

PACS numbers: 65.40.gk, 68.35.bd, 68.37.Ef, 68.47.De, 68.60.Dv, 71.20.Be, 73.20.At

## Туннельная спектроскопия и морфологические особенности поверхности аморфного металлического сплава $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$

В. А. Артемюк<sup>1</sup>, Л. И. Карбовская<sup>1</sup>, Е. Я. Кузнецова<sup>2</sup>,  
В. Л. Карбовский<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут металлофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,  
бульв. Акад. Вернадського, 36,  
03142 Київ, Україна

<sup>2</sup>Національний авіаційний університет,  
Аерокосмічний інститут,  
просп. Космонавта Комарова, 1,  
03058 Київ, Україна

Методами зондовой сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии атомного разрешения исследовано влияние процессов температурного отжига на морфологические особенности поверхности и электронное строение металлического сплава  $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$  в диапазоне температур от 200°C до 700°C. В процессе релаксации неупорядоченного сплава обнаружены области с пониженной проводимостью, что характерно для образования наночастиц Fe–Si и Fe–B. Наблюдаются существенные неоднородности плотности электронных состояний на межкластерных границах, что свидетельствует об их сложной организации. Получено распределение плотности электронных состояний в окрестности уровня Ферми. Наблюдается коагуляция кластерных образований, в результате чего формируются нано- и мезочастицы.

Методами сканувальної зондової тунельної мікроскопії та спектроскопії атомового розрізнення досліджено вплив процесів температурного відпалу на морфологічні особливості поверхні й електронну будову металевого сплаву  $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$  у діапазоні температур від 200°C до 700°C. В процесі релаксації неупорядкованого сплаву виявлено області з пониженою провідністю, що характерно для утворення наночастинок Fe–Si і Fe–B. Спостерігаються істотні неоднорідності густини електронних станів на міжкластерних межах, що свідчить про їх складну організацію. Одержано розподіл густини електронних станів в околі рівня Фермі. Спостерігається коагуляція кластерних утворень, в результаті чого формуються нано- та мезочастинки.

The influences of temperature-annealing processes on the surface morpho-

logical features and the electronic structure of a metal  $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$  alloy in the temperature range from 200°C to 700°C are investigated by methods of both the probe scanning tunnelling microscopy and the atomic resolution spectroscopy. Low-conductivity areas are observed after the relaxation of disordered alloy that is typical for the formation of Fe–Si and Fe–B nanophases. The substantial inhomogeneities of the electron density of states at the intercluster boundaries that indicates their complex organization. Distribution of the electron density of states near the Fermi level is determined. Coagulation of cluster assemblies and, as a result, the formation of nano- and mesoparticles are observed.

**Ключевые слова:** аморфный металлический сплав, электронное строение, морфология поверхности, термический отжиг, сканирующая туннельная микроскопия.

**Ключові слова:** аморфний металічний сплав, електронна будова, морфологія поверхні, термічний відпал, сканувальна тунельна мікроскопія.

**Key words:** amorphous metallic alloy, electronic structure, surface morphology, thermal annealing, scanning tunnelling microscopy.

*(Получено 2 февраля 2017 г.; после доработки — 5 февраля 2017 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Отличительные свойства АМС, как известно, в значительной мере определяются их электронным строением, вследствие чего установление закономерностей формирования электронной структуры уже существующих соединений является важнейшим этапом в разработке методик получения новых материалов с заданными характеристиками.

Существенное влияние на различные физические, химические и механические свойства аморфных металлических сплавов оказывает структурная релаксация, поэтому изучение феномена релаксации вызывает значительный интерес не только по отношению к техническому применению аморфных плёнок, но и с точки зрения более глубокого понимания природы аморфной структуры.

Одной из главных проблем решаемых физическими методами является идентификация атомного и электронного строения вещества. Накопление разнородных данных позволяет выявить закономерности и установить корреляции между разными характеристиками. Данные каждого метода являются уникальными, но, несмотря на достигнутую разработанность ряда методов, процесс развития, углубления и расширения применений практически всех методов продолжается. Одной из важнейших проблем остаётся оптимальный выбор метода или группы методов с учётом их

возможностей. Вне зависимости от практической доступности того или иного метода постоянную ценность представляют принципиальные возможности методов; их освоение должно способствовать более глубокому пониманию и эффективному решению назревающих проблем.

Ввиду важности обозначенной проблемы в настоящее время, пожалуй, трудно указать на те методы, которые не использовались бы при исследовании неупорядоченных соединений и среди них спектральные методы являются одними из наиболее эффективных в изучении электронных свойств веществ.

Одним из экзотических спектральных методов исследования прифермиевских электронных состояний является метод туннельной спектроскопии, который имеет существенные преимущества в исследовании процессов структурной релаксации [1, 2].

К настоящему времени теория электронного строения неупорядоченных соединений все ещё далека от своего завершения, несмотря на достаточно большое количество работ, посвящённых исследованию ряда конкретных веществ упомянутого типа [3–8].

В данной работе методами высоковакуумной туннельной микроскопии атомного разрешения и туннельной спектроскопии исследованы морфологические особенности и электронное строение аморфного металлического сплава  $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$  при термической обработке в широком диапазоне температур от 200°C до 700°C.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Морфологические особенности поверхности аморфного металлического сплава  $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$  исследовались с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) фирмы JEOL (JSPM-4610). Термическое воздействие на образец во время получения туннельных снимков поверхности осуществлялось при помощи керамического нагревателя, на котором располагался образец. Ток нагрева керамического нагревателя менялся в пределах от 0,2 Å до 0,7 Å. Температура образца определялась по нагрузочным кривым нагревателя и пирометрически. Точность определения температуры поверхности образца была не хуже 3 К. Скорость нагрева образца составляла 2 К/мин. Снимки были получены после 15 мин выдержки при указанных температурах при напряжениях смещения до  $\pm 3,0$  В и туннельном токе  $\cong 2$  пА. Рабочий вакуум был не хуже  $10^{-7}$  Па.

Вольт-амперные характеристики туннельных спектров кластерных наноструктур аморфного металлического сплава получены по стандартной методике. Выражение для туннельного тока в приближении квазинепрерывного спектра электронов в некоторой точке  $r_0$  на поверхности образца с учётом плотности элек-

тронных состояний иглы может быть представлено в следующем виде:

$$I(r_0, U) = \int_0^{eU} \rho_T(E) \rho_S(r_0, E) D(r_0, E) dE,$$

где  $D(r_0, E)$  — прозрачность барьера;  $\rho_T(E)$  — плотность электронных состояний зонда;  $\rho_S(r_0, E)$  — плотность электронных состояний образца в точке  $r_0$ .

Таким образом, туннельный ток представляет собой свёртку плотности состояний зонда и образца. Однако, как правило, состояния образца доминируют в спектре. В предположении, что плотность состояний вблизи уровня Ферми в металле зонда практически постоянна, выражение для тока, приведённое выше можно записать в виде:

$$I(r_0, U) = \int_0^{eU} \rho_S(r_0, E) dE,$$

В этом случае зависимость туннельного тока от напряжения определяется, в основном, плотностью состояний в энергетическом спектре образца. На практике величину  $\rho_S(r_0, E)$  оценивают по величине производной туннельного тока по напряжению:

$$\rho_S(eU) \approx \frac{\partial I}{\partial U}.$$

Следовательно, туннельная вольтамперная характеристика отражает число электронных состояний и их распределение в энергетическом спектре образца [9].

Плотности электронных состояний были получены в режиме записи туннельного тока  $I(U)$  при изменении напряжения в пределах  $\pm 3$  В и фиксированном положении иглы.  $dI/dU$  спектр был получен численным дифференцированием кривых  $I(U)$ .

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 приведены снимки туннельного микроскопа поверхности аморфного металлического сплава  $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$  при температурах 400°C, 450°C, 475°C.

Как видно из рис. 1, поверхность АМС  $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$  при 400°C представлена набором частиц, которые имеют близкую к сферической форму. Однако при повышении температуры наблюдается уменьшение среднего их размера с существенным разбросом их пространственных параметров. Если учесть, что распад частиц маловероятен, то уменьшение размера частиц можно объяснить

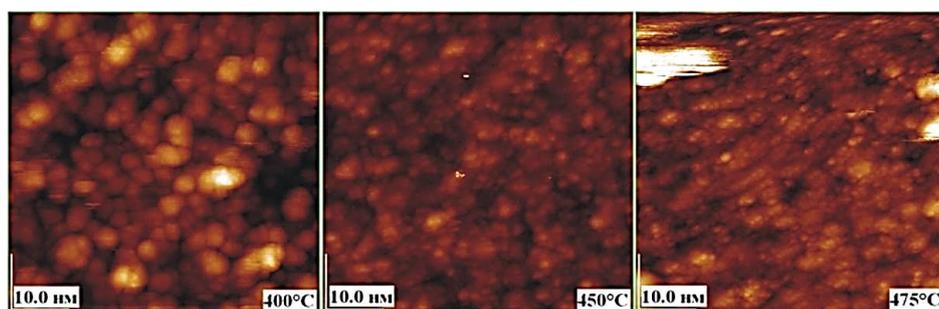


Рис. 1. СТМ-изображения  $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$  при различных температурах нагрева.<sup>1</sup>

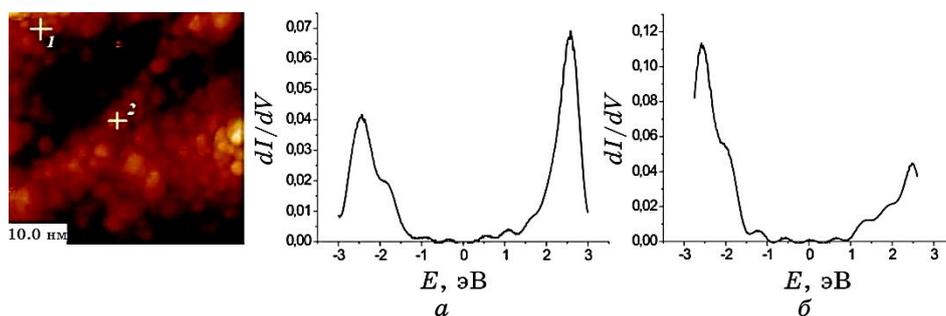


Рис. 2. СТМ-снимок поверхности и туннельные спектры в указанных точках АМС  $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$  при  $400^\circ\text{C}$ : а) дифференциальная зависимость  $dI/dV$  в точке 1; б) дифференциальная зависимость  $dI/dV$  в точке 2.<sup>2</sup>

за счёт сегрегации кластеров малых размеров до  $\cong 5$  нм к поверхности. Для СТМ-снимков температур до  $475^\circ\text{C}$  характерно равномерное поле снимка без дополнительных структурных особенностей.

Анализ плотностей электронных состояний для кластеров в точках 1 и 2 показал значительное их сходство. Пики в области занятых состояний до 3,0 эВ (рис. 2) описывают  $3d$ -состояния железа.

Наличие двух особенностей, — основного пика около 2,5 эВ и низкоэнергетического пика при  $\cong 1,8$  эВ, — указывает на расщепление и, следовательно, на гибридизацию  $3d$ -состояний железа с  $p$ -состояниями кремния или бора. На приведённых спектрах чётко видны локальные максимумы, как в валентной зоне, так и в области свободных состояний.

Примечательно, что главные максимумы в областях свободных и занятых состояний локализованы для различных кластеров в одинаковых энергетических областях. Для обоих кластеров ос-

новой максимум в области свободных состояний находится  $\cong 2,5$  эВ. Одинаковое поведение кривых плотностей электронных состояний для приведённых кластеров указывает на идентичный химический состав кластеров. Для указанных кластеров наблюдается перераспределение интенсивностей главных особенностей спектров. При сохранении энергетического положения особенностей наблюдается перераспределение интенсивностей между занятыми и свободными состояниями. Данное поведение, скорее всего, можно отнести за счёт уменьшения плотности электронных состояний в валентной зоне кластера 1. Физической природой такого уменьшения может быть различная концентрация железа в кластерах.

Необходимо отметить, что для АМС состава  $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$  указанная температура при многочасовой выдержке является наиболее характерной для интенсивной кристаллизации аморфного сплава. Однако не наблюдаются чётко сформировавшиеся кристаллы, а примерно нулевая плотность электронных состояний на уровне Ферми указывает на то, что формирование электронной структуры кластеров происходит по механизму молекулярных орбиталей.

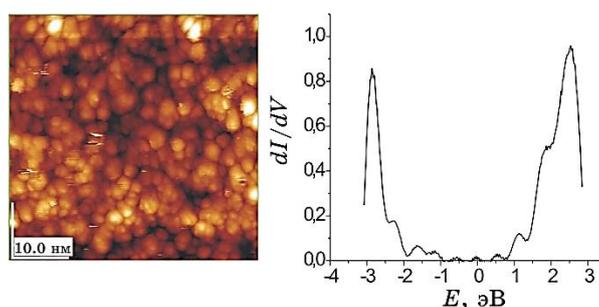


Рис. 3. СТМ-снимок поверхности  $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$  и дифференциальная зависимость  $dI/dV$  в верхнем левом углу ( $450^\circ\text{C}$ ).<sup>3</sup>

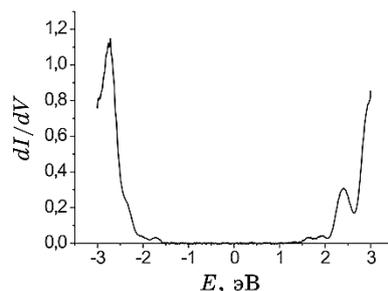


Рис. 4.  $dI/dV$ -спектр для межкластерной области.<sup>4</sup>

Дальнейший нагрев образца до температуры 450°C как видно из рис. 3, не приводит к изменению размеров кластеров, а также не наблюдается существенных изменений в плотности электронных состояний такого рода кластеров. Главный максимум кривой занятой части плотности электронных состояний смещается в область больших энергий связи на  $\approx 0,5$  эВ. В то время как главный максимум кривой плотности свободных состояний остаётся локализованным в той же области. Данный факт может свидетельствовать в пользу дальнейшего процесса формирования кристаллов и отхода от принципа формирования кластеров по молекулярному механизму.

С учётом сохранения среднего размера кластеров при нагреве, увеличение количества максимумов на кривых  $dI/dV$  указывает на интенсивный процесс кристаллизации внутри кластеров и образованию квазикристаллов.

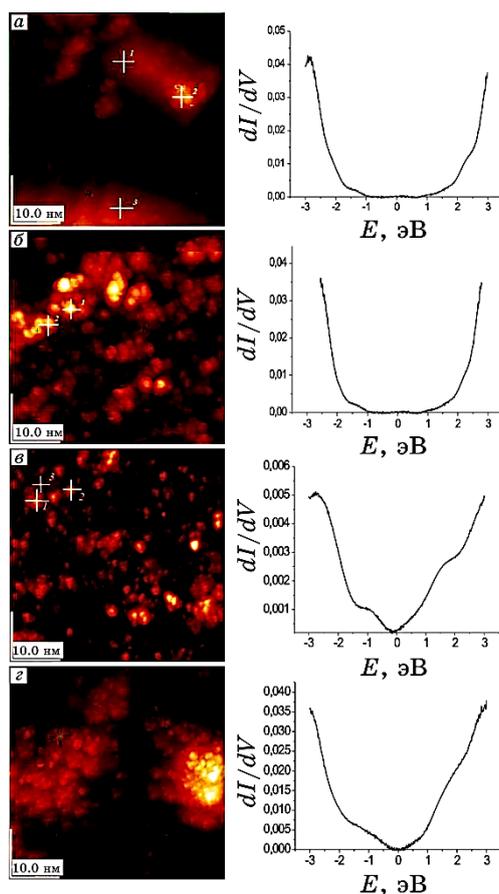
Характерной особенностью являются спектры туннельных электронов, которые были получены в межкластерной области (рис. 4). Исходя из анализа кривой плотности электронных состояний, можно утверждать, что межкластерная область имеет тот же примерный локальный химический состав, что и кластеры. Большинство полученных зависимостей  $dI/dV$  указывает на то, что межкластерная область значительно ближе к фазе  $\alpha$ -железа.

Дальнейший нагрев до 475°C не приводит к качественным изменениям в проводимости отдельных кластеров, что подтверждается спектрами, снятыми как для межкластерных областей, так и для отдельных кластеров (рис. 5).

Наиболее характерные изменения морфологии наблюдаются при температуре 500°C и выше. При 500°C поверхность приобретает совершенно отличный вид (рис. 5, а). Наблюдается коагуляция кластерных образований, в результате чего формируются объёмные частицы. Полученные для трёх разных точек, зависимости  $dI/dV$  имеют схожий характер, что позволяет говорить о некоей однородности поверхностного слоя с небольшими флуктуациями в фазовом составе образца.

Образование сферических кластеров на основе Fe-Si или Fe-B, по всей видимости, происходит на стадии сверхбыстрого охлаждения расплава по механизму приоритетности связи Fe-Si и Fe-B над Fe-Fe, а не сегрегации лёгких элементов в процессе структурной релаксации. Данный вывод подтверждается наличием аналогичных кластеров в исходном аморфном сплаве.

Нагрев до 550°C особых изменений в электронную структуру кластеров различных размеров не вносит, что можно видеть на рис. 5, б. Так, можно видеть, что дифференциальная зависимость тока от напряжения имеет чётко выраженную форму, которая характерна для проводников. Похожая форма кривых для двух



**Рис. 5.** *a* — СТМ-снимок поверхности  $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$  (нагрев до  $500^\circ\text{C}$ ) и дифференциальная зависимость  $dI/dV$ , характерная для 3 точек; *б* — СТМ-снимок поверхности  $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$  (нагрев до  $550^\circ\text{C}$ ) и дифференциальная зависимость  $dI/dV$ , характерная для 2 точек; *в* — СТМ-снимок поверхности  $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$  (нагрев до  $600^\circ\text{C}$ ) и дифференциальная зависимость  $dI/dV$ , характерная для 3 точек; *г* — СТМ-снимок поверхности  $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$  (нагрев до  $700^\circ\text{C}$ ) и дифференциальная зависимость  $dI/dV$  для указанной точки.<sup>5</sup>

различных кластеров (рис. 5, *a*, *б*) позволяет сделать вывод, что образец при данной температуре имеет поверхность свойственную преимущественно проводникам с малыми концентрациями кремния и бора.

Аналогичную картину можно наблюдать и для температур образца  $600^\circ\text{C}$  и  $700^\circ\text{C}$  (рис. 5, *в*, *г*). Так, для разных точек сканирования присущи как кривые с металлической проводимостью, так и с небольшими примесями.

Исходя из анализа спектров электронных состояний, можно сделать вывод о том, что интенсивный процесс кристаллизации начинается с температуры 400°C и продолжается вплоть до 550°C. Дальнейшее повышение температуры не приводит к существенным изменениям в кривых плотностей электронных состояний.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что для аморфного металлического сплава Fe<sub>82</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>14</sub> процесс интенсивной кристаллизации начинается с температуры 400°C и продолжается вплоть до 550°C. Дальнейшее повышение температуры не приводит к существенным изменениям в кривых плотностей электронных состояний и морфологических особенностях поверхности.

Описаны неоднородности фазового состава поверхности. Показано, что межкластерная область имеет тот же примерный локальный химический состав, что и кластерные образования. Большинство полученных зависимостей  $dI/dV$  указывает на то, что межкластерная область значительно ближе к фазе  $\alpha$ -железа.

Обнаружены области с пониженной проводимостью, что характерно для образований нанофаз Fe–Si и Fe–B. Принципы организации электронной структуры малых кластеров (до 5 нм) поверхности аморфного металлического сплава Fe<sub>82</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>14</sub> на основе Fe–Si или Fe–B соответствуют механизму молекулярных орбиталей.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. N. Kobayashi, N. Kataoka, T. Shima, and H. Fujimori, *J. Magn. Magn. Mater.*, **129**, No. 3: 302 (1994).
2. V. A. Blagojevic, D. M. Minic, M. V. Dragica, and M. Minic, *Mater. Chem. Phys.*, **142**, No. 1: 207 (2013).
3. A. Macheta, A. Galtayries, S. Zanna, L. Klein, V. Maurice, P. Jolivet, M. Foucault, P. Combrade, P. Scott, and P. Marcus, *Electrochim. Acta.*, **49**, No. 22: 3957 (2004).
4. B. Reinker, H. Geisler, M. Moske, and K. Samwer, *Thin Solid Films*, **275**, No. 1: 240 (1996).
5. A. Boutahar, H. Lassri, E. K. Hlil, and D. Fruchart, *J. Magn. Magn. Mater.*, **398**, No. 1: 26 (2016).
6. X. C. Zhong, H. C. Tian, S. S. Wang, Z. W. Liu, Z. G. Zheng, and D. C. Zeng, *J. Alloys Compd.*, **633**, No. 2: 188 (2015).
7. J. Nogués, K. V. Rao, A. Inoue, and K. Suzuki, *NsM*, **5**, No. 3: 281 (1995).
8. M. Donten, Z. Stojek, and H. Cesiulis, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, No. 2: C95 (2003).
9. C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy. 1<sup>st</sup> Edition* (New York: Oxford University Press: 1993).

---

<sup>1</sup>*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine,  
36, Acad. Vernadsky Blvd.,  
UA-03142 Kyiv, Ukraine*

<sup>2</sup>*National Aviation University,  
Aerospace Institute,  
Cosmonaut Komarov Ave., 1,  
UA-03058 Kyiv, Ukraine*

<sup>1</sup> Fig. 1. STM images of  $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$  at different heating temperatures.

<sup>2</sup> Fig. 2. STM image of the surface and tunnelling spectra of the  $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$  AMA annealed at 400°C, a)  $dI/dV$  spectrum acquired at the point 1; б)  $dI/dV$  spectrum acquired at the point 2.

<sup>3</sup> Fig. 3. STM image of the  $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$  AMA surface and  $dI/dV$  spectrum acquired in the upper left corner of the image (450°C).

<sup>4</sup> Fig. 4.  $dI/dV$  spectra acquired at intercluster area.

<sup>5</sup> Fig. 5. a) STM image of the  $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$  surface (annealed at 500°C) and 3 specific  $dI/dV$  spectra for different points; б) STM image of the  $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$  surface (annealed at 550°C) and 2 specific  $dI/dV$  spectra for different points; в) STM image of the  $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$  surface (annealed at 600°C) and 3 specific  $dI/dV$  spectra characteristic for different points; г) STM picture of the  $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{14}$  surface (annealed at 700°C) and specific  $dI/dV$  spectra.