

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МЕТАСТАБИЛЬНЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ Fe(C), ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНО-ПЛАЗМЕННОГО ИСПАРЕНИЯ

С.В.Столяр, Е.М.Артемьев*

На основе комплексных структурных исследований методами рентгеновской дифракции и методом просвечивающей электронной микроскопии была установлена последовательность структурных состояний этих пленок в процессе термической релаксации: нанокристаллическое ГЦК Fe(C) → нанокристаллическое ГПУ Fe(C) → блочный "монокристалл" ГПУ Fe(C) → ОЦК Fe + C.

При напылении тонких металлических пленок на подложку непрерывно поступает пар с высокой внутренней энергией. Для стабилизации метастабильных нанокристаллических состояний (НК), образующихся при затвердевании конденсата, необходим быстрый отвод тепла. Эту задачу можно решать традиционно – создать холодильник для эффективного теплообмена, используя охлаждение подложки водой, жидким азотом или гелием. Второй способ - обеспечить импульсное поступление малого количества сжатого пара и последующее затвердевание малых толщин конденсата с большими интервалами между импульсами (скважность). Из-за того, что массы поступающего материала и подложки не соизмеримы, последняя в данном случае станет прекрасным холодильником без специальных ухищрений. Эта идея была реализована в методе импульсно-плазменного испарения (ИПИ) с лазерным поджигом [1]. Размер зерна в НК, полученных методом ИПИ, в исходном состоянии составлял $\sim 30 \text{ \AA}$ [1, 2]. Анализ фотоэлектронных спектров показал, что пленка нанокристаллического Fe в основном состоит из Fe ($\sim 75 \text{ ат. \%}$) и C ($\sim 20 \text{ ат. \%}$) с равномерным распределением элементов ($x_{\text{Fe}}/x_{\text{C}}$) по глубине пленки [3].

Работы [2, 3] посвящены исследованию фазового состава и магнитных свойств нанокристаллических пленок Fe(C), полученных методом ИПИ. В исходном состоянии НК пленки Fe(C) оказались ферромагнитными, однако такие фундаментальные магнитные параметры, как константа обменного взаимодействия A, намагниченность насыщения M, поле анизотропии H_a , температура Кюри T_c существенным образом отличались от соответствующих характеристик термодинамически стабильной ОЦК фазы Fe. Термическая обработка (200°C , 1 час) исходных нанокристаллических пленок Fe(C) приводила к трансформации магнитных характеристик, что свидетельствует о структурных превращениях в исследуемых образцах. В исходном состоянии НК-пленки представляют собой метастабильный пересыщенный ГЦК-Fe(C) твердый раствор, который в дальнейшем переходит в метастабильный ГПУ-Fe(C) твердый раствор. На рис.1 качественная фазовая диаграмма железа в координатах (G, x), где G-энергия Гиббса, x-содержание углерода [3]. Исходное состояние нанокристаллического сплава Fe(C), полученного методом ИПИ, на фазовой диаграмме (G,x) показано заштрихованным прямоугольником. Видно, что при релаксации исходного состояния Fe(C) согласно правилу ступеней Оствальда будут наблюдаться следующие структурные превращения: ГЦКFe(C) → ГПУFe(C) → ОЦКFe(C).

Цель предлагаемой работы – исследовать особенности структуры и характер превращения ГЦКFe(C) → ГПУFe(C) в нанокристаллических пленках Fe(C), полученных методом импульсно-плазменного испарения.

Атомная структура нанокристаллических пленок Fe, изготовленных технологией ИПИ, определялась методом рентгеновской дифракции синхротронного излучения (ИФ СО РАН, Сибирский международный центр СИ) и методом дифракции электронов на электронном микроскопе JEM 100 С. Дифракционные картины были получены с исходных нанокристаллических пленок Fe, а также после изотермических отжигов данных пленок в течение 1 часа при температурах 200, 400 $^\circ\text{C}$.

Результаты рентгеноструктурного анализа исходных пленок Fe (толщиной $\sim 1000 \text{ \AA}$) и отожженных пленок Fe, приведены на рис.2. Дифракционная кривая исходных пленок, содержала один уширенный пик, центрированный около $d=2.04 \text{ \AA}$ с шириной пика $\Delta(2\theta) \sim 3^\circ$. Отожженные пленки нанокристаллического Fe характеризовались дифракционной кривой (кривая 2 рис.2), содержащей набор рефлексов, расшифровка которых

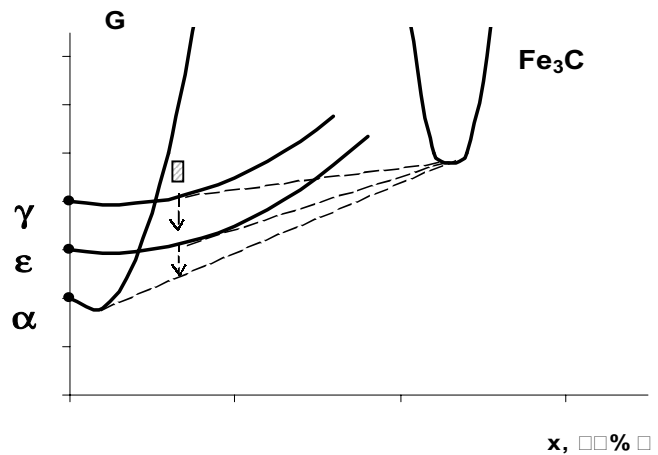


Рис.1. Качественная фазовая диаграмма сплава Fe-C в координатах Энергия Гиббса, концентрация углерода (G, x)

свидетельствуют о гексагональной плотноупакованной структуре (ГПУ) данных пленок Fe со следующими параметрами кристаллической решетки: $a=2.63\text{Å}$, $c=4.44\text{Å}$, $c/a=1.7$.

Особенностью дифракционной кривой отожженной нанокристаллической пленки Fe(C) является кажущееся отсутствие отражения (002). Заметим, что в этом нет ничего удивительного, поскольку реализующиеся значения параметров решетки (a , c) ГПУ фазы Fe(C) и значения ширины пика $\Delta(2\theta)(100)$ таковы, что разница между соответствующими значениями брегговский углов отражений (100) и (002) меньше значения $\Delta(2\theta)(100)$. Действительно, отражение (101) со стороны больших значений углов (2θ) характеризуется плечом, обусловленным отражением (002).

Использование просвечивающей электронной микроскопии позволило выявить характерные особенности структурных превращений в исследуемых нанокристаллических пленках Fe(C). На рис.3 приведена дифракционная картина исходного нанокристаллического состояния (рис. 3а) и ее трансформация под действием электронного пучка ($a \rightarrow b \rightarrow v$). На рис. 3б дана расшифровка возникающих метастабильных структур. Используя известное соотношение $\Delta a \sim f(\text{at.\%C})$ для ГЦК твердого раствора Fe(C), мы определили химический состав ГЦК твердого раствора микроучастка, с которого была получена дифракционная картина - $\text{Fe}_{82}\text{C}_{18}$ (рис. 3б).

Оказалось, что углерод в нанокристаллических пленках Fe(C) распределен неравномерно. На рис 4. приведены картины микродифракции, полученные с одной и той же пленки (разные участки), отожженной в течение 1 часа при температуре 200°C . Данные дифракционные картины характерны для блочных “монокристаллических” пленок и сохраняются вплоть до температуры отжига 500°C . Особенностью “монокристаллических” картин микродифракции (рис. 3в, 4а, 4б) является, во-первых, огромное количество рефлексов, которые можно разделить на два семейства, отличающихся интенсивностями; во-вторых, то, что межплоскостные расстояния рефлексов меньшей интенсивности характеризуются значениями порядка 10Å , которые не могут реализоваться в металле. Поэтому на основании вышеизложенных особенностей картин микродифракции было сделано следующее предположение. В процессе термической релаксации твердый раствор ГПУ Fe(C) вследствие диффузии углерода конфигурационно упорядочивается так, что возникает субрешетка атомов углерода. Последнее приводит к тому, что на микродифракционных картинах сплава Fe(C), кроме рефлексов, характеризующих гексагональную плотную упаковку атомов металла (семейство рефлексов большей интенсивности), наблюдаются рефлекссы меньшей интенсивности, возникающие вследствие дифракции на плоскостях подрешетки атомов углерода, также образующих гексагональную плотную упаковку ГПУ [4]. Расшифровка возникающих сверхструктур (металлическая решетка и решетка атомов металлоида) показана на рис. 4 а, б. С использованием соотношения значений объемов, приходящихся на атом металла и атом углерода $V_{\text{ат}}(\text{Fe}) : V_{\text{ат}}(\text{C})$, легко определяется химический состав микроучастков, с которых получены дифракционные картины рис. 4 а, б. Химические составы областей пленки сплава Fe(C), чьи картины микродифракции приведены на рис. 4 а, б, оказались равны Fe_8C и Fe_{11}C соответственно. (Отметим замечание

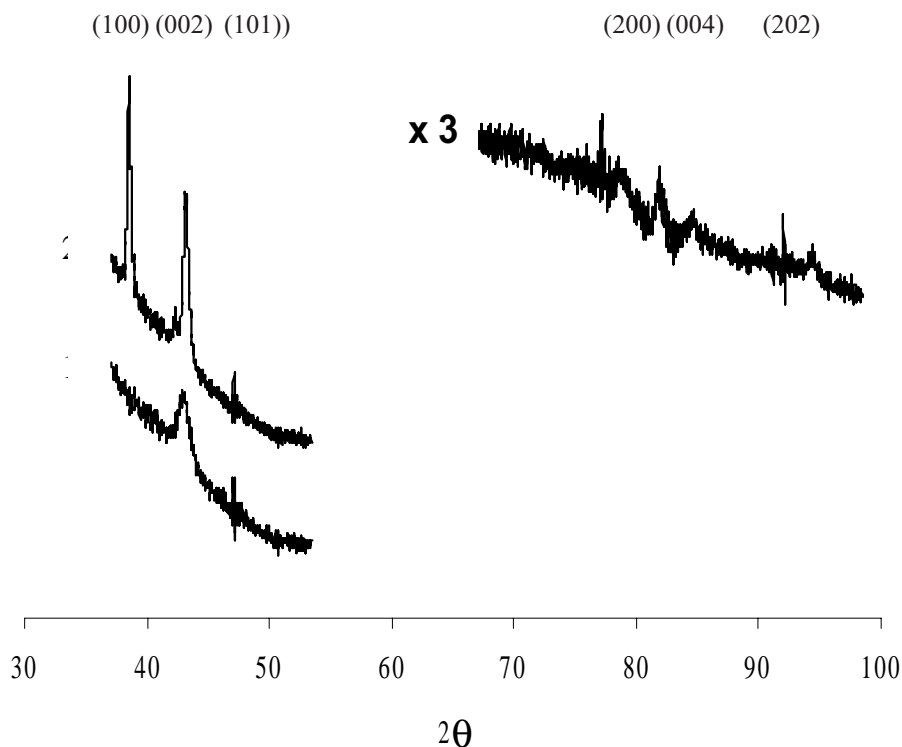


Рис.2. Рентгеновские дифрактограммы исходной нанокристаллической пленки Fe (1) и пленки (2), отожженной при $T_{\text{отж.}} = 200^\circ\text{C}$

профессора Глезера А.М. (ЦНИИчермет, Москва), о том, что в некоторых случаях подобные сверхструктурные рефлексы могут быть обусловлены двойникованием ГПУ решетки. Поэтому, этот вывод нуждается в дополнительных исследованиях.)

Фазовое превращение ГЦКFe(C)→ГПУFe(C) в исследуемых нанокристаллических пленках оказывается неполным. На рис. 5 а приведена фотография микродифракции исследуемой пленки Fe(C), отожженной в течение часа при температуре 200°C. Расшифровка данной дифракционной картины указывает на наличие ГПУ фазы Fe(C) с осью зоны [2110] и исходной материнской ГЦК-фазы Fe(C) с осью зоны [011]. Регистрируемые ГПУ, ГЦК фазы Fe(C) находятся в ориентационном кристаллографическом соотношении Курдюмова-Закса или Нишиямы-Вассермана, регистрируемом при мартенситных превращениях. На рис. 5б приведено эталонное ориентационное соотношение Нишиямы-Вассермана. Упорядочение атомов металлоида в пленках исследуемых сплавов Fe(C) приводит к отличию обнаруженных нами упаковок от идеальных ГЦК, ГПУ структур. Так, отношение c/a для ГПУ фазы Fe(C) равно 1.7 (идеальное соотношение $c/a=1.63$). Другая плотная упаковка Fe(C) оказалась тетрагональной (ГЦТ), для которой установлено $c/a=0.87$. Из рис. 5а также видно, что кроме ГПУ фазы Fe(C) [2110] наблюдается и другая ориентация ГПУ-Fe(C) с осью зоны [1213].

Исходный метастабильный сплав нанокристаллических пленок Fe(C) с размером зерна $\sim 30\text{\AA}$ характеризуется ГЦК подобной структурой ближайшего окружения. Мы считаем, что структурное превращение ГЦК Fe(C)→ГПУ Fe(C), осуществляющееся при термической релаксации исследуемых нами пленок, происходит сдвиговым, мартенситным образом. Известно, что доминирующим механизмом мартенситных превращений любого типа в нанокристаллических сплавах является механизм “монокристалл”→”монокристалл”, поэтому размер зерна образующегося мартенсита и исходной материнской фазы остается неизменным. В исходном состоянии исследуемые нами метастабильные пленки Fe(C) нанокристаллические, другими словами, зерна ГЦК сплава Fe(C) характеризуются всевозможными кристаллографическими ориентациями. В результате превращения ГЦК Fe(C)→ГПУ Fe(C) образующийся ГПУ мартенсит также должен быть кристаллографически вырожденным (рис.3б). Однако картины микродифракции, полученные в результате более продолжительного воздействия пучком электронов в колонне электронного микроскопа исследуемых пленок Fe(C), а также картины микродифракции отожженных образцов свидетельствуют об образовании “монокристаллических” пленок ГПУ-Fe(C), поэтому мы считаем, что следующим этапом структурной релаксации нанокристаллических пленок Fe(C) являются рекристаллизационные процессы, в результате которых осуществляется превращение ГПУFe(C)-нанокристалл→ГПУFe(C)-блочный “монокристалл”. Энергетическая целесообразность данного процесса очевидна, поскольку число поверхностных атомов в нанокристаллическом сплаве значительно уменьшается.

Известно, что повышенное значение термодинамического потенциала G нанокристаллических материалов обусловлено развитой удельной поверхностью. Добавка ΔG , связанная с поверхностными атомами нанокристаллических зерен, в величину G зависит от кристаллографической ориентации кристалликов, например относительно плоскости полученной пленки. В образующемся поликристаллическом ГПУ мартенсите существуют различ-

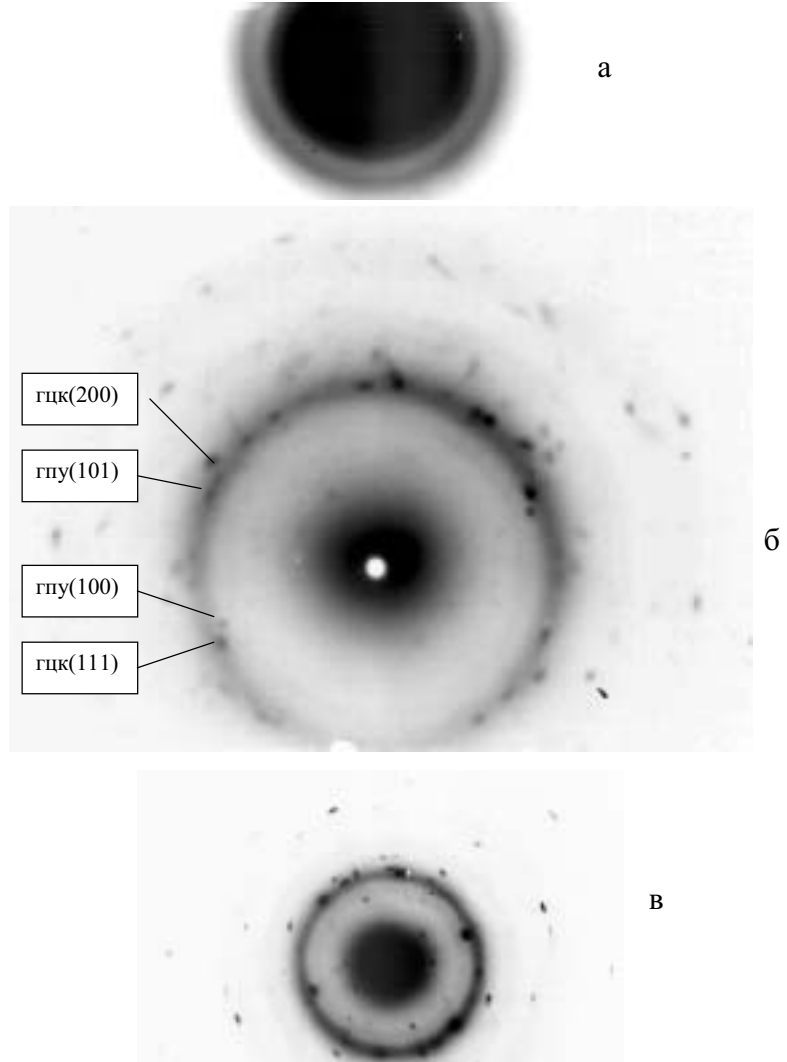


Рис.3. Трансформация структурного состояния исходной пленки Fe(C) в результате воздействия электронным пучком а→б→в

ные ориентации нанокристаллических зерен, а следовательно, величина ΔG_i каждого зерна также различается. В результате рекристаллизации происходит рост зерен с ориентациями, приведенными на дифракционных картинах рис.4, 5, за счет соседних зерен, имеющих менее выгодные в энергетическом отношении кристаллографические ориентации. Наблюдаемые высокие скорости данных процессов свидетельствуют, во-первых, о значительном градиенте кристаллографических ориентаций зерен, составляющих поликристаллический ГПУ сплав Fe(C), во-вторых, о наличии упругих напряжений в исследуемых пленках. Немаловажным является и то обстоятельство, что рекристаллизации подвержен не только нанокристаллический мартенсит, но и оставшиеся зерна ГЦК фазы Fe(C).

Теперь рассмотрим кристаллографические ориентации между ГПУ мартенситом и ГЦК фазой Fe(C) в блочных “монокристаллических” пленках, образовавшихся в результате рекристаллизации. Приведенные на рис.5 ориентационные соотношения между двумя плотными упаковками исследуемых пленок Fe(C), по всей видимости, не исчерпывают всего возможного многообразия ориентационных соотношений в исследуемых нами пленках. Мы считаем, что причиной, приводящей к нескольким вариантам перестройки кристаллической решетки ГЦК фазы в кристаллическую решетку ГПУ-мартенсита, является химическая неоднородность нанокристаллических пленок, полученных методом импульсно-плазменного испарения – неоднородное распределение атомов С в объеме нанокристаллической пленки. Доказательство данного утверждения - картины микродифракции, полученные на отожженных пленках Fe(C) и приведенные на рис 5. Если химическая неоднородность регистрируется на ГПУ пленках Fe(C), образовавшихся в результате термической обработки, следовательно, в исходном поликристаллическом ГЦК состоянии углерод также распределен неравномерно. В пионерских работах Пинскера с сотрудниками [5], посвященных электронографическим исследованиям пересыщенных твердых растворов Fe(C), Fe(N), сделано предположение, о том, что кристаллическая решетка твердых растворов ГЦК фазы Fe тетрагональна ($c/a \neq 1$) – ГЦТ. В случае исследуемых нами нанокристаллических пленок в исходном ГЦК состоянии вследствие неоднородного распределение атомов металлоида в твердом растворе ГЦК-Fe(C) отношение c/a также будет неоднородным, а степень тетрагональности будет выбирать наиболее энергетически выгодный вариант перестройки кристаллической решетки ГЦК фазы в ГПУ мартенсит.

Заключительным этапом структурной релаксации при ГЦК→ГПУ превращении в исследуемых нами метастабильных пленках Fe(C) будут процессы конфигурационного упорядочения атомов углерода в металлической

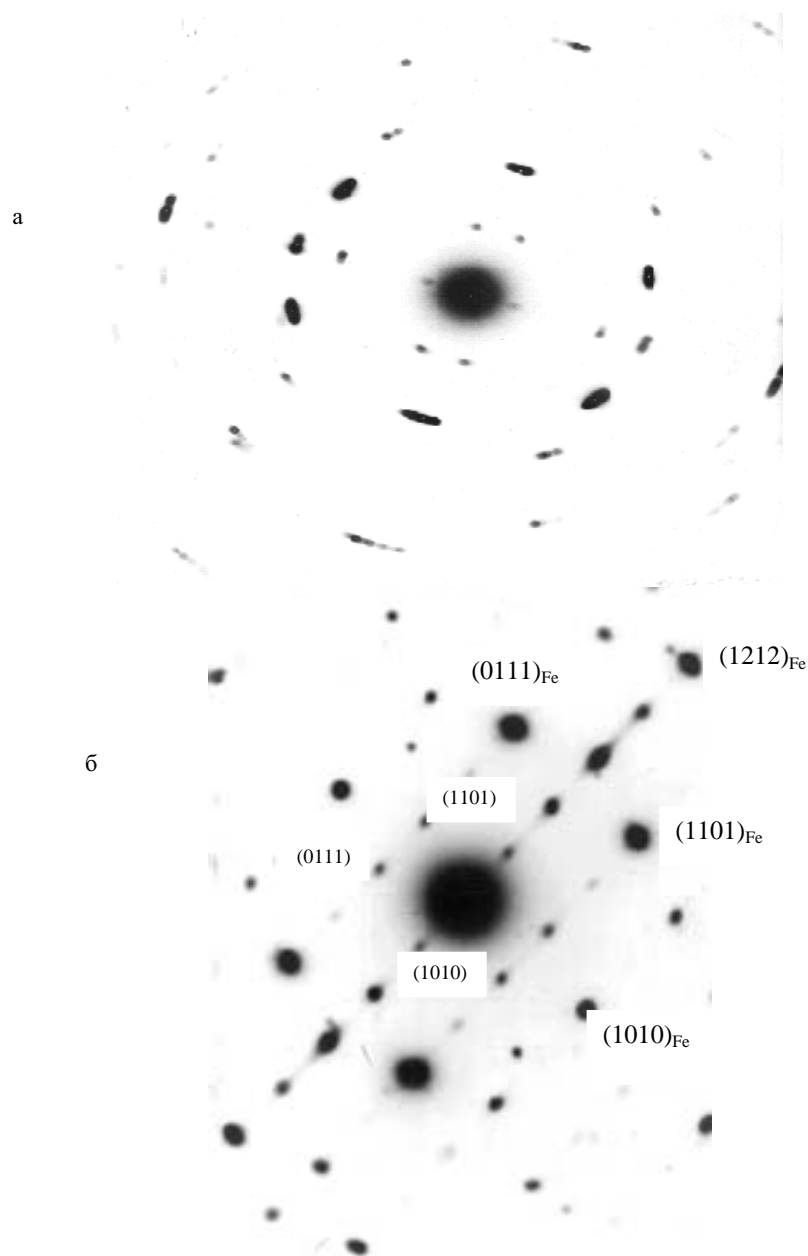


Рис.4. Картины микродифракции, полученные с разных участков пленки Fe(C), отожженной при температуре 200°С

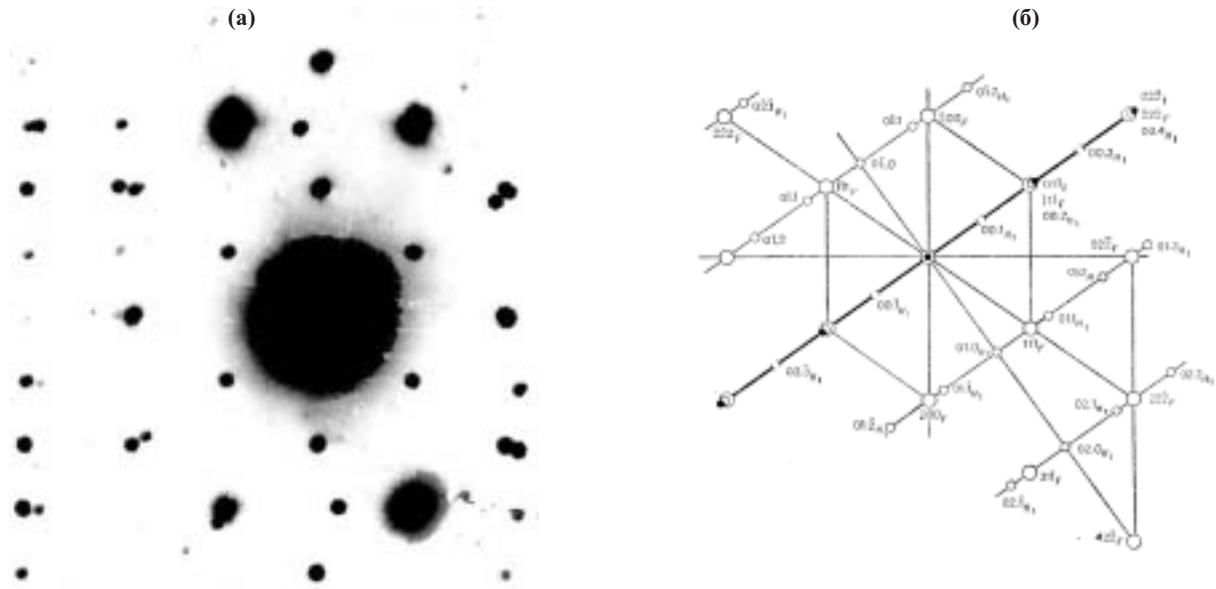


Рис. 5. (а) – Картина микродифракции, пленки Fe(C), отложенной при температуре 200°C. Ось зоны ГЦК Fe(C) [011], ось зоны ГПУ мартенсита Fe(C) [2110].
(б) – эталонное ориентационное соотношение Нишиямы-Вассермана (011)_{ГЦК} ? (2110)_{ГПУ}

решетке. В результате этих процессов формируется подрешетка атомов металлоида с параметрами, определяющимися химическим составом конкретного микроучастка.

Таким образом, структурное превращение ГЦК→ГПУ, осуществляющееся в нанокристаллических пленках Fe(C), полученных методом ИПИ, является многоэтапным процессом, приводящим к последовательному уменьшению термодинамического потенциала G неоднородного метастабильного сплава (правило ступеней Оствальда): поликристалл ГЦК Fe(C) → поликристалл ГПУ Fe(C) → блочный “монокристалл” ГПУ Fe(C) → упорядоченный блочный “монокристалл” ГПУ Fe(C). Дальнейшее же превращение в термодинамическую ОЦК фазу Fe происходит в результате часового отжига при температуре 600°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жигалов В.С., Фролов Г.И., Квеглис Л.И. Нанокристаллические пленки Co приготовленные при сверхбыстрой конденсации // ФТТ. – 1998. - Т.40. Вып.11. - С.2074-2079.
2. Исхаков Р.С., Комогорцев С.В., Столяр С.В., Прокофьев Д.Е., Жигалов В.С. Структура и магнитные свойства нанокристаллических конденсатов Fe, полученных методом импульсно-плазменного испарения // ФММ. – 1999. – Т.88, Вып.3. – С.56-65.
3. Исхаков Р.С., Комогорцев С.В., Столяр С.В., Прокофьев Д.Е., Жигалов В.С., Балаев А.Д. Правило ступеней Оствальда в метастабильных нанокристаллических пленках Fe-C, полученных методом импульсно-плазменного испарения // Письма в ЖЭТФ.-1999.-Т.70. Вып. 11.
4. Dubois J.M., Le Caer G. Electron Diffraction and Mossbauer Studies of the e-Phase Retained in Splat-Quenched Fe-C and Fe-C-Si Alloys // Acta Metall. – 1977. – V.25.- P.609-618.
5. Пинскер З.Г., Каверин С.В. Электронографическое определение структуры карбида железа Fe₄C // Кристаллография.-1956.- Т.1. Вып. 1.- С.66-72.