

05

Долговременная колебательная релаксация локальных атомных концентраций в аморфных магнетиках

© С.К. Годовиков

Научно-исследовательский институт ядерной физики
им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Поступило в Редакцию 9 июня 2004 г.

В Fe-содержащих металлических стеклах впервые выявлен процесс локальной миграции атомов, имеющий долговременный (несколько лет) и колебательный характер.

Аморфные металлические стекла представляют собой хорошую модель хаоса, в атомной системе которого по современным представлениям [1] в силу тех или иных причин может возникнуть самопроизвольный пространственно-временной порядок. Ранее такие явления не наблюдались в этих объектах, что и послужило поводом для проведения настоящего исследования. Были использованы ферромагнитно-упорядоченный аморфный сплав состава $\text{Fe}_{74}\text{Si}_{13}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$, широко применяемый в электротехнике, и наиболее целесообразный здесь исследовательский метод мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe . Первоначальное возмущение ионной системы сплава моделировалось с помощью резкого изменения постоянного электрического поля E , приложенного к образцу, что довольно часто имеет место в реальных технических устройствах.

Образец в виде ленты толщиной $2 \cdot 10^{-2}$ mm был изготовлен методом спиннингования из расплава. Из кусочков этой ленты составлялся мессбауэровский поглотитель в виде диска $\varnothing 25$ mm, наклеенного на майларовую фольгу. Электрическое воздействие на образец осуществлялось в узком зазоре (0.4 mm) конденсатора, к которому прикладывалось напряжение в 25 kV. Поглотитель, заключенный в тефлоновые прокладки, не подвергался электрическому пробую, но испытывал однократное изменение поля $dE/dt \sim 10^8 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ при замыкании пластин конденсатора. Цель подобного электрического удара — вызвать

мгновенные смещения ионов из положения равновесия. Эксперимент заключался в мониторинге состояния образца в течение длительного периода времени. Время получения каждого спектра — 2–5 h, $T = 293$ K.

Характерные мессбауэровские спектры представлены на рис. 1, *a* — исходное состояние образца и рис. 1, *b* — состояние после электрического воздействия. Все прочие спектры, полученные в течение ~ 2 лет, вписываются в эти две типичные формы. Временные периодические изменения действительно наблюдаются, и сводятся они к смене указанных форм. Изменения касаются в основном краев спектра, особенно его левой стороны, которая деформируется от совершенно плоской (*a*) до пикообразной (*b*), и наоборот.

Для того чтобы понять физическую сущность происходящих изменений, была проведена математическая обработка спектров в рамках двух различных моделей. Обработка по модели непрерывного распределения сверхтонких магнитных полей H позволила найти функцию плотности этого распределения $p(H)$. На фоне широкого симметричного распределения были выявлены пики в областях ~ 100 , 200 и 250 kOe (килоэрстед), что свидетельствует о явлениях концентрационной неоднородности и ближнего порядка в данном аморфном сплаве. Для проведения точного количественного анализа решено было, отталкиваясь от распределения $p(H)$, перейти к обработке по дискретной модели 3 зеемановских секстетов с произвольно широкими (0.6–0.9 mm/s) лоренцевскими линиями. Варьировались параметры сверхтонких полей — H_1 , H_2 , H_3 , изомерных сдвигов, квадрупольных расщеплений, а также A_1 , A_2 , A_3 — относительных весов секстетов (в %). Все параметры, кроме A_1 и A_2 , довольно устойчивы во времени. Параметры A_1 и A_2 , наоборот, колеблются в антифазе, с большой разностной амплитудой (до 22%) и с переменной периодичностью от 8 до 16 дней (рис. 2). Точки сближения и расхождения этих кривых соответствуют спектрам типа рис. 1, *a* и *b*. Эти колебания могут быть названы нерегулярными или даже стохастическими, но сам факт наличия двухпараметрического колебательного процесса не вызывает сомнения.

Оказалось также, что колебания не затухают и по прошествии 1 года, хотя их размах (амплитуда) становится несколько меньше, чем на рис. 2. Повторный электрический удар интенсифицировал (по амплитуде) процесс колебаний, которые самоподдерживались в течение еще 1 года.

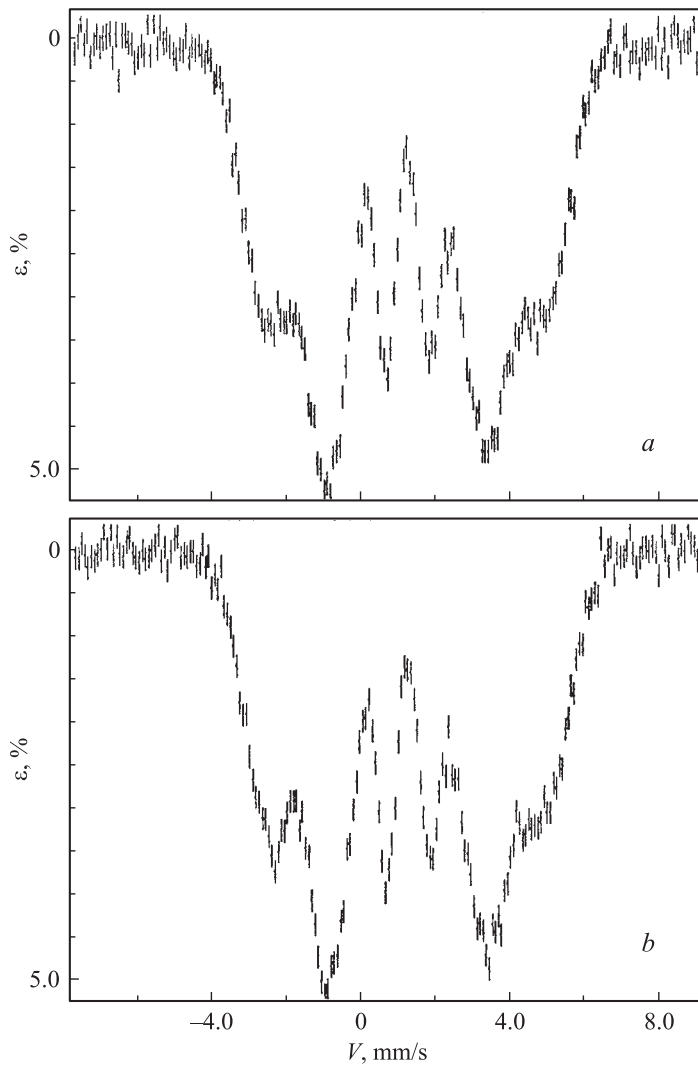


Рис. 1. Мессбауэровские спектры аморфного сплава $\text{Fe}_{74}\text{Si}_{13}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$: *a* — исходное состояние, *b* — после импульсного электрического воздействия. По оси ординат — величина эффекта ϵ в %, по оси абсцисс — скорость движения источника V в mm/s.

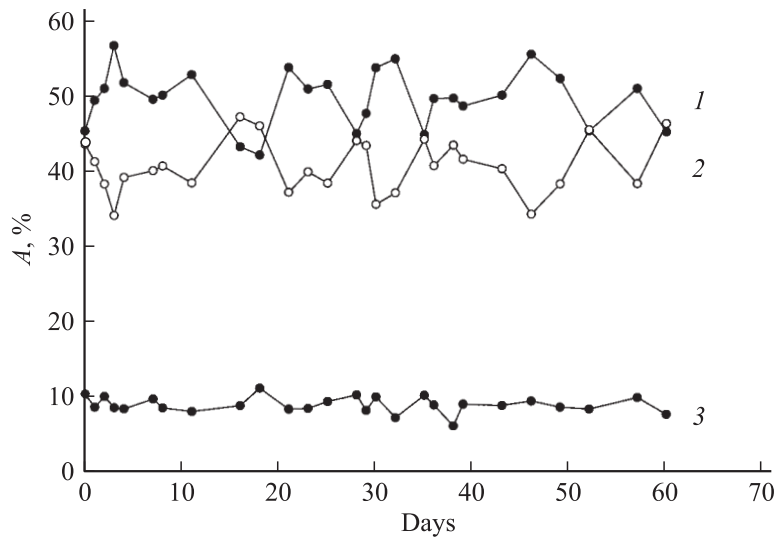


Рис. 2. Временная зависимость параметров A — относительного веса секстетов, составляющих спектр, для образца, подвергнутого электрическому воздействию: 1 — A_1 , 2 — A_2 , 3 — A_3 . Ошибки — в пределах размера кружка.

Аморфные сплавы данного состава достаточно хорошо изучены разными методами, в том числе и методом мессбауэровской спектроскопии [2,3]. Известно, например, что параметр H здесь определяется только содержанием Fe и слабо зависит от сорта металлоида Si или В. Проведена также идентификация локальных составов по значениям H . А именно, с полем $H = 240-250$ kOe соотносится состав $Fe_3(Si, B, Nb, Cu)$, с полем $H = 200$ kOe — состав $Fe_{68}(Si, B, Nb, Cu)_{32}$, полю $H_3 \approx 100$ kOe отвечает малое содержание Fe в ~ 30 at.%. Выявленные в настоящей работе три области ближнего порядка, которые можно обозначить как I, II, III, именно этим концентрациям Fe и соответствуют. Область III обладает высокой структурной устойчивостью, а области I совместно с II, наоборот, чрезвычайно неустойчивы и подвижны. Размеры областей — десятки Å .

Для понимания физической сущности наблюдаемых процессов необходимо прежде всего разделить магнитные и атомные явления. Устойчивость параметров H_1 , H_2 , H_3 свидетельствует о том, что

временные изменения в локальной магнитной структуре областей I и II, которая является коллинеарной ферромагнитной, незначительны. Следовательно, динамику областей можно связать только с миграцией атомов, изменяющей в ту или иную сторону их состав. Рассмотрение ряда ионных радиусов [4] при учете масс атомов из состава образца приводит к естественному предположению, что наиболее подвержены этой миграции небольшие и легкие ионы В. Известно [5], что в аморфных сплавах имеется достаточное количество вакансионных мест и диффузия В происходит не по междоузлиям, а так же, как в кристаллическом α -Fe — по вакансиям.

Наблюдаемая четкая антифазность изменения параметров A_1 и A_2 позволяет предложить следующую модель колебательного процесса. В исходном состоянии содержание областей I и II примерно равно и составляет 45%. Электрический удар вызывает мгновенное смещение ионов и перераспределение давлений в атомных позициях. Из части областей II начинается отток ионов В вплоть до того момента, когда концентрация немагнитных компонент в них не будет идентична составу области I. Это означает относительное увеличение количества областей I и соответственное уменьшение количества областей II. Из рис. 2 можно оценить, что этот процесс охватывает через 3 дня примерно 1/4 всех областей II. Ионы В ни в область I, ни в область III не поступают, а образуют, по-видимому, сегрегации друг с другом и с другими немагнитными ионами, которые „невидимы“ для эффекта Мессбауэра. Возникшая сильная концентрационная неоднородность неустойчива, и постепенно развивается обратный процесс „втекания“ ионов В в области II, который заканчивается на ~ 15 -й день (рис. 2). Эта модель, в принципе, может быть инвертирована и на область I, которая будет тогда первоначально наполняться избыточными ионами В.

Наблюдаемая структурная релаксация не заканчивается на одном витке колебаний, поскольку ее источник — упругая и магнитоупругая энергия, введенная в сплав в момент его затвердевания из расплава и при электрическом ударе, еще чрезвычайно далек от истощения. В результате возникает долговременный колебательный процесс параметра локальной атомной концентрации, остановить который может только полное упорядочение образца, т.е. его кристаллизация. Любое внешнее воздействие, вызывающее смещение ионов, работает в сторону интенсификации процесса колебаний. Аналогичные явления наблюдались ранее [6] в кристалле $TbFe_2$ с немагнитными примесями, где были выявлены колебания локальной магнитной структуры.

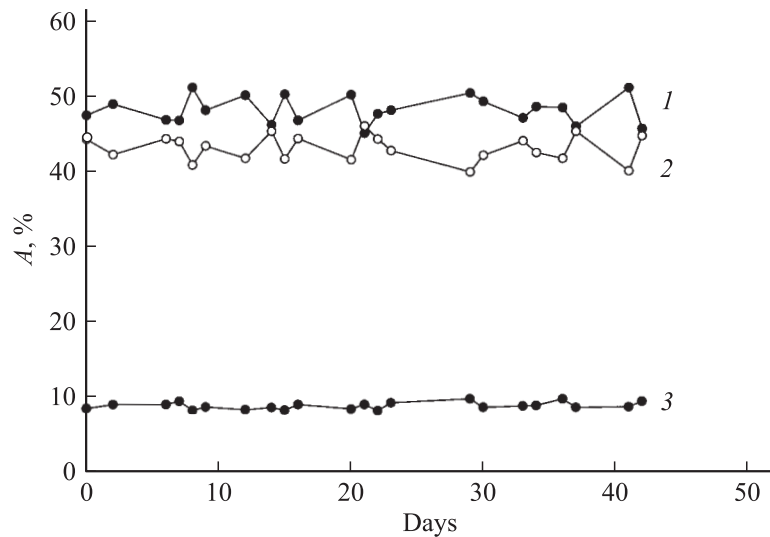


Рис. 3. Временная зависимость параметров: 1 — A_1 , 2 — A_2 , 3 — A_3 для образца, не подвергавшегося электрическому воздействию. Ошибки — в пределах размера кружка.

Для окончательного прояснения природы наблюдаемого явления на заключительном этапе работы решено было провести исследование образца, вообще не подвергавшегося электрическому удару, по вышеописанной методике. Результаты за период более 40 дней по параметрам A_1 , A_2 , A_3 приведены на рис. 3. Оказалось, что антифазные изменения A_1 и A_2 наблюдаются и здесь, но амплитуда их более чем в 2 раза меньше, чем на рис. 2. Этот достаточно неожиданный результат свидетельствует о том, что процесс долговременной колебательной релаксации присущ аморфному сплаву изначально, а электрический удар по системе ионов лишь усиливает, интенсифицирует его.

Таким образом, проведенное исследование показало, что в аморфных металлических сплавах при $T = 293$ К может происходить структурная релаксация, имеющая характер долговременного колебательного процесса параметра локальной атомной концентрации, амплитуду которого можно усилить ударным воздействием электрического поля.

Автор благодарен Е.В. Ворониной за содействие в обработке данных.

Список литературы

- [1] Пригожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса. Новый диалог человека с природой. М.: Изд-во УРСС, 2003. 310 с.
- [2] Макаров В.А., Арцишевский М.А., Балдохин Ю.В. и др. // ФММ. 1991. № 9. С. 139–149.
- [3] Taniwaki M., Maeda M. // Mater. Science and Engineering. 1988. V. 99. P. 47–51.
- [4] Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия. М.: Наука, 1975. 335 с.
- [5] Металлические стекла / Под ред. Г. Гюнтеродта и Г. Бека. М.: Мир, 1983. 376 с.
- [6] Годовиков С.К. // Изв. РАН. Сер. Физ. 2003. Т. 67. № 7. С. 1000–1006.