

Локальная атомная и магнитная структура аморфных сплавов $\text{Fe}_{70}\text{Al}_5\text{B}_{25}$

© В.С. Покатилов, В.В. Покатилов, Т.Г. Дмитриева

Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (Технический университет), Москва, Россия

E-mail: pokatilov@mirea.ru

(Поступила в Редакцию 19 марта 2010 г.)

Исследован ближний порядок вокруг атомов бора, алюминия и железа в аморфных сплавах $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$ и $\text{Fe}_{70}\text{Al}_5\text{B}_{25}$ методом ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{11}B и ^{27}Al при 4.2 К, а также методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe при 87 и 295 К. Измерен средний магнитный момент атомов железа $\mu(\text{Fe})$ в этих сплавах методом вибрационного магнитометра. Обнаружено, что замещение атомов железа атомами алюминия не возмущает $\mu(\text{Fe})$ в сплаве $\text{Fe}_{70}\text{Al}_5\text{B}_{25}$, приводит к появлению дополнительного вклада со стороны низких частот в спектре ЯМР на ядрах ^{11}B и сдвигу максимумов распределений сверхтонких полей на ядрах ^{57}Fe . В аморфном сплаве $\text{Fe}_{70}\text{Al}_5\text{B}_{25}$ атомы алюминия замещают атомы железа в ближайших сферах атомов бора и железа. Этот сплав состоит из нанокластеров, в которых атомы бора и железа имеют ближний порядок типа тетрагональной фазы Fe_3B .

1. Введение

Локальная атомная и магнитная структура аморфных сплавов $\text{Fe}-\text{B}$ изучена достаточно полно (см., например, [1–7]). Определены ближний порядок и локальная магнитная структура в этих сплавах. Было установлено, что в области составов $\text{Fe}-23-25 \text{ at.}\% \text{ B}$ аморфные сплавы состоят преимущественно из кластеров с ближними порядками типа тетрагональной (τ) фазы Fe_3B [1–3,6,7]. Исследования аморфного сплава $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$ методом малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов [8] показали, что сплав состоит из кластеров типа $\tau\text{-Fe}_3\text{B}$ с размером 0.8 nm. В работе [9] были проведены электронографические исследования аморфного сплава $\text{Fe}_{74}\text{B}_{26}$ и было показано, что в сплаве содержатся нанокристаллы размером $\leq 1 \text{ nm}$. Таким образом, данные ЯМР, нейтронографии и электронной микроскопии показывают, что кластерная (нанокристаллическая) модель наилучшим образом может описать локальную атомную и магнитную структуру аморфных сплавов $\text{Fe}-\text{B}$. В рамках кластерной (нанокристаллической) модели мы исходим из того, что рентгеноаморфный сплав состоит из кластеров или нанокристалликов размером $\leq 1 \text{ nm}$, аналогичных по кристаллической структуре стабильным или метастабильным кристаллическим фазам, близким по составу к исследуемому аморфному сплаву. Аморфные сплавы на основе $\text{Fe}-\text{B}$, применяемые в технике, содержат, как правило, дополнительно s -, p -, d -атомы. Влияние таких атомов на локальную атомную и магнитную структуру рассматриваемых сплавов практически не изучалось. В настоящей работе исследовалось влияние замещения атомов железа атомами алюминия на ближний порядок в аморфном сплаве $\text{Fe}_{70}\text{Al}_5\text{B}_{25}$.

2. Образцы и методы исследований

Аморфные сплавы $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$ и $\text{Fe}_{70}\text{Al}_5\text{B}_{25}$, были приготовлены методом сверхбыстрой закалки расплава (ме-

тодом спинингования). Аморфное состояние образцов сплавов подтверждено рентгенографическим методом. Проведены химический и рентгеноспектральный анализы полученных образцов. Содержание бора, железа и алюминия определялось с точностью не хуже 0.2 at.%.

Измерения средних магнитных моментов аморфных сплавов $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$ и $\text{Fe}_{70}\text{Al}_5\text{B}_{25}$ проводились методом вибрационного магнитометра при 77 К и комнатной температуре в магнитных полях до 10 kOe.

Исследования локальной структуры аморфных сплавов $\text{Fe}-\text{B}$ проводились с помощью импульсного спектрометра ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{11}B и ^{27}Al в области частот 25–90 MHz при температуре 4.2 К. Частотная зависимость амплитуды эха корректировалась на квадрат частоты. Измерения эффекта Мессбауэра на ядрах ^{57}Fe при 87 К и комнатной температуре были выполнены с помощью спектрометра MS1104 em (разработка НИИ физики ЮФУ, Ростов-на-Дону). Обработка спектров проводилась по программам DISTRI-M (многоядерное восстановление распределения параметров сверхтонкого взаимодействия) [10].

3. Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены измеренные значения удельной намагниченности насыщения σ_0 , средних магнитных моментов μ_{av} и средних магнитных моментов на атом железа. Эти данные показывают, что замещение 5 at.% железа алюминием слегка уменьшает удельную намагниченность и не изменяет магнитный момент атомов железа. Эт свидетельствует о том, что примесные атомы алюминия не возмущают магнитные моменты атомов железа и входят в сплав как магнитные дырки.

На рис. 1 приведены спектры ЯМР на ядрах ^{11}B и ^{27}Al в аморфных сплавах $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$ и $\text{Fe}_{70}\text{Al}_5\text{B}_{25}$. Спектры измерялись при таких условиях, чтобы исключить влияние распределения коэффициентов усиления (локальных по-

Таблица 1. Зависимость намагниченности насыщения σ_0 , среднего магнитного момента μ_{av} и среднего магнитного момента на атом железа $\mu(\text{Fe})$ в аморфных сплавах $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$ и $\text{Fe}_{70}\text{Al}_5\text{B}_{25}$ от температуры

Состав	$T = 293 \text{ K}$			$T = 77 \text{ K}$		
	σ_0 (± 1.5), emu/g	μ_{av} (± 0.04), μ_B	$\mu(\text{Fe})$ (± 0.04), μ_B	σ_0 (± 1.5), emu/g	μ_{av} (± 0.04), μ_B	$\mu(\text{Fe})$ (± 0.04), μ_B
$\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$	173.6	1.40	1.84	187.2	1.51	2.01
$\text{Fe}_{70}\text{Al}_5\text{B}_{25}$	170.0	1.31	1.81	182.7	1.41	2.01

лей анизотропии) на распределения амплитуд эха в спектрах ЯМР. Спектр ЯМР на ядрах ^{11}B сплава $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$ симметричный, и его максимум лежит при 34.4 МГц. Сверхтонкое поле (СТП) на ядре ^{11}B $H(\text{B}) = 25.3 \text{ kOe}$ [1,4,6]. Замещение железа 5 at.% алюминия приводит к дополнительному уширению спектра в области низких частот для ядер ^{11}B и появлению нового спектра от ядер ^{27}Al в области частот 42–85 МГц. Заметим, что максимумы спектров для ядер ^{11}B в этих сплавах почти совпадают и находятся при 34.4–34.6 МГц. Максимум спектра ЯМР на ядрах ^{27}Al лежит при 58.8 МГц (СТП на ядре ^{27}Al равно $H(\text{Al}) = 30.0 \text{ kOe}$). СТП на ядрах ^{11}B , ^{27}Al и ^{57}Fe имеют отрицательный знак. В настоящей работе будем рассматривать абсолютные значения СТП на этих трех ядрах. Ширина спектра ЯМР на ядрах ^{27}Al составляет $\Delta f = 21 \text{ MHz}$. Атомы алюминия — немагнитные атомы и не возмущают магнитные моменты атомов железа. Появление атомов алюминия в первой координационной сфере (1КС) некоторых атомов бора вместо атомов железа определяет дополнительный вклад в спектр ЯМР ^{11}B со стороны низких частот, показанный на рис. 1.

СТП на ядрах ^{11}B и ^{27}Al как немагнитных атомов определяется Ферми-контактным взаимодействием [11], причем это поле пропорционально электронной спиновой плотности на ядре рассматриваемого атома (бора или алюминия), обусловленной поляризацией электро-

нов проводимости магнитными атомами Fe в ближайших КС атомов бора или алюминия. СТП H на ядре немагнитного атома записывается в виде

$$H = a \sum_i N_i \mu_i(\text{Fe}), \quad (1)$$

где a — константа сверхтонкой связи для ядер бора или алюминия, N_i — число атомов железа, а $\mu_i(\text{Fe})$ — магнитный момент атомов железа в КС i . Из этой формулы видна связь между СТП на ядре ^{11}B или ^{27}Al , числом атомов железа и их магнитными моментами в ближайших КС бора или алюминия. Основной вклад в СТП дают магнитные атомы 1КС (см., например, [6,7]).

Будем рассматривать локальные состояния атомов бора, алюминия и железа в исследуемых аморфных сплавах в рамках кластерной (нанокристаллической) модели. Константа связи $a(\text{B})$ для ядер ^{11}B в метастабильном соединении $\tau\text{-Fe}_3\text{B}$ и аморфном сплаве $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$ была рассмотрена в [1,4,6]. Вблизи состава $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$ аморфные сплавы состоят из микрообластей (кластеров) с ближним порядком вокруг атомов бора, аналогичным ближнему порядку атомов бора и железа в фазе $\tau\text{-Fe}_3\text{B}$ [1,2,6,7]. Фаза $\tau\text{-Fe}_3\text{B}$ содержит одно кристаллографическое состояние атома бора и три различных равновероятных кристаллографических состояния атомов железа Fe(1), Fe(2) и Fe(3) [12]. Для этой фазы СТП на ядре ^{11}B $H(\text{B}) = 25.3 \text{ kOe}$ [1,3,6,7] и в 1КС атома бора содержится девять атомов железа [12], причем в каждом из указанных состояний находятся различные числа атомов, а именно 4Fe(1) с магнитным моментом $\mu[\text{Fe}(1)] = 1.7\mu_B$, 3Fe(2) с $\mu[\text{Fe}(2)] = 2.0\mu_B$ и 2Fe(3) с $\mu[\text{Fe}(3)] = 2.1\mu_B$ [2,3,5–7]. Средний магнитный момент атомов железа в 1КС атома бора равен $\mu(\text{Fe}) = 1.87\mu_B$ [1,5]. Константа $a(\text{B})$ для ядер ^{11}B в τ -фазе и аморфном сплаве $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$ $a(\text{B}) = 1.48 \text{ kOe}/(\mu_B \cdot \text{atom Fe})$ [6]. В кластерной (нанокристаллической) модели аморфный сплав $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$ состоит из кластеров, в которых атом бора содержит девять атомов железа в ближайшей координационной сфере, и эти девять атомов железа вокруг атома бора образуют тетрадекаэдр [4–7].

На рис. 1 показан дополнительный вклад со стороны низких частот в спектр ЯМР на ядрах ^{11}B , обусловленный замещением части атомов железа атомами алюминия в ближайшей сфере некоторых атомов бора. Этот

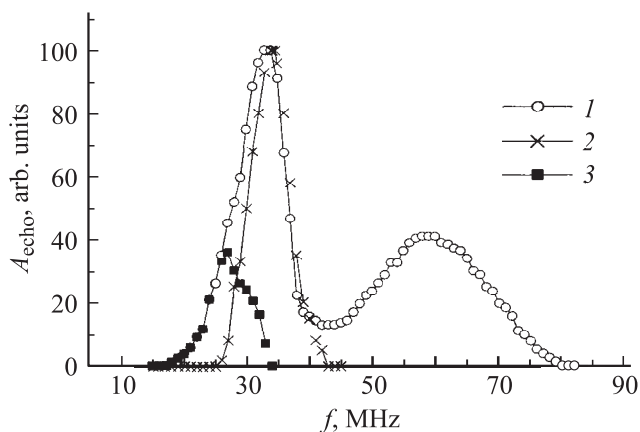


Рис. 1. Спектр ЯМР на ядрах ^{11}B (область частот 15–42 МГц) и ^{27}Al (область частот 42–85 МГц) при 4.2 К. 1 — $\text{Fe}_{70}\text{Al}_5\text{B}_{25}$, 2 — $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$, 3 — разность между спектрами 1 и 2.

Таблица 2. Средние значения сверхтонких полей H_{av} , изомерных δ_{av} и квадрупольных ε_{av} сдвигов, а также угла между направлением намагниченности и нормалью к плоскости ленты в сплавах Fe₇₅B₂₅ и Fe₇₀Al₅B₂₅ при 293 и 87 К

Состав	T, K	H_{av} (± 0.8), kOe	δ_{av} (± 0.004), mm/s	ε_{av} (± 0.004), mm/s	θ (± 2), deg
Fe ₇₅ B ₂₅	293	240.1 (0.9)	0.088 (0.002)	-0.0045 (0.002)	54
Fe ₇₀ Al ₅ B ₂₅		221.5 (0.9)	0.109 (0.002)	-0.005 (0.002)	63
Fe ₇₅ B ₂₅	87	260.3 (1.4)	0.210 (0.003)	-0.005 (0.002)	55
Fe ₇₀ Al ₅ B ₂₅		240.8 (0.9)	0.233 (0.002)	-0.005 (0.002)	65

дополнительный вклад определялся как разность между спектрами ¹¹B в сплавах Fe₇₀Al₅B₂₅ и Fe₇₅B₂₅ в области частот 15–35 МГц. Используя формулу (1), оценим количество атомов железа и алюминия в 1КС атомов бора в аморфном сплаве Fe₇₀Al₅B₂₅, обуславливающих дополнительный резонансный спектр ЯМР. Средняя резонансная частота на ядрах ¹¹B, соответствующая центру тяжести этой части спектра, $f_{av} = 27.2$ МГц, т.е. СТП $H = 20$ кОе. Так как магнитный момент атомов железа не возмущается при появлении атомов алюминия в его ближайшей сфере, получаем, что среднее число атомов железа в 1КС некоторой части атомов бора в сплаве (резонансная частота которых приходится на 27.2 МГц) будет равно 7.2 Fe, а атомов алюминия — 1.8 Al.

В работе [13] методом ЯМР на ядрах ²⁷Al исследован быстро закаленный из расплава кристаллический сплав Fe₉₅Al₅. ЯМР спектр на ядрах ²⁷Al в этом сплаве лежит в области частот 54–65 МГц с максимумом при $f = 60.5$ МГц и имеет ширину 4 МГц. Как показано в работе [13], спектр обусловлен атомами алюминия, содержащими в своей 1КС восемь атомов железа, и атомами алюминия, частично расположенными в третьей сфере. Как следует из наших данных, резонансные частоты ядер ²⁷Al в аморфном сплаве Fe₇₀Al₅B₂₅ и быстро закаленном кристаллическом сплаве Fe₉₅Al₅ почти совпадают, но ширина спектров ЯМР на ядрах ²⁷Al Δf в аморфном сплаве более чем в 5 раз превышает Δf в быстро закаленном кристаллическом сплаве Fe₉₅Al₅. Это обусловлено тем, что атомы алюминия замещают атомы железа в трех равновероятных неэквивалентных кристаллографических состояниях железа в кластерах с ближним порядком типа фазы τ -Fe₃B. Таким образом, атомы алюминия в аморфном сплаве Fe₇₀Al₅B₂₅ содержат в ближайшей сфере комбинации атомов 10Fe + 4B, 10Fe + 3B и 10Fe + 2B [12]. Аналогичная ситуация наблюдалась в аморфных сплавах Fe₇₀V₅B₂₅ [4,14]. В этих работах было обнаружено, что атомы ванадия замещают атомы железа в трех локальных состояниях в кластерах типа фазы τ -Fe₃B.

Мессбауэровские спектры аморфных сплавов Fe₇₅B₂₅ и Fe₇₀Al₅B₂₅, измеренные при 87 К, представлены на рис. 2, *a* и *d*. Спектры очень широкие с ярко выраженной

магнитной текстурой (с повышенной интенсивностью второй и пятой линий) и указывают на широкое распределение СТП на ядрах ⁵⁷Fe. На рис. 2, *b* и *c* приводятся восстановленные из мессбауэровских спектров распределения СТП $P(H)$, а на рис. 2, *c* и *f* — восстановленные распределения изомерных сдвигов $P(\delta)$ в тех же сплавах. На рис. 3 приведены распределения $P(H)$, $P(\delta)$ и $P(\varepsilon)$ на ядрах ⁵⁷Fe в аморфных сплавах Fe₇₅B₂₅ (1) и Fe₇₀Al₅B₂₅ (2) при комнатной температуре. В табл. 2 представлены средние значения для сверхтонких полей H_{av} , изомерных δ_{av} и квадрупольных ε_{av} -сдвигов в этих сплавах при 293 и 87 К. Как следует из приведенных данных, замещение 5 at.% железа алюминием в аморфных сплавах Fe₇₅B₂₅ приводит к уменьшению среднего СТП H_{av} на 19.5 кОе при 87 К и на 18.6 кОе при комнатной температуре, увеличению среднего изомерного сдвига δ_{av} на 0.023 mm/s при 87 К и 0.021 mm/s при комнатной температуре и не изменяет значения квадрупольных сдвигов ε_{av} . Уменьшение среднего сверхтонкого поля на ядрах ⁵⁷Fe обусловлено появлением алюминия в 1КС железа. Атомы алюминия не имеют магнитного момента и, следовательно, уменьшают средний магнитный момент 1КС атомов железа. Во внешней оболочке атомы железа содержат 4s²-, а алюминий — 3s²3p¹-электроны. Увеличение изомерного сдвига, вероятно, обусловлено тем, что при замещении железа алюминием в сплав добавляется 1p-электрон.

На рис. 2, *b* и *e* приведены модельные разложения (по гауссианам) распределения СТП на три подспектра, соответствующие трем парциальным состояниям атомов железа в аморфных сплавах Fe₇₅B₂₅ и Fe₇₀Al₅B₂₅. Это разложение проведено исходя из того, что вблизи состава Fe₇₅B₂₅ аморфные сплавы состоят из кластеров с ближним порядком типа фазы τ -Fe₃B [6,7]. СТП для трех состояний атомов железа в аморфных сплавах Fe₇₅B₂₅ и Fe₇₀Al₅B₂₅ при 87 К приведены в табл. 3. В аморфном сплаве Fe₇₅B₂₅ СТП совпадают с данными в работах [1,7]. Как видно из табл. 3, замещение 5 at.% железа алюминием приводит к уменьшению СТП на ядрах ⁵⁷Fe на 20.0, 17.7 и 23.1 кОе для состояний Fe(1), Fe(2) Fe(3) соответственно. Необходимо также отметить, что площади парциальных (модельных) состояний атомов

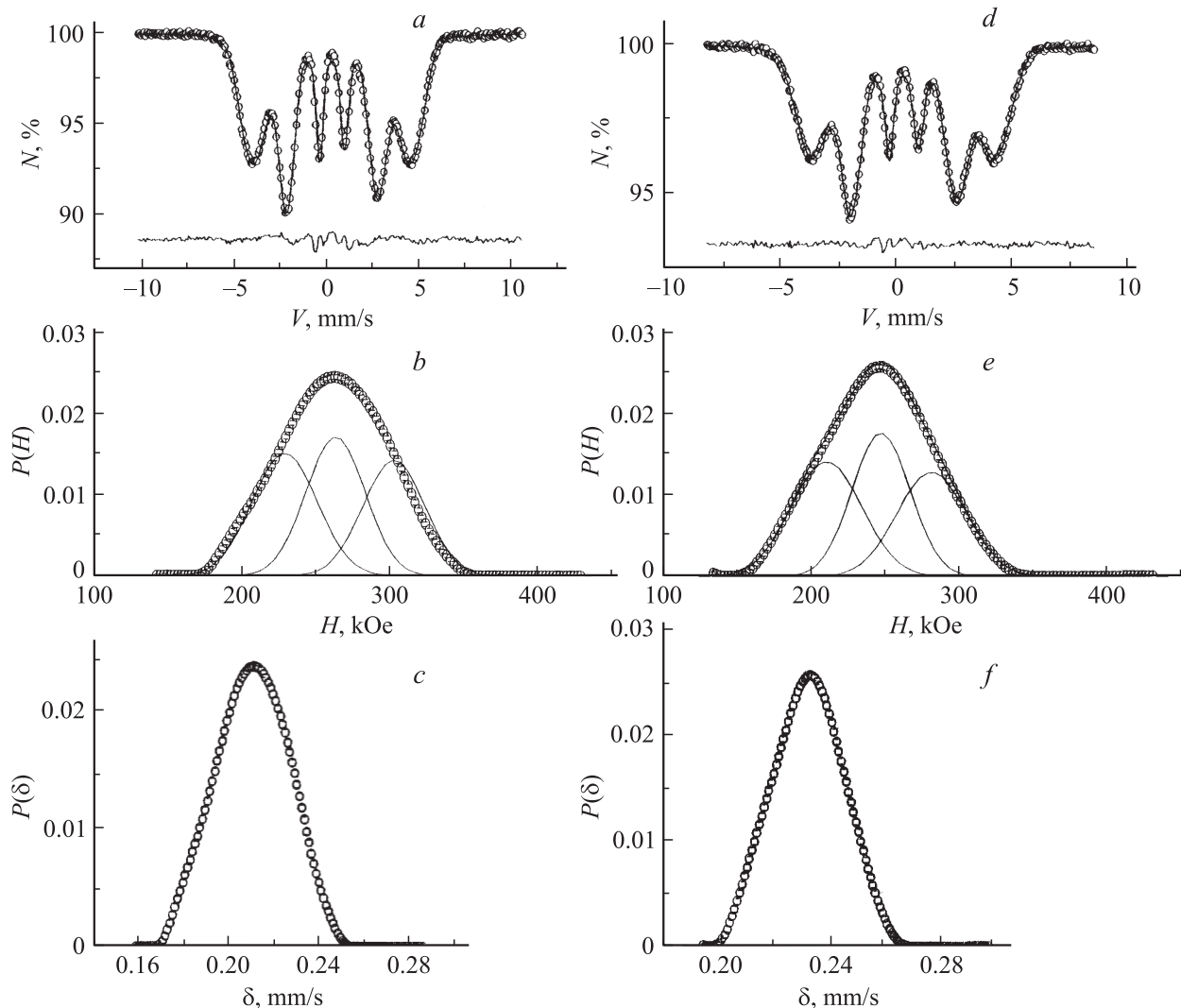


Рис. 2. Мессбауэровские спектры при 87 К (*a, d*), восстановленные распределения сверхтонких полей $P(H)$ (*b, e*) и распределения изомерных сдвигов $P(\delta)$ (*c, f*) для аморфных сплавов $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$ (*a-c*) и $\text{Fe}_{70}\text{Al}_5\text{B}_{25}$ (*d-f*). Тонкие сплошные линии на частях *a* и *d* — разность между экспериментальным и модельным спектрами.

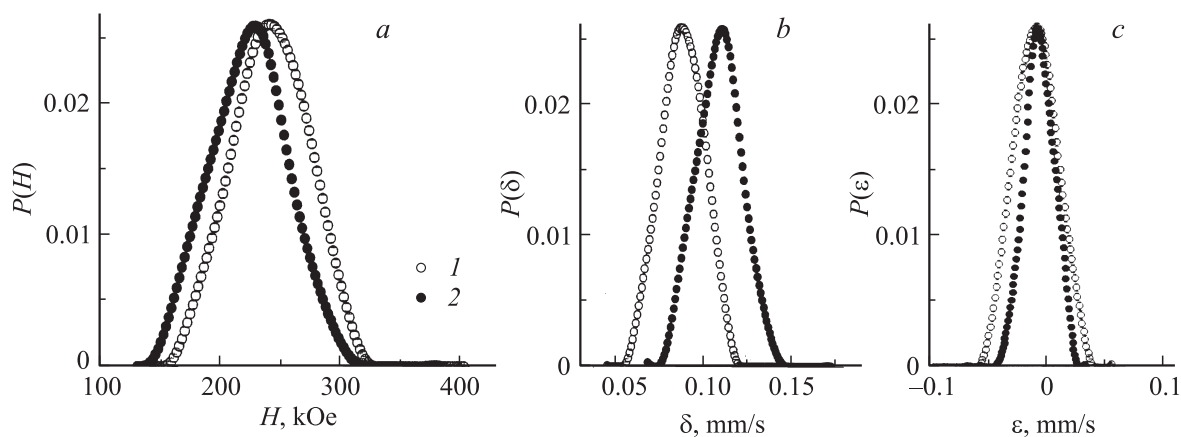


Рис. 3. Распределения сверхтонких полей $P(H)$ (*a*), изомерных $P(\delta)$ (*b*) и квадрупольных $P(\epsilon)$ (*c*) сдвигов аморфных сплавов $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$ (1) и $\text{Fe}_{70}\text{Al}_5\text{B}_{25}$ (2) при комнатной температуре.

Таблица 3. Значения сверхтонких полей H для локальных состояний атомов железа в аморфных сплавах Fe₇₅B₂₅ и Fe₇₀Al₅B₂₅ и их относительная доля S , полученные из модельной расшифровки мессбауэровских спектров, измеренных при температуре 87 К

Состав	Состояние	$H(\pm 1.0)$, кОе	$S(\pm 3)$,%
Fe ₇₅ B ₂₅	1	229.3	34
	2	263.9	35
	3	303.4	31
Fe ₇₀ Al ₅ B ₂₅	1	209.3	34
	2	246.2	35
	3	280.3	31

железа в аморфном сплаве Fe₇₀Al₅B₂₅ также равны друг другу в пределах ошибки. Эти данные показывают, что атомы алюминия равномерно замещают атомы железа во всех трех локальных состояниях железа.

Из мессбауэровских спектров на рис. 2, *a* и *d* видно, что вторая и пятая линии имеют увеличенную интенсивность. Это означает, что образцы аморфных сплавов Fe₇₅B₂₅ и Fe₇₀Al₅B₂₅ имеют ярко выраженную магнитную текстуру. Угол θ определяется из соотношения $A_{2,5}/A_{1,6} = 4 \sin^2 \theta / (3(1 + \cos^2 \theta))$ ($A_{2,5}$ — интенсивности второй и пятой линий, $A_{1,6}$ — интенсивности первой и шестой линий, а θ — угол между направлением γ -квантов и направлением намагниченности в ленте). В табл. 2 приводятся значения углов θ , рассчитанные по этой формуле. Как видно из таблицы, замещение 5 at.% железа алюминием слегка уменьшает угол между плоскостью ленты и направлением намагниченности. Природа магнитной текстуры в основном определяется технологией получения аморфных сплавов — методом спиннингования, сверхбыстрой закалки расплава на быстро вращающемся стальном диске. Однако уменьшение угла между вектором намагниченности и направлением плоскости ленты означает, что при замещении железа алюминием перпендикулярная плоскости пленки составляющая намагниченности уменьшается.

4. Заключение

Исследован ближний порядок вокруг атомов бора, алюминия и железа в аморфных сплавах Fe₇₅B₂₅ и Fe₇₀Al₅B₂₅ методом ядерного магнитного резонанса на ядрах ¹¹B и ²⁷Al при 4.2 К, а также методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах ⁵⁷Fe при 87 и 295 К. Обнаружено, что замещение атомов железа атомами алюминия: 1) не возмущает средний магнитный момент на атоме железа $\mu(\text{Fe})$ в сплаве Fe₇₀Al₅B₂₅; 2) приводит к появлению дополнительного вклада со стороны низких частот в спектре ЯМР на ядрах ¹¹B и сдвигу максимумов распределений сверхтонких полей на ядрах ⁵⁷Fe. Обнаружено, что в аморфном сплаве Fe₇₀Al₅B₂₅ атомы алюминия замещают атомы железа в

ближайших сферах атомов бора и железа в кластерах с ближним порядком типа фазы τ -Fe₃B. Показано, что кластерная (нанокристаллическая) модель наилучшим образом описывает локальную атомную и магнитную структуру аморфных сплавов Fe₇₅B₂₅ и Fe₇₀Al₅B₂₅.

Список литературы

- [1] I. Vincze, D.S. Bondreaux, M. Tegze. Phys. Rev. B **19**, 4896 (1979).
- [2] В.С. Покатилов. ДАН СССР **257**, 95 (1981).
- [3] J.C. Ford, J.I. Budnick, W.A. Hines. J. Appl. Phys. **55**, 2286 (1984).
- [4] V. Pokatilov, N. Dyakonova. Hyperfine Interactions **59**, 525 (1990).
- [5] Y.D. Zhang, W.A. Hines, J.I. Budnick, M. Choi, F.H. Sanches, R. Hasegawa. J. Magn. Magn. Mater. **61**, 162 (1986).
- [6] В.С. Покатилов. ФТТ **49**, 12, 2113 (2007).
- [7] В.С. Покатилов. ФТТ **51**, 134 (2009).
- [8] P. Lamparter, S. Steeb, D.M. Kroeger, S. Spooner. Mater. Sci. Eng. **97**, 227 (1988).
- [9] J. Zweck, H. Hoffman. Proc. Fifth Int. Conf. RQM. Elsevier Publ. **1**, 509 (1985).
- [10] В.С. Русаков. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. Алматы (2000). С. 430.
- [11] M.B. Stearns. Phys. Rev. B **4**, 11, 4081 (1971).
- [12] П.И. Крипякевич. Структурные типы интерметаллических соединений. Наука, М. (1977). С. 155.
- [13] Y.D. Zhang, J.I. Budnick, F.H. Sanchez, R. Hasegawa. J. Appl. Phys. **67**, 5870 (1990).
- [14] В.С. Покатилов, В.П. Овчаров. Металлофизика **12**, 1, 113 (1990).