

Исследование аморфных и быстро закаленных кристаллических сплавов Fe–B методом ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{57}Fe

© В.С. Покатилов

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

E-mail: pokatilov@mirea.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 12 мая 2008 г.)

Исследованы аморфные и кристаллические сплавы Fe–B в области составов 5–25 at.% B методом импульсного ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{57}Fe при 4.2 К. Образцы сплавов приготавливались из смеси изотопов ^{57}Fe и ^{10}B методом сверхбыстрой закалки расплава. В микрокристаллических сплавах в области составов Fe–(5–12) at.% B были измерены резонансные частоты для локальных состояний ядер ^{57}Fe , атомы которых находятся в тетрагональной и орторомбической фазах Fe_3B , а также в $\alpha\text{-Fe}$. Обнаружены также резонансные частоты для ядер ^{57}Fe в кристаллитах $\alpha\text{-Fe}$, атомы которых имеют примеси атома бора в качестве атомов замещения в ближайшем окружении. Распределения резонансных частот $P(f)$ в аморфных сплавах Fe–(18–25) at.% B содержат локальные состояния атомов железа, характерные для атомов железа с ближним порядком типа тетрагональной и орторомбической фаз Fe_3B . При уменьшении содержания бора ниже Fe–18 at.% B распределения $P(f)$ смещаются в сторону высоких частот в область, где наблюдаются резонансы ядер ^{57}Fe , атомы которых имеют ближний локальный порядок типа $\alpha\text{-Fe}$. Рассмотрена также локальная магнитная структура аморфных сплавов Fe–B.

PACS: 71.23.Cq, 76.60.dr

1. Введение

Аморфные и микрокристаллические сплавы на основе Fe–B являются основой многих магнитных сплавов. В этой системе сплавов аморфное состояние удается получать в широкой области составов Fe–(12–50) B (содержание компонентов сплавов здесь и далее приводится в атомных процентах) [1]. Широко исследованы магнитные, электрические и другие физические свойства этих материалов [1]. Однако локальная атомная и магнитная структура аморфных металлических сплавов, в том числе и сплавов на основе Fe–B, остается практически малоизученной. Это обстоятельство обусловлено тем, что структурные методы исследований, такие как рентгенография, нейтронография и др., дают усредненные характеристики при изучении аморфной локальной структуры, тогда как имеющиеся данные указывают на существование локальных микрообластей с разными ближними порядками (см., например, [2–12]). Отсутствие достаточной информации о локальной структуре аморфных металлических сплавов переходный металл–металлоид является тормозом в понимании природы многих физических свойств этих сплавов и прогресса в разработке аморфных металлических магнитных сплавов с новыми физическими свойствами. Во многих работах указывается на вероятную связь магнитных свойств с локальной структурой (см., например, [1]). Методы сверхтонких взаимодействий (ядерный магнитный резонанс (ЯМР), ядерный гамма-резонанс (ЯГР)) являются очень эффективными для изучения локальной структуры аморфных сплавов и позволяют разделять локальные состояния ядер разных атомов в

одном сплаве. Аморфные сплавы Fe–B методом ЯМР на ядрах ^{11}B изучались в ряде работ [4,6–12]. Было установлено, что в аморфных сплавах Fe–B, содержащих 25 B, может существовать ближний порядок вокруг атомов бора по типу локального окружения атомов бора в тетрагональной (t) фазе Fe_3B [2–6]. В быстро закаленных сплавах Fe–B могут появляться микрообласти с ближним порядком вокруг атомов бора, аналогичным локальному окружению атомов бора в орторомбической фазе Fe_3B [9–12]. Однако локальная структура во многом остается не выясненной для системы аморфных металлических магнитных сплавов Fe–B (например, типы ближних порядков вокруг атомов бора и железа в широкой области составов, их процентное содержание в сплавах в зависимости от состава). В литературе практически отсутствуют данные о локальной атомной и магнитной структуре атомов железа в аморфных сплавах Fe–B, содержащих меньше 20 B. Аморфные сплавы Fe–B методом ЯМР на ядрах ^{57}Fe почти не исследовались. Цель настоящей работы — исследование локальной атомной и магнитной структуры аморфных и микрокристаллических сплавов в системе $\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x$ ($x = 0.05\text{--}0.25$) методом ЯМР на ядрах ^{57}Fe .

2. Образцы и методы исследования

Аморфные и кристаллические сплавы Fe–(5–25) B были приготовлены методом сверхбыстрой закалки расплава. Сплавы приготавливались в инертной среде и на воздухе. Сигналы ЯМР ядер ^{57}Fe и ^{11}B в аморфных и микрокристаллических сплавах Fe–B лежат в одной об-

ласти частот (28–48 МГц). Для измерения ЯМР только на ядрах ^{57}Fe были приготовлены модельные образцы микрокристаллических сплавов из изотопов ^{57}Fe – ^{10}B , содержащих ^{57}Fe –5.4 ^{10}B , ^{57}Fe –9.0 ^{10}B , ^{57}Fe –11.2 ^{10}B , и аморфных сплавов ^{57}Fe –13.0 ^{10}B , ^{57}Fe –15.0 ^{10}B , ^{57}Fe –18.1 ^{10}B и ^{57}Fe –22.2 ^{10}B . Обогащение изотопами было не менее 95% ^{57}Fe и 95% ^{10}B .

Кристаллическая структура и аморфное состояние сплавов исследовались рентгенографическим методом. В области составов Fe–(5–12)В сплавы были микрокристаллическими и состояли в основном из фазы α -Fe и небольшого количества орторомбической (*o*) и тетрагональной (*t*) фаз Fe_3B , что согласуется с данными работ [13–15]. Относительное содержание фаз *t*- и *o*- Fe_3B в сплавах зависело от технологических условий. Для исследования аморфных сплавов выбирались образцы, не имеющие на рентгенограммах следов кристаллических фаз. Был проведен рентгеноспектральный анализ полученных образцов. Содержание бора и железа определялось с точностью не хуже 0.1 at.%. Спектры ЯМР измерялись на ядрах ^{57}Fe методом спинового эха на спектрометре ЯМР для магнитоупорядоченных веществ в области частот 25–55 МГц при 4.2 К. Использовалась комбинация из двух радиочастотных импульсов равной длительности 2 μs , а амплитуда высокочастотного магнитного поля, действующего на образец, устанавливалась такой величины в каждой точке спектра, чтобы сигнал эха был максимальным.

3. Экспериментальные данные и их обсуждение

Спектры ЯМР на ядрах ^{57}Fe быстро закаленных кристаллических сплавов ^{57}Fe –5.4 ^{10}B , ^{57}Fe –9.0 ^{10}B , ^{57}Fe –11.2 ^{10}B приведены на рис. 1, *a–c*. Спектры ЯМР ^{57}Fe имеют сложную структуру. На рис. 1, *b* дополнительно приводится разложение спектра на отдельные спектры в форме Гаусса. Спектры ЯМР содержат разрешенные линии при 35.8, 39.4, 43.0 и 46.7 МГц, а также несколько неразрешенных линий значительно меньшей интенсивности. С учетом рентгенографических данных этих сплавов и данных ЯМР [8–11] резонансные частоты на ядрах ^{57}Fe для двух линий при 35.8 и 39.4 МГц (сверхтонкие поля (СТП) равны 260.2 и 286.4 кОе соответственно) и при отношении интенсивностей 2:1 обусловлены резонансом ядер ^{57}Fe в метастабильной *o*-фазе Fe_3B , в которой содержатся два кристаллографически неэквивалентных состояния атомов железа. Спектры ЯМР ^{57}Fe (см., например, рис. 1, *b*) содержат также три слабо разрешенные линии меньшей и почти равной интенсивности при 34.2 (248.6 кОе), 38.1 (276.9 кОе) и 41.2 МГц (299.5 кОе). Эти резонансные частоты и СТП соответствуют трем равновероятным и кристаллографически неэквивалентным состояниям железа в *t*- Fe_3B [2,3,10,16]. СТП на ядрах ^{57}Fe имеют

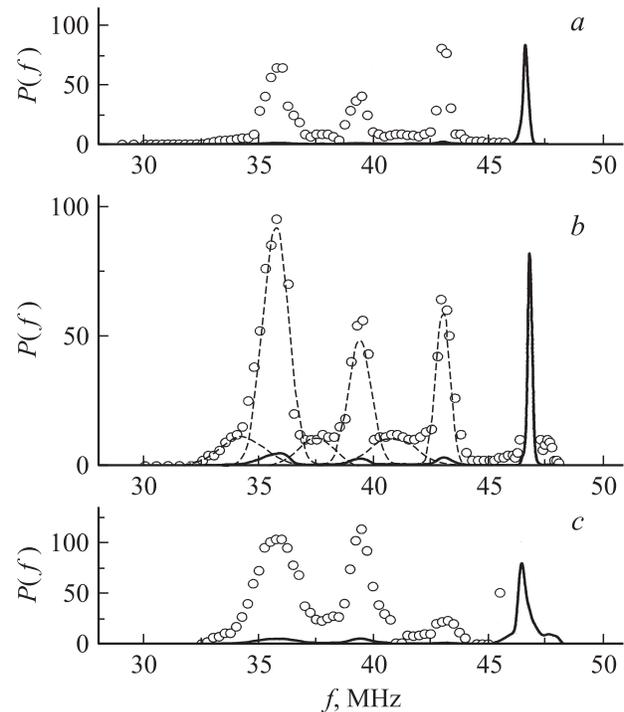


Рис. 1. Спектры ЯМР $P(f)$ на ядрах ^{57}Fe быстро закаленных модельных кристаллических сплавов ^{57}Fe –5.4 ^{10}B (*a*), ^{57}Fe –9.0 ^{10}B (*b*) и ^{57}Fe –11.2 ^{10}B (*c*) при 4.2 К. Сплошные линии — экспериментальные спектры ЯМР, точки — спектры ЯМР в увеличенном масштабе по оси координат, штриховые линии на части *b* — разложение спектра на гауссовские пики.

отрицательный знак, и далее приводятся абсолютные значения СТП.

Линия при 46.7 МГц на рис. 1 обусловлена ядрами ^{57}Fe , атомы которых находятся в α -Fe и имеют в ближайшей координационной сфере восемь атомов железа [17]. Спектры ЯМР быстро закаленных кристаллических ^{57}Fe – ^{10}B сплавов содержат еще одну слабоинтенсивную разрешенную линию при 43.0 МГц (312.6 кОе). Эта линия обусловлена резонансом ядер ^{57}Fe , атомы которых находятся в α -Fe и имеют ближайшими соседями семь атомов железа и один атом бора, являющийся атомом замещения. В подтверждение этого результата можно привести следующие экспериментальные данные:

- 1) исследуемые сплавы содержат *o*-, *t*-фазы Fe_3B и α -Fe, причем ЯМР линии ^{57}Fe в *t*- и *o*-фазах Fe_3B рассмотрены выше и идентифицированы;
- 2) периоды решетки α -Fe в быстро закаленных кристаллических Fe–B сплавах меньше, чем в чистом железе [9,11,18], т.е. атом бора входит в решетку α -Fe как атом замещения;
- 3) резонанс ядер ^{57}Fe , атомы которых принадлежат α -Fe и содержат в ближайшей сфере немагнитные атомы замещения (Al, Si и др.), приходится на частоту ~ 43 МГц [17];
- 4) при исследовании аналогичных Fe–B сплавов методом эффекта Мессбауэра в работах [19] наблюдались линии ^{57}Fe при 312 кОе (43 МГц

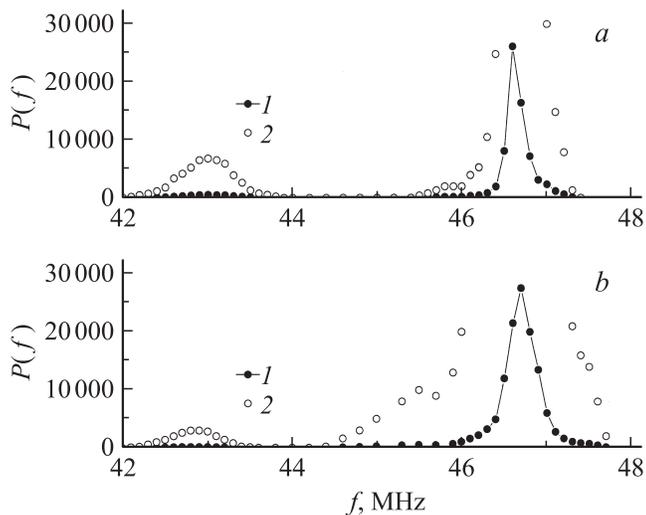


Рис. 2. Спектры ЯМР $P(f)$ на ядрах ^{57}Fe быстро закаленных модельных кристаллических сплавов $^{57}\text{Fe}-5.4\text{ }^{10}\text{B}$ (а) и $^{57}\text{Fe}-11.2\text{ }^{10}\text{B}$ (b) при 4.2 К. 1 — спектр ЯМР, 2 — то же в увеличенном масштабе по оси ординат: а — в 20 раз, б — в 13 раз.

для ЯМР-спектра), и эти линии авторы работы [19] также связывали с атомами железа, в ближайшей координационной сфере которых содержится атом бора.

На рис. 2 приводятся спектры ЯМР на ядрах ^{57}Fe некоторых быстро закаленных кристаллических сплавов Fe–B в области частот 42–48 МГц. Для корректного определения количественного соотношения между состояниями атомов железа, содержащих в первой координационной сфере 8 Fe и 7 Fe + 1 B, спектры ЯМР в данной области частот для быстро закаленных сплавов Fe–B измерялись в условиях эксперимента, отличающихся от тех, которые представлены на рис. 1. Это связано с тем, что оптимальные условия измерения спектров ЯМР для фаз α -Fe, с одной стороны, и для o - и t -фаз, с другой стороны, различаются из-за разных коэффициентов усиления для этих фаз [11,17]. Спектры ЯМР на ядрах ^{57}Fe измерялись при длительности ВЧ-импульсов, равной 20 μs , и низком уровне мощности, и вклады в спектр от ядер ^{57}Fe в фазах o - , t -Fe₃B в этой области частот отсутствуют. Это позволяет измерить спектры с хорошим разрешением и корректным учетом отношения амплитуд эха для двух пиков при 46.7 и 43.0 МГц. Отношение площади пиков резонансов ядер ^{57}Fe при 43.0 (J_1) и 46.7 МГц (J_0) позволяет оценить содержание бора в образцах исследуемых кристаллических быстро закаленных сплавов. Известно, что растворимость бора в α -Fe при 900 °С равна 0.08 B, а при 710 °С — 0.0002 B [20]. При быстрой закалке сплавов Fe–B, содержащих менее 12 B, часть атомов бора остается в твердом растворе α -Fe + B. Полагая, что атомы бора случайно распределяются по узлам решетки α -Fe в быстро закаленных Fe–B-сплавах, оценим количество бора в этих сплавах. В этом случае содержание $c(\text{B})$

примесных атомов бора в α -Fe определяется из формулы

$$\frac{J_1}{J_0} = \frac{8c(\text{B})}{1 - c(\text{B})}, \quad (1)$$

где J_1 — интенсивность линии при 43.0 МГц, а J_0 — интенсивность линии при 46.7 МГц, 8 — число атомов Fe в ближайшей сфере атомов железа в α -Fe. Оказалось, что в кристаллических быстро закаленных Fe–B-сплавах, полученных в настоящей работе, и при технологических условиях, формирующих аморфное состояние в сплавах Fe–(12–13) B, в α -Fe содержится от 0.1 до 0.8 B (составы от Fe–5.4 B до Fe–11.9 B). Необходимо отметить еще раз, что содержание бора и количество кристаллических фаз в рассматриваемых образцах зависят от состава сплава и технологических условий их получения. В [19] при исследовании быстро закаленных сплавов Fe–(5–10) B методом эффекта Мессбауэра было обнаружено, что количество бора в α -Fe составляло 0.8–2.3 at.%. Необходимо также отметить, что отношение амплитуд сигналов ядер ^{57}Fe при 43.0 и 46.7 МГц было очень низким и составляло 1.5–4% в модельных образцах, обогащенных стабильными изотопами ^{57}Fe и ^{10}B до 95 wt.%. Вероятно, высокое содержание изотопа ^{57}Fe (95 wt.%) и отсутствие изотопа ^{11}B позволило определить сигналы ядер ^{57}Fe для атомов железа, содержащих в ближайшей сфере атом бора, при 43 МГц в быстро закаленных кристаллических модельных образцах сплавов Fe–B.

На рис. 3, а–d представлены спектры ЯМР на ядрах ^{57}Fe в аморфных сплавах $^{57}\text{Fe}-13.0\text{ }^{10}\text{B}$, $^{57}\text{Fe}-15.0\text{ }^{10}\text{B}$, $^{57}\text{Fe}-18.1\text{ }^{10}\text{B}$ и $^{57}\text{Fe}-22.2\text{ }^{10}\text{B}$. Спектры не содержат разрешенных линий. Отжиг при 300 °С в течение 5 h оставляет сплав $^{57}\text{Fe}-15.0\text{ }^{10}\text{B}$ в аморфном состоянии, но из рис. 3, d видно, что в сплаве прошла структурная релаксация и усилилась интенсивность при 46.7 МГц. Из сравнения рис. 1 и 3 следует, что резонансные частоты для ядер ^{57}Fe , атомы которых принадлежат атомам железа в t - и o -Fe₃B, находятся в области 30–41 МГц, а область резонансных частот для ядер ^{57}Fe , атомы которых принадлежат атомам железа в α -Fe, приходится на область частот 42–47 МГц. Эти данные также показывают, что: 1) при уменьшении содержания бора в аморфном сплаве Fe–B спектры ЯМР и их максимумы на ядрах ^{57}Fe из области значений для ядер ^{57}Fe в t - и o -Fe₃B смещаются в область резонансных частот для ядер ^{57}Fe в α -Fe; 2) при уменьшении содержания бора в аморфном сплаве от 25 B до 13 B относительная доля атомов железа с ближним порядком типа o - и t -фаз уменьшается и начиная с состава Fe–18B увеличивается относительная доля атомов железа с ближним порядком типа α -Fe. На рис. 3 приводятся разложения спектров ЯМР на ядрах ^{57}Fe на парциальные компоненты (в форме Гаусса). Значения резонансных частот и ширина пиков фиксировались для каждого состояния атомов железа в t - и o -Fe₃B, а амплитуды пиков в гауссовском

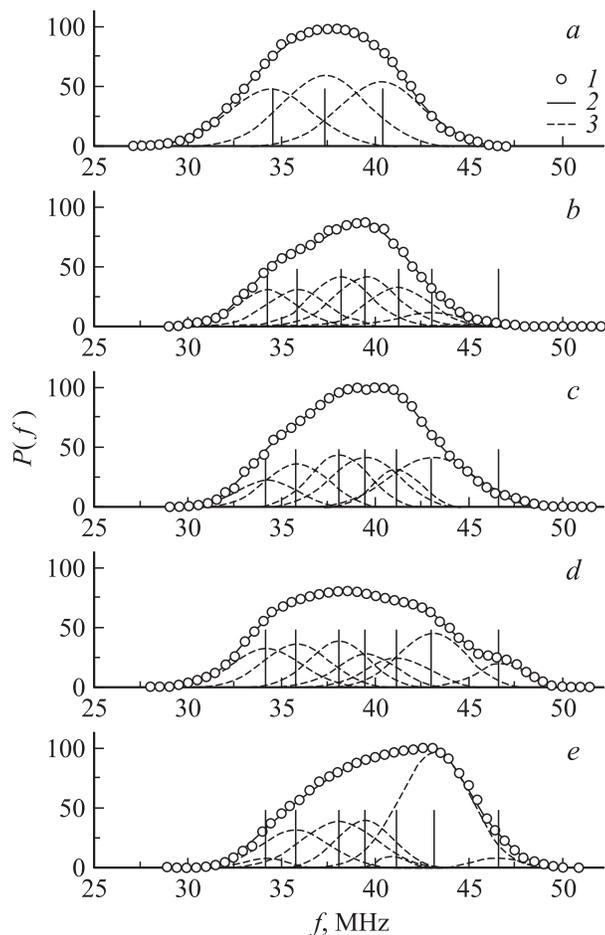


Рис. 3. Экспериментальные спектры ЯМР $P(f)$ (I) на ядрах ^{57}Fe аморфных модельных сплавов $^{57}\text{Fe}-22.2\text{ }^{10}\text{V}$ (a), $^{57}\text{Fe}-18.1\text{ }^{10}\text{V}$ (b), $^{57}\text{Fe}-15.0\text{ }^{10}\text{V}$ (c), $^{57}\text{Fe}-15.0\text{ }^{10}\text{V}$, отожженного при 300°C в течение 5 h (d), и $^{57}\text{Fe}-13.0\text{ }^{10}\text{V}$ (e). 2 — суммарный модельный спектр, 3 — парциальные спектры для локальных состояний ядер ^{57}Fe в фазах t -, o - Fe_3B и α -Fe, полученные в гауссовском представлении. Вертикальные сплошные линии — положения резонансных частот ядер ^{57}Fe в кристаллических фазах t - Fe_3B , o - Fe_3B и α -Fe.

представлении варьировались. В этой модели также не учитывались количественные кристаллографические состояния атомов в фазах t - и o - Fe_3B . Главным моментом в данной модели было определение относительного количества кластеров с ближним порядком атомов бора типа Fe_3B (как суммы t - и o -фаз) и α -Fe.

Дополнительно для определения относительного количества микрообластей с рассматриваемыми ближними порядками на рис. 4 представлены спектры ЯМР на ядрах ^{11}B в модельных аморфных сплавах Fe–В, содержащих только ^{56}Fe и ^{11}B . Эти спектры были рассмотрены в [12]. В настоящей работе для определения концентрационных зависимостей процентного содержания кластеров с ближними порядками типа Fe_3B и α -Fe были выполнены разложения спектров ЯМР на ядрах ^{11}B на подспектры с гауссовским распределением. Как показано

в [12], спектры ЯМР на ядрах ^{11}B аморфных сплавов Fe–В состоят из вкладов от ядер ^{11}B , атомы которых находятся в кластерах с ближними порядками типа o - и t - Fe_3B , а также α -Fe, причем число состояний атомов бора в каждом типе кластеров равно одному состоянию бора (одному локальному кристаллографическому состоянию атомов бора в метастабильных фазах Fe_3B и α -Fe) в отличие от того, что наблюдается для атомов железа в аналогичных метастабильных фазах. В соответствии с этим спектры ЯМР на ядрах ^{11}B раскладывались на три гауссовских пика при фиксированных частотах 34.3 MHz (атомы бора в t -фазе), 36.3 MHz (атомы бора в o -фазе) и 40.0 MHz (атом бора в α -Fe).

На рис. 5 приведены концентрационные зависимости относительной доли кластеров с ближними порядками типа t -, o - Fe_3B и α -Fe, полученные из разложения экспериментальных ЯМР на ядрах ^{57}Fe (рис. 3) и ядрах ^{11}B (рис. 4). Из рис. 5 следует, что: 1) при уменьшении содержания бора от 25 до 18 В количество кластеров с ближним порядком типа Fe_3B (сумма кластеров с ближним порядком типа t - и o - Fe_3B) не изменяется,

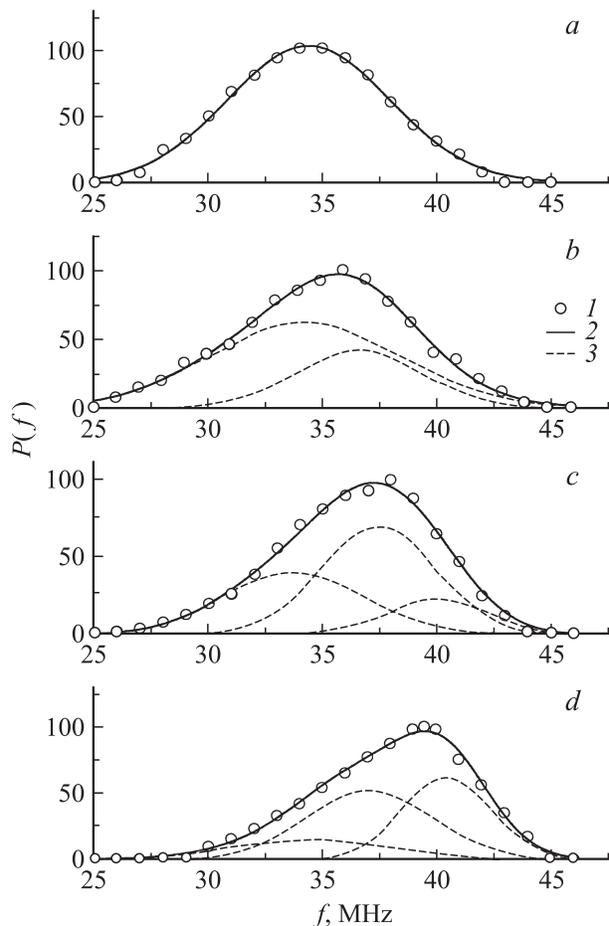


Рис. 4. Спектры ЯМР $P(f)$ на ядрах ^{11}B в аморфных сплавах ^{56}Fe с 25 В (a), 22 В (b), 18 В (c), 15 В (d). 1 — экспериментальные данные, 2 — суммарный модельный спектр, 3 — гауссовские парциальные спектры для локальных состояний ядер ^{11}B в фазах t -, o - Fe_3B и α -Fe.

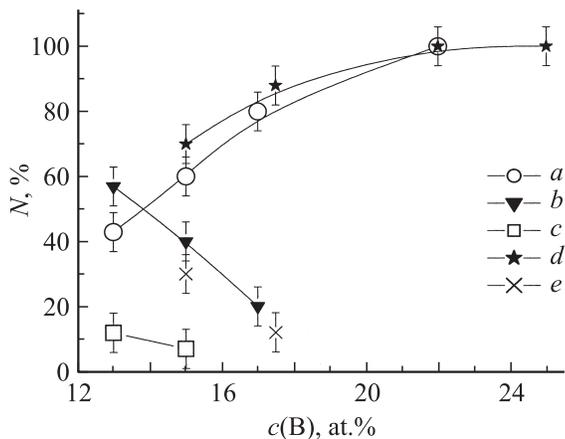


Рис. 5. Зависимости количества N кластеров с ближними порядками типа Fe_3V и $\alpha\text{-Fe}$ от содержания бора в аморфных сплавах Fe-B , полученные по данным ЯМР на ядрах ^{57}Fe и ^{11}B . a — ядра ^{57}Fe в Fe_3V ($t\text{-Fe}_3\text{V}$ и $o\text{-Fe}_3\text{V}$); b — ядра ^{57}Fe в $\alpha\text{-Fe(B)}$, ближайшее окружение — $N = 7\text{Fe} + 1\text{B}$; c — ядра ^{57}Fe в $\alpha\text{-Fe}$ с ближайшими соседями $N = 8\text{Fe}$; d — ядра ^{11}B в Fe_3V ($t\text{-Fe}_3\text{V}$ и $o\text{-Fe}_3\text{V}$); e — ядра ^{11}B в $\alpha\text{-Fe}$, ближайшее окружение — $N = 8\text{Fe}$.

при дальнейшем уменьшении бора в сплавах относительная доля кластеров с ближним порядком типа Fe_3V уменьшается; 2) при уменьшении содержания бора в аморфных сплавах от 17–18 В появляются дополнительно кластеры с ближним порядком типа $\alpha\text{-Fe}$, причем некоторые из этих кластеров содержат атомы железа, в ближайшей сфере которых находится только 8 Fe, а другие ($\alpha\text{-Fe(B)}$) — атомы железа, у которых в ближайшей сфере имеются 7 Fe и 1 B; 3) относительная доля кластеров с ближним порядком типа $\alpha\text{-Fe}$ увеличивается при уменьшении бора в аморфных сплавах от 17–18 В и в сплавах, содержащих 13.0 В, достигает 50–60%; 4) в области сплавов Fe-(17–18)В происходит изменение локального ближнего порядка атомов бора и железа от порядка типа Fe_3V к ближнему порядку, в котором атомы бора и железа имеют локальные окружения типа Fe_3V и $\alpha\text{-Fe}$. Эти данные позволяют объяснить концентрационную зависимость намагниченности насыщения и средних магнитных моментов $\mu(\text{Fe})$ на атомах железа при 4.2 К [21]. В [21] было показано, что в области составов 18–25 В $\mu(\text{Fe})$ слабо изменяется, оставаясь равным $\mu(\text{Fe}) = 2.05\mu_{\text{B}}$, а при уменьшении бора от 18 до 12 В $\mu(\text{Fe})$ начинает увеличиваться до $2.14\mu_{\text{B}}$. Вероятно, получена концентрационная зависимость содержания кластеров с ближними порядками типа Fe_3V и $\alpha\text{-Fe}$ объясняет также anomальное поведение коэффициента теплового расширения аморфных сплавов в области составов 17–18 В [22].

Рассмотрим подробно локальные состояния атомов железа в метастабильных фазах Fe_3V и $\alpha\text{-Fe}$, полученные методом ЯМР на ядрах ^{57}Fe в настоящей работе и на ядрах ^{11}B в работе [12]. В метастабильной фазе $t\text{-Fe}_3\text{V}$ имеются три кристаллографически неэквивалентных

равнозаселенных состояния железа [23]. Атомы железа в состояниях $\text{Fe}(1)$ содержат $10\text{Fe} + 4\text{B}$, в состояниях $\text{Fe}(2)$ — $10\text{Fe} + 3\text{B}$, в состояниях $\text{Fe}(3)$ — $12\text{Fe} + 2\text{B}$. Согласно нашим данным ЯМР, СТП (B) на ядрах ^{57}Fe этих трех атомов железа равны $B(1) = 248.6\text{кОе}$ (резонансная частота ЯМР $f = 34.2\text{МГц}$), $B(2) = 276.9\text{кОе}$ ($f = 38.1\text{МГц}$) и $B(3) = 299.5\text{кОе}$ ($f = 41.2\text{МГц}$) (приводятся абсолютные значения СТП при 4.2 К). Эти данные согласуются с результатами мессбауэровских исследований [2,16]. В метастабильной фазе $o\text{-Fe}_3\text{V}$ имеются два кристаллографически неэквивалентных состояния железа с отношением заселенностей 2:1 [9,10]. Атомы железа в состояниях $\text{Fe}(1)$ содержат в ближайшем окружении $11\text{Fe} + 3\text{B}$, в состояниях $\text{Fe}(2)$ — $12\text{Fe} + 2\text{B}$ [23]. Согласно ЯМР рассматриваемой работы, ядрам ^{57}Fe этих двух атомов железа соответствуют СТП $B(1) = 260.2\text{кОе}$ (резонансная частота ЯМР $f = 35.8\text{МГц}$), $B(2) = 286.4\text{кОе}$ ($f = 39.4\text{МГц}$). Как видно из рис. 1, наблюдаются также два резонансных состояния ядер ^{57}Fe , атомы которых находятся в микрокристаллитах $\alpha\text{-Fe}$ быстро закаленных сплавов Fe-B . Эти два состояния атомов железа соответствуют атомам Fe, в ближайшем окружении которых содержится 8 Fe и 7 Fe + 1 B. Резонансные частоты и СТП, соответствующие этим состояниям, равны 46.7 МГц (сверхтонкое поле $B = 339.5\text{кОе}$) и 43.0 МГц ($B = 312.6\text{кОе}$); эти данные совпадают с результатами работы [17]. Измеренные резонансные частоты и СТП на ядрах ^{57}Fe , полученные в настоящей работе, и на ядрах ^{11}B [12] приведены в таблице. Эти данные согласуются с результатами исследований методами эффекта Мессбауэра [2,3] и ЯМР [11].

Как следует из экспериментальных данных ЯМР на ядрах ^{11}B [10,12] и ^{57}Fe (настоящая работа), в аморфных сплавах, содержащих Fe-(25–22)В , присутствуют три локальных состояния атомов железа, ближний порядок которых в основном соответствует атомам железа в метастабильной фазе $t\text{-Fe}_3\text{V}$. При уменьшении количества бора к этим трем состояниям железа в аморфных сплавах добавляются два состояния железа с ближним порядком типа локальных состояний атомов железа в метастабильной фазе $o\text{-Fe}_3\text{V}$. В аморфных сплавах Fe-(18–12)В к этим пяти локальным состояниям атомов железа добавляются еще локальные состояния атомов железа с ближним порядком типа $\alpha\text{-Fe}$ { $\text{Fe}(8\text{Fe})$ и $\text{Fe}(7\text{Fe} + 1\text{B})$ }. Итак, в аморфных сплавах Fe-B , содержащих 18–22 В, сплавы состоят из пяти локальных состояний атомов железа с ближними порядками типа t - и $o\text{-Fe}_3\text{V}$, а в сплавах, содержащих меньше 18 В, наблюдаются семь локальных состояний атомов железа с ближними порядками типа t - и $o\text{-Fe}_3\text{V}$ (пять состояний атомов Fe), а также $\alpha\text{-Fe}$ (два состояния Fe).

Рассмотрим магнитную структуру, локальные магнитные состояния семи атомов железа, с ближними порядками типа $t\text{-Fe}_3\text{V}$, $o\text{-Fe}_3\text{V}$ и $\alpha\text{-Fe}$ в аморфных сплавах Fe-B . В работе [11] приведены значения локальных магнитных моментов на атомах железа в ме-

Резонансные частоты и сверхтонкие поля на ядрах ^{57}Fe и ^{11}B , измеренные методом ЯМР, локальные состояния атомов железа и бора в кристаллических фазах тетрагонального (t) и орторомбического (o) борида Fe_3B , а также в α -Fe микрокристаллических сплавов Fe–В, полученных сверхбыстрой закалкой расплава

| Фаза | Состояния атомов Fe в фазах | Частота ЯМР ^{57}Fe , MHz | СТП ^{57}Fe , kOe | Состояния атомов B в фазах | Частота ЯМР ^{11}B , MHz | СТП ^{11}B , kOe |
|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------------|---------------------------|
| t - Fe_3B | 1 (10 Fe + 4 B) | 34.2 | 248.6 | 1 (9 Fe) | 34.3 | 25.2 |
| | 2 (10 Fe + 3 B) | 38.1 | 276.9 | | | |
| | 3 (12 Fe + 2 B) | 41.2 | 299.5 | | | |
| o - Fe_3B | 1 (11 Fe + 3 B) | 35.8 | 260.2 | 1 (9 Fe = 6 Fe + 3 Fe) | 36.3 | 26.7 |
| | 2 (12 Fe + 2 B) | 39.5 | 287.1 | | | |
| α -Fe | 1 (7 Fe + 1 B) | 43.0 | 312.6 | 1 (8 Fe) | 40.3 | 29.5 |
| | 2 (8 Fe) | 46.7 | 339.5 | | | |

тастабильных фазах Fe_3B . Магнитные моменты $\mu(\text{Fe})$ трех атомов железа в фазе t - Fe_3B равны $\mu(1) = 1.61 \mu_{\text{B}}$, $\mu(2) = 1.89 \mu_{\text{B}}$ и $\mu(3) = 2.03 \mu_{\text{B}}$. В орторомбическом соединении o - Fe_3B два атома железа имеют магнитные моменты $\mu(1)$ и $\mu(2)$, равные $\mu(1) = 1.69 \mu_{\text{B}}$ и $\mu(2) = 1.94 \mu_{\text{B}}$. Полагая, что атом бора в микрокристаллитах α -Fe не возмущает магнитные моменты ближайших атомов железа, получаем $\mu(\text{Fe}) = 2.2 \mu_{\text{B}}$ в микрокристаллитах α -Fe [17]. Эти данные показывают, что локальная магнитная структура аморфных сплавов Fe–В сложная. В аморфных сплавах Fe–(22–25)В три локально неэквивалентных состояния атомов железа с ближними порядками типа t - Fe_3B имеют три разных локальных магнитных значения $\mu(1) = 1.61 \mu_{\text{B}}$, $\mu(2) = 1.89 \mu_{\text{B}}$ и $\mu(3) = 2.03 \mu_{\text{B}}$. В аморфных сплавах Fe–(22–18)В к рассмотренным выше трем локальным магнитным моментам добавляются еще два, обусловленные двумя неэквивалентными состояниями атомов железа с ближними порядками атомов железа в фазе o - Fe_3B , с магнитными моментами $\mu(4) = 1.69 \mu_{\text{B}}$ и $\mu(5) = 1.94 \mu_{\text{B}}$. В аморфных сплавах Fe–(18–12)В к пяти различным локальным магнитным моментам атомов железа, рассмотренным выше, добавятся локальные моменты атомов железа в кластерах с ближним порядком типа α -Fe с локальными магнитными моментами $\mu(\text{Fe}) = 2.2 \mu_{\text{B}}$. Хотя локальные магнитные моменты этих атомов железа в кластерах типа α -Fe равны, но локальные состояния самих атомов различны, так как содержат разное число атомов железа в ближайшей сфере и различный относительный вклад в число кластеров с ближним порядком типа α -Fe.

4. Заключение

Аморфные сплавы Fe–В состоят из кластеров с ближними порядками типа t -, o - Fe_3B и α -Fe, причем в области составов больше Fe–18В сплавы содержат кластеры с ближним порядком типа t - и o - Fe_3B , т.е. пять разных локальных состояний атомов железа, а при содержаниях бора меньше Fe–18В аморфные сплавы Fe–В состоят из кластеров с ближним порядком типа t -, o - Fe_3B и

α -Fe(B) и содержат семь различных локальных состояний атомов железа. Сложная локальная атомная структура аморфных сплавов Fe–В предполагает и сложную локальную магнитную структуру этих сплавов. Аморфные сплавы Fe–(22–25)В содержат преимущественно три типа атомов железа с локальными магнитными моментами $\mu(1) = 1.61 \mu_{\text{B}}$, $\mu(2) = 1.89 \mu_{\text{B}}$ и $\mu(3) = 2.03 \mu_{\text{B}}$. В области составов 18–22В сплавы будут содержать уже пять типов локальных магнитных атомов железа, т.е. к указанным трем магнитным моментам железа в кластерах с ближним порядком t - Fe_3B прибавляются еще локальные магнитные моменты атомов железа в кластерах с ближним порядком o - Fe_3B $\mu(4) = 1.69 \mu_{\text{B}}$ и $\mu(5) = 1.94 \mu_{\text{B}}$. Для аморфных сплавов Fe–В, содержащих менее 18В, к этим пяти магнитным моментам атомов железа в кластерах с ближними порядками типа t -, o - Fe_3B добавляются два локальных магнитных момента от двух разных атомов железа в кластерах с ближним порядком типа α -Fe(B), локальный магнитный момент которых равен $\mu(\text{Fe}) = 2.2 \mu_{\text{B}}$. Таким образом, разброс значений магнитных моментов атомов железа в зависимости от состояния атома железа в том или ином кластере может изменяться в пределах 1.61 – $2.2 \mu_{\text{B}}$. Эти вариации локальных магнитных моментов на атомах железа в аморфных сплавах Fe–В, вероятно, обуславливают широкие ЯМР и мессбауэровские спектры на ядрах ^{57}Fe .

Список литературы

- [1] Аморфные металлические сплавы / Под ред. Ф.Е. Любарского. Металлургия, М. (1987). 572 с.
- [2] I. Vincze, D.S. Boudreaux, M. Tegze. Phys. Rev. B **19**, 4896 (1979).
- [3] I. Vincze, F. Van Der Woude, T. Kemeny, A.S. Schaafsma. J. Magn. Magn. Mater. **15-18**, 1336 (1980).
- [4] В.С. Покатилов. ДАН СССР **257**, 95 (1981).
- [5] P. Panissod, J. Durand, J.J. Budnick. Nucl. Instr. Meth. **199**, 99 (1982).
- [6] В.С. Покатилов. Металлофизика **5**, 96 (1983).
- [7] J.C. Ford, J.I. Budnick, W.A. Hines, R. Hasegawa. J. Appl. Phys. **55**, 2286 (1984).

- [8] Y.D. Zhang, W.A. Hines, J.I. Budnick, M. Dhoi, F.H. Sanches, R. Hasegawa. *J. Magn. Magn. Mater.* **61**, 162 (1986).
- [9] Y.D. Zhang, J.I. Budnick, J.C. Ford, W.A. Hines, F.H. Sanchez. *J. Appl. Phys.* **61**, 3231 (1987).
- [10] V. Pokatilov, N. Dyakonova. *Hyperfine Interaction* **59**, 525 (1990).
- [11] Y.D. Zhang, J.I. Budnick, J.C. Ford, W.A. Hines. *J. Magn. Magn. Mater.* **100**, 13 (1991).
- [12] В.С. Покатилов. *ФТТ* **49**, 2217 (2007).
- [13] M. Takahashi, M. Koshimura, T. Abuzuka. *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 1821 (1981).
- [14] T. Nakajima, E. Kita, H. Ino. *Mater. Sci.* **23**, 1279 (1988).
- [15] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, С.П. Панкратов, А.В. Се-ребряков. *Металлофизика* **2**, 96 (1980).
- [16] C.L. Chien, D. Musser, E.M. Gyorgy, R.S. Sherwood, H.S. Chien, F.F. Luborsky, J.L. Walter. *Phys. Rev. B* **20**, 283 (1979).
- [17] M.B. Stearns. *Phys. Rev. B* **4**, 4081 (1971).
- [18] R. Ray, R. Hasegawa. *Solid State Commun.* **27**, 471 (1978).
- [19] H. Ino, H. Ichinose, K. Nagata. *Rapidly quenched metals / Eds S. Steeb, H. Warlimont. Elsevier* (1985). P. 263.
- [20] Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. Справочник / Под ред. О.С. Бан-ных, М.Е. Дрица. *Металлургия, М.* (1986). С. 16.
- [21] R. Hasegawa, R. Ray. *Phys. Rev. B* **20**, 211 (1979).
- [22] K. Fukamichi, M. Kikuchi, S. Arakawa, T. Masumoto. *Solid State Commun.* **23**, 955 (1977).
- [23] П.И. Крипьякевич. *Основные типы интерметаллических соединений. Наука, М.* (1977). С. 155.