

АМОРФНОЕ И ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЯ

PACS numbers: 61.05.cj, 61.43.Dq, 61.66.Dk, 75.50.Kj, 78.40.Pg

EXAFS-исследования аморфного металлического сплава на основе железа

Л. И. Карбовская, В. А. Артемюк, В. Л. Карбовский, А. П. Сорока

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Академика Вернадского, 36,
03142 Киев, Украина*

Методом EXAFS-спектроскопии исследован ближний порядок в аморфных металлических сплавах на основе железа. Увеличение содержания атомов Со в аморфном металлическом сплаве (АМС) системы Fe–Со–В приводит, согласно EXAFS-исследованиям, к уменьшению радиуса первой координационной сферы атома В, уменьшению объема элементарной ячейки в кристаллическом сплаве (Со,Fe)₃В, что указывает на усиление связи переходного металла с бором. Результаты, полученные методом EXAFS-спектроскопии для аморфных систем Fe–Со–В и Fe–Ст–В, хорошо интерпретируются в рамках модели кластерного микронеоднородного строения АМС.

Ключевые слова: аморфный металлический сплав, ближний порядок, функция радиального распределения атомов, дальняя тонкая структура рентгеновских спектров поглощения.

Методом EXAFS-спектроскопії досліджено близький порядок в аморфних металевих стопах на основі заліза. Збільшення концентрації атомів Со в аморфному металевому стопі (АМС) системи Fe–Со–В приводить, згідно з EXAFS-дослідженнями, до зменшення радіуса першої координаційної сфери атома В, зменшення об'єму елементарної комірки в кристалічному стопі (Со,Fe)₃В, що вказує на посилення зв'язку перехідного металу з бо-

Corresponding author: Viktor Anatoliyovych Artemyuk
E-mail: artemyukviktor@ukr.net

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: L. I. Karbivska, V. A. Artemyuk, V. L. Karbivskyy, and A. P. Soroka, EXAFS-Investigations of Amorphous Iron-Based Metal Alloy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 4: 553–566 (2017) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.39.04.0553.

ром. Результати, одержані методом EXAFS-спектроскопії для аморфних систем Fe–Co–B і Fe–Cr–B, добре інтерпретуються в рамках моделю клас-терної мікронеоднорідної будови АМС.

Ключові слова: аморфний металевий стоп, близький порядок, функція радіального розподілу атомів, дальня тонка структура рентгенівських спектрів поглинання.

Short-range order in amorphous iron-based metal alloys is investigated by the EXAFS-spectroscopy method. According to EXAFS study, the increase of the content of Co atoms in the amorphous metal alloy (AMA) of Fe–Co–B system leads to decrease of the radius of first coordination sphere of the B atom and reduction of the unit-cell volume in a crystalline alloy $(\text{Co,Fe})_3\text{B}$ that indicates a strengthening of transition-metal–boron bond. Results obtained by the EXAFS-spectroscopy for the Fe–Co–B and Fe–Cr–B AMAs can be well interpreted in terms of the model of the cluster microinhomogeneous AMA structure.

Key words: amorphous metal alloy, short-range order, radial distribution function (RDF) of atoms, extended x-ray absorption fine structure.

(Получено 9 февраля 2017 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование аморфных металлических сплавов (АМС) остаётся важным направлением экспериментальной физики. Переход кристалла в аморфное состояние сопровождается изменением целого ряда физико-химических свойств, в частности, резким изменением вязкости, плотности, температурного коэффициента расширения, модуля упругости, теплоёмкости и др. Такого рода изменения близки к фазовому переходу второго рода. В температурном интервале стеклования замедляется перестройка структуры ближнего порядка жидкости, а ниже температуры стеклования структурные превращения в веществе прекращаются вовсе. Частицы способны лишь к колебательным и вращательным движениям. Трансляционная подвижность, характерная для жидкого состояния, теряется. Различие в свойствах жидкого и аморфного состояния определяется характером теплового движения частиц. Термодинамические параметры стеклообразного аморфного состояния определяются не только температурой и давлением, но зависят также от предыстории образца, в частности, скорости охлаждения. По электрическим, магнитным, механическим характеристикам, коррозионной и радиационной стойкости АМС являются более выгодными в сравнении с традиционными материалами. Являясь магнитомягкими ферромагнетиками, АМС применяются в качестве сердечников трансформаторов, в системах связи, используются при создании

различных электромагнитных компонентов в электронике. Таким образом, АМС обладают целым комплексом уникальных физико-химических свойств.

В современных коммерческих магнитных дисках с большой плотностью записи с недавнего времени получила применение «система перпендикулярной магнитной записи». Для достижения высокого отношения сигнала к шуму в таких дисках используется подложка из магнитомягкого материала, обладающего небольшим значением коэрцитивной силы [1–5]. Применение в качестве подложки магнитных дисков аморфных плёнок, гарантирует не только хорошие магнитомягкие свойства, но и обеспечивает меньшее значение импульсных помех благодаря отсутствию доменных стенок. Особый интерес в этой связи вызывает изучение поверхности плёнок, полученных из аморфных сплавов, так как именно приповерхностная область будет оказывать основное влияние на качество магнитного диска.

Сегодня аморфные магнитомягкие материалы в большинстве своём производятся на основе системы Fe–B–Si, с добавлением ряда элементов для достижения необходимых свойств. Например, для металлических стёкол $(\text{Co,Fe})_{71}(\text{Si,B})_{29}$ потери на частоте 1 мГц при 0,1 Тл составляют $1,8 \text{ Вт/см}^3$, что существенно меньше, чем для Mn–Zn ферритов. Для понимания особенностей электронного строения аморфных сплавов и, в частности, интерпретации рентгено-электронных и рентгеноэмиссионных спектров немаловажно знание атомного строения этих веществ. Любые изменения в аморфной структуре приводят к флуктуациям величины обменного взаимодействия и, соответственно, к изменению магнитных свойств. Определяющее влияние на магнитные свойства таких материалов имеет размер нанокристаллов, формирующих их структуру. Такое поведение указанных материалов может быть объяснено на основе модели, предложенной G. Herzer [6], согласно которой уменьшение размера нанокристаллов до размеров, меньших длины магнитной обменной корреляции, приводит к пространственному усреднению магнитной анизотропии и, как следствие, к существенному снижению коэрцитивной силы.

В данной работе методом EXAFS-спектроскопии исследован ближний порядок в АМС на основе железа.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Получение АМС на основе железа. Сплавы были получены путём быстрого охлаждения расплава в виде лент шириной 12,8 мм и толщиной 28–30 мкм в разреженной атмосфере углекислоты при скорости вращения медного диска диаметром 180 мм 1750 об/мин. Избыточное давление эжектирования расплава составляло 0,2 атм.

(CO₂). Сопло располагалось над поверхностью диска на расстоянии 0,2 мм. Температура ликвидуса сплава составила 1160°C. Режим плавления начинался с нагрева навески до 1470°C, выдержки при этой температуре 1 мин, после этого следовало остывание с эжектированием при 1350°C. Ленту снимал механический скользящий нож-съёмник через 3/4 оборота диска. На сегодня существует много методик EXAFS-эксперимента с использованием синхротронного излучения (СИ), в частности: методика на пропускание, методика флуоресцентной EXAFS спектроскопии (FEXAFS), методика поверхностной EXAFS-спектроскопии (SEXAFS), EXAFS-спектроскопия оптической люминесценции (XEOL), EXAFS-спектроскопия полного внешнего отражения. В данной работе EXAFS-эксперимент был проведён по методике на пропускание с использованием синхротронного излучения [7].

EXAFS-спектроскопия (Extended X-Ray Absorption Fine Structure). Явление дальней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения известно с 30-х гг. прошлого века. Однако теория формирования этой структуры была разработана к началу 60-х гг. В середине 80-х гг. новый круг задач, новые экспериментальные возможности, появившиеся благодаря широкому использованию синхротронного излучения, сделали EXAFS-спектроскопию одним из самых развивающихся методов изучения локальной атомной структуры. Область EXAFS начинается от энергий 30–40 эВ и простирается до 400–1000 эВ за краем поглощения, так как в области 10–40 эВ выбитый электрон обладает ещё недостаточной кинетической энергией. Теории описания дальней от края тонкой структуры можно разделить на «long-range order» (LRO)- или «short-range order» (SRO)-теории. Первый метод был разработан Кронигом в рамках LRO-теории. По его представлениям минимумы в сечении поглощения появляются, когда фотоэлектрон в решётке испытывает брэгговское отражение, т.е. когда волновой вектор фотоэлектрона оказывается на краю зоны Бриллюэна. Следовательно, эта теория EXAFS-модуляций основана на зависимости плотности состояний для блоховских волн выше уровня Ферми и требует существования периодического порядка. Однако она не описывала EXAFS в неупорядоченных телах. В теории фактически пренебрегался доминирующий эффект перехода матричного элемента. Современное представление о EXAFS основывается на SRO-теории, сформулированной в работе [8].

Для полного описания $\chi(k)$ K -краёв поглощения $3d$ -металлов в настоящей работе использовали выражение [7]:

$$\chi_i(k) = \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} |f_j(k, \pi)| \sin 2kR_j + \varphi_j(k) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2R_j/y(k)},$$

где k — модуль волнового вектора фотоэлектрона,

$$|\mathbf{k}| = k = \frac{\sqrt{2mT}}{\hbar} = \frac{\sqrt{2m \ h\nu - E_i}}{\hbar}.$$

R_j — расстояние до j -го атома, $f_j(k, \pi)$ — амплитуда рассеяния назад j -м атомом для электрона с волновым вектором \mathbf{k} .

Под знаком синуса стоит фазовый сдвиг. Разность $2kR_j$ складывается из сдвига фаз между исходной и отражённой волнами на пути до j -го атома и обратно, фазового сдвига при распространении электрона с $l=1$, в потенциале собственного атома $2\delta_1(k)$ и фазового сдвига обратного рассеяния на j -м атоме $\varphi_j(k)$. Таким образом, результирующая разность фаз определяется суммой: $2kR_j + 2\delta_1(k) + \varphi_j(k)$. Сдвиг фаз $\varphi_j(k)$ равен сумме $2\delta_1(k)$ и $\varphi_j(k)$.

Существенно, что поскольку k сравнительно велико, при больших R_j в сумме появляются члены, характеризующиеся быстрой осцилляцией в k -пространстве. Такие осцилляции не могут наблюдаться в реальном эксперименте, так как они сглаживаются. Поэтому в сумме по j учитывается только ближайшее к атому окружение.

Так как в EXAFS области ($E > 50$ эВ) для упругого обратного рассеяния необходим сильный потенциал, рассеяние происходит преимущественно на ионных остовах атомов, в то время как валентные электроны, на которые оказывает действие химическое окружение, практически не участвуют в этом процессе. Следовательно, $f(k, \pi)$ и $\varphi_j(k)$ не зависят от характера химической связи и легко вычисляются [9]. Для обработки экспериментальных результатов использовалась методика фурье-преобразования с теоретическими значениями функций сдвига фаз и амплитуд рассеяния (фурье-преобразование с фазой). В качестве теоретически рассчитанных функций амплитуд и фаз использованы функции McKale [9]. Множитель $\exp(-2\sigma_j^2 k^2)$ введён для учёта тепловых колебаний.

Множитель $\exp(-2R_j/\gamma(k))$ описывает процесс неупругого рассеяния фотоэлектрона окружением поглощающего атома при прохождении расстояния $2R_j$; $\gamma(k)$ — длина свободного пробега фотоэлектрона, зависящая от модуля его волнового вектора.

Выделение нормализованного EXAFS-спектра $\chi(k)$ из экспериментального спектра поглощения проводилось по стандартной методике, используя следующее выражение

$$\chi(k) = (\mu(k) - \mu_0(k)) / (\mu_0(k) - \mu_1(k)),$$

где $\mu(k)$ — экспериментальный коэффициент поглощения образца, $\mu_1(k)$ — коэффициент поглощения, возникающий из-за всех других процессов, за исключением фотоионизации исследуемой электронной оболочки атома (ионизации более высоколежащих электронных уровней, ионизации других химических элементов, рассея-

ния), $\mu_0(k)$ — коэффициент поглощения, который наблюдался бы в случае отсутствия соседних атомов около поглощающего.

Для нахождения $\mu_1(h\nu)$ использовалась экстраполяция $\mu(h\nu)$ при $h\nu < E_0$ на область $h\nu > E_0$. При этом $\mu_1(h\nu)$ находился в виде полиномов Викторина $C(h\nu)^{-3} + D(h\nu)^{-4}$. Аналогичная процедура применялась для нахождения $\mu_0(h\nu)$.

Осложняющим фактором является то обстоятельство, что E_0 не является потенциалом ионизации в общепринятом смысле, а отвечает энергии относительно внутреннего уровня, получив которую, электрон может долететь до соседнего атома с нулевой кинетической энергией. Очевидно, что эта энергия может не совпадать с энергией, требуемой для удаления электрона на бесконечность, что отвечает обычному определению потенциала ионизации. Более того, эта энергия может быть различной для различных координационных сфер, так как зависит от формы межатомных потенциалов в направлении на рассеивающий атом.

Ввиду этого E_0 может не совпадать с точкой перегиба края поглощения и быть либо большим, либо меньшим. При проведении моделирования E_0 берётся в качестве свободного параметра. При этом он может не совпадать на ± 30 эВ.

Если переписать $\chi(k)$ с учётом функции радиального распределения атомов (ФРРА), то для n -компонентной системы нормированная осциллирующая часть K -спектра поглощения рентгеновского излучения атомами i -го сорта $\chi(k)$ представляется в виде интегрального уравнения EXAFS:

$$\chi_i(k) = 4\pi\rho_0 \sum_{j=1}^n c_j \frac{f_j(k)}{k} \int_0^{\infty} g_{ij}(R) \sin 2kR + \varphi_{ij}(k) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2R/y(k)} dR,$$

где ρ_0 — средняя атомная плотность, c_j — концентрация элемента.

Радиальное распределение атомов вокруг поглощающего атома в таком случае определяется из функции $g(R)$, получаемой преобразованием Фурье $\chi(k)$:

$$g(R) = \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} \chi(k) k^n e^{-2ikR} dk.$$

Величины k_{\max} и k_{\min} в этой формуле задают интервал, в котором ведётся анализ экспериментальных данных, причём k_{\max} определяется верхней границей экспериментальных данных, а k_{\min} выбирается так, чтобы был минимален вклад в $\chi(k)$ от ближней тонкой структуры спектра поглощения. Обычно выбирают $k_{\min} = 2,0-4,0 \text{ \AA}$, а $k_{\max} = 10,0-16,0 \text{ \AA}$. Множитель k^n вводился для компенсации уменьшения χ с ростом k (обычно $n = 1-3$). Необходимо отметить, что наличие этого множителя не влияет на получаемые параметры структу-

ры.

$$g(R) = \int_{-\infty}^{\infty} \chi(k) k^n P(k) e^{-2ikR} dk.$$

Влияние ограниченности интервалов обработки описывается в рамках функции окна $P(k)$. Для уменьшения вклада ложных максимумов, использовалось окно в виде функции Гаусса [7]. При этом используемое окно не вносит искажений в получаемые результаты, по крайней мере, в интервале 0–5 Å.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из важных факторов, влияющих на свойства вещества, есть его структурное состояние. Рассмотрение физических моделей и принципов организации неупорядоченных металлических систем позволяет сформулировать ряд общих положений, правильность которых может быть экспериментально обоснована при исследовании реально синтезируемых АМС. При этом в терминах структурного самоподобия, инвариантность для неупорядоченных металлических структур достигается путём множественности набора таких случаев, при которых реализуется реальная картина эксперимента. Становление методологии изучения свойств и синтеза АМС привело к значительному прогрессу в этой необозримой области и формированию направления исследования физики неупорядоченных металлических систем.

АМС представляются сложными объектами, условия формирования, стабильность, физические и химические свойства которых определяются многими факторами. Поэтому методы, претендующие на адекватное строгое описание реального материала, должны учитывать всё многообразие факторов, влияющих на обретение свойств. В этом смысле, метод EXAFS-спектроскопии является одним из важнейших инструментов изучения структуры неупорядоченных металлических систем.

Метод EXAFS-спектроскопии на сегодня является наиболее информативным при исследовании неупорядоченных систем и основан на измерении модуляции коэффициента поглощения рентгеновского излучения при энергиях на 100–1000 эВ выше K - или L -края поглощения исследуемого атома. Анализ EXAFS-спектров позволяет получать информацию о структурных параметрах — определять межатомные расстояния и координационные числа в окружении атомов заданного химического элемента. Уникальность метода EXAFS-спектроскопии заключается в том, что он даёт возможность исследовать локальное атомное окружение вокруг атомов каждого сорта независимо, что выгодно отличает его от других ме-

тодов при исследовании структуры неупорядоченных материалов и, в частности, аморфных металлических сплавов.

Среди этих аморфных металлических сплавов особо выделяют две подгруппы, имеющие наиболее широкое практическое применение: сплавы на основе Fe, характеризующиеся максимальной индукцией насыщения, и на основе Co — имеющие исчезающе малую магнитострикцию, что приводит к максимальной восприимчивости и минимальным потерям.

Представленное здесь исследование ставило своей целью изучить изменение ближнего порядка (БП) в аморфных сплавах на основе Fe–В при различных легированиях металлами и металлоидами.

Сплавы системы Fe–Co–В. В системе Fe–Co–В были исследованы *K*-края поглощения железа и кобальта в следующих составах: Fe₇₃Co₁₂B₁₅, Fe₆₈Co₁₇B₁₅, Fe₆₄Co₂₁B₁₅, Fe₆₀Co₂₅B₁₅, а также *K*-край поглощения железа в АМС Fe₈₅B₁₅.

В рамках модели микронеоднородного строения АМС во всех исследованных АМС можно предположить наличие, по крайней мере, двух типов областей: обеднённых бором и состоящих преимущественно из атомов металла (твёрдый раствор Co в α-Fe) и областей, обогащённых бором и характеризующихся ближним порядком по типу орторомбического бориды (Fe,Co)₃B. Следовательно, легирование кобальтом АМС на основе железа (в исследованном в настоящей работе концентрационном интервале от 12 до 25 ат.%) не должно приводить к существенному изменению топологического БП.

В таблице 1 представлены положения главного максимума фурье-трансформант (ФТ), полученных от ФРРА для обоих металлических компонентов АМС. Как и предполагалось, легирование кобальтом не оказывает существенного влияния на положение пика ФТ, кроме сплава с 21 ат.% Co.

На рисунках 1 и 2 приведены ФТ *K*-краёв поглощения Fe и Co исследованных АМС. Для всех АМС положение первого пика ФРРА

ТАБЛИЦА 1. Положение главного максимума фурье-трансформант ФРРА для железа и кобальта в аморфных сплавах.

TABLE 1. The main peak positions of Fourier transforms (FTs) of RDF for iron and cobalt in amorphous alloys.

Состав	$R_{\text{Fe}}, \text{Å}$	$R_{\text{Co}}, \text{Å}$
Fe ₈₅ B ₁₅	2,4926	–
Fe ₇₃ Co ₁₂ B ₁₅	2,5052	2,4392
Fe ₆₈ Co ₁₇ B ₁₅	2,5047	2,4076
Fe ₆₄ Co ₂₁ B ₁₅	2,5262	2,4184
Fe ₆₀ Co ₂₅ B ₁₅	2,5090	2,4242

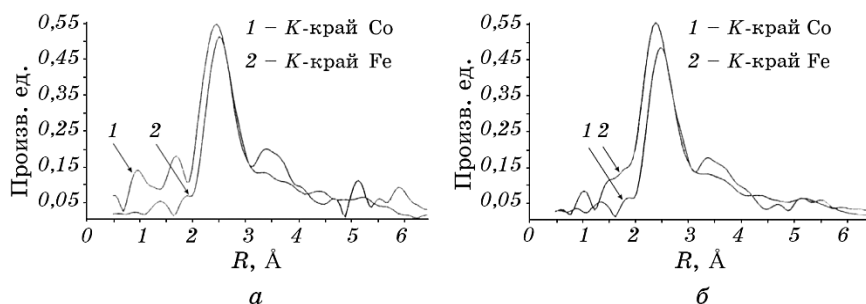


Рис. 1. Парциальные ФРРА вокруг атомов Fe и Co для АМС $\text{Fe}_{73}\text{Co}_{12}\text{B}_{15}$ (а) и АМС $\text{Fe}_{68}\text{Co}_{17}\text{B}_{15}$ (б).

Fig. 1. The partial RDF of atoms around Fe and Co atoms for $\text{Fe}_{73}\text{Co}_{12}\text{B}_{15}$ (a) and $\text{Fe}_{68}\text{Co}_{17}\text{B}_{15}$ (b) AMAs.

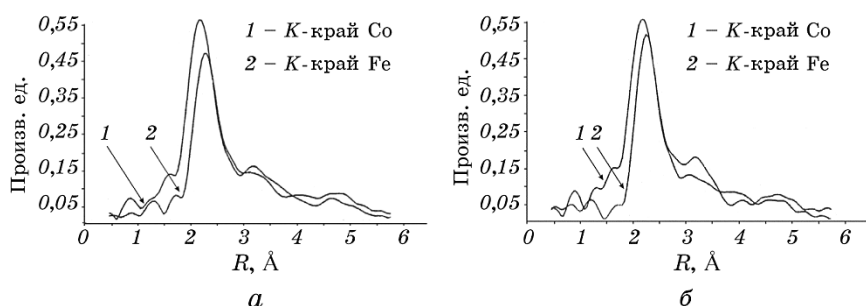


Рис. 2. Сравнение парциальных ФРРА вокруг атомов Fe и Co для АМС $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15}$ (а) и АМС $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{25}\text{B}_{15}$ (б).

Fig. 2. Comparison of the partial RDF of atoms around Fe and Co atoms for $\text{Fe}_{64}\text{Co}_{21}\text{B}_{15}$ (a) and $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{25}\text{B}_{15}$ (b) AMAs.

вокруг атомов Fe смещено в сторону больших расстояний по сравнению с положением пика ФРРА вокруг атомов Co, то есть вероятность расположения атомов на более коротких расстояниях вокруг атомов Co выше, чем вокруг атомов Fe.

Полученный результат может свидетельствовать о большей вероятности образования микрообластей с БП по типу боридов кобальта, по сравнению с БП по типу боридов железа (тем более что энтальпия образования борида кобальта ниже, чем борида железа). А поскольку кратчайшее расстояние между атомами в орторомбическом бориде Co_3B несколько меньше, чем в орторомбическом бориде Fe_3B , это и может приводить к наблюдаемому эффекту.

Сплавы системы Fe–Cr–B. В системе Fe–Cr–B были исследованы АМС составов $\text{Fe}_{76,5}\text{Cr}_{8,5}\text{B}_{15}$, $\text{Fe}_{75}\text{Cr}_{10}\text{B}_{15}$, $\text{Fe}_{57,8}\text{Cr}_{27,2}\text{B}_{15}$, $\text{Fe}_{53}\text{Cr}_{32}\text{B}_{15}$. По данным работы [10] при кристаллизации АМС системы Fe–Cr–B

образуются твёрдый раствор на основе α -Fe и метастабильный борид $(\text{Fe,Cr})_3\text{B}$. Хром в α -фазе располагается случайным образом, его концентрация в α -фазе для АМС $\text{Fe}_{75}\text{Cr}_{10}\text{B}_{15}$ составляет 3–5 ат. % (то есть в 2–3 раза меньше по сравнению с его исходной концентрацией в АМС). Таким образом, происходит обеднение α -фазы хромом и обогащение им борида $(\text{Fe,Cr})_3\text{B}$.

По данным измерения температурной зависимости электросопротивления [10], легирование хромом АМС на основе Fe увеличивает температуру начала их кристаллизации, то есть повышает их термическую стабильность.

Таким образом, в рамках модели микронеоднородного строения АМС можно предположить, что в АМС с содержанием Cr 8,5 ат. % возможно наличие микрогруппировок, по крайней мере, двух типов: микрообластей, обеднённых бором и состоящих преимущественно из атомов металла (твёрдый раствор хрома в α -Fe или γ -Fe), и микрообластей, обогащённых бором и характеризующихся БП по типу $(\text{Fe,Cr})_3\text{B}$, а для АМС с 27,2 ат. % хрома, возможно ещё и наличие обогащённых хромом микрообластей со структурой типа $(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$.

На рисунке 3 приведены ФТ K -краёв поглощения Fe и Cr в АМС $\text{Fe}_{76,5}\text{Cr}_{8,5}\text{B}_{15}$ и $\text{Fe}_{57,8}\text{Cr}_{27,2}\text{B}_{15}$, а в табл. 2 положения и интенсивности максимумов ФТ. Если в изменении положения первого пика ФТ K -края поглощения железа нет корреляции с изменением концентрации хрома в исследованных АМС, то увеличение содержания хрома с 8,5 до 27,2 ат. % приводит к существенному смещению в сторону меньших расстояний первого пика ФТ K -края поглощения хрома и некоторому уменьшению интенсивности пика. По всей видимости, это связано с существованием микрообластей с другим типом БП в АМС с содержанием хрома 27,2 ат. %.

На рисунке 4 на парциальной ФРРА вокруг атомов железа в ис-

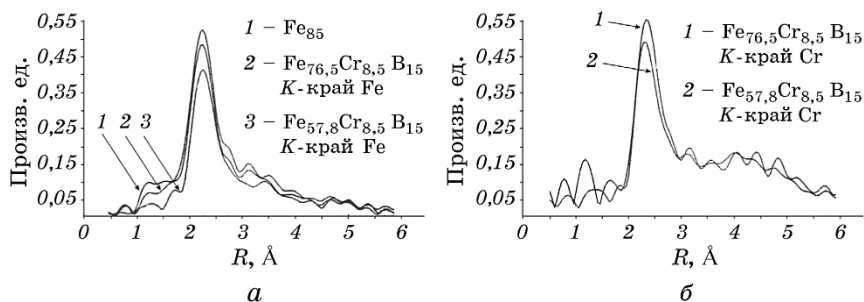


Рис. 3. Парциальные ФРРА вокруг атомов Fe (а) и Cr (б) в исследованных АМС системы Fe–Cr–В.

Fig. 3. Partial RDFs of atoms around Fe (а) and Cr (б) in the studied AMA of Fe–Cr–B system.

ТАБЛИЦА 2. Положения и интенсивности первого и главного пиков ФТ для Fe и Cr в аморфных сплавах.**TABLE 2.** Positions and intensities of first and main peaks of FTs obtained for two metal components (Fe and Cr) of amorphous alloys.

Состав	$R_{\text{Fe}(1)}, \text{Å}$	$I_{\text{Fe}(1)}$	$R_{\text{Cr}(1)}, \text{Å}$	$I_{\text{Cr}(1)}$	$R_{\text{Fe}}, \text{Å}$	$R_{\text{Cr}}, \text{Å}$
Fe ₈₅ B ₁₅	2,0647	0,2774	–	–	2,4926	–
Fe ₇₅ Cr ₁₀ B ₁₅	2,0464	0,3211	2,0705	0,2383	2,4822	2,5646
Fe ₅₃ Cr ₃₂ B ₁₅	2,0537	0,3371	2,0338	0,2057	2,4905	2,5222

следованных АМС чётко видно наличие плеча на правом склоне первого пика в области расстояний $r \cong 3,0\text{--}3,1 \text{ Å}$, причём наблюдается чёткая корреляция интенсивности этого побочного максимума (плеча) с изменением содержания хрома в сплаве.

Для парциальной ФРРА вокруг атомов хрома также наблюдается наличие небольшого наплыва на правом склоне первого пика ФРРА в области тех же расстояний, однако с обратной корреляцией интенсивности этого наплыва с содержанием хрома в сплавах.

При увеличении температуры отжига происходит изменение типа решётки образующегося при кристаллизации АМС метастабильного борида. Решётка пространственной группы $I\bar{4}$ переходит в решётку пространственной группы $P4_2/n$ и далее в примитивную решётку:

$$I\bar{4} \Rightarrow P4_2/n \Rightarrow P.$$

Для различных типов БП, гипотетически возможных в этой системе, только для борида Fe₃B со структурой $P4_2/n$ существуют кратчайшие межатомные расстояния металл–металл в области значений $r \cong 3,0\text{--}3,2 \text{ Å}$, для которых на кривой парциальной ФРРА для этих АМС наблюдается побочный максимум.

Таким образом, в исследованных АМС не исключено существование микрообластей, помимо перечисленных ранее, с топологическим БП по этим трём типам.

Учитывая, что легирование хромом АМС на основе железа повышает температуру начала кристаллизации, можно предположить, что добавки хрома способствуют образованию в АМС микрообластей с БП по типу более «высокотемпературной» модификации борида (Fe,Cr)₃B со структурой $P4_2/n$.

В рамках этого предположения хорошо объясняется корреляция изменения интенсивности этого побочного максимума (при $r \cong 3,0\text{--}3,1 \text{ Å}$) с изменением концентрации хрома в АМС. Поскольку для АМС с содержанием хрома 8,5 ат.%, по-видимому, существуют микрообласти с топологическим БП типа борида со структурой

$P4_2/n$, обогащённые хромом, причём хром в них располагается неупорядоченно, то на парциальной ФРРА вокруг атомов хрома наблюдается наплыв в области $r \approx 3,0-3,1 \text{ \AA}$, однако интенсивность его существенно меньше, чем для парциальной ФРРА вокруг атомов железа. В АМС с содержанием хрома 27,2 ат.% наблюдается, по всей видимости, уже совсем другой тип топологического БП вокруг атомов хрома (об этом свидетельствует уменьшение интенсивности плеча и смещение первого пика парциальной ФРРА в сторону меньших расстояний).

Исходя из результатов моделирования EXAFS-спектров, а также того факта, что для структуры Cr_2B кратчайшие расстояния металл-металл существенно меньше, чем для $(\text{Fe,Cr})_3\text{B}$, можно предположить, что для АМС с 27,2 ат.% Cr возможно существование микрообластей обогащённых хромом с топологическим БП типа $(\text{Cr,Fe})_2\text{B}$. При этом на парциальной ФРРА вокруг атомов железа в АМС с 27,2 ат.% хрома видно увеличение интенсивности плеча при $r \approx 3,0-3,1 \text{ \AA}$, что в рамках высказанных предположений может быть связано с переходом атомов хрома из микрообластей с БП типа борида $(\text{Fe,Cr})_3\text{B}$ со структурой $P4_2/n$ в микрообласти, характеризующиеся БП типа $(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$.

Сравнение парциальных ФРРА вокруг атомов железа и хрома (рис. 4) приводит к очевидному выводу о существенном различии локального окружения атомов Fe и Cr в исследованных АМС.

Результаты, полученные методом EXAFS-спектроскопии АМС систем Fe-Co-B и Fe-Cr-B, хорошо интерпретируются в рамках модели кластерного микронеоднородного строения АМС. Для исследуемых АМС показана возможность существования микрообластей трех типов: микрообластей, обогащённых бором и характеризующихся БП по типу боридов, а также микрообластей, обеднённых бором и состоящих преимущественно из атомов металлов; эти

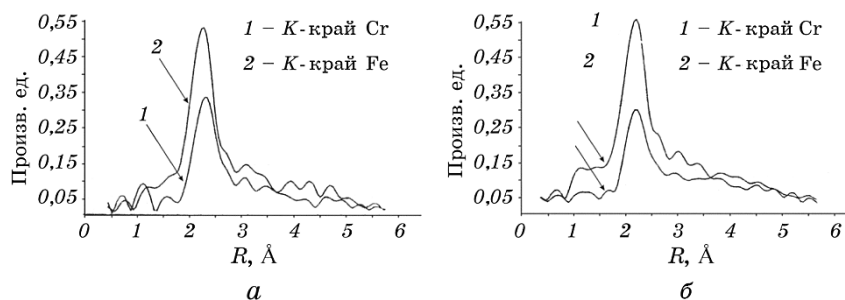


Рис. 4. Сравнение парциальных ФРРА вокруг атомов Fe и Cr для АМС $\text{Fe}_{75}\text{Cr}_{10}\text{B}_{15}$ (а) и АМС $\text{Fe}_{53}\text{Cr}_{32}\text{B}_{15}$ (б).

Fig. 4. Comparison of the partial RDFs of atoms around Fe and Cr atoms for $\text{Fe}_{75}\text{Cr}_{10}\text{B}_{15}$ (a) and $\text{Fe}_{53}\text{Cr}_{32}\text{B}_{15}$ (b) AMAs.

микрообласти, в свою очередь, характеризуются наличием двух типов БП, отличающихся для микрогруппировок, обогащённых одним или другим переходным металлом.

4. ВЫВОДЫ

Увеличение содержания атомов Со в АМС системы Fe–Со–В приводит, согласно EXAFS-исследованиям, к уменьшению радиуса первой координационной сферы атома бора, уменьшению объёма элементарной ячейки в кристаллическом сплаве $(\text{Co,Fe})_3\text{B}$, что указывает на усиление связи переходного металла с бором.

Полученные методом EXAFS-спектроскопии результаты для АМС систем Fe–Со–В и Fe–Cr–В хорошо интерпретируются в рамках модели кластерного микронеоднородного строения АМС. Для исследуемых АМС показана возможность существования микрообластей трёх типов: микрообластей, обогащённых бором и характеризующихся ближним порядком по типу боридов, а также микрообластей, обеднённых бором и состоящих преимущественно из атомов металлов. Эти микрообласти, в свою очередь, характеризуются наличием двух типов ближнего порядка, отличающихся для микрогруппировок, обогащённых первым переходным металлом (ПМ₁), и микрогруппировок, обогащённых вторым переходным металлом (ПМ₂).

Легирование хромом АМС на основе железа приводит к появлению выраженного побочного максимума на парциальной ФРРА вокруг атомов железа в области расстояний $r \cong 3,0\text{--}3,2 \text{ \AA}$. Существование этой особенности связано с образованием в АМС микрообластей, которые характеризуются ближним порядком по типу боридов $(\text{ПМ}_1, \text{ПМ}_2)_3\text{B}$ со структурой $P4_2/n$. При этом появление подобного побочного максимума не было зафиксировано для парциальных ФРРА вокруг атомов Fe в АМС системы Fe–Со–В.

Поскольку борид со структурой $P4_2/n$ является более «высокотемпературной» модификацией боридов, чем борид со структурой $I\bar{4}$, возможность образования в АМС микрообластей, характеризующихся БП по типу боридов со структурой $P4_2/n$, в работе связывается с влиянием различных добавок на температуру начала образования боридной фазы при кристаллизации из аморфного состояния.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Z. Jia, W. C. Zhang, W. M. Wang, D. Habibi, and L. C. Zhang, *Appl. Catal. B*, **192**: 46 (2016).
2. X. C. Zhong, H. C. Tian, S. S. Wang, Z. W. Liu, Z. G. Zheng, and D. C. Zeng, *J. Alloys Compd.*, **633**: 188 (2015).

3. P. Kwapuliński, Z. Stokłosa, J. Rasek, G. Badura, G. Haneczok, L. Pająk, and L. Lełątko, *J. Magn. Magn. Mater.*, **320**: 778 (2008).
4. T. Osaka, T. Asahi, J. Kawaji, and T. Yokoshima, *Electrochim. Acta*, **50**, No. 23: 4576 (2005).
5. A. Boutahar, H. Lassri, E. K. Hlil, and D. Fruchart, *J. Magn. Magn. Mater.*, **398**: 26 (2016).
6. G. Herzer, *IEEE Trans. Magn.*, **25**: 3327 (1989).
7. L. N. Mazalov, N. V. Bausk, S. B. Erenburg, and S. V. Larionov, *Chin. J. Struct. Chem.*, **42**: 784 (2001).
8. D. E. Sayers, E. A. Stern, and F. W. Lytle, *Phys. Rev. Lett.*, **27**: 1204 (1971).
9. A. G. McKale, B. W. Veal, A. P. Paulikas, S. K. Chan, and G. S. Knapp, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**: 3763 (1988).
10. P. Duhai, P. Švac, M. Ďurčekova, and G. Vlasák, *Mater. Sci. Eng.*, **97**: 337 (1988).