

УДК 539.955

ИССЛЕДОВАНИЕ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ $\text{Fe}_{85-x}\text{Cr}_x\text{B}_{15}$ ($x = 0-20$) МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА НА ЯДРАХ ^{11}B

В. С. Покатилов*, академик РАН А. С. Сигов,
А. О. Макарова, В. В. Покатилов, Е. Ф. Певцов

Поступило 20.08.2018 г.

Аморфные сплавы $\text{Fe}_{85-x}\text{Cr}_x\text{B}_{15}$ ($x = 0-20$), полученные сверхбыстрой закалкой расплава, исследованы методом импульсного ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ^{11}B при температуре 4,2 К. Аморфные сплавы состоят из микрообластей (нанокластеров) с близкими порядками типа тетрагональной $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{B}$ и $\alpha-(\text{Fe}, \text{Cr})(\text{B})$ фаз, содержащих атомы хрома в ближайшем окружении атомов железа. Оценены средние магнитные моменты магнитных атомов в ближайшей сфере атомов бора и их зависимость от состава в нанокластерах.

Ключевые слова: аморфные сплавы, ближний порядок, сверхтонкое магнитное поле, сверхтонкое взаимодействие.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524846678-681>

ВВЕДЕНИЕ

Локальная атомная и магнитная структура аморфных металлических ферромагнитных сплавов $\text{Fe}-\text{B}$, содержащих примесные s -, p - и d -атомы, мало изучена. Это обусловлено тем, что классические структурные методы исследования атомной и магнитной структуры материалов основаны на дифракции рентгеновских лучей, электронов и нейтронов. Дифракционные спектры аморфных металлических сплавов, полученные этими методами, представляют собой “гало” [1], и аморфный металлический сплав рассматривается как рентгеноаморфный [2]. Дифракционный рентгеновский спектр в виде “гало” означает, что аморфные сплавы на основе $\text{Fe}-\text{B}$ состоят из микрообластей (в виде нанокристаллов или нанокластеров) размерами менее 2 нм [2].

Методы, основанные на сверхтонких взаимодействиях (ядерный магнитный резонанс, эффект Мёссбауэра), позволили установить особенности локального атомного и магнитного порядка в этом классе материалов, например существование микрообластей (нанокластеров) с различными близкими порядками (БП) [3–6], зависимость их количества от состава аморфных сплавов $\text{Fe}-\text{B}$ [5–7]. Для аморфных сплавов $\text{Fe}_{88-x}\text{B}_x$, $x = 12-25$ ат.%, методом ЯМР на ядрах ^{11}B [3–7] и на ядрах ^{57}Fe [8], а также методом мёссбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe [6] было установлено, что в области

составов $\text{Fe}-(23-25)$ ат.%B аморфные сплавы состоят преимущественно из микрообластей (нанокластеров) с БП типа тетрагональной (t) фазы Fe_3B , а при уменьшении количества бора появляются микрообласти с БП типа орторомбической (o) фазы Fe_3B и $\alpha-(\text{Fe}, \text{Cr})(\text{B})$. Однако влияние замещения атомов железа примесными d -атомами на локальную атомную и магнитную структуру аморфных сплавов $\text{Fe}_{85-x}\text{Cr}_x\text{B}_{15}$ (Cr — $3d$ -атомы) практически не изучено. Цель данной работы — исследование влияния замещения атомов железа на атомы хрома на локальную атомную и магнитную структуры аморфных сплавов $\text{Fe}_{85-x}\text{Cr}_x\text{B}_{15}$ ($x = 0-20$) методом ЯМР на ядрах ^{11}B .

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Аморфные сплавы $\text{Fe}_{85-x}\text{Cr}_x\text{B}_{15}$ ($x = 0-20$) были приготовлены методом сверхбыстрой закалки расплава на вращающийся медный или стальной диск. Рентгенографический анализ исследуемых образцов проводился на дифрактометре Дрон-3. Образцы сплавов в виде ленточек толщиной 20 мкм и шириной 10 мм были рентгеноаморфными. Химический и рентгеноспектральный анализы показали, что содержание бора, железа и хрома в образцах отклонялось от заданных составов не более 0,1 мас.%. Спектры ядерного эхо $A(\nu)$ на ядрах ^{11}B в зависимости от частоты ν заполнения радиочастотных импульсов измерялись на импульсном спектрометре ЯМР в области частот 3–50 МГц при температуре жидкого гелия 4,2 К.

МИРЭА — Российский технологический университет,
Москва

*E-mail: pokatilov@mirea.ru

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены спектры ЯМР на ядрах ^{11}B аморфных сплавов $\text{Fe}_{85-x}\text{Cr}_x\text{B}_{15}$ ($x = 0; 5; 10; 15; 20$), измеренные при 4,2 К. Спектр ЯМР сплава $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ (рис. 1, 1) сравнительно узкий, и его максимум находится при частоте $\nu_m = 37,6$ МГц. Из рисунка видно, что замещение атомов железа на атомы хрома приводит к существенному уширению спектров и смещению их в сторону меньших частот.

Анализ спектров ЯМР на ядрах ^{11}B в аморфных сплавах $\text{Fe}_{85-x}\text{Cr}_x\text{B}_{15}$ ($x = 0; 5; 10; 15; 20$) (рис. 1) проводили с учётом данных работ [3–11]. Согласно результатам ЯМР и мёссбауэровской спектроскопии [3–9] аморфные сплавы $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ содержат микрооб-

ласти (нанокластеры) с БП типа $\alpha\text{-Fe(B)}$ и боридов Fe_3B . В работах [7, 8] были оценены относительные доли S кластеров типа $\alpha\text{-Fe(B)}$ и Fe_3B в аморфном сплаве $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$; они равны $S_1 : S_2 = (50 \pm 5) : (50 \pm 5)$ соответственно. В отожжённых аморфных сплавах $(\text{Fe, Cr})_{85}\text{B}_{15}$ обнаружено методами эффекта Мёссбауэра и электронной микроскопии [6, 9–12], что добавка хрома приводит к появлению нанокристаллов типа тетрагонального (t) борида $t\text{-Fe}_3\text{B}$ и типа $\alpha\text{-Fe(B)}$, содержащих атомы хрома. Мы полагаем, что исследуемые рентгеноаморфные сплавы $\text{Fe}_{85-x}\text{Cr}_x\text{B}_{15}$ ($x = 0; 5; 10; 15; 20$) содержат нанокластеры типа $\alpha\text{-(Fe, Cr)(B)}$ и $t\text{-(Fe, Cr)}_3\text{B}$ с разными количествами атомов хрома в нанокластерах в зависимости от состава сплава. Спектры ЯМР на рис. 1 (1–5) раскладывались на два гауссовских парциальных спектра при использовании пакета программ Origin для состояний атомов бора в нанокластерах типа фаз $\alpha\text{-(Fe, Cr)(B)}$ и $t\text{-(Fe, Cr)}_3\text{B}$. При этом резонансные частоты для ядер ^{11}B и ширина спектров в этих нанокластерах варьировались. Оказалось, что относительные площади S_1 для фазы $\alpha\text{-(Fe, Cr)(B)}$ и S_2 для фазы $t\text{-(Fe, Cr)}_3\text{B}$ этих парциальных спектров и соответственно количество нанокластеров в сплавах в пределах оценки практически не зависят от состава сплава и равны $(60 \pm 7) : (40 \pm 7)$.

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости максимумов распределений резонансных частот ν_m ядер ^{11}B , измеренных при температуре 4,2 К, в двух типах нанокластеров (соответственно ν_1 для нанокластеров типа $\alpha\text{-(Fe, Cr)(B)}$ и ν_2 для нанокластеров типа $t\text{-(Fe, Cr)}_3\text{B}$ в аморфных сплавах $\text{Fe}_{85-x}\text{Cr}_x\text{B}_{15}$ ($x = 0; 5; 10; 15; 20$). При замещении

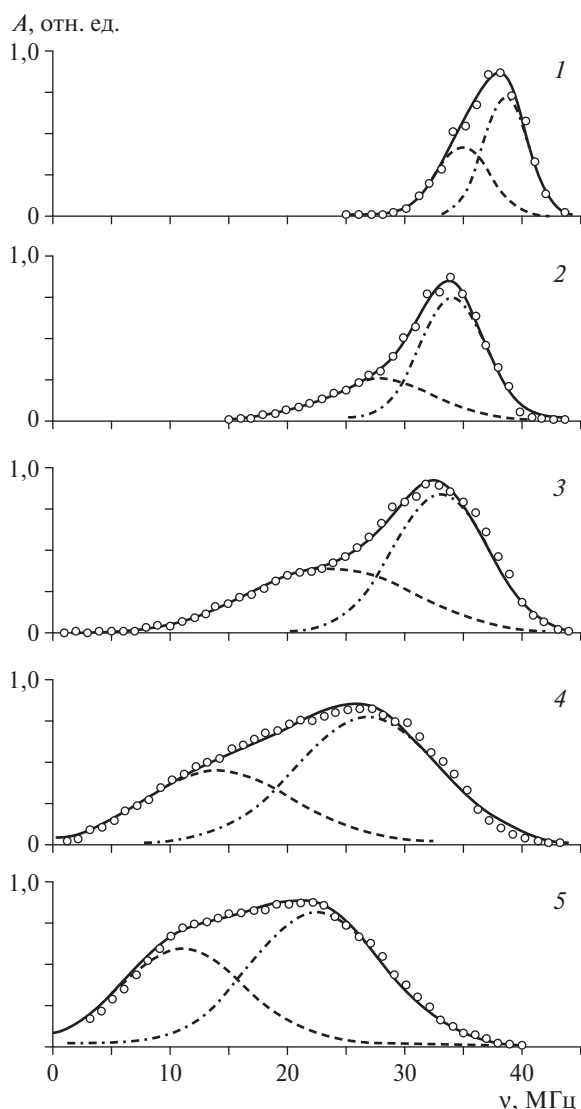


Рис. 1. Спектры ЯМР $A(\nu)$ на ядрах ^{11}B в аморфных сплавах $\text{Fe}_{85-x}\text{Cr}_x\text{B}_{15}$ при 4,2 К: $x = 0$ (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5).

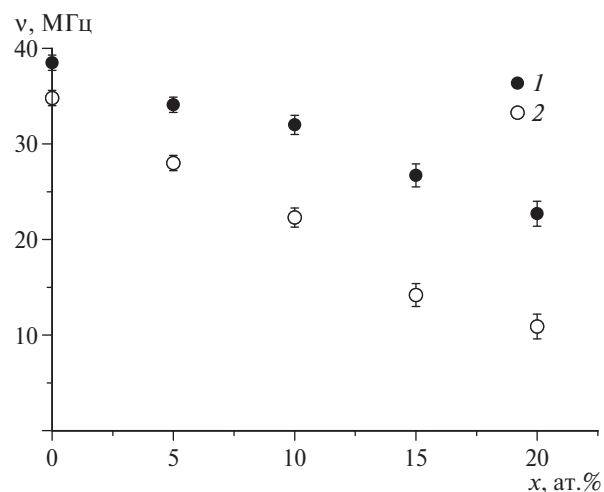


Рис. 2. Зависимости от концентрации максимумов ν_1 и ν_2 в распределениях резонансных частот $A(\nu)$ ядер ^{11}B , измеренных при 4,2 К, в нанокластерах типа $\alpha\text{-(Fe, Cr)(B)}$ (1) и $t\text{-(Fe, Cr)}_3\text{B}$ (2) в аморфных сплавах $\text{Fe}_{85-x}\text{Cr}_x\text{B}_{15}$ ($x = 0-20$).

атомов железа атомами хрома наблюдается существенное уменьшение резонансных частот ν_1 и ν_2 , при этом в нанокластерах t -(Fe, Cr)₃B частоты ν_2 уменьшаются сильнее.

Оценим средние локальные магнитные моменты магнитных атомов в ближней координационной сфере (БКС) атомов бора в нанокластерах аморфных сплавов Fe_{85-x}Cr_xB₁₅ ($x = 5-20$). Атом бора не имеет магнитного момента, и сверхтонкое магнитное поле (СТМТ) $H(B)$ на ядре ^{11}B определяется ферми-контактным взаимодействием [3, 4, 7, 8]. Это поле $H(B)$ пропорционально поляризации электронной спиновой плотности на ядре рассматриваемого атома, обусловленной s - d -обменным взаимодействием s -электронов проводимости с $3d$ -электронами магнитных атомов железа. СТМТ на ядрах немагнитного атома бора записывается в виде

$$H(B) = a(B)N_1\mu_1, \quad (1)$$

где $a(B)$ — константа сверхтонкого взаимодействия для ядер ^{11}B , N_1 — число магнитных атомов в БКС атома бора, μ_1 — средний магнитный момент магнитных атомов в БКС атома бора; N_1 определяется ближним порядком магнитных атомов вокруг атома бора и зависит от типа нанокластеров α -Fe(B) или t -Fe₃B в аморфных сплавах Fe—B. В этих сплавах в нанокластере типа α -Fe(B) атом бора содержит в БКС восемь атомов железа $N_1 = 8$, а в нанокластере типа t -Fe₃B — девять атомов железа $N_1 = 9$ [3, 4, 6, 7]. Константы $a(B)$ в нанокластерах α -Fe(B) и Fe₃B оценивались в работах [3, 4, 6, 7]. Константа $a(B)$ в t -Fe₃B равна $a(B) = 1,48 \text{ кЭ}/(\mu_B \cdot \text{магнитный атом})$, в α -Fe₃B $a(B) = 1,51 \text{ кЭ}/(\mu_B \cdot \text{магнитный атом})$ и в α -Fe(B) $a(B) = 1,65 \text{ кЭ}/(\mu_B \cdot \text{магнитный атом})$. Для оценки средних локальных магнитных моментов магнитных атомов μ_1 в БКС атома бора в аморфных сплавах Fe_{85-x}Cr_xB₁₅ ($x = 0; 5; 10; 15; 20$) в нанокластерах типа t -(Fe, Cr)₃B константу $a(B)$ примем равной $a(B) = 1,48 \text{ кЭ}/(\mu_B \cdot \text{магнитный атом})$, а в нанокластерах α -(Fe, Cr)(B) — $1,65 \text{ кЭ}/(\mu_B \cdot \text{магнитный атом})$.

В табл. 1 представлены концентрационные зависимости резонансных частот ядер ^{11}B ν_1 и ν_2 , соответствующих им СТМТ $H_1(B)$ и $H_2(B)$ на ядрах ^{11}B и локальных магнитных моментов магнитных атомов μ_1 , рассчитанных по формуле (1), в БКС атомов бора в кластерах типа α -(Fe, Cr)(B) и t -(Fe, Cr)₃B. Как видно из табл. 1, средние магнитные моменты μ_1 магнитных атомов в БКС атома бора значительно уменьшаются при замещении атомов железа атомами хрома в области составов Fe_{85-x}Cr_xB₁₅ ($x = 0; 5; 10; 15; 20$) со скоростью $\frac{\delta\mu_1}{\delta x} = 0,044 \mu_B/(\text{ат.}\% \text{ атома}$

Cr) и $\frac{\delta\mu_1}{\delta x} = 0,067 \mu_B/(\text{ат.}\% \text{ атома Cr})$ в нанокластерах α -(Fe, Cr)(B) и t -(Fe, Cr)₃B. Мы полагаем, что снижение μ_1 обусловлено тем, что в исследуемых аморфных сплавах в области составов $x = 5-20$ атомы хрома имеют меньшие по величине и отрицательные (по отношению к магнитному моменту атомов железа) атомные магнитные моменты, аналогично тому, что наблюдается в системе α -Fe_{1-x}Cr_x и Fe_{85-x}Cr_xB₁₅ [12–14]. В бинарных сплавах Fe_{1-x}Cr_x при $x = 0-0,2$ магнитные моменты атомов железа лежат в области значений $2,2-2,1 \mu_B$, а магнитные моменты атомов хрома отрицательны и лежат в области значений $(-1,0)-(-0,7) \mu_B$. Замещение атомов железа с магнитными моментами $2,2-2,1 \mu_B$ атомами хрома с магнитными моментами $(-1,0)-(-0,7) \mu_B$ в исследуемых сплавах приводит к сильному снижению среднего магнитного момента в БКС атомов бора и, следовательно, резонансных частот и СТМТ на ядрах ^{11}B .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сверхбыстрой закалкой расплава получены аморфные сплавы Fe_{85-x}Cr_xB₁₅ ($x = 0-20$). Рентгенографический анализ показал, что образцы были рентгеноаморфными. Анализ спектров ЯМР на ядрах ^{11}B показал, что рентгеноаморфные сплавы Fe_{85-x}Cr_xB₁₅ ($x = 0-20$) состоят из микрообластей (нанокластеров) с ближними порядками типа тетра-

Таблица 1. Зависимость значений резонансных частот ν_m , сверхтонких магнитных полей $H(B)$ на ядрах ^{11}B , средних значениях магнитных моментов μ_1 в ближайшей сфере атома бора, площади парциальных спектров S нанокластеров с ближними порядками типа α -(Fe, Cr)(B) и t -(Fe, Cr)₃B в аморфных сплавах Fe_{85-x}Cr_xB₁₅

$x(\text{Cr}), \text{ ат.}\%$	α -(Fe, Cr)(B)				t -(Fe, Cr) ₃ B			
	ν_1 , МГц $\pm 0,25$	$H_1(B)$, кЭ $\pm 0,3$	$\mu_1, \mu_B \pm 0,04$	$S_1 \pm 7, \%$	ν_2 , МГц $\pm 0,25$	$H_2(B)$, кЭ $\pm 0,3$	$\mu_2, \mu_B \pm 0,04$	$S_2 \pm 7, \%$
0	38,44	28,14	2,13	59	34,82	25,49	1,91	41
5	34,07	24,94	1,89	64	28,0	20,50	1,54	36
10	32,00	23,42	1,77	60	22,3	16,32	1,23	40
15	26,70	19,54	1,48	63	14,2	10,39	0,78	37
20	22,7 0	16,62	1,26	63	10,9	7,98	0,60	37

гональной $t\text{-(Fe, Cr)}_3\text{B}$ и $\alpha\text{-(Fe, Cr)(B)}$ фаз. Замещение атомов железа атомами хрома приводит к резкому уменьшению резонансных частот ν и сверхтонких полей H на ядрах ^{11}B в двух типах нанокластеров. В нанокластере типа $t\text{-(Fe, Cr)}_3\text{B}$ частоты ν уменьшаются быстрее. Оценены средние значения магнитных моментов μ_1 магнитных атомов в ближайшей координационной сфере атомов бора в нанокластерах. Обнаружено, что моменты μ_1 в нанокластерах типа $\alpha\text{-(Fe, Cr)(B)}$ уменьшаются от $2,13 \pm 0,04 \mu_B$ в сплаве $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ до $1,26 \pm 0,04 \mu_B$ в сплаве $\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{20}\text{B}_{15}$, а в нанокластерах типа $t\text{-(Fe, Cr)}_3\text{B}$ уменьшаются от $1,91 \pm 0,04 \mu_B$ в сплаве $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ до $0,60 \pm 0,04 \mu_B$ в сплаве $\text{Fe}_{65}\text{Cr}_{20}\text{B}_{15}$. Этот эффект обусловлен тем, что атомы хрома добавляют в аморфные сплавы $\text{Fe}_{85-x}\text{Cr}_x\text{B}_{15}$ ($x = 5-20$) свои отрицательные (по отношению к атомам железа) магнитные моменты.

Источник финансирования. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (госзадание № 2017/112, проект № 3.5859.2017.БЧ) и МИРЭА — Российского технологического университета (Грант Университетский НИЧ-41).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аморфные металлические сплавы / Под ред. Ф.Е. Любарского. М.: Металлургия, 1987. 572 с.
2. Глезер А.М. // Рос. хим. журн. 2002. Т. XLVI. № 5. С. 57–63.
3. Zhang Y.D., Budnick J.I., Ford J.C., Hines W.A., Sanches F.H. // J. Appl. Phys. 1987. V. 61. P. 3231–3233.
4. Pokatilov V., Djakonova N. // Hyperfine Interact. 1990. V. 59. P. 525–528.
5. Zhang Y.D., Budnick J.I., Ford J.C., Hines F.H. // J. Mag. and Magn. Mater. 1991. V. 100. P. 13–37.
6. Покатилов В.С., Покатилов В.В., Дьяконова Н.Б. // Изв. РАН. Сер. физ. 2007. Т. 71. № 11. С. 1630–1632.
7. Покатилов В.С. // ФТТ. 2007. Т. 49. С. 2113–2117.
8. Покатилов В.С. // ФТТ. 2009. Т. 51. С. 134–140.
9. Покатилов В.С., Дмитриева Т.Г. // Изв. РАН. Сер. физ. 2009. Т. 73. № 8. С. 1159–1163.
10. Покатилов В.С., Дмитриева Т.Г., Покатилов В.В., Дьяконова Н.Б. // ФТТ. 2012. Т. 54. С. 1680–1685.
11. Покатилов В.С., Дмитриева Т.Г., Покатилов В.В., Китаев В.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2012. Т. 76. № 3. С. 934–936.
12. Дроздова М.А., Глезер А.А., Красавин Ю.А., Саввин А.А. // ФММ. 1989. Т. 67. С. 896–901.
13. Aldred A.T., Fainford B.D., Kouvel J.S., Hicks T.J. // Phys. Rev. 1976. V. 14. P. 228–234.
14. Chan W.S., Shen B.G., Lo H.Y., Yu B.L. // Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals. Sendai. 1981. P. 1137–1140.

^{11}B NMR STUDY OF AMORPHOUS ALLOYS $\text{Fe}_{85-x}\text{Cr}_x\text{B}_{15}$ ($x = 0-20$)

V. S. Pokatilov, Academician of the RAS A. S. Sigov,
A. O. Makarova, V. V. Pokatilov, E. F. Pevtsov

Received August 20, 2018

Amorphous alloys $\text{Fe}_{85-x}\text{Cr}_x\text{B}_{15}$ ($x = 0-20$), prepared by rapid quenching of the melt, have been studied by pulsed nuclear magnetic resonance (NMR) on nuclei ^{11}B at a temperature of 4,2 K. The amorphous alloys consist of nanoclusters with short-range order of the tetragonal $t\text{-(Fe, Cr)}_3\text{B}$ and $\alpha\text{-(Fe, Cr)}$ phases which contain chromium atoms in the nearest surroundings of boron atoms. The average magnetic moments of magnetic atoms in the nearest sphere of boron atoms in nanoclusters and their dependence on the chromium content in alloys are estimated.

Keywords: amorphous alloys, short-range order, hyperfine magnetic field, hyperfine interaction.