

## AMORPHOUS METALLIC MATERIALS

I. V. ZOLOTUKHIN

*The paper presents a short review of the structure, physical properties of amorphous metallic materials and methods of their preparation. The possibilities of using of the amorphous metallic alloys as the antidiffusion barriers, the material for magnetic heads and the different types of transducers and sensors are considered.*

**В статье представлены сведения о методах получения, структуре и свойствах аморфных металлических материалов. Рассмотрено использование аморфных металлических материалов в качестве барьеров против диффузии, сердечников магнитных головок, различного рода преобразователей и датчиков.**

## АМОРФНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

И. В. ЗОЛОТУХИН

Воронежский технический университет

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы XX столетия внимание физиков и материаловедов привлечено к таким конденсированным средам, для которых характерно неупорядоченное расположение атомов в пространстве. Всеобщий интерес к неупорядоченному состоянию английский физик Дж. Займан выразил следующим образом [1]: “Неупорядоченные фазы конденсированных сред — сталь и стекло, земля и вода, пусть и без остальных стихий, огня и воздуха, — встречаются несравненно чаще и в практическом отношении никак не менее важны, чем идеализированные монокристаллы, которыми не столь давно только и занималась физика твердого тела”.

Среди твердых конденсированных сред особого внимания заслуживают так называемые металлические стекла — аморфные металлические сплавы с неупорядоченным расположением атомов в пространстве. До недавнего времени понятие “металл” связывалось с понятием “кристалл”, атомы которого расположены в пространстве строго упорядоченно. Однако в начале 60-х годов в научном мире распространилось сообщение о том, что получены металлические сплавы, не имеющие кристаллической структуры. Металлы и сплавы с беспорядочным расположением атомов стали называть аморфными металлическими стеклами, отдавая должное той аналогии, которая существует между неупорядоченной структурой металлического сплава и неорганическим стеклом.

Открытие аморфных металлов внесло большой вклад в науку о металлах, существенно изменив наши представления о них. Оказалось, что аморфные металлы разительно отличаются по своим свойствам от металлических кристаллов, для которых характерно упорядоченное расположение атомов.

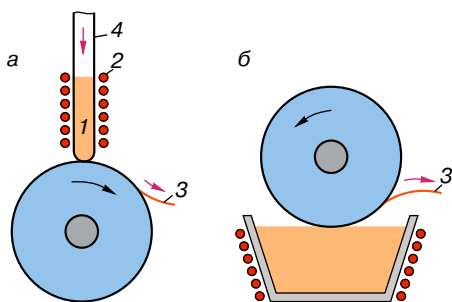
Формирование аморфной структуры металлов и сплавов приводит к фундаментальным изменениям магнитных, электрических, механических, сверхпроводящих и других свойств. Некоторые из них оказались очень интересными как для науки, так и для практики. Ценность других свойств полностью еще не раскрыта. Давайте начнем познавать удивительный мир веществ, в основе которого лежит свобода расположения атомов в пространстве.

## МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

### Закалка из жидкого состояния

Хорошо известно, что атомы расплавленного металла не имеют фиксированного положения в пространстве. Поэтому давно возникла идея “заморозить” (путем очень быстрого охлаждения) беспорядочное расположение атомов, характерное для жидкости. Долгое время структуру жидкого металла не удавалось воспроизвести в твердом состоянии. Проблема заключалась в том, что в процессе охлаждения атомы успевали перестроиться, образуя кристалл (или много кристалликов). Тридцать пять лет тому назад ученые выяснили, что при охлаждении металлического расплава процесс кристаллизации можно предотвратить, если охладить его со скоростью  $10^6$ – $10^8$  К/с. При этом кристаллизации не происходит, так как за столь короткое время атомы не успевают переместиться на расстояние, которое позволило бы им сформировать кристаллическую решетку.

В начале 60-х годов было показано, что можно получить аморфную структуру сплава, охлаждая жидкий расплав на холодной металлической подложке. Наиболее часто на практике используются два метода: в первом жидкий металл наносят на внешнюю цилиндрическую поверхность вращающегося диска (колеса), во втором расплав извлекается вращающимся диском. На рис. 1 представлены схемы устройств, реализующих указанные методы. Обод металлического диска или цилиндра изготавливается из материала, обладающего хорошей теплопроводностью (медь, бронза, латунь). Струя расплавленного металла вытекает под небольшим давлением (0,2 атм) через инжекционное сопло, которое сделано из плавленого кварца или окиси алюминия. Струя попадает на поверхность быстро вращающегося колеса и затвердевает в виде непрерывной ленты шириной от 1 до 20 мм и толщиной 20–40 мкм. Во втором методе заостренный обод

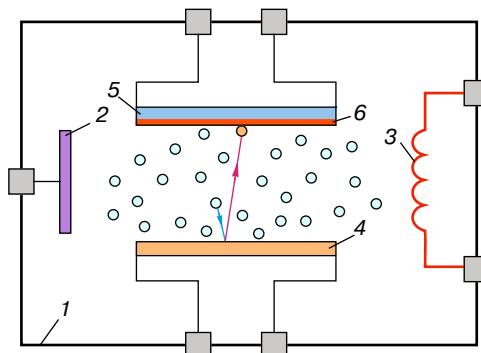


**Рис. 1.** Схемы устройств для получения аморфных сплавов закалкой из жидкого состояния: а – нанесение расплава на вращающийся металлический диск или цилиндр; б – извлечение расплава вращающимся диском; 1 – расплав, 2 – нагревательное устройство (индукционная печь), 3 – лента аморфного сплава, 4 – кварцевая трубка

диска захватывает расплав, который затем затвердевает и самопроизвольно отделяется в виде коротких проволочек. Частота вращения диска или цилиндра должна быть такой, чтобы обеспечить линейную скорость обода не менее 50 м/с.

### Ионно-плазменное распыление

Другой способ получения металлических стекол – высокоскоростное ионно-плазменное распыление металлов и сплавов [2]. Наибольшее распространение получило устройство, основанное на четырехэлектродной схеме распыления (рис. 2). Вся система находится в вакуумной камере, содержащей газ аргон под давлением 0,5 Па. Нагревая электрическим током вольфрамовую спираль 3, “добывают” электроны, которые перемещаются в сторону анода 2 под действием потенциала, создаваемого источником высокого напряжения (порядка 3 кВ). По пути электроны сталкиваются с атомами аргона и ионизируют их. Ионы аргона образуют плазму. После того как установился непрерывный процесс создания ионов, то есть “зажглась” плазма, к мишени 4 прикладывается отрицательный потенциал, чтобы вытянуть положительно заряженные ионы инертного газа из плазмы и направить их на мишень. Ионы аргона, имея достаточно большую энергию, сталкиваются с поверхностными атомами мишени и выбивают их. Этот процесс называется распылением. Распыляемые атомы покидают мишень и осаждаются на подложку 5. Процесс ведут таким образом, чтобы атомы, покидающие мишень, имели небольшую кинетическую энергию. Попадая на подложку, они не отскакивают, как упругие мячики, а сразу же прилипают к ее поверхности, то есть замораживаются. Этот процесс осаждения атомов на холодной подложке эквивалентен охлаждению с очень высокой скоростью. Расчеты показывают, что скорость охлаждения достигает значений  $10^{10}$  К/с. Аморфные металлические сплавы получаются в виде напыленного слоя 6 толщиной от 1 до 1000 мкм.



**Рис. 2.** Схема установки для четырехэлектродного распыления: 1 – вакуумная камера, 2 – анод, 3 – катод, 4 – мишень, 5 – подложка, 6 – аморфный материал

### СТРУКТУРА АМОРФНЫХ СПЛАВОВ

Сразу же после получения аморфных металлических сплавов (АМС) возникли вопросы, связанные с их атомной структурой. Изменился ли структурный хаос атомов, свойственный жидкому состоянию, при быстром охлаждении? Если изменился, то каким стал новый структурный беспорядок? К сожалению, ответы на эти вопросы непростые. Трудности усугубляются тем, что до настоящего времени нет прямых экспериментальных методов, которые могли бы дать однозначный ответ о структуре аморфных сплавов. Тем не менее с помощью рентгеновской, нейтронной, электронной дифракции было показано, что в АМС имеется более или менее четко определяемый на расстоянии двух-трех соседних атомов так называемый ближний порядок [3]. Чтобы разобраться в сущности этого понятия, воспользуемся модельными представлениями, которые служат для иллюстрации пространственного расположения атомов в кристаллических решетках. В таких моделях атомы считаются шариками. Структура кристалла образуется в результате многократного повторения в трех направлениях единичной элементарной ячейки. Элементарная ячейка представляет собой группу атомов, взаимное расположение которых однозначно определено. На рис. 3, а представлена модель структуры кристалла, элементарной ячейкой которой служит группа из восьми атомов, расположенных в вершинах куба. Перемещая элементарную ячейку вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений, можно построить весь объемный кристалл. Расположение атомов в виде бесконечных рядов, уходящих вдаль, называют дальним порядком.

Вернемся к определению ближнего порядка. Считается, что в аморфном металлическом сплаве элементарная ячейка, характерная для кристалли-

ческого состояния, также сохраняется. Однако при стыковке элементарных ячеек в пространстве порядок их нарушается, и стройность рядов атомов, характерная для дальнего порядка, отсутствует. В этом легко убедиться, внимательно посмотрев на модель, представленную на рис. 3, б. Эта структура получена с помощью компьютерного моделирования. Видны элементарные ячейки, состоящие из восьми атомов, характерные для ближнего порядка. При этом дальний порядок, очевидно, отсутствует.

Ближний порядок, лежащий в основе структуры аморфных сплавов, является метастабильной системой. При нагреве до температуры кристаллизации  $T_x$  он перестраивается в обычную кристаллическую структуру. В среднем для большинства аморфных сплавов  $T_x$  находится в пределах 650–1000 К. К счастью, при комнатной температуре аморфные сплавы могут сохранять структуру и свойства в течение  $10^4$ – $10^5$  лет.

Особенности структуры АМС сказались и на многих физических свойствах. Так, несмотря на то что плотность аморфных сплавов на 1–2% ниже плотности кристаллических аналогов, прочность их выше в 5–10 раз. Более высокая прочность связана с тем, что в АМС отсутствуют такие дефекты, как дислокации и границы зерен, свойственные кристаллическому состоянию. Даже вакансии (пустые места, образуемые при удалении атомов из узлов кристаллической решетки) в аморфных сплавах имеют другую форму и размеры. Они больше похожи на пустоты чечевицеобразной формы. Их называют вакансионноподобными дефектами. Эти пустоты имеют вид узких щелей, и в них не может разместиться атом. Наличие таких дефектов сильно затрудняет диффузию (проникновение атомов) через аморфные металлические слои.

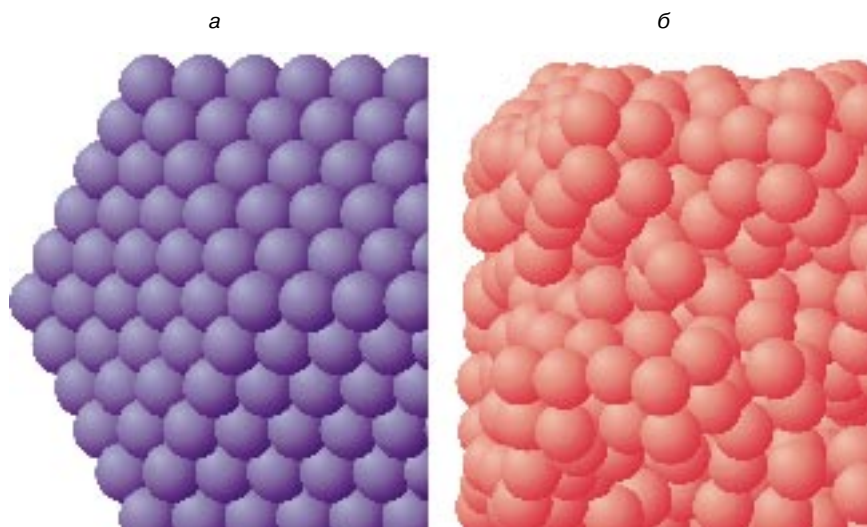


Рис. 3. Компьютерные модели структуры дальнего (а) и ближнего (б) порядка

Беспорядок расположения атомов в виде ближнего порядка оказывает сильное влияние на электропроводность металлических стекол. Их удельное электрическое сопротивление в 3–5 раз выше, чем у кристаллических аналогов. Это связано с тем, что при движении электронов через нерегулярную структуру АМС они испытывают гораздо больше столкновений с ионами, чем в кристаллической решетке.

## АМОРФНЫЕ ФЕРРОМАГНЕТИКИ

В настоящее время почти все сферы технического применения АМС основываются на уникальном сочетании магнитных и механических свойств, которое делает аморфные металлы одним из ключевых элементов современных информационных технологий. К сожалению, магнитные свойства вещества не являются тем предметом, о котором легко рассказать популярно, поэтому сначала нам придется хотя бы поверхностно затронуть удивительный природный феномен, получивший название “ферромагнетизм” (от лат. ferrum — железо).

При комнатной температуре ферромагнетизмом обладают три чистых металла: железо (Fe), никель (Ni) и кобальт (Co). Каждый из атомов этих элементов обладает магнитным моментом, то есть может рассматриваться как очень маленькая магнитная стрелка или постоянный магнит. Естественно, магнитный момент каждого атома мал, мал настолько, что для удобного его описания применяется специальная единица — магнетон Бора. Магнетон Бора  $\mu_B$  является самой маленькой единицей (квантом) магнетизма, и по современным представлениям никакая физическая система не может иметь отличный от нуля магнитный момент, меньший  $\mu_B$ . Величина магнетона Бора определяется по формуле

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} \quad (1)$$

и является комбинацией фундаментальных физических констант:  $e$ ,  $m$  — заряд и масса электрона,  $\hbar$  — постоянная Планка и  $c$  — скорость света.

Возникновение ферромагнетизма связано с проявлением так называемого обменного взаимодействия, которое получает объяснение в рамках квантовой теории. Для нас важен результат этого процесса, который сводится к следующему: существует определенная критическая температура  $T_C$  (температура Кюри), ниже которой весь объем ферромагнетика разбивается на области, получившие название доменов, внутри которых магнитные моменты атомов параллельны друг другу. Температура Кюри зависит от сорта атомов и структурного состояния вещества и является одной из важнейших характеристик ферромагнетика.

Величина магнитного поля, возникшего в веществе вследствие упорядочения ориентации атомных магнитных моментов, называется намагниченнос-

тью. В материалах, не обладающих ферромагнетизмом, намагниченность возникает под влиянием внешнего магнитного поля, ориентирующего магнитные моменты атомов. 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. Схема расположения доменов в ферромагнитном материале представлена на рис. 4.

Изменение намагниченности в зависимости от внешнего поля принято изображать графически. При этом по оси абсцисс откладывается внешнее магнитное поле  $H$ , прикладываемое к ферромагнетiku, а по оси ординат — намагниченность  $M$ . Типичная кривая намагниченности представлена на рис. 5. 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

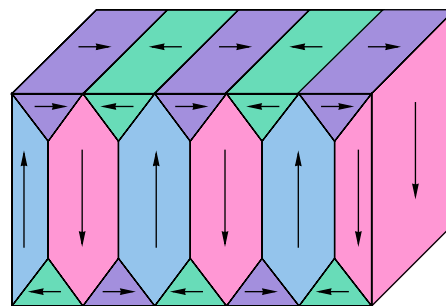


Рис. 4. Доменная структура ферромагнетика

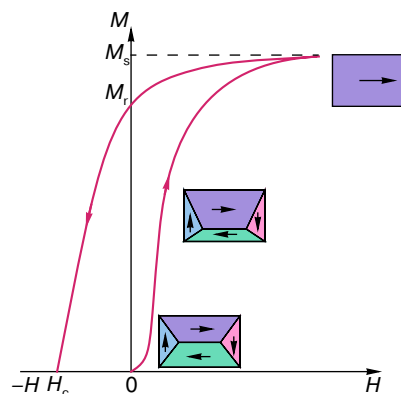


Рис. 5. Схематическое изображение процесса намагничивания и соответствующие изменения в доменной структуре ферромагнитного материала

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).

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 и обозначается  $H_c$ . Название не очень удачное, никакой силы нет, есть только магнитное поле. Поэтому в настоящее время термин “коэрцитивная сила” вытесняется термином “коэрцитивное поле”.

Коэрцитивное поле является очень важной характеристикой ферромагнитного материала, величина которой определяет, является ли материал магнитомягким ( $H_c < 100$  А/м) или магнитожестким ( $H_c > 100$  А/м). Магнитомягкие материалы применяются для изготовления сердечников трансформаторов и электромагнитов, статоров электромоторов, магнитных головок записи и воспроизведения. Магнитожесткие материалы используются главным образом для изготовления постоянных магнитов.

Еще одной важнейшей характеристикой ферромагнитных материалов (главным образом магнитомягких) является начальная магнитная проницаемость

$$\mu_i = \frac{M}{H}, \quad (2)$$

где  $H$  берется на восходящем участке кривой намагничивания равным  $H_c$  по абсолютной величине. Для магнитомягких материалов коэрцитивное поле всегда мало, поэтому  $\mu_i$  измеряется на начальном участке кривой намагничивания. Типичные значения  $\mu_i$  при малых (менее 1 МГц) частотах перемагничивания лежат в интервале  $10^4$ – $10^5$ . С ростом частоты изменения внешнего поля начальная магнитная проницаемость кристаллических ферромагнетиков уменьшается до  $10^2$ – $10^3$ .

Долгое время существовало мнение, что ферромагнетизм присущ только упорядоченным кристаллическим структурам. А.И. Губанов в 1960 году первым предсказал существование ферромагнетизма в аморфных металлических сплавах. Следует подчеркнуть, что ферромагнетизм аморфных сплавов обусловлен наличием в них одного, двух или всех трех ферромагнитных элементов: железа, никеля и

кобальта. Двойные ферромагнитные сплавы можно разделить на следующие группы: сплавы ферромагнитных элементов с переходными металлами: Fe–Au, Co–Zr, Ni–Pt и т.д.; сплавы ферромагнитных элементов с неметаллами: Fe–C, Co–B, Ni–P и т.д.; сплавы ферромагнитных элементов с одним из редкоземельных металлов: Fe–Tb, Co–Sm, Ni–Nd и т.д. Кроме двойных разработано большое количество трех-, четырех- и многокомпонентных аморфных ферромагнитных сплавов.

Какие полезные магнитные свойства улучшаются в результате образования аморфной структуры? Известно, что в обычных ферромагнетиках всегда имеется магнитная анизотропия<sup>1</sup>, 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.

Завершая описание магнитных свойств аморфных ферромагнетиков, мы приходим к выводу, что присущие им магнитные свойства возникают благодаря неупорядоченному расположению атомов. Некоторые из этих свойств являются уникальными и не могут быть получены в кристаллических сплавах.

## ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ

### Использование аморфных сплавов в качестве диффузионных барьеров

Стремление к миниатюризации электронных устройств привело к тому, что линейные размеры токоведущих дорожек, контактных площадок и других элементов современных интегральных схем не превышают 0,5–1 мкм. При субмикронных размерах

<sup>1</sup> Магнитная анизотропия — свойство намагничиваться неодинаково по разным направлениям.

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.

Около десяти лет тому назад было показано, что наилучшими барьерными свойствами обладают аморфные металлические сплавы [4]. Диффузия через аморфные слои сильно затруднена вследствие нерегулярности атомной структуры. Особенно хорошими барьерными свойствами обладают аморфные сплавы тугоплавких металлов, например Re—Ta, Re—Nb.

#### **Использование аморфных сплавов для изготовления магнитных головок и датчиков**

Как известно, для записи и хранения информации используются ферромагнитные материалы. В результате исследований, направленных на увеличение информационной плотности, уже получены материалы, плотность записи на которых достигает  $10^8$  бит/см<sup>2</sup>. При этом размер области, хранящей один бит, не превышает 1 мкм<sup>2</sup>. 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  $M_s$ . 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  $M_s = 1,2\text{--}1,5$  Тл, любых мыслимых 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.

Аморфные слои, полученные с помощью ионно-плазменного напыления, можно использовать для создания высокочувствительных датчиков, сенсорных устройств и малогабаритных трансформаторов. Новые сенсорные устройства можно использовать в технологических процессах производства автомобилей, промышленных роботов, в промышленных измерителях различного рода свойств (датчики размеров, скручивающих моментов, силы удара, скорости газовых потоков, объема вытекающей

жидкости и т.д.). Сенсорные устройства, изготовленные на основе аморфных сплавов, могут работать в самых сложных условиях благодаря высоким характеристикам упругости, изотропности, электромагнитных и других свойств.

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Почему возник интерес к АМС? Прежде всего потому, что металлические сплавы с ближним порядком расположения атомов и по сей день являются очень интересными объектами физики конденсированных сред. В последние годы получены важные результаты при изучении механических, электрических и магнитных свойств аморфных металлических материалов. Однако полное завершение исследований по аморфным структурам еще впереди. Требуется своего однозначного решения вопроса о структуре ближнего порядка в соответствии с реальной действительностью. А ведь на очереди аморфные структуры, в которых отсутствует даже ближний порядок.

К сожалению, мало изучен ферромагнетизм аморфных систем при низких температурах. Первые шаги в этом направлении показали, что имеется возможность создания на основе АМС принципиально новой запоминающей среды со сверхвысокой информационной плотностью (сплавы со свойствами спинового стекла). Следует также сказать, что ученых и инженеров ждет интересная и захватывающая работа в области аморфных металлических материалов.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир, 1982. 592 с.
2. Золотухин И.В., Бармин Ю.В. Стабильность и процессы релаксации в металлических стеклах. М.: Металлургия, 1991. 158 с.
3. Золотухин И.В. Физические свойства аморфных металлических материалов. М.: Металлургия, 1986. 176 с.
4. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е. // Успехи физ. наук. 1990. Т. 160, № 9. С. 75.

\* \* \*

Иван Васильевич Золотухин, доктор технических наук, профессор Воронежского технического университета. Область научных интересов — физика неупорядоченных конденсированных сред. Основные исследования связаны с решением физико-химических проблем создания новых аморфных металлических материалов с необычными физическими свойствами. Автор двух монографий и более 230 статей. В последние годы научные усилия направлены на разработку методов получения и изучения физических свойств нанокристаллических сплавов, фрактальных структур и фуллеренов.