

**Наноархеология структурных доменов в аморфных металлических лентах
состава $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{10}\text{Cr}_3\text{B}_{15}\text{Si}_5$**

«Нanomатериалы вокруг нас»

Автор: Малютина Мария Вячеславовна,
ученица 10 класса МБОУ лицея №2 г. Иркутска

Научный руководитель: Просекина Ирина
Геннадьевна, к.ф.-м.н., доцент кафедры общей
физики ФГБОУ «ИГУ»

Наноархеология структурных доменов в аморфных металлических лентах состава $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{10}\text{Cr}_3\text{B}_{15}\text{Si}_5$

В настоящее время ближний порядок в аморфных металлических сплавах таит в себе еще гору загадок и возможностей. Один из современных сплавов с разумными скоростями охлаждения и с устойчивой аморфной структурой имеет состав $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{10}\text{Cr}_3\text{B}_{15}\text{Si}_5$. Этот материал уникальным образом сочетает в себе отличные упругие и магнитные характеристики и предоставляет богатые возможности обработки для придания ему исключительных свойств.

Наиболее простыми способами воздействия на характеристики материалов были и остаются отжиг, повторный отжиг, способ охлаждения (быстрое или медленное) и поскольку материалы магнитные, то наличие магнитного поля в ходе этих процессов. При этом измерение новых свойств обработанных материалов не вызывает затруднений. Однако что именно происходит с атомами, составляющими образец, как они перестраиваются, как перемещаются и разрастаются области кристалличности выяснить не так однозначно. Еще более трудно согласовать одно с другим и найти принципы самоорганизации материи. От этого уже в свою очередь зависят свойства.

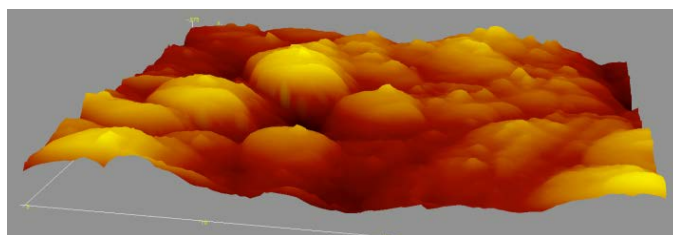
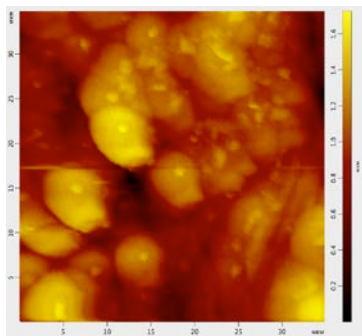
Поэтому образцы мы стали подробно изучать с помощью СЗМ, и возникла идея посмотреть на то, что творится не только на их поверхности, но и в объеме образцов. Так появилась наноархеология. Ведь при толщине в 25 мкм располагается примерно около 25000 различных атомов, и как мы увидели отнюдь не беспорядочно, а образуя определённые зоны кристалличности в зависимости от вида обработки. Для этого мы использовали травление, интересуясь с одной стороны местонахождением атомов железа, хрома и кобальта, а с другой расположением островков кристалличности. Анализ около 20 снимков рельефа поверхности образцов без травления и около 30 снимков того, что происходит в глубине при травлении медным купоросом и хлоридом железа, позволил нам разобраться со структурой данного материала не только поверхностно, но и в объеме.

Целью исследования являлось детальное изучение структурного упорядочения в аморфных металлических лентах, подвергнутых различным видам обработок (отжиг при заданных температурах без/с магнитным полем, двойной отжиг без/с магнитным полем).

Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи**:

1. Исследование образцов частично кристаллизованных в магнитном поле с помощью СЗМ NANOEDUCATOR в режиме атомно - силовой микроскопии.
2. Детальное сравнение особенностей кристаллизации в присутствии магнитного поля и без него.
3. Травление образцов медным купоросом и хлоридом железа, описание результатов травления и получение изображений в объеме структур с помощью СЗМ NANOEDUCATOR.
4. Изучение петель гистерезиса данных образцов.

Все они были успешно решены. Сканы образцов, полученных при кристаллизации в магнитном поле позволили выявить несколько необычных особенностей возникающих структур и сформулировать новую гипотезу - магнитная доменная структура и области кристалличности в аморфных металлических лентах, подвергнутых термообработке, связаны. Факт того, что границы магнитных доменов проходят в местах дефектов кристаллических структур хорошо известен, это означает, что наиболее выгодная конфигурация доменов в реальном кристалле подстраивается под жёсткую кристаллическую структуру. Мы же предполагаем существование противоположного явления: подстройка кристаллической структуры под магнитные домены.

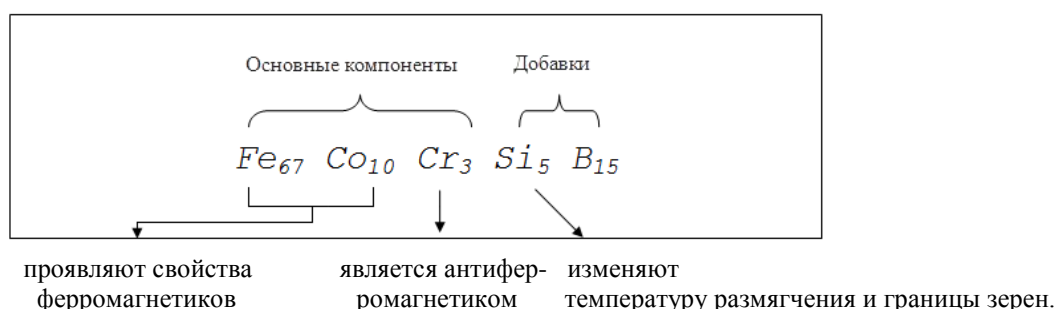


Образец аморфных металлических лент, протравленный в медном купоросе в течение 1 мин

Введение

В настоящее время ближний порядок в аморфных металлических сплавах таит в себе еще гору загадок и возможностей. Наиболее устойчивы и перспективны сплавы легкоплавких (Pb, Sn, Al), редкоземельных (La, Sc, Y) и переходных (Fe, Co, Mn, Cr, Ni) металлов. Для образования аморфной структуры к ним добавляют аморфообразующие элементы: C, P, B, N, S, Si. Первым из полученных металлических стекол был сплав Au—Si. Затем удалось получить в аморфном состоянии не только сплавы, но и 20 чистых металлов (Ge, Te, Bi, Al, V, Cr, Fe, Ni). Для этого потребовались фантастические скорости охлаждения - до 10^{10} K/c и совершенные технологии синтеза. Однако аморфное состояние чистых металлов оказалось неустойчивым – при нагреве начиналась кристаллизация. Необходимо было найти сплавы с разумными скоростями охлаждения и с устойчивой аморфной структурой, содержащей только нано- или микро-кристаллические области.

Состав изучаемых образцов



Этот материал уникальным образом сочетает в себе отличные упругие и магнитные характеристики и предоставляет богатые возможности обработки (температурные, механические и др.) для придания ему исключительных свойств. Толщина лент всего 25 мкм, ширина 2 см. Наиболее простыми способами воздействия на характеристики материалов были и остаются отжиг, повторный отжиг, способ охлаждения (быстрое или медленное) и поскольку материалы магнитные наличие магнитного поля в ходе этих процессов. При этом измерение новых свойств обработанных материалов не вызывает затруднений. Однако что именно происходит с атомами, составляющими образец, как они перестраиваются, как перемещаются и разрастаются области кристалличности выяснить не так однозначно. Еще более трудно согласовать одно с другим и найти принципы самоорганизации материи, проявляющиеся, например, в магнитных свойствах.

СЗМ NANOEDUCATOR (сканирующий зондовый микроскоп) позволил нам увидеть и сравнить строение материалов на микроуровне. В основе работы СЗМ NANOEDUCATOR лежит использование зависимости величины взаимодействия между зондом в виде острой вольфрамовой иглы и поверхностью исследуемого образца от величины расстояния зонд-образец. Взаимодействие может быть токовым (за счет туннельного тока) или силовым (изменяется сила Ван-дер-Ваальса между атомами на кончике иглы и атомами поверхности).

В нашем распоряжении были образцы аморфных металлических лент в неограниченном количестве и те же ленты, подвергнутые разным способам кристаллизации (отжиг при заданных температурах без/с магнитным полем, двойной отжиг без/с магнитным полем). При повышении температуры в аморфных кристаллических сплавах атомы начинают колебаться более интенсивно и происходит частичная кристаллизация. Когда мы исследовали полученные структуры более подробно, то возникла идея посмотреть на то, что творится не только на поверхности, но и в объеме образцов. Ведь при толщине в 25 мкм располагается примерно 25000 различных атомов. И как мы увидели отнюдь не беспорядочно, а образуя определённые зоны кристалличности. Для этого мы использовали травление, интересуясь с одной стороны местонахождением атомов железа, хрома и кобальта, а с другой расположением островков кристалличности. Анализ 20 снимков рельефа поверхности образцов без травления и около 30 снимков того, что происходит в глубине при травлении медным купоросом и хлоридом железа, позволил нам разобраться со структурой данного материала не только поверхностно, но и в объеме. Целью исследования являлось детальное изучение структурного упорядочения в аморфных металлических лентах, подвергнутых различным видам обработок (отжиг при заданных температурах без/с магнитным полем, двойной отжиг без/с магнитным полем).

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Исследование образцов частично кристаллизованных в магнитном поле с помощью СЗМ NANOEDUCATOR в режиме атомно - силовой микроскопии.
2. Детальное сравнение особенностей кристаллизации в присутствии магнитного поля и без него.
3. Травление образцов медным купоросом и хлоридом железа, описание результатов травления и получение изображений в объеме структур с помощью СЗМ NANOEDUCATOR.
4. Изучение петель гистерезиса данных образцов.

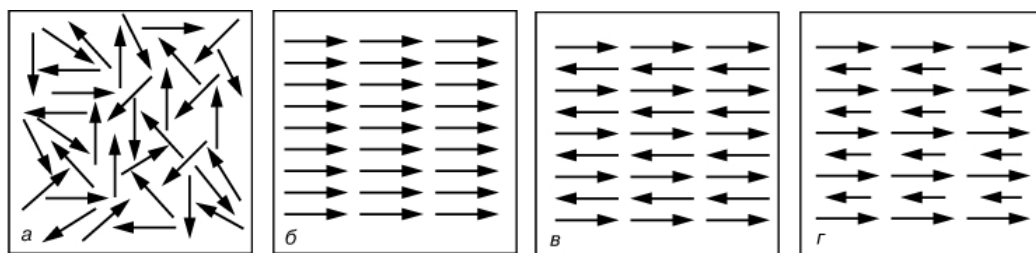
1 Немного о магнитных свойствах

Аморфные ленты проявляют яркие магнитные свойства, при температурной обработке они по-прежнему остаются магнитными, хотя это свойство изменяется вместе со структурой. Чтобы более подробно разобраться, как это происходит и почему, рассмотрим поведение веществ в магнитном поле, а так же возникновение доменов.

Магнитами обычно называют материалы, которые имеют свое собственное магнитное поле, даже при отсутствии внешнего поля. В большинстве материалов магнитное поле появляется в связи с приложенным внешним магнитным полем; это явление известно как магнетизм. Есть несколько типов магнетизма, и все материалы имеют по крайней мере один из них.

Существует несколько типов взаимодействия материалов с магнитным полем (рисунок 1):

- Ферромагнетики и ферримагнетики: материалы, которые, обычно, и считаются 'магнитными'; они притягиваются к магниту достаточно сильно, так что притяжение ощущается даже людьми. Только эти материалы могут сохранять намагниченность и стать постоянными магнитами. Ферримагнитные материалы, сходны, но слабее, чем ферромагнетики. Различие между ферро - и ферримагнитными материалами связаны с их микроскопической структурой. Типичные ферромагнетики это железо и кобальт.
- Парамагнетики: вещества, такие, как платина, алюминий и кислород - слабо притягиваются к магниту. Этот эффект в сотни тысяч раз слабее, чем притяжение ферромагнитных материалов, поэтому оно может быть обнаружено только с помощью чувствительных инструментов либо с помощью очень сильных магнитов. Парамагнитные вещества характеризуются тем, что намагничиваются во внешнем магнитном поле; если же это поле выключить, парамагнетики возвращаются в ненамагниченное состояние.
- Диамагнетики: вещества, намагничивающиеся против направления внешнего магнитного поля. По сравнению с парамагнитными и ферромагнитными веществами, диамагнитные вещества, такие как углерод, медь, вода и пластики ещё слабее отталкиваются от магнита. Проницаемость диамагнитных материалов меньше проницаемости вакуума. Все вещества, не обладающие одним из других типов магнетизма, являются диамагнитными; к ним относится большинство веществ. Силы, действующие на диамагнитные объекты от обычного магнита, слишком слабы. Однако в сильных магнитных полях сверхпроводящих магнитов диамагнитные материалы, например кусочки свинца, могут парить. Ну а поскольку углерод и вода являются веществами диамагнитными, то в мощном магнитном поле могут парить даже и органические объекты. Например, живые лягушки.
- Антиферромагнетики: вещества, в которых направление магнитного момента атомов различается (в отличие от ферромагнетиков, в которых направление совпадает). Например, твёрдый кислород, хром, а также ряд редкоземельных металлов.



Парамагнитное вещество во внешнем поле — атомные магниты разупорядочены

Ферромагнитное вещество — атомные магниты упорядочены

Антиферромагнитное вещество — атомные магниты ориентированы антипараллельно и магнитный момент отсутствует

Ферримагнитное вещество — нескомпенсированная антипараллельная ориентация

Рис. 1 Типы взаимодействия материалов с магнитным полем

Простейшие проявления магнетизма известны очень давно и знакомы большинству из нас. Однако объяснить эти, казалось бы, простые явления на основе фундаментальных принципов физики не так просто. Одной из важнейшей характеристик ферромагнитных материалов (главным образом магнитомягких) является начальная магнитная проницаемость.

Долгое время существовало мнение, что ферромагнетизм присущ только упорядоченным кристаллическим структурам. Ферромагнетизм аморфных сплавов обусловлен наличием в них одного, двух или всех трех ферромагнитных элементов: железа, никеля и кобальта. Двойные ферромагнитные сплавы можно разделить на 3 группы:

- сплавы ферромагнитных элементов с переходными металлами (Fe-Au, Co-Zr, Ni-Pt);
- сплавы ферромагнитных элементов с неметаллами (Fe-C, Co-B, Ni-P);
- сплавы ферромагнитных элементов с одним из редкоземельных металлов (Fe-Tb, Co-Sm, Ni-Nd).

Кроме бинарных сплавов разработано большое количество трех-, четырех- и многокомпонентных аморфных ферромагнитных сплавов.

При комнатной температуре ферромагнетизмом обладают три чистых металла: железо (Fe), никель (Ni) и кобальт (Co). В таких материалах при сравнительно малых напряженностях внешнего магнитного поля H возникают большие индукции: $B=H+\mu_0M$.

Каждый из атомов вышеуказанных элементов обладает магнитным моментом, то есть может рассматриваться как очень маленькая магнитная стрелка или постоянный магнит. Магнитный момент каждого атома очень мал - измеряется в магнетонах Бора.

Существует определенная критическая температура T_C (температура Кюри) (770°C для Fe, 358°C для Ni, 1120°C для Co), зависящая от сорта атомов и структурного состояния вещества, ниже которой весь объем ферромагнетика разбивается на области, получившие название доменов. Внутри доменов магнитные моменты атомов параллельны друг другу. Выше температуры Кюри вещество теряет свои магнитные свойства и ведёт себя как парамагнетики.

В 1907 П. Вейс ввел понятие "домена", ставшее важным вкладом в современную теорию магнетизма. Вейс представлял домены в виде небольших "колоний" атомов, в пределах которых магнитные моменты всех атомов в силу каких-то причин вынуждены сохранять одинаковую ориентацию, так что каждый домен намагничен до насыщения. Отдельный домен может иметь линейные размеры порядка 0,01 мм и меньше. Домены разделены так называемой доменной границей, толщина которой может включать от 100 до 1000 атомов. Эти границы представляют собой "переходные слои", в которых происходит изменение направления намагниченности доменов. Значение доменов в магните очень велико – они определяют все его магнитные свойства. Если рассматривать их более подробно, то домены являются:

- Способом, так перераспределить энергию взаимодействия молекул, что бы в локальных областях эта энергия увеличилась, между ними уменьшилась и в целом стала меньше по сравнению в неорганизованном теле
- Способом увеличения масштаба самоорганизации материи с целью понижения суммарной энергии
- Всегда метастабильное состояние вещества. Не самая глубокая потенциальная яма, но являющаяся достаточно устойчивой.

Магнитные пленки и тонкие ленты обладают замечательным свойством – если их получение происходит в магнитном поле, то возникает одно единственное направление легкого намагничивания. Поэтому после снятия поля оно остается, и система возвращается к нему, если на нее не слишком сильно воздействовали.

Величина магнитного поля, возникшего в веществе вследствие упорядочения ориентации атомных магнитных моментов, называется намагниченностью. В материалах, не обладающих ферромагнетизмом, намагниченность возникает под влиянием внешнего магнитного поля, ориентирующего магнитные моменты атомов. Важной особенностью является то, что намагниченность в ферромагнетиках сохраняется и после выключения внешнего поля. Внутри доменов ферромагнетика намагниченность возникает самопроизвольно под действием сил обменного взаимодействия. Поэтому домены называют областями спонтанной (то есть самопроизвольной) намагниченности. На границе двух доменов магнитные моменты атомов постепенно меняют ориентацию в тонком переходном слое, который называется доменной стенкой.

Изменение намагниченности в зависимости от внешнего поля принято изображать графически. При этом по оси абсцисс откладывается внешнее магнитное поле H , прикладываемое к ферромагнетику, а по оси ординат - намагниченность M . Типичная кривая намагниченности представлена на рисунке 2. При отсутствии внешнего поля намагниченность равна нулю. По мере возрастания внешнего магнитного поля происходит движение доменных стенок таким образом, что объем доменов, спонтанная намагниченность которых параллельна внешнему полю, также возрастает (средняя часть растущего отрезка кривой). Дальнейшее увеличение внешнего поля приводит к тому, что весь объем ферромагнетика намагничивается до насыщения. Максимальное значение намагниченности называют намагниченностью насыщения и обозначают M_s (от англ. saturation - насыщение).

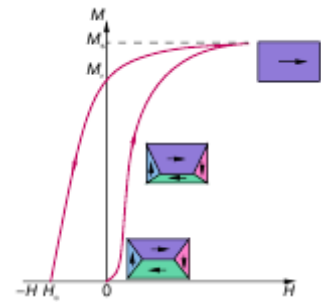


Рис.2 Схематическое изображение процесса намагничивания и соответствующие изменения в доменной структуре ферромагнитного материала.

При уменьшении внешнего поля до нуля намагниченность ферромагнетика не становится нулевой. Всегда остается так называемая остаточная намагниченность, которая обозначается M_r (от англ. remainder - остаток). Наличие остаточной намагниченности лежит в основе существования постоянных магнитов. Чтобы снять остаточную намагниченность, необходимо прикладывать внешнее магнитное поле с обратным знаком (то есть в противоположном направлении). Значение размагничивающего поля, которое необходимо для того, чтобы остаточная намагниченность образца стала равной нулю, называется коэрцитивной силой (коэрцитивным полем) и обозначается H_c . Коэрцитивное поле является очень важной характеристикой ферромагнитного материала, величина которого определяет, является ли материал магнитомягким ($H_c < 100$ А/м) или магнитожестким ($H_c > 100$ А/м).

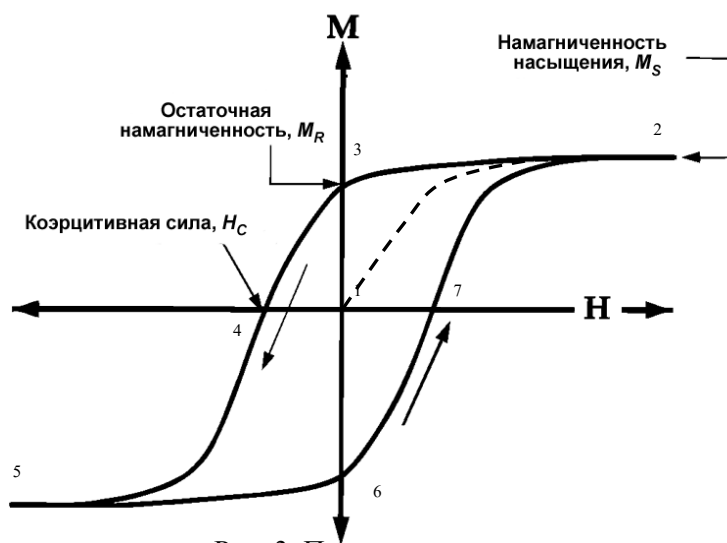


Рис. 3. Петля гистерезиса

В добавок к описанию процесса намагничивания и соответствующим ему изменениям в доменной структуре ферромагнитного материала, описанном выше, следует описать, что происходит затем. После изменения направления намагничивающего поля на обратное кривая $M(H)$ проходит точку 4, причем отрезок 1-4 соответствует коэрцитивной силе, препятствующей размагничиванию. Дальнейший рост значений $(-H)$ приводит кривую гистерезиса в третий квадрант - участок 4-5. Следующее за этим уменьшение величины $(-H)$ до нуля и затем возрастание положительных значений H приведет к замыканию петли гистерезиса через точки 6, 7 и 2.

Магнитотвердые материалы характеризуются широкой петлей гистерезиса, охватывающей значительную площадь на диаграмме и потому соответствующей большим значениям остаточной намагниченности (магнитной индукции) и коэрцитивной силы. Узкая петля гистерезиса характерна для магнитомягких материалов - специальные сплавы с большой магнитной проницаемостью, созданные с целью снижения обусловленных гистерезисом энергетических потерь. Большинство подобных специальных сплавов, как и ферриты, обладают высоким электрическим сопротивлением, благодаря чему уменьшаются не только магнитные потери, но и электрические, обусловленные вихревыми токами.

Магнитные материалы с высокой проницаемостью изготавливаются путем отжига, осуществляемого выдерживанием при температуре около 1000°C , с последующим отпуском (постепенным охлаждением) до комнатной температуры. При этом очень существенны предварительная механическая и термическая обработка, а также отсутствие в образце примесей.

В результате образования аморфной структуры улучшается ряд полезных магнитных свойств. Известно, что в обычных ферромагнетиках всегда имеется магнитная анизотропия

(свойство намагничиваться неодинаково по разным направлениям), обусловленная кристаллическим порядком расположения магнитных моментов атомов. Магнитная анизотропия существенно уменьшает подвижность доменных стенок и увеличивает коэрцитивное поле. В принципе в аморфных ферромагнетиках магнитная анизотропия должна быть равна нулю, поскольку отсутствует кристаллический дальний порядок. Практически реальные аморфные ферромагнетики все же обладают магнитной анизотропией, которая, однако, на два порядка меньше, чем в кристаллических. Уменьшение магнитной анизотропии приводит к резкому снижению коэрцитивного поля до значений 0,01 А/м, что уменьшает потери при перемагничивании. Таким образом, аморфные металлические сплавы почти всегда являются магнитомягкими ферромагнетиками.

Другим полезным свойством аморфных ферромагнетиков является более высокое значение начальной магнитной проницаемости как на низких (0,1-1 МГц), так и на высоких (5-15 МГц) частотах. Это свойство определяется высоким удельным электрическим сопротивлением аморфных ферромагнетиков, значительно снижающим потери на токи Фуко.

Все магнитные свойства аморфных ферромагнетиков возникают благодаря неупорядоченному расположению атомов. Некоторые из этих свойств являются уникальными и не могут быть получены в кристаллических сплавах. А некоторыми возможно управлять при частичной кристаллизации.

2 Возможности применения аморфных металлических лент

В англоязычной литературе металлические аморфные сплавы называют "liquid-metal", т.е. "жидкий металл". Ведь аморфное расположение атомов в таком сплаве напоминает именно жидкость. Области применения этого "жидкого металла" находятся в самых неожиданных местах. Аморфные металлы не ржавеют, их легко отливать в нужную форму, как и стекло, готовые изделия не нуждаются в дополнительной обработке, когда изделие отлито, - очертания точны, а поверхность - безупречно гладкая. Международные компании, наладившие промышленный выпуск "жидкого металла", например, "Liquidmetal Technologies", полны энтузиазма на предмет возможностей использования универсальных и сверхпрочных сплавов. Уже сегодня найдены новые сплавы для корпусов телефонов, обеспечивая прочность и лёгкость, и для антенн тех же телефонов. Перспективы использования "нового" металла в быту рассматриваются изготовителями сотовых телефонов, бейсбольных бит, лыж, скальпелей и даже снарядов. А пока налажен промышленный выпуск десятков сплавов в аморфном состоянии с объемом мирового производства около 2000 тонн в год и направлен в основном на ленты для долговечных сердечников трансформаторов, а также и для других преобразователей тока, датчиков, сердечников и разного рода реле. Подсчитано, что с такими сердечниками для трансформаторов потери на вихревые токи уменьшаются при этом в 4 раза, что дает огромную экономию энергии. Определенные составы аморфных лент могут быть использованы также и как биоматериал для внедрения в кости, поскольку близки по механическим свойствам и медленно распадаются, гораздо более медленно, чем чистый титан.

Ну и самое наиболее перспективное направление – это в области электроники. Линейные размеры токоведущих дорожек, контактных площадок и других элементов современных интегральных схем не превышают 0,5-1 мкм. При субмикронных размерах рабочих элементов создаются условия для взаимного проникновения атомов - диффузии на границе раздела металл-полупроводник. Этот процесс со временем приводит к замыканию токоведущих дорожек и выходу прибора из строя. Чтобы предотвратить диффузию, необходимо создать тонкий барьерный слой между полупроводником и металлом. Одними из наилучших барьерных свойств обладают аморфные металлические сплавы. Диффузия через аморфные слои сильно затруднена вследствие нерегулярности атомной структуры. Особенно хорошими барьерными свойствами обладают аморфные сплавы тугоплавких металлов, например Re-Ta, Re-Nb.

Для записи и хранения информации используются ферромагнитные материалы. В результате исследований, направленных на увеличение информационной плотности, уже получены материалы, плотность записи на которых достигает 108 бит/см². При этом размер области, хранящей один бит, не превышает 1 мкм². Такие носители делают из магнито жестких материалов, обладающих большим коэрцитивным полем. При этом магнитная головка, используемая для записи информации, должна быть из материала, имеющего высокое значение намагниченности насыщения. К тому же при считывании информации важно, чтобы материал сердечника головки имел высокую начальную магнитную проницаемость. Всем этим требованиям удовлетворяют аморфные

ферромагнитные сплавы. Используя напыление, можно изготовить головку, обладающую высокой намагниченностью насыщения 1,2-1,5 Тл, любых размеров, способную перемагничивать микроскопические области носителя (около 0,1 мкм). Аморфные головки относительно дешевы, обладают высокой износостойкостью (время работы порядка 10 000 часов), характеризуются высокими значениями начальной магнитной проницаемости на частотах 5-15 МГц. Таким образом, изучение данных материалов весьма перспективно с технологической точки зрения, и кроме того, позволяет получить новые свойства и исследовать новые явления.

3 Температурная обработка и магнитное поле, изучение рельефов поверхности

При повышении температуры в уже полученных аморфных кристаллических сплавах атомы начинают колебаться интенсивно, и при последующем быстром охлаждении происходит перестройка атомов и возникновение новых зон кристалличности и аморфности (однако, если эти колебания достаточно интенсивны, то есть температура повторного отжига велика, то система успевает перейти уже в устойчивое поликристаллическое состояние. Для изучаемых систем это происходит при температурах выше 420°C). Чтобы делать обоснованные выводы о морфологии поверхностей таких сложных многокомпонентных систем, нужно получить некоторое количество сканов, подтверждающих общую картину.

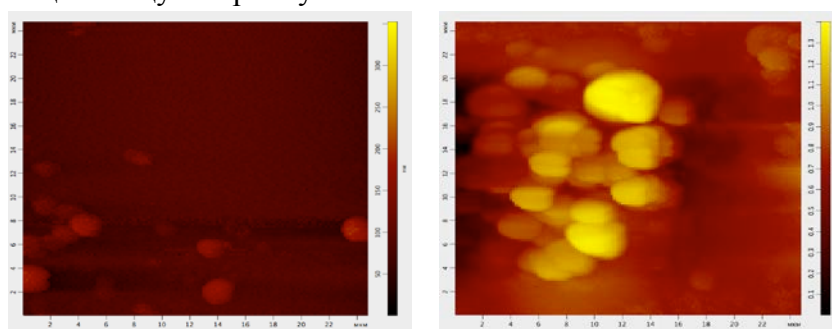


Рисунок 4. Образец $T=370^{\circ}\text{C}$ (отжиг в вакууме $t=20$ минут), $B=\text{const}=0,2$ Тл
слева: около 9 крупных нанокристаллитов. Размер скана: 24.79 мкм x 24.79 мкм
 max высота нанокристаллита: 200 нм, ширина: 1.94 мкм, длина: 2.25 мкм; средняя высота: 90 нм
справа: около 15 крупных нанокристаллитов. Размер скана: 24.79 мкм x 24.79 мкм
 max высота нанокристаллита: 1.2 мкм, ширина: 3.57 мкм, длина: 4.09 мкм; средняя высота: 90 нм

Можно наткнуться на чистые области аморфа и области кристалличности, как это получилось с образцом, отожженным два раза при температурах сначала 200°C в течение 10ч, потом 350°C в течение 20мин и находящемся в постоянном магнитном поле 2 Тл (рисунок 5).

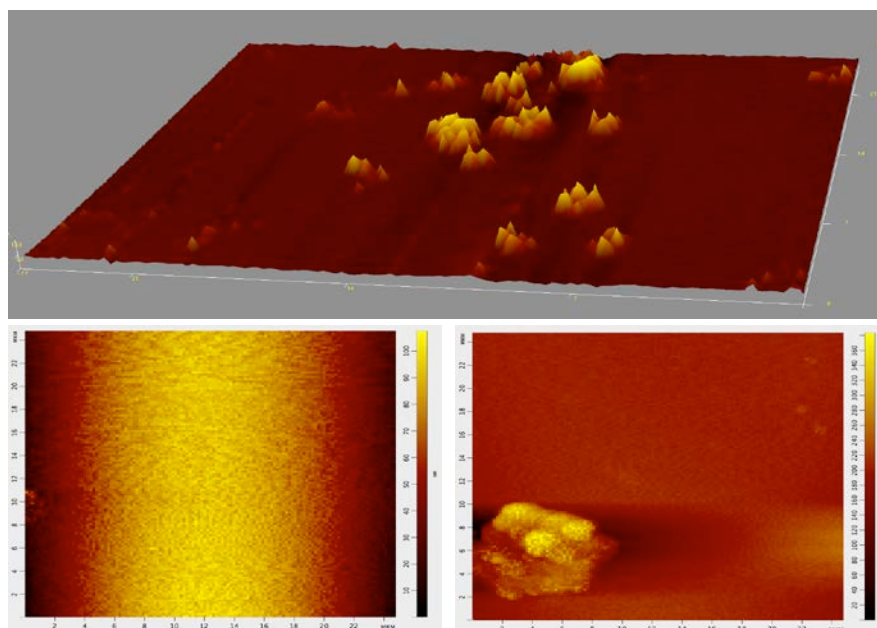


Рисунок 5. Образец с предварительной обработкой $T=200^{\circ}\text{C}$; $T=350^{\circ}\text{C}$ ($t=20$ минут), $B=\text{const}=0,2$ Тл

Все три скана резко отличаются друг от друга. На скане слева мы видим очень гладкую область размером $22 \times 22 \text{ мкм}^2$ с небольшим перепадом высот 100 нм. На скане справа - отдельный кристаллит, остальная область представляет собой аморф. А третий скан сверху содержит много кристалликов небольших размеров примерно $2 \times 2 \text{ мкм}^2$.

Рельеф поверхности образует резкий контраст: четко выделены области аморфной и кристаллической структуры. Кристаллиты образуют скопления в отличие от сканов, полученных для образцов отожженных не в магнитном поле, где они более равномерные.

Магнитное поле, которое остается постоянным при нагреве и охлаждении образцов сильно влияет на возникающие структуры. Они становятся более сгруппированными, а область аморфа достаточно большой и четко выраженной. Это хорошо видно при сравнении поверхностей образцов при одной и той же обработке в магнитном поле и без.

4 Травление образцов медным купоросом и хлоридом железа.

Важнейшее преимущество аморфных металлических сплавов - их исключительно высокая коррозионная стойкость. Во многих весьма агрессивных средах (морской воде, кислотах) металлические стекла вообще не корродируют. Например, скорость коррозии аморфного сплава, содержащего железо, никель и хром, в растворе соляной кислоты практически равны нулю (мы подтвердили это опытным путем). Для сравнения можно сказать, что скорость коррозии "классического" коррозионностойкого сплава железа с никелем и хромом (знаменитая нержавеющая сталь, которую так и называют - "нержавейка") в той же среде превышает 10 мм/год. Основная причина такой высокой коррозионной стойкости аморфных сплавов, по-видимому, состоит в том, что, не имея кристаллической решетки, они лишены и характерных "дефектов" кристаллов - дислокации и, главное, границ между зернами. Высокая плотность упаковки атомов в кристалле вблизи этих "дефектов" уменьшается столь резко, что вдоль них легко проникают в металл "вражеские агенты". Важно, что бездефектная структура аморфного сплава передается той тонкой окисной пленке, которая образуется на его поверхности на начальных стадиях коррозионного процесса и в дальнейшем защищает металл от прямого контакта с "агрессором".

В сильно агрессивных средах травление все-таки происходит, но медленно, что позволяет изучить, происходящее не только на поверхности образцов, но и в объеме, как группируются металлы, каковы области аморфности и кристалличности при различных обработках. Интерес представляет, как вопрос о местонахождении атомов железа, хрома и кобальта в аморфном и частично кристаллическом образце, так и расположение зон кристалличности в глубине материала.

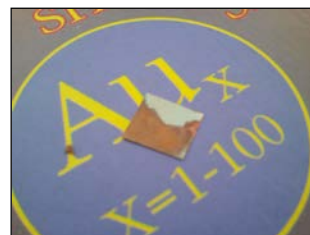
За основу исследований были выбраны образцы аморфных металлических лент состава $Fe_{67}Co_{10}Cr_3V_{15}Si_5$. Так же было проведено несколько опытов с образцами состава $Fe_{64}Co_{21}V_{15}$ для сравнения протекания процесса травления. Травили все образцы в растворах двух кислот: медном купоросе $CuSO_4$ и хлориде железа $FeCl_3$

Мы провели несколько опытов по травлению образцов в растворах выбранных кислот. Первые опыты мы описали детально, разобравшись, что происходит с образцом на макро- и микро-уровнях.

Опыт 1: травление аморфных образцов $Fe_{67}Co_{10}Cr_3V_{15}Si_5$ и $Fe_{64}Co_{21}V_{15}$ в растворе $CuSO_4$ (10 %)

Мы взяли сначала образцы без температурной обработки, то есть чисто аморфные. Так как образцы внешне неразличимы (идентичный металлический блеск), мы нарезали широкими полосками образцы $Fe_{67}Co_{10}Cr_3V_{15}Si_5$ и узкими полосками - $Fe_{64}Co_{21}V_{15}$.

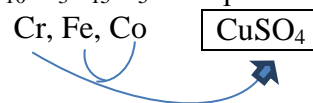
Опустили оба образца ($Fe_{67}Co_{10}Cr_3V_{15}Si_5$ и $Fe_{64}Co_{21}V_{15}$) в раствор медного купороса (использовали чашки Петри, в которые был налит раствор)



$Fe_{67}Co_{10}Cr_3V_{15}Si_5$ Широкая полоска		$Fe_{64}Co_{21}V_{15}$ Узкая полоска
	$\Delta t = 2$ мин: Появился красно- бурый осадок на поверхности	
Явное разрушение образца	$\Delta t = 12$ мин: структурные изменения образца	Начало разрушения образца
Значительное разрушение. Верхний «мягкий» слой образца легко отделяется.	$\Delta t = 36$ мин: потрогали пинцетом образцы в местах разрушения. Вся поверхность мягкая. Причём, вытаскив образцы, обнаружили, что верхний слой отделяется. Остаётся нижняя часть образцов, то есть та, где травление только началось.	Незначительное разрушение. Сложно снять верхний «мягкий» слой. Но, смотря, с какой стороны.
Окончательно вынули образец из раствора, сняли верхний слой .	$\Delta t = 40$ мин: завершение процесса травления	Отскребли с поверхности «мягкий» слой. Чуть протравили образец (около 10 секунд) и окончательно вынули из раствора.

Выводы:

- В растворе низкой концентрации (10 %) разрушение образца происходит очень медленно. Причём на просвет видно, что образец разрушается вдоль полосок рельефа.
- Медный купорос вступает в реакцию с Fe, Co, Cr.
- 40 мин: травление - пример анизотропии, протравленный $Fe_{64}Co_{21}B_{15}$ в определённую сторону (при растяжении легко отрывается). Причём $Fe_{67}Co_{10}Cr_3B_{15}Si_5$ не отрывается.
- $CuSO_4$ взаимодействует с $Fe_{67}Co_{10}Cr_3B_{15}Si_5$:



- В ряде активности металлов: железо вытесняет медь, медь выпадает в осадок.
- $CuSO_4$ взаимодействует с $Fe_{64}Co_{21}B_{15}$
- Реакция одна и та же: все реагирующие с медью элементы, вытесняют её. Медь выпадает в осадок. Мы получаем один яркий красный цвет на поверхности образца. За счёт этого можно определить расположение всех металлов в аморфном материале с помощью СЗМ

Опыт 2: травление $Fe_{67}Co_{10}Cr_3B_{15}Si_5$ и $Fe_{64}Co_{21}B_{15}$ в растворе $FeCl_3$

Образцы представлены так же аморфами. Как и в предыдущем опыте, образцы отличали по форме: широкие полоски - образцы $Fe_{67}Co_{10}Cr_3B_{15}Si_5$, узкие полоски - $Fe_{64}Co_{21}B_{15}$.

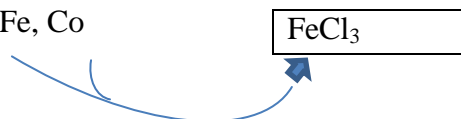
Опустили оба образца ($Fe_{67}Co_{10}Cr_3B_{15}Si_5$ и $Fe_{64}Co_{21}B_{15}$) в раствор хлорида железа (использовали чашки Петри, в которые был налит раствор)



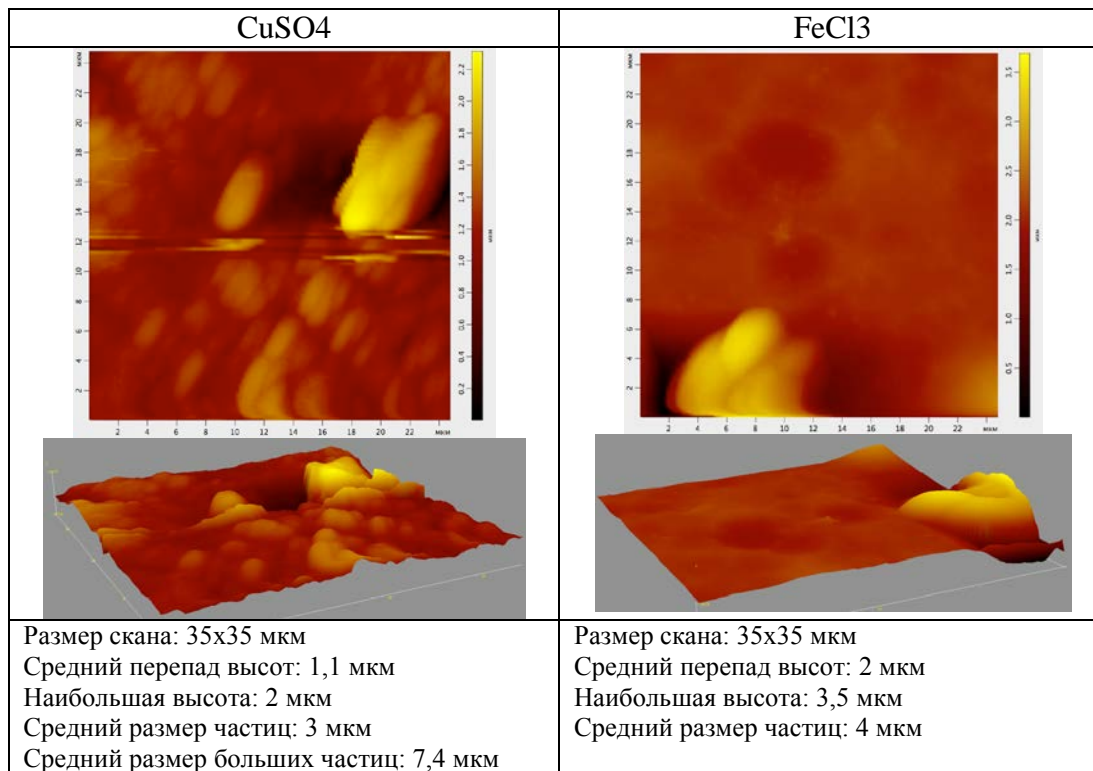
$Fe_{67}Co_{10}Cr_3B_{15}Si_5$ Широкая полоска		$Fe_{64}Co_{21}B_{15}$ Узкая полоска
Не наблюдаются какие-либо внешние изменения образца	$\Delta t = 2$ мин:	Не наблюдаются какие-либо внешние изменения образца
Образование «решёточки» по всему образцу	$\Delta t = 20$ мин: достали пинцетом образцы из раствора и просмотрели на просвет Когда берём образцы пинцетом, наблюдаем особенность - место, за которое берём, чернеет. Причём наблюдается возвращение цвета при повторном окутании образцов в раствор кислоты.	Образование «решёточки» по правому краю образца
Образец весь «в дырочку». Окончательно вынимаем из раствора	$\Delta t = 44$ мин:	Образец весь «в дырочку». Окончательно вынимаем из раствора

Выводы:

- Там, где образование «решёточки» проходило интенсивнее, наблюдалась реакция с Cr и Co. Во втором же образце реакция с Co.
- 44 мин: когда берём пластинку пинцетом, место контакта чернеет, убираем пинцет, погружаем в раствор - снова принимает первоначальный вид.
- $FeCl_3$ взаимодействует с $Fe_{67}Co_{10}Cr_3B_{15}Si_5$: Cr, Fe, Co

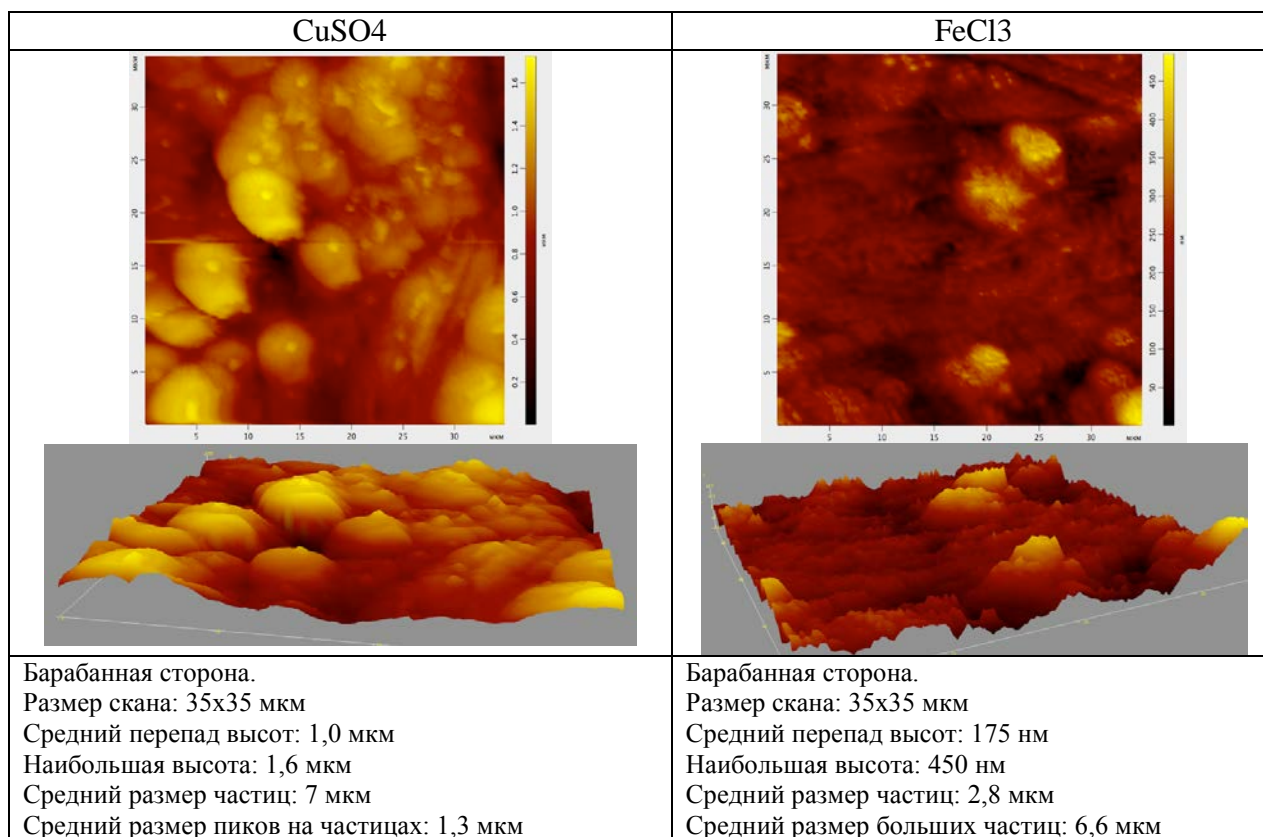


- В ряде активности металлов: хром вытесняет железо.
- Получившиеся цвета говорят об образовании Cr (V) - оранжевый.
В водных растворах: Cr (II) - небесно-голубой, Cr (III) - фиолетово-зелёный, Cr (VI) - оранжевый или жёлтый, т.е. возникают $CrCl_3$ (III) - зелёный; Cr_2O_3 , CrO_4 , CrO_3 (VI)



Опыт 3: травление $Fe_{67}Co_{10}Cr_3B_{15}Si_5$ и $Fe_{64}Co_{21}B_{15}$ в растворе $FeCl_3$ и $CuSO_4$ в течение 1 минуты

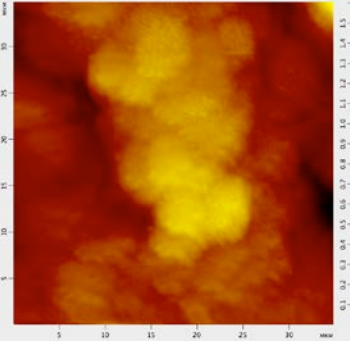

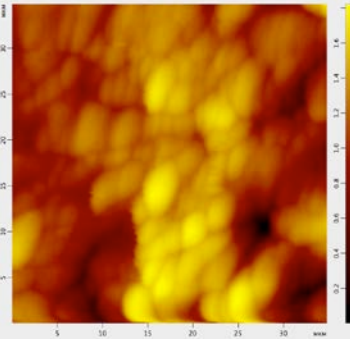
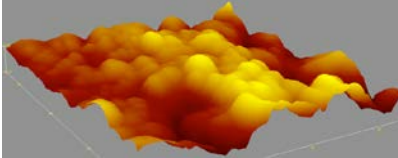
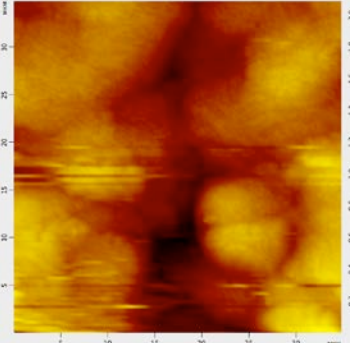
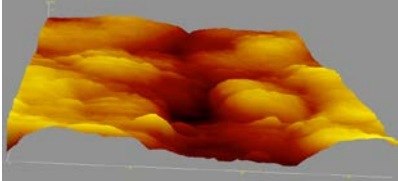
Выполняя опыт, мы помещали аморфные образцы в растворы кислот медного купороса и хлорида железа на минуту, причём важно было не забывать, что необходимо в дальнейшем сканировать и поверхность со стороны барабана, и внешнюю поверхность. Поэтому образцов получилось 4: сначала травили и снимали внешнюю сторону ленты, а затем проделывали то же самое с «барабанной» стороной.



Выводы: Со стороны барабана реакции протекают быстрее, что на микроуровне проявляется в том, что стороны различаются только перепадами высот. Очень характерные образования наблюдаются при травлении в $CuSO_4$. В целом все достаточно однородно.

Опыт 4: травление образцов $Fe_{67}Co_{10}Cr_3B_{15}Si_5$ в $FeCl_3$ в течение 1 минуты

Для исследования глубин наших образцов мы протравили их, а затем после того как они высохли, и все реакции закончились, отшлифовали внешний слой и посмотрели внимательно на результаты. Мы решили сопоставить изменения в структуре образцов $Fe_{67}Co_{10}Cr_3B_{15}Si_5$ нескольких видов. Приведем некоторые выборочные изображения.

Обработка	Сторона	Сканы(2D)	Сканы(3D)	Описание
без предварительной обработки. $370^{\circ}C$. $V=const=0,2$ Тл	барабан			Размер скана: 35x35 мкм Средний перепад высот: 0,9 мкм Наибольшая высота: 1,5 мкм Средний размер частиц: 6 мкм
без предварительной обработки. $370^{\circ}C$. $V=0$	внешняя			Размер скана: 35x35 мкм Средний перепад высот: 1,1 мкм Наибольшая высота: 1,8 мкм Средний размер частиц: 4,3 мкм Средний размер больших частиц: 6 мкм
предварительная обработка $t=10$ часов $200^{\circ}C$. $370^{\circ}C$. $V=const=0,2$ Тл	внешняя			Размер скана: 35x35 мкм Средний перепад высот: 1,4-1,5 мкм Наибольшая высота: 1,8 мкм Средний размер больших частиц: 11 мкм

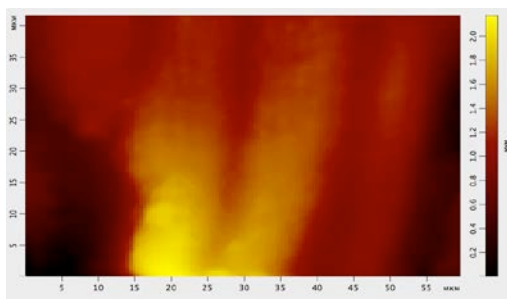
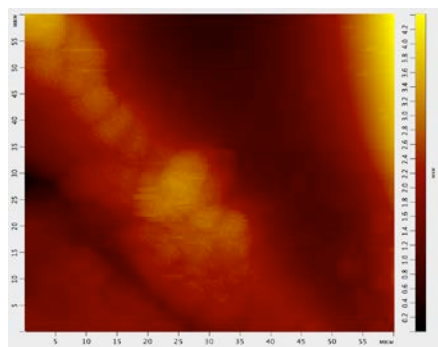
Опыт 5: травление образцов $Fe_{67}Co_{10}Cr_3V_{15}Si_5$ в $CuSO_4$ в течение 1 минуты

Проделили те же действия, что и в опыте 4, но результаты получили другие

Обработка	Сторона	Сканы(2D)	Сканы(3D)	Описание
без предварительной обработки. $370^{\circ}C$. $V=const$ 0,2 Тл	внешняя			Размер скана: 35x35 мкм Средний перепад высот: всего поровну, 1 и 3 мкм Наибольшая высота: 3 мкм Средний размер частиц: 4,2 мкм
без предварительной обработки. $370^{\circ}C$. $V=0$	внешняя			Размер скана: 35x35 мкм Средний перепад высот: 0,8 мкм Наибольшая высота: 1,3 мкм Средний размер частиц: 2,9 мкм Средний размер больших частиц: 6 мкм
предварительная обработка $t=10$ часов $200^{\circ}C$. $370^{\circ}C$. $V=const=0,2$ Тл	барабан			Размер скана: 35x35 мкм Средний перепад высот: 0,8 мкм Наибольшая высота: 1,2 мкм Средний размер частиц: 4,6 мкм Средний размер больших частиц: 7 мкм

Самый интересный результат, который нам удалось обнаружить, это наличие на ряде сканов волнообразных структур, если кристаллизация проходила в магнитном поле.

Рисунк 6. Образец без предварительной обработки $370^{\circ}C$. $V = const = 0.2$ Тл



слева: образец, протравленный в растворе медного купороса в течение 20сек. Размеры скана: 55 *55 мкм.

Перепад высот: 4,2мкм;

справа: тот же образец промытый водой, чтобы удалить осадок. Размер: 55 *35мкм. Перепад высот: 2мкм

Мы видим распределение кристаллических и аморфных областей в глубине. После снятия части поверхности и повторного сканирования, картина чередования полос повторяется, перепад высот 2мкм. Причем эти полосы имеют выделенное направление. Следующий образец выдержали в течение 10 сек. и после высыхания поставили на сканирование. Возникли так же области с сильным перепадом высот 2мкм. Образец медленно разрушается, а структура кристаллических зерен становится более очевидной.

Заклучение

- Удалось увидеть, что аморфные области разрушаются первыми. Связь железа в кристаллитах и в аморфном состоянии различаются во много раз, поэтому рельеф более ярко выражен, появились большие углубления и явно очерченные области кристалличности.
- В глубине материала различие между разными сторонами при синтезе становятся несущественными
- Изменение в кристаллических областях напрямую влияют на механические, электрические и магнитные свойства, поэтому, кроме того, что мы больше узнали о составе разных областей, это еще и способ изменения их свойств.

Магнитное поле, которое остается постоянным при нагреве и охлаждении образцов сильно влияет на возникающие на поверхности образца кристаллические формы.

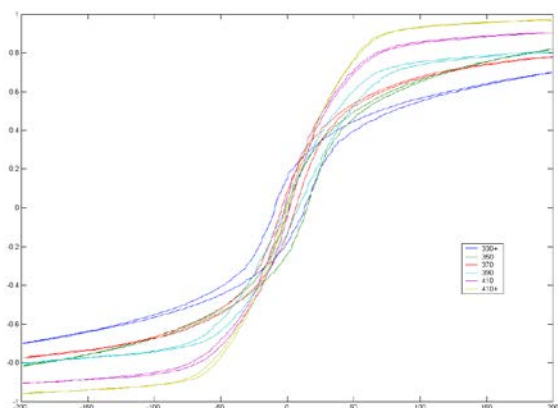


Рисунок последний. Петли гистерезиса в исследуемых лентах составом $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{10}\text{Cr}_3\text{V}_{15}\text{Si}_5$ при различных обработках.

Другая интересная и важная характеристика этих лент, это их ферромагнетизм. Мы измерили петли гистерезиса для всех образцов, которые представлены на последнем рисунке.

Магнитные свойства остаются хорошо проявленными, петля гистерезиса очень узкая, то есть материал остается магнитомягким ферромагнетиком. При этом важно, что изменять намагниченность становится очень легко в силу малых размеров, как самого образца, так и магнитных доменов в нем. Выявить магнитные домены и узнать как именно связаны они со структурным упорядочением задача, которую мы планируем решить в будущем.

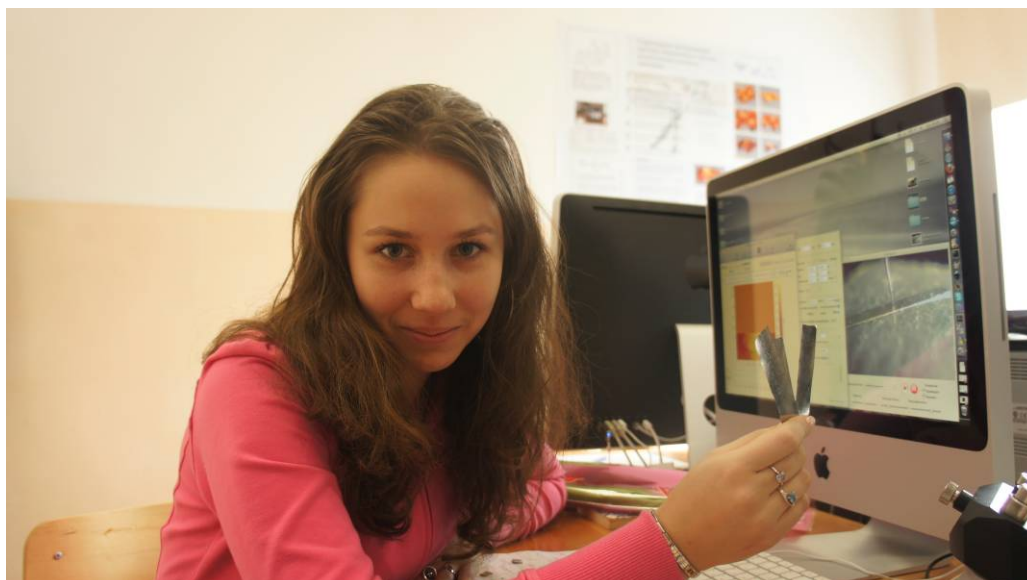
Сканы образцов, полученных при кристаллизации в магнитном поле, позволили выявить несколько необычных особенностей возникающих структур и сформулировать гипотезу - магнитная доменная структура и области кристалличности в аморфных металлических лентах, подвергнутых термообработке, связаны. Факт того, что границы магнитных доменов проходят в местах дефектов кристаллических структур хорошо известен, это означает, что наиболее выгодная конфигурация доменов в реальном кристалле подстраивается под жесткую кристаллическую структуру. Мы же предполагаем существование противоположного явления: подстройка кристаллической структуры под магнитные домены. В наших образцах кристаллическая структура зарождается в магнитном поле и в перестраивающихся магнитных доменах. Таким образом, целью дальнейшего исследования является поиск достоверных фактов, свидетельствующих о существовании необычной частичной кристаллизации аморфных металлических лент составом $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{10}\text{Cr}_3\text{V}_{15}\text{Si}_5$ в магнитном поле и подтверждение новой гипотезы.

Литература:

1. М. Аксёнова, И. Леенсон. Химия. 2007 г.
2. И. В. Золотухин. Аморфные металлические материалы// Соросовский образовательный журнал № 4, 1997 г. Стр 76-78
3. В.Д. Бучельников. Физика магнитных доменов// Соросовский образовательный журнал №12, 1997 г. Стр 92-98
4. Н.К. Душутин, Ю.В. Ясюкевич. Гальваномагнитные эффекты и их приложения в науке и технологиях. 2010 г.
5. А. И. Китайгородский. Порядок и беспорядок в мире атомов
6. Г.Б. Сергеев. Нанохимия. 2007 г.

О себе:

Меня зовут Малютина Мария. Я учусь в МБОУ лицее №2 уже третий год. Два года назад в нашем лицее «зародились» нанотехнологии. Поначалу это были просто лекции немного подробнее о том, что мы уже знали из основного курса физики, затем появился отдельный кабинет, оборудованный двумя микроскопами и прилегающими к ним ПК. Я не могла не заинтересоваться этим и вот представляю вам уже вторую нашу работу. Изучение особенностей роста кристаллов медного купороса, которым я занималась в прошлом году, дало мне базу не только в плане понимания процессов кристаллизации, но также и помогло научиться стойко выдерживать процесс сканирования 30 образцов (а ведь предварительно надо и подготовить эти самые образцы), научиться вникать в, казалось бы, сложные на первый взгляд вещи за не столь длинный срок. Аморфные ленты, сочетающие в себе и области кристалличности, и области аморфа, добавили новых знаний, которые были получены не столько из научной литературы, сколько из наглядного визуализирования сканов образцов. Это очень интересно - делать свои маленькие открытия, а потом подтверждать их теорией.



Я и непосредственно Образцы



Помощник и друг СЗМ NANOEDUCATOR