

Mgr inż. Agnieszka Grabias



**STRUKTURA I WŁASNOŚCI MAGNETYCZNE
AMORFICZNYCH I NANOKRYSTALICZNYCH
STOPÓW FeZrBCu**

Rozprawa doktorska

Promotor:
dr hab. Michał Kopcewicz

Warszawa 1997

*Składam gorące podziękowania
mojemu promotorowi
dr hab. Michałowi Kopcewiczowi
za inspirację i cenne wskazówki
oraz za troskliwą opiekę
podczas tworzenia niniejszej rozprawy.*

*Chciałabym bardzo podziękować
Dyrekcji Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych
za umożliwienie przeprowadzenia badań naukowych
i realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej.*

*Serdecznie dziękuję
dr inż. Grzegorzowi Gawlikowi
za precyzyjne wykonanie
procesów wygrzewania próbek.*

*Dziękuję bardzo Piotrowi Nowickiemu
za udostępnienie próbek i życzliwą pomoc
w pomiarach DSC i XRD.*

Spis treści

WSTĘP	5
I. MATERIAŁY NANOKRYSTALICZNE	7
I.1. Ogólna charakterystyka	7
I.2. Stopy nanokrystaliczne	9
I.2.1. Mikrostruktura i własności magnetyczne nanokrystalicznych stopów FeCuNbSiB	9
I.2.2. Porównanie własności magnetycznych stopów nanokrystalicznych z tradycyjnymi materiałami magnetycznymi	10
I.2.3. Mikrostruktura i własności magnetyczne nanokrystalicznych stopów Fe-M-B-Cu	12
I.3. Model przypadkowej anizotropii dla stopów nanokrystalicznych	16
II. SPEKTROSKOPIA MÖSSBAUEROWSKA	23
II.1. Efekt Mössbauera	23
II.1.1. Emisja promieniowania γ z jądra atomu swobodnego	23
II.1.2. Bezodrutowa emisja promieniowania γ z jądra atomu związanego w sieci krystalicznej	24
II.2. Parametry linii mössbauerowskiej	25
II.3. Oddziaływania nadsubtelne	27
II.3.1. Przesunięcie izomeryczne	27
II.3.2. Oddziaływanie elektryczne kwadrupolowe	29
II.3.3. Oddziaływanie magnetyczne dipolowe	30
II.4. Zastosowanie efektu Mössbauera do badania struktury i własności ciał stałych	32
II.5. Zjawiska wywołane przez pole magnetyczne wysokiej częstotliwości	35
II.5.1. Zjawisko „rf collapse”	35
II.5.2. Zjawisko powstawania linii satelitarnych („rf sidebands”)	37
II.5.3. Jednoczesne występowanie zjawisk „rf collapse” i „rf sidebands”	40
II.5.4. Zastosowanie zjawisk „rf collapse” i „rf sidebands” do badania struktury i własności magnetycznych amorficznych i nanokrystalicznych stopów na bazie Fe	42
III. OPIS EKSPERYMENTU	44
III.1. Przygotowanie próbek	44
III.2. Techniki badawcze	45
III.2.1. Kalorymetria skaningowa	45
III.2.2. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego	45

III.2.3. Spektroskopia mössbauerowska	45
III.2.3.1. Spektrometr efektu Mössbauera	46
III.2.3.2. Konwencjonalna metoda spektroskopii mössbauerowskiej	48
III.2.3.3. Spektroskopia mössbauerowska elektronów konwersji	48
✓ III.2.3.4. Niekonwencjonalna metoda spektroskopii mössbauerowskiej (pomiary w polu magnetycznym wysokiej częstości tzw. „rf-Mössbauer”)	50
III.2.3.5. Metody opracowywania widm mössbauerowskich	51
IV. WYNIKI I ICH ANALIZA	54
✓ IV.1. Krystalizacja amorficznych stopów $Fe_{93-x}Zr_7B_xCu_y$	54
✓ IV.1.1. Pomiary kalorymetryczne	54
✓ IV.1.2. Pomiary metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego	56
✓ IV.1.3. Pomiary konwencjonalną metodą spektroskopii mössbauerowskiej	59
IV.1.3.1. Opis opracowywania widm mössbauerowskich dla amorficznych i nanokrystalicznych stopów $FeZrB(Cu)$	59
IV.1.3.2. Wyjściowe stopy amorficzne $Fe_{93-x}Zr_7B_xCu_y$ ($x=6,8,12; y=0,2$)	61
IV.1.3.3. Stopy $Fe_{93-x}Zr_7B_xCu_y$ ($x=6,8,12; y=0,2$) wygrzewane w zakresie temperatur od 430 do 780°C	62
✓ IV.1.3.4. Amorficzny i nanokrystaliczny stop $Fe_{89}Zr_7B_4$	72
✓ IV.1.3.5. Analiza zawartości faz w nanokrystalicznych stopach $Fe_{93-x}Zr_7B_xCu_y$ ($x=4,6,8,12; y=0,2$)	74
IV.1.4. Pomiary mössbauerowskie w temperaturze 78 K	77
✓ IV.1.5. Pomiary metodą spektroskopii mössbauerowskiej elektronów konwersji	79
✓ IV.1.5.1. Krystalizacja powierzchniowa stopów $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ i $Fe_{79}Zr_7B_{12}Cu_2$ w funkcji temperatury wygrzewania	79
✓ IV.1.5.2. Krystalizacja powierzchniowa stopu $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ w funkcji czasu wygrzewania	87
✓ IV.2. Charakterystyka struktury i własności magnetycznych stopów $FeZrB(Cu)$ oparta na pomiarach mössbauerowskich w polu magnetycznym wysokiej częstości	92
✓ IV.2.1. Własności magnetyczne amorficznych stopów $FeZrB(Cu)$	92
✓ IV.2.2. Lokalne uporządkowanie atomowe w amorficznych stopach $FeZrB(Cu)$	94
✓ IV.2.3. Własności magnetyczne nanokrystalicznych stopów $FeZrB(Cu)$	99
✓ IV.2.4. Pomiary w funkcji natężenia pola magnetycznego wysokiej częstości	115
V. PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE	127
Spis literatury	131

WSTĘP

Rozwój nowych materiałów jest ważnym przejawem ludzkiej działalności, której silną motywacją jest ciągły postęp w dziedzinie nauki i technologii. W ostatnich latach obserwuje się wyraźny wzrost zainteresowania materiałami nanostrukturalnymi tzn. takimi, których struktura kształtowana jest w skali nanometrycznej. Do materiałów tych należy m.in. coraz szersza grupa stopów nanokrystalicznych na bazie żelaza otrzymywanych w wyniku kontrolowanej krystalizacji stopów amorficznych. Są to nowe miękkie materiały magnetyczne charakteryzujące się bardzo korzystnym połączeniem takich własności jak duże namagnesowanie nasycenia, duża przenikalność magnetyczna, małe pole koercji, prawie zerowa magnetostrykcja oraz małe straty na prądy wirowe. Tak dobre miękkie własności magnetyczne struktur nanokrystalicznych przypisywane są znacznemu obniżeniu efektywnej anizotropii magnetokrystalicznej poprzez oddziaływanie wymienne, co jest ściśle związane z rozdrobnieniem ziaren oraz bliskiej zeru magnetostrykcji. Dzięki powyższym własnościom stopy nanokrystaliczne są obiecującymi miękkimi materiałami magnetycznymi i przewiduje się ich zastosowanie w głowicach magnetycznych, jako materiał na rdzenie do transformatorów wysokiej częstości lub cewek dławikowych, w detektorach strumienia magnetycznego a ostatnio również w błyskawicznie rozwijającej się dziedzinie jaką są systemy przesyłania danych. Przed praktycznym wykorzystaniem stopów nanokrystalicznych należy jednak szczegółowo określić ich strukturę i wynikające z niej charakterystyczne własności. Stopy te są badane różnymi metodami w wielu laboratoriach na całym świecie. Niniejsza praca ma na celu szczegółowe zbadanie własności strukturalnych i magnetycznych nowej klasy stopów nanokrystalicznych – FeZrB(Cu).

W pracy przeprowadzono systematyczne badania wpływu warunków wygrzewania (temperatury i czasu wygrzewania) na proces tworzenia struktury nanokrystalicznej w wyjściowych stopach amorficznych o ogólnym składzie chemicznym $Fe_{93-x-y}Zr_7B_xCu_y$ ($x = 4, 6, 8, 12$ i $y = 0$ lub 2) oraz na własności magnetyczne i zakres stabilności termicznej fazy nanokrystalicznej, jak również na proces krystalizacji powierzchniowej w tych stopach.

Badanie procesu krystalizacji stopów amorficznych prowadzono powszechnie stosowanymi metodami takimi jak kalorymetria skaningowa (DSC), dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD) i transmisyjna spektroskopia mössbauerowska. W pracy wykonano również pomiary unikalną w skali światowej metodą spektroskopii mössbauerowskiej wykorzystującej zjawiska wywołane przez przyłożone do próbki pole magnetyczne wysokiej częstości. Pomiary te dostarczyły cennych informacji o strukturze i własnościach

magnetycznych, w szczególności o magnetostrykcji i polach anizotropii, charakterystycznych dla poszczególnych faz występujących w badanych próbkach. Ponadto po raz pierwszy dla stopów nanokrystalicznych zastosowano spektroskopię mössbauerowską elektronów konwersji (CEMS), która umożliwiła zbadanie procesu krystalizacji powierzchniowej.

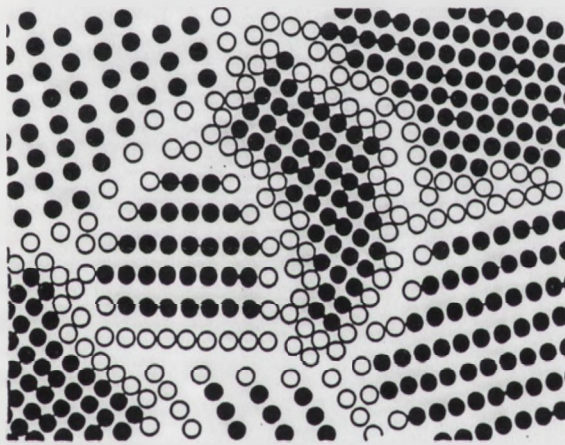
Część wyników przedstawionych w tej pracy została opublikowana w międzynarodowych czasopismach naukowych; spis publikacji dotyczących tej pracy załączono na końcu.

W rozdziale I niniejszej pracy przedstawiono ogólną charakterystykę materiałów nanokrystalicznych, a w szczególności zaprezentowano przegląd własności strukturalnych i magnetycznych stopów nanokrystalicznych otrzymywanych poprzez kontrolowaną krystalizację wyjściowych stopów amorficznych. Rozdział II poświęcono spektroskopii mössbauerowskiej, która jest główną metodą badawczą zastosowaną w tej pracy. Omówiono w nim efekt Mössbauera, oddziaływania nadsztywne występujące w ciałach stałych oraz ich zastosowanie do badania własności stopów nanokrystalicznych. W rozdziale III zawarto opisy przygotowania próbek, technik badawczych i aparatury pomiarowej zastosowanych w niniejszej pracy oraz metod opracowywania wyników. Wyniki badań własności strukturalnych i magnetycznych amorficznych i nanokrystalicznych stopów FeZrB(Cu) wraz z ich szczegółową analizą przedstawiono w rozdziale IV. Rozdział V stanowi podsumowanie wyników i zawiera wnioski końcowe.

I. MATERIAŁY NANOKRYSTALICZNE

I.1. Ogólna charakterystyka

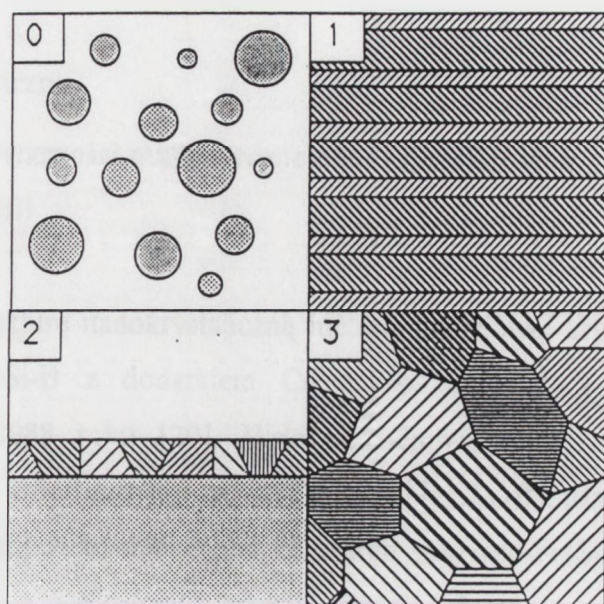
Materiały nanokrystaliczne to jedno- lub wielofazowe polikrystały o wielkościach ziaren w skali nanometrycznej zwykle nie przekraczających 100 nm w co najmniej jednym wymiarze. Stąd też materiały te charakteryzuje duży udział objętościowy granic ziaren lub granic międzyfazowych (zwanymi ogólnie powierzchniami rozdziału), co w znaczny sposób wpływa na różnorodność własności fizycznych, mechanicznych i chemicznych. Wiele własności materiałów nanokrystalicznych znacznie różni się a często nawet przewyższa własności tradycyjnych materiałów polikrystalicznych charakteryzujących się dużymi ziarnami lub też stopów amorficznych [1-3].



Rys.I.1. Schemat struktury atomowej w dwuwymiarowym materiale nanokrystalicznym. Uwidocznione jest rozróżnienie pomiędzy atomami przynależącymi do pojedynczych ziaren (kółka wypełnione) a atomami znajdującymi się na granicach międzyziarnowych (kółka otwarte) [1].

Pojęcie materiałów nanokrystalicznych charakteryzujących się dużą gęstością granic ziaren, taką, że 50% lub więcej atomów znajduje się na granicach ziaren, wprowadził w 1981 roku Gleiter [4]. Rysunek I.1 przedstawia dwuwymiarowy model sztywnych kul dla hipotetycznego materiału nanokrystalicznego [5]. Wyróżnia się dwa rodzaje atomów w nanokrystalicznej strukturze: atomy sąsiadujące z innymi atomami w dobrze określonej sieci krystalicznej oraz atomy znajdujące się w obszarach granic ziaren, które charakteryzują różne odległości międzyatomowe. Ponieważ materiał nanokrystaliczny cechuje duża gęstość powierzchni rozdziału, to znaczna część atomów znajduje się w tych obszarach. Zakładając, że ziarna mają kształt kuli lub sześcianu można oszacować objętościowy udział powierzchni rozdziału w materiałach nanokrystalicznych jako $3\Delta/D$, gdzie Δ jest średnią grubością powierzchni rozdziału a D – średnią wielkością ziaren [6]. Na przykład dla ziaren o średniej wielkości 5 nm otrzymuje

się aż 50 %-owy udział powierzchni rozdziału w materiale nanokrystalicznym, dla $D = 10 \text{ nm}$ – ok. 30 %, natomiast dla $D = 100 \text{ nm}$ już tylko 3 % [6].



Rys.I.2. Schemat czterech rodzajów materiałów nanokrystalicznych sklasyfikowanych według wymiarów nanostruktur [7].

Materiały nanokrystaliczne można sklasyfikować w kilku kategoriach w zależności od wymiarów nanostruktur, co przedstawia rysunek I.2 [7]. Wyróżnia się zerowymiarowe klastery atomowe i skupiska klasterek, jedno- i dwuwymiarowe modułowane warstwy i wielowarstwy oraz trójwymiarowe równoosiowe struktury nanokrystaliczne. Materiały nanokrystaliczne mogą zawierać fazy krystaliczne, quasi-krystaliczne lub amorficzne [8,9] oraz mogą być stopami metalicznymi, ceramiką, półprzewodnikami lub kompozytami. W ostatnich latach największy nacisk położono na trójwymiarowe materiały nanokrystaliczne, które jak się oczekuje znajdą wkrótce zastosowanie ze względu na swoje ulepszone własności mechaniczne i magnetyczne.

W ciągu kilkunastu lat rosnącego zainteresowania materiałami nanokrystalicznymi zostało opracowanych wiele różnorodnych metod otrzymywania tych materiałów np. mechaniczne mielenie [10-13], napylenie [14], osadzanie elektrolityczne [15,16], odkształcanie plastyczne [17], całkowita [18,19] lub częściowa [20,21] krystalizacja stopów amorficznych.

Podstawową zasadą metody całkowitej krystalizacji stopów amorficznych jest kontrola kinetyki procesu krystalizacji poprzez zoptymalizowanie warunków wygrzewania (temperatury i czasu wygrzewania, szybkości grzania itp.) tak, aby otrzymać materiał polikrystaliczny charakteryzujący się odpowiednio drobnymi ziarnami [18,19]. Natomiast w przypadku częściowej krystalizacji stopów amorficznych celem jest otrzymanie mikrostruktury składającej się z jednorodnych nanokrystalicznych ziaren osadzonych w pozostałej amorficznej osnowie.

Niniejsza praca dotyczy otrzymywania stopów o strukturze nanokrystalicznej metodą częściowej krystalizacji amorficznych stopów na bazie żelaza oraz ich własności strukturalnych i magnetycznych.

I.2. Stopy nanokrystaliczne

I.2.1. Mikrostruktura i własności magnetyczne nanokrystalicznych stopów FeCuNbSiB

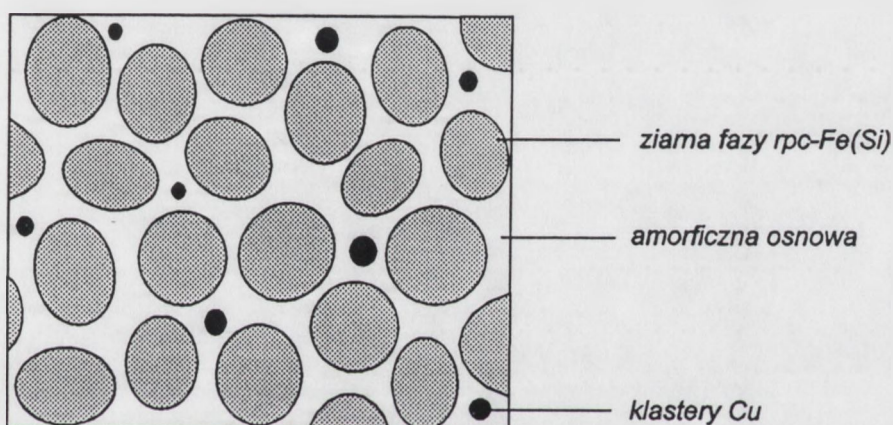
Po raz pierwszy strukturę nanokrystaliczną metodą częściowej krystalizacji wyjściowego stopu amorficznego Fe-Si-B z dodatkiem Cu i Nb otrzymał Y. Yoshizawa wraz ze współpracownikami w 1988 roku [20]. Wskutek odpowiedniego wygrzewania powyżej temperatury krystalizacji amorficznego stopu $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ uzyskano mikrostrukturę składającą się z jednorodnych bardzo drobnych ziaren fazy rpc-Fe(Si) (rpc - sieć regularna przestrzennie centrowana) o wielkościach od kilku do ok. 15 nm i zorientowanych w sposób przypadkowy, które były osadzone w pozostałej amorficznej osnowie [20]. Badania wykazały, że materiał o takiej mikrostrukturze charakteryzuje się bardzo korzystnym połączeniem własności magnetycznych tzn. małym polem koercji (~ 0.5 A/m), dużą przenikalnością magnetyczną ($\sim 10^5$ przy 1 kHz) i namagnesowaniem nasycenia (~ 1.3 T) oraz prawie zerową magnetostrycją [20-23]. Powyższemu stopowi nadano handlową nazwę Finemet.

Opisaną powyżej strukturę nanokrystaliczną można otrzymać tylko w przypadku takich stopów amorficznych, które charakteryzują się dwoma wyraźnie rozdzielonymi etapami krystalizacji. W celu otrzymania tej nanostruktury wykorzystuje się tylko pierwszy etap krystalizacji, tak aby po procesie krystalizacji pozostała znaczna zawartość fazy amorficznej (około 40%).

Istotny wpływ na tworzenie się struktury nanokrystalicznej mają składniki stopowe. Dodatek 1% Cu powoduje zmniejszenie temperatury pierwszego etapu krystalizacji amorficznego stopu i przez to rozszerzenie zakresu temperatur, w którym możliwe jest jednoczesne występowanie nanokrystalicznej fazy rpc i fazy amorficznej oraz zwiększenie szybkości zarodkowania fazy nanokrystalicznej [20-24]. Zaobserwowano, że w początkowym etapie krystalizacji fazy amorficznej tworzą się w niej małe angstromowe klastery Cu o symetrii bliskiej sieci rsc (rsc - sieć regularna przestrzennie centrowana), które jak się przypuszcza, przyczyniają się do wyraźnego wzrostu liczby miejsc zarodkowania fazy rpc-Fe [25]. Dodatek 3% Nb do amorficznego stopu powoduje natomiast stabilizację obszarów fazy amorficznej, pozostałej po procesie częściowej krystalizacji [20-22,24]. Ponadto ze względu na lokalizację na

granicach ziaren oraz stosunkowo duży promień atomy niobu hamują rozrost nanokrystalicznych ziaren fazy rpc poprzez spowolnienie dyfuzji atomów Si oraz B [24].

Schematyczny obraz mikrostruktury nanokrystalicznych stopów typu FeCuNbSiB przedstawiony jest na rysunku I.3 [26]. Mikrostrukturę tworzą nanokrystaliczne ziarna fazy rpc-Fe(Si) osadzone w amorficznej osnowie pozostałej po procesie częściowej krystalizacji wyjściowego stopu amorficznego oraz małe klastery Cu w obszarach międzyziarnowych. Część fazy amorficznej stanowią granice ziaren, które wpływają w znaczący sposób na własności fizyczne stopów nanokrystalicznych, ponieważ ich udział objętościowy jest znacznie większy w porównaniu z materiałami polikrystalicznymi.



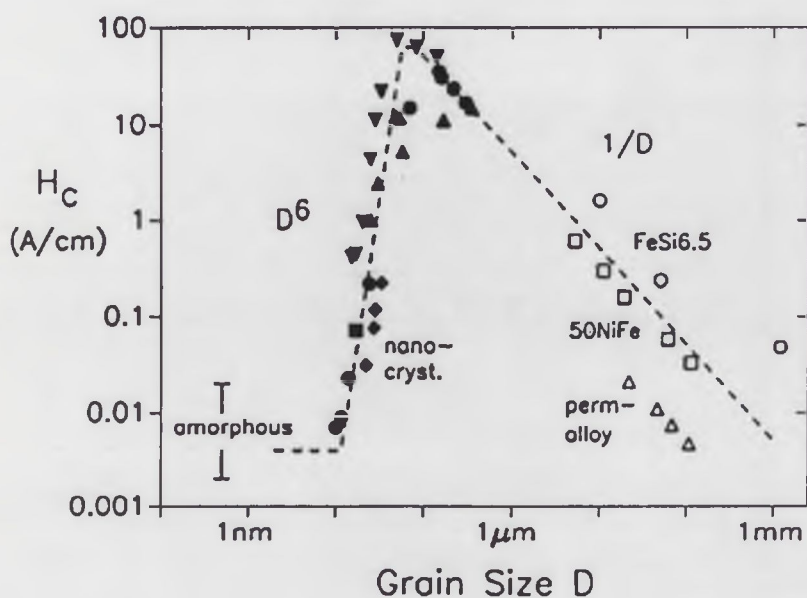
Rys.I.3. Schemat mikrostruktury nanokrystalicznych stopów FeCuNbSiB [26].

Badania metodami dyfrakcji promieni X i spektroskopii mössbauerowskiej wykazały, że cała zawartość Si znajduje się w nanokrystalicznych ziarnach oraz że faza rpc-Fe(Si) ma strukturę DO_3 [27-30]. Natomiast pozostała w strukturze nanokrystalicznej faza amorficzna składa się głównie z atomów Fe, Nb i B, przy czym udział atomów niobu wynosi typowo od 5 do 15%, a atomów boru ok. 30% [31].

I.2.2. Porównanie własności magnetycznych stopów nanokrystalicznych z tradycyjnymi materiałami magnetycznymi

Przedstawiona schematycznie na rysunku I.3 mikrostruktura charakteryzuje się małą efektywną anizotropią magnetokrystaliczną [22,32] oraz prawie zerową magnetostrykcją [20,27], co prowadzi do uzyskania lepszych miękkich własności magnetycznych w porównaniu z tradycyjnymi stopami polikrystalicznymi typu Permalloy czy też amorficznymi stopami na bazie kobaltu [25,32]. Rysunek I.4 przedstawia zależność pola koercji H_c od wielkości ziaren D

dla nanokrystalicznych stopów na bazie żelaza oraz dane dla amorficznych i tradycyjnych polikrystalicznych miękkich materiałów magnetycznych [26].

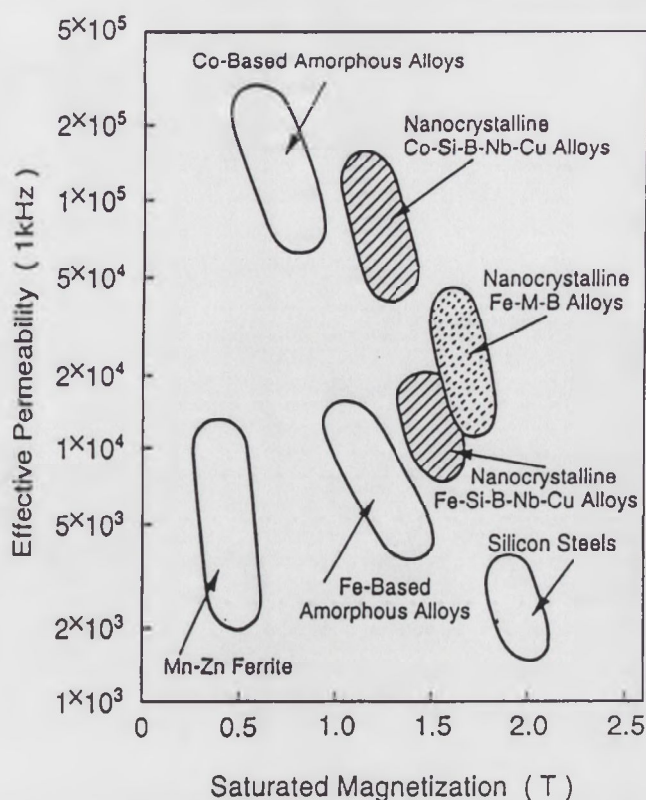


Rys.I.4. Zależność pola koercji H_c od wielkości ziaren D dla różnych miękkich materiałów magnetycznych [26].

Przed odkryciem materiałów nanokrystalicznych metoda rozdrabniania ziaren wykorzystywana była do otrzymywania twardych magnetyków [33]. Rozdrobnienie to miało jednak miejsce jedynie w skali mikrometrycznej. Takie zmniejszenie wielkości ziaren powoduje podział danego materiału na jednodomenowe cząstki, co zwiększa wartość H_c aż do pewnego maksimum, kontrolowanego przez różnego rodzaju anizotropie występujące w materiale. Z drugiej strony uzyskanie bardzo miękkich własności magnetycznych wymaga jak największych ziaren ($D > 100 \mu\text{m}$); wówczas taki materiał charakteryzuje niska wartość H_c i wysoka przenikalność magnetyczna [34].

Sytuacja zaczęła się zmieniać, gdy odkryto stopy amorficzne, które charakteryzują się bardzo małym polem koercji [35]. Lukę pomiędzy stopami amorficznymi (umownie $D < 1$ nm) a tradycyjnymi materiałami polikrystalicznymi wypełniły odkryte ostatnio stopy nanokrystaliczne (umownie $D \approx 1-100$ nm), głównie na bazie Fe, które są obiecującymi miękkimi materiałami magnetycznymi szczególnie w obszarze wielkości ziaren ok. 10 nm [20-23]. Ponadto materiały te są bardziej stabilne a zatem mniej czułe na wpływ temperatury na strukturę i własności magnetyczne niż typowe stopy amorficzne.

Rysunek I.5 ilustruje związek pomiędzy namagnesowaniem i przenikalnością magnetyczną dla różnych miękkich magnetyków [36].



Rys.I.5. Wzajemne relacje pomiędzy namagnesowaniem nasycenia M_s i przenikalnością magnetyczną μ_i dla różnych miękkich materiałów magnetycznych [36].

Jak widać z rysunku I.5 stopy nanokrystaliczne w znaczący sposób przyczyniły się do rozszerzenia możliwości osiągnięcia dużej przenikalności magnetycznej μ_i wraz z dużym namagnesowaniem nasycenia M_s . Przy czym nanokrystaliczne stopy na bazie żelaza charakteryzują się nieco niższą przenikalnością magnetyczną w porównaniu ze stopami nanokrystalicznymi na bazie kobaltu, ale równocześnie zdecydowanie wyższym namagnesowaniem nasycenia. Szczególnie trzeba tu zwrócić uwagę na nową grupę materiałów typu Fe-M-B-Cu (gdzie M jest metalem przejściowym takim jak Zr, Hf, Nb, Ta, Ti), która przewyższa wymienionymi wyżej własnościami nanokrystaliczne stopy typu Finemet.

I.2.3. Mikrostruktura i własności magnetyczne nanokrystalicznych stopów Fe-M-B-Cu

Nowa grupa stopów Fe-M-B-Cu (M: Zr, Hf, Nb, Ta, Ti), w których odkryto możliwość otrzymania struktury nanokrystalicznej poprzez kontrolowaną krystalizację wyjściowego stopu amorficznego, wykazuje większe namagnesowanie nasycenia (do 1.7 T) i większą przenikalność magnetyczną od klasycznych nanokrystalicznych stopów FeCuNbSiB [37-39]. Wynika to z

większej zawartości Fe w tych stopach, których skład chemiczny został uproszczony do trzech głównych składników i dodatku 1-2% miedzi. Ponieważ nowe stopy Fe-M-B-Cu nie zawierają krzemu, dlatego fazę nanokrystaliczną stanowi czysta faza rpc-Fe . Jest to zdecydowane uproszczenie szczególnie w przypadku badań wpływu struktury na własności magnetyczne stopów nanokrystalicznych. W odróżnieniu od Finemetu nanokrystalicznym stopom Fe-M-B-Cu nadano handlową nazwę NANOPERM.

Badania dla $M=\text{Zr}$ wykazały, że optymalną zawartością metalu przejściowego M w tych stopach jest 7% atomowych, co zapewnia duże wartości μ_i i M_s [37-39]. Stopy te charakteryzują się również mniejszymi stratami na prądy wirowe niż jest to w przypadku stopów amorficznych [39-41]. Wszystkie wyżej wymienione własności magnetyczne nanokrystalicznych stopów Fe-M-B-Cu są bardzo obiecujące pod względem zastosowań praktycznych tych stopów na różne elementy magnetyczne, od których wymaga się szybkiego przemagnesowania. Możliwość zmiany składu chemicznego (np. metalu przejściowego M) zapewnia szerszy asortyment kształtowania własności stopów nanokrystalicznych. Niezbędne jest jednak dokładne określenie warunków otrzymywania struktury nanokrystalicznej zapewniającej optymalne własności magnetyczne, przede wszystkim temperatury i czasu wygrzewania wyjściowych stopów amorficznych. W tym celu w wielu laboratoriach na świecie prowadzone są intensywne badania różnych stopów typu Fe-M-B-Cu. Najbardziej popularne okazały się jednak stopy z dodatkiem $M=\text{Zr}$, które charakteryzuje największe namagnesowanie nasycenia wśród tej grupy stopów (~ 1.7 T) jak również bardzo małe straty na prądy wirowe [37-43].

Do badania procesu krystalizacji wyjściowych stopów amorficznych FeZrB(Cu) stosuje się powszechnie metodę różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) lub różnicowej analizy termicznej (DTA), które wykorzystuje się głównie do określenia ilości etapów krystalizacji i wyznaczenia ich umownych temperatur [37-45]. Dodatek boru do amorficznych stopów FeZr powoduje wyraźne odsunięcie drugiego etapu krystalizacji w stronę wyższych temperatur poprzez stabilizację fazy amorficznej [43]. Dzięki temu zwiększa się zakres temperatur, w którym możliwe jest otrzymanie fazy nanokrystalicznej tzn. pomiędzy pierwszym a drugim etapem krystalizacji. Wzrost zawartości boru w amorficznych stopach FeZrB (kosztem zawartości Fe) powoduje wzrost ich temperatury krystalizacji poprzez działanie stabilizujące fazę amorficzną [44]. Dodatek 1-2% miedzi do amorficznych stopów FeZrB przyczynia się do obniżenia temperatury pierwszego etapu krystalizacji i zwiększenia zakresu temperatur, w którym można otrzymać fazę nanokrystaliczną [38,39].

Badania strukturalne nanokrystalicznych stopów FeZrB(Cu) prowadzi się najczęściej metodą dyfrakcji promieni X [37-42,46-50], transmisyjną mikroskopią elektronową [37-40,42-45] oraz transmisyjną spektroskopią mössbauerowską [46-52]. Ponieważ w

większości badanych stopów FeZrB(Cu) zmienia się tylko zawartość boru i miedzi przy stałej zawartości Zr (7% at.) to zaobserwowano, że wpływ tych dodatków stopowych na tworzenie struktury nanokrystalicznej jest znaczący nawet dla ich niewielkich zawartości. Oprócz wpływu na temperaturę krystalizacji fazy amorficznej obecność atomów B znacznie ogranicza rozrost nanokrystalicznych ziaren, w wyniku czego wielkości ziaren są mniejsze niż w stopach FeZr [43]. Jednakże większe zawartości boru prowadzą do mniej regularnych wydzieleni fazy nanokrystalicznej a zatem do większej niejednorodności rozkładu wielkości ziaren tej fazy [37,38,44]. Podobnie jak w przypadku stopów typu Finemet obecność Cu, która praktycznie się nie rozpuszcza w Fe, powoduje zwiększenie szybkości zarodkowania fazy rpc i otrzymanie bardziej jednorodnej struktury nanokrystalicznej. W nanokrystalicznych stopach zawierających Cu rozkład wielkości ziaren jest bardziej jednorodny i wielkości ziaren są mniejsze niż w stopach bez tego dodatku, co ma istotny wpływ na własności magnetyczne tych stopów [38,39]. Zaobserwowano, że dodatek Cu powoduje kilkakrotny wzrost wartości przenikalności magnetycznej danego stopu [38,39].

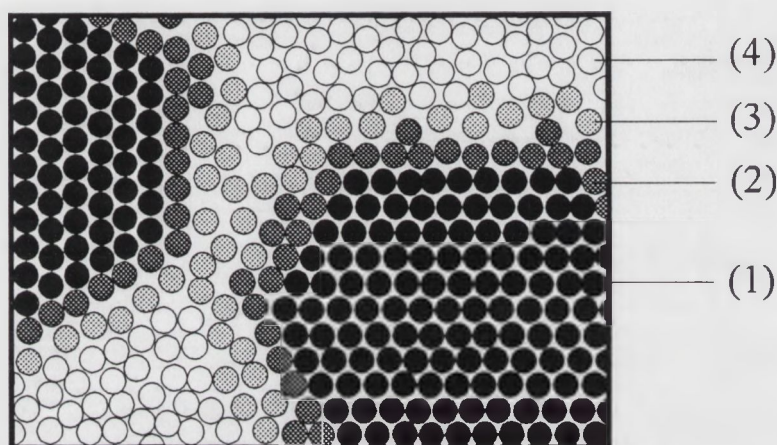
Identyfikacja fazy nanokrystalicznej krystalizującej pierwotnie z fazy amorficznej przeprowadzona wyżej wymienionymi metodami jednoznacznie wskazuje, że stanowi ją krystaliczne żelazo o sieci regularnej przestrzennie centrowanej (rpc). Istnieją jednak przesłanki takie jak ta, że stała sieciowa tej fazy jest większa od stałej charakterystycznej dla α -Fe, które sugerują, że w fazie nanokrystalicznej mogą być rozpuszczone w niewielkich ilościach atomy dodatków stopowych. Dlatego w odróżnieniu od czystej fazy α -Fe fazę nanokrystaliczną nazywa się rpc-Fe. Obecność atomów rozpuszczonych w fazie rpc-Fe przyczynia się prawdopodobnie do efektywnego zmniejszenia stałej magnetostrykcji stopów nanokrystalicznych [39-42]. Ze wzrostem temperatury wygrzewania stała sieciowa fazy rpc-Fe wykazuje tendencję malejącą podobnie jak stała magnetostrykcji. Wartość stałej magnetostrykcji zmienia się wraz z temperaturą wygrzewania z dużej dodatniej wartości (rzędu 10^{-6}) dla stopów amorficznych do dużej ujemnej wartości, przechodząc przez zero dla stopu nanokrystalicznego.

Nanokrystaliczne ziarna fazy rpc-Fe uzyskuje się w szerokim zakresie temperatur a ich średnie wielkości znajdują się w przedziale od 10 do 20 nm [37-50]. Ziarna te są zorientowane w sposób przypadkowy i jednorodnie rozmieszczone w pozostałej amorficznej osnowie, której względna zawartość, jak wykazują badania mössbauerowskie, wynosi zwykle od 30 do 40% [46-52].

Do badania własności magnetycznych nanokrystalicznych stopów FeZrB(Cu) stosuje się zazwyczaj magnetometri (namagnesowanie), przyrządy do wyznaczania pętli histerezy (pole koercji, namagnesowanie), analizatory wektora impedancji (przenikalność magnetyczna, straty na prądy wirowe), przyrządy do pomiaru odkształceń w polu magnetycznym (magnetostrykcja)

[37-44,46-50]. Własności magnetyczne stopów nanokrystalicznych są ściśle związane z ich mikrostrukturą. Oprócz wielkości ziaren dużą rolę w kształtowaniu miękkich własności magnetycznych odgrywają również amorficzne obszary międzyziarnowe, które przenoszą ferromagnetyczne oddziaływania wymienne pomiędzy nanokrystalicznymi ziarnami [22,26].

Badania mössbauerowskie umożliwiły nową interpretację obszarów międzyziarnowych [52]. Rysunek I.6 przedstawia schemat struktury nanokrystalicznej odpowiadający nanokrystalicznym stopom typu Fe-M-B-Cu [52].



Rys.I.6. Schemat struktury nanokrystalicznej dla stopów typu Fe-M-B-Cu [52].

Ponieważ spektroskopia mössbauerowska „widzi” atomy mössbauerowskie czyli w tym przypadku atomy Fe i ich lokalne otoczenie, dlatego poszczególnym składowym w widmach mössbauerowskich przypisano różne otoczenia atomów Fe w stopach nanokrystalicznych (oznaczenia analogiczne jak na rys.I.6):

- (1) atomy Fe tworzące nanokryształy fazy rpc-Fe (struktura uporządkowana),
- (2) atomy Fe strukturalnie należące do nanokryształów rpc-Fe, ale tworzące zewnętrzną powierzchnię tych ziaren (atomy te charakteryzuje zatem pewien stopień nieuporządkowania ze względu na sąsiedztwo nieuporządkowanej fazy międzyziarnowej),
- (3) atomy Fe ulokowane na powierzchni rozdziału faz nanokrystalicznej i amorficznej, pochodzące z amorficznej osnowy, ale pozostające w bliskim sąsiedztwie ziaren nanokrystalicznych (uporządkowanie przypadkowe),
- (4) atomy Fe należące do fazy amorficznej, nie mające bezpośredniego kontaktu z nanokryształami (uporządkowanie tylko bliskiego zasięgu).

Udział obszarów międzyziarnowych zawierających atomy (2), (3) i (4) w stopach nanokrystalicznych jest dość znaczny (ok. 50%). Dlatego przy rozpatrywaniu własności magnetycznych materiały te należy traktować jako co najmniej dwufazowe. Wpływ wielkości

ziaren i obszarów międzyziarnowych na własności magnetyczne jest szczegółowo omówiony w rozdziale I.3.

Oprócz badań strukturalnych i magnetycznych prowadzone są również intensywne prace nad innymi metodami otrzymywania nanokrystalicznych stopów Fe-M-B-Cu o atrakcyjnych miękkich własnościach magnetycznych, dzięki którym możliwe byłoby uzyskanie nanokrystalicznych materiałów objętościowych o różnych (dowolnych) kształtach przydatnych dla konkretnych zastosowań. Do tej pory wyjściowe stopy amorficzne otrzymywane były przede wszystkim metodą odlewania w postaci cienkiej taśmy o różnej szerokości. Inną techniką, którą otrzymano wyjściowe amorficzne stopy Fe-M-B-Cu w postaci cienkiej warstwy, jest osadzanie z fazy gazowej [53]. Zaproponowano także otrzymywanie amorficznych proszków sferycznych [55] lub w postaci cienkich płatków (jeden wymiar znacznie mniejszy od pozostałych) [56], które następnie prasowano i spiekano. W celu otrzymania struktury nanokrystalicznej wyjściowe materiały amorficzne wygrzewano tak, aby proces krystalizacji zaszedł w odpowiednim stopniu [53-56] lub też strukturę taką wytwarzano bezpośrednio podczas procesów prasowania i spiekania [56]. Nanokrystaliczne stopy Fe-M-B-Cu ($M=Zr, Nb$) otrzymane powyższymi sposobami charakteryzują się dużym namagnesowaniem nasycenia i dobrymi własnościami mechanicznymi tzn. wysoką twardością i dużym modułem Young'a. Dlatego spodziewane jest ich zastosowanie na miękkie rdzenie magnetyczne w precyzyjnych silnikach wraz z twardymi magnesami na bazie stopów Nd-Fe-B i Sm-Co [56].

I.3. Model przypadkowej anizotropii dla stopów nanokrystalicznych

Interpretację ulepszonych miękkich własności magnetycznych stopów nanokrystalicznych w stosunku do tradycyjnych materiałów polikrystalicznych przedstawił po raz pierwszy G. Herzer [22,32] dla nanokrystalicznych stopów typu FeCuNbSiB. Stwierdził on, że własności magnetyczne skupisk małych ziaren silnie zależą od przeciwnie działających czynników tzn. od lokalnej anizotropii magnetycznej oraz od energii ferromagnetycznych oddziaływań wymiennych.

Dla dużych ziaren namagnesowanie może przyjmować uprzywilejowane kierunki łatwego namagnesowania w pojedynczych ziarnach i wewnątrz nich mogą się tworzyć domeny. Proces namagnesowania jest zatem zdeterminowany anizotropią magnetokrystaliczną (K_1), która jest ściśle związana z symetrią sieci krystalicznej (kierunki łatwego namagnesowania są określone przez osie kryształu).

Natomiast dla odpowiednio małych ziaren ferromagnetyczne oddziaływania wymienne stopniowo wymuszają równoległe ułożenie momentów magnetycznych utrudniając w ten sposób namagnesowanie w kierunkach łatwego namagnesowania w każdym pojedynczym ziarnie. W wyniku tego efektywna anizotropia magnetyczna jest uśredniona dla skupisk kilku ziaren i jej wartość ulega obniżeniu.

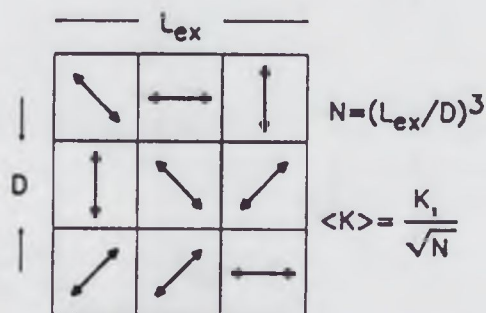
Rozdzielenie powyższych dwóch przypadków wynika z zasięgu ferromagnetycznych oddziaływań wymiennych L_{ex} opisanego następującym wzorem:

$$L_{ex} = \sqrt{\frac{A}{K_1}} \quad (I.1)$$

gdzie A jest stałą wymiany w nanokryształach a K_1 - stałą anizotropii magnetokrystalicznej. Parametr L_{ex} jest podstawowym parametrem w teorii domen magnetycznych [57] i stanowi charakterystyczną wartość, poniżej której oddziaływania wymienne wymuszają równoległe ułożenie momentów magnetycznych. Odpowiada to drugiemu przypadkowi, gdy wielkość ziaren jest mniejsza od L_{ex} .

W materiałach nanokrystalicznych charakteryzujących się bardzo dobrymi miękkimi własnościami magnetycznymi wielkość ziaren jest mniejsza niż zasięg ferromagnetycznych oddziaływań wymiennych. Dla typowego nanokrystalicznego stopu $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ wartość L_{ex} wynosi około 35 nm [26,31].

Herzer w swojej interpretacji zachowania się własności magnetycznych bardzo małych ziaren w materiałach nanokrystalicznych [26,31] oparł się na modelu przypadkowej anizotropii zaproponowanej przez Albenę dla ferromagnetycznych stopów amorficznych [58]. Rysunek I.7 przedstawia w sposób schematyczny podstawową ideę tego modelu.



Rys.I.7. Schemat modelu przypadkowej anizotropii. Strzałki wskazują na przypadkowe fluktuacje anizotropii magnetokrystalicznych [58].

Punkt wyjściowy stanowi skupisko oddziałujących ze sobą ferromagnetycznych ziaren o wielkościach D i anizotropiach magnetokrystalicznych K_1 zorientowanych w sposób przypadkowy. Efektywna anizotropia $\langle K \rangle$, która wpływa na proces namagnesowania, wynika z

uśrednienia anizotropii pewnej liczby ziaren $N=(L_{ex}/D)^3$ w objętości V wyznaczonej przez zasięg ferromagnetycznych oddziaływań wymiennych L_{ex} , tzn. $V=(L_{ex})^3$. Dla skończonej liczby ziaren N zawsze będą istnieć pewne kierunki łatwego namagnesowania określone w sposób statystyczny. Wskutek tego efektywna anizotropia $\langle K \rangle$ wynika ze średnich fluktuacji energii anizotropii dla N ziaren:

$$\langle K \rangle \approx \frac{K_1}{\sqrt{N}} = K_1 \left(\frac{D}{L_{ex}} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (I.2).$$

Ponieważ L_{ex} jest teraz związane z efektywną anizotropią to podstawiając $\langle K \rangle$ za K_1 we wzorze (I.1) otrzymuje się wyrażenie [32]:

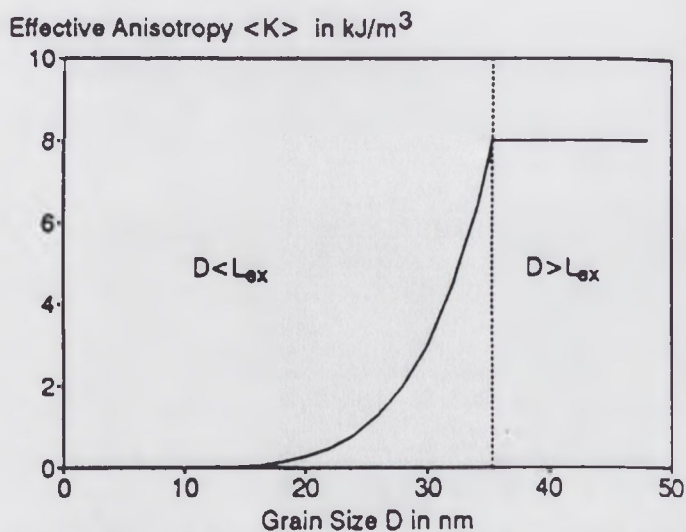
$$L_{ex} = \sqrt{\frac{A}{\langle K \rangle}} \quad (I.3).$$

Wartość L_{ex} wynika zatem ze wzajemnych stosunków przeciwnie działających czynników: anizotropii magnetokrystalicznej i energii wymiennej. Ponieważ anizotropia magnetokrystaliczna jest ograniczona przez oddziaływania wymienne to zakres, w którym te oddziaływania dominują rozszerza się prowadząc do tego, że lokalne anizotropie są uśrednione w jeszcze większym stopniu.

Podstawiając wartość L_{ex} ze wzoru (I.3) do (I.2) otrzymuje się wzór (I.4) [32], który jest słuszny dopóki wielkość ziaren D jest mniejsza od L_{ex} :

$$\langle K \rangle \approx \frac{K_1^4}{A^3} D^6 \quad (I.4).$$

Powyższy wzór otrzymano dla trójwymiarowych struktur, natomiast zależności $\langle K \rangle \sim D^{2/3}$ oraz $\langle K \rangle \sim D^2$ odpowiednio dla struktur jedno- i dwuwymiarowych [59]. Jak widać ze wzoru (I.4) $\langle K \rangle$ bardzo silnie zależy od wielkości ziaren D ($\langle K \rangle \sim D^6$). Na rysunku I.8 przedstawiona jest zależność średniej anizotropii $\langle K \rangle$ w funkcji wielkości ziaren D otrzymana w wyniku podstawienia wartości parametrów dla stopu α -Fe - 20 % at. Si ($A \approx 10^{-11}$ J/m, $K_1 = 8$ kJ/m³) [26]. Dla $D < 20$ nm ziarna są wystarczająco małe, aby zredukować lokalną anizotropię magnetokrystaliczną K_1 . Na przykład dla ziaren o wielkości $D = 10$ nm średnia anizotropia $\langle K \rangle = 4$ J/m³, co jest wartością znikomą w porównaniu z K_1 . Potwierdziły to badania nanokrystalicznego stopu $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ metodą wysokorozdzielczego efektu Kerra, które wykazały, że w materiale tym występują bardzo szerokie ściany domenowe o grubości ok. 2 μ m, co wskazuje na niską efektywną anizotropię tego materiału [60].



Rys.I.8. Zależność wartości efektywnej anizotropii $\langle K \rangle$ oszacowanej dla przypadkowo zorientowanych ziaren fazy rpc-FeSi od średniej wielkości tych ziaren [26].

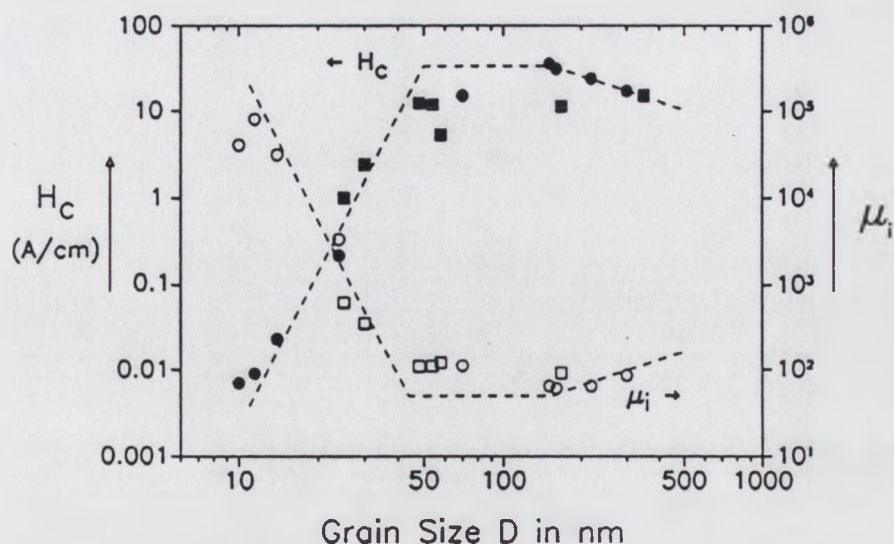
Z efektywną anizotropią $\langle K \rangle$ są ściśle związane takie wielkości jak pole koercji (H_c) i początkowa przenikalność magnetyczna (μ_i), które można obliczyć z następujących wzorów [32]:

$$H_c = p_c \frac{\langle K \rangle}{M_s} \approx p_c \frac{K_1^4}{M_s A^3} D^6 \quad (\text{I.5})$$

$$\mu_i = p_\mu \frac{M_s^2}{\mu_0 \langle K \rangle} \approx p_\mu \frac{M_s^2 A^3}{\mu_0 K_1^4} \frac{1}{D^6} \quad (\text{I.6})$$

gdzie p_c i p_μ są zerowymiarowymi czynnikami zbliżonymi do jedności a M_s jest namagnesowaniem nasycenia. Zależności te są słuszne dla $D < L_{ex}$ i również wykazują silną zależność pola koercji i przenikalności magnetycznej od wielkości ziaren ($H_c \propto D^6$, $\mu_i \propto 1/D^6$) i mogą być stosowane niezależnie od mechanizmu odwracania namagnesowania tzn. zarówno w przypadku obrotu wektora namagnesowania jak i ruchu ścian domenowych [32]. Powyższe zależności proporcjonalności pola koercji oraz przenikalności magnetycznej do wielkości ziaren zostały potwierdzone przez wyniki doświadczalne otrzymane dla nanokrystalicznych stopów typu FeCuNbSiB o wielkości ziaren poniżej ok. 40 nm ($\approx L_{ex}$), co przedstawia rysunek I.9 [32]. Gdy wielkość ziaren jest większa od zasięgu oddziaływań wymiennych to w procesie namagnesowania trzeba uwzględnić całą wartość K_1 anizotropii magnetokrystalicznej a nie $\langle K \rangle$. W związku z tym krzywe $H_c(D)$ i $\mu_i(D)$ osiągają odpowiednio najwyższe i najniższe wartości dla $D \approx L_{ex}$. Następnie, gdy wartość D przekracza szerokość ścian domenowych δ_B związaną z L_{ex} zależnością $\delta_B = \pi L_{ex}$, to w ziarnach mogą się tworzyć domeny,

wówczas wartość H_c wykazuje tendencję malejącą a μ_i - tendencję rosnącą ($H_c \propto 1/D$, $\mu_i \propto D$) [32].



Rys.I.9. Zależność pola koercji H_c i początkowej przenikalności magnetycznej μ_i stopu $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ od wielkości ziaren D [32].

Redukcja anizotropii magnetokrystalicznej wymaga, aby zorientowane w sposób przypadkowy ziarna oddziaływały ze sobą ferromagnetycznie poprzez oddziaływania wymienne. Jeżeli oddziaływania będą ograniczone to uśrednianie lokalnych anizotropii będzie zachodziło w sposób mniej efektywny i miękkie własności magnetyczne ulegną pogorszeniu.

Model przypadkowej anizotropii rozwinięty przez Herzera dla nanokrystalicznych stopów $FeCuNbSiB$ dobrze wyjaśnia zależność pola koercji od wielkości ziaren [22,26,59], pomimo tego, że model ten zakłada jednofazowość badanego materiału. W materiałach nanokrystalicznych oddziaływania wymienne pomiędzy ziarnami fazy rpc występują głównie poprzez rozdzielającą je fazę amorficzną. Dlatego oddziaływania te są wrażliwe na występujące tam lokalne momenty magnetyczne. Zwykle zasięg oddziaływań wymiennych fazy amorficznej jest większy niż odległość pomiędzy ziarnami (lub szerokość obszarów międzyziarnowych) i dlatego ziarna oddziałują ze sobą ferromagnetycznie i zachowują się podobnie jak materiał jednofazowy. Wyniki doświadczalne wskazują jednak, że istnieją dwie sytuacje, których model Herzera nie wyjaśnia i w których trzeba uwzględnić dwufazowy charakter stopów nanokrystalicznych. Pierwsza sytuacja odpowiada początkowemu etapowi procesu nanokrystalizacji, kiedy średnia odległość pomiędzy ziarnami jest większa niż zasięg oddziaływań wymiennych fazy amorficznej. W tym przypadku grubość ścian domenowych jest mniejsza od odległości pomiędzy ziarnami i działają one jako centra tzw. „pinningu”. Wówczas obserwuje się magnetyczne twardnienie stopu wyrażające się przez chwilowy wzrost pola koercji dla temperatury wygrzewania odpowiadającej początkowi procesu nanokrystalizacji

[49,61,62]. Druga sytuacja związana jest z zależnością procesu namagnesowania od temperatury. Jeżeli temperatura Curie fazy amorficznej jest niższa od temperatury Curie nanokryształów, to oddziaływania wymienne pomiędzy ziarnami zanikają w temperaturze bliskiej punktowi Curie fazy amorficznej. Przejawia się to w temperaturowej zależności pola koercji stopów nanokrystalicznych obecnością wyraźnego maksimum w okolicy temperatury Curie fazy amorficznej [47,49,61,62].

Dwufazowy charakter stopów nanokrystalicznych uwzględnili w swojej teorii opartej na modelu przypadkowej anizotropii A. Hernando i in. [62]. Podstawowym założeniem tej teorii jest to, że oddziaływania wymienne pomiędzy momentami magnetycznymi przylegających nanokryształów zachodzą poprzez amorficzną osnowę. Wobec tego parametr A (wzór I.1), który u Herzera występuje jako stała wymiany wewnątrz nanokryształów, trzeba zastąpić przez wyrażenie γA , gdzie γ jest parametrem przyjmującym wartości od 0 do 1 i ściśle związanym z zasięgiem oddziaływań wymiennych fazy amorficznej (L_{am}). Zakłada się, że parametr γ związany jest następującą zależnością:

$$\gamma = e^{-\frac{\Lambda}{L_{am}}} \quad (I.7),$$

gdzie Λ jest średnią odległością pomiędzy powierzchniami dwóch najbliższych ziaren. Parametr Λ jest ściśle związany z wielkością ziaren D i zawartością fazy krystalicznej x poprzez zależność:

$$\Lambda = D \left(\frac{1}{x} \right)^{\frac{1}{3}} - D \quad (I.8).$$

Przypadki graniczne modelu dla systemów dwufazowych tzn. gdy materiał jest całkowicie krystaliczny i można go rozpatrywać jako jednofazowy (wówczas $x=1$ i z równania I.8 wynika, że $\Lambda=0$) lub gdy zasięg oddziaływań wymiennych fazy amorficznej dąży do nieskończoności (wówczas z równania I.7 $\gamma=1$) są przypadkami odpowiadającymi modelowi Herzera dla systemów jednofazowych.

Poniżej przedstawiono najważniejsze zależności wynikające z modelu Hernando i in., które opisują magnetyczne zachowanie dwufazowych systemów z oddziaływaniami wymiennymi i charakteryzujących się przypadkową orientacją osi łatwego namagnesowania:

- zasięg oddziaływań wymiennych dla dwufazowego systemu L^* :

$$L^* = \frac{L_o \gamma^2}{x} \quad (I.9),$$

gdzie parametr L_o jest zasięgiem oddziaływań wymiennych pojedynczej fazy - w tym przypadku nanokryształów ($x=1$); z modelu przypadkowej anizotropii [58] wynika, że dla $L_o > D$ parametr ten wynosi:

$$L_o = \frac{16 A^2}{9 K_1^2 D^3} \quad (\text{I.10});$$

- anizotropia strukturalna K^* (dla liczby ziaren $N = x (L^*/D)^{1/3}$ i $N > 1$):

$$K^* = \frac{x K_o}{\gamma^3} \quad (\text{I.11}),$$

na podstawie równania I.2 efektywna anizotropia jest wyrażona w tym przypadku następująco:

$$K_o = \left(\frac{3}{4}\right)^3 \frac{K_1^4}{A^3} D^6 \quad (\text{I.12});$$

- maksymalna wielkość ziaren D^* :

$$D^* = D_o \frac{\gamma}{x^3} \quad (\text{I.13}),$$

gdzie D_o jest maksymalną wielkością ziaren dla systemu jednofazowego ($x=1$) po uwzględnieniu warunku, że $L_o > D$.

Zatem w odróżnieniu od modelu przypadkowej anizotropii dla jednofazowych systemów, który charakteryzuje zależność własności magnetycznych głównie od wielkości ziaren D , w modelu opracowanym dla systemów dwufazowych w zależność tą wplątane są dwie wielkości: D oraz zawartość fazy krystalicznej x . Wstawiając K_o z równania I.12 do równania I.11 otrzymuje się silną zależność efektywnej anizotropii strukturalnej od wielkości ziaren do potęgi szóstej. Jednak ta zależność związana jest również z wartością x i ze wzrostem x staje się bardziej zbliżona do tej proporcjonalności ($K^* \propto D^6$).

Przedstawiony powyżej model przypadkowej anizotropii uogólniony dla systemów dwufazowych dobrze wyjaśnia obserwowany eksperymentalnie proces twardnienia magnetycznego w początkowym etapie nanokrystalizacji, jak również występujący w pobliżu temperatury Curie fazy amorficznej [47,49,61,62].

II. SPEKTROSKOPIA MÖSSBAUEROWSKA

Efekt Mössbauera znalazł szerokie zastosowanie w badaniu, poprzez oddziaływania nadsubtelne, struktury i własności magnetycznych amorficznych i nanokrystalicznych stopów na bazie Fe. W niniejszej pracy wykorzystująca ten efekt spektroskopia mössbauerowska jest podstawową metodą pomiarową w badaniu procesu krystalizacji amorficznych stopów FeZrB(Cu) i ich własności magnetycznych. Dlatego też w rozdziale II zostaną przedstawione podstawy efektu Mössbauera i stosującej go spektroskopii mössbauerowskiej. Obszerniejsze informacje na temat metodologii, oprzyrządowania i różnorodności zastosowań spektroskopii mössbauerowskiej można znaleźć np. w publikacjach [63-72].

II.1. Efekt Mössbauera

Efekt Mössbauera jest zjawiskiem rezonansowym polegającym na bezdrzutowym pochłanianiu lub rozpraszaniu przez jądra tego samego nuklidu promieniowania γ wysyłanego przy przejściach jąder ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego. Zjawisko to zostało odkryte w 1957 roku przez Rudolfa L. Mössbauera.

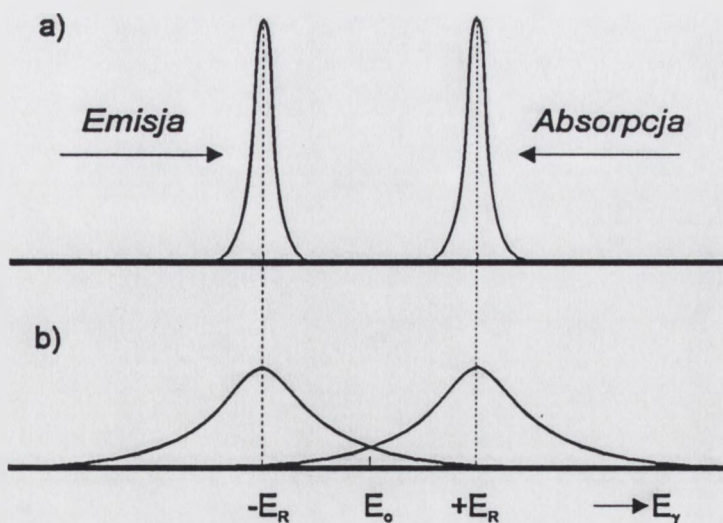
II.1.1. Emisja promieniowania γ z jądra atomu swobodnego

Jeżeli rozpatrzmy kwant γ wysyłany przez jądro atomu swobodnego przy danym przejściu elektromagnetycznym, to część jego energii przejścia E_0 zostaje zużyta na odrzut jądra emitującego ten kwant (E_R). Energia emitowanego kwantu γ wynosi wówczas $E_\gamma = E_0 - E_R$. Korzystając z zasady zachowania energii i pędu można obliczyć energię odrzutu E_R jądra emitującego promieniowanie γ :

$$E_R = p^2/2M = E_\gamma^2/2Mc^2 \quad (\text{II.1})$$

gdzie p jest pędem przekazywanym jądro równym pędowi emitowanego kwantu, natomiast M to masa jądra.

Żeby zaszła absorpcja rezonansowa promieniowania γ , wartość E_R musi być porównywalna lub mniejsza niż szerokość naturalna (Γ) linii emisyjnej (absorpcyjnej), która jest związana ze średnim czasem życia τ w stanie wzbudzonym relacją wynikającą z zasady nieoznaczoności: $\Gamma\tau = \hbar$. Ponieważ typowa naturalna szerokość linii Γ jest rzędu 10^{-8} eV dla $\tau \approx 100$ ns i dla typowych E_γ rzędu 10^4 eV oraz $M \approx 100$ energia odrzutu wynosi $E_R \approx 5 \times 10^{-4}$ eV, to linie emisyjna i absorpcyjna będą oddalone od siebie o wielkość $2E_R \gg \Gamma$ i zjawisko rezonansowe nie wystąpi (Rys. II.1a). Żeby zaobserwować absorpcję rezonansową linie emisyjna i absorpcyjna muszą się przynajmniej częściowo pokrywać (Rys. II.1b).



Rys.II.1. Warunki występowania jądrowego rezonansu promieniowania γ dla jądra atomu swobodnego:

- a). $\Gamma < 2E_R$ (brak rezonansu); b). termicznie poszerzone linie emisji i absorpcji pokrywają się częściowo (rezonans obserwowalny).

Isnieją metody, które pozwalają na skompensowanie odrzutu w celu umożliwienia obserwacji zjawiska rezonansu. Metody te wykorzystują np. (1) cieplne poszerzenie dopplerowskie linii, D_D , w temperaturze T ($D_D \cong 2(k_B T E_R)^{1/2}$, k_B -stała Boltzmann), (2) przesunięcie dopplerowskie linii emisyjnej wywołane względnym ruchem jądra emitującego w kierunku jądra absorbującego z wystarczająco dużą prędkością, lub (3) ruch jąder wywołany odrzutem w wyniku procesu jądrowego poprzedzającego bezpośrednio emisję promieniowania γ (np. rozpad β , wychwyt e lub reakcje jądrowe). Wszystkie te techniki tylko w pewnym stopniu kompensują energię odrzutu poprzez przesunięcie energetyczne lub poszerzenie linii emisji i linii absorpcji. Natomiast w przypadku efektu Mössbauera energia ta została wyeliminowana.

II.1.2. Bezodrzutowa emisja promieniowania γ z jądra atomu związanego w sieci krystalicznej

W odkrytym przez R. Mössbauera efekcie zarówno jądra emitujące jak i absorbujące są jądrami atomów nieswobodnych, silnie związanych w sieciach krystalicznych. Można wyróżnić trzy przypadki:

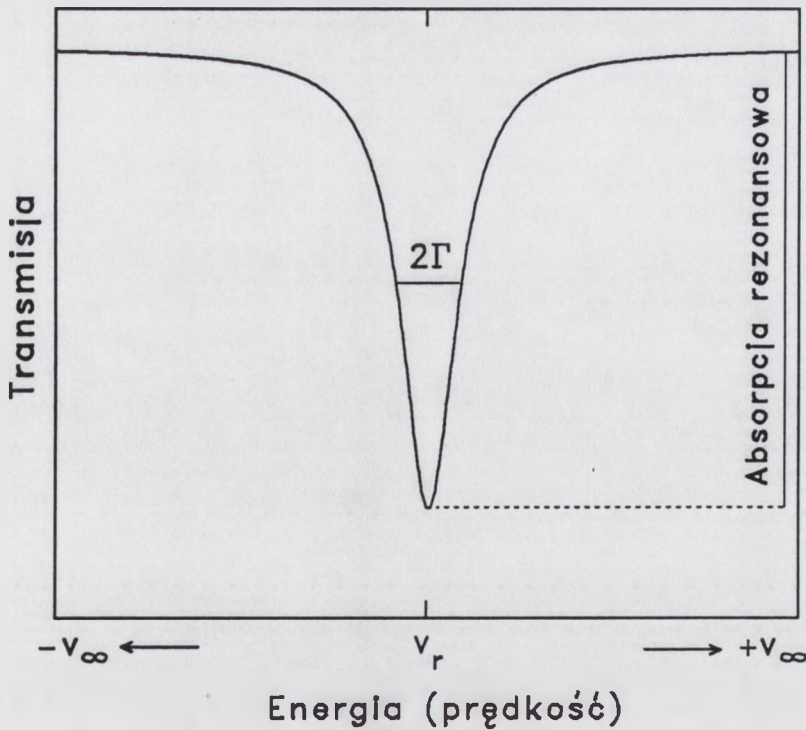
- 1). Jeżeli energia odrzutu E_R atomu swobodnego jest większa od energii wiązania tego atomu w sieci (zwykle rzędu 10 eV) to emitujący atom (jądro) będzie przemieszczone ze swojego położenia sieciowego i emisja kwantu γ zajdzie w sytuacji analogicznej do emisji z atomu swobodnego. Jest to typowa sytuacja dla emitowanego promieniowania γ o energii rzędu

1 MeV i większych. W tym przypadku jądrowy rezonans dla linii o naturalnych szerokościach nie występuje.

- 2). Jeżeli E_R atomu swobodnego jest mniejsza od energii wiązania, ale większa niż charakterystyczna energia drgań sieci (energia fononów) określona poprzez częstość Einsteina (ω_E) przy założeniu modelu Einsteina dynamiki sieci, wtedy atom pozostanie w swojej pozycji sieciowej, ale jego energia odrzutu spowoduje kreację fononów. Ta sytuacja jest typowa dla promieniowania γ o energii rzędu kilkuset keV. W tym przypadku zjawisko rezonansowe również nie wystąpi, ponieważ energia emitowanego promieniowania γ jest mniejsza niż energia rezonansowa o czynnik $n\hbar\omega_E$, który jest znacznie większy od szerokości emitowanej linii γ .
- 3). Jeżeli energia odrzutu E_R atomu swobodnego jest mniejsza od energii fononów $\hbar\omega_E$ to jest ona zbyt mała, aby spowodować zarówno wyprowadzenie atomu z jego położenia w sieci jak i kreację fononów. Wskutek tego atom zachowuje się jakby był sztywno związany w ciele stałym i pęd odrzutu odbiera całe ciało stałe. Ta sytuacja może występować dla niskoenergetycznego promieniowania γ o energiach od około 10 do 150 keV. Ze względu na stosunkowo dużą masę ciała stałego wartość E_R staje się zaniedbywalna (wzór (II.1)) w porównaniu z Γ . Wówczas emisja i absorpcja promieniowania γ zachodzą bezodrzutowo, co powoduje, że linie emisji i absorpcji o naturalnej szerokości pokrywają się i efekt rezonansowy, zwany od nazwiska odkrywcy efektem Mössbauera, jest możliwy do zaobserwowania.

II.2. Parametry linii mössbauerowskiej

Maksymalna absorpcja rezonansowa występuje, gdy energia promieniowania γ w źródle-emiterze (E_γ^*) i absorbencie (E_γ^*) pokrywają się. Efektywna wartość E_γ może być zmieniona w wyniku ruchu źródła względem absorbenta z prędkością v wykorzystując efekt Dopplera. Zmiana energii E_γ spowodowana takim ruchem wynosi $\Delta E = (v/c)E_\gamma$. Zatem maksymalna absorpcja rezonansowa odpowiada minimalnej szybkości liczenia przy prędkości źródła v_r , dla której $E_\gamma^* = E_\gamma^*$. Przy większych lub mniejszych prędkościach źródła absorpcja rezonansowa zmniejsza się i zanika przy v znacznie oddalonych od v_r . Kształt linii absorpcji jest lorentzowski o połówkowej szerokości linii $\Gamma_r = \Gamma_s + \Gamma_a$.



Rys.II.2. Parametry mössbauerowskiego widma transmisyjnego.

Podsumowując, pojedynczą linię w widmie mössbauerowskim charakteryzują (rys. II.2):

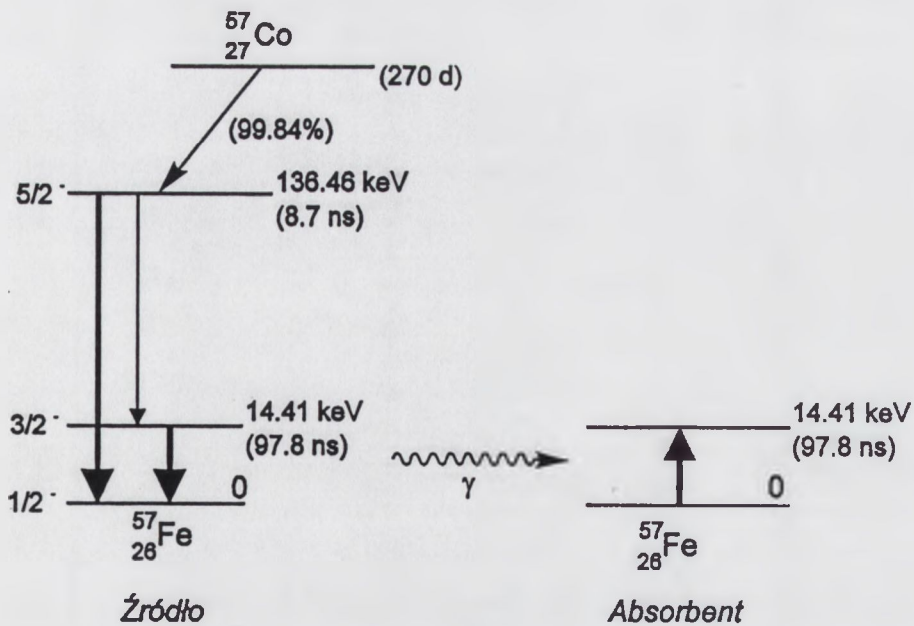
- pozycja rezonansowa v_r ,
- całkowita szerokość połówkowa $\Gamma_r = \Gamma_s + \Gamma_a \cong 2\Gamma$,
- głębokość linii rezonansowej wyrażona wzorem:

$$D_r = \frac{\text{szybk. liczenia w pozycji rezonansowej} - \text{szybk. liczenia dla } \pm v_{\infty}}{\text{szybk. liczenia dla } \pm v_{\infty}}$$

- nierezonansowe tło mierzone dla $\pm v_{\infty}$,
- pole powierzchni pod linią rezonansową $A_r = 0.5\pi \Gamma_r D_r$.

Wykorzystując efekt Mössbauera możliwe jest badanie zmian energii promieniowania γ rzędu ułamka naturalnej szerokości linii Γ . Rozdzielczość energetyczna definiowana jako $\Delta E/E_\gamma = \Gamma/E_\gamma$ jest rzędu $10^{-12} + 10^{-15}$ w zależności od izotopu mössbauerowskiego.

W badaniach zawartych w niniejszej pracy stosowana była spektroskopia mössbauerowska wykorzystująca izotop ^{57}Fe , który idealnie nadaje się do badania materiałów zawierających Fe. Izotop ten otrzymuje się w wyniku rozpadu izotopu ^{57}Co , którego schemat przedstawiony jest na rysunku II.3. Linia rezonansowa odpowiadająca przejściom z pierwszego poziomu wzbudzonego o czasie życia 97.8 ns na poziom podstawowy ^{57}Fe ma energię 14.4 keV i naturalną szerokość $\Gamma = 0.45 \times 10^{-8}$ eV, co daje w widmie mössbauerowskim szerokość linii $2\Gamma = 0.194$ mm/s.



Rys.II.3. Schemat rozpadu izotopu ^{57}Co do ^{57}Fe .

W przypadku zjawiska rezonansu dla ^{57}Fe energetyczna zdolność rozdzielcza wynosi około 3×10^{-13} . Dlatego efekt Mössbauera wykorzystywany w spektroskopii mössbauerowskiej pozwala na dokładne badanie oddziaływań nadsubtelnych w ciałach stałych.

Dalsze rozważania będą prowadzone dla izotopu mössbauerowskiego ^{57}Fe .

II.3. Oddziaływania nadsubtelne

Oddziaływaniami nadsubtelnymi nazywa się oddziaływania elektrostatyczne i magnetyczne jądra atomowego z powłoką elektronową.

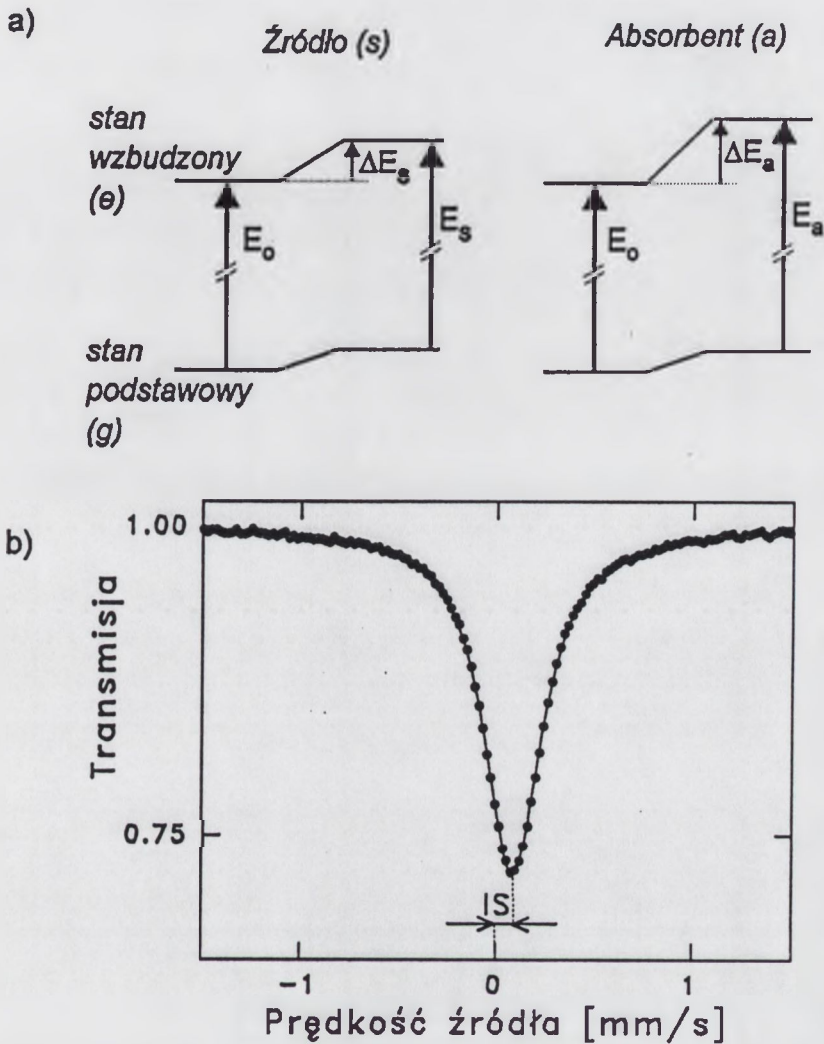
II.3.1. Przesunięcie izomeryczne

W wyniku oddziaływania ładunku jądrowego z ładunkiem elektronowym w punkcie jądra poziomy energetyczne jądra ulegają przesunięciu, co schematycznie przedstawia rysunek II.4a.

Przy założeniu, że jądro atomowe jest jednorodnie naładowaną kulą o promieniu R (R_g - w stanie podstawowym, R_e - w stanie wzbudzonym) oraz że oddziałuje z niezerowym ładunkiem elektronowym w punkcie jądra (elektrony s) można obliczyć zmianę energii jądrowego przejścia γ :

$$\Delta E = (2\pi / 5) Z e^2 |\Psi(0)|^2 (R_e^2 - R_g^2),$$

gdzie $e|\Psi(0)|^2$ jest gęstością ładunku elektronowego w punkcie jądra.



Rys.II.4. Przesunięcie izomeryczne: a). przesunięcie poziomów jądrowych; b). przykładowe widmo mössbauerowskie z uwidocznionym przesunięciem izomerycznym IS.

W przypadku efektu Mössbauera trzeba uwzględnić różne otoczenia jąder izotopu mössbauerowskiego w źródle i w absorbencie. Przesunięcie izomeryczne mierzone podczas eksperymentu (rys. II.4b) wynosi:

$$\begin{aligned}
 IS &= \Delta E_a - \Delta E_s = (2\pi/5) Ze^2 (R_o^2 - R_g^2) \left[|\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2 \right] = \\
 &= (4\pi/5) Ze^2 R^2 (\delta R/R) \left[|\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2 \right],
 \end{aligned}$$

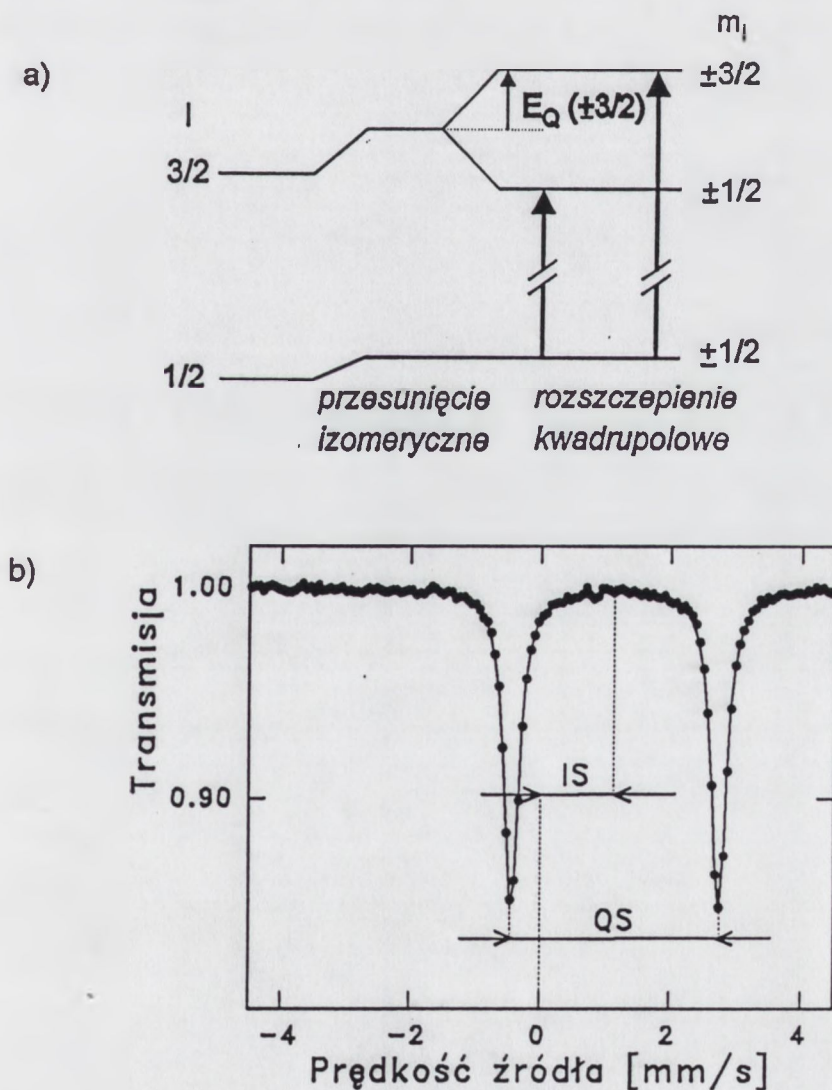
gdzie $\delta R = R_o - R_g$. Jak wynika z powyższego wzoru przesunięcie izomeryczne linii mössbauerowskiej jest ściśle związane z różnicą promieni jądra w stanie wzbudzonym i podstawowym oraz z różnicą gęstości ładunku elektronowego w punktach jądra w absorbencie ($e|\Psi_a(0)|^2$) i w źródle ($e|\Psi_s(0)|^2$).

II.3.2. Oddziaływanie elektryczne kwadrupolowe

Elektryczne oddziaływanie nadsztywne pomiędzy momentem kwadrupolowym jądra o spinie I i gradientem pola elektrycznego w punkcie jądra, spowodowanym asymetrią rozkładu ładunku elektronowego lub ładunku sieci, opisuje następujący Hamiltonian:

$$H_Q = \hat{Q}\nabla E = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \times \left[3 I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2) \right],$$

gdzie $e q = v_{zz}$ i $\eta = (v_{xx} - v_{yy})/v_{zz}$ są główną składową tensora gradientu pola elektrycznego i parametru asymetrii oraz, że $|v_{zz}| \geq |v_{xx}| \geq |v_{yy}|$ i $v_{zz} + v_{yy} + v_{xx} = 0$, stąd $0 \leq \eta \leq 1$, natomiast I_+ i I_- są operatorami podnoszenia i opuszczania.



Rys.II.5. Rozszczerzenie kwadrupolowe: a). rozszczerzenie poziomów jądrowych; b). przykładowe widmo mőssbauerowskie z uwidocznionym rozszczerzeniem kwadrupolowym QS i przesunięciem izomerycznym IS.

Wskutek tego oddziaływania poziomy energetyczne, dla których moment kwadrupolowy jądra Q jest różny od zera ($I > 1/2$), rozszczepiają się na podpoziomy o energiach podanych następującym wzorem:

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3 m_I^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2},$$

gdzie $m_I = I, I-1, \dots, -I$ jest magnetyczną liczbą kwantową.

W przypadku izotopu ^{57}Fe , dla którego spiny stanu podstawowego i wzbudzonego wynoszą odpowiednio $1/2$ i $3/2$, oddziaływanie kwadrupolowe powoduje rozszczepienie stanu wzbudzonego na dwa podpoziomy o $m_I = \pm 3/2$ i $\pm 1/2$, natomiast stan podstawowy pozostaje nierozszczepiony ($Q=0$), co przedstawia rysunek II.5a.

W wyniku elektrycznego oddziaływania kwadrupolowego pojedyncza linia mössbauerowska rozszczepia się na dwie linie rezonansowe zwane dubletem kwadrupolowym. Rozszczepienie kwadrupolowe Q_S mierzone w eksperymencie mössbauerowskim równe jest $2E_Q$ (rys. II.5b).

II.3.3. Oddziaływanie magnetyczne dipolowe

Magnetyczne oddziaływanie nadsubtelne wynika z oddziaływania momentu magnetycznego jądra μ z polem magnetycznym H działającym w punkcie jądra, co wyraża następujący Hamiltonian:

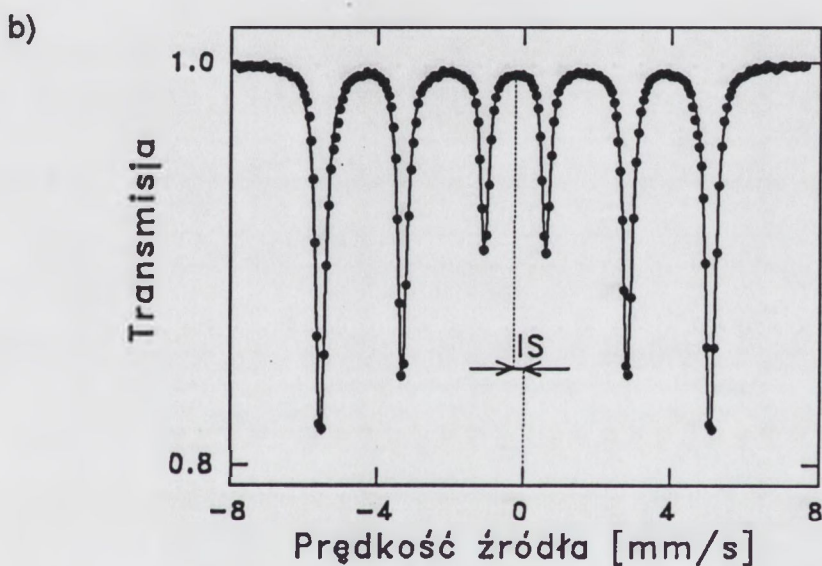
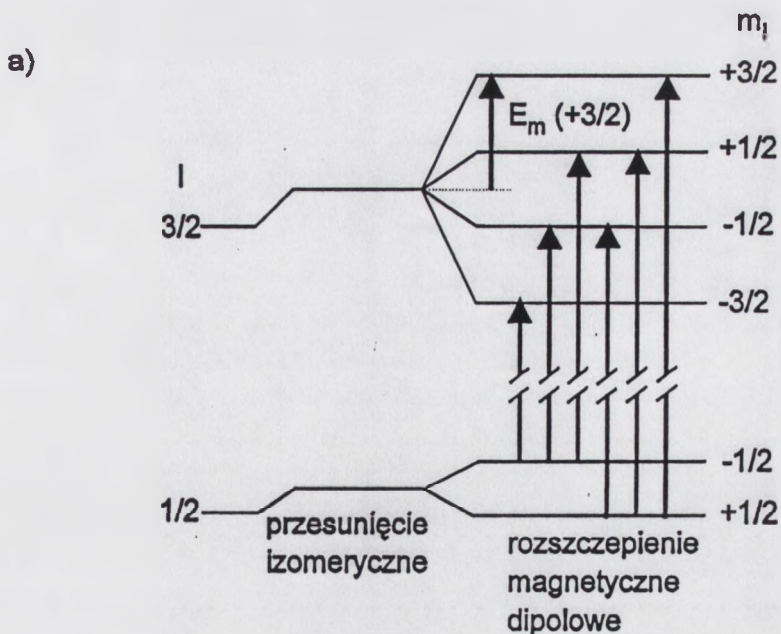
$$H_M = -\mu \cdot H = -g \mu_N I \cdot H,$$

gdzie g jest jądrowym czynnikiem g ($g = \mu/I\mu_N$, $\mu_N = e\hbar/2Mc$, μ_N to jądrowy magneton Bohra). Oddziaływanie to powoduje rozszczepienie poziomów jądrowych ze spinami $I > 0$ na $2I+1$ równoodległych podpoziomów (rys. II.6a) o energiach:

$$E_m = -\frac{\mu H m_I}{I} = -g \mu_N H m_I,$$

gdzie $m_I = I, I-1, \dots, -I$ jest magnetyczną liczbą kwantową. Dozwolone są tylko przejścia, dla których $\Delta m_I = 0, \pm 1$.

W przypadku izotopu ^{57}Fe magnetyczne oddziaływanie nadsubtelne powoduje rozszczepienie pojedynczej linii mössbauerowskiej na sześć linii, w wyniku czego w widmie mössbauerowskim obserwuje się tzw. sekstet Zeemana (rys. II.6b). Możliwe jest wówczas wyznaczenie wartości magnetycznego pola nadsubtelnego H_{hf} charakterystycznego dla danego materiału.



Rys.II.6. Rozszczepienie magnetyczne: a). rozszczepienie poziomów jądrowych; b). widmo mössbauerowskie folii żelaza α -Fe z widocznym rozszczepieniem magnetycznego pola nadsubtelnego (H_{hf}) i przesunięciem izomerycznym IS.

Na podstawie intensywności linii mössbauerowskich w sekstecie Zeemana możliwe jest określenie orientacji pola magnetycznego w próbce. W ogólnym przypadku stosunki intensywności linii sekstetu, które numeruje się od 1 do 6, wynoszą $3:\alpha:1:1:\alpha:3$, gdzie

$$\alpha = \frac{4 \sin^2 \Theta}{1 + \cos^2 \Theta}$$

(Θ -kąt pomiędzy kierunkiem magnetycznego pola nadsubtelnego H_{hf} i mössbauerowskiego promieniowania γ). Parametr α może przyjmować wartości od 0 do 4. W przypadku, gdy $\Theta=0^\circ$ tzn. H_{hf} jest równoległe do kierunku promieniowania γ (spiny ułożone prostopadle do płaszczyzny próbki), to parametr $\alpha=0$ i w widmie mössbauerowskim obserwuje się stosunki

intensywności linii jak 3:0:1:1:0:3. Jeżeli natomiast $\Theta=90^\circ$ tzn. H_{hf} jest prostopadłe do kierunku promieniowania γ (spiny ułożone w płaszczyźnie próbki) to $\alpha=4$ i stosunki intensywności linii wyrażają się jak 3:4:1:1:4:3. Dla przypadkowego ułożenia spinów w próbce parametr $\alpha=2$ (rys. II.6b).

Wszystkie wyżej wymienione rodzaje oddziaływań nadsubtelnych mogą występować jednocześnie.

II.4. Zastosowanie efektu Mössbauera do badania struktury i własności ciał stałych

Z konwencjonalnego eksperymentu wykorzystującego efekt Mössbauera można uzyskać informacje wynikające z oddziaływań nadsubtelnych a dotyczące strukturalnych, chemicznych i magnetycznych własności ciał stałych.

Przesunięcie izomeryczne dostarcza cennych informacji chemicznych. Jego wartość zależy od gęstości elektronów w jądrze, której zmiany spowodowane są zmianami populacji orbitali walencyjnych atomów mössbauerowskich. Gęstość elektronów jest związana z typem wiązania chemicznego, efektem kowalencyjnym, utlenianiem i procesami redukcji oraz z różnicami w elektroujemnościach ligand skoordynowanych z atomem mössbauerowskim. Przesunięcie izomeryczne jest również wystarczająco czułe na zmiany stanu spinowego żelaza w skomplikowanych systemach, co pozwala na rozróżnienie żelaza o różnych wartościowościach w stanie wysoko- i niskospinowym.

Oddziaływania elektryczne kwadrupolowe dostarczają informacji o gradiencie pola elektrycznego w punkcie jądra, który pochodzi od elektronów walencyjnych atomu mössbauerowskiego, jeżeli występuje asymetria w strukturze elektronowej, lub wynikającego z rozkładu ładunku niesferycznego w ligandzie sferycznej i/lub w otaczającej sieci o symetrii niższej niż regularna. Orbitale molekularne również mogą dawać wkład do gradientu pola elektrycznego. Rozszczepienia kwadrupolowe obserwowane w widmach mössbauerowskich ciał stałych związane są z symetrią otoczenia wiązania i lokalną strukturą w sąsiedztwie atomu mössbauerowskiego. Rozpatrywanie wartości rozszczepień kwadrupolowych wraz z przesunięciem izomerycznym dostarcza informacji chemicznych dotyczących populacji elektronowej różnych orbitali, struktury ligand oraz lokalnego uporządkowania atomowego w amorficznych i krystalicznych ciałach stałych. Rozszczepienie kwadrupolowe jest szczególnie czułe na zmiany uporządkowania atomowego bliskiego zasięgu w stopach amorficznych.

Magnetyczne oddziaływania nadsubtelne dostarczają informacji o własnościach magnetycznych ciał stałych, takich jak uporządkowanie magnetyczne i struktura materiałów

magnetycznych, natura oddziaływań magnetycznych (ferro- lub antiferromagnetycznych). Informacje te uzyskuje się poprzez badanie pól nadsubtelnych w punkcie jądra.

Na podstawie skomplikowanych widm mössbauerowskich ferromagnetycznych stopów amorficznych, które charakteryzują się słabo rozdzieloną magnetyczną strukturą nadsubtelną, możliwe jest wyznaczenie rozkładu pól nadsubtelnych $P(H_{hf})$. Rozkład $P(H_{hf})$ pozwala uzyskać informacje dotyczące własności magnetycznych i lokalnej struktury fazy amorficznej.

Poprzez rozkłady magnetycznych pól nadsubtelnych $P(H_{hf})$ można badać w sposób pośredni uporządkowanie bliskiego zasięgu w ferromagnetycznych stopach amorficznych, ponieważ na wartości pól nadsubtelnych atomów mössbauerowskich mają wpływ atomy znajdujące się w ich otoczeniu. Jest to jednak utrudnione w przypadku, gdy badany materiał charakteryzuje temperatura Curie bliska temperaturze pokojowej, w której zwykle odbywa się pomiar. Wartość pola nadsubtelnego zależy bowiem od temperatury Curie. W miarę zbliżania się do tej temperatury wartość H_{hf} maleje znacząco aż do zera w punkcie Curie i powyżej. Zatem dla materiałów charakteryzujących się temperaturą Curie bliską temperaturze pokojowej pole nadsubtelne jest na tyle małe, że wiarygodność wyznaczonego rozkładu $P(H_{hf})$ jest ograniczona. Wobec tego zmiany $P(H_{hf})$ odzwierciedlają bardziej zależność pola nadsubtelnego od temperatury Curie dla różnych składów chemicznych niż uporządkowanie bliskiego zasięgu. Dlatego w celu zbadania lokalnego uporządkowania atomowego w takich materiałach pomiary mössbauerowskie należy wykonywać w temperaturach znacznie niższych od temperatury Curie danego stopu (np. w temperaturze ciekłego azotu lub helu), gdzie jej wpływ na wartość H_{hf} jest pomijalny.

Jak już wyżej wspomniano istnieje również bezpośrednia możliwość badania uporządkowania bliskiego zasięgu w fazie amorficznej tzn. poprzez oddziaływanie elektryczne kwadrupolowe, które jest zdeterminowane przez lokalne otoczenie atomów mössbauerowskich a zatem bardzo czułe na zmiany lokalnego uporządkowania atomowego. W ferromagnetycznych stopach amorficznych oddziaływanie to jest jednak „stłumione” przez znacznie silniejsze oddziaływanie magnetyczne dipolowe. Dlatego badanie zmian oddziaływania elektrycznego kwadrupolowego np. w funkcji składu stopu możliwe jest dopiero powyżej jego temperatury Curie.

W celu otrzymania maksimum informacji z oddziaływania elektrycznego kwadrupolowego obserwowanego w widmie mössbauerowskim należy wykorzystać takie przejście jądrowe, które pozwala na rozdzielenie parametrów tego oddziaływania tzn. oddzielenie V_{zz} od parametru asymetrii η . W przypadku przejścia 14.4 keV w ^{57}Fe nie jest to jednak możliwe. Z paramagnetycznego widma mössbauerowskiego (otrzymanego powyżej

temperatury Curie danego stopu) można wyznaczyć jedynie rozszczepienie kwadrupolowe, QS, które wiąże te dwa parametry strukturalne:

$$QS \approx |V_{zz}| (1 + \eta^2 / 3)^{1/2} .$$

Wyznaczenie parametrów V_{zz} i η wymaga zastosowania zewnętrznego odpowiednio silnego pola magnetycznego do próbki, która znajduje się w stanie para- lub diamagnetycznym i badania tzw. mieszanego oddziaływania nadsubtelnego [73]. W przypadku ferromagnetycznych w temperaturze pokojowej stopów amorficznych metodę tę można stosować jedynie, gdy ich temperatura Curie jest znacznie niższa od temperatury krystalizacji fazy amorficznej tzn. żeby po podgrzaniu do temperatury o kilkaset stopni powyżej temperatury Curie stopy te nie zaczynały krystalizować [73,74]. Dalszą komplikacją jest fakt, że parametry V_{zz} i η w stopach amorficznych charakteryzuje pewien rozkład wartości, co wynika z liczby, odległości i kątów odpowiadających najbliższym sąsiadom. Dlatego zmiany lokalnego uporządkowania bada się zazwyczaj obserwując jedynie zmiany wartości QS np. w funkcji składu chemicznego danego stopu.

W 1983r. przedstawiono nową metodę pozwalającą na badanie oddziaływania elektrycznego kwadrupolowego w stanie ferromagnetycznym dla amorficznego stopu $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ [75]. Metoda ta była następnie szeroko stosowana w badaniach uporządkowania bliskiego zasięgu w różnych stopach amorficznych [76-79]. Stwarza ona możliwość rozdzielenia oddziaływania magnetycznego dipolowego od elektrycznego kwadrupolowego poprzez zastosowanie niekonwencjonalnej metody badawczej, jaką jest spektroskopia mössbauerowska wykorzystująca efekty wywołane przez pole magnetyczne wysokiej częstości (w.cz.), nazywane z języka angielskiego zjawiskami „radio-frequency (rf) collapse” i „rf sidebands”. Samą technikę nazywać będziemy „rf-Mössbauer”. Wykorzystanie zjawiska „rf collapse”, które eliminuje oddziaływanie magnetyczne dipolowe poprzez uśrednienie pola nadsubtelnego do zera pozwala obserwować tylko oddziaływanie elektryczne kwadrupolowe, które jest bezpośrednio związane z lokalnym uporządkowaniem atomowym.

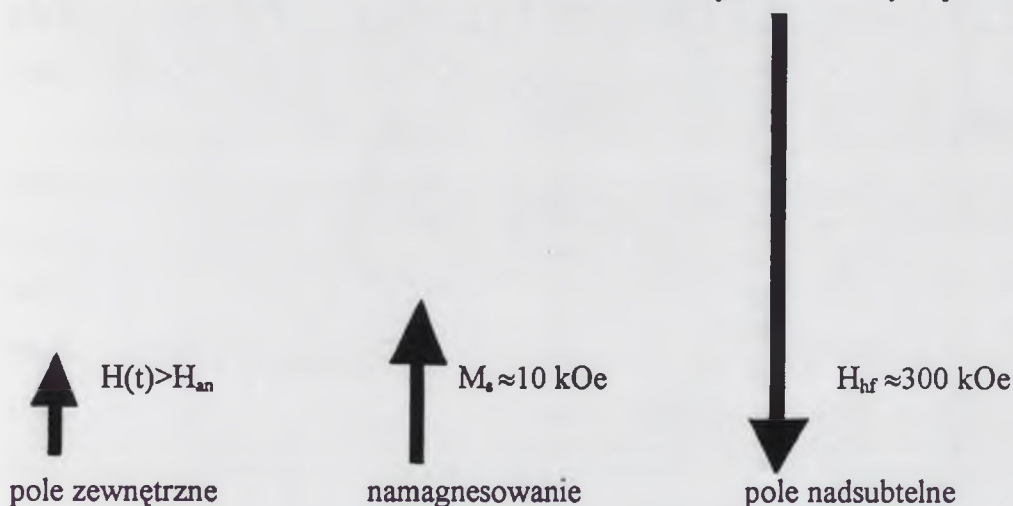
Ponadto efekty wywołane przez pole w.cz. umożliwiają również szczegółową analizę własności magnetycznych materiałów takich jak anizotropia magnetyczna czy magnetostrykcja (dla poszczególnych faz). Efekty „rf collapse” i „rf sidebands” wraz z zastosowaniami do badania struktury i własności magnetycznych amorficznych i nanokrystalicznych stopów są szczegółowo omówione w rozdziale II.5.

Powyższe metody są metodami transmisyjnymi tzn. pomiar pochodzi z całej mierzonej objętości próbki.

II.5. Zjawiska wywołane przez pole magnetyczne wysokiej częstotliwości

II.5.1. Zjawisko „rf collapse”

W przypadku przyłożenia do ferromagnetyka zewnętrznego statycznego pola magnetycznego większego od jego pola anizotropii magnetycznej (H_{an}) osiągane jest namagnesowanie nasycenia. Pole magnetyczne atomu żelaza wynosi wtedy ok. 10^4 Oe i zorientowane jest równoległe do zewnętrznego pola. To pole powoduje polaryzację elektronów rdzenia atomowego Fe, w wyniku której w punktach jąder Fe tworzy się pole nadsubtelne o wartości $H_{hf} \approx 300$ kOe zorientowane antyrównoległe do wektora namagnesowania (rys. II.7). Jeżeli mamy do czynienia z miękkim ferromagnetykiem to zewnętrzne pole magnetyczne o natężeniu zaledwie kilku Oe może kontrolować orientację bardzo dużych pól nadsubtelnych.



Rys.II.7. Model wzmocnienia ferromagnetycznego.

Przyłożenie do miękkiego ferromagnetyka zewnętrznego pola magnetycznego wysokiej częstotliwości (H_{rf}) powoduje oscylacje pola nadsubtelnego w odpowiedzi na zmiany pola w.cz. [80]. Wynikiem tych oscylacji H_{hf} jest zmniejszenie średniej wartości pola nadsubtelnego w punkcie jądra mössbauerowskiego. W krańcowym przypadku, gdy częstość zmian orientacji wektora namagnesowania i stąd oscylacji pola nadsubtelnego jest większa niż częstość precesji Larmora ν_L momentu magnetycznego μ jądra Fe wokół lokalnego pola nadsubtelnego H_{hf} , przy czym $\nu_L = \mu H_{hf} / \hbar$ (I -spin jądra Fe w stanie podstawowym, h -stała Plancka), wtedy magnetyczne pole nadsubtelne jądra mössbauerowskiego jest uśrednione do zera. W wyniku tego w widmie mössbauerowskim zamiast sekstetu Zeemana obserwuje się dublet kwadrupolowy lub pojedynczą linię pomimo faktu, iż materiał wciąż znajduje się w stanie ferromagnetycznym. Zjawisko to zwane jest z języka angielskiego „rf collapse effect”. (Niestety w języku polskim nie ma dobrego przyjętego terminu dla określenia tego zjawiska.) Widoczne rozszczepienie

magnetyczne zanika z powodu szybkiej relaksacji namagnesowania nasycenia, gdy wszystkie spiny są sprzężone. Żeby zaobserwować całkowite zjawisko zaniku rozszczepienia magnetycznego w widmie mössbauerowskim w przypadku miękkiego ferromagnetyka muszą być spełnione trzy warunki:

1. natężenie zewnętrznego pola w.cz. większe od pola anizotropii ferromagnetyka ($H_{rf} > H_{an}$);
2. częstość zewnętrznego pola magnetycznego znacznie większa od częstości Larmora ($\omega_{rf} > \omega_L$);
3. czas przełączania (τ_1) wektora namagnesowania porównywalny lub krótszy niż okres zewnętrznego pola wysokiej częstości.

Czas przełączania τ_1 zależy od własności materiału i natężenia zewnętrznego pola w.cz., przy czym maleje ze wzrostem natężenia tego pola. Dlatego kształt widma zależy zarówno od częstości jak i od natężenia pola wysokiej częstości.

Efekt „rf collapse” obserwowany w widmie mössbauerowskim pozwala uzyskać informacje dotyczące mechanizmu odwracania namagnesowania. Wiadomo, że odwracanie namagnesowania może być spowodowane albo ruchem ścian domenowych albo obrotem wektora namagnesowania [81,82]. Ruch ścian domenowych jest odpowiedzialny za stosunkowo wolne przełączanie (τ_1 powyżej 500 ns) [81]. Natomiast w przypadku zjawiska „rf collapse” obserwowanym w widmie mössbauerowskim i związanym z magnetyczną strukturą nadsubtelną, gdzie częstość Larmora $\nu_L \cong 20$ MHz, czas przełączania musi być znacznie krótszy tzn. rzędu 10 ns. W przypadku większych τ_1 wektor namagnesowania nasycenia nie jest w stanie nadążać za oscylacjami pola w.cz., w wyniku czego obserwuje się tylko nieznacznie zwężone widmo mössbauerowskie. Tak szybkie odwracanie wektora namagnesowania w zjawisku „rf collapse” ma więc charakter obrotu wektora namagnesowania [81,82].

Liczne eksperymenty mössbauerowskie z polem w.cz. wykazały, że efekt „rf collapse” zależy od natężenia i częstości przyłożonego pola magnetycznego. Silną zależność kształtu widma od natężenia zewnętrznego pola o ustalonej częstości $\omega_{rf} > \omega_L$ [83,84] powiązano z zależnością czasu przełączania τ_1 od natężenia pola w.cz. Dla odpowiednio małych natężeń zewnętrznego pola w.cz. wartość τ_1 jest zbyt duża i wektor namagnesowania nie nadąża z obrotem za oscylacjami tego pola, zatem średnia wartość magnetycznego pola nadsubtelnego jest zredukowana, ale nie osiąga zera i obserwowane widmo jest tylko częściowo zwężone. Wzrost wartości natężenia zewnętrznego pola w.cz. powoduje skrócenie czasu przełączania, wskutek czego relaksacja pola nadsubtelnego jest szybsza. Przy odpowiednio dużych natężeniach zewnętrznego pola w.cz. czas przełączania τ_1 staje się porównywalny z okresem tego pola. Wówczas wektor namagnesowania nadąża za oscylacjami zewnętrznego pola i

wymusza szybką relaksację pola nadsubtelnego, co prowadzi do uśrednienia H_{hf} do zera. W tym przypadku w widmie obserwuje się pojedynczą linię (dla faz o strukturze regularnej) lub dublet kwadrupolowy (dla fazy o niższej symetrii, np. fazy amorficznej). Dalszy wzrost natężenia zewnętrznego pola nie powoduje już zmiany kształtu widma.

Zależność zjawiska „rf collapse” od częstości przyłożonego pola (w zakresie 20-100 MHz) badana była dla ustalonego odpowiednio dużego natężenia tego pola ($H_{rf} > H_{an}$) [80,83-86]. Eksperymenty potwierdziły, że całkowity efekt „rf collapse” występuje, gdy częstości zewnętrznego pola znacznie przewyższają wartość ν_L . Dla częstości zbliżonych do ν_L efekt ten jest częściowy i obserwuje się skomplikowane widmo relaksacyjne. Badania występowania zjawiska „rf collapse” w ferromagnetycznych stopach amorficznych na bazie Fe wykazały natomiast, że wystarczająca dla obserwacji tego efektu jest częstość zewnętrznego pola wynosząca $\omega_{rf} \approx 3\omega_L$ [np. 76,77,87,88].

Należy jednak wyraźnie rozróżnić zwężenie rozszczepienia magnetycznego do dubletu kwadrupolowego wynikające z termicznych fluktuacji spinów powyżej temperatury Curie od zwężenia na skutek wystąpienia zjawiska „rf collapse”. W pierwszym przypadku mamy do czynienia z przypadkowym ruchem pojedynczych spinów wywołanym fluktuacjami termicznymi. Natomiast w zjawisku „rf collapse” zewnętrzne pole magnetyczne powoduje wymuszenie spójnego ruchu sprzężonych spinów. Jest to zatem efekt czysto magnetyczny [89].

Podsumowując, zjawisko „rf collapse” jest spowodowane uśrednieniem magnetycznego pola nadsubtelnego miękkiego ferromagnetyka do zera wskutek szybkiej relaksacji tego pola, w wyniku czego w widmie mössbauerowskim zanika magnetyczna struktura nadsubtelna i obserwuje się oddziaływanie kwadrupolowe w stanie ferromagnetycznym. Efekt ten stwarza unikalną okazję rozdzielenia znacznie silniejszego magnetycznego dipolowego od słabszego elektrycznego kwadrupolowego oddziaływania nadsubtelnego w stanie ferromagnetycznym, umożliwiając badanie lokalnego uporządkowania atomowego, co jest szczególnie przydatne w skomplikowanych systemach metalicznych jakimi są stopy amorficzne i nanokrystaliczne (rozdział II.5.4).

II.5.2. Zjawisko powstawania linii satelitarnych („rf sidebands”)

Przyłożenie do ferromagnetyka pola magnetycznego w.cz. powoduje powstawanie w widmie mössbauerowskim, składającym się zwykle z sekstetu Zeemana, dodatkowych linii satelitarnych, które są oddalone od pierwotnych linii o wartość $\pm\omega_{rf}$, gdzie ω_{rf} jest częstością przyłożonego pola [80,90-93]. Obecność tych linii interpretuje się najczęściej w oparciu o klasyczną teorię modulacji częstości („frequency modulation (FM) theory”) [80,91-95]. Z teorii

tej wynika, że jeżeli fala elektromagnetyczna o częstotliwości ω_0 jest modulowana sinusoidalnie z częstotliwością ω_{rf} , to otrzymane widmo składa się z linii o początkowej częstotliwości ω_0 i z nieskończonego ciągu linii satelitarnych oddalonych o wartość $\pm n\omega_{rf}$. Prawdopodobieństwo przejść mössbauerowskich w funkcji energii wyraża wzór:

$$W_{rf}(E) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} W(E + n\hbar\omega_{rf}) \int_0^{\infty} J_n^2\left(\frac{2\pi x_0}{\lambda}\right) P(x_0) dx_0 \quad (II.2)$$

gdzie $W(E)$ jest widmem bez występowania modulacji. Amplitudy linii satelitarnych są opisane czynnikiem $J_n^2(m)$, gdzie $m = 2\pi x_0/\lambda$ - indeks modulacyjny, λ - długość fali mössbauerowskiego promieniowania γ , $P(x_0)$ - rozkład amplitud drgań jądra mössbauerowskiego wymuszonych przez pole w.cz.

Dobłą zgodność z danymi eksperymentalnymi dla metalicznego żelaza (absorbenta) umieszczonego w polu w.cz. uzyskano stosując rozkład Rayleigha amplitud drgań jako $P(x_0)$ we wzorze (II.2) [92,93]. Wówczas drgania jąder są opisane równaniem:

$$x(t) = a \sin\omega_{rf}t + b \cos\omega_{rf}t,$$

gdzie amplitudy a i b mają rozkłady Gaussa. Amplitudy drgań mają rozkład Rayleigha:

$$x_0 = (a^2 + b^2)^{1/2}$$

$$P(x_0) = \frac{x_0^2}{\bar{x}_0^2} \exp\left(-\frac{x_0^2}{2\bar{x}_0^2}\right) \quad (II.3)$$

gdzie x_0 odpowiada maksimum funkcji rozkładu. Po podstawieniu wzoru (II.3) do wzoru (II.2) otrzymuje się końcowy wzór dla widma mössbauerowskiego z modulacją:

$$W_{rf}(E) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} W(E + n\hbar\omega_{rf}) \left[\exp\left(-\frac{4\pi^2 \bar{x}_0^2}{\lambda^2}\right) I_n\left(\frac{4\pi^2 \bar{x}_0^2}{\lambda^2}\right) \right] \quad (II.4)$$

przy czym $\lambda/2\pi = 0.0137$ nm dla 14.4-keV mössbauerowskiego promieniowania γ izotopu ^{57}Fe . Z tego wzoru wynika, że pozycje linii satelitarnych są wyznaczone przez wielokrotność częstotliwości zewnętrznego pola tzn. $n\omega_{rf}$ ($n=0, \pm 1, \pm 2, \dots$) a ich intensywności przez czynnik $\exp(-m^2)I_n(m^2)$, gdzie $m^2 = (4\pi^2 \bar{x}_0^2)/\lambda^2$ i $I_n(m^2)$ - zmodyfikowana funkcja Bessela I-go rodzaju. Za pomocą wzoru (II.4) można dopasować eksperymentalnie otrzymane widma mössbauerowskie modulowane przez zewnętrzne pole magnetyczne w.cz. i wyznaczyć indeks modulacyjny [92,93].

Powyższy model nie wyjaśnia jednak pochodzenia drgań, które wywołują modulację w widmie mössbauerowskim. Liczne eksperymenty wykazały, że są to drgania akustyczne. Dyskutowano dwa możliwe mechanizmy oddziaływań magnetoakustycznych: magnetostrykcję i ruch ścian domenowych. Eksperymenty wykonane przy zastosowaniu statycznego pola magnetycznego (na tyle dużego, aby usunąć ściany domenowe z próbki) jednocześnie z polem w.cz. pokazały, że linie satelitarne występują w widmie pomimo braku ścian domenowych, co

praktycznie wyklucza ruch ścian domenowych jako mechanizm powstawania linii satelitarnych [80].

Inne eksperymenty potwierdziły, że oddziaływaniem magnetoakustycznym odpowiedzialnym za drgania akustyczne w próbce jest magnetostrykcja [80,84,92,93]. Powstawanie linii satelitarnych w widmie mössbauerowskim może być rozpatrywane w oparciu o model magnetostrykcyjny [80,92]. Indeksy modulacyjne można obliczyć wykorzystując ten model przy następujących założeniach:

1. odkształcenie magnetostrykcyjne $\varepsilon = \delta l / l = (3/2)\Lambda \cos^2\Theta$ jest dane w oparciu o model statyczny (Λ -statyczna stała magnetostrykcji, Θ -kąt pomiędzy wektorem namagnesowania i kierunkiem odkształcenia);
2. namagnesowanie wynikające z przyłożenia pola w.cz. $M_{rf} \exp(i\omega_{rf}t)$ jest znacznie mniejsze niż statyczne namagnesowanie M_0 ;
3. statyczna stała magnetostrykcji Λ może być użyta przy wysokich częstościach.

Małe zewnętrzne pole H_{rf} o częstości ω_{rf} wywołuje zależność czasową namagnesowania:

$M(t) = M_0 + M_{rf} \exp(i\omega_{rf}t)$, co powoduje następującą zależność wydłużenia próbki od czasu:

$$\Delta l(t) = \frac{3}{2} l \Lambda \left[\frac{2M_0 M_{rf}}{M_s^2} \exp(i\omega_{rf}t) + \frac{M_{rf}^2}{M_s^2} \exp(2i\omega_{rf}t) \right]$$

gdzie M_s -namagnesowanie nasycenia. Dla materiałów ferromagnetycznych $M_0 \equiv M_s \gg M_{rf}$ w związku z czym czynnik M_{rf}^2 jest zaniedbywalny i dlatego linie satelitarne pojawiają się przy częstości ω_{rf} , co jest zgodne z danymi eksperymentalnymi.

Porównując wyniki dla modelu magnetostrykcyjnego z wynikami dla modelu modulacji częstości (FM) poprzez odniesienie wyrażenia $\Delta l(t)$ do amplitudy Dopplera $x(t)$ otrzymuje się następujący wzór na indeks modulacyjny (m^2):

$$m^2 = \frac{4\pi^2 \bar{x}_0^2}{\lambda^2} \equiv \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \left(3 l \Lambda \frac{M_0 M_{rf}}{M_s^2} \right)^2 \quad (II.5)$$

Jeżeli Λ oraz M_s są znane dla danego materiału i $M_{rf} = \mu_{rot} H_{rf}$ (gdzie μ_{rot} -przenikalność początkowa spowodowana obrotem wektora namagnesowania), to indeks modulacyjny m może być obliczony z modelu magnetostrykcyjnego (np. dla metalicznego żelaza: $\mu_{rot} = 29 \text{ Gsoe}^{-1}$, $M_s = 21.5 \text{ kGs}$, $\Lambda = 20 \times 10^{-6}$). Aczkolwiek, jeżeli obliczy się indeks modulacyjny z tego modelu przy założeniu, że drgania występują tylko w kierunku mössbauerowskiego promieniowania γ (tylko takie drgania modulują to promieniowanie) oraz jeżeli parametr l jest równy połowie grubości próbki, to zgodność z eksperymentem jest słaba. Indeks modulacyjny obliczony ze wzoru (II.5) jest znacznie mniejszy niż wartość m wynikająca z dopasowania równania (II.4) do widma otrzymanego eksperymentalnie. Żeby wyjaśnić tę niezgodność zaproponowano

modyfikację modelu magnetostrykcyjnego [80,92]. Założono, że akustyczne drgania atomów mössbauerowskich spowodowane polem w.cz. występują początkowo w płaszczyźnie próbki czyli prostopadle do kierunku mössbauerowskiego promieniowania γ . Potem fala akustyczna propaguje się wewnątrz próbki i oddziałuje z defektami, powierzchnią, granicami ziaren itp. Wskutek tego amplituda drgań może zawierać dużą składową wzdłuż kierunku mössbauerowskiego promieniowania γ , co prowadzi do silnej modulacji obserwowanej w widmie mössbauerowskim. Ponieważ drgania akustyczne propagują się wewnątrz materiału z prędkością dźwięku v oraz dana objętość próbki reaguje koherentnie na odkształcenie magnetostrykcyjne, to wydaje się, że właściwa wartość parametru l powinna być równa stosunkowi v/v_{rf} . Jeżeli ta wartość parametru l zostanie wstawiona do wzoru (II.5), to wskaźniki modulacji obliczone ze zmodyfikowanego modelu magnetostrykcyjnego są w dobrej zgodności z eksperymentalnie obserwowaną modulacją widma mössbauerowskiego [92,93].

Liczne eksperymenty mössbauerowskie z polem w.cz. wykazały, że efekt „rf sidebands” zależy zarówno od częstości jak i natężenia przyłożonego pola magnetycznego. Zmniejszanie częstości tego pola powoduje przesunięcie linii satelitarnych w stronę środka widma mössbauerowskiego (zgodnie z teorią FM) a ich intensywność rośnie, co może znacznie komplikować kształt widma [91,92]. Zwiększanie natężenia pola w.cz. również przyczynia się do wzrostu intensywności linii satelitarnych [91-93]. Efekt „rf sidebands” wykazuje również silną zależność od grubości próbki. Zaobserwowano, że intensywność linii satelitarnych wyraźnie maleje ze wzrostem grubości próbki [93].

Podsumowując, proces tworzenia linii satelitarnych przebiega w dwóch etapach. Przyłożone pole magnetyczne w.cz. wywołuje magnetostrykcyjną reakcję w próbce, w wyniku której jądra mössbauerowskie zaczynają drgać z częstością pola w.cz. Następnie drgania te powodują, wskutek efektu Dopplera, modulację częstości mössbauerowskiego promieniowania γ , prowadząc do pojawienia się linii satelitarnych w widmie. Efekt „rf sidebands” występuje tylko w ferromagnetykach o niezerowej magnetostrykcji.

II.5.3. Jednoczesne występowanie zjawisk „rf collapse” i „rf sidebands”

Oba wywołane przez pole magnetyczne w.cz. efekty występują niezależnie i można je zaobserwować w widmach mössbauerowskich jednocześnie. Jest to szczególnie widoczne w przypadku ferromagnetycznych stopów amorficznych [96].

Występowanie linii satelitarnych w widmie mössbauerowskim amorficznego stopu o niezerowej magnetostrykcji obok dubletu kwadrupolowego powstałego wskutek efektu „rf collapse” świadczy o tym, że stop ten znajduje się w stanie ferromagnetycznym pomimo

obserwowanego zaniku magnetycznej struktury nadsubtelnej. Jest to zgodne z modelem zjawiska „rf collapse” przedstawionym w rozdziale II.5.1.

Istnieje możliwość rozdzielenia efektów wywołanych przez pole w.cz., tak aby występowały w widmie mössbauerowskim samodzielnie.

Linie satelitarne można wyeliminować poprzez pokrycie powierzchni próbki środkiem tłumiącym tzn. niemetaliczną niemagnetyczną substancją, której oporność akustyczna jest większa od oporności powietrza. Taką substancją jest np. smar silikonowy lub szkło organiczne. Ze wzrostem grubości warstwy tłumiącej drgania akustyczne atomów mössbauerowskich efektywność tłumienia rośnie i natężenie linii satelitarnych szybko maleje aż do zaniku [97,98]. Zastosowana warstwa tłumiąca nie wpływa na efekty magnetyczne i można obserwować niezaburzone zjawisko „rf collapse”.

Możliwe jest również wyeliminowanie zjawiska „rf collapse” w widmie mössbauerowskim w celu badania samodzielnie występujących linii satelitarnych. Można to osiągnąć poprzez zmianę warunków występowania zjawiska „rf collapse” tzn. poprzez wzajemne relacje pomiędzy zewnętrznym polem w.cz. H_{rf} i wewnętrznym polem anizotropii H_{an} , które przeciwdziałają odwracaniu wektora namagnesowania. Efekt ten występuje, jeżeli natężenie pola H_{rf} jest nieco większe od H_{an} i jest bardzo czuły nawet na niewielkie zmiany lokalnych pól anizotropii. Wynikają z tego dwie alternatywne możliwości zmiany wzajemnych relacji pomiędzy H_{rf} i H_{an} :

1. nałożenie na pole H_{rf} równoległego statycznego pola magnetycznego H_0 , co jest równoważne ze wzrostem wewnętrznego pola anizotropii, ponieważ aby zachodziło odwracanie wektora namagnesowania a stąd efekt „rf collapse” to wartość natężenia pola H_{rf} musi być teraz większa od wartości $(H_0 + H_{an})$. Jeżeli natężenie statycznego pola H_0 jest porównywalne z natężeniem pola w.cz. H_{rf} to odwracanie wektora namagnesowania nie występuje a wskutek tego w widmie mössbauerowskim nie obserwuje się zjawiska „rf collapse” [87,88].
2. przyłożenie do próbki odpowiedniego naprężenia np. rozciągającego, które powoduje wzrost wewnętrznego pola anizotropii. Jeżeli naprężenie rozciągające jest przyłożone do materiału o niezerowej magnetostrykcji, to pojawia się dodatkowa jednoosiowa anizotropia magnetyczna, co powoduje „tłumienie” efektu „rf collapse” w przypadku, gdy wartość natężenia pola H_{rf} jest mniejsza od wynikowego pola anizotropii [88]. Natężenie pola anizotropii H_{an}^{σ} indukowanego poprzez przyłożenie naprężenia rozciągającego σ można obliczyć ze wzoru:

$$H_{an}^{\sigma} = \frac{K_{\sigma}}{M_s} \quad (II.6)$$

gdzie M_s -namagnesowanie nasycenia, $K_\sigma = 3\Lambda_s\sigma/2$ -efektywna energia anizotropii wynikającej z przyłożonego naprężenia (Λ_s -magnetostrykcja nasycenia). W przypadku materiałów o niskiej wartości magnetostrykcji wyeliminowanie efektu „rf collapse” wymaga przyłożenia większych naprężeń [88], co wynika ze wzoru (II.6). Zgodnie z oczekiwaniami w próbkach o zerowej magnetostrykcji nie zaobserwowano jakiegokolwiek wpływu przyłożenia naprężenia na zjawisko „rf collapse” [88].

II.5.4. Zastosowanie zjawisk „rf collapse” i „rf sidebands” do badania struktury i własności magnetycznych amorficznych i nanokrystalicznych stopów na bazie Fe

W rozdziale II.4 stwierdzono, że spektroskopia mössbauerowska doskonale nadaje się do badania lokalnego uporządkowania atomowego w stopach amorficznych. Wykorzystując oddziaływanie elektryczne kwadrupolowe można bezpośrednio badać uporządkowanie bliskiego zasięgu, ponieważ oddziaływanie to jest całkowicie zdeterminowane przez lokalne otoczenie jądra mössbauerowskiego. Większość stopów amorficznych jest jednak ferromagnetyczna w temperaturze pokojowej i krystalizuje poniżej temperatury Curie. Wówczas w widmie mössbauerowskim obserwuje się znacznie silniejsze oddziaływanie magnetyczne dipolowe, które „zagłusza” oddziaływanie elektryczne kwadrupolowe. Zjawisko „rf collapse” stwarza możliwość badania oddziaływania elektrycznego kwadrupolowego w stanie ferromagnetycznym, ponieważ magnetyczne pole nadsubtelne może być uśrednione do zera i w widmie mössbauerowskim obserwuje się jedynie dublet kwadrupolowy. Na podstawie takich widm można wyznaczyć kształt oraz średnią wartość i szerokość rozkładu rozszczepień kwadrupolowych $P(QS)$, wykorzystując powszechnie stosowaną metodę Hesse-Rübartscha [99,100].

Rozszczepienie kwadrupolowe jest czułe na zmiany lokalnej symetrii i uporządkowania w otoczeniu atomów mössbauerowskich, co umożliwia badanie zmian uporządkowania bliskiego zasięgu stopów amorficznych w funkcji ich składu chemicznego (rozdział II.4).

Zjawisko „rf collapse” jest bardzo czułe nawet na niewielkie zmiany lokalnych pól anizotropii magnetycznej, dlatego też doskonale nadaje się do badania stopów nanokrystalicznych. Z modelu przypadkowej anizotropii rozwiniętego przez Herzera dla tych stopów (rozdział I.3) wynika, że wartość efektywnej anizotropii magnetokrystalicznej jest ściśle związana z wielkością nanokrystalicznych ziaren i dla ziaren o średnicach nie przekraczających ok. 40 nm szybko maleje ze zmniejszaniem wielkości tych ziaren [26,32]. Zjawisko „rf collapse” pozwala zatem rozróżnić miękką fazę magnetyczną (o wystarczająco niskiej anizotropii

magnetycznej, aby spowodować wystąpienie tego efektu) od fazy twardszej (o większej anizotropii, która przeciwdziała wystąpieniu tego efektu). Prowadząc pomiary w funkcji natężenia pola w.cz. można natomiast badać rozkłady pól anizotropii i wnioskować o rozkładach wielkości ziaren fazy nanokrystalicznej.

Efekt „rf sidebands” pozwala obserwować zmiany magnetostrykcji spowodowane tworzeniem fazy nanokrystalicznej wskutek wygrzewania stopów amorficznych.

Dotychczas zjawiska „rf collapse” oraz „rf sidebands” wykorzystano w badaniach nanokrystalicznych stopów FeCuNbSiB [101-105], FeZrBCu [106-111] oraz FeCuNbMoSiB [112].

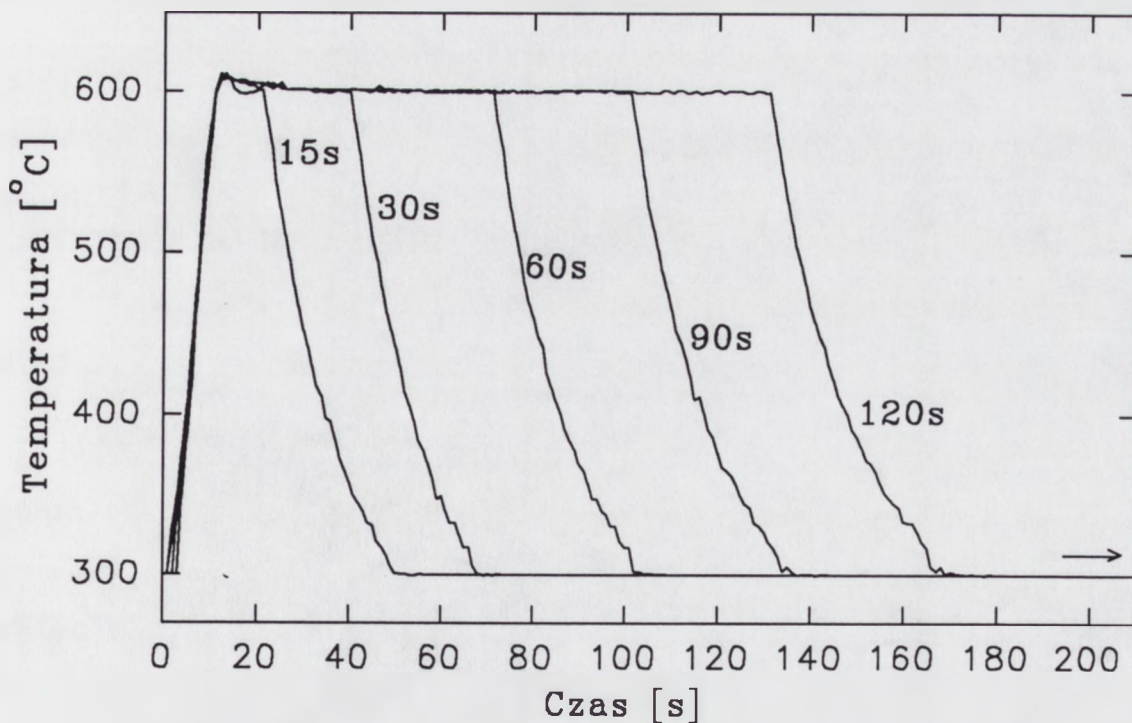
III. OPIS EKSPERYMENTU

III.1. Przygotowanie próbek

Amorficzne stopy $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$ ($x = 4, 6, 8, 12$ oraz $y = 0$ lub 2) otrzymano w postaci taśmy o średniej grubości $20 \mu\text{m}$ i szerokości 4 mm metodą odlewania na wirujący bęben w atmosferze ochronnej helu. Amorficzność otrzymanych taśm potwierdzono metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Następnie wyjściowe stopy amorficzne wygrzewano przez 1 godzinę w następujących temperaturach (wyznaczonych w oparciu o pomiary kalorymetryczne):

- 430°C (temperatura wyraźnie niższa od temperatury krystalizacji badanych stopów) w celu obserwacji zjawiska relaksacji strukturalnej;
- 500°C , 550°C i 600°C (w przypadku stopu $\text{Fe}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_4$: 475 , 500 , 550 i 650°C) w celu otrzymania struktury nanokrystalicznej;
- 780°C w celu uzyskania całkowicie krystalicznych próbek do badań porównawczych.

Ponadto w celu zbadania kinetyki procesu krystalizacji stop $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ wygrzano w temperaturze 600°C w funkcji czasu wygrzewania w zakresie 30 - 120 s co 30 s oraz przez 15 s . Profile temperaturowe procesu krótkoczasowego wygrzewania przedstawione są na rysunku III.1.



Rys.III.1. Profile temperaturowe procesu krótkoczasowego wygrzewania w 600°C .

Wygrzewania prowadzono w komorze pieca AST typu SHS-100 grzanej lampami halogenowymi w atmosferze ochronnej argonu. Jak widać z rys.III.1 żądana temperatura osiągnięta była w ciągu ok. 10 s i po ustalonym czasie izotermicznego wygrzewania próbki były chłodzone do temperatury pokojowej przez około 2 minuty. Pomiar temperatury odbywał się za pomocą pirometru, którego wskazanie początkowe wynosi 300°C, oraz termopary.

III.2. Techniki badawcze

Badania amorficznych, nano- i mikrokrystalicznych stopów FeZrB(Cu) prowadzono przede wszystkim metodą spektroskopii mössbauerowskiej i uzupełniono pomiarami kalorymetrycznymi (DSC) oraz dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD).

III.2.1. Kalorymetria skaningowa

Pomiary kalorymetryczne wykonano przy pomocy kalorymetru Perkin Elmer DSC-7 z szybkością grzania 20 K/min w zakresie temperatur od 30°C do 730°C. Pozwoliły one na wyznaczenie temperatur krystalizacji badanych stopów, określenie wpływu pierwiastków stopowych na te temperatury oraz wyznaczenie zakresu występowania fazy nanokrystalicznej.

III.2.2. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego

Do pomiarów metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego zastosowano dyfraktometr Philips wykorzystujący promieniowanie Cu K α . Pomiary te pozwoliły na obserwację tworzenia fazy nanokrystalicznej i identyfikację faz krystalicznych utworzonych wskutek wygrzewania stopów amorficznych oraz wyznaczenie średniej wielkości ziarna fazy nanokrystalicznej.

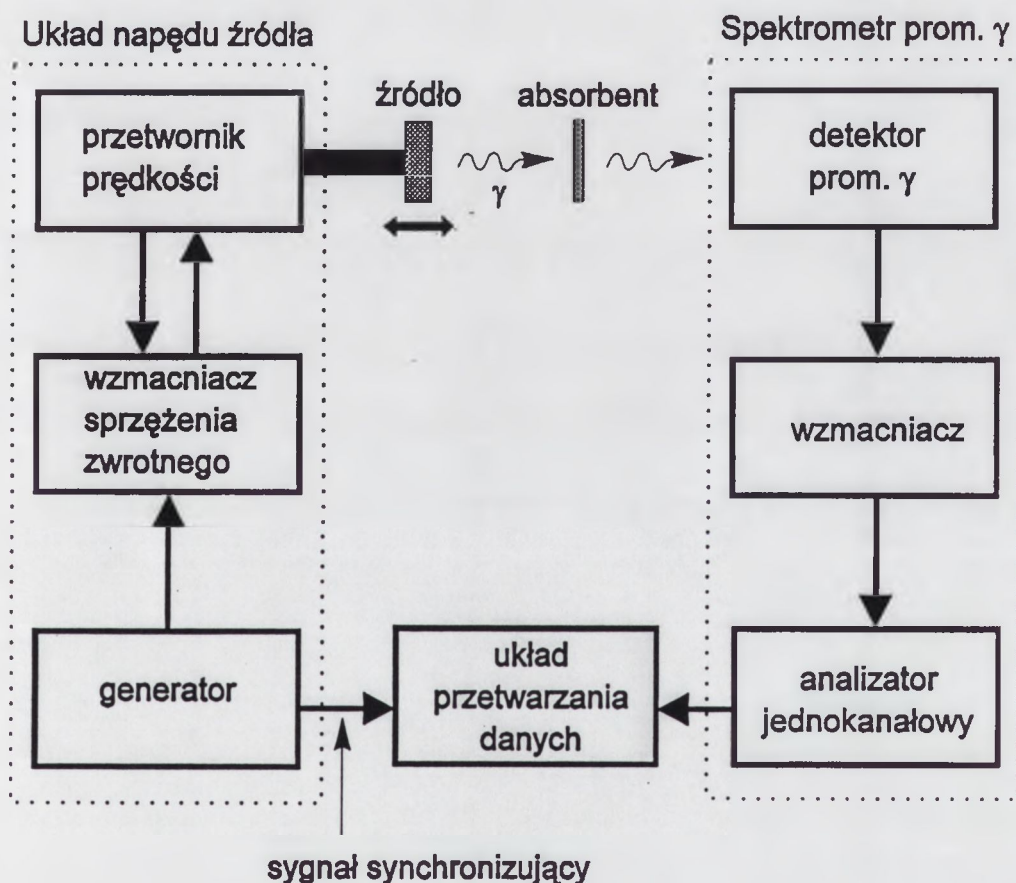
III.2.3. Spektroskopia mössbauerowska

Pomiary mössbauerowskie amorficznych, nano- i mikrokrystalicznych stopów FeZrB(Cu) prowadzone były w temperaturze pokojowej przy wykorzystaniu źródeł ^{57}Co w Rh o aktywności ok. 20 mCi na typowym spektrometrze efektu Mössbauera, którego opis zamieszczony jest w rozdziale III.2.3.1. Dla stopów amorficznych wykonano również transmisyjne pomiary mössbauerowskie w temperaturze ciekłego azotu.

III.2.3.1. Spektrometr efektu Mössbauera

Na rysunku III.2 przedstawiono schemat blokowy zastosowanego do pomiarów transmisyjnych spektrometru efektu Mössbauera, który składa się z następujących elementów:

- (1) ruchomego źródła emitującego promieniowanie γ oraz układu napędowego sterującego ruchem tego źródła,
- (2) stacjonarnego absorbenta, którym jest badany stop i w którym zachodzi rezonansowa absorpcja wyemitowanego przez źródło promieniowania γ ,
- (3) spektrometru promieniowania γ ,
- (4) układu przetwarzania danych.



Rys.III.2. Schemat blokowy typowego spektrometru efektu Mössbauera.

W celu umożliwienia badania poziomów energetycznych jąder mössbauerowskich w absorbencie, które mogą być przesunięte w stosunku do poziomów energetycznych tego samego izotopu w źródle lub rozszczerzone poprzez oddziaływania nadsubtelne (rozdział II.3) konieczna jest modulacja energii emitowanego promieniowania γ . Modulację tę zrealizowano

przy pomocy efektu Dopplera poprzez ruch źródła względem absorbenta. Wówczas zmianę energii δE można obliczyć z następującego wzoru:

$$\delta E = (v/c) E_\gamma$$

gdzie v jest prędkością względną ruchu źródła i absorbenta, E_γ to energia mössbauerowskiego promieniowania γ , c – prędkość światła. W przypadku przejścia 14.4 keV w źródle ^{57}Fe prędkość równa 1 mm/s odpowiada wartości 4.8×10^{-8} eV. Oscylujący ruch źródła pozwala na „przeszukiwanie” energii i obserwację kształtu absorpcyjnych linii rezonansowych. Ruch ten realizuje i kontroluje układ napędowy (rys.III.2). W układzie tym elektromechaniczny przetwornik prędkości składa się z dwóch cewek przymocowanych do pręta podtrzymywanego przez sprężyny i umieszczonego w stałym polu magnetycznym. Ruch pręta, do którego przymocowane jest źródło, wywołany jest przez odpowiedni sygnał sterujący dostarczany z generatora napędu do jednej z cewek. W wyniku tego ruchu w drugiej zbierającej cewce indukowany jest sygnał, który służy do korygowania kształtu sygnału sterującego poprzez ujemne sprzężenie zwrotne. Kształt sygnału dobrano tak, aby ruch źródła występował ze stałym przyspieszeniem, z czego wynika liniowa skala prędkości w widmach mössbauerowskich.

Spektrometr promieniowania γ składa się z detektora promieniowania γ , przedwzmacniacza, wzmacniacza i jednokanałowego analizatora (rys.III.2). Jako detektor promieniowania γ zastosowano gazowy licznik proporcjonalny o dobrej energetycznej zdolności rozdzielczej pozwalający na wydzielenie mössbauerowskiego promieniowania γ od innych linii energetycznych pochodzących od promieniowania γ lub promieniowania X oraz od tła. Wszystkie impulsy z detektora są wzmacniane (niezależnie od ich energii). Do wyselekcjonowania impulsów odpowiadających mössbauerowskiemu promieniowaniu γ służy jednokanałowy analizator amplitudy. Następnie już wyselekcjonowane impulsy są dostarczane do układu przetwarzania danych pracującego w systemie wielokanałowym. Adres wielokanałowego analizatora czasu wyzwalany jest przez początkowy impuls synchronizujący z generatora napędu. Stąd zliczanie impulsów jest zsynchronizowane z ruchem źródła w taki sposób, że każdy kanał w wielokanałowym analizatorze czasu przechowuje zliczenia odpowiadające danej prędkości. Z wielokanałowym analizatorem czasu sprzężony jest odpowiedni program komputerowy, który przekształca i gromadzi dane w komputerze PC AT.

W powyższy sposób otrzymuje się widmo mössbauerowskie, którego współrzędne stanowią prędkość źródła wyrażona w milimetrach na sekundę (oś pozioma) oraz liczba zliczeń (oś pionowa). W widmach mössbauerowskich przedstawionych w niniejszej pracy oś poziomą stanowi prędkość źródła w mm/s, natomiast na osi pionowej zaznaczono znormalizowaną liczbę

zliczeń, która jest wyrażona poprzez stosunek liczby zliczeń w danym kanale do tła tzn. do liczby zliczeń dla prędkości źródła znacznie oddalonej od prędkości rezonansowej.

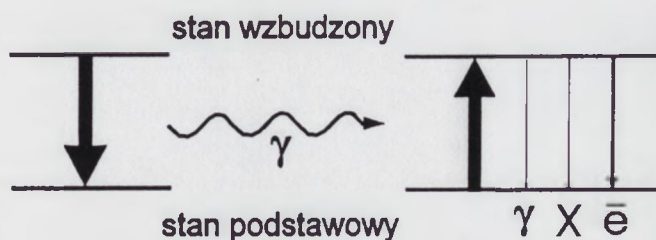
III.2.3.2. Konwencjonalna metoda spektroskopii mössbauerowskiej

Pomiary konwencjonalną metodą spektroskopii mössbauerowskiej prowadzone były w temperaturze pokojowej w sposób opisany powyżej w rozdziale III.2.3.1. Pomiary przeprowadzono w geometrii transmisyjnej tak, że uzyskane wyniki pochodzą z całej objętości badanej próbki. Pozwoliły one na identyfikację faz krystalizujących podczas wygrzewania stopów amorficznych oraz na ilościowe zbadanie przemiany stopu amorficznego do stanu nanokrystalicznego. Umożliwiły również zbadanie procesu relaksacji strukturalnej w fazie amorficznej w wyniku wygrzewania stopów w temperaturach niższych od temperatury krystalizacji oraz zbadanie lokalnych zmian w strukturze tej fazy na skutek tworzenia fazy nanokrystalicznej w temperaturach wyższych od temperatury pierwszego etapu krystalizacji.

Dla amorficznych stopów FeZrB(Cu) wykonano również pomiary metodą transmisyjnej spektroskopii mössbauerowskiej w temperaturze ciekłego azotu $T = 78\text{K}$. Do tego celu wykorzystano przepływowy kriostat Oxford Instruments CF-100. Temperatura była mierzona przy pomocy półprzewodnikowego elementu CLTS (Cryogenic Linear Temperature Sensor) i stabilizowana dzięki kontrolerowi temperatury z dokładnością $\pm 1\text{K}$.

III.2.3.3. Spektroskopia mössbauerowska elektronów konwersji

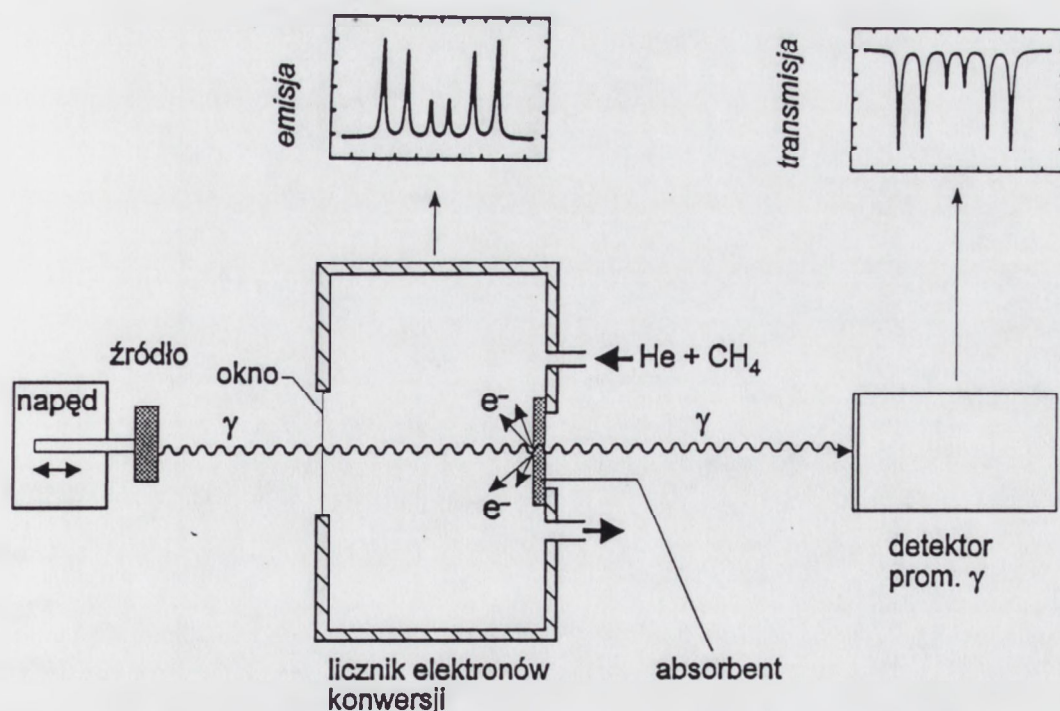
W badaniach stopów FeZrB(Cu) zastosowano również jedną z odmian spektroskopii mössbauerowskiej tzn. spektroskopię mössbauerowską elektronów konwersji (w skrócie CEMS - z języka angielskiego „conversion electron Mössbauer spectroscopy”). Technika ta jest oparta na fakcie, że przejście 14.4 keV w źródle ^{57}Fe (rys.III.3) charakteryzuje duży współczynnik konwersji wewnętrznej ($\alpha \cong 10$), co pozwala na stosowanie elektronów konwersji do detekcji przejścia mössbauerowskiego.



Rys.III.3. Schemat przejścia 14.4 keV w źródle ^{57}Fe .

Metoda CEMS wykorzystuje zjawisko konwersji wewnętrznej, w wyniku czego wzbudzone jądro ^{57}Fe przy przejściu do stanu podstawowego emituje elektrony konwersji wewnętrznej a nie kwant γ . Najbardziej prawdopodobny jest transfer energii do powłoki K, która znajduje się najbliżej jądra. W ten sposób emitowane są elektrony konwersji z powłoki K o energii 7.3 keV (największy udział) lub powłoki L - 13.6 keV lub powłoki M - 14.3 keV. W wyniku procesów odbiciowych zachodzących w absorbencie i stosunkowo małej energii kinetycznej (7.3 keV) elektrony konwersji pochodzące z powłoki K mogą opuścić absorbent tylko w przypadku, gdy są kreowane w warstwie powierzchniowej o grubości co najwyżej 100 nm. Zatem emitowane elektrony konwersji pochodzą z różnych głębokości. Wiadomo, że ponad 75% elektronów konwersji pochodzi z warstwy powierzchniowej metalu o grubości 100 nm. Dlatego spektroskopia mössbauerowska elektronów konwersji jest z powodzeniem wykorzystywana w badaniach powierzchni różnych materiałów.

W pracy zastosowano technikę CEMS w połączeniu z metodą transmisyjną do badania powierzchni i całej objętości danej próbki. Pomiar emisyjny i transmisyjny odbywały się równocześnie, co przedstawia rys.III.4. Schemat blokowy układu do takich pomiarów jest analogiczny do schematu przedstawionego na rys.III.2 dla pomiarów w geometrii transmisyjnej. Z tym, że oprócz detektora promieniowania γ zastosowano przepływowy gazowy licznik elektronów konwersji na mieszanek gazową $\text{He} + 6\% \text{CH}_4$ (rys.III.4). Względny oscylujący ruch źródła i absorbenta wykorzystuje się w celu obserwacji kształtu linii rezonansowych emisyjnych (w przypadku techniki CEMS) oraz absorpcyjnych (w metodzie transmisyjnej).

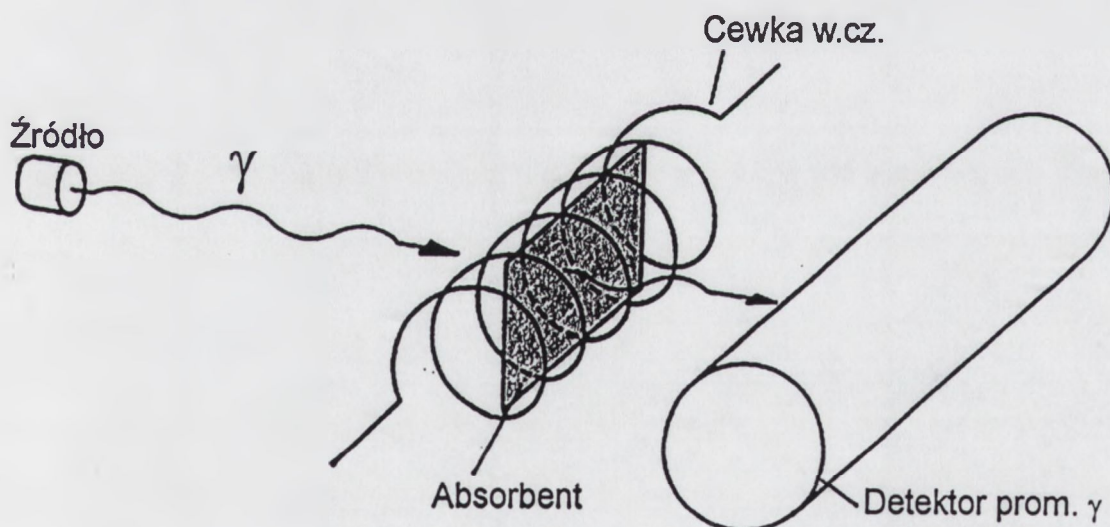


Rys.III.4. Schemat układu do równoczesnych pomiarów w geometrii emisyjnej i transmisyjnej.

Równoczesne pomiary metodą spektroskopii mössbauerowskiej transmisyjnej i emisyjnej przeprowadzono dla stopów $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ i $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_2$ w stanie wyjściowym „as-quenched” oraz dla 1-godzinnych wygrzewań tych stopów w funkcji temperatury wygrzewania. Dla stopu $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ wygrzanego w temperaturze 600°C przeprowadzono również pomiary w funkcji czasu wygrzewania w zakresie 15-120 sekund. Pomiary te umożliwiły jakościowe i ilościowe porównanie procesu krystalizacji w całej objętości danego stopu i na jego powierzchni (w warstwie o grubości ok. 100 nm).

III.2.3.4. Niekonwencjonalna metoda spektroskopii mössbauerowskiej (pomiary w polu magnetycznym wysokiej częstotliwości tzw. „rf-Mössbauer”)

Pomiary niekonwencjonalną metodą spektroskopii mössbauerowskiej prowadzono w geometrii transmisyjnej (w sposób opisany w rozdziale III.2.3.1) podczas ekspozycji próbek w polu magnetycznym o natężeniu ok. 20 Oe i częstotliwości ok. 61 MHz (wartość ta jest około 3 razy większa niż częstota Larmora ν_L). Układ eksperymentalny do pomiarów w polu w.cz. przedstawiony jest na rysunku III.5 [113].



Rys.III.5. Układ eksperymentalny do pomiarów w polu magnetycznym wysokiej częstotliwości [113].

Układ ten składa się z generatora pola w.cz. [84,93,95] i źródła zasilania z możliwością regulowania napięcia w zakresie od 0 do 2000 V. Podczas pomiaru próbki umieszczone były wewnątrz spiralnej cewki generatora pola w.cz. w ten sposób, że zewnętrzne pole było przyłożone w płaszczyźnie próbek, które pełniły rolę absorbentów. W celu uniknięcia nadmiernego grzania próbek w wyniku ich przebywania w polu w.cz. zastosowano miedziany uchwyt chłodzony wodą [84,93,95]. Zarówno źródło jak i licznik promieniowania γ

umieszczone są poza obudową cewki generatora w celu zabezpieczenia elektroniki spektrometru efektu Mössbauera przed możliwymi zakłóceniami spowodowanymi polem w.cz. Dla przejścia mössbauerowskiego 14.4 keV ^{57}Fe prędkość 1 mm/s odpowiada częstotliwości 11.6 MHz.

Pomiary konwencjonalną metodą spektroskopii mössbauerowskiej przeprowadzono dla wszystkich próbek zarówno przed jak i po ich ekspozycji w polu w.cz., w celu sprawdzenia czy pole w.cz. nie wywołało zmian w strukturze próbek.

Niekonwencjonalna metoda spektroskopii mössbauerowskiej wykorzystuje efekty wywołane przez pole w.cz. tzn. „rf collapse” i „rf sidebands”, które są szczegółowo omówione w rozdziale II.5.

Pomiary dokonane w funkcji natężenia pola w.cz. w zakresie 0-20 Oe pozwoliły na zbadanie rozkładów pól anizotropii magnetycznej i wnioskowanie o rozkładach wielkości ziaren fazy rpc-Fe w oparciu o model przypadkowej anizotropii rozwinięty dla stopów nanokrystalicznych (rozdział I.3).

III.2.3.5. Metody opracowywania widm mössbauerowskich

Wszystkie zmierzone widma mössbauerowskie opracowywano wykorzystując program NORMOS [114]. Program ten dopasowuje pojedyncze linie, dublety i sekstety do punktów eksperymentalnych przy założeniu lorentzowskiego kształtu pojedynczej linii (rozdział II.2). Dopasowanie linii teoretycznych do punktów eksperymentalnych polega na wykorzystaniu metody najmniejszych kwadratów a kryterium najlepszego dopasowania stanowi wartość χ^2 .

Program NORMOS-SITE oblicza następujące parametry linii mössbauerowskich wynikające z dopasowań:

1. dla pojedynczej linii: szerokość połówkowa Γ , przesunięcie izomeryczne IS, głębokość D;
2. dla dubletu kwadrupolowego (2 linie): szerokość połówkowa pierwszej linii Γ , stosunek szerokości drugiej linii do pierwszej Γ_{21} , przesunięcie izomeryczne IS, rozszczepienie kwadrupolowe QS, głębokość pierwszej linii D, stosunek głębokości drugiej linii do pierwszej D_{21} ;
3. dla sekstetu (6 linii): szerokość połówkowa trzeciej linii Γ (przy czym $\Gamma_3=\Gamma_4=\Gamma$), stosunek szerokości pierwszej linii do trzeciej Γ_{13} ($\Gamma_1=\Gamma_6$), stosunek szerokości drugiej linii do trzeciej Γ_{23} ($\Gamma_2=\Gamma_5$), przesunięcie izomeryczne IS, rozszczepienie kwadrupolowe QS, pole nadsubtelne H_{hf} , głębokość trzeciej linii D, stosunek głębokości pierwszej linii do trzeciej D_{13} , stosunek głębokości drugiej linii do trzeciej D_{23} .

Ponadto możliwe jest również określenie względnego procentowego udziału poszczególnych składowych w widmie. Ponieważ liczba swobodnych parametrów jest ograniczona, dlatego przy większej ilości składowych w widmie mössbauerowskim niektóre parametry są zatrzymane tzn. zakłada się ich stałą wartość np. przyjmuje się równe szerokości wszystkich linii.

Program NORMOS-DIST wykorzystano do wyznaczania rozkładów magnetycznych pól nadsubtelnych $P(H_{hf})$ i rozszczepień kwadrupolowych $P(QS)$ wykorzystując histogramowe metody Hesse-Rübartscha [99] i LeCaer-Dubois [100]. Rozkłady te tworzą pojedyncze sekstety lub dublety kwadrupolowe przy założeniu ciągłych rozkładów pól nadsubtelnych lub rozszczepień kwadrupolowych. Prawdopodobieństwa $P(H_{hf})$ i $P(QS)$ obliczane są w sposób krokowy o zadanej szerokości kroku w pewnym przedziale wartości H_{hf} lub QS . Na podstawie rozkładów $P(H_{hf})$ i $P(QS)$ uzyskuje się informacje o szerokości danego rozkładu i wartościach średnich $\overline{H_{hf}}$ lub \overline{QS} . W przypadku wyżej wymienionych rozkładów w celu uwzględnienia asymetrii typowej dla fazy amorficznej założono liniową zależność pomiędzy przesunięciem izomerycznym (IS) i rozszczepieniem kwadrupolowym (QS) lub polem nadsubtelnym (H_{hf}):

$$1). IS_i = IS_o + a (QS_i - QS_o) \quad (III.1)$$

$$2). IS_i = IS_o + a (H_{hf_i} - H_{hf_o}) \quad (III.2)$$

gdzie QS_o - najniższa dozwolona wartość rozszczepienia kwadrupolowego, H_{hf_o} - najniższa dozwolona wartość pola nadsubtelnego, IS_o - przesunięcie izomeryczne dubletu QS_o lub sekstetu H_{hf_o} , IS_i - przesunięcie izomeryczne i -tego dubletu kwadrupolowego (QS_i) lub sekstetu (H_{hf_i}), natomiast parametr a jest współczynnikiem tych korelacji. Dla stopów amorficznych oraz nanokrystalicznych zakłada się zwykle, że $QS_o = 0$ i $H_{hf_o} = 0$. Średnie wartości przesunięcia izomerycznego \overline{IS} danego rozkładu uzyskuje się stosując następujące wzory:

$$1). \overline{IS} = \frac{\sum_{i=1}^n IS_i P(QS_i)}{\sum_{i=1}^n P(QS_i)} \quad (III.3)$$

$$2). \overline{IS} = \frac{\sum_{i=1}^n IS_i P(H_{hf_i})}{\sum_{i=1}^n P(H_{hf_i})} \quad (III.4)$$

odpowiednio dla rozkładu $P(QS)$ i $P(H_{hf})$, gdzie n jest ilością kroków rozkładu.

Wartości przesunięć izomerycznych (IS) w niniejszej pracy podane są w odniesieniu do środka widma charakterystycznego dla α -Fe w temperaturze pokojowej. Kalibrację prędkości przeprowadzono wykorzystując znane magnetyczne pole nadsubtelne w α -Fe ($H_{hf} = 32.95\text{T}$ dla 20°C).

Szczegółowy opis opracowywania widm mössbauerowskich badanych w tej pracy stopów $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$ zamieszczony jest razem z wynikami w rozdziale IV.1.3.1.

IV. WYNIKI I ICH ANALIZA

IV.1. Krystalizacja amorficznych stopów $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$

IV.1.1. Pomiary kalorymetryczne

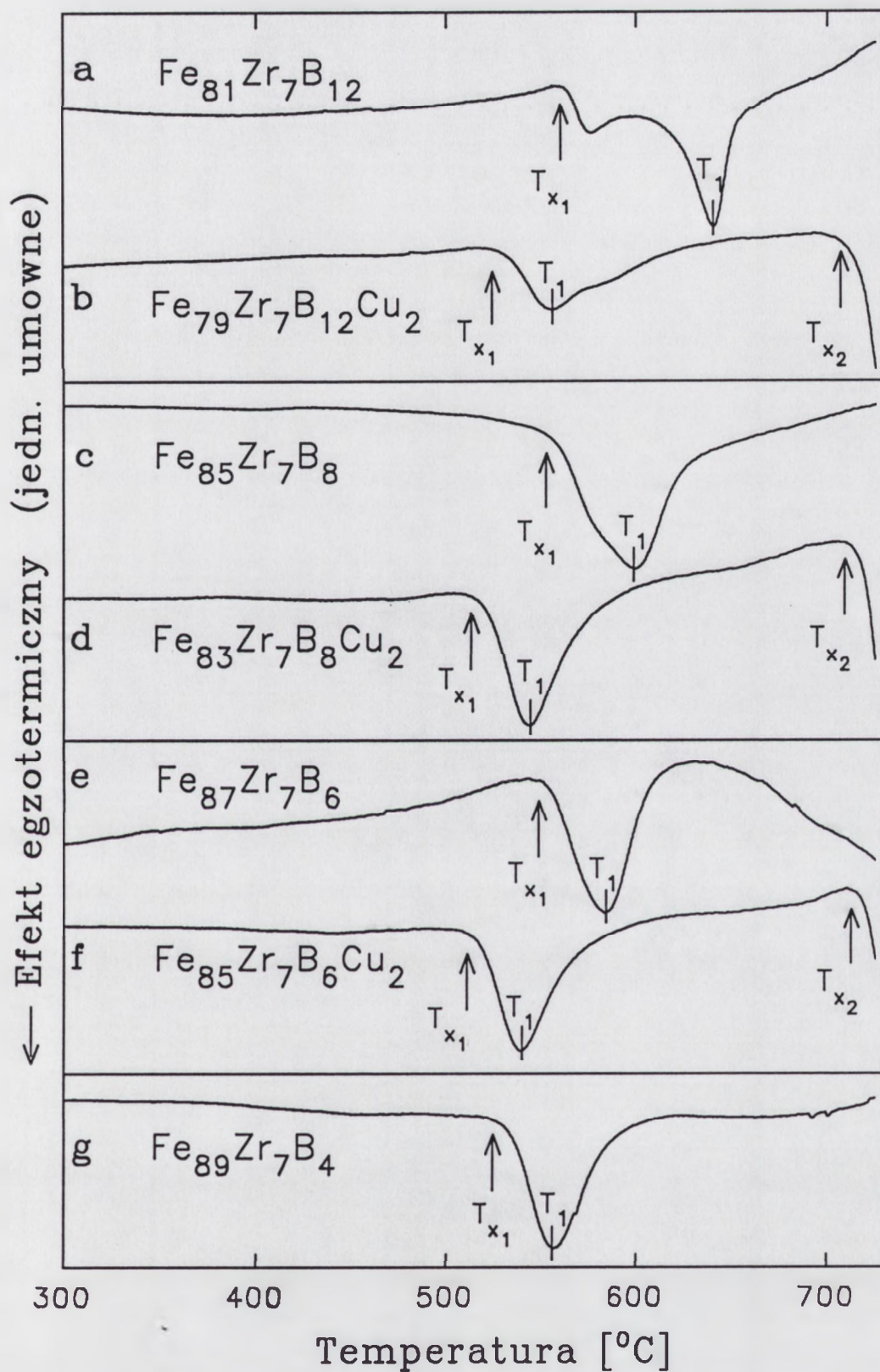
Rysunek IV.1 przedstawia krzywe kalorymetryczne (DSC) otrzymane dla badanych stopów amorficznych $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$ ($x=4, 6, 8, 12$ i $y=0$ lub 2). Wszystkie stopy krystalizują dwuetapowo. Na krzywych DSC obserwuje się wyraźny pik egzotermiczny odpowiadający pierwszemu etapowi krystalizacji. Drugi pik egzotermiczny związany z drugim etapem krystalizacji występuje poza zakresem temperatur osiąganych w użytym kalorymetrze. Na niektórych krzywych widać jednak jego początek (rys.IV.1: b, d, f). Na występowanie drugiego etapu krystalizacji wskazuje przede wszystkim obecność metastabilnej fazy amorficznej w stopach wygrzanych w temperaturach wyższych od temperatury pierwszego etapu krystalizacji (wyniki pomiarów mössbauerowskich).

Pierwszy etap krystalizacji związany jest z częściową przemianą fazy amorficznej w fazę nanokrystaliczną, zidentyfikowaną metodami spektroskopii mössbauerowskiej i dyfrakcji promieniowania X jako żelazo o strukturze krystalograficznej regularnej przestrzennie centrowanej (rpc-Fe). Drugi etap odpowiada całkowitej krystalizacji stopu tzn. przemianie pozostałej fazy amorficznej głównie w mikrokryształiczną fazę α -Fe oraz mieszaninę faz $\text{Fe}_3(\text{Zr},\text{B})$ i ZrB_2 [37-42].

Na podstawie analizy krzywych DSC, otrzymanych przy szybkości grzania 20 K/min. , wyznaczone zostały temperatury początku pierwszego i drugiego etapu krystalizacji (T_{x_1} , T_{x_2}) oraz temperatura dla maksimum pierwszego piku egzotermicznego (T_1) odpowiadająca maksimum efektu cieplnego. Wyniki są przedstawione w Tabeli I.

Tabela I. Temperatury początku pierwszego i drugiego (T_{x_1} , T_{x_2}) oraz minimum (T_1) pierwszego etapu krystalizacji amorficznych stopów $\text{FeZrB}(\text{Cu})$ wyznaczone z krzywych DSC (20 K/min.):

Stop	T_{x_1} [°C]	T_1 [°C]	T_{x_2} [°C]
$\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$	563	639	--
$\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_8$	547	600	--
$\text{Fe}_{87}\text{Zr}_7\text{B}_6$	546	583	--
$\text{Fe}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_4$	536	557	--
$\text{Fe}_{79}\text{Zr}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_2$	533	555	713
$\text{Fe}_{83}\text{Zr}_7\text{B}_8\text{Cu}_2$	522	543	718
$\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_2$	518	538	720



Rys.IV.1. Krzywe kalorymetryczne dla stopów $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$ ($x=4, 6, 8, 12$ i $y=0$ lub 2). Szybkość grzania wynosiła 20 K/min.

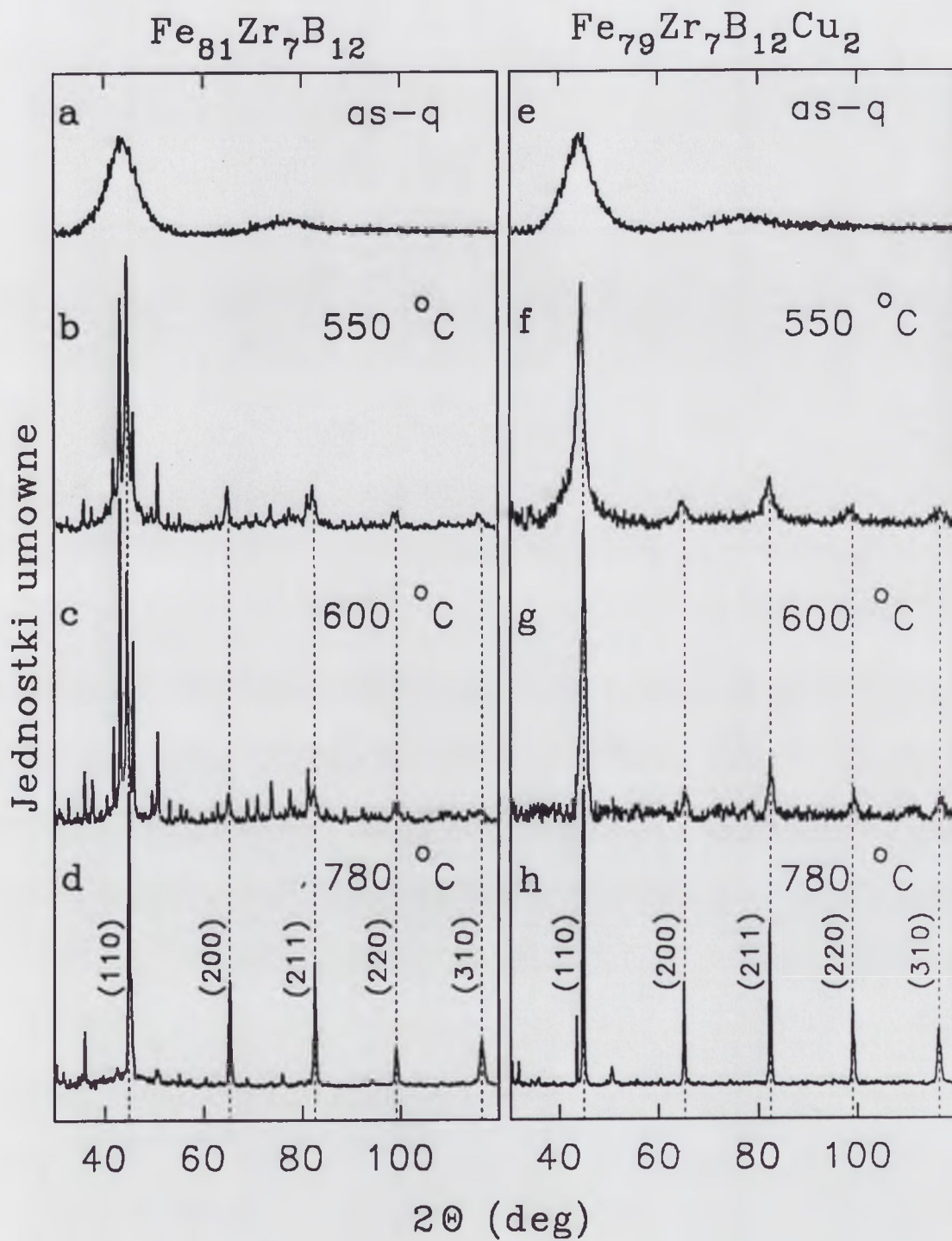
Najniższą temperaturą pierwszego etapu krystalizacji T_{x_1} wśród badanych stopów charakteryzuje się stop $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_2$ (rys.IV.1f). Szczegółowa analiza krzywych DSC pozwala na określenie wpływu dodatków stopowych na temperatury krystalizacji badanych stopów amorficznych. Dodatek 2% Cu przy ustalonej zawartości boru w stopie powoduje wyraźne obniżenie temperatury T_{x_1} (Tabela I) oraz zwiększenie zakresu występowania fazy nanokrystalicznej (odstęp pomiędzy T_{x_1} i T_{x_2}). Bor wpływa natomiast na stabilizację fazy amorficznej i wraz ze wzrostem jego zawartości w stopie temperatura krystalizacji T_{x_1} rośnie (Tabela I). Otrzymane wyniki są w dobrej zgodności z danymi uzyskanymi przez innych autorów [37-44]. Powyższe wyniki DSC pozwoliły na określenie zakresu temperatur wygrzewania amorficznych stopów FeZrB(Cu) w celu otrzymania struktury nanokrystalicznej, który wynosił od 500 do 650°C.

IV.1.2. Pomiary metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego

Metodą dyfrakcji promieniowania X (XRD) przeprowadzono pomiary dla wszystkich badanych stopów FeZrB(Cu) w stanie wyjściowym „as-quenched” i wygrzewanych w zakresie temperatur od 500 do 780°C. Na rysunku IV.2 przedstawione zostały wyniki otrzymane dla stopów o największej zawartości boru (12%). Są one charakterystyczne również dla pozostałych stopów FeZrB(Cu).

Rysunki IV.2a oraz 2e otrzymano odpowiednio dla stopów $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ i $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_2$ w stanie wyjściowym „as-quenched”. Dyfraktogramy te są typowe dla amorficznych stopów na bazie Fe i charakteryzują się rozmytymi, wyraźnie poszerzonymi liniami dyfrakcyjnymi dla kątów $2\theta \approx 44^\circ$ i 78° . Dla pozostałych wyjściowych stopów FeZrB(Cu) uzyskano podobne wyniki świadczące o tym, że w wyniku szybkiego chłodzenia metodą odlewania otrzymano stopy całkowicie amorficzne. Nie zaobserwowano żadnych ostrych linii dyfrakcyjnych pochodzących od faz krystalicznych.

Wygrzewanie amorficznych stopów $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ i $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_2$ w temperaturach 550°C i 600°C powoduje ich częściową krystalizację, co widać na dyfraktogramach pokazanych na rysunkach IV.2b, 2c oraz 2f, 2g jako pojawienie się ostrych linii dyfrakcyjnych. W przypadku stopu z dodatkiem Cu obserwuje się piki dyfrakcyjne, których położenie dobrze pasuje do położenia pików charakterystycznych dla fazy $\alpha\text{-Fe}$ (rys.IV.2: f, g). Natomiast na dyfraktogramach otrzymanych dla stopu $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ (rys.IV.2: b, c) występują, obok linii żelaza α , również inne piki pochodzące od fazy typu $\text{Fe}_3(\text{Zr},\text{B})$ [37-42]. Taki sposób krystalizacji sugeruje również wyraźnie rozdzielony „dwugarbny” pik egzotermiczny na krzywej kalorymetrycznej (rys.IV.1a).



Rys.IV.2. Dyfraktogramy otrzymane dla stopów $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ (a-d) i $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_2$ (e-h) w stanie wyjściowym „as-quenched” i wygrzanych przez 1 godzinę w temperaturach 500, 600 i 780°C.

Wyrzwanie w temperaturze 780°C, wyżej od T_{x_2} , powoduje w obu stopach całkowitą krystalizację. Na dyfraktogramach dominują ostre piki fazy α -Fe (rys.IV.2: d, h). W przypadku stopu $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ można zauważyć również śladowe ilości fazy $Fe_3(Zr,B)$ (rys.IV.2d) a w $Fe_{79}Zr_7B_{12}Cu_2$ - piki pochodzące od rsc-Cu dla kątów $2\theta \approx 43.5^\circ$ i 50.5° (rys.IV.2h).

Zachowanie pozostałych stopów FeZrB(Cu) jest zbliżone do przypadku stopu $Fe_{79}Zr_7B_{12}Cu_2$. W wyniku wygrzewania tych stopów w temperaturach 500-600°C obserwuje się jedynie piki dyfrakcyjne pochodzące od pojedynczego produktu krystalizacji - fazy rpc-Fe.

Na dyfraktogramach stopów wygrzewanych w temperaturach 500-600°C wyraźnie widać, że piki dyfrakcyjne fazy rpc-Fe są poszerzone w porównaniu z aparaturową szerokością linii (np. rys.IV.2: f, g). Ponieważ faza rpc-Fe krystalizuje stopniowo podczas 1-godzinnych wygrzewań to wielkość wewnętrznych naprężeń w tej fazie wydaje się być stosunkowo niewielka. Dlatego możliwe było wykorzystanie wzoru Sherrera do oszacowania wielkości ziaren. Na podstawie szerokości poszczególnych linii dyfrakcyjnych (110), (200), (211) i (220) oszacowano średnią wielkość ziaren (D) fazy rpc-Fe stosując wzór Sherrera [115]:

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

gdzie λ jest długością fali promieniowania rentgenowskiego ($\lambda=0.1538$ nm dla promieniowania Cu K_α), natomiast β stanowi poszerzenie w stosunku do aparaturowej szerokości linii dyfrakcyjnej mierzone w radianach w połowie maksimum wysokości pików dyfrakcyjnych w skali 2θ . Wartość stałej Sherrera K przyjęto 0.9. Wyniki zebrane są w Tabeli II.

Tabela II. Zestawienie średnich wielkości ziaren (D) fazy rpc-Fe wyznaczonych na podstawie pomiarów XRD stopów FeZrB(Cu) wygrzewanych w temperaturach 500, 550 i 600°C:

Stop	Średnie wielkości ziaren rpc-Fe [nm]		
	500°C	550°C	600°C
$Fe_{81}Zr_7B_{12}$	--	19.0	21.0
$Fe_{85}Zr_7B_8$	10.8	11.2	--
$Fe_{87}Zr_7B_6$	12.7	12.1	--
$Fe_{79}Zr_7B_{12}Cu_2$	5.0	6.9	9.0
$Fe_{83}Zr_7B_8Cu_2$	7.8	8.5	--
$Fe_{85}Zr_7B_6Cu_2$	10.5	11.4	--

Na podstawie wyników zebranych w Tabeli II można stwierdzić, że średnia wielkość ziaren fazy rpc-Fe rośnie ze wzrostem temperatury wygrzewania, przy czym w stopach z dodatkiem Cu jest mniejsza niż w stopach nie zawierających tego dodatku, co jest szczególnie

widoczne dla stopów o większych zawartościach boru. W przypadku $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ na linię dyfrakcyjną (110) pochodzącą od fazy rpc-Fe nałożona jest linia odpowiadająca fazie $\text{Fe}_3(\text{Zr},\text{B})$, co powoduje, że błąd wyznaczania wielkości ziaren jest nieco większy.

Na podstawie pomiarów metodą XRD przeprowadzonych dla badanych stopów $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$ obliczono stałe sieciowe dla fazy rpc-Fe, których wartości okazały się praktycznie identyczne z wartością stałej sieciowej $a_0=0.2867$ nm charakterystycznej dla czystej fazy α -Fe. Ich zmiany wahały się w granicach błędów doświadczalnych i nie wykazywały wyraźnej charakterystycznej tendencji w funkcji temperatury wygrzewania.

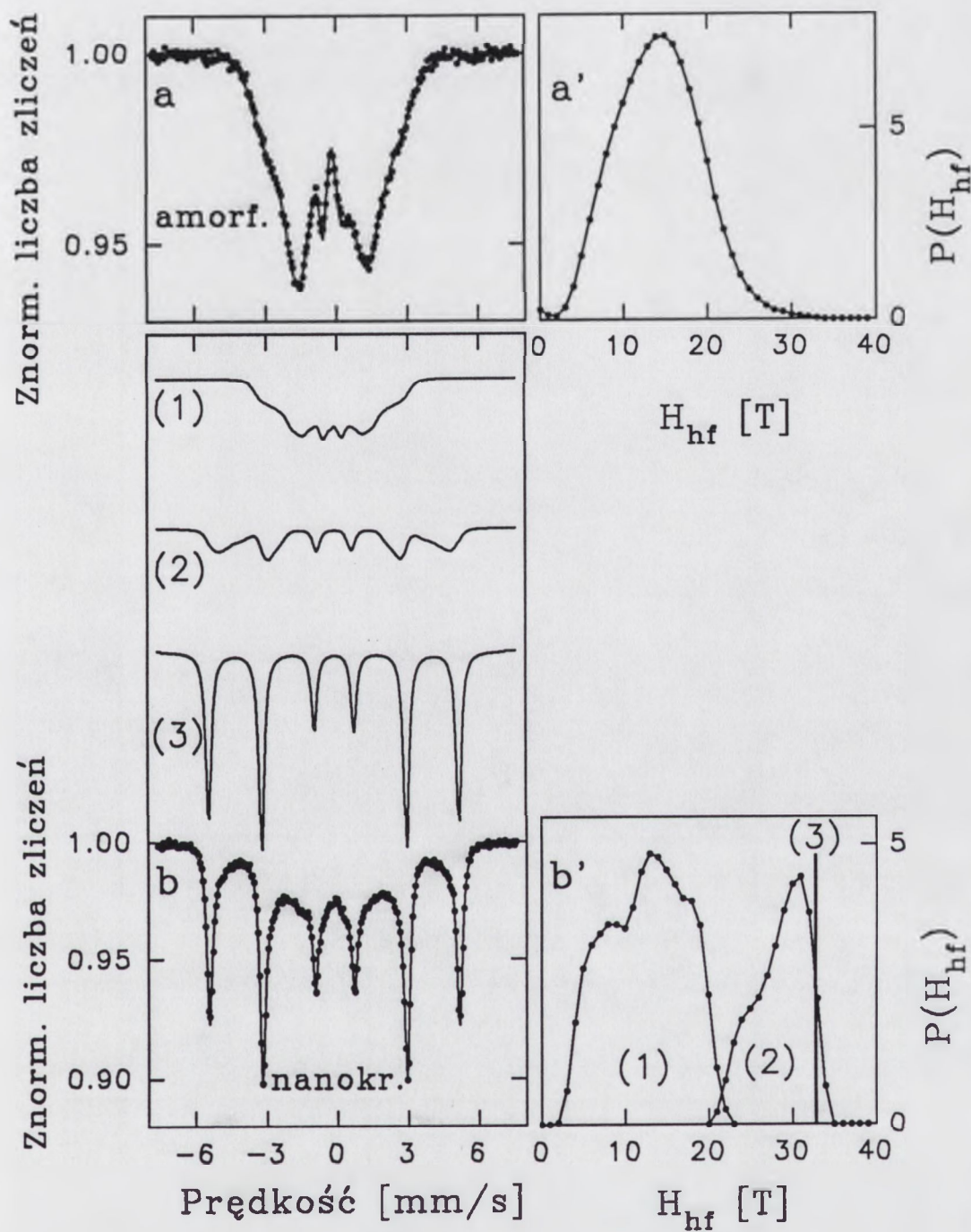
IV.1.3. Pomiary konwencjonalną metodą spektroskopii mössbauerowskiej

IV.1.3.1. Opis opracowywania widm mössbauerowskich dla amorficznych i nanokrystalicznych stopów FeZrB(Cu)

Na wszystkich rysunkach przedstawiających widma mössbauerowskie punkty reprezentują wartości doświadczalne, natomiast linie ciągłe - dopasowane linie teoretyczne. Typowe dopasowania widm otrzymanych w niniejszej pracy pokazane są na rys.IV.3a i 3b odpowiednio dla amorficznych i nanokrystalicznych stopów FeZrB(Cu). Widma mössbauerowskie otrzymane dla ferromagnetycznych stopów amorficznych opracowywane były metodą Hesse-Rübartscha i LeCaer-Dubois omówioną w rozdziale III.2.3.5. Na podstawie widma doświadczalnego wyznaczono jeden rozkład magnetycznych pól nadsubtelnych $P(H_{\text{hf}})$ - rys.IV.3a i 3a'. Rozkład ten tworzą pojedyncze sekstety o jednakowej szerokości linii o wartości 0.28 mm/s, wynikającej z kalibracji przeprowadzonej przy pomocy folii α -Fe. Krok rozkładu wynosi $\Delta H_{\text{hf}}=1\text{T}$, a przedział wartości pól nadsubtelnych przyjęto od 0 do 40 T. W każdym sekstecie składającym się na rozkład $P(H_{\text{hf}})$ założono jednakowe wartości względnych stosunków głębokości linii drugiej do linii trzeciej (parametr D_{23} wyznaczany w procesie obliczania $P(H_{\text{hf}})$) oraz stałą wartość dla stosunków głębokości linii pierwszej do trzeciej $D_{13} = 3$.

Przy dopasowywaniu widm mössbauerowskich otrzymanych dla stopów częściowo krystalicznych wyznaczono 2 niezależne rozkłady $P(H_{\text{hf}})$ oraz sekstet (składowa (3) na rys.IV.3b) o dyskretnej wartości pola nadsubtelnego $H_{\text{hf}}=32.9$ T i przesunięciu izomerycznym $IS=0.00$ mm/s charakterystycznych dla fazy rpc-Fe (rys.IV.3b i 3b'). Pierwszy rozkład $P(H_{\text{hf}})$ w zakresie pól H_{hf} od 0 do 20 T odpowiada pozostałej fazie amorficznej (składowa (1) na rys.IV.3b i 3b'), natomiast drugi rozkład (w zakresie od 20 do 40 T) przypisano powierzchni rozdziału pomiędzy ziarnami fazy rpc-Fe i amorficzną osnową (składowa (2)) w oparciu o model przedstawiony w [52].

Linia ciągła przechodząca przez punkty reprezentuje całkowite dopasowanie wynikające z nakładania się wszystkich składowych.



Rys.IV.3. Typowe dopasowania widm mössbauerowskich otrzymanych dla (a) amorficznych i (b) nanokrystalicznych stopów FeZrB(Cu) wraz z wyznaczonymi z tych widm rozkładami magnetycznych pól nadsubtelnych $P(H_{hf})$ odpowiednio (a') i (b').

Widma mössbauerowskie zmierzone konwencjonalną metodą w geometrii transmisyjnej dla badanych amorficznych stopów $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$ w stanie wyjściowym „as-quenched” oraz stopów wygrzanych w temperaturach 430, 500, 550 i 600°C przez 1 godzinę są przedstawione na rysunkach od IV.4: a-e do IV.10: a-e, począwszy od stopów o najwyższej zawartości boru w badanym zestawie stopów - rys.IV.4 ($x=12, y=0$) i rys.IV.5 ($x=12, y=2$), a kończąc na stopach o najniższych zawartościach boru - rys.IV.8 ($x=6, y=0$) i rys.IV.9 ($x=6, y=2$) oraz rys.IV.10 ($x=4, y=0$) dla temperatur wygrzewania: 475, 500, 550 i 650°C. Na podstawie zmierzonych widm mössbauerowskich wyznaczono metodą Hesse-Rübartscha i LeCaer-Dubois rozkłady magnetycznych pól nadsubtelnych $P(H_{hf})$, które przedstawiono na rysunkach od IV.4: a'-e' do IV.10: b'-e'.

IV.1.3.2. Wyjściowe stopy amorficzne $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$ ($x=6, 8, 12; y=0, 2$)

Widma mössbauerowskie zmierzone dla badanych stopów $\text{FeZrB}(\text{Cu})$ o zawartości boru od 6 do 12% w stanie wyjściowym „as-quenched” (w skrócie „as-q”), (rys.IV.4-9: a) są typowymi widmami ferromagnetycznych stopów amorficznych. Stop $\text{Fe}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_4$ w stanie wyjściowym jest paramagnetyczny w temperaturze pokojowej i dlatego omówiony zostanie jako osobny przypadek w rozdziale IV.1.3.4.

Różnorodność otoczeń atomów Fe w strukturze amorficznej prowadzi do poszerzenia i nakładania się sześciu linii magnetycznej struktury nadsubtelnej w widmie, które charakteryzuje szeroki rozkład nadsubtelnego pola magnetycznego $P(H_{hf})$. Na rozkładach $P(H_{hf})$ wyznaczonych dla stopów amorficznych obserwuje się szeroki pik odpowiadający fazie amorficznej (rys.IV.4-9: a'). Pik ten wykazuje słabo rozdzieloną strukturę, co sugeruje, że fazę amorficzną w stopach wyjściowych charakteryzuje niejednorodność składu chemicznego w otoczeniu atomów Fe. Średnie wartości pól nadsubtelnych \overline{H}_{hf} dla fazy amorficznej obliczone z tych rozkładów zebrane są w Tabeli III.

Trzeba jednak zaznaczyć, że zmiany \overline{H}_{hf} nie wynikają jedynie ze zmian składu chemicznego badanych stopów amorficznych. Na średnią wartość \overline{H}_{hf} ma również wpływ temperatura Curie (T_C) tych stopów. Zależność pola nadsubtelnego od T_C jest tym silniejsza im jej wartość jest bliższa temperaturze pomiaru - w tym przypadku temperaturze pokojowej. Dla amorficznych stopów o zawartości boru 6% temperatura Curie wynosi 60°C [47,116]. Zatem należy się spodziewać, że w temperaturze pokojowej zależność \overline{H}_{hf} od T_C będzie silniejsza niż zależność tej wielkości od składu chemicznego. Najwyższą temperaturą Curie w całym zestawie badanych stopów $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$ charakteryzują się stopy o największej zawartości boru (12%), ponieważ wiadomo, że temperatura Curie amorficznych

stopów FeZrB rośnie ze wzrostem zawartości boru kosztem zawartości żelaza [43,116]. Potwierdza to również największa wartość \bar{H}_{hf} dla tych stopów (Tabela III).

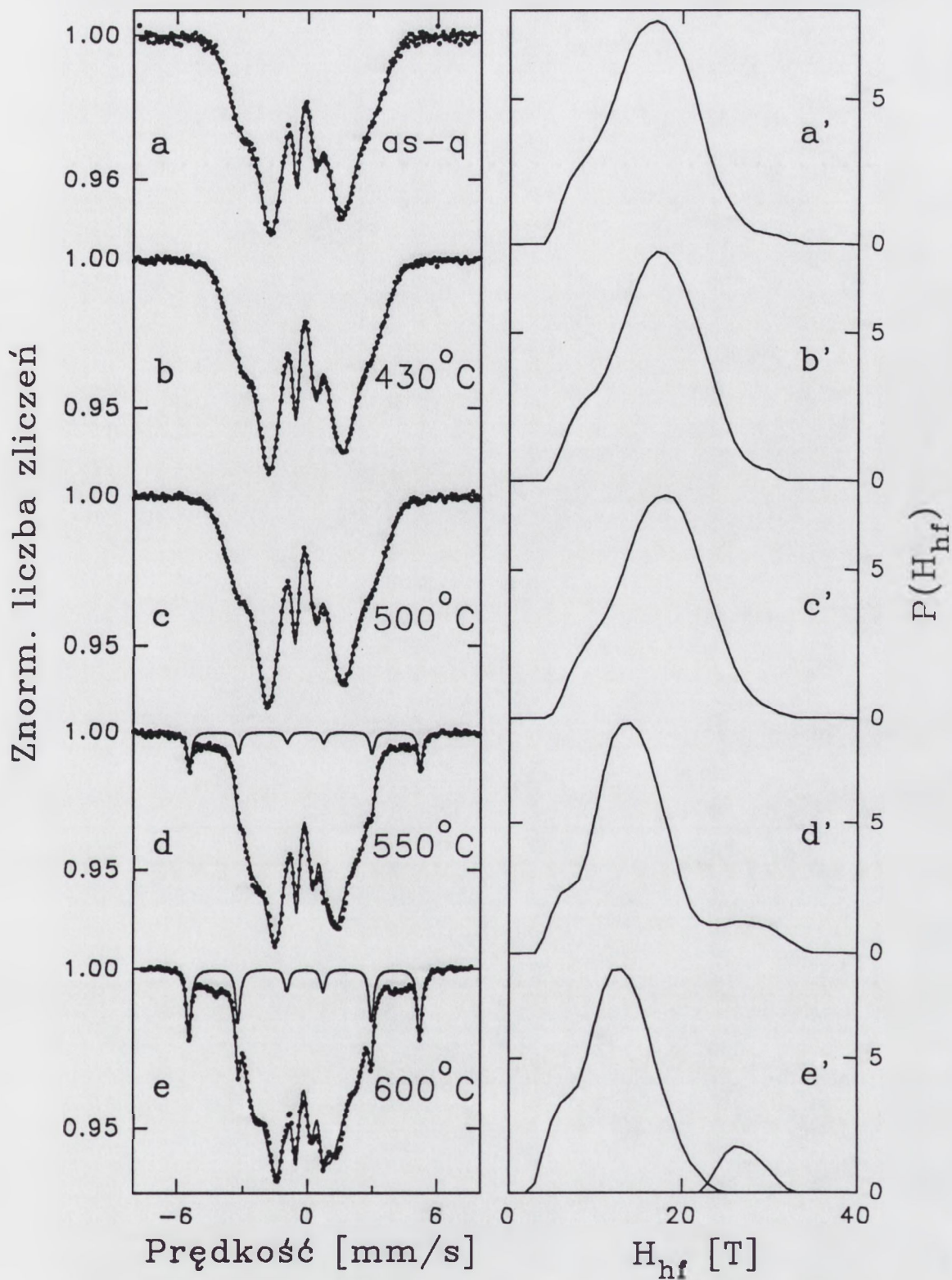
Tabela III. Wartości średniego pola nadsubtelnego \bar{H}_{hf} [T] fazy amorficznej w stopach FeZrB(Cu) w stanie wyjściowym oraz wygrzewanych w zakresie temperatur 430-600°C przez 1 godzinę wyznaczone z rozkładów $P(H_{hf})$:

Stop	as-q	430°C	500°C	550°C	600°C
Fe ₈₁ Zr ₇ B ₁₂	16.4	17.0	17.7	13.5	12.4
Fe ₈₅ Zr ₇ B ₈	13.0	13.4	14.2	11.3	12.2
Fe ₈₇ Zr ₇ B ₆	8.6	9.1	11.4	11.5	12.2
Fe ₇₉ Zr ₇ B ₁₂ Cu ₂	16.5	16.7	16.0	11.7	10.7
Fe ₈₃ Zr ₇ B ₈ Cu ₂	14.2	13.6	13.7	12.1	10.5
Fe ₈₅ Zr ₇ B ₆ Cu ₂	12.0	10.6	12.8	11.6	11.8

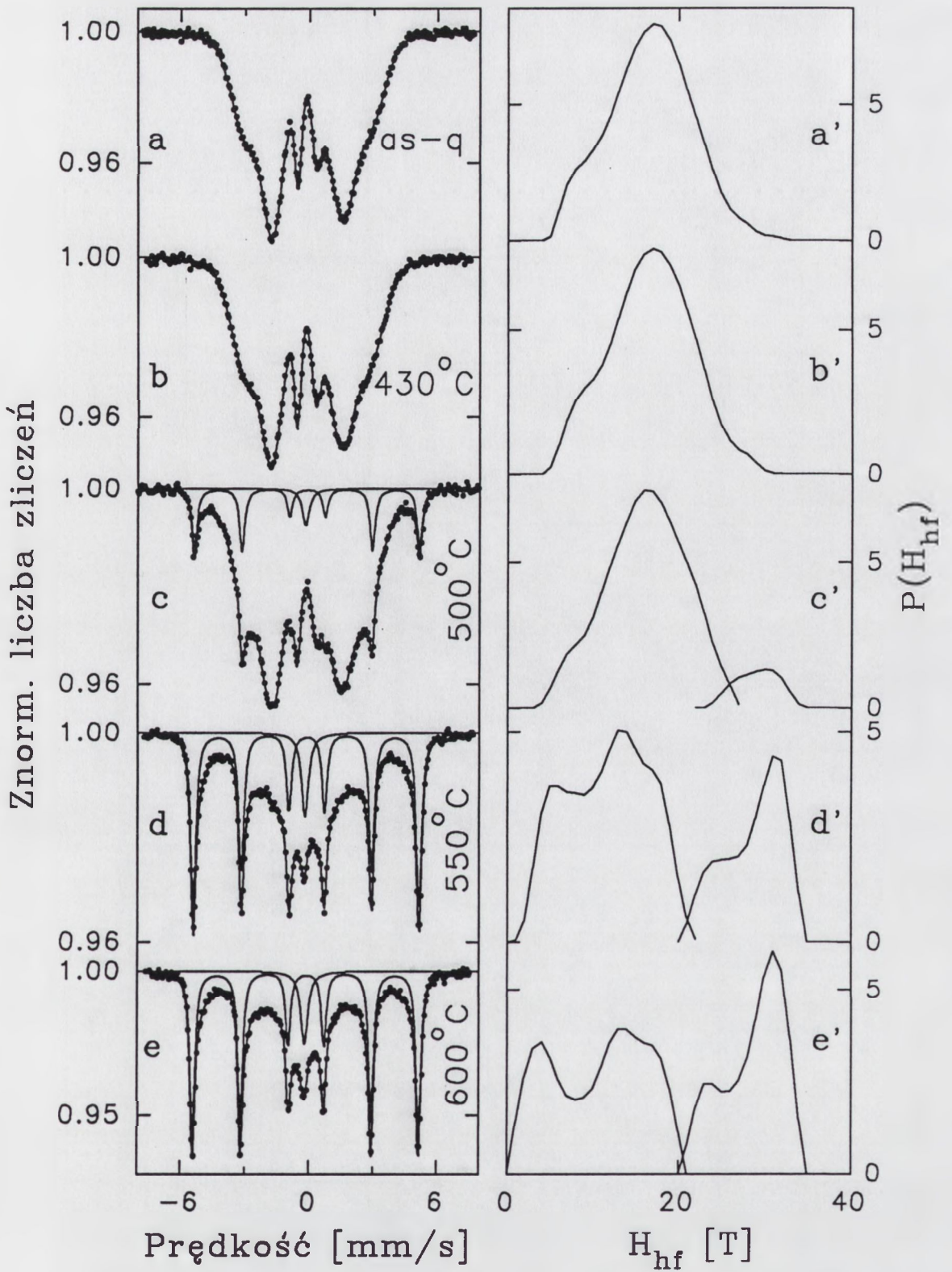
IV.1.3.3. Stopy Fe_{93-x-y}Zr₇B_xCu_y (x=6, 8, 12; y=0, 2) wygrzewane w zakresie temperatur od 430 do 780°C

Wygrzanie badanych stopów przez 1 godzinę w temperaturze 430°C, znacznie niższej od temperatury pierwszego etapu krystalizacji T_{x1} , nie powoduje wyraźnych zmian kształtu widm mössbauerowskich (rys.IV.4-9: b) w porównaniu z widmami stopów wyjściowych (rys.IV.4-9: a). Obserwuje się natomiast zmianę średnich wartości pól nadsubtelnych \bar{H}_{hf} fazy amorficznej (Tabela III). Wzrost wartości \bar{H}_{hf} , najlepiej widoczny w wygrzanych stopach bez dodatku Cu, wskazuje na zwiększenie lokalnego uporządkowania w otoczeniu atomów Fe w strukturze amorficznej. Technice odlewania stopów amorficznych w postaci taśmy towarzyszy niejednorodny proces szybkiego chłodzenia wytwarzający objętości swobodne, które wprowadzają naprężenia wewnętrzne i lokalne niejednorodności. Wygrzewanie stopów amorficznych w temperaturze 430°C powoduje uwolnienie tych objętości swobodnych (relaksacja strukturalna) oraz zmniejszenie naprężeń wewnętrznych (relaksacja naprężeń), w wyniku czego wartość \bar{H}_{hf} rośnie.

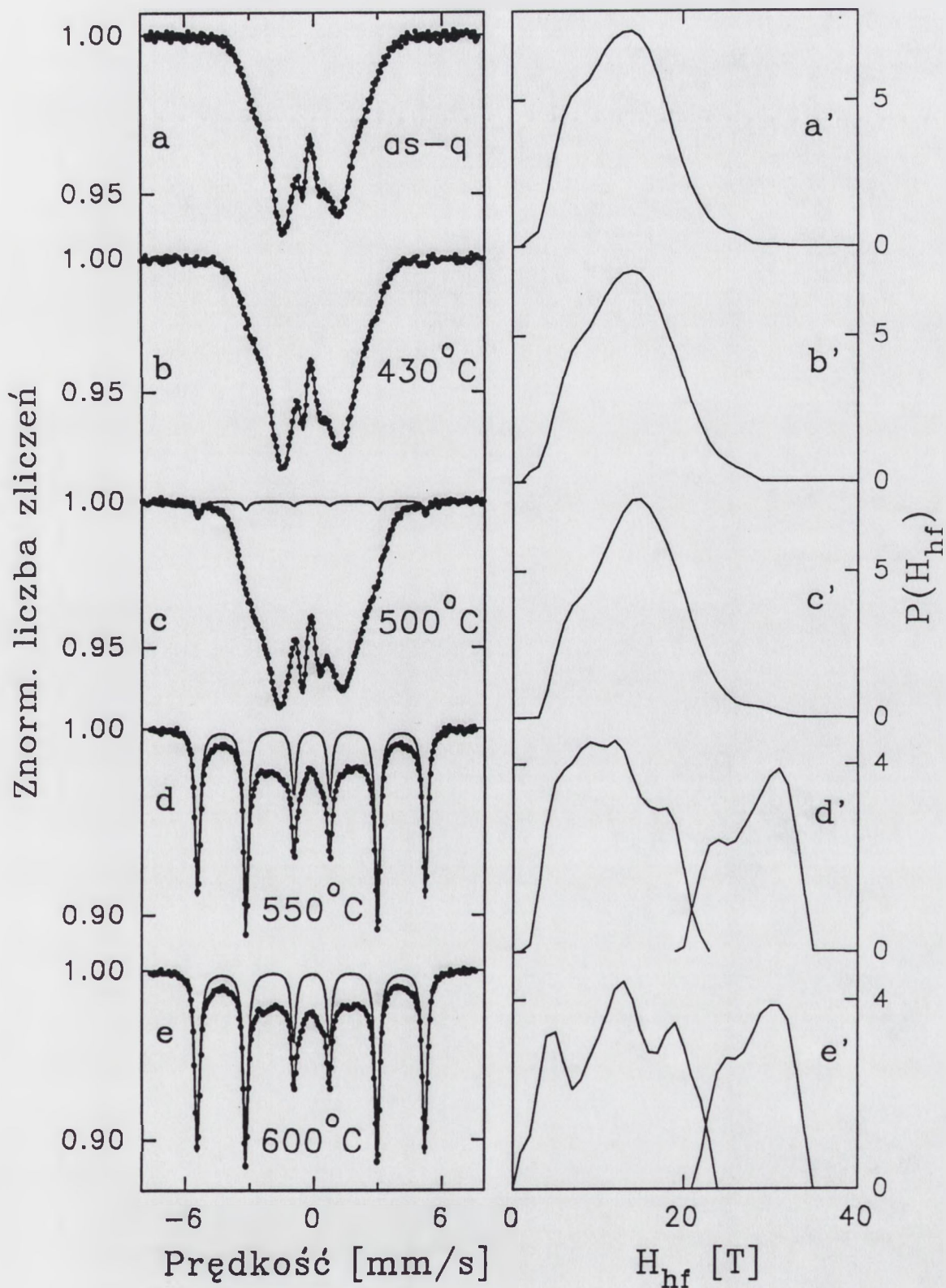
Wygrzanie wyjściowych stopów FeZrB(Cu) w temperaturze 500°C przez 1 godzinę powoduje widoczne zmiany w widmach mössbauerowskich (rys.IV.5-9: c). W widmach wszystkich stopów, oprócz stopu Fe₈₁Zr₇B₁₂ o najwyższej temperaturze krystalizacji (Tabela I), obserwuje się pojawienie nowej składowej magnetycznej – 6 wąskich linii rozszczepienia Zeemana o dyskretnej wartości pola nadsubtelnego 32.9 T i przesunięciu izomerycznym IS = 0.00 mm/s. Parametry te są charakterystyczne dla fazy rpc-Fe.



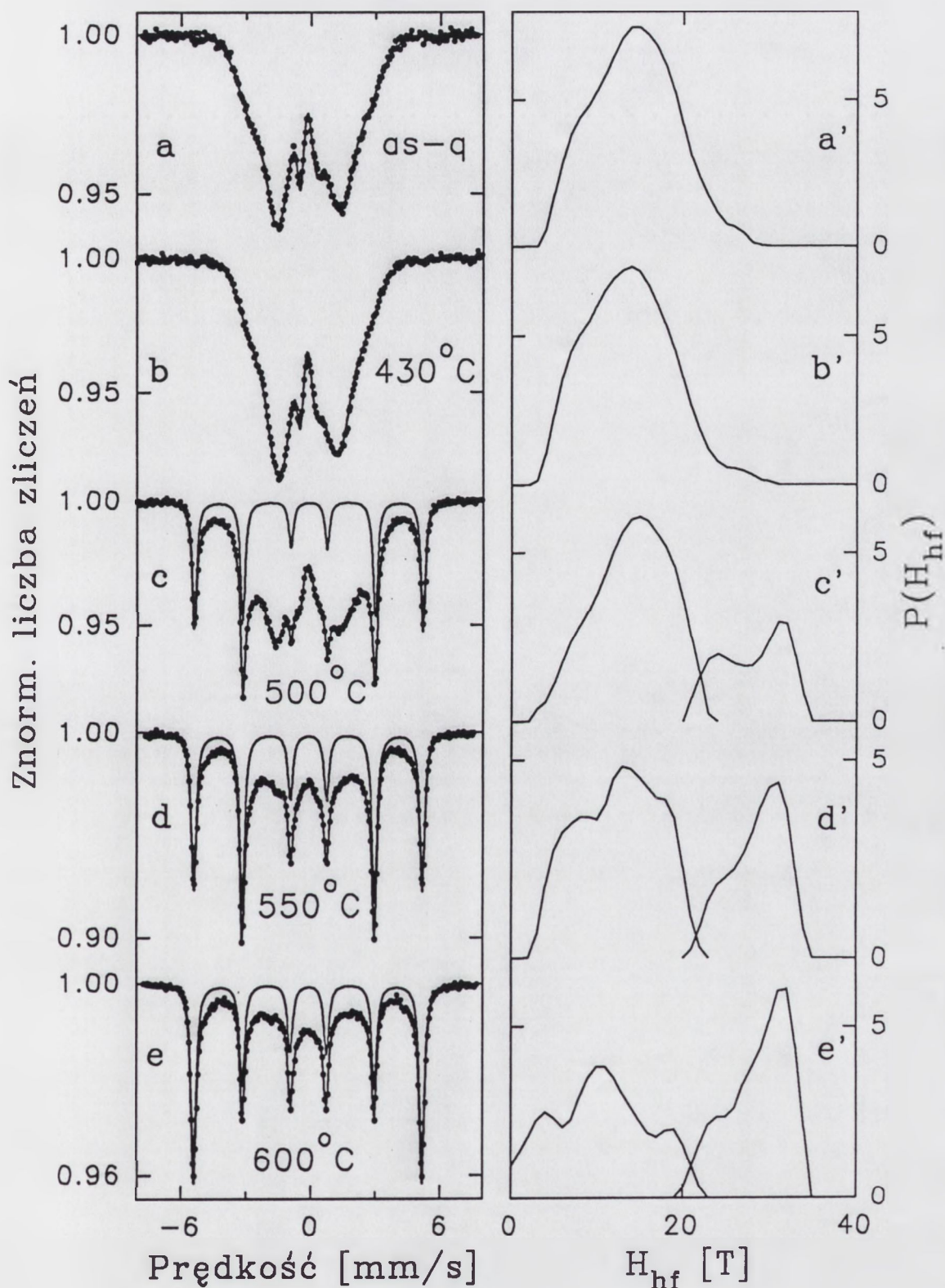
Rys.IV.4. Widma móssbauerowskie (a-e) otrzymane dla stopu Fe₈₁Zr₇B₁₂ w stanie wyjściowym „as-quenched” i wygrzanego przez 1 godzinę w temperaturach 430, 500, 550 i 600°C oraz wyznaczone z tych widm rozkłady magnetycznych pól nadsubtelnych P(H_{hf}) (a'-e').



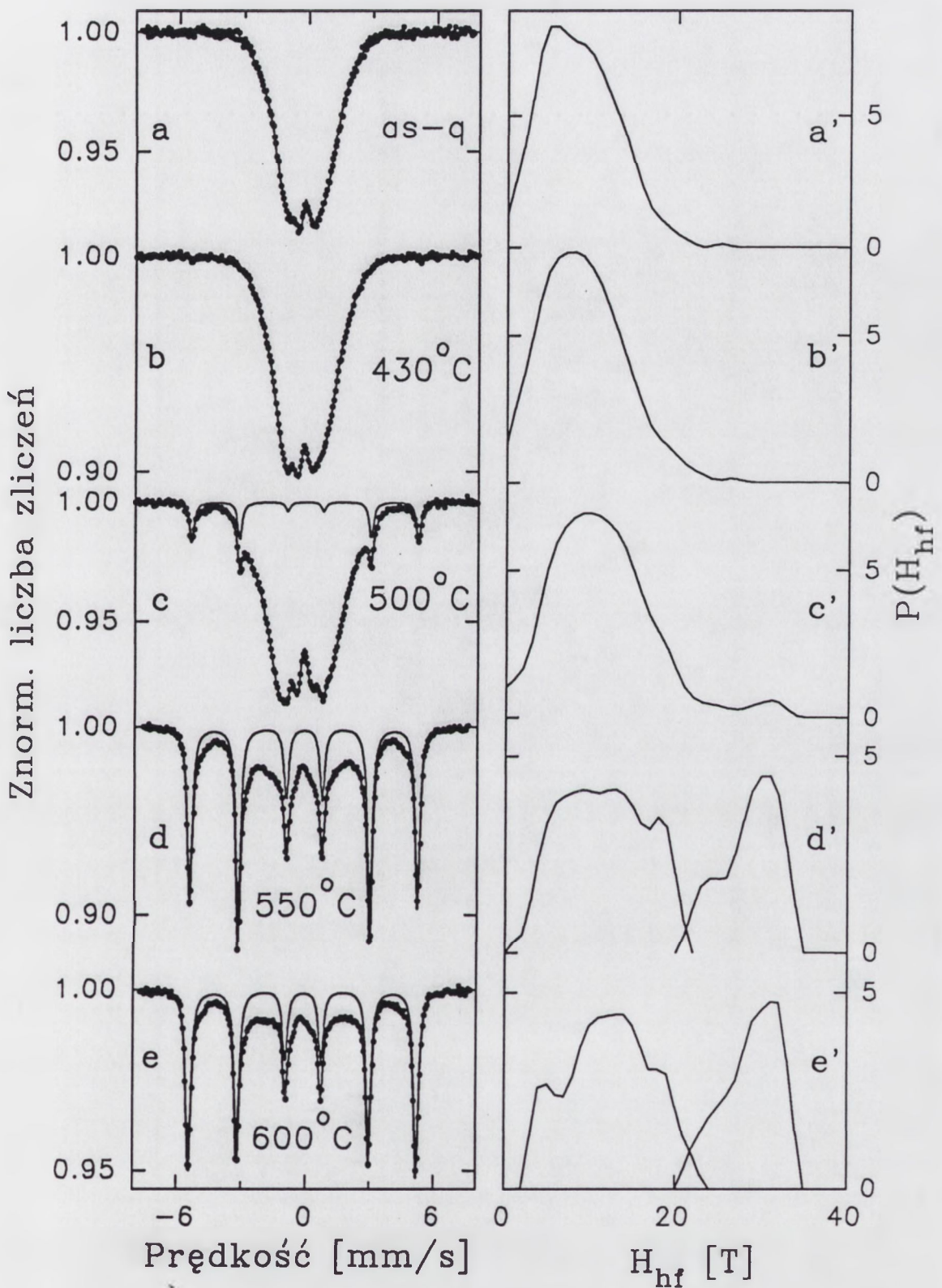
Rys.IV.5. Widma mössbauerowskie (a-e) otrzymane dla stopu $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_2$ w stanie wyjściowym „as-quenched” i wygrzanego przez 1 godzinę w temperaturach 430, 500, 550 i 600 °C oraz wyznaczone z tych widm rozkłady magnetycznych pól nadsubtelnych $P(H_{\text{hf}})$ (a'-e').



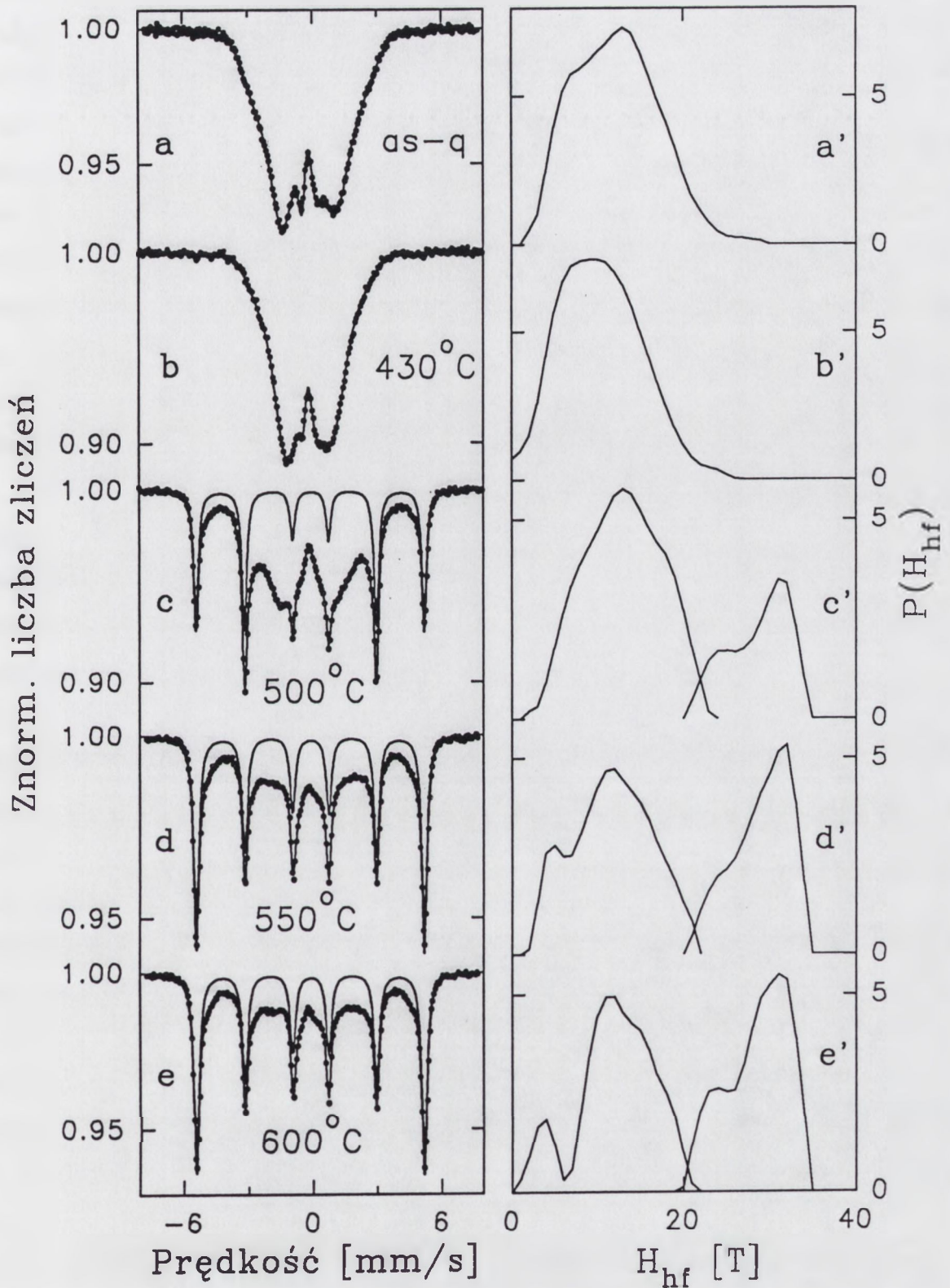
Rys.IV.6. Widma mössbauerowskie (a-e) otrzymane dla stopu $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_8$ w stanie wyjściowym „as-quenched” i wygrzanego przez 1 godzinę w temperaturach 430, 500, 550 i 600°C oraz wyznaczone z tych widm rozkłady magnetycznych pól nadsubtelnych $P(H_{\text{hf}})$ (a'-e').



Rys.IV.7. Widma mössbauerowskie (a-e) otrzymane dla stopu $\text{Fe}_{83}\text{Zr}_7\text{B}_8\text{Cu}_2$ w stanie wyjściowym „as-quenched” i wygrzanego przez 1 godzinę w temperaturach 430, 500, 550 i 600°C oraz wyznaczone z tych widm rozkłady magnetycznych pól nadsubtelnych $P(H_{\text{hf}})$ (a'-e').



Rys.IV.8. Widma mössbauerowskie (a-e) otrzymane dla stopu $Fe_{87}Zr_7B_6$ w stanie wyjściowym „as-quenched” i wygrzanego przez 1 godzinę w temperaturach 430, 500, 550 i 600°C oraz wyznaczone z tych widm rozkłady magnetycznych pól nadsubtelnych $P(H_{hf})$ (a'-e').



Rys.IV.9. Widma mössbauerowskie (a-e) otrzymane dla stopu $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_2$ w stanie wyjściowym „as-quenched” i wygrzanego przez 1 godzinę w temperaturach 430, 500, 550 i 600°C oraz wyznaczone z tych widm rozkłady magnetycznych pól nadsubtelnych $P(H_{\text{hf}})$ (a'-e').

Widma mössbauerowskie, w których względny udział składowej odpowiadającej fazie rpc-Fe wynosi co najmniej 10% opracowano w sposób przedstawiony na rys.IV.3b i 3b' w rozdziale IV.1.3.1 charakterystyczny dla stopów nanokrystalicznych (2 rozkłady $P(H_{hf})$ + sekstet Zeemana). Widma stopów, w których proces krystalizacji jest dopiero w początkowym etapie (rys.IV: 4d, 6c, 8c) opracowano stosując tylko dwie składowe: jeden rozkład pól nadsubtelnych $P(H_{hf})$ (faza amorficzna) i sekstet Zeemana (faza rpc-Fe). W obu przypadkach w celu zwiększenia czytelności rysunków widm mössbauerowskich pokazano tylko składową odpowiadającą fazie nanokrystalicznej (składowa (3) na rys.IV.3b) oraz linię całkowitego dopasowania wynikającego z nakładania się poszczególnych składowych w widmie. Natomiast dla składowych (1) i (2) z rys.IV.3b przedstawiono rozkłady pól nadsubtelnych $P(H_{hf})$, (rys.IV.4-9: c'-e'), podobnie jak na rys.IV.3b', co pozwoliło na dokładniejszą ich charakterystykę.

Obecność sekstetu Zeemana w widmach mössbauerowskich wygrzanych stopów FeZrB(Cu) wskazuje na to, że w fazie amorficznej wskutek wygrzewania w 500°C wystąpiła częściowa krystalizacja. W stopach nie zawierających dodatku miedzi obserwuje się dopiero początkowy etap procesu krystalizacji (rys.IV: 6c, 8c). Natomiast krystalizacja jest już wyraźnie widoczna dla stopów z dodatkiem Cu, które charakteryzują najniższe temperatury T_{x1} (Tabela I). W widmach tych stopów zaobserwowano znaczny udział składowej pochodzącej od fazy rpc-Fe (rys.IV: 5c, 7c, 9c). Mikrostruktura tak wygrzanych stopów składa się z ziaren fazy rpc-Fe osadzonych w amorficznej osnowie. Utworzenie określonej zawartości fazy rpc-Fe, podobnie jak w przypadku stopów zawierających Cu, powoduje istotne zmiany strukturalne w pozostałej fazie amorficznej, które można zaobserwować na rozkładach magnetycznych pól nadsubtelnych $P(H_{hf})$ (rys.IV: 5c', 7c', 9c'). Oprócz dużego pików odpowiadającego pozostałej fazie amorficznej (H_{hf} od 0 do ok. 20 T) zaobserwowano pojawienie się nowego znacznie mniejszego pików, który przypisano atomom Fe znajdującym się w obszarze powierzchni rozdziału pomiędzy ziarnami fazy rpc-Fe i amorficzną osnową (H_{hf} od ok. 20 do ok. 35 T). Taki kształt rozkładów $P(H_{hf})$ sugeruje, że atomy Fe znajdują się w różnych otoczeniach atomowych. W przypadku stopów bez dodatku Cu, w których proces krystalizacji jest jeszcze mało efektywny w temperaturze 500°C, średnie wartości \bar{H}_{hf} dla pików odpowiadających fazie amorficznej są większe w porównaniu z wartościami otrzymanymi dla próbek wygrzanych w temperaturze 430°C (Tabela III). Jest to związane z dalszymi procesami relaksacyjnymi występującymi w fazie amorficznej. Dla stopów FeZrBCu, w których udział fazy rpc-Fe jest już wyraźnie widoczny, zaobserwowano duże różnice w wartościach przesunięć izomerycznych składowej odpowiadającej fazie amorficznej. Są one spowodowane faktem, że izolowane kryształy rpc-Fe tworzą chemiczne niejednorodności w amorficznej osnowie.

Drugi pik w rozkładach $P(H_{hf})$ cechuje średnia wartość \overline{H}_{hf} zawierająca się w przedziale od 28 do 29 T w zależności od składu chemicznego stopu. Zatem wartość pola nadsubtelnego dla składowej odpowiadającej powierzchni rozdziału pomiędzy ziarnami rpc-Fe i amorficzną osnową jest mniejsza w porównaniu z wartością H_{hf} charakterystyczną dla fazy rpc-Fe (32.9 T). Wskazuje to na fakt, że najbliższe otoczenie atomów rezonansowych tworzą nie tylko atomy Fe, ale i inne atomy wchodzące w skład stopów FeZrB(Cu). Ponadto sugeruje to również bardziej nieuporządkowane ułożenie atomów Fe tworzących powierzchnię rozdziału, co jest związane z ich bliskim sąsiedztwem z granicami ziaren rpc-Fe. Dlatego składowa pochodząca od atomów Fe znajdujących się w obszarze powierzchni rozdziału występuje w widmie mössbauerowskim jako rozkład pól nadsubtelnych. Średnia wartość przesunięcia izomerycznego tej składowej ($\overline{IS} \approx -0.01$ mm/s) jest bardzo zbliżona do wartości IS charakterystycznej dla α -Fe ($IS = 0.00$ mm/s), co sugeruje, że otoczenie atomów rezonansowych w fazie rpc-Fe i w obszarach powierzchni rozdziału jest podobne. Względny udział tej składowej w rozkładzie $P(H_{hf})$ jest tym większy im większy jest względny udział w widmie mössbauerowskim składowej pochodzącej od fazy rpc-Fe (sekstet Zeemana) (por. np. rys.IV.8c i 8c' z rys.IV.9c i 9c'). Wraz ze wzrostem liczby ziaren fazy rpc-Fe zwiększa się objętość zajmowana przez powierzchnie rozdziału pomiędzy tymi ziarnami a pozostałą amorficzną osnową. Podobna składowa ($H_{hf} \approx 29$ T, $IS \approx 0.00$ mm/s), odpowiadająca obszarom przejściowym pomiędzy poszczególnymi warstwami tzw. „interface”, została zaobserwowana w widmach mössbauerowskich otrzymanych dla wielowarstwowych systemów Fe/Zr [117].

W przypadku stopu $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ o najwyższej temperaturze T_{x_1} (Tabela I) proces krystalizacji w temperaturze 500°C jeszcze nie występuje. Widmo mössbauerowskie zmierzone dla tak wygrzanego stopu (rys.IV.4c) nie różni się od widma stopu wyjściowego (rys.IV.4a). Struktura tego stopu pozostaje nadal całkowicie amorficzna. Obserwuje się natomiast dalsze procesy relaksacyjne zachodzące w strukturze amorficznej, przejawiające się wzrostem średniej wartości \overline{H}_{hf} (Tabela III). Zmienia się również parametr D_{23} , definiowany jako stosunek natężenia drugiej linii w sekstecie do natężenia linii trzeciej. Na podstawie tego parametru otrzymuje się informacje dotyczące średniej orientacji spinów w próbce (rozdział II.3.3 (parametr α) oraz rozdział III.2.3.5). Parametr D_{23} zwiększa się od wartości 3.0 dla stopu $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ w stanie wyjściowym „as-quenched” do wartości 3.4 dla tego stopu wygrzanego w temperaturze 500°C. Wskazuje to na fakt, że po wygrzaniu w tej temperaturze zwiększa się preferencja do ułożenia spinów w płaszczyźnie próbki.

Wygrzanie amorficznych stopów FeZrB(Cu) w temperaturze $T \geq 550^\circ\text{C}$ powoduje gwałtowną częściową krystalizację przejawiającą się w widmach mössbauerowskich jako

wyraźne zwiększenie udziału sekstetu Zeemana i jednocześnie zmniejszenie udziału składowej pochodzącej od fazy amorficznej (rys.IV.4-9: d, e). W widmach mössbauerowskich stopu $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_{17}\text{B}_{12}\text{Cu}_2$ (rys.IV.5: d, e) obserwuje się dodatkowo składową paramagnetyczną. Jest to pojedyncza linia o przesunięciu izomerycznym $\text{IS} = -0.09$ mm/s odpowiadająca fazie $\gamma\text{-Fe}$ o strukturze regularnej ściennie centrowanej. Zawartość tej fazy w stopie jest zbyt mała, aby wykryć ją metodą XRD.

Zmiany w pozostałej strukturze amorficznej w stopach wygrzanych w temperaturach 550°C i 600°C są wyraźnie widoczne na rozkładach $P(H_{\text{hf}})$ (rys.IV.4-9: d', e'). Względny udział pierwszego pików odpowiadającego pozostałej po procesie częściowej krystalizacji fazy amorficznej maleje ze wzrostem temperatury wygrzewania. Jednocześnie pik ten poszerza się wyraźnie, co wskazuje na silne fluktuacje składu chemicznego występujące w fazie amorficznej w wyniku segregacji atomów Fe tworzących fazę rpc-Fe . W przypadku większości badanych stopów średnie wartości \bar{H}_{hf} dla tego pików maleją, gdy temperatura wygrzewania rośnie (Tabela III). Jest to związane ze zmianą lokalnej koncentracji atomów Fe w stopie wskutek procesu krystalizacji. Struktura amorficzna ubożeje w atomy Fe, z których tworzą się ziarna fazy rpc-Fe i jednocześnie wzrastają obszary wzbogacone w atomy B i Zr, ponieważ składniki te są słabo rozpuszczalne w żelazie. Zmienia się zatem lokalne otoczenie atomów Fe w fazie amorficznej, w wyniku czego średnia wartość pola nadsubtelnego fazy amorficznej maleje. Z drugiej strony wiadomo, że zmniejszenie koncentracji żelaza kosztem boru w amorficznych stopach FeZrB prowadzi do wzrostu ich temperatury Curie [43,116] i stąd do zwiększenia wartości \bar{H}_{hf} w temperaturze pokojowej. Najprawdopodobniej jednak w tym przypadku wzrost T_C ma znaczenie drugorzędne i praktycznie nie wpływa na otrzymaną wartość \bar{H}_{hf} . Jednocześnie ze zmianą wartości pól nadsubtelnych zmienia się preferencja ułożenia spinów w fazie amorficznej, na co wskazują zmiany parametru D_{23} . Podczas, gdy w stanie wyjściowym „as-quenched” parametr ten przyjmował wartości bliskie 4, to po wygrzaniu stopów $\text{FeZrB}(\text{Cu})$ w temperaturach 550 i 600°C jego wartość zmalała do ok. 2 dla wszystkich badanych stopów. Zatem wskutek wygrzewania ułożenie spinów w płaszczyźnie taśmy obserwowane w stanie wyjściowym zmieniło się na ułożenie przypadkowe.

W odróżnieniu od pozostałych stopów $\text{FeZrB}(\text{Cu})$ dla stopu $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_{17}\text{B}_6$ wartość \bar{H}_{hf} fazy amorficznej nadal rośnie wraz z temperaturą wygrzewania (Tabela III). Jest to najprawdopodobniej związane ze znacznym wzrostem temperatury Curie amorficznej osnowy a zatem wyraźnym ciągłym oddalaniem się od temperatury pokojowej, gdyż stop ten w stanie wyjściowym „as-quenched” charakteryzuje się najniższą wartością $T_C = 60^\circ\text{C}$ spośród badanego zestawu stopów $\text{FeZrB}(\text{Cu})$ [47,116], jak również najmniejszym polem nadsubtelnym

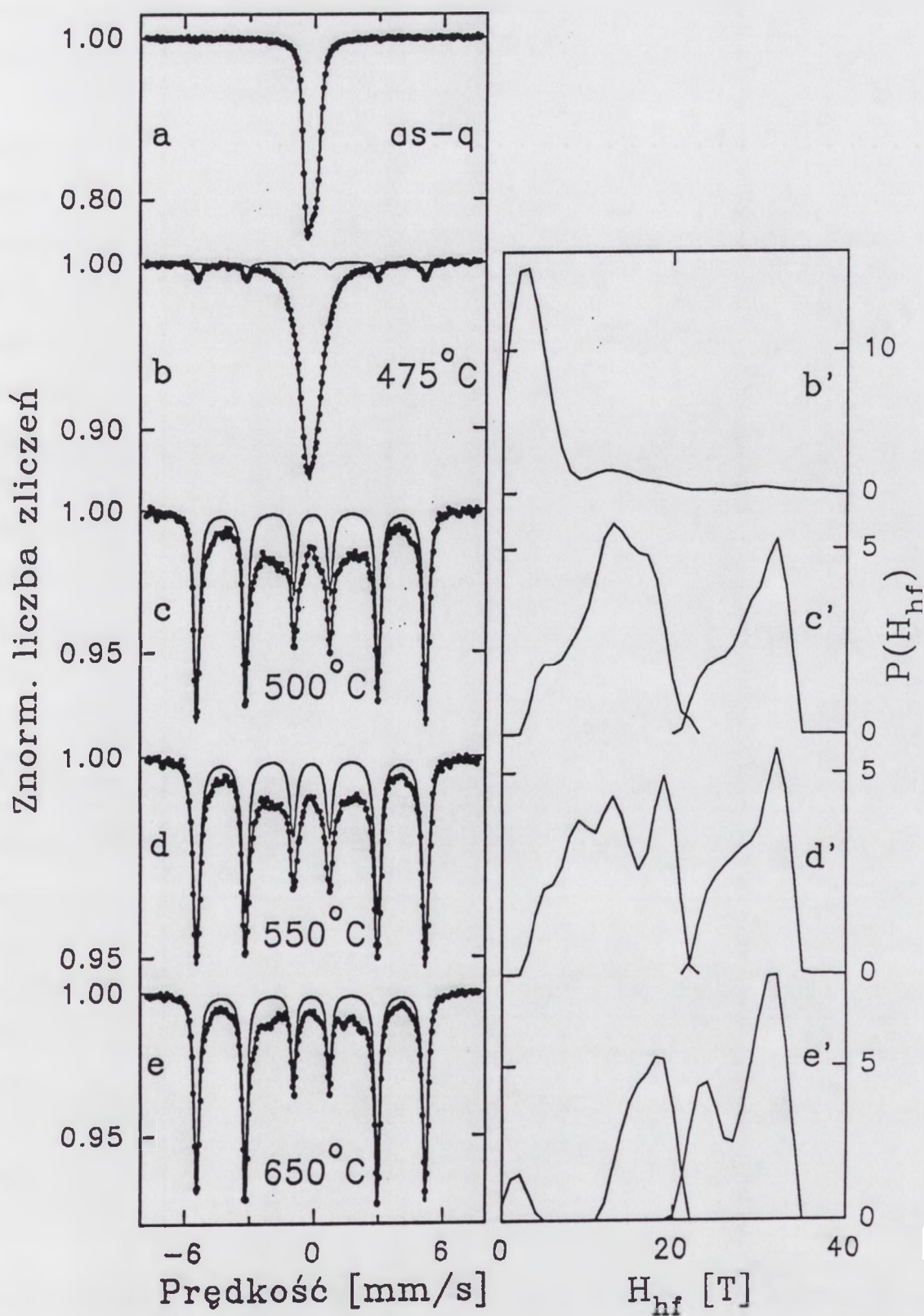
(Tabela III). Zatem w przypadku badanego stopu $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_7\text{B}_6$ wzrost T_C ma znaczenie dominujące nad zmianą składu chemicznego, w przeciwieństwie do pozostałych stopów omówionych powyżej, dla których na średnią wartość pola nadsubtelnego dominujący wpływ miała zmiana składu fazy amorficznej.

Względny udział drugiego pików o średniej wartości $\bar{H}_{\text{hf}} \approx 29$ T, który odpowiada powierzchniom rozdziału pomiędzy ziarnami fazy rpc-Fe i amorficzną osnową, gwałtownie rośnie ze wzrostem temperatury wygrzewania (rys.IV.4-9: d', e'). Wskazuje to na zwiększenie liczby ziaren fazy rpc-Fe w amorficznej osnowie w miarę podwyższania temperatury wygrzewania. Ułożenie spinów w obszarze powierzchni rozdziału jest przypadkowe, na co wskazuje wartość parametru $D_{23} \approx 2.0$.

Jednogodzinne wygrzewanie badanych stopów FeZrB(Cu) w temperaturze 780°C tj. powyżej temperatury drugiego etapu krystalizacji T_{x_2} , powoduje ich całkowitą krystalizację. W widmach mössbauerowskich zmierzonych dla tak wygrzanych stopów dominuje składowa magnetyczna, która jest charakterystyczna dla fazy $\alpha\text{-Fe}$ ($H_{\text{hf}} = 32.9$ T, $IS = 0.00$ mm/s). Oprócz niej występuje również sekstet ($H_{\text{hf}} = 30.5$ T, $IS = 0.04$ mm/s), który odpowiada prawdopodobnie krystalicznej fazie $\text{Fe}_3(\text{Zr},\text{B})$. Nie zaobserwowano pozostałości fazy amorficznej.

IV.1.3.4. Amorficzny i nanokrystaliczny stop $\text{Fe}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_4$

Wszystkie wyżej omówione amorficzne stopy FeZrB(Cu) w stanie wyjściowym są ferromagnetyczne w temperaturze pokojowej. Natomiast stop $\text{Fe}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_4$ jest inny pod tym względem, ponieważ jego temperatura Curie jest trochę niższa od temperatury pokojowej. W związku z tym stop ten jest paramagnetyczny w temperaturze pokojowej. Widmo mössbauerowskie otrzymane dla wyjściowego stopu $\text{Fe}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_4$ składa się jedynie z poszerzonego dubletu kwadrupolowego (zamiast rozszczepienia magnetycznego w stanie ferromagnetycznym), co przedstawia rys.IV.10a. Wygrzanie tego stopu w temperaturze 475°C prowadzi do częściowej krystalizacji fazy amorficznej i powstania fazy rpc-Fe, którą ujawniają pojawiające się w widmie ostre linie rozszczepienia Zeemana (rys.IV.10b). Udział tej składowej w widmie gwałtownie rośnie ze wzrostem temperatury wygrzewania (rys.IV.10: b-e). Dzięki zmierzonym widmom mössbauerowskim można zaobserwować bardzo interesującą zmianę zachodzącą w pozostałej amorficznej osnowie. Po wygrzewaniu w temperaturze 475°C środkowa część widma, odpowiadająca fazie amorficznej wyraźnie się poszerza i zmienia się jej kształt (rys.IV.10b). Wskutek procesu krystalizacji fazy rpc-Fe z fazy amorficznej zawartość Fe w amorficznej osnowie maleje i staje się ona magnetycznie uporządkowana w temperaturze pokojowej (T_C rośnie, gdy maleje zawartość Fe w amorficznej osnowie [43, 116]). Efekt ten jest



Rys.IV.10. Widma mössbauerowskie (a-e) otrzymane dla stopu $\text{Fe}_{39}\text{Zr}_7\text{B}_4$ w stanie wyjściowym „as-quenched” i wygrzanego przez 1 godzinę w temperaturach 475, 500, 550 i 650°C oraz wyznaczone z tych widm rozkłady magnetycznych pól nadsubtelnych $P(H_{hf})$ (b'-e').

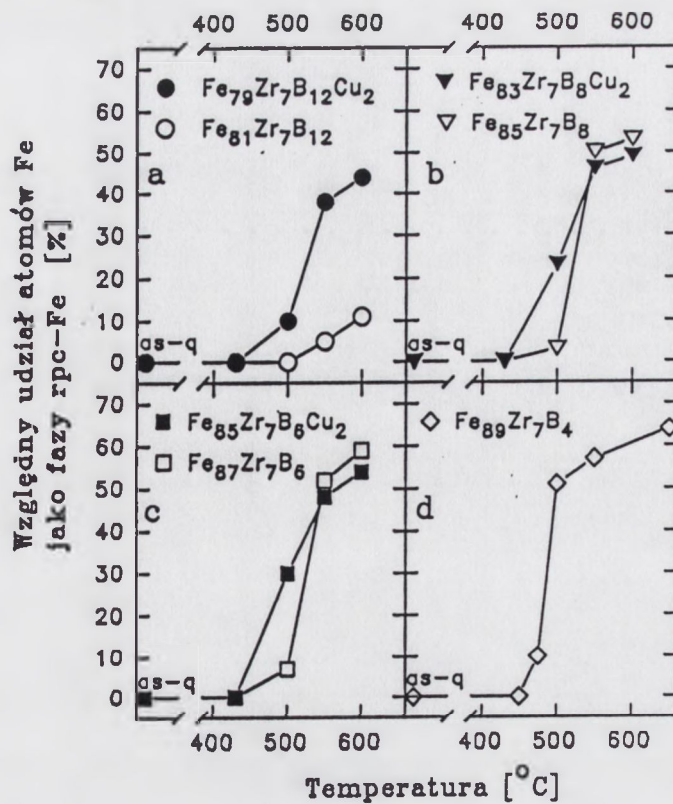
bardziej widoczny dla wyższych temperatur wygrzewania, dla których w widmach mössbauerowskich pojawia się składowa magnetyczna z wyraźnie rosnącą wartością pola nadsubtelnego (rys.IV.10: c-e).

W oparciu o widma mössbauerowskie wyznaczono rozkłady magnetycznego pola nadsubtelnego $P(H_{hf})$ dla fazy amorficznej pozostałej po procesie częściowej krystalizacji (rys.IV.10: b'-e'). Rozkład $P(H_{hf})$ otrzymany dla próbki wygrzanej w temperaturze 475°C charakteryzuje wyraźny pik o średniej wartości $\bar{H}_{hf} = 3.0$ T oraz znacznie mniejszy, ale szerszy pik dla $\bar{H}_{hf} \approx 13$ T (rys.IV.10b'). Taki kształt rozkładu $P(H_{hf})$ sugeruje, że faza amorficzna jest niejednorodna pod względem składu chemicznego. Rozkłady $P(H_{hf})$ dla fazy amorficznej pozostałej po wygrzewaniu w temperaturach 500-650°C są bardziej złożone i kształtem przypominają rozkłady otrzymane dla stopów omówionych w rozdziale IV.1.3.4 (np. rys.IV.9: c'-e'). Po wygrzaniu stopu $Fe_{89}Zr_7B_4$ w 500°C (rys.IV.10c) główny pik w rozkładzie $P(H_{hf})$ został przesunięty w stronę wyższych wartości H_{hf} a jego średnia wartość wynosi 12.8 T (rys.IV.10c'). Drugi pik ($\bar{H}_{hf} = 29.0$ T) odpowiada powierzchniom rozdziału pomiędzy ziarnami rpc-Fe i amorficzną osnową, podobnie jak w przypadku omówionych wyżej stopów FeZrB(Cu). Dalsze zwiększanie temperatury wygrzewania stopu $Fe_{89}Zr_7B_4$ powoduje, że ze wzrostem zawartości fazy rpc-Fe w stopie (rys.IV.10: d, e) obserwuje się również wzrost udziału drugiego piku w rozkładach $P(H_{hf})$ (rys.IV.10: d', e'). Wynika to z większej liczby nanokrystalicznych ziaren fazy rpc-Fe i stąd wzrostu objętości obszarów przejściowych pomiędzy tymi ziarnami i amorficzną osnową tzn. powierzchniom rozdziału. Wygrzewanie w temperaturach 550-650°C spowodowało również zmiany w pozostałej fazie amorficznej. Po wygrzewaniu w 550°C (rys.IV.10d) pierwszy pik w rozkładzie $P(H_{hf})$ rozdzielił się na dwa nakładające się piki (rys.IV.10d'), co wskazuje na silne fluktuacje składu chemicznego fazy amorficznej. Efekt ten jest również widoczny po wygrzaniu w 650°C (rys.IV.10e'). Ponadto średnia wartość pola nadsubtelnego fazy amorficznej rośnie wskutek postępującej krystalizacji wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania ($\bar{H}_{hf} = 15.3$ T dla 650°C), podobnie jak w przypadku stopu $Fe_{87}Zr_7B_6$. Jest to związane z ciągłym wzrostem temperatury Curie fazy amorficznej w wyniku jej zubożenia w atomy Fe, które utworzyły fazę rpc-Fe.

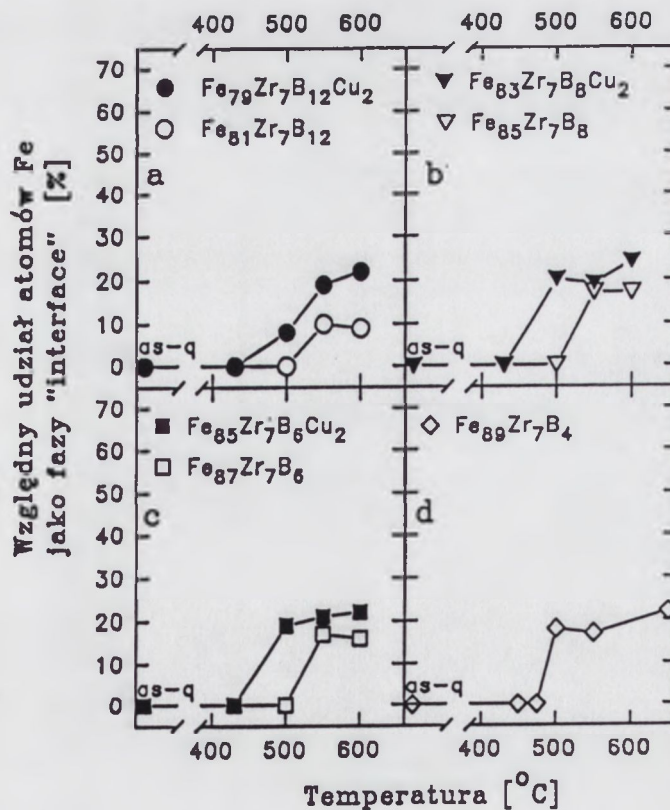
IV.1.3.5. Analiza zawartości faz w nanokrystalicznych stopach

$Fe_{93-x}Zr_7B_xCu_y$ (x=4, 6, 8, 12; y=0, 2)

W oparciu o zmierzone widma mössbauerowskie (rys.IV.4-10: c-e) wyznaczono względny udział atomów Fe jako fazy rpc-Fe (rys.IV.11) oraz znajdujących się obszarach powierzchni rozdziału pomiędzy ziarnami rpc-Fe i amorficzną osnową (tzw. „interface”,



Rys.IV.11. Względna zawartość fazy rpc-Fe w stopach Fe_{93-x-y}Zr₇B_xCu₂ (x=4, 6, 8, 12; y=0, 2) wyznaczona z konwencjonalnych pomiarów mössbauerowskich.



Rys.IV.12. Względna zawartość fazy „interface” w stopach Fe_{93-x-y}Zr₇B_xCu₂ (x=4, 6, 8, 12; y=0, 2) wyznaczona z konwencjonalnych pomiarów mössbauerowskich.

rys.IV.12) w funkcji temperatury wygrzewania i składu badanych stopów $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$ ($x=4, 6, 8, 12; y=0, 2$). Udział ten określono jako względny udział danej składowej w widmie, który mierzy się jako stosunek pola powierzchni pod tą składową (dla fazy rpc-Fe – pod sekstem Zeemana o $H_{\text{hf}}=32.9$ T i $IS = 0.00$ mm/s) do całkowitego pola powierzchni widma.

W przypadku, gdy w celu dopasowania widma mössbauerowskiego zastosowano więcej niż jeden rozkład $P(H_{\text{hf}})$ względny udział poszczególnych składowych w tym rozkładzie wyrażono jako stosunek pola powierzchni pod danym pikiem rozkładu $P(H_{\text{hf}})$ do całkowitego pola powierzchni rozkładu. Ponieważ w literaturze jest brak danych na temat czynnika Debye'a-Wallera dla faz występujących w stopach FeZrB(Cu), dlatego założono jego jednakową wartość dla wszystkich faz i nie wprowadzono żadnych poprawek. Zakładając, że udział danej składowej w widmie jest proporcjonalny do zawartości w stopie fazy odpowiadającej tej składowej, to można analizować zależność zawartości danej fazy w funkcji temperatury wygrzewania i składu chemicznego w stopach FeZrB(Cu).

Rysunek IV.11 przedstawia zależność udziału atomów Fe jako fazy rpc-Fe od temperatury wygrzewania dla wszystkich składów badanych stopów. Względna zawartość fazy rpc-Fe w stopach FeZrB(Cu) rośnie wyraźnie ze wzrostem temperatury (powyżej T_{x_1}), a następnie dla wyższych temperatur wygrzewania obserwuje się nasycenie na poziomie ok. 60% (rys.IV.11: b, c). Dla danej temperatury wygrzewania można zaobserwować wpływ składu chemicznego stopu na proces tworzenia fazy rpc-Fe. Względna zawartość fazy rpc-Fe w stopie rośnie wraz ze zmniejszaniem zawartości boru dla danej temperatury wygrzewania. Najefektywniejszą przemianę zaobserwowano w stopach o najmniejszej zawartości B (6 i 4 %), w których zawartość fazy rpc-Fe wynosi ok. 60% dla temperatury wygrzewania odpowiednio 600°C i 550°C (rys.IV.11: c, d), podczas gdy w stopie $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ zawartość ta osiąga jedynie 10% (rys.IV.11a). Potwierdza to dużą rolę boru jako dodatku działającego stabilizująco na fazę amorficzną. Wpływ Cu jest najlepiej widoczny w przypadku stopu $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_2$ (o największej zawartości B wśród badanych stopów), w którym faza rpc-Fe tworzy się w temperaturach wyraźnie niższych niż jest to w przypadku stopu $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ bez dodatku Cu i jej względna zawartość rośnie znacznie szybciej dla danej temperatury wygrzewania (rys.IV.11a). Dodatek 2% Cu powoduje obniżenie temperatury pierwszego etapu krystalizacji oraz wzrost szybkości zarodkowania fazy rpc-Fe.

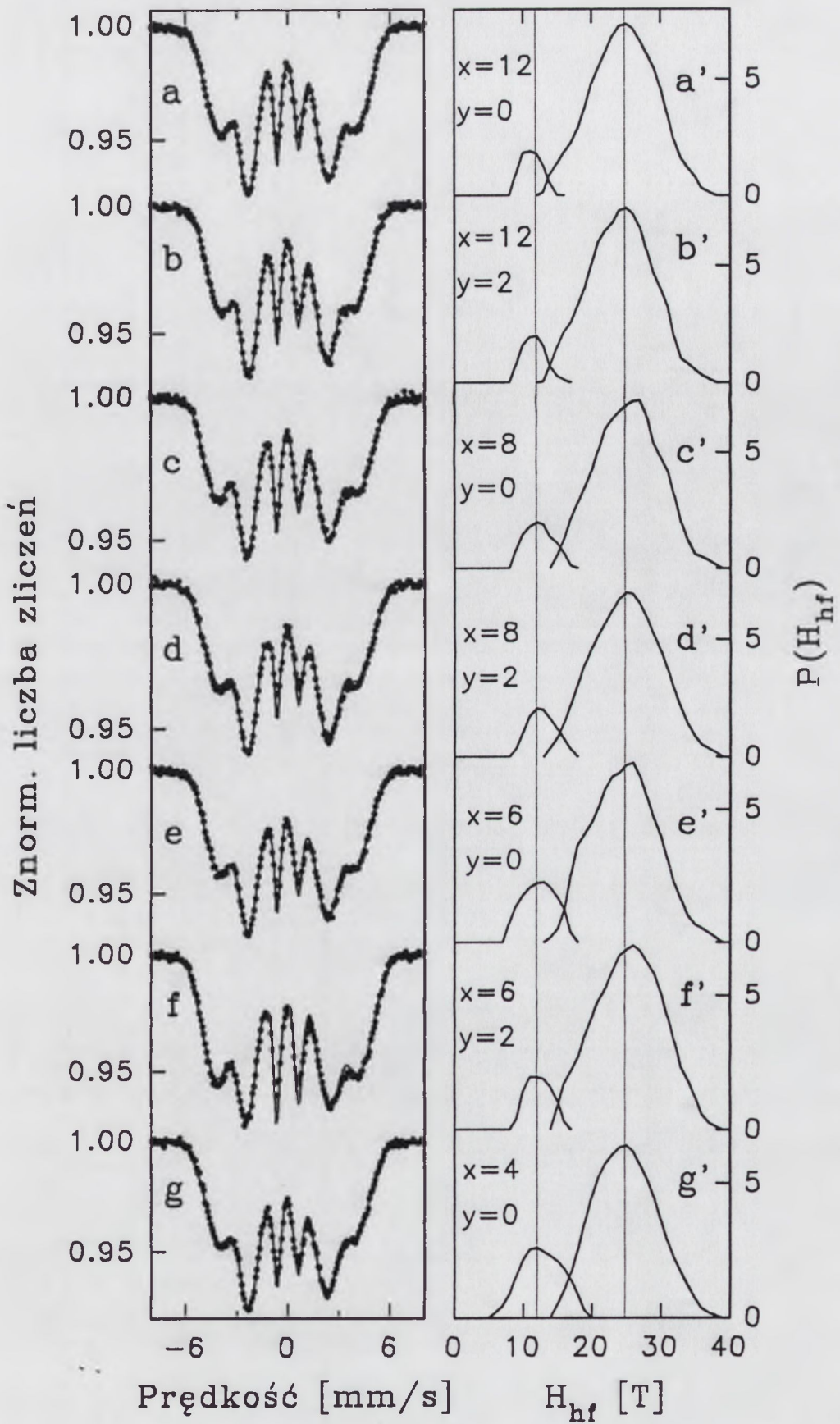
Względny udział atomów Fe znajdujących się w obszarach powierzchni rozdziału pomiędzy ziarnami fazy rpc-Fe i amorficzną osnową („interface”) przedstawiony jest w funkcji temperatury wygrzewania na rys.IV.12. Występowanie tej fazy jest ściśle związane z tworzeniem ziaren rpc-Fe. Względna zawartość powierzchni rozdziału w stopach FeZrB(Cu) rośnie wraz ze wzrostem zawartości fazy rpc-Fe tj. wraz z temperaturą wygrzewania aż do

nasylenia na poziomie ok. 20%. Dla stopów zawierających miedź zawartość tej fazy jest większa dla danej temperatury wygrzewania w porównaniu ze stopami bez dodatku Cu (rys.IV.12: a-c). Biorąc pod uwagę nieco większe zawartości fazy rpc-Fe w przypadku stopów nie zawierających miedzi dla temperatur wygrzewania 550 i 600°C (rys.IV.11: b, c) można wnioskować, że większa zawartość powierzchni rozdziału w stopach FeZrBCu spowodowana jest większą liczbą ziaren rpc-Fe. Zatem w stopach z dodatkiem Cu utworzone wskutek wygrzewania ziarna są mniejsze niż w stopach bez tego dodatku. Wynik ten jest zgodny z wynikami otrzymanymi metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (rozdział IV.1.2).

IV.1.4. Pomiary mössbauerowskie w temperaturze 78 K

W celu zbadania wpływu dodatków stopowych (B i Cu) na własności magnetyczne amorficznych stopów $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$ ($x=4, 6, 8, 12$; $y=0, 2$) przeprowadzono pomiary mössbauerowskie w temperaturze 78 K. Wyniki tych pomiarów przedstawione są na rys.IV.13. Obok widm mössbauerowskich (rys.IV.13: a-g) umieszczono wyznaczone z tych widm rozkłady magnetycznych pól nadsubtelnych (rys.IV.13: a'-g'). Na widmach obserwuje się sekstet Zeemana z poszerzonymi nakładającymi się liniami, który jest charakterystyczny dla ferromagnetycznych stopów amorficznych. Zatem wszystkie badane stopy FeZrB(Cu) wykazują uporządkowanie magnetyczne w temperaturze 78 K. Temperatura Curie tych stopów znacznie przewyższa temperaturę, w której odbywał się pomiar, co umożliwia analizę porównawczą magnetycznych pól nadsubtelnych występujących w badanych stopach bez potrzeby uwzględniania zmian T_C w zależności od ich składu chemicznego.

Rozkłady $P(H_{\text{hf}})$ widoczne na rys.IV.13: a'-g' charakteryzują się dwoma wyraźnymi pikami o średnich wartościach pól nadsubtelnych $\bar{H}_{\text{hf}} \approx 12$ T i $\bar{H}_{\text{hf}} \approx 25$ T. Sugeruje to, że w fazie amorficznej występują dwa różne lokalne otoczenia atomów Fe, co z kolei wskazuje na występowanie niejednorodności składu chemicznego w amorficznych stopach FeZrB(Cu). Położenia pików w rozkładach $P(H_{\text{hf}})$ nie zmieniają się ze zmianą składu chemicznego badanych stopów. Natomiast natężenie pików obserwowanego przy niższych wartościach pól nadsubtelnych ($\bar{H}_{\text{hf}} \approx 12$ T) rośnie stopniowo wraz z obniżaniem zawartości boru (rys.IV.13: a', c', e', g'). Zastosowanie dwóch rozkładów pól nadsubtelnych pozwoliło na wyznaczenie względnych udziałów obu pików w rozkładach $P(H_{\text{hf}})$. Względny udział pików występującego przy niższych wartościach H_{hf} wynoszący 8% dla stopu $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ osiąga wartość 22% dla stopu $\text{Fe}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_4$. Średnie wartości pól nadsubtelnych wyznaczone dla obu pików praktycznie się nie zmieniają ze zmianą składu chemicznego stopów FeZrB(Cu). Wpływ miedzi na kształt rozkładu pól nadsubtelnych i ich wartości jest dla badanych stopów zanedbywalny.



Rys.IV.13. Widma mössbauerowskie (a-g) zmierzone w temperaturze 78 K otrzymane dla stopów $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$ ($x=4, 6, 8, 12; y=0, 2$) w stanie wyjściowym „as-quenched” oraz wyznaczone z tych widm rozkłady magnetycznych pól nadsubtelnych $P(H_{hf})$, (a'-g').

IV.1.5. Pomiary metodą spektroskopii mössbauerowskiej elektronów konwersji

IV.1.5.1. Krystalizacja powierzchniowa stopów $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ i $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_2$ w funkcji temperatury wygrzewania

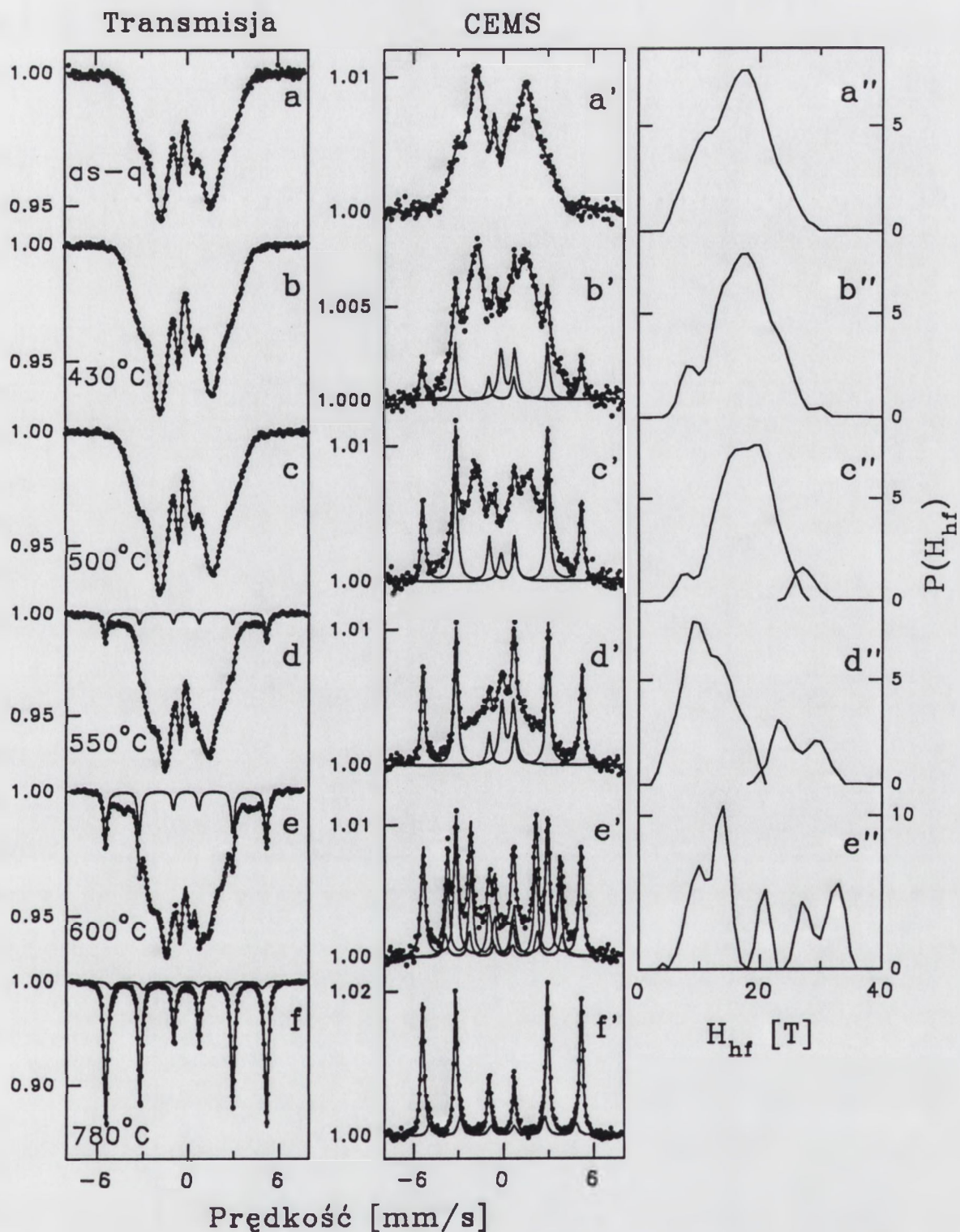
Amorficzne taśmy otrzymane metodą odlewania na wirujący bęben posiadają dwie różniące się powierzchnie. Powierzchnia, która miała kontakt z bębniem w czasie odlewania jest matowa i będzie dalej nazywana „powierzchnią matową”. Natomiast druga powierzchnia, wolna od jakiegokolwiek kontaktu (swobodna), jest błyszcząca i będzie konsekwentnie zwana „powierzchnią błyszczącą”. Szybkość chłodzenia podczas odlewania jest największa na powierzchni matowej, w wyniku czego charakteryzuje ją największy stopień nieuporządkowania. Z takiej technologii odlewania wynikają różnice we własnościach fizycznych i chemicznych obu powierzchni w porównaniu z objętością taśmy. Informacje otrzymane z pomiarów transmisyjnych metodą spektroskopii mössbauerowskiej opisane w rozdziale IV.1.3 mają charakter uśredniony, gdyż pochodzą z całej objętości taśmy. Natomiast pomiary metodą spektroskopii mössbauerowskiej elektronów konwersji (CEMS) dostarczają informacji na temat warstwy powierzchniowej o grubości około 100 nm.

Badanie różnic w procesach krystalizacji zachodzących w całej objętości i na powierzchniach taśmy przeprowadzono metodą równoczesnego pomiaru metodą transmisyjną i metodą CEMS dla stopów o zawartości boru 12 % w stanie wyjściowym „as-quenched” i wygrzanych przez 1 godzinę w zakresie temperatur od 430 do 780°C. Pomiary przeprowadzono dla obu powierzchni taśmy.

Wyniki pomiarów transmisyjnych i emisyjnych (CEMS) dla powierzchni błyszczącej dla stopów $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ i $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_2$ przedstawione są odpowiednio na rysunkach IV.14 i IV.15 – widma mössbauerowskie wraz z rozkładami pól nadsubtelnych oraz na rysunkach IV.16 i IV.17 – względne zawartości faz w funkcji temperatury wygrzewania.

Widma mössbauerowskie opracowano w sposób opisany w rozdziale IV.1.3.1. W celu zwiększenia czytelności rysunków tych widm nie wykreślono na nich składowych magnetycznych odpowiadających fazie amorficznej i powierzchni rozdziału pomiędzy ziarnami rpc-Fe i amorficzną osnową (rys.IV.14: d, e, b'-e' oraz rys.IV.15: c-e, b'-e'). W przypadku widm emisyjnych przedstawiono natomiast rozkłady $P(H_{\text{hf}})$ dla tych faz (rys.IV.14: a''-e'' oraz rys.IV.15: a''-e''). Rozkłady pól nadsubtelnych dla wyżej wymienionych faz wyznaczone z widm transmisyjnych zostały omówione powyżej w rozdziałach IV.1.3.2 i IV.1.3.3 (rys.IV.4 i IV.5).

Jak widać z rys.IV.14: a i a' widma transmisyjne i emisyjne otrzymane dla wyjściowego stopu amorficznego $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ („as-q”) są identyczne i składają się z poszerzonego sekstetu Zeemana wynikającego z rozkładu pól nadsubtelnych, co jest charakterystyczne dla stopów amorficznych. Średnia wartość \bar{H}_{hf} wynikająca z rozkładu $P(H_{\text{hf}})$ w obu przypadkach wynosi



Rys.IV.14. Widma móssbauerowskie otrzymane w geometrii transmisyjnej (a-f) i rozproszeniowej (CEMS) dla powierzchni błyszczącej (a'-f') dla stopu $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ w funkcji temperatury wygrzewania oraz wyznaczone z widm CEMS rozkłady magnetycznych pól nadsubtelnych $P(H_{hf})$ (a''-e'').

16.4 T. Ponadto preferowane jest ułożenie spinów w płaszczyźnie taśmy, na co wskazuje parametr $D_{23} = 3.2$ i 3.7 odpowiednio dla widma transmisyjnego i emisyjnego.

Wyrzanie tego stopu w temperaturze 430°C przez 1 godzinę powoduje już wyraźne różnice pomiędzy transmisyjnym i emisyjnym widmem mössbauerowskim (rys.IV.14: b i b'). Widmo transmisyjne (rys.IV.14b) jest analogiczne do przypadku stopu wyjściowego (rys.IV.14a) i składa się wyłącznie ze składowej odpowiadającej fazie amorficznej ($\bar{H}_{\text{hf}} = 17.0$ T, $D_{23} = 3.1$). Natomiast w widmie emisyjnym (rys.IV.14b') oprócz tej składowej ($\bar{H}_{\text{hf}} = 16.9$ T, $D_{23} = 4.0$) pojawia się sekstet Zeemana o dyskretnej wartości pola nadsubtelnego $H_{\text{hf}} = 32.9$ T i $IS = 0.00$ mm/s charakterystyczny dla fazy rpc-Fe. Świadczy to o tym, że proces krystalizacji zaczął się na błyszczącej powierzchni taśmy już w temperaturze ok. 430°C . W widmie CEMS otrzymanym dla strony matowej taśmy zaobserwowano jedynie śladowe ilości fazy rpc-Fe. Podobna sytuacja ma miejsce dla temperatury wygrzewania 500°C (rys.IV.14: c i c'). Względny udział sekstetu odpowiadającego fazie rpc-Fe w widmach CEMS wyraźnie rośnie ze wzrostem temperatury wygrzewania dla obu stron taśmy (rys.IV.14: c'-e').

Zmiany zachodzące w ferromagnetycznej fazie amorficznej widoczne na rozkładach $P(H_{\text{hf}})$ wyznaczonych z widm emisyjnych (rys.IV.14: a''-e'') mają podobny charakter jak w przypadku rozkładów otrzymanych z widm transmisyjnych (rys.IV.4: a'-e'). Średnia wartość \bar{H}_{hf} dla fazy amorficznej maleje z wartości 16.4 T dla stopu amorficznego (rys.IV.14a') do wartości 11.4 T dla stopów wygrzanych w 550 i 600°C (rys.IV.14: d'', e''). Parametr D_{23} również maleje i dla temperatury wygrzewania 600°C jest zbliżony do wartości 2.0 . Zatem wygrzewanie prowadzi do zmiany preferencji ułożenia spinów w fazie amorficznej z ułożenia w płaszczyźnie taśmy dla stopów amorficznych do przypadkowego dla stopów nanokrystalicznych. Jest to charakterystyczne zarówno dla powierzchni taśmy jak i jej objętości.

Wyrzanie stopu $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ w temperaturze 550°C , która jest bliska temperaturze T_{x_1} na krzywej DSC (rys.IV.1a), powoduje, że faza rpc-Fe pojawia się również w całej objętości taśmy (rys.IV.14d). Jednak jej względny udział w widmie transmisyjnym jest znacznie mniejszy niż w widmie emisyjnym (rys.IV.14d') i tylko nieznacznie rośnie ze wzrostem temperatury wygrzewania do 600°C (rys.IV.14e).

W widmach CEMS otrzymanych dla stopu $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ wygrzanego w temperaturach 430 , 500 i 550°C oprócz sekstetu charakterystycznego dla fazy rpc-Fe zaobserwowano również składową paramagnetyczną – dublet kwadrupolowy ($QS = 0.80$ mm/s, $IS = 0.34$ mm/s), który jest dobrze widoczny na rys.IV.14: b'-d'. Dublet ten jest obecny tylko w widmach zmierzonych dla obu powierzchni taśmy w przypadku próbek, w których proces krystalizacji w objętości jeszcze się nie zaczął (430 i 500°C) lub jest w bardzo początkowym etapie (550°C). Intensywna krystalizacja zarówno w objętości jak i na powierzchni taśmy, występująca po wygrzaniu stopu

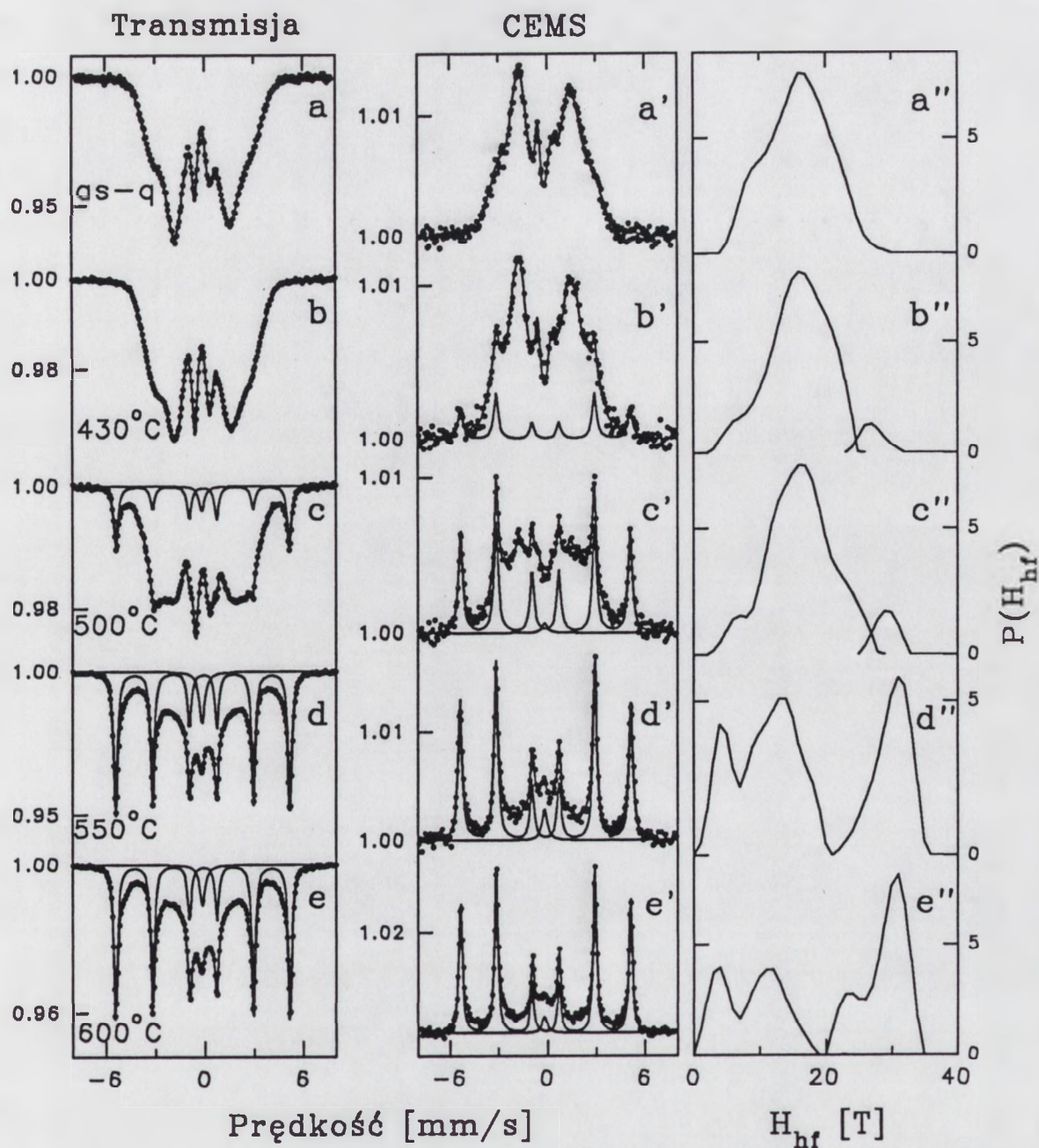
$\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ w 600°C , prowadzi do zaniku fazy, której składową w widmie reprezentuje dublet kwadрупolowy (rys.IV.14e'). Dublet ten przypisano paramagnetycznej fazie amorficznej Fe-B ubogiej w żelazo (zawartość Fe poniżej 40%), której parametry mössbauerowskie takie jak QS i IS [118] są zbliżone do parametrów obserwowanego w widmach CEMS dubletu kwadрупolowego (rys.IV.14: b'-d'). Powyższa faza mogła się pojawić na powierzchniach taśmy w wyniku segregacji części atomów Fe w amorficznej fazie FeZrB, które utworzyły nanokryształy rpc-Fe. Proces ten spowodował lokalny wzrost zawartości boru i utworzenie fazy amorficznej ubogiej w żelazo, która następnie rozpada się przy wyższych temperaturach wygrzewania.

Widmo CEMS otrzymane dla stopu $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ wygrzanego w 600°C oprócz sekstetu charakterystycznego dla fazy rpc-Fe zawiera również dobrze widoczne dwie składowe magnetyczne, których parametry ($H_{\text{hf}1}=23.2\text{ T}$ i $\text{IS}_1=0.12\text{ mm/s}$ oraz $H_{\text{hf}2}=24.2\text{ T}$ i $\text{IS}_2=0.11\text{ mm/s}$) odpowiadają tetragonalnej fazie Fe_2B [119], (rys.IV.14e'). Faza ta nie występuje w widmach transmisyjnych, co dowodzi, że powstaje ona jedynie w warstwie powierzchniowej.

We wszystkich widmach zarówno transmisyjnych jak i emisyjnych otrzymanych dla stopu $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ wygrzanego w temperaturach 500, 550 i 600°C występuje składowa magnetyczna, którą charakteryzuje rozkład pól nadsubtelnych w zakresie wartości od ok. 20 do ok. 35 T (rys.IV.4: d', e' oraz rys.IV.14: c''-e''). Na rozkładach $P(H_{\text{hf}})$ przedstawionych na rys.IV.14: d'' i e'' w tym zakresie pól nadsubtelnych obserwuje się dwa piki. Pierwszy pik o średniej wartości \bar{H}_{hf} ok. 22 T odpowiada prawdopodobnie tworzącej się fazie Fe_2B , którą cechuje jeszcze pewien stopień nieuporządkowania. Drugi pik o $\bar{H}_{\text{hf}}\approx 29\text{ T}$ odpowiada, podobnie jak to opisano w rozdziale IV.1.3.3, obszarom powierzchni rozdziału pomiędzy ziarnami fazy rpc-Fe i amorficzną osnową.

Wygrzewanie w wyższych temperaturach (780°C) powoduje całkowitą krystalizację stopu $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$. W widmach obserwuje się głównie sekstet charakterystyczny dla fazy $\alpha\text{-Fe}$ ($H_{\text{hf}}=32.9\text{ T}$, $\text{IS}=0.00\text{ mm/s}$), ale występuje również sekstet o $H_{\text{hf}}=31.0\text{ T}$ i $\text{IS}=0.04\text{ mm/s}$, który przypisano obszarom międzyziarnowym (rys.IV.14: f i f').

W stopie $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_2$ proces krystalizacji powierzchniowej i objętościowej przebiega w nieco odmienny sposób niż w przypadku $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$. Tak jak poprzednio wyjściowy stop $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_2$ jest całkowicie amorficzny również na powierzchni (rys.IV.15: a i a'). Wygrzanie w 430°C , podobnie jak w przypadku stopu $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$, powoduje początek krystalizacji fazy rpc-Fe z fazy amorficznej na powierzchni taśmy (rys.IV.15b'), podczas gdy w jej objętości nadal nie ma śladów obecności fazy krystalicznej (rys.IV.15b). W wyniku wygrzania stopu $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_2$ w 500°C wystąpiła krystalizacja objętościowa, której produktem jest faza rpc-Fe



Rys.IV.15. Widma mössbauerowskie otrzymane w geometrii transmisyjnej (a-e) i rozproszeniowej (CEMS) dla powierzchni błyszczącej (a'-e') dla stopu $\text{Fe}_{75}\text{Zr}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_2$ w funkcji temperatury wygrzewania oraz wyznaczone z widm CEMS rozkłady magnetycznych pól nadsubtelnych $P(H_{hf})$ (a''-e'').

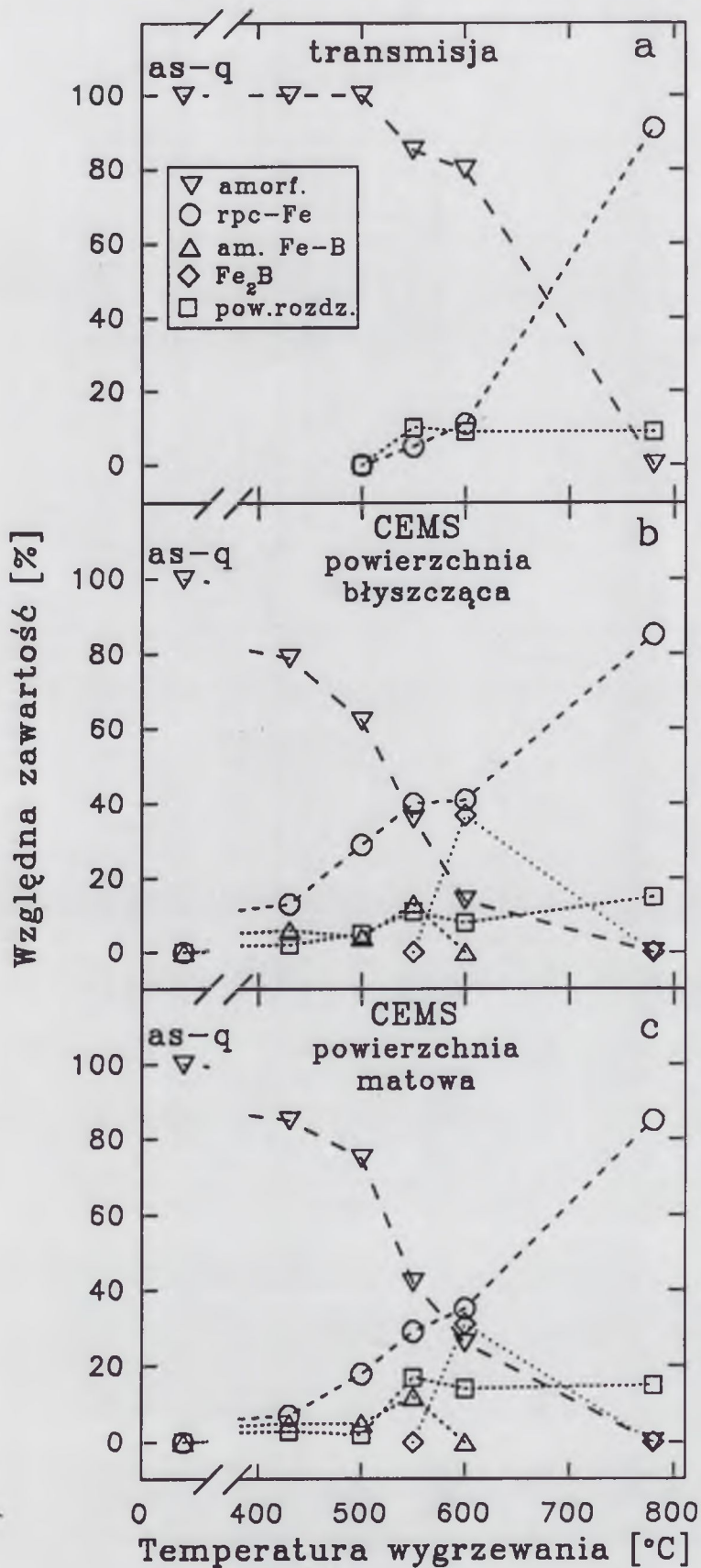
(rys.IV.15c). Jednak krystalizacja powierzchniowa jest znacznie bardziej zaawansowana (rys.IV.15c'). W odróżnieniu od stopu $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ w widmach CEMS otrzymanych dla stopu $Fe_{79}Zr_7B_{12}Cu_2$ nie zaobserwowano dubletu kwadropolowego odpowiadającego amorficznej fazie Fe-B. Natomiast w wyniku wygrzewania tego stopu w zakresie od 500 do 600°C zarówno w widmach transmisyjnych jak i emisyjnych pojawiła się nowa składowa paramagnetyczna – pojedyncza linia o przesunięciu izomerycznym $IS = -0.06$ mm/s, którą przypisano fazie γ -Fe (rys.IV.15: c-e, c'-e'), a której nie zaobserwowano w widmach dla stopu FeZrB. Z drugiej strony faza Fe_2B dobrze widoczna na powierzchni taśmy stopu $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ wygrzanego w 600°C (rys.IV.14e') w przypadku stopu $Fe_{79}Zr_7B_{12}Cu_2$ nie pojawia się dla żadnej temperatury wygrzewania.

Z rozkładów $P(H_{hf})$ wyznaczonych z widm CEMS obserwuje się wyraźny spadek średniej wartości pola nadsubtelnego fazy amorficznej z 16.3 T dla wyjściowego stopu $Fe_{79}Zr_7B_{12}Cu_2$ do 8.7 T po wygrzaniu tego stopu w 600°C. Podobnie jak w przypadku stopu $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ preferencja ułożenia spinów zmienia się z dominującego ułożenia w płaszczyźnie taśmy ($D_{23} = 3.8$) dla stopu wyjściowego na przypadkowe ($D_{23} = 2.0$) dla stopu wygrzanego w 600°C.

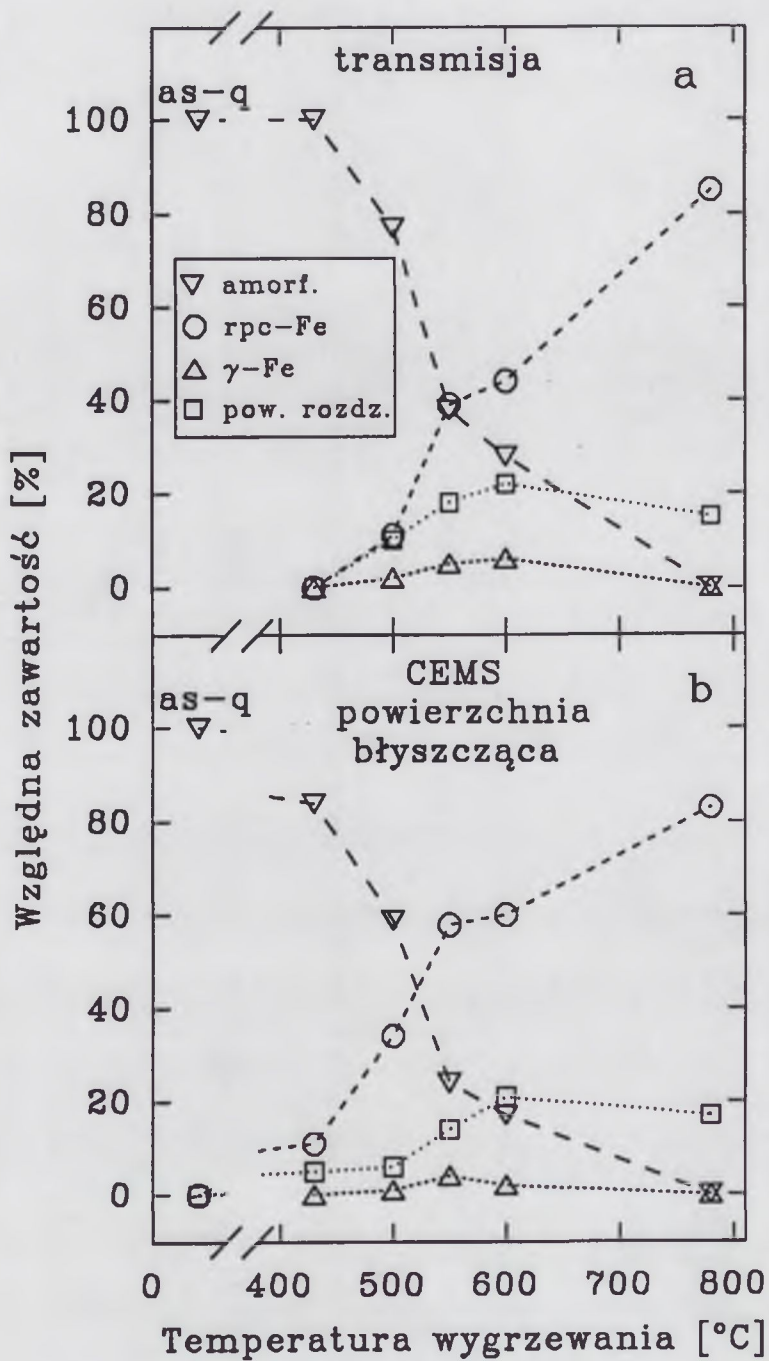
Udział składowej odpowiadającej powierzchniom rozdziału pomiędzy ziarnami rpc-Fe i amorficzną osnową jest znacznie większy dla stopu z dodatkiem Cu w porównaniu ze stopem nie zawierającym miedzi. Widać to wyraźnie na rozkładach $P(H_{hf})$ przedstawionych na rys.IV.15: b''-e'' dla temperatury wygrzewania od 430 do 600°C.

Powyższe wyniki podsumowano na rysunkach IV.16 (dla $Fe_{81}Zr_7B_{12}$) i IV.17 (dla $Fe_{79}Zr_7B_{12}Cu_2$) przedstawiających względne zawartości poszczególnych faz zawierających atomy Fe, które wyznaczono w oparciu o widma transmisyjne (rys.IV: 16a i 17a) oraz widma CEMS dla powierzchni błyszczącej (rys.IV: 16b i 17b) i dla matowej (rys.IV.16c). Porównując wyniki z pomiarów transmisyjnych i emisyjnych można stwierdzić, że zawartość fazy amorficznej pozostałej po procesie częściowej krystalizacji jest zdecydowanie większa w objętości taśmy niż na jej powierzchniach. Ponadto zaobserwowano utworzenie innych faz na powierzchniach taśmy niż w jej objętości. W przypadku stopu $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ na obu powierzchniach (błyszczącej i matowej) pojawiają się takie same fazy dla tych samych temperatur wygrzewania. Jednakże zawartości faz krystalicznych są wyraźnie większe na powierzchni błyszczącej (rys.IV.16b) w porównaniu z powierzchnią matową (rys.IV.16c).

Względna zawartość fazy rpc-Fe jest znacznie większa w stopie $Fe_{79}Zr_7B_{12}Cu_2$ niż w stopie bez miedzi, co widać zarówno na widmach transmisyjnych jak i emisyjnych. Takie zachowanie obserwuje się również dla powierzchni rozdziału pomiędzy ziarnami rpc-Fe i amorficzną osnową. Jej względna zawartość rośnie ze wzrostem temperatury wygrzewania, przy czym w 600°C osiąga wartości 9% dla $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ i 23% dla $Fe_{79}Zr_7B_{12}Cu_2$. Udział



Rys.IV.16. Względne zawartości faz występujących w stopie Fe₈₁Zr₇B₁₂ w funkcji temperatury wygrzewania wyznaczone z widm transmisyjnych (a), z widm CEMS dla powierzchni błyszczącej (b) oraz dla powierzchni matowej taśmy (c).



Rys.IV.17. Względne zawartości faz występujących w stopie $Fe_{79}Zr_7B_{12}Cu_2$ w funkcji temperatury wygrzewania wyznaczone z widm transmisyjnych (a) oraz z widm CEMS dla powierzchni błyszczącej taśmy (b).

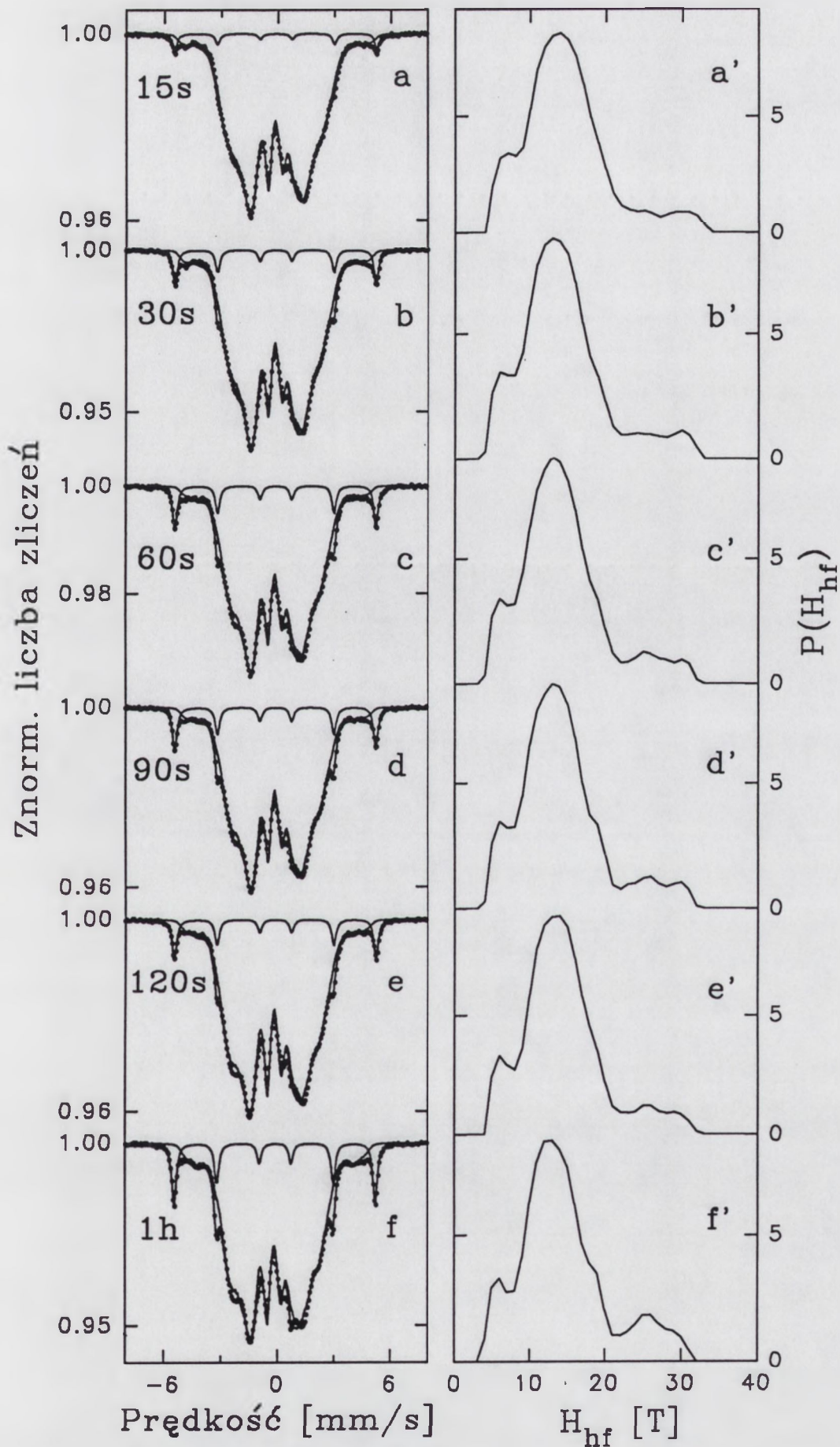
powierzchni rozdziału jest ściśle związany ze stopniem krystalizacji i rośnie ze wzrostem liczby nanokrystalicznych ziaren osadzonych w amorficznej osnowie.

Fakt, że proces krystalizacji zaczyna się na powierzchni taśmy w temperaturze wyraźnie niższej niż w całej jej objętości oraz poniżej temperatury T_{x1} wyznaczonej z pomiarów DSC, przypisuje się utlenianiu powierzchni [120,121] lub ucieczce z powierzchni taśmy jednego z elementów stopowych (głównie metaloidu) podczas procesu jej odlewania [121-124]. Ponieważ widma CEMS nie wykazują obecności żadnych tlenków żelaza zatem przypuszcza się, że to cyrkon łączy się z tlenem. Takie selektywne utlenianie jednego składnika wywiera prawdopodobnie największy wpływ na tworzenie kryształów powierzchniowych. Rozpatrując drugi przypadek, to spadek zawartości boru w amorficznych stopach FeZrB prowadzi do obniżenia temperatury krystalizacji, co wykazały pomiary DSC (rys.IV.1). Z powodu lokalnych fluktuacji składu chemicznego faza rpc-Fe pojawia się na powierzchni taśmy w temperaturze niższej od temperatury krystalizacji odnoszącej się do objętości stopu. Intensywniejsza krystalizacja na powierzchni błyszczącej w porównaniu z powierzchnią matową (od strony bębna) jest prawdopodobnie spowodowana większą chropowatością powierzchni swobodnej, co przyczynia się do obniżenia bariery energetycznej procesu zarodkowania faz krystalicznych [121].

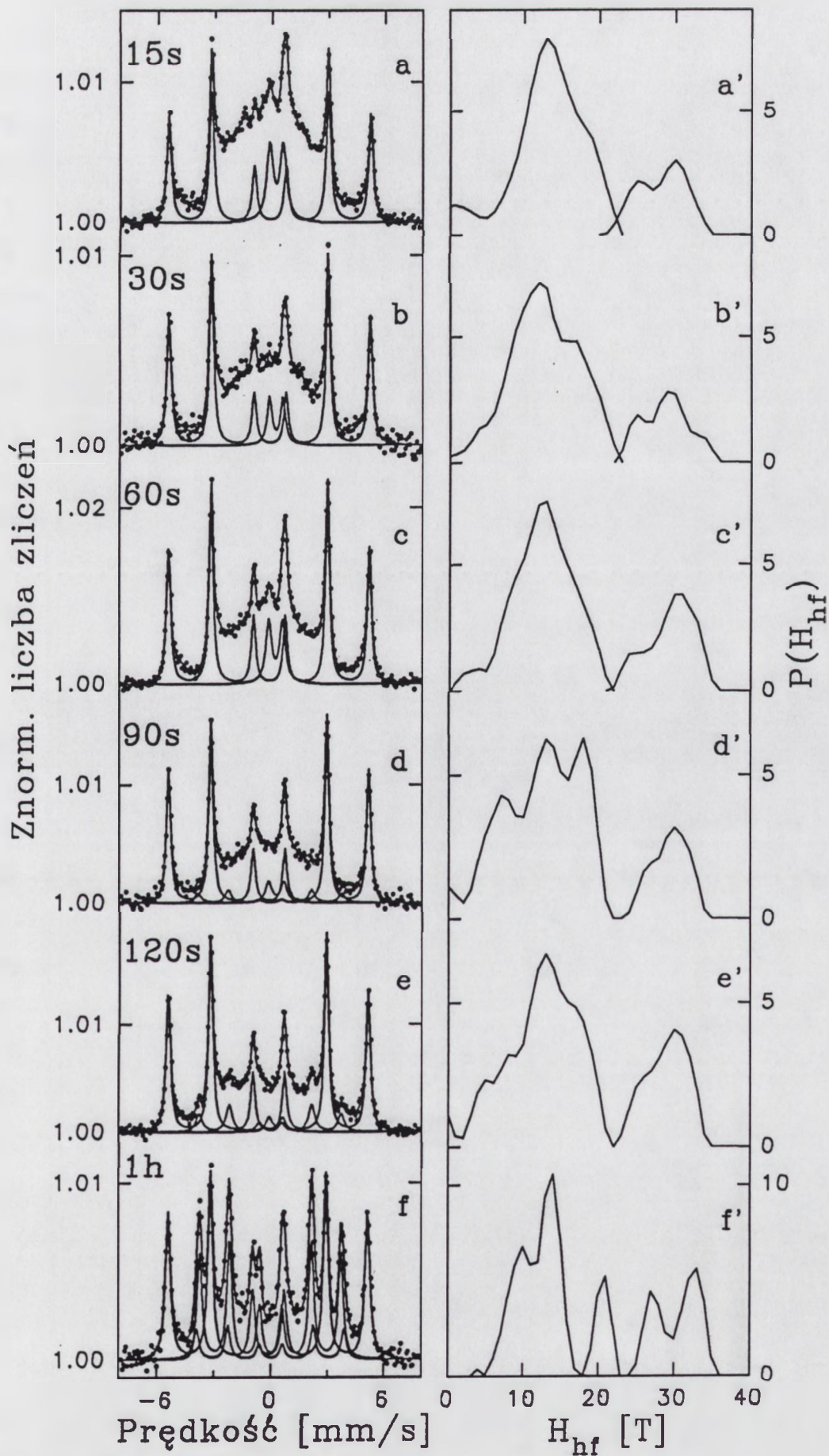
IV.1.5.2. Krystalizacja powierzchniowa stopu $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ w funkcji czasu wygrzewania

Oprócz pomiarów przeprowadzonych w funkcji temperatury wygrzewania, omówionych w rozdziale IV.1.5.1, dla stopu $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ wykonano analogiczne pomiary w funkcji czasu wygrzewania w zakresie od 15 do 120 s w temperaturze 600°C. Wyniki przedstawiono na rys.IV.18 (pomiary transmisyjne zebrane z całej objętości próbki) oraz rys.IV.19 (pomiary metodą CEMS uzyskane z błyszczącej powierzchni taśmy). Dla porównania pokazano również omówione wyżej wyniki otrzymane dla jednogodzinnego wygrzewania w temperaturze 600°C.

Transmisyjne widma mössbauerowskie (rys.IV.18: a-f) wykazują tworzenie fazy rpc-Fe już po 15 sekundach wygrzewania w temperaturze 600°C (rys.IV.18a). W widmie tym pojawiają się bowiem ostre linie sekstetu Zeemana o parametrach nadsubtelnych charakterystycznych dla rpc-Fe ($H_{hf}=32.9$ T, $IS=0.00$ mm/s). Względny udział tego sekstetu w widmie rośnie powoli i dla jednogodzinnego wygrzewania (rys.IV.18f) jest tylko niewiele większy niż w przypadku wygrzewań w zakresie od 60 do 120 s (rys.IV.18c-e). Rozkłady pól nadsubtelnych $P(H_{hf})$ składają się z głównego piksu o średniej wartości $\bar{H}_{hf}=14.0$ T odpowiadającego pozostałej fazie amorficznej oraz znacznie mniejszego piksu o \bar{H}_{hf} ok. 29 T,



Rys.IV.18. Widma mössbauerowskie otrzymane w geometrii transmisyjnej (a-f) dla stopu $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ w funkcji czasu wygrzewania w temperaturze 600°C oraz wyznaczone z tych widm rozkłady magnetycznych pól nadsubtelnych $P(H_{\text{hf}})$ (a'-f').



Rys.IV.19. Widma mössbauerowskie otrzymane metodą CEMS (a-f) dla błyszczącej powierzchni taśmy Fe₈₁Zr₇B₁₂ w funkcji czasu wygrzewania w temperaturze 600°C oraz wyznaczone z tych widm rozkłady magnetycznych pól nadsubtelnych P(H_{hf}) (a'-f').

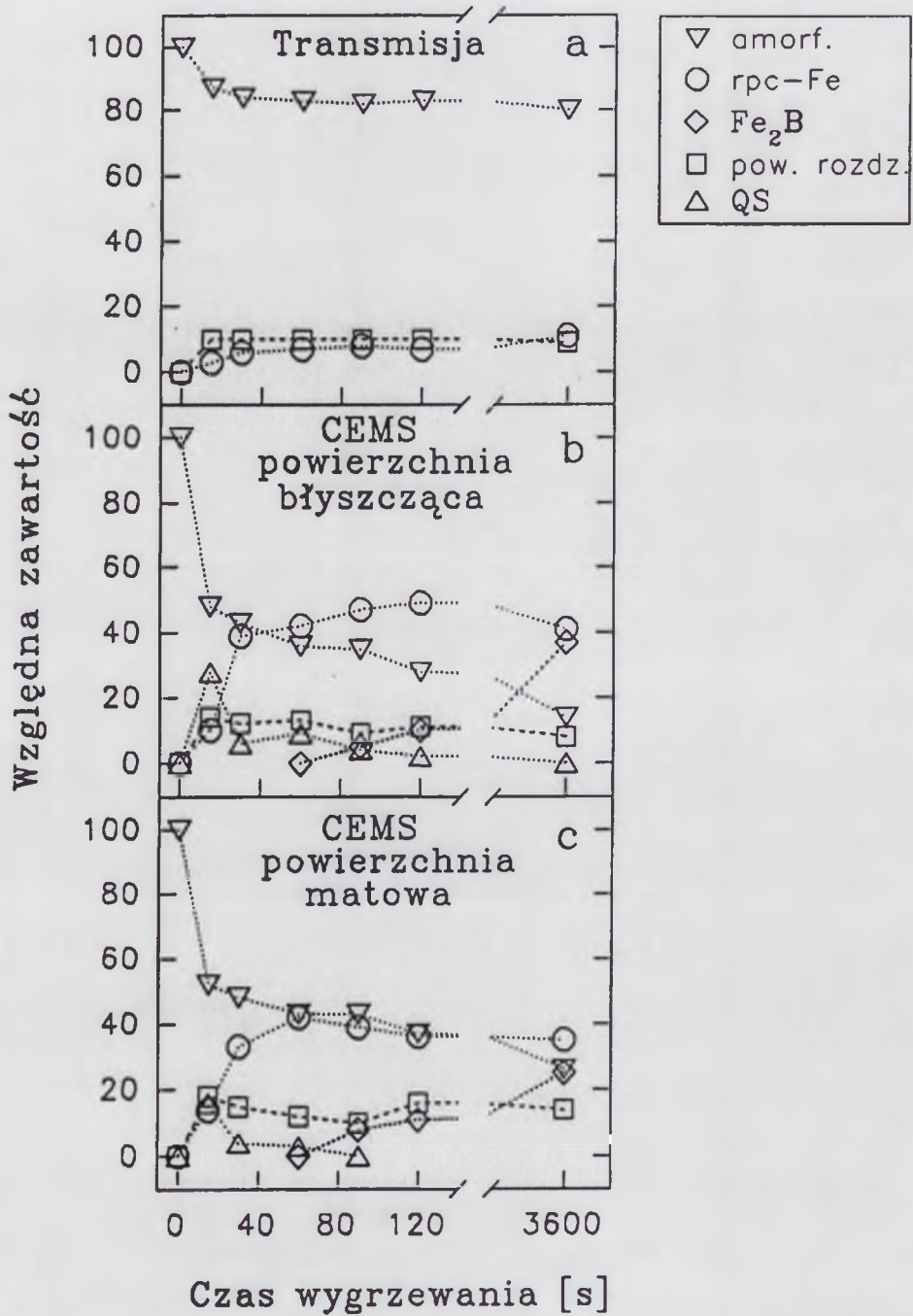
który przypisano obszarom powierzchni rozdziału pomiędzy ziarnami rpc-Fe i amorficzną osnową (rys.IV.18: a'-f'). Parametr D_{23} wyznaczony dla fazy amorficznej wynosi 2.5, co sugeruje prawie przypadkowe ułożenie spinów w obu fazach, podobnie jak to miało miejsce w przypadku jednogodzinnych wygrzewań.

Kinetyka procesu krystalizacji jest dobrze widoczna na widmach otrzymanych metodą CEMS (rys.IV.19: a-f). Widma te dla wszystkich czasów wygrzewania wykazują znacznie silniejszą krystalizację występującą na powierzchni w porównaniu z krystalizacją objętościową (rys.IV.18: a-f). Względny udział sekstetu charakterystycznego dla fazy rpc-Fe rośnie gwałtownie ze wzrostem czasu wygrzewania, co jest wyraźnie widoczne już dla bardzo krótkich czasów (15 i 30 s, rys.IV.19: a i b). W odróżnieniu do krystalizacji objętościowej na powierzchni próbek zaobserwowano utworzenie nowych faz (oprócz rpc-Fe). Na widmach CEMS dla czasów wygrzewania od 15 do 90 s (rys.IV.19: a-d) pojawiła się paramagnetyczna składowa – dublet kwadрупolowy ($QS=0.80$ mm/s i $IS=0.34$ mm/s). Dublet ten zaobserwowano wcześniej dla jednogodzinnych wygrzewań w zakresie temperatur od 430 do 550°C (rys.IV.14: b'-d'). Przypisano go amorficznej fazie Fe-B ubogiej w atomy żelaza [118].

Na podstawie widm CEMS wyznaczono dwa niezależne rozkłady $P(H_{hf})$ dla pozostałej po procesie częściowej krystalizacji fazy amorficznej i dla powierzchni rozdziału pomiędzy ziarnami rpc-Fe i amorficzną osnową. Wyniki przedstawiono na rys.IV.19: a'-f'. Zmiany zachodzące w strukturze amorficznej wskutek wygrzewania można zaobserwować porównując kształt pierwszego pików w rozkładach $P(H_{hf})$. Pik ten rozszczepia się na kilka pików ze wzrostem czasu wygrzewania, co świadczy o silnych fluktuacjach składu chemicznego występujących w fazie amorficznej w wyniku postępującego procesu krystalizacji. Jego średnia wartość \bar{H}_{hf} nieco maleje z 13.1 T dla 15 s do 11.5 T dla 1 h. Parametr D_{23} przyjmuje wartości od 2.0 do 2.8. Natomiast natężenie drugiego pików widocznego na rozkładach $P(H_{hf})$ rośnie ze wzrostem czasu wygrzewania, podobnie jak jego średnia wartość \bar{H}_{hf} , która wynosi 28.2 T dla wygrzewania przez 15 s a dla 120 s już 29.5 T. Parametr $D_{23} \approx 2.5$ sugeruje prawie przypadkowe ułożenie spinów.

Jednogodzinne wygrzewanie powoduje utworzenie na powierzchni taśmy tetragonalnej fazy Fe_2B (rys.IV.19f), której nie zaobserwowano po krótkich wygrzewaniach oraz wyraźne zmniejszenie zawartości fazy amorficznej.

Względne zawartości faz występujących w badanym stopie $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ wyznaczone z widm mössbauerowskich zebrano na rys.IV.20. Jak widać z rys.IV.20a faza amorficzna silnie dominuje w objętości stopu a jej zawartość nasyca się na poziomie ok. 80% już dla 60-sekundowego wygrzewania w temperaturze 600°C. Względny udział fazy rpc-Fe nasyca się natomiast na poziomie ok. 8%. W przypadku krystalizacji powierzchniowej występującej na



Rys.IV.20. Względne zawartości faz występujących w stopie $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ w funkcji czasu wygrzewania wyznaczone z widm transmisyjnych (a) oraz z widm CEMS dla powierzchni błyszczącej (b) i dla powierzchni matowej taśmy (c).

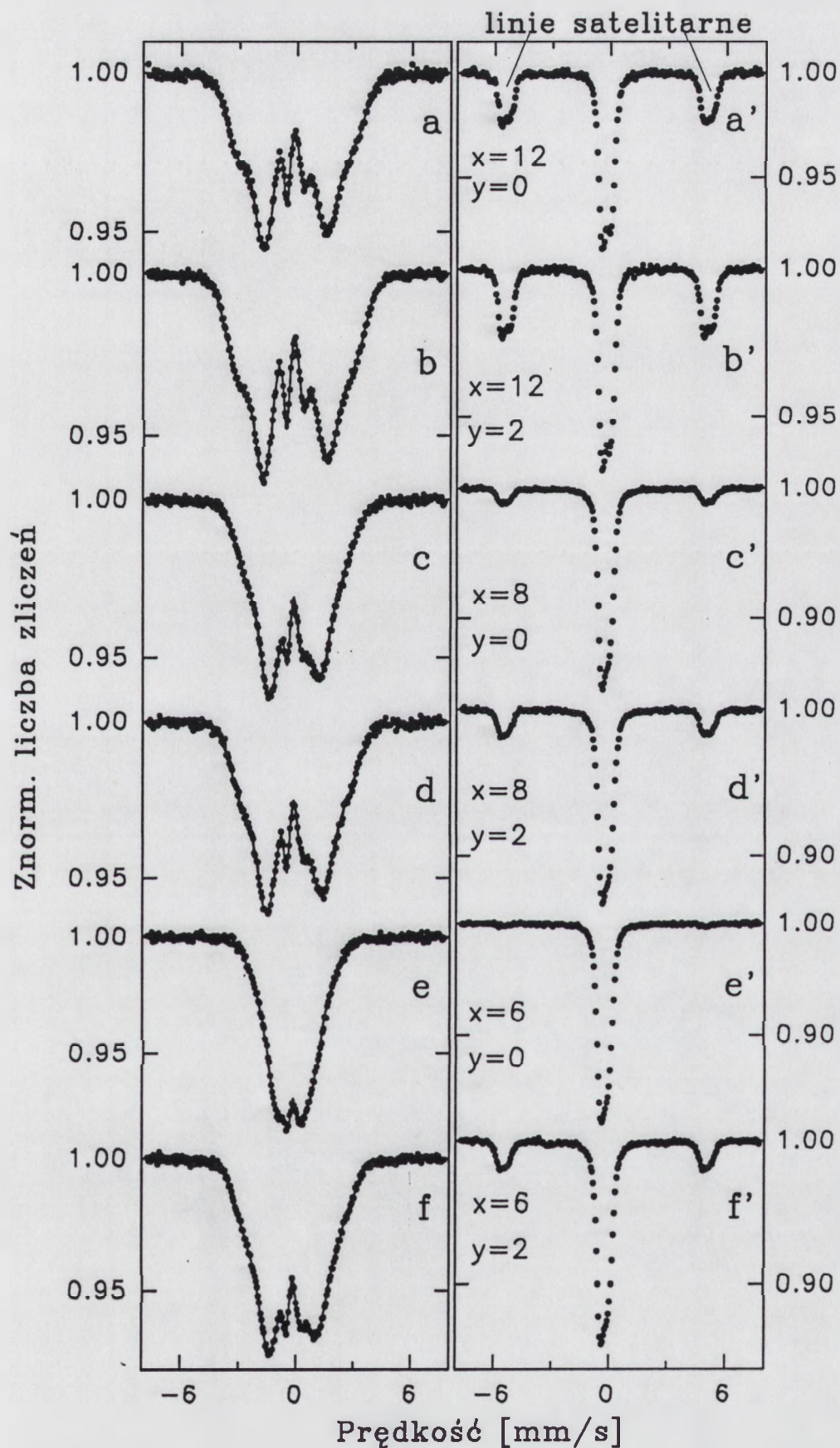
błyszczącej powierzchni taśmy względna zawartość fazy rpc-Fe wyraźnie rośnie ze wzrostem czasu wygrzewania i dla 120-sekundowego wygrzewania wynosi już 50% (rys.IV.20b). W przypadku powierzchni matowej proces krystalizacji jest nieco mniej zaawansowany i zawartości tej fazy są nieco mniejsze w porównaniu z powierzchnią błyszczącą (rys.IV.20c). Względny udział dubletu kwadrupolowego, który przypisano ubogiej w Fe amorficznej fazie Fe-B maleje, gdy czas wygrzewania rośnie. Największe wartości osiąga po 15 s wygrzewania: 28% dla powierzchni błyszczącej (rys.IV.20b) i 16% dla powierzchni matowej (rys.IV.20c). W przypadku powierzchni rozdziału jej względna zawartość jest prawie stała. Zawartość atomów Fe w tej fazie nasycza się na poziomie ok. 15% już dla 15-sekundowego wygrzewania (rys.IV.20: b, c). Natomiast względna zawartość fazy amorficznej maleje stopniowo ze wzrostem czasu wygrzewania w wyniku postępującego procesu krystalizacji (rys.IV.20: b, c). Najmniejsze wartości przyjmuje dla jednogodzinnego wygrzewania tzn. 14% w przypadku powierzchni błyszczącej i 26% na powierzchni matowej. Zatem, krystalizacja na powierzchni matowej jest mniej efektywna w porównaniu z powierzchnią błyszczącą, ale w obu przypadkach utworzyły się jednakowe fazy dla tych samych czasów wygrzewania.

IV.2. Charakterystyka struktury i własności magnetycznych stopów $\text{FeZrB}(\text{Cu})$ oparta na pomiarach mössbauerowskich w polu magnetycznym wysokiej częstości

IV.2.1. Własności magnetyczne amorficznych stopów $\text{FeZrB}(\text{Cu})$

Przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego wysokiej częstości (w.cz.) do ferromagnetycznych stopów $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$ w stanie amorficznym „as-quenched” spowodowało wystąpienie dwóch efektów: „rf collapse” oraz „rf sidebands” (omówionych szczegółowo w rozdziale II.5) obserwowanych wyraźnie w transmisyjnych widmach mössbauerowskich zmierzonych w polu w.cz. (rys.IV.21: a'-f'). Dla porównania pokazano również widma otrzymane bez zastosowania pola w.cz. (rys.IV.21: a-f). Natężenie przyłożonego pola o częstości 60.9 MHz wynosiło ok. 20 Oe.

Jak widać z rys.IV.21: a'-f' w widmach wszystkich stopów ferromagnetycznych w temperaturze pokojowej obserwuje się wystąpienie całkowitego zjawiska „rf collapse”, w wyniku którego widoczna na rys.IV.21: a-f magnetyczna struktura nadsubtelna została zwięziona do dubletu kwadrupolowego. Natężenie przyłożonego pola w.cz. było wystarczająco duże, aby pokonać lokalne pole anizotropii magnetycznej w stopach amorficznych umożliwiając proces szybkiego odwracania namagnesowania, w wyniku którego magnetyczne pole nadsubtelne w punktach jąder mössbauerowskich zostało uśrednione do zera. Obserwowany efekt świadczy o tym, że amorficzne stopy $\text{FeZrB}(\text{Cu})$ są bardzo miękkimi magnetykami.



Rys.IV.21. Widma móssbauerowskie otrzymane bez pola w.cz. (a-f) i z zastosowaniem pola w.cz. o natężeniu ok. 20 Oe (a'-f') dla stopów $Fe_{93-x-y}Zr_7B_xCu_y$ ($x = 12, 8, 6; y = 0, 2$) w stanie wyjściowym „as-quenched”.

Oprócz zjawiska „rf collapse” w widmach mössbauerowskich otrzymanych podczas ekspozycji próbek w polu magnetycznym w.cz. obserwuje się wyraźne linie satelitarne (rys.IV.21: a'-d' oraz f'). Dla stopu $Fe_{87}Zr_7B_6$ (rys.IV.21e') widać jedynie ślady tych linii, co wynika z małej magnetostrykcji związanej z niską temperaturą Curie tego stopu. Obecność linii satelitarnych świadczy o tym, że badane stopy amorficzne mają niezerową magnetostrykcję. Z literatury wiadomo, że wartość magnetostrykcji dla amorficznych stopów $FeZrB(Cu)$ wynosi od kilku do kilkunastu razy 10^{-6} i jest dodatnia [39,41,42]. Z drugiej strony występowanie w widmach linii satelitarnych jest dowodem na to, że badane stopy amorficzne pozostawały w stanie ferromagnetycznym podczas pomiarów w polu w.cz., zgodnie z modelem przedstawionym w rozdziale II.5.2.

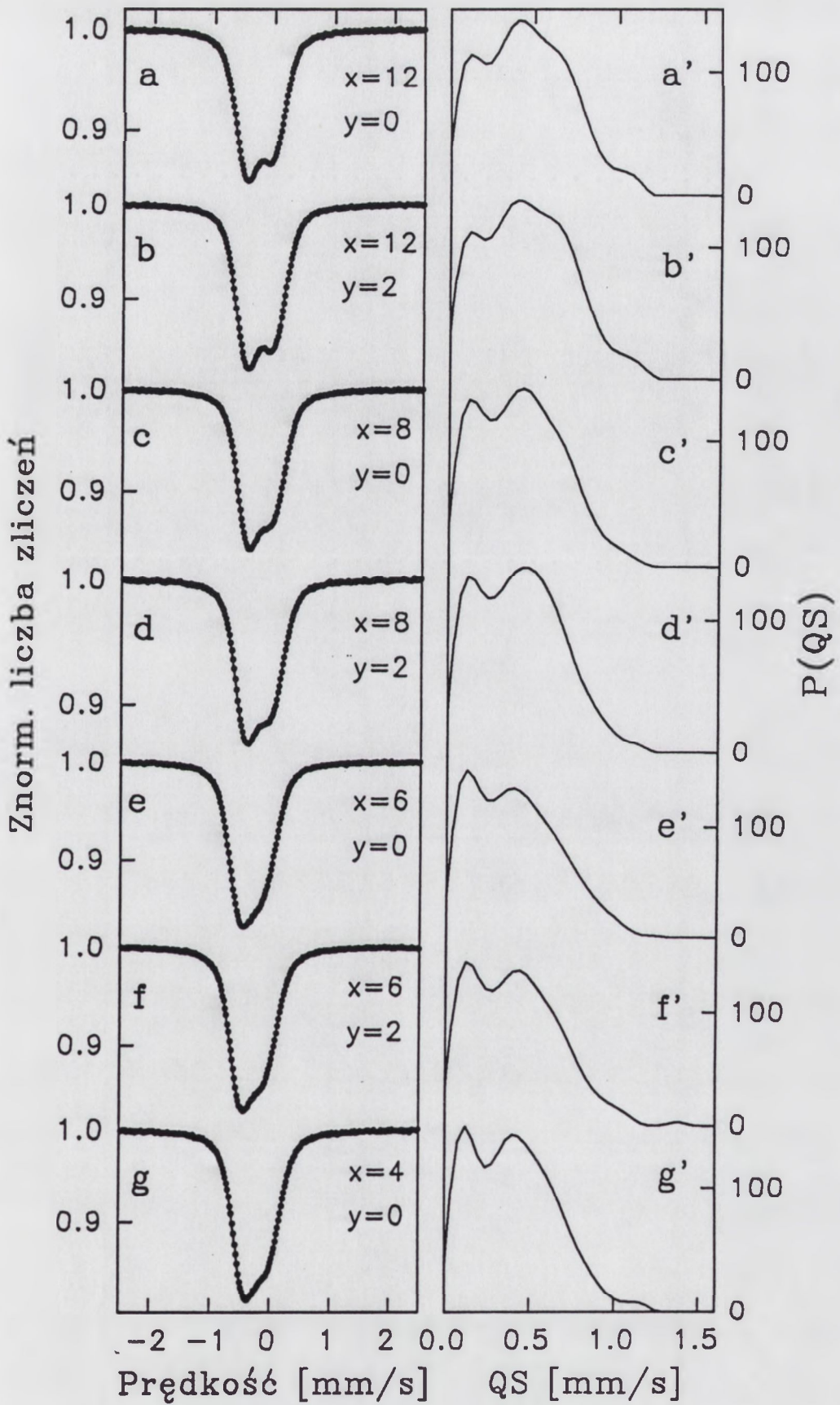
W przypadku stopu $Fe_{89}Zr_7B_4$, który charakteryzuje się najniższą temperaturą Curie w całym zestawie badanych stopów i jest paramagnetyczny w temperaturze pokojowej, zjawiska „rf collapse” i „rf sidebands” nie występują - przyłożenie zewnętrznego pola w.cz. do takiej próbki nie powoduje żadnych zmian w odpowiadającym jej widmie mössbauerowskim, które już w nieobecności pola w.cz. w temperaturze pokojowej składa się z dubletu kwadrupolowego (rys.IV.10a).

IV.2.2. Lokalne uporządkowanie atomowe w amorficznych stopach $FeZrB(Cu)$

W rozdziale II.4 stwierdzono, że lokalne uporządkowanie atomowe można obserwować poprzez magnetyczne oddziaływanie nadsubtelne. Jest to jednak metoda pośrednia, ponieważ rozszczepienie magnetyczne nie jest bezpośrednio związane z uporządkowaniem struktury. Ponadto w przypadku badanych w niniejszej pracy amorficznych stopów $FeZrB(Cu)$ widma mössbauerowskie zmierzone w temperaturze pokojowej (rys.IV.21: a-f) wykazują silną zależność pola nadsubtelnego H_{hf} od temperatury Curie, która z kolei zależy od składu chemicznego stopu. Zatem uzyskanie z tych widm informacji dotyczących lokalnej struktury wynikających z wpływu dodatków stopowych (B i Cu) do stopu amorficznego jest praktycznie niemożliwe. Dlatego do badania lokalnego uporządkowania atomowego w amorficznych stopach $Fe_{93-x-y}Zr_7B_xCu_y$ wykorzystano zjawisko „rf collapse”, które wyeliminowało znacznie silniejsze magnetyczne oddziaływanie nadsubtelne umożliwiając obserwację jedynie oddziaływania kwadrupolowego. Oddziaływanie to jest całkowicie zdeterminowane przez lokalne otoczenie atomów mössbauerowskich tzn. atomów Fe. Wykorzystując parametr QS (rozszczepienie kwadrupolowe) można uzyskać w sposób bezpośredni informacje o jednorodności struktury stopu amorficznego, którą charakteryzuje uporządkowanie bliskiego zasięgu oraz o zmianach tego uporządkowania w zależności od składu chemicznego stopu.

Dla badanych stopów FeZrB(Cu) zaobserwowano całkowite zjawisko „rf collapse” (rys.IV.21: a'-f') tzn. zwięźenie rozszczepienia magnetycznego do dubletu kwadrupolowego. W celu dokładniejszego wyznaczenia rozkładu rozszczepień kwadrupolowych P(QS) pomiary przeprowadzono w polu magnetycznym w.cz. stosując mały zakres prędkości źródła (-2.5÷2.5 mm/s), który nie pozwalał wprowadzić na obserwowanie linii satelitarnych występujących poza tym zakresem prędkości, ale umożliwił badanie interesującego nas centralnego dubletu kwadrupolowego z dużą dokładnością. Taki pomiar wykonano również dla paramagnetycznego w temperaturze pokojowej stopu $Fe_{89}Zr_7B_4$, którego widmo mössbauerowskie składa się z dubletu kwadrupolowego (rys.IV.10a). Wyniki przedstawione są na rys.IV.22 dla wszystkich badanych amorficznych stopów $Fe_{93-x}Zr_7B_xCu_y$ ($x = 6, 8, 12$ i $y = 0$ lub 2 , oraz $x = 4$ i $y = 0$) w stanie wyjściowym „as-quenched”. Widma mössbauerowskie (rys.IV.22: a-g) otrzymane dla tych stopów w polu w.cz. opracowano metodą Hesse-Rübartscha [99,100], wyznaczając pojedyncze rozkłady rozszczepień kwadrupolowych P(QS) (rys.IV.22: a'-g') i na ich podstawie wartości średnie \overline{QS} i szerokości rozkładu $\Delta P(QS)$ mierzone jako połowa szerokości rozkładu w połowie jego maksimum. Wartości \overline{QS} i $\Delta P(QS)$ zebrano w Tabeli IV. Ponieważ zawartość Zr w badanych stopach jest stała (7% at.), to obserwując zmiany wartości rozszczepień kwadrupolowych można określić wpływ B i Cu na lokalne uporządkowanie atomowe w tych stopach. Otrzymane dublety kwadrupolowe (rys.IV.22: a-g) są asymetryczne tzn. intensywności widocznych linii dubletu nie są równe. Jest to typowe dla stopów amorficznych [75-79,125,126]. Jak wspomniano w rozdziale III.2.3.5 przy wyznaczaniu rozkładów P(QS) założono liniową korelację pomiędzy QS i przesunięciem izomerycznym IS (wzór III.1), co pozwoliło na uzyskanie dobrego dopasowania widm mössbauerowskich i uwzględnienia tej asymetrii.

Zmiana składu chemicznego stopów FeZrB(Cu) powoduje widoczną zmianę kształtu widm mössbauerowskich (rys.IV.22: a-g). Obserwowany dublet kwadrupolowy staje się coraz słabiej rozdzielony, gdy maleje zawartość boru w stopie. Ta zmiana kształtu widma jest odzwierciedlona na rozkładach P(QS), które składają się z dwóch wyraźnych pików: pierwszy występujący w zakresie małych wartości QS o średniej wartości \overline{QS} ok. 0.10 mm/s i drugi znacznie szerszy o wartości \overline{QS} ok. 0.60 mm/s (rys.IV.22: a'-g'). Względny udział obu pików w rozkładach P(QS) zmienia się wraz z zawartością boru w stopach FeZrB(Cu). Natężenie pierwszego pików wyraźnie rośnie kosztem drugiego szerszego pików, gdy zawartość boru maleje. Nie zaobserwowano natomiast wpływu miedzi na kształt rozkładu P(QS) przy danej zawartości boru (rys.IV.22: a' i b', c' i d' oraz e' i f').



Rys.IV.22. Widma móssbauerowskie (a-g) otrzymane w polu w.c.z. o natężeniu ok. 20 Oe dla stopów $Fe_{93-x-y}Zr_7B_xCu_y$ ($x = 12, 8, 6, 4; y = 0, 2$) w stanie wyjściowym „as-quenched” oraz wyznaczone z tych widm rozkłady rozszczepień kwadrupolowych $P(QS)$, (a'-g').

Tabela IV. Średnie wartości rozszczępienia kwadrupolowego \overline{QS} dla fazy amorficznej w stopach $Fe_{93-x-y}Zr_7B_xCu_y$ w stanie wyjściowym wyznaczone z rozkładów $P(QS)$ oraz szerokości tych rozkładów $\Delta P(QS)$:

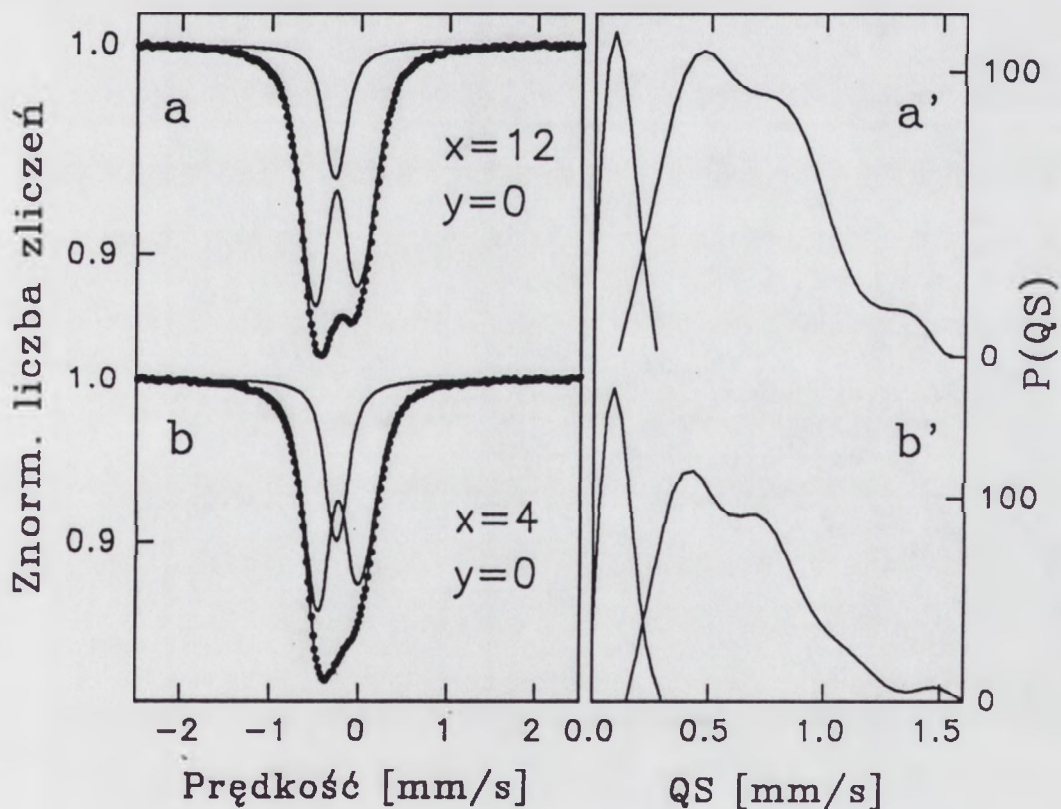
zaw. B x [%]	zaw. Cu y [%]	\overline{QS} [mm/s] ± 0.01 mm/s	$\Delta P(QS)$ [mm/s] ± 0.02 mm/s
12	0	0.45	0.26
12	2	0.46	0.26
8	0	0.43	0.25
8	2	0.43	0.25
6	0	0.41	0.26
6	2	0.42	0.26
4	0	0.41	0.25

Obserwowany na rys.IV.22: a'-g' kształt rozkładu $P(QS)$ sugeruje, że w badanych stopach faza amorficzna jest niejednorodna i charakteryzuje się dwoma różnymi uporządkowaniami bliskiego zasięgu. W jednym lokalne ułożenie atomów Fe jest bardziej symetryczne (mniejsze wartości QS), natomiast drugie charakteryzuje zniekształcona mniej symetryczna lokalna struktura (większe wartości QS). Względna zawartość atomów Fe należących do bardziej symetrycznego uporządkowania bliskiego zasięgu fazy amorficznej rośnie wraz ze wzrostem zawartości żelaza w stopach FeZrB(Cu) kosztem zawartości boru. Podstawianie atomów B w tych stopach za atomy Fe powoduje zatem zniekształcenia w lokalnym uporządkowaniu atomowym, co jest prawdopodobnie związane z silnym odpychającym oddziaływaniem pomiędzy atomami metaloidu (boru).

Porównując wartości \overline{QS} zebrane w Tabeli IV można określić wpływ B i Cu na lokalne uporządkowanie atomowe w amorficznych stopach FeZrB(Cu). O ile wpływ miedzi jest niezauważalny, to wpływ boru widać wyraźnie. Wraz ze zmniejszaniem zawartości B w stopie (tzn. gdy x maleje) obserwuje się obniżenie wartości \overline{QS} (Tabela IV) wynikające z coraz większego względnego udziału piku występującego w zakresie małych wartości rozszczępień kwadrupolowych w rozkładach $P(QS)$ (rys.IV.22: a', c', e' i g'). Wartość szerokości rozkładu $\Delta P(QS)$ praktycznie się nie zmienia ze zmianą składu stopów.

W celu dokładnego wyznaczenia wartości \overline{QS} dla każdego piku z osobna zastosowano metodę dwóch rozkładów $P(QS)$. Dopasowania widm mössbauerowskich wraz z

wyznaczonymi na ich podstawie rozkładami $P(QS)$ przedstawiono dla stopu o największej zawartości boru ($x=12$ i $y=0$, rys.IV.23: a, a') oraz najmniejszej ($x=4$ i $y=0$, rys.IV.23: b, b'). Widma mössbauerowskie pokazują, że zmniejszanie zawartości boru w stopach FeZrB(Cu) powoduje wzrost z 19 do 26% względnego udziału składowej charakteryzującej się mniejszymi wartościami QS ($\overline{QS}_1=0.11$ mm/s) kosztem składowej wyraźnie rozszczerzonej ($\overline{QS}_2=0.65$ mm/s) – rys.IV.23: a, b. Tendencję tę widać również w rozkładach $P(QS)$, w których natężenie piku odpowiadającego składowej słabiej rozszczerzonej rośnie, gdy x maleje (rys.IV.23: a', b'). W przypadku obu stopów średnie wartości rozszczerzeń kwadrupolowych dla poszczególnych składowych są jednakowe. Zmieniają się jedynie ich względne zawartości. Szerokości poszczególnych rozkładów również pozostają bez zmian w funkcji zawartości boru i wynoszą odpowiednio $\Delta P(QS)_1=0.06$ mm/s oraz $\Delta P(QS)_2=0.28$ mm/s.



Rys.IV.23. Widma mössbauerowskie otrzymane w polu w.cz. o natężeniu ok. 20 Oe dla wyjściowych stopów amorficznych $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ (a) i $Fe_{89}Zr_7B_4$ (b) oraz wyznaczone z tych widm dwa niezależne rozkłady rozszczerzeń kwadrupolowych $P(QS)$, (a', b').

Wyraźnie różne wartości rozszczepień kwadrupolowych obserwowane dla amorficznych stopów FeZrB(Cu) sugerują występowanie silnych fluktuacji składu chemicznego w fazie amorficznej. Mniejsze wartości QS przypisano obszarom FeZrB bogatym w atomy Fe. Obniżenie lokalnej zawartości żelaza prowadzi do wzrostu wartości QS. Tendencję taką zaobserwowano wcześniej dla innych stopów amorficznych na bazie Fe [76,125,126]. W stopach FeZrB(Cu) wartość rozszczepienia kwadrupolowego jest zależna od wzajemnej koncentracji atomów Fe i B.

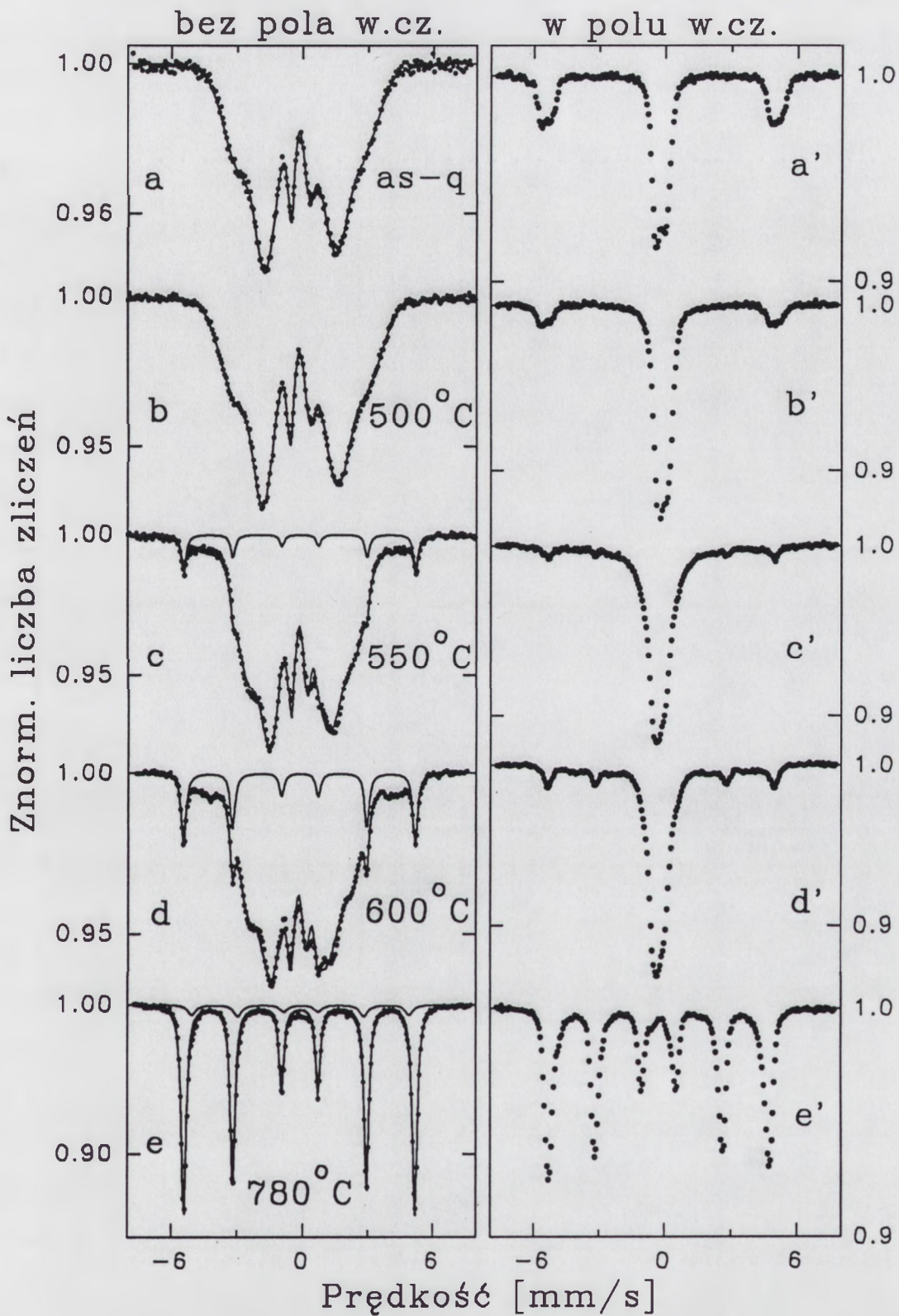
Jak widać z powyższych wyników zastosowanie zjawiska „rf collapse” pozwoliło na stwierdzenie, że w wyjściowych stopach FeZrB(Cu) faza amorficzna jest niejednorodna pod względem składu chemicznego. Zaobserwowano w niej obszary o dwóch różnych uporządkowaniach bliskiego zasięgu związane z wzajemną koncentracją atomów Fe i B, którym odpowiadają dwie wyraźnie różne wartości rozszczepień kwadrupolowych. Tego typu subtelne zależności uporządkowania bliskiego zasięgu nie są możliwe do zaobserwowania konwencjonalnymi metodami badań strukturalnych takimi jak XRD czy TEM. Zastosowanie spektroskopii mössbauerowskiej w połączeniu ze zjawiskiem „rf collapse” wywołanym przez pole w.cz. umożliwiło uzyskanie unikalnych informacji strukturalnych dla fazy amorficznej w ferromagnetycznych stopach FeZrB(Cu).

IV.2.3. Własności magnetyczne nanokrystalicznych stopów FeZrB(Cu)

Własności magnetyczne nanokrystalicznych stopów FeZrB(Cu) zbadano stosując niekonwencjonalną metodę spektroskopii mössbauerowskiej (tzw. „rf-Mössbauer”), w której użyto pola magnetycznego o natężeniu ok. 20 Oe i częstotliwości 60.9 MHz. Pomiarów te przeprowadzono dla całego badanego zestawu stopów $Fe_{93-x-y}Zr_7B_xCu_y$ ($x = 4, 6, 8, 12$ i $y = 0$ lub 2) w funkcji temperatury wygrzewania (czas wygrzewania - 1 godzina) oraz dla stopu $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ w funkcji czasu wygrzewania (w temperaturze 600°C).

Umieszczenie stopów FeZrB(Cu) w polu w.cz. spowodowało wyraźne zmiany w kształtach widm mössbauerowskich; widoczne jest wystąpienie dwóch efektów związanych z przyłożeniem pola w.cz. tzn. zjawiska „rf collapse” i powstawanie linii satelitarnych („rf sidebands”) zaobserwowanych powyżej dla wyjściowych stopów amorficznych (rozdział IV.2.1).

Na rysunku IV.24: a'-e' przedstawiono widma mössbauerowskie otrzymane dla stopu $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ w czasie jego przebywania w polu magnetycznym w.cz. Dla porównania zamieszczono również widma otrzymane bez tego pola (rys.IV.24: a-e). W przypadku amorficznego stopu $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ („as-quenched” i 500°C) zaobserwowano całkowity efekt



Rys.IV.24. Widma mössbauerowskie otrzymane bez pola w.cz. (a-e) i z zastosowaniem pola w.cz. o natężeniu ok. 20 Oe (a'-e') dla stopu $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ w stanie wyjściowym „as-quenched” i wygrzanego w zakresie temperatur $500\text{-}780^\circ\text{C}$.

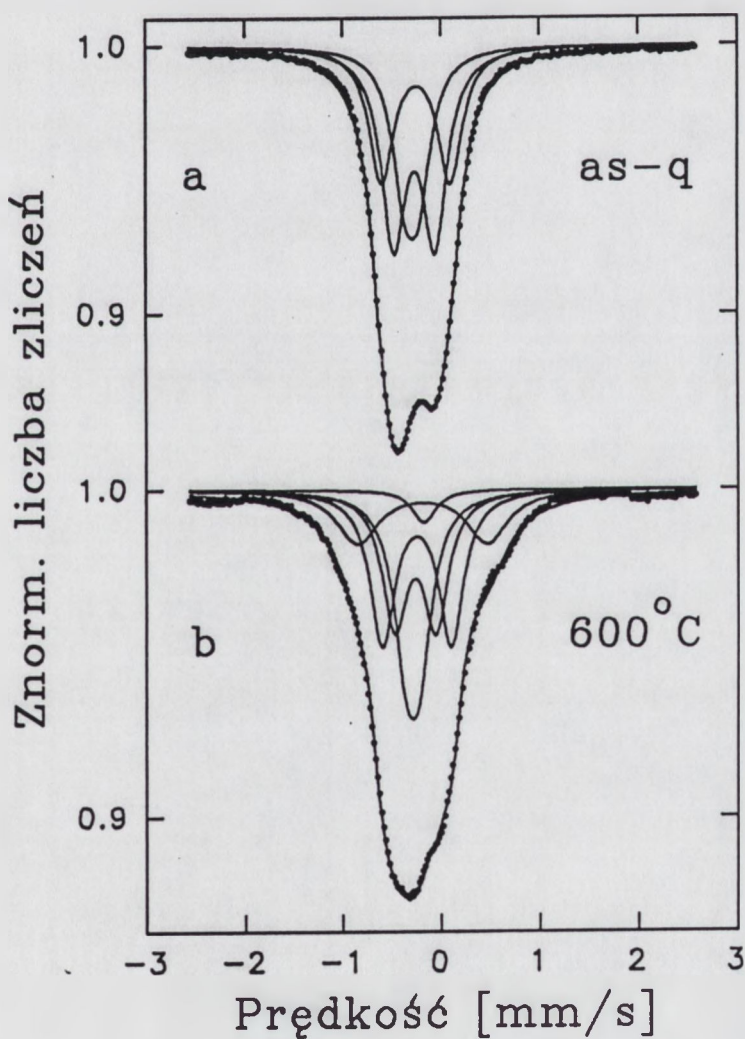
„rf collapse”, który spowodował zwężenie magnetycznej struktury nadsubtelnej, dobrze widocznej na rys.IV.24a i 24b, do dubletu kwadrupolowego występującego w środkowej części widm (rys.IV.24: a', b'). Przyłożenie pola w.cz. do próbki powoduje w niej szybkie odwracanie wektora namagnesowania w odpowiedzi na oscylacje tego pola, co z kolei wywołuje szybką relaksację pola nadsubtelnego, w wyniku której magnetyczne pole nadsubtelne działające w punktach jąder mössbauerowskich jest uśrednione do zera. Natężenie przyłożonego pola w.cz. ($H_{rf} \approx 20$ Oe) jest zatem wystarczająco duże, aby pokonać lokalne pole anizotropii magnetycznej występujące w stanie amorficznym. Czas przełączania wektora namagnesowania, związany z H_{rf} , jest również dostatecznie krótki, żeby umożliwić wektorowi namagnesowania a stąd i wektorowi pola nadsubtelnego nadążanie za oscylacjami pola w.cz. Trzeba zaznaczyć, że próbka w czasie pomiarów w polu w.cz. pozostawała w stanie ferromagnetycznym, o czym świadczą wyraźne linie satelitarne, znajdujące się po obu stronach centralnego dubletu kwadrupolowego (rys.IV.24: a', b'). Efekt „rf sidebands” występuje bowiem tylko w ferromagnetykach o niezerowej stałej magnetostrykcji (rozdział II.5.2). Zatem amorficzny stop $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ w stanie wyjściowym „as-quenched” jest magnetostrykcyjny. Wygrzanie tego stopu w temperaturze $500^{\circ}C$ powoduje wyraźne zmniejszenie natężenia linii satelitarnych (rys.IV.24b'), co sugeruje redukcję wartości stałej magnetostrykcji w porównaniu ze stopem wyjściowym.

Utworzenie fazy rpc-Fe w stopie $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ wygrzanym w temperaturach 550 i $600^{\circ}C$ (rys.IV.24: c, d) powoduje widoczną zmianę kształtu widm mössbauerowskich otrzymanych w czasie przebywania próbek w polu w.cz. (rys.IV.24: c', d'). Środkowa część tych widm składa się, tak jak poprzednio, z dubletu kwadrupolowego odpowiadającego magnetycznie miękkiej fazie amorficznej oraz z pojedynczej linii, którą przypisano ziarnom fazy rpc-Fe o małej anizotropii magnetycznej, spełniającej warunek występowania efektu „rf collapse”. Oprócz tych składowych, które są przejawem wystąpienia całkowitego zjawiska „rf collapse”, widoczna jest również składowa niezwięzona – sekstet Zeemana ($H_{hf} \approx 32.9$ T). Przypisano ją ziarnom rpc-Fe o anizotropii magnetycznej na tyle dużej, by uniemożliwić wystąpienie efektu „rf collapse”.

Linie satelitarne wyraźnie widoczne dla stopu amorficznego (rys.IV.24: a', b') zanikają, gdy wskutek wygrzewania następuje częściowa krystalizacja amorficznej osnowy i tworzy się faza rpc-Fe (rys.IV.24: c', d'). Ślady tych linii nakładają się na zewnętrzne linie sekstetu Zeemana, które są w wyniku tego nieco poszerzone. Świadczy to o znacznej redukcji magnetostrykcji pozostałej fazy amorficznej w porównaniu z wyjściowym stopem amorficznym.

W celu dokładniejszego zbadania zmiany kształtu środkowej części widma spowodowanej wygrzewaniem stopu $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ w temperaturach 550 i $600^{\circ}C$ wykonano pomiary mössbauerowskie w polu w.cz., ograniczając zakres prędkości źródła do przedziału od -2.5 do

2.5 mm/s, aby zarejestrować tylko interesującą nas środkową część widma. Wyniki przedstawiono na rys.IV.25a dla stopu amorficznego i rys.IV.25b dla stopu częściowo skryształizowanego po wygrzaniu w 600°C. Widmo na rys.IV.25a składa się z dobrze rozdzielonego dubletu kwadрупolowego, który dopasowano za pomocą trzech lekko poszerzonych ($\Gamma=0.30$ mm/s) dubletów kwadрупolowych ($QS_1=0.14$ mm/s, którego względny udział w widmie wynosi 27%, $QS_2=0.42$ mm/s – 43%, $QS_3=0.70$ mm/s – 30%). Wartości powyższych rozszczepień kwadрупolowych odpowiadają średnim wartościom wyznaczonym z rozkładu $P(QS)$ pokazanego powyżej na rys.IV.23a', wyznaczonego z widma na rys.IV.23a.



Rys.IV.25. Porównanie kształtów widm móssbauerowskich otrzymanych w polu w.cz. o natężeniu ok. 20 Oe dla stopu $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ w stanie wyjściowym „as-quenched” (a) i wygrzanego w temperaturze 600°C (b).

Rysunek IV.25a przedstawia to samo widmo otrzymane dla amorficznego stopu $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$, ale dopasowane w sposób opisany powyżej. Wartość QS_1 odpowiada średniej wartości \overline{QS}_1 wynikającej z pierwszego rozkładu $P(QS)$ na rys.IV.23a'. Ponieważ drugi rozład jest szeroki i można w nim wyróżnić dwa piki (rys.IV.23a'), zatem w celu wyraźniej lepszego dopasowania zastosowano zamiast jednego poszerzonego dubletu kwadrupolowego dwa dublety, których wartości QS_2 i QS_3 odpowiadają średnim wartościom rozszczepień kwadrupolowych charakterystycznym dla tych pików w rozkładzie $P(QS)$.

Po wygrzaniu stopu $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ w 600°C kształt widma wyraźnie się zmienia (rys.IV.25b). Utworzenie fazy rpc-Fe powoduje, że w widmie, oprócz trzech dubletów kwadrupolowych dla fazy amorficznej, obserwuje się dwie nowe składowe odpowiadające fazie krystalicznej:

- (1) pojedyncza linia, którą przypisano nanokrystalicznym, magnetycznie miękkim ziarnom rpc-Fe o wystarczająco małej anizotropii magnetycznej, aby pozwolić na wystąpienie zjawiska „rf collapse”. Ponieważ fazę rpc-Fe charakteryzuje sieć regularna to magnetyczna struktura nadsubtelna zwięza się do pojedynczej linii a nie do dubletu kwadrupolowego jak to ma miejsce w przypadku fazy amorficznej.
- (2) Dublet kwadrupolowy o dużej wartości QS (ok. 1.5 mm/s) reprezentujący dwie wewnętrzne linie sekstetu Zeemana widocznego w całości na rys.IV.24d, odpowiadający, w odróżnieniu od przypadku (1), nieco większym, magnetycznie twardszym ziarnom rpc-Fe, które charakteryzuje na tyle duże pole anizotropii magnetycznej, że efekt „rf collapse” nie jest obserwowany.

Zatem dzięki niekonwencjonalnej metodzie pomiarowej zwanej „rf-Mössbauer” możliwe jest rozróżnienie w widmie mössbauerowskim, otrzymanym podczas przebywania próbki w polu w.cz., nanokrystalicznych, magnetycznie miękkich ziaren fazy rpc-Fe, które w widmie reprezentuje pojedyncza linia, od nieco większych, magnetycznie twardszych ziaren, reprezentowanych przez sekstet ($H_{\text{hf}} \approx 32.9 \text{ T}$). Z analizy powyższych widm otrzymanych w polu w.cz. (rys.IV.24: c', d' oraz IV.25b) dla stopu $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ wynika, że wygrzewanie w temperaturach $550\text{-}600^\circ\text{C}$ powoduje utworzenie dwóch rodzajów ziaren fazy rpc-Fe różniących się wyraźnie polami anizotropii magnetycznej, co z kolei sugeruje bimodalny rozkład wielkości ziaren. Powyższe rozróżnienie jest niemożliwe w przypadku konwencjonalnej techniki mössbauerowskiej, która wykazuje jednakowe rozszczepienie magnetyczne dla obu rodzajów ziaren.

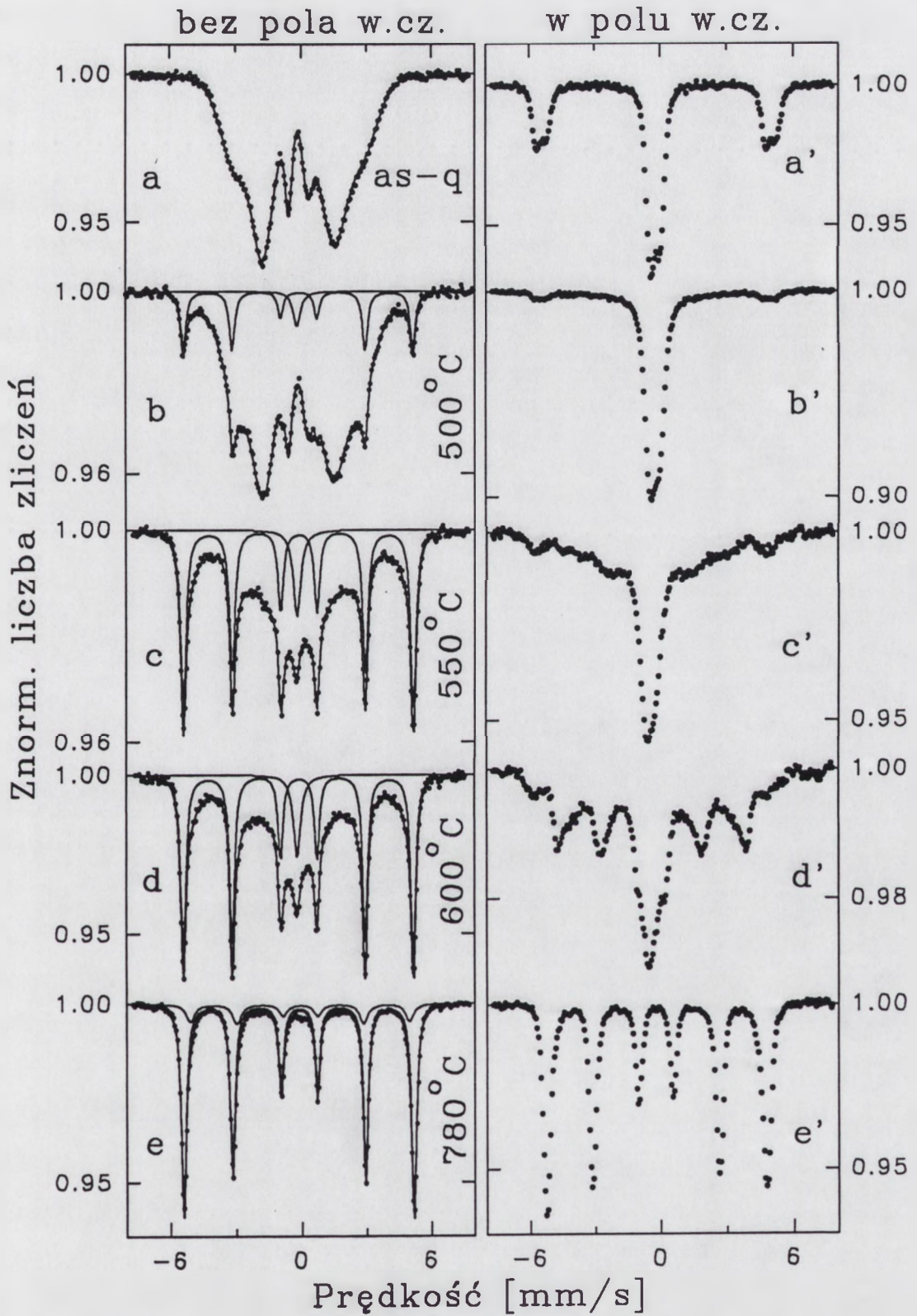
Przesunięcia izomeryczne składowych (1) i (2) są zbliżone do wartości charakterystycznej dla fazy rpc-Fe. Niewielkie przesunięcie w stronę ujemnych wartości IS obserwowane dla składowych występujących w widmie zarejestrowanym w polu w.cz. wynika z faktu podgrzania próbki przez pole w.cz. (pomimo chłodzenia wodnego). Zakładając, że przesunięcie to

związane jest z przesunięciem Dopplera drugiego rzędu [127] można oszacować wzrost temperatury próbki o ok. 100°C w wyniku działania pola w.cz. o natężeniu ok. 20 Oe. Temperatura próbki jest jednak znacznie niższa od temperatury Curie tego stopu.

Utworzenie fazy rpc-Fe wpłynęło ponadto na zmianę lokalnego uporządkowania atomowego w amorficznej osnowie. Obserwuje się znaczne zmniejszenie względnego udziału dubletu $QS_2=0.42$ mm/s z 43% dla stopu amorficznego (rys.IV.25a) do 25% dla stopu nanokrystalicznego (rys.IV.25b). W przypadku dubletów QS_1 i QS_3 ich wartości i względne udziały nie uległy wyraźnym zmianom.

W przypadku całkowicie krystalicznego $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ tzn. po jego wygrzaniu w temperaturze 780°C (rys.IV.24e) nie zaobserwowano żadnych efektów w widmie mössbauerowskim w wyniku przyłożenia pola magnetycznego w.cz. (rys.IV.24e'). Anizotropia magnetyczna ziaren rpc-Fe jest na tyle duża, że zastosowane pole w.cz. o natężeniu ok. 20 Oe nie wywołuje procesu odwracania namagnesowania i zjawisko „rf collapse” nie występuje. Widmo składa się z 6 wyraźnych linii ($H_{hf}\approx 32.9T$) i jest prawie identyczne z widmem, jakie otrzymuje się dla mikrokrystalicznej folii żelaza (α -Fe) bez zastosowania pola w.cz. Mikrostruktura stopu $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ wygrzanego w 780°C składa się zatem z relatywnie dużych i magnetycznie twardszych ziaren fazy rpc-Fe, chociaż ich średnie wielkości prawdopodobnie się mieszczą w skali nanometrycznej. Brak linii satelitarnych wynika w tym przypadku najprawdopodobniej z braku spełnienia warunków występowania zjawiska „rf sidebands”. Z modelu tego zjawiska wynika, że fala akustyczna może zaistnieć w obszarach, których wielkość przekracza połowę długości tej fali [128]. Uwzględniając częstość pola magnetycznego użytego w eksperymencie ($\nu=6\cdot 10^7 s^{-1}$) i prędkość rozchodzenia się fali akustycznej w żelazie ($\nu=5\cdot 10^3$ m/s) można obliczyć długość tej fali, która wynosi $\lambda = v/\nu \approx 83 \mu m$. Wynika stąd, że połowa długości fali akustycznej wynosi ok. 41 μm . Zatem, gdy wielkości ziaren są mniejsze od tej wartości to efekt „rf sidebands” nie wystąpi i linie satelitarne nie będą obserwowane w widmie mössbauerowskim. Przypadek ten zachodzi dla krystalicznego stopu $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ utworzonego w wyniku wygrzewania stopu amorficznego w 780°C (rys.IV.24e').

Dodatek 2% Cu do stopu o zawartości boru 12% wpływa wyraźnie na kształt widm mössbauerowskich otrzymanych w polu w.cz. (rys.IV.26: a'-e') w porównaniu z widmami zarejestrowanymi dla stopu bez miedzi (rys.IV.24: a'-e'). W przypadku amorficznego stopu $Fe_{79}Zr_7B_{12}Cu_2$ obserwuje się, tak jak poprzednio, dublet kwadrupolowy wynikający z wystąpienia całkowitego zjawiska „rf collapse” oraz wyraźne linie satelitarne po obu stronach tego dubletu (rys.IV.26a'), informujące o znacznej magnetostrykcji tego stopu.



Rys.IV.26. Widma móssbauerowskie otrzymane bez pola w.cz. (a-e) i z zastosowaniem pola w.cz. o natężeniu ok. 20 Oe (a'-e') dla stopu $Fe_{79}Zr_7B_{12}Cu_2$ w stanie wyjściowym, „as-quenched” i wygrzanego w zakresie temperatur 500-780°C.

Wyrzanie amorficznego stopu $Fe_{79}Zr_7B_{12}Cu_2$ w temperaturze $500^{\circ}C$ powoduje jego częściową krystalizację (rys.IV.26b). W widmie otrzymanym w polu w.cz. (rys.IV.26b') obserwuje się wyraźne zmniejszenie natężenia linii satelitarnych, co świadczy o znacznej redukcji stałej magnetostrykcji fazy amorficznej w wyniku utworzenia w niej ziaren rpc-Fe. Kształt widma świadczy o tym, że całkowity efekt „rf collapse” wystąpił zarówno w przypadku fazy amorficznej, którą reprezentuje dublet kwadrupolowy, jak i fazy rpc-Fe, reprezentowanej przez pojedynczą linię. W widmie tym nie zaobserwowano żadnych składowych magnetycznych. Znaczący to, że natężenie 20 Oe pola w.cz. jest wystarczająco duże, aby pokonać lokalne pola anizotropii występujące w fazie amorficznej i w ziarnach rpc-Fe, oraz aby umożliwić proces szybkiego odwracania namagnesowania. Dlatego można stwierdzić, że w tym przypadku zarówno faza amorficzna jak i nanokrystaliczna są magnetycznie miękkie.

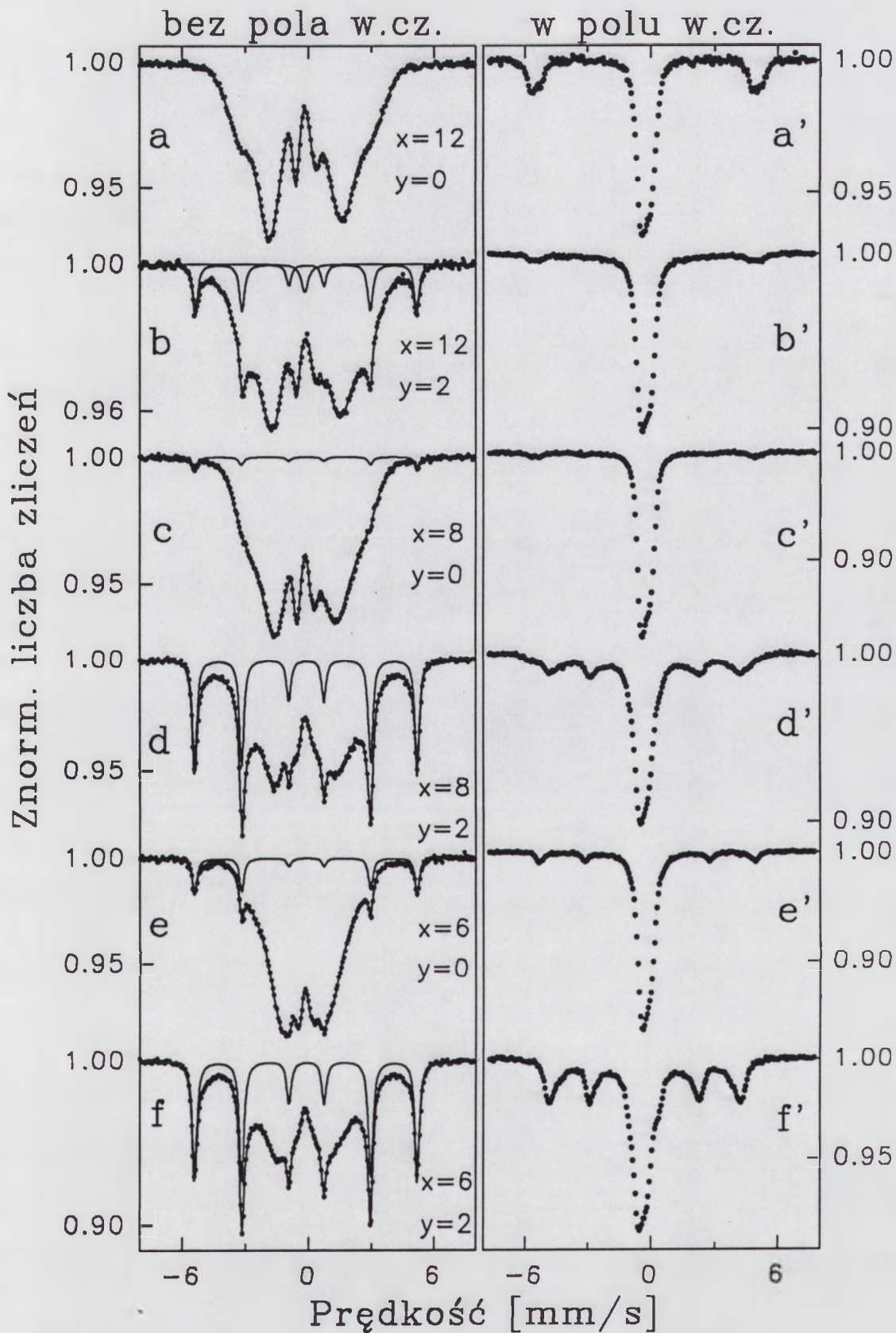
Wyrzanie stopu $Fe_{79}Zr_7B_{12}Cu_2$ w temperaturach $550-600^{\circ}C$ (rys.IV.26: c, d) wyraźnie zmienia kształt widm zarejestrowanych w polu w.cz. (rys.IV.26: c', d'), szczególnie w porównaniu z widmami otrzymanymi dla stopu bez miedzi (rys.IV.24: c', d'). Sugeruje to, że ziarna fazy rpc-Fe otrzymane wskutek wygrzewania w zakresie temperatur $550-600^{\circ}C$ znacznie się różnią dla stopu z dodatkiem Cu i dla stopu bez miedzi. W widmach mössbauerowskich otrzymanych dla stopu $Fe_{79}Zr_7B_{12}Cu_2$ (rys.IV.26: c', d'), oprócz składowych występujących już poprzednio tzn. dubletu kwadrupolowego, odpowiadającego pozostałej fazie amorficznej oraz pojedynczej linii, która odpowiada bardzo miękkim ziarnom rpc-Fe, obserwuje się nową, tylko częściowo zwężoną składową magnetyczną. Kształt tej składowej zmienia się ze słabo rozdzielonej struktury magnetycznej dla $550^{\circ}C$ (rys.IV.26c') na dobrze rozdzielony sekstet dla $600^{\circ}C$ (rys.IV.26d'). W obu przypadkach rozdzielona struktura nadsubtelna, charakteryzująca się jednak znacznie mniejszą średnią wartością pola nadsubtelnego w porównaniu z α -Fe, świadczy o tym, że anizotropia magnetyczna ziaren rpc-Fe jest znacznie mniejsza niż w przypadku mikrokryształicznego żelaza, dla którego nie obserwuje się żadnego zwężenia magnetycznej struktury nadsubtelnej wskutek działania pola w.cz. o natężeniu 20 Oe. Ta częściowo zwężona składowa odpowiada nanokrystalicznym ziarnom rpc-Fe charakteryzującym się anizotropią magnetyczną wyraźnie większą od pozostałej fazy amorficznej, dla której obserwuje się całkowity efekt „rf collapse” tzn. uśrednienie do zera magnetycznego rozszczepienia nadsubtelnego. Udział takich ziaren rośnie ze wzrostem temperatury wygrzewania, co widać na widmach mössbauerowskich jako wzrost udziału częściowo zwężonej składowej (rys.IV.26: c', d'). Powyższe wyniki sugerują, że w stopie z dodatkiem Cu wygrzewanie powoduje utworzenie ziaren rpc-Fe, charakteryzujących się szerokim rozkładem pól anizotropii magnetycznej, a zatem również szerokim, ciągłym rozkładem wielkości ziaren, co jest szczególnie widoczne w przypadku wygrzewania w $550^{\circ}C$,

dla którego w widmie mössbauerowskim nie występuje dobrze rozdzielona składowa magnetyczna (rys.IV.26c'). Wynik ten jest wyraźnie różny od wyniku otrzymanego dla stopu bez miedzi, w którym zaobserwowano bimodalny rozkład wielkości ziaren w zakresie temperatur wygrzewania od 550 do 600°C. Widoczna w widmach otrzymanych konwencjonalną metodą spektroskopii mössbauerowskiej składowa paramagnetyczna przypisana fazie γ -Fe (rys.IV.26: b-d) jest również obecna w widmach zarejestrowanych w polu w.cz. (rys.IV.26: b'-d'). Pole w.cz. nie wpływa na jej kształt, gdyż zgodnie z modelami przedstawionymi w rozdziale II.5 zjawiska „rf collapse” i „rf sidebands” mogą zachodzić tylko w ferromagnetykach.

Linie satelitarne pochodzące od fazy amorficznej widoczne po obu stronach widma nakładają się na składowe krystaliczne (rys.IV.26: c', d'). Ich natężenie jest znacznie mniejsze niż w stopie wyjściowym (rys.IV.26a'). Można stąd wnioskować, że magnetostrykcja pozostałej fazy amorficznej jest znacznie obniżona wskutek utworzenia w niej nanokrystalicznych ziaren rpc-Fe.

W oparciu o powyższa szczegółową interpretację wyników pomiarów mössbauerowskich w polu magnetycznym w.cz. przedstawioną dla stopów o zawartości boru 12% analizowane będą poniżej wyniki otrzymane dla stopów FeZrB(Cu) o niższych zawartościach boru (6% i 8%). Wyniki te przedstawiono na trzech zbiorczych rysunkach dla stopów $Fe_{93-x-y}Zr_7B_xCu_y$, gdzie $x = 12, 8$ lub 6 oraz $y = 0$ lub 2 , wygrzanych przez 1 godzinę w temperaturze 500°C (rys.IV.27), 550°C (rys.IV.28) i 600°C (rys.IV.29). Na rysunkach tych widma (a-f) otrzymano konwencjonalną metodą spektroskopii mössbauerowskiej, natomiast widma (a'-f') zarejestrowano podczas przebywania próbek w polu magnetycznym o natężeniu ok. 20 Oe i częstotliwości 60.9 MHz.

Wygrzewanie amorficznych stopów FeZrB(Cu) w temperaturze 500°C przez 1 godzinę prowadzi do ich częściowej krystalizacji, w wyniku której w widmach mössbauerowskich obserwuje się sekstet Zeemana ($H_{rf}=32.9$ T, $IS=0.00$ mm/s) – rys.IV.27: b-f. Wyjątek stanowi stop $Fe_{81}Zr_7B_{12}$, którego temperatura krystalizacji jest wyższa od 500°C, w związku z czym pozostaje on w stanie amorficznym (rys.IV.27a). W przypadku stopów bez dodatku Cu obserwuje się początkowy etap procesu krystalizacji tzn. zawartość fazy krystalicznej nie przekracza kilku procent (rys.IV.27: c, e). Otrzymane dla tych stopów widma mössbauerowskie zmierzone w polu w.cz. (rys.IV.27: c', e') są charakterystyczne również dla stopu $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ wygrzanego w temperaturach 550 i 600°C (rys.IV.28a' i 29a'). W stopach tych dominuje magnetycznie miękka faza amorficzna. Natomiast w utworzonej w wyniku wygrzewania fazie krystalicznej można wyróżnić dwa rodzaje nanokrystalicznych ziaren rpc-Fe: małe magnetycznie miękkie, które w widmach reprezentuje pojedyncza linia, a których udział jest



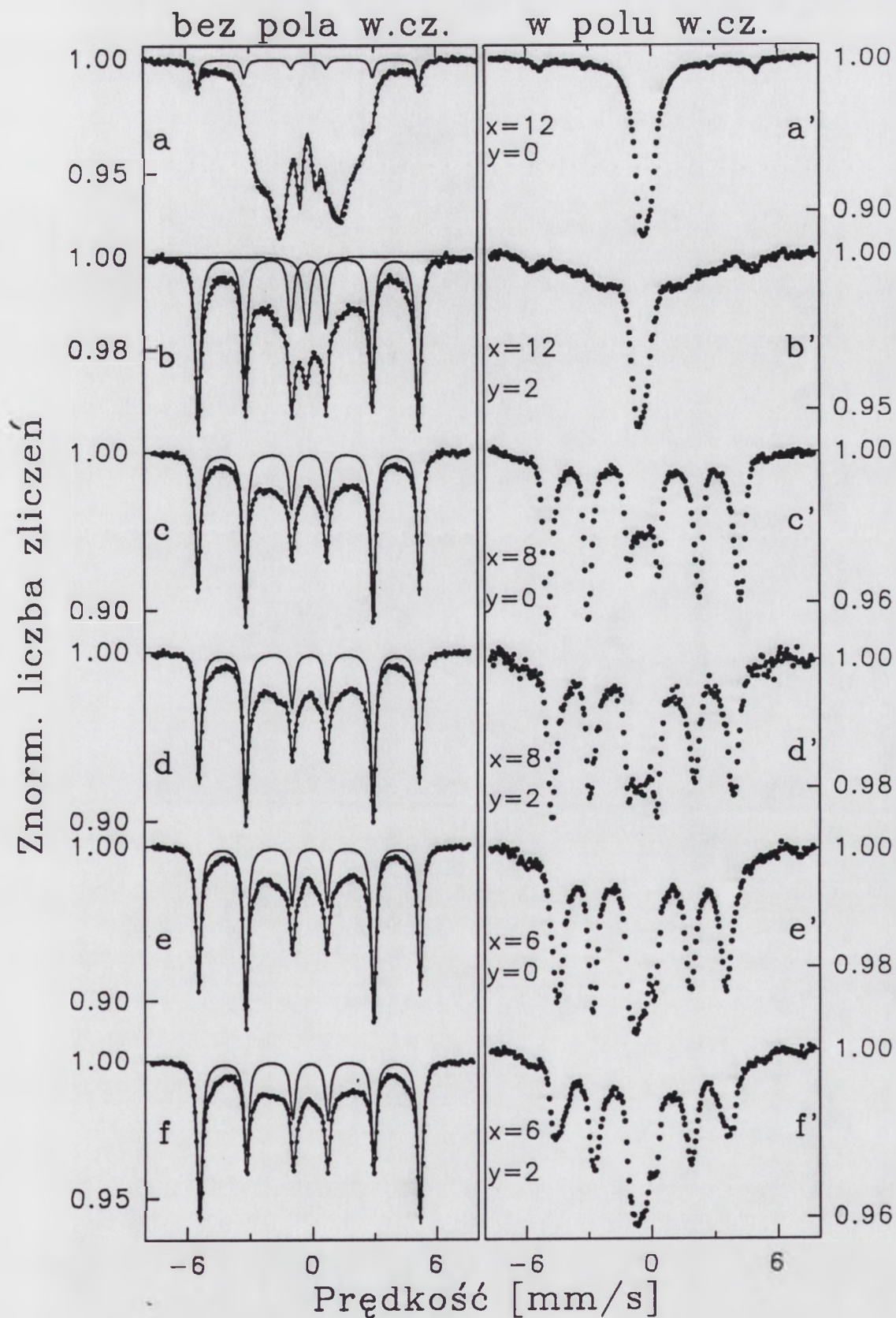
Rys.IV.27. Widma mössbauerowskie otrzymane bez pola w.cz. (a-f) i z zastosowaniem pola w.cz. o natężeniu ok. 20 Oe (a'-f') dla stopów $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$ ($x = 12, 8, 6; y = 0, 2$) wygrzanych w temperaturze 500°C.

jednak stosunkowo nieduży (ok. 5% dla stopu $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ wygrzanego w 600°C – rys.IV.25b) oraz nieco większe magnetycznie wyraźnie twardsze, którym odpowiada niezwązony sekstet.

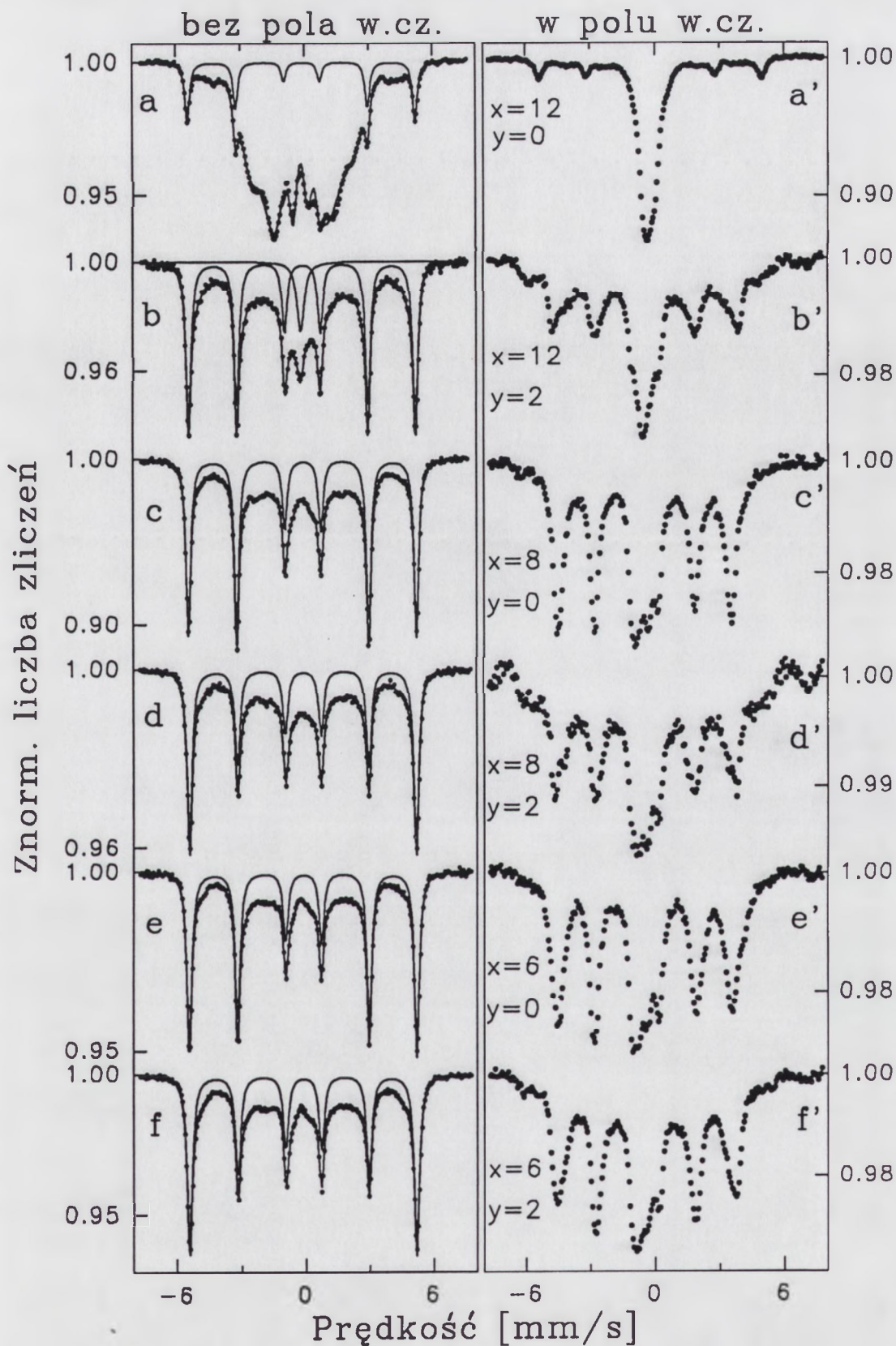
W stopach zawierających 2% Cu całkowite zjawisko „rf collapse” obserwuje się jedynie dla fazy amorficznej (rys.IV.27: b', d', f'). Dla nanokrystalicznej fazy rpc-Fe efekt ten występuje tylko w przypadku stopu $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_2$, w widmie którego fazę tą reprezentuje wyłącznie pojedyncza linia (rys.IV.27b'). Dla pozostałych dwóch stopów oprócz pojedynczej linii występuje magnetyczna struktura nadsubtelna, która pozostaje wyraźnie rozszczepiona. Jest ona jednak częściowo zwązona (w wyniku szybkiej relaksacji pola nadsubtelnego) w porównaniu z sekstem charakterystycznym dla $\alpha\text{-Fe}$ ($H_{\text{hf}} < 32.9 \text{ T}$) – rys.IV.27: d', f'.

Wygrzanie amorficznych stopów FeZrB(Cu) w temperaturze 550°C powoduje, że w widmach mössbauerowskich względny udział sekstetu odpowiadającego fazie rpc-Fe jest znacznie większy niż w przypadku wygrzewania w 500°C (rys.IV.11 (str.75) oraz IV.28: b-f). Jest to również widoczne w widmach zarejestrowanych w polu w.cz. (rys.IV.28: b'-f'). Podobnie jak dla wygrzewań w 500°C widma te składają się z dubletu kwadrupolowego charakterystycznego dla fazy amorficznej (środkowa część widm) oraz ze składowych charakterystycznych dla nanokrystalicznej fazy rpc-Fe tzn. pojedynczej linii i częściowo zwązonego sekstetu. Wzrost zawartości fazy rpc-Fe w stopach wpływa na zwiększenie względnego udziału składowej rozszczepionej magnetycznie i jednocześnie wyraźne zmniejszenie udziału całkowicie zwązonej (środkowej) części widm (rys.IV.28: b'-f'). Wynik ten wskazuje, że w wskutek wygrzewania w 550°C w amorficznej osnowie utworzyły się nanokrystaliczne ziarna fazy rpc-Fe charakteryzujące się anizotropią magnetyczną mniejszą do $\alpha\text{-Fe}$ ($H_{\text{hf}} < 32.9 \text{ T}$), ale jednocześnie na tyle dużą, że całkowity efekt „rf collapse” jest niemożliwy do obserwacji ($H_{\text{anFe}} > H_{\text{rf}} \approx 20 \text{ Oe}$). Ponadto widoczny jest wpływ składu stopu na własności magnetyczne fazy nanokrystalicznej utworzonej w wyniku wygrzewania amorficznych stopów FeZrB(Cu) w 550°C . W stopach zawierających miedź udział składowych całkowicie zwązonych (pochodzących od magnetycznie miękkich faz) jest wyraźnie większy niż w przypadku stopów bez dodatku Cu dla danej zawartości boru, pomimo faktu, że stopy z miedzią zawierają więcej fazy rpc-Fe. Udział ten rośnie, gdy zawartość boru w badanych stopach maleje z 8% (rys.IV.28: c', d') do 6% (rys.IV.28: e', f'). Natomiast wzrost zawartości boru z 6 do 8% prowadzi do większego rozdzielenia sekstetu pochodzącego od fazy rpc-Fe, co sugeruje, że anizotropia magnetyczna tej fazy rośnie.

Wygrzanie stopów FeZrB(Cu) w temperaturze 600°C powoduje dalszy nieznaczny wzrost zawartości nanokrystalicznej fazy rpc-Fe w porównaniu ze stanem po wygrzaniu w 550°C , przejawiający się w widmach mössbauerowskich jako wzrost względnego udziału sekstetu z $H_{\text{hf}} = 32.9 \text{ T}$ (rys.IV.29: a-f). Temperatura 600°C jest wystarczająco wysoka dla wszystkich



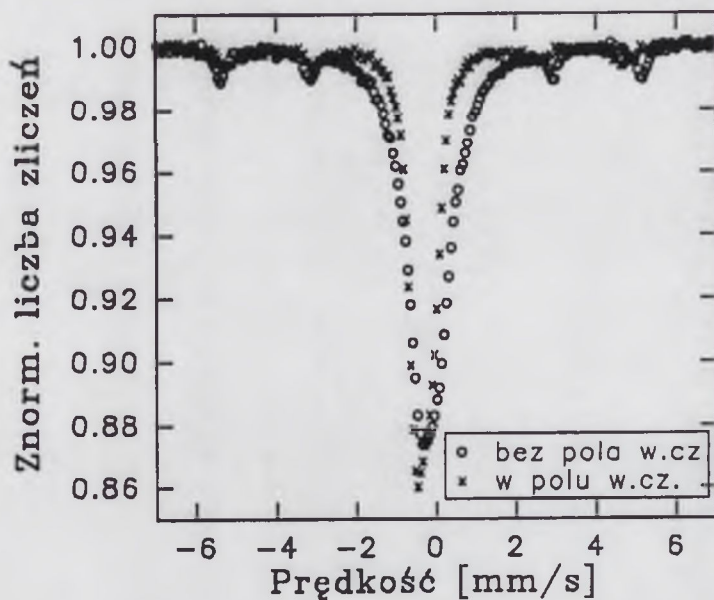
Rys.IV.28. Widma mössbauerowskie otrzymane bez pola w.cz. (a-f) i z zastosowaniem pola w.cz. o natężeniu ok. 20 Oe (a'-f') dla stopów $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$ ($x = 12, 8, 6; y = 0, 2$) wygrzanych w temperaturze 550°C .



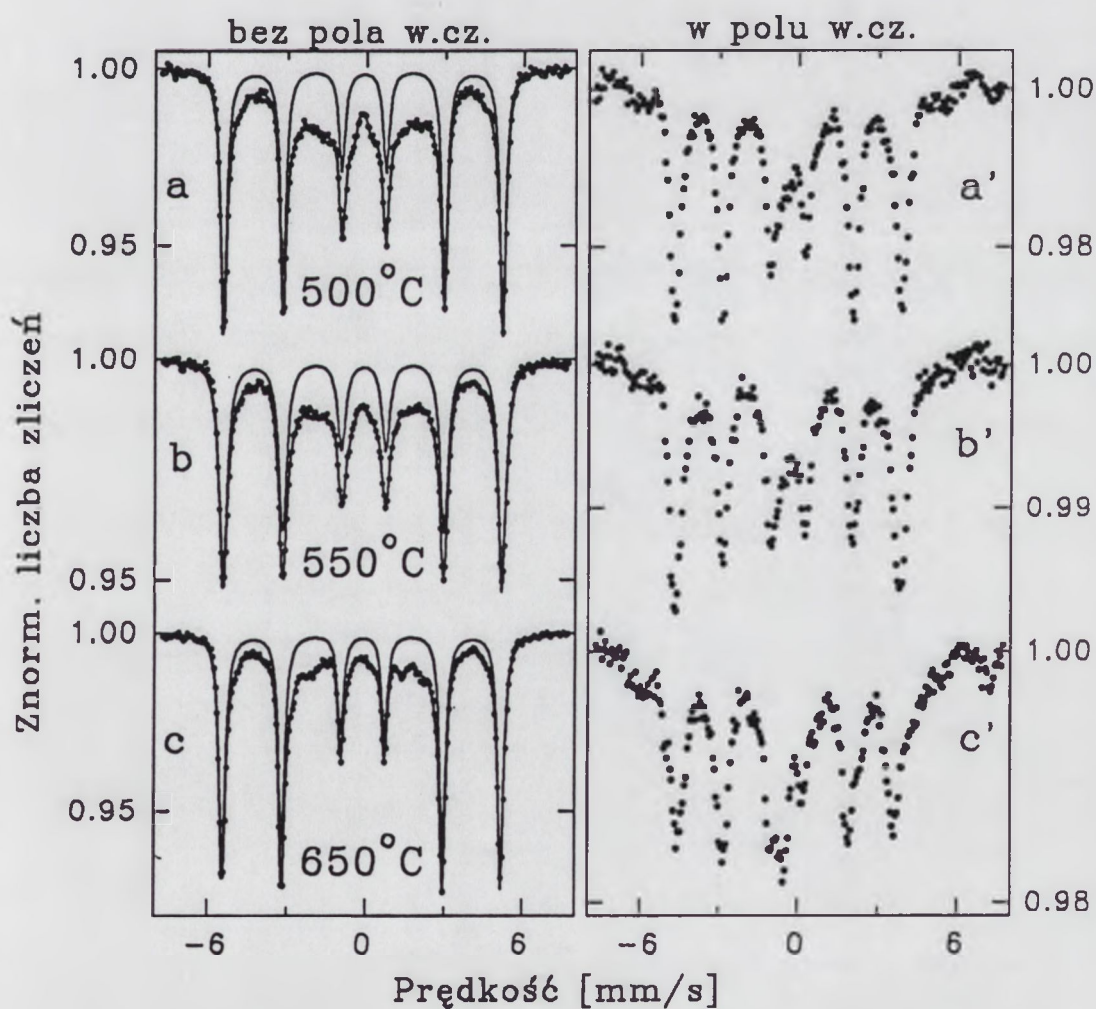
Rys.IV.29. Widma mössbauerowskie otrzymane bez pola w.cz. (a-f) i z zastosowaniem pola w.cz. o natężeniu ok. 20 Oe (a'-f') dla stopów $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$ ($x = 12, 8, 6; y = 0, 2$) wygrzanych w temperaturze 600°C .

badanych stopów (oprócz $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$), aby spowodować zaawansowany proces krystalizacji, w wyniku którego zawartość nanokrystalicznej fazy rpc-Fe osiąga od 45 do 60% (rys.IV.11 (str.75) oraz IV.29: b-f). Różnice we własnościach magnetycznych nanokrystalicznych ziaren tej fazy w porównaniu z ziarnami otrzymanymi w wyniku wygrzewania w 550°C ujawniają widma otrzymane techniką „rf-Mössbauer” (rys.IV.29: b'-f'). W przypadku stopów o zawartości boru 8% wygrzewanie w 600°C prowadzi do zwiększenia udziału składowych, dla których obserwuje się całkowity efekt „rf collapse” (środkowa część widma) – rys.IV.29: c', d'. Ponieważ zawartość fazy rpc-Fe jest o kilka procent większa a zawartość pozostałej fazy amorficznej mniejsza niż w stopach wygrzanych w 550°C (rys.IV.11), to wzrost względnego udziału składowych całkowicie zwężonych świadczy o wzroście względnej zawartości nanokrystalicznych, magnetycznie miękkich ziaren rpc-Fe. Ponadto anizotropia tych ziaren wyraźnie się zmniejszyła, na co wskazuje mniejsza średnia wartość pola nadsubtelnego (silniejsze zwężenie) sekstetu w porównaniu z obserwowanym na rys.IV.28: c', d' dla 550°C . Zatem dla stopów $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_8$ i $\text{Fe}_{83}\text{Zr}_7\text{B}_8\text{Cu}_2$ wygrzewanie w 600°C wydaje się być najlepsze dla uzyskania miękkich własności magnetycznych fazy nanokrystalicznej. Natomiast dla stopów o zawartości boru 6% nie zaobserwowano dalszego zwężania sekstetu charakterystycznego dla nanokrystalicznych ziaren rpc-Fe, ale widoczny jest wzrost względnej zawartości tego częściowo zwężonego sekstetu (rys.IV.29: e', f'). Zatem w tych stopach zwiększył się udział ziaren charakteryzujących się większą anizotropią magnetyczną. Wpływ miedzi jest analogiczny do przypadku wygrzewania w 550°C . Dodatek 2% miedzi do stopów FeZrB spowodował utworzenie większej liczby nanokrystalicznych, magnetycznie miękkich ziaren fazy rpc-Fe (większy udział pojedynczej linii w widmach na rys.IV.29: d', f').

W przypadku stopu $\text{Fe}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_4$ przyłożenie pola w.cz. o natężeniu 20 Oe nie spowodowało zmiany kształtu widma mössbauerowskiego dla wyjściowego stopu amorficznego, ponieważ jest on paramagnetyczny w temperaturze pokojowej (rys.IV.10a, str.73). Wiadomo, że zjawisko „rf collapse” oraz powstawanie linii satelitarnych mogą występować jedynie w stanie ferromagnetycznym (rozdział II.5). Zmianę kształtu widma zaobserwowano dla tego stopu po jego wygrzaniu w temperaturze 475°C , w wyniku czego wystąpiła częściowa krystalizacja fazy amorficznej (rys.IV.30). Utworzenie fazy rpc-Fe spowodowało modyfikację pozostałej fazy amorficznej, w której powstały obszary zubożone w atomy Fe, co z kolei przyczyniło się do wzrostu temperatury Curie tych obszarów nieco powyżej temperatury pokojowej. Dlatego w stopie $\text{Fe}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_4$ wygrzanym w 475°C pozostała po procesie częściowej krystalizacji faza amorficzna charakteryzuje się rozkładem temperatur Curie i występują w niej zarówno obszary magnetycznie uporządkowane (ferromagnetyczne) jak i nieuporządkowane (paramagnetyczne).



Rys.IV.30. Porównanie kształtów widm móssbauerowskich otrzymanych bez pola w.cz. oraz podczas działania pola w.cz. o natężeniu ok. 20 Oe dla stopu $\text{Fe}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_4$ wygrzanego w temperaturze 475°C .



Rys.IV.31. Widma móssbauerowskie otrzymane bez pola w.cz. (a-c) i z zastosowaniem pola w.cz. o natężeniu ok. 20 Oe (a'-c') dla stopu $\text{Fe}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_4$ wygrzanego w temperaturach 500°C , 550°C i 650°C .

Występowanie obszarów magnetycznie uporządkowanych umożliwiło obserwację zjawiska „rf collapse” tzn. zwężenie składowej magnetycznej widocznej w widmie bez pola w.cz. do dubletu o bardzo małym rozszczepieniu kwadrupolowym, który obserwuje się w widmie otrzymanym w polu w.cz. (rys.IV.30). Zarówno widma zarejestrowane bez pola w.cz. jak i podczas przebywania próbki w polu w.cz. wykazują obecność sekstetu charakterystycznego dla fazy rpc-Fe, który jest tylko nieznacznie zwężony wskutek działania pola w.cz. (rys.IV.30). Znaczący to, że anizotropia występująca w tej fazie jest wystarczająco duża, aby zjawisko „rf collapse” nie wystąpiło. Wynik ten jest podobny do wyników otrzymanych dla omówionych wyżej stopów FeZrB (bez dodatku Cu), w których proces krystalizacji znajdował się dopiero w początkowym stadium (rys.IV.27: c', e' oraz 28a' i 29a').

Z analizy przeprowadzonej w rozdziale IV.1.3.4 wynika, że wygrzewanie amorficznego stopu $\text{Fe}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_4$ w zakresie temperatur od 500 do 650°C powoduje jego częściową, ale już zaawansowaną krystalizację, w wyniku której w amorficznej osnowie tworzy się znaczna zawartość fazy rpc-Fe (rys.IV.31: a-c). Natomiast dla pozostałej fazy amorficznej obserwuje się znaczny wzrost temperatury Curie i stąd jej magnetyczne uporządkowanie. Widma mössbauerowskie otrzymane w polu w.cz. wykazują, że wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania zwiększa się udział składowych całkowicie zwężonych (środkowa część widm) oraz stopniowo zmniejsza się średnia wartość pola nadsubtelnego dla częściowo zwężonego sekstetu (rys.IV.31: a'-c'). Dla stopu wygrzanego w 500°C zjawisko „rf collapse” obserwuje się jedynie dla pozostałej po procesie częściowej krystalizacji fazy amorficznej. Dlatego w widmie na rys.IV.31a' magnetycznie miękką fazę amorficzną reprezentuje dublet kwadrupolowy znajdujący się w centralnej części widma. Ponieważ ze wzrostem temperatury wygrzewania rośnie zarówno względna zawartość fazy rpc-Fe (kosztem zawartości fazy amorficznej), (rys.IV.11d (str.75) oraz IV.31: a-c), jak i udział całkowicie zwężonych składowych (rys.IV.31: a'-c'), to można wnioskować, że rośnie również zawartość magnetycznie miękkich ziaren charakteryzujących się na tyle małym polem anizotropii, że przyłożone pole w.cz. wywołuje szybkie odwracanie namagnesowania, co powoduje uśrednienie magnetycznego pola nadsubtelnego do zera. W wyniku tego procesu natężenie pojedynczej linii, odpowiadającej magnetycznie miękkim ziarnom rpc-Fe, rośnie ze wzrostem temperatury. Obserwowane w widmach zarejestrowanych w polu w.cz. zmniejszenie wartości pola nadsubtelnego, charakteryzującego sekstet odpowiadający pozostałym ziarnom rpc-Fe, świadczy o tym, że występujące w nich pole anizotropii jest zbyt duże, by umożliwić zajście całkowitego zjawiska „rf collapse”, ale jednocześnie jest wystarczająco małe, aby pozwolić na częściowe zwężenie magnetycznej struktury nadsubtelnej. Zatem anizotropia magnetyczna tych ziaren jest znacznie mniejsza niż w przypadku mikrokrystalicznej fazy α -Fe, co wskazuje na fakt, że utworzone

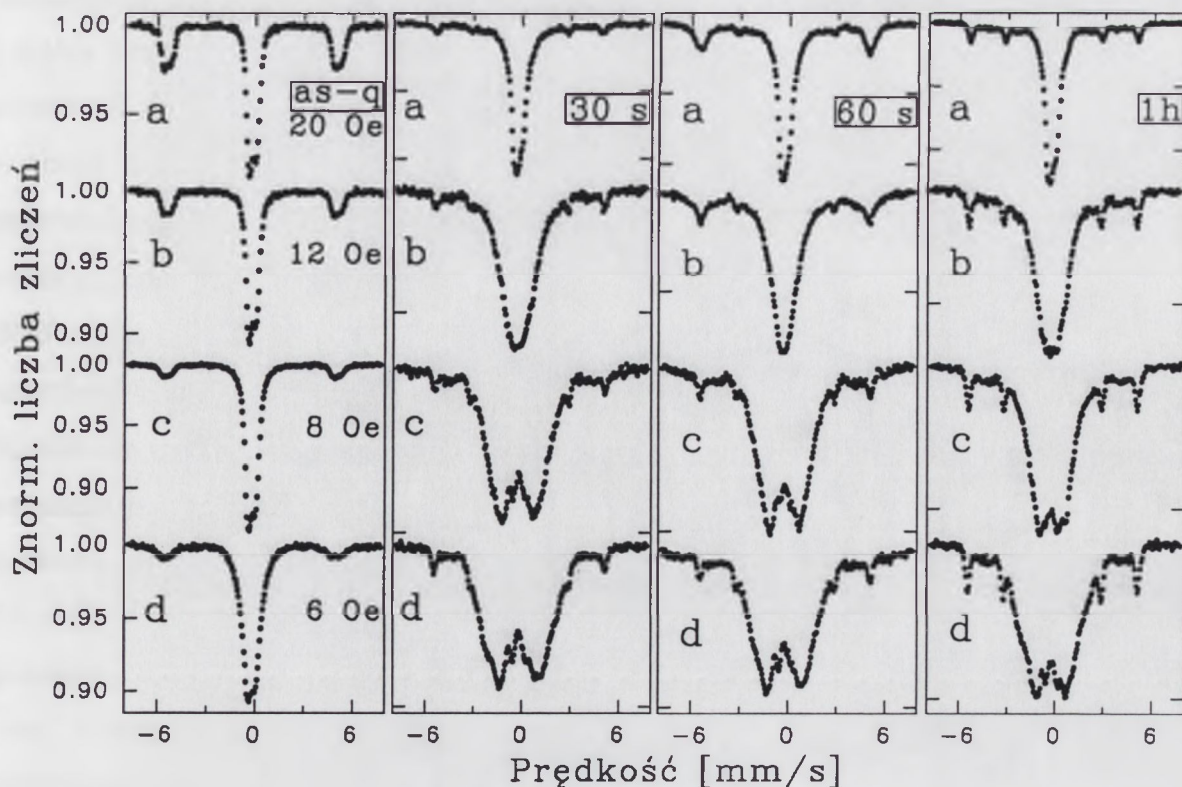
wskutek wygrzewania w zakresie temperatur 500-650°C ziarna rpc-Fe są rzeczywiście nanokrystaliczne. Z porównania widm otrzymanych w polu w.cz. wynika, że dla stopu $\text{Fe}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_4$ najlepszą w celu osiągnięcia miękkich własności magnetycznych fazy nanokrystalicznej temperaturą wygrzewania jest 650°C, dla której obserwuje się największy udział pojedynczej linii w widmie (udział dubletu kwadrupolowego odpowiadającego pozostałej fazie amorficznej jest niewielki) oraz największą redukcję pola nadsubtelnego dla sekstetu odpowiadającego fazie rpc-Fe (rys.IV.31c').

IV.2.4. Pomiary w funkcji natężenia pola magnetycznego wysokiej częstotliwości

Jak pokazano w rozdziale IV.2.3 dla pomiarów mössbauerowskich w polu w.cz. o natężeniu ok. 20 Oe zjawisko „rf collapse” jest bardzo czułe nawet na niewielkie zmiany lokalnych pól anizotropii występujących w poszczególnych fazach obecnych w amorficznych i nanokrystalicznych stopach FeZrB(Cu). Wiadomo również, że kształt widm mössbauerowskich silnie zależy od wzajemnej relacji pomiędzy natężeniem pola w.cz., które wywołuje proces odwracania namagnesowania, a efektywną anizotropią magnetyczną danej fazy, przeciwdziałającą temu procesowi. Dlatego poprzez zmianę natężenia pola magnetycznego w.cz. można, wykorzystując efekt „rf collapse”, śledzić zmiany rozkładów pól anizotropii dla każdej fazy.

Pomiary mössbauerowskie w funkcji natężenia pola w.cz. przeprowadzono dla wszystkich badanych stopów FeZrB(Cu) w stanie wyjściowym „as-quenched” i wygrzanych w temperaturach 500-600°C oraz dla stopu $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ wygrzanego w 600°C w funkcji czasu wygrzewania od 15 do 120 s. W pomiarach tych zastosowano pole magnetyczne o stałej częstotliwości 60.9 MHz, którego natężenie zmieniano co 2 Oe w zakresie od 0 do 20 Oe.

Na rys.IV.32 przedstawiono wyniki otrzymane dla stopu $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ w stanie wyjściowym (as-q) oraz po jego wygrzaniu w 600°C przez 30s, 60s i 1h. Jak widać z rys.IV.32 (as-q) wyjściowy stop amorficzny jest bardzo miękkim magnetykiem, ponieważ całkowity efekt „rf collapse” (dublet kwadrupolowy) obserwowany jest dla natężenia zewnętrznego pola w.cz. $H_{\text{rf}} \geq 8$ Oe. Znaczy to, że średnie pole anizotropii fazy amorficznej jest mniejsze od 8 Oe. Przy natężeniu ok. 6 Oe dublet ten zaczyna się poszerzać, co dowodzi, że pole w.cz. jest już niewystarczająco duże, aby spowodować całkowity efekt „rf collapse”. Poszerzenie widoczne na rys.IV.32d (as-q) wynika z niecałkowitego uśrednienia do zera magnetycznego pola nadsubtelnego. Natężenie linii satelitarnych, których obecność wynika bezpośrednio z magnetostrykcji stopu amorficznego, maleje wraz z obniżaniem natężenia pola w.cz., co jest zgodne z magnetostrykcyjnym modelem efektu „rf sidebands”.



Rys.IV.32. Widma mössbauerowskie otrzymane w funkcji natężenia pola w.cz. (a-d) dla stopu $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ w stanie wyjściowym (as-q) oraz wygrzanego w temperaturze 600°C przez 30s, 60s i 1h.

Wygrzanie amorficznego stopu $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ w temperaturze 600°C przez zaledwie 15 s powoduje jego częściową krystalizację i utworzenie fazy rpc-Fe (rys.IV.18, str.88). Pomiar mössbauerowski przeprowadzony w funkcji natężenia pola w.cz. wykazuje, że efektywna anizotropia magnetyczna dla stopu wygrzanego jest większa w porównaniu z wyjściowym stopem amorficznym. Zmiana własności magnetycznych jest wyraźnie widoczna już dla 15- i 30-sekundowych wygrzewań. Widmo przedstawione na rys.IV.32a (30s) dla natężenia 20 Oe składa się ze słabo rozdzielonego dubletu kwadrupolowego charakterystycznego dla fazy amorficznej, pojedynczej linii przypisywanej nanokrystalicznym, magnetycznie miękkim ziarnom rpc-Fe, dla których wystąpił całkowity efekt „rf collapse” oraz z sekstetu odpowiadającego magnetycznie twardszym ziarnom rpc-Fe, których anizotropia magnetyczna jest na tyle duża, że zjawisko „rf collapse” nie zachodzi. Ponadto w środkowej części widma na zboczach dubletu obserwuje się poszerzenie związane z występowaniem magnetycznego rozszczepienia nadsubtelnego odpowiadającego fazie amorficznej, którego obecność świadczy o niecałkowitym efekcie „rf collapse”. Zatem w fazie amorficznej występują również obszary charakteryzujące się polem anizotropii nieznacznie większym od użytego pola magnetycznego o natężeniu 20 Oe. Obniżanie natężenia pola H_{rf} powoduje wyraźne poszerzenie środkowej części widma (rys.IV.32b (30s) -12 Oe) aż do coraz lepiej odtworzonej magnetycznej struktury

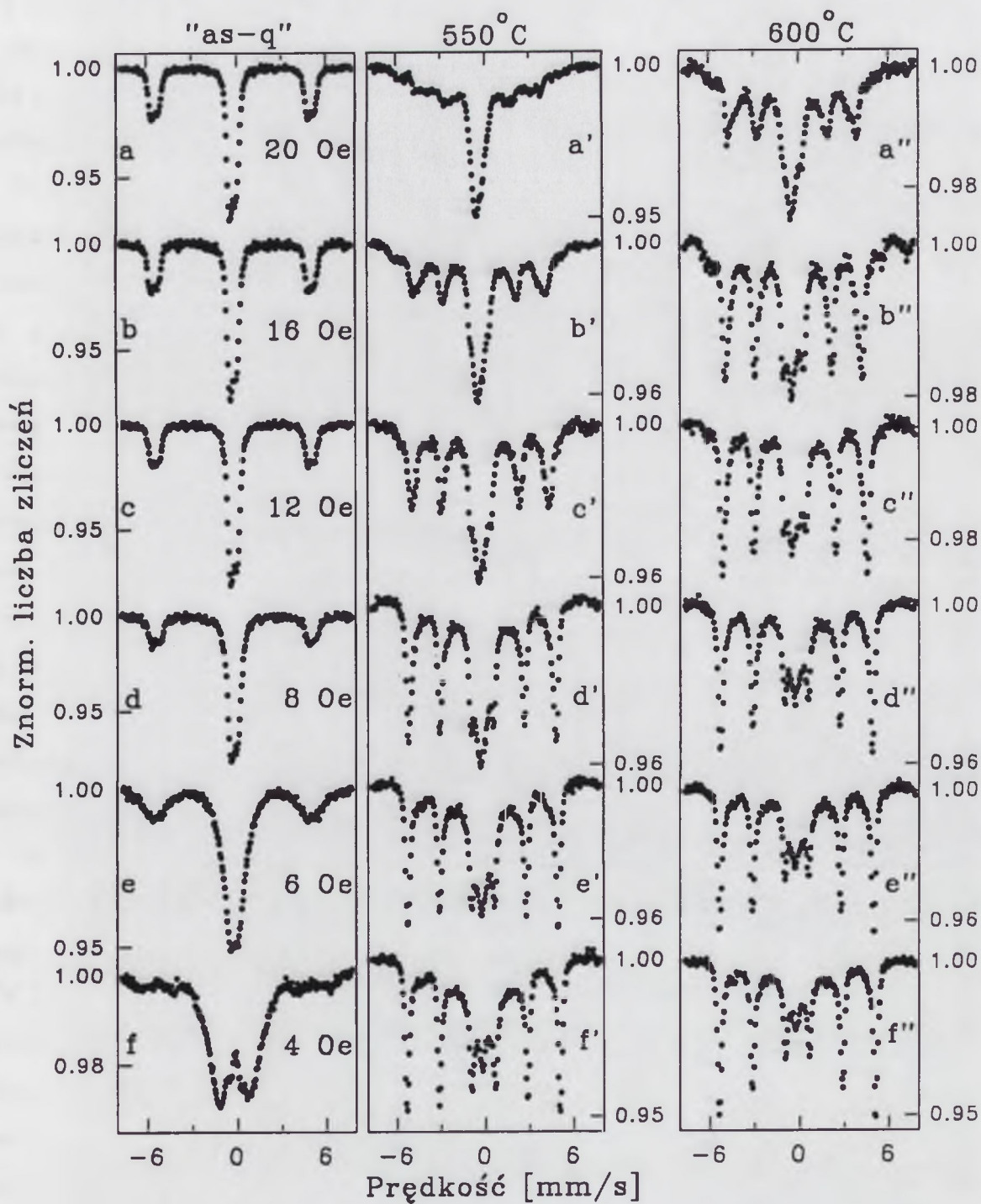
nadsztywnej charakterystycznej dla fazy amorficznej (rys.IV.32d (30s) -6 Oe). Taka zmiana kształtu widm mössbauerowskich pokazuje, że w przypadku wygrzewania przez 15 i 30 s pola anizotropii fazy amorficznej pozostałej po procesie częściowej krystalizacji są znacznie większe w porównaniu z wyjściowym stopem amorficznym, dla którego całkowity efekt „rf collapse” obserwowany jest dla natężeń pola w.cz. $H_{rf} \geq 8$ Oe. Jest to związane z gwałtownym utworzeniem ziaren fazy rpc-Fe, co wprowadza lokalne naprężenia w fazie amorficznej. Wydłużenie czasu wygrzewania (60-120s i 1h) powoduje częściową relaksację naprężeń w fazie amorficznej, co przejawia się większym zwężeniem magnetycznej struktury nadsztywnej dla $H_{rf} \approx 20$ Oe (rys.IV.32a (60s, 1h)) oraz wolniejszym jej odtwarzaniem w miarę obniżania natężenia pola w.cz. (por. np. rys.IV.32: b-d (30s) z rys.IV.32: b-d (60s)). Widać wyraźnie, że zjawisko „rf collapse” jest efektywniejsze dla wygrzewań 60-sekundowych i dłuższych niż dla 15- lub 30-sekundowych. Oznacza to, że efektywne pole anizotropii fazy amorficznej z początku rośnie dla bardzo krótkich czasów wygrzewania (15-30 s), a następnie maleje, gdy czas wygrzewania się wydłuża (60-120s i 1h). Podobną tendencję obserwuje się dla jednogodzinnego wygrzewania, gdy temperatura wygrzewania rośnie z 550 do 600°C. Pole anizotropii pozostaje jednak wyraźnie większe niż w przypadku wyjściowego stopu amorficznego.

Wszystkie widma otrzymane dla wygrzanych próbek zawierają składową magnetyczną – sekstet o polu nadsztywnym ok. 32.9 T, odpowiadającą magnetycznie twardszym ziarnom fazy rpc-Fe, dla których nie obserwuje się żadnego zwężenia magnetycznej struktury nadsztywnej, bez względu na zastosowane natężenie pola w.cz. (rys.IV.32: a-d (30s, 60s i 1h)). Pole anizotropii tych ziaren jest wyraźnie większe od natężenia użytego pola w.cz., co nie pozwala na wystąpienie procesu odwracania namagnesowania.

Dla stopu $Fe_{81}Zr_{7}B_{12}$ wygrzanego w temperaturze 600°C zachodzą ponadto bardzo ciekawe zmiany strukturalne związane z magnetostrycją, które można obserwować dzięki zjawisku „rf sidebands”. Utworzenie w fazie amorficznej nanokrystalicznych ziaren fazy rpc-Fe wskutek wygrzania tego stopu przez 15-30 s powoduje silną redukcję magnetostrykcji w porównaniu ze stopem wyjściowym, przejawiającą się w drastycznym zmniejszeniu natężenia linii satelitarnych, które są ledwo widoczne na zboczach zewnętrznych linii sekstetu Zeemana (rys.IV.32a (30s)). Linie satelitarne odtwarzają się dla stopu wygrzanego przez 60-120 s (rys.IV.32a (60s)). Sugeruje to silne fluktuacje składu fazy amorficznej, w której tworzą się obszary o znaczącej stałej magnetostrykcji. Jednogodzinne wygrzewanie w 600°C powoduje wzrost zawartości nanokrystalicznej fazy rpc-Fe i ponowną redukcję magnetostrykcji. Na rysunku IV.32a (1h) praktycznie nie obserwuje się linii satelitarnych.

W przypadku amorficznego stopu $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_2$ obserwuje się bardzo podobną do omówionego powyżej amorficznego stopu $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$ zależność kształtu widm mössbauerowskich od natężenia pola w.cz. (rys.IV.33: a-f). Całkowity efekt „rf collapse” występuje dla $H_{\text{rf}} \geq 8$ Oe (rys.IV.33: a-d). Przy natężeniu $H_{\text{rf}} \approx 6$ Oe dublet kwadrupolowy zaczyna się poszerzać (rys.IV.33e), a przy $H_{\text{rf}} \approx 4$ Oe magnetyczna struktura nadsubtelna jest już dobrze rozdzielona (rys.IV.33f). Tak jak poprzednio natężenie linii satelitarnych maleje, gdy zmniejsza się wartość natężenia H_{rf} .

Natomiast widma otrzymane dla stopu $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_2$ wygrzanego w temperaturach 550 i 600°C przez 1 godzinę charakteryzuje bardziej skomplikowany kształt (rys.IV.33: a'-f' oraz a''-f''). Środkowa część tych widm składa się z dubletu kwadrupolowego odpowiadającego pozostałej fazie amorficznej, z pojedynczej linii charakterystycznej dla γ -Fe (ta składowa jest widoczna zarówno w widmach zmierzonych bez pola (rys.IV.28b i 29b), jak i w polu w.cz.) oraz z pojedynczej linii odpowiadającej nanokrystalicznemu magnetycznie miękkim ziarnom rpc-Fe. Ponadto widma zawierają częściowo zwężoną składową magnetyczną, która odpowiada ziarnom rpc-Fe charakteryzującym się na tyle dużymi polami anizotropii w porównaniu z zastosowanym polem w.cz. o natężeniu ok. 20 Oe, że całkowity efekt „rf collapse” nie zachodzi (rys.IV.33: a', a''). Kształt tej składowej i jej względny udział w widmach mössbauerowskich wykazuje bardzo silną zależność od natężenia pola w.cz., związaną z zależnością czasu przełączania w procesie odwracania namagnesowania od natężenia pola w.cz. Dla pola w.cz. o natężeniu ok. 20 Oe czas przełączania jest zbyt długi i proces odwracania namagnesowania nie nadąża w pełni za oscylacjami pola w.cz. Wtedy średnia wartość pola nadsubtelnego jest znacznie zredukowana, ale nie do zera. Wówczas obserwuje się tylko częściowo zwężony sekstet (rys.IV.33: a', a''). W miarę obniżania H_{rf} czas przełączania rośnie i relaksacja pola nadsubtelnego staje się coraz wolniejsza. Wtedy sekstet ulega stopniowemu poszerzaniu (rys.IV.33: b'-d', b''-d'') aż do osiągnięcia wartości rozszczepienia magnetycznego $H_{\text{hf}} \approx 32.9$ T dla natężeń $H_{\text{rf}} \leq 6$ Oe (rys.IV.33: e', f' oraz e'', f''). Rośnie również względna zawartość tego sekstetu w widmach. Porównując widma otrzymane w polu w.cz. dla próbek wygrzanych w temperaturach 550 i 600°C można zaobserwować bardzo podobne zmiany kształtu widm, ale zachodzące dla wyższych wartości H_{rf} w przypadku wygrzewania w 600°C np. kształt widma na rys.IV.33d' dla $H_{\text{rf}} \approx 8$ Oe jest prawie identyczny z widmem na rys.IV.33b'' dla $H_{\text{rf}} \approx 16$ Oe. Świadczy to o tym, że średnie pole anizotropii ziaren fazy rpc-Fe utworzonych wskutek wygrzewania w 550°C jest wyraźnie mniejsze niż dla ziaren powstałych w wyniku wygrzewania w 600°C. Widma przedstawione na rys.IV.33: a'-f' oraz a''-f'' dla stopu $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_2$ dowodzą, że utworzone wskutek wygrzewania ziarna fazy rpc-Fe charakteryzuje dość szeroki,

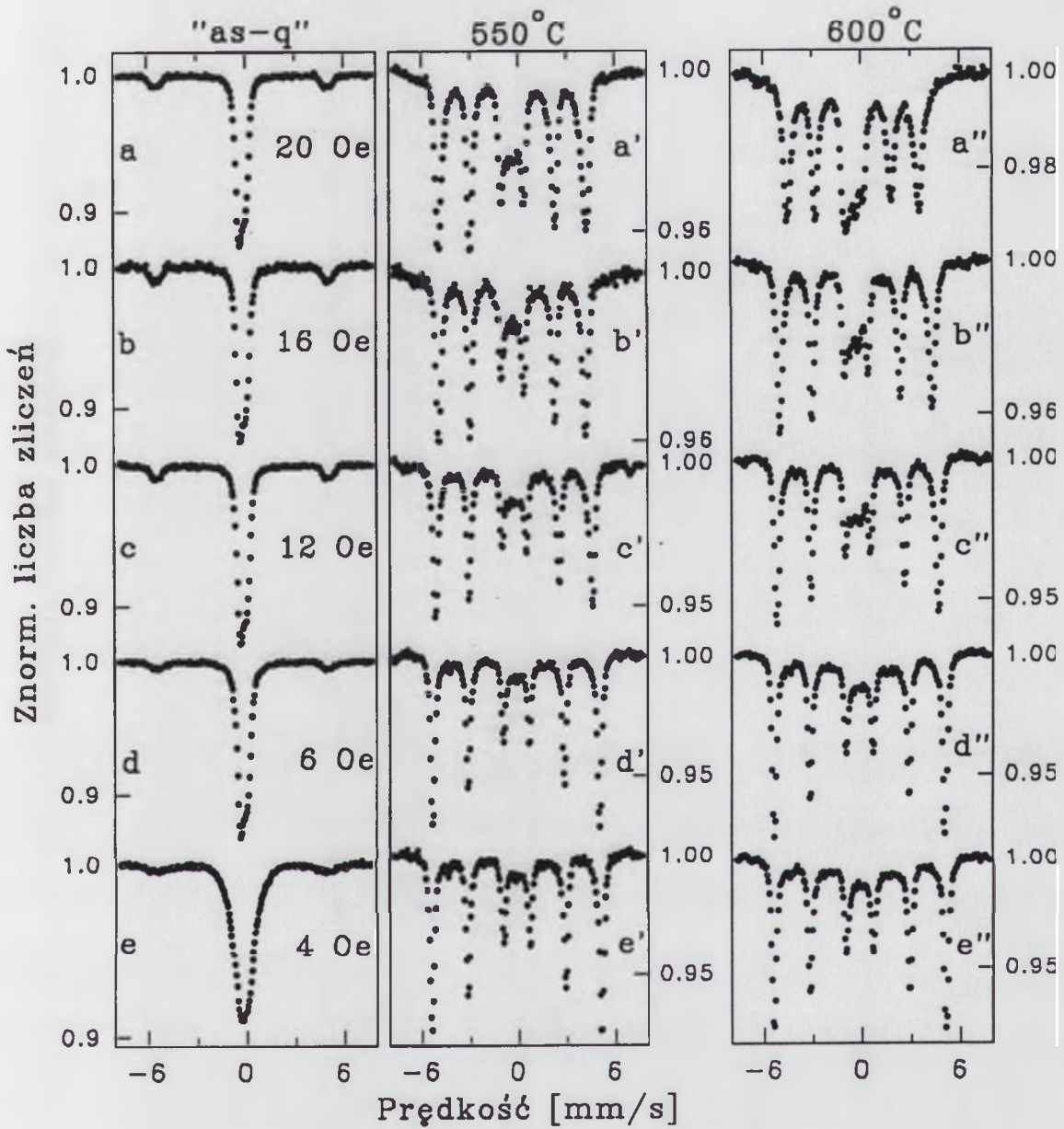


Rys.IV.33. Widma móssbauerowskie otrzymane w funkcji natężenia pola w.cz. dla stopu $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_{17}\text{B}_{12}\text{Cu}_2$ w stanie wyjściowym „as-quenched” (a-f) oraz wygrzanego w temperaturach 550°C (a'-f') i 600°C (a''-f'').

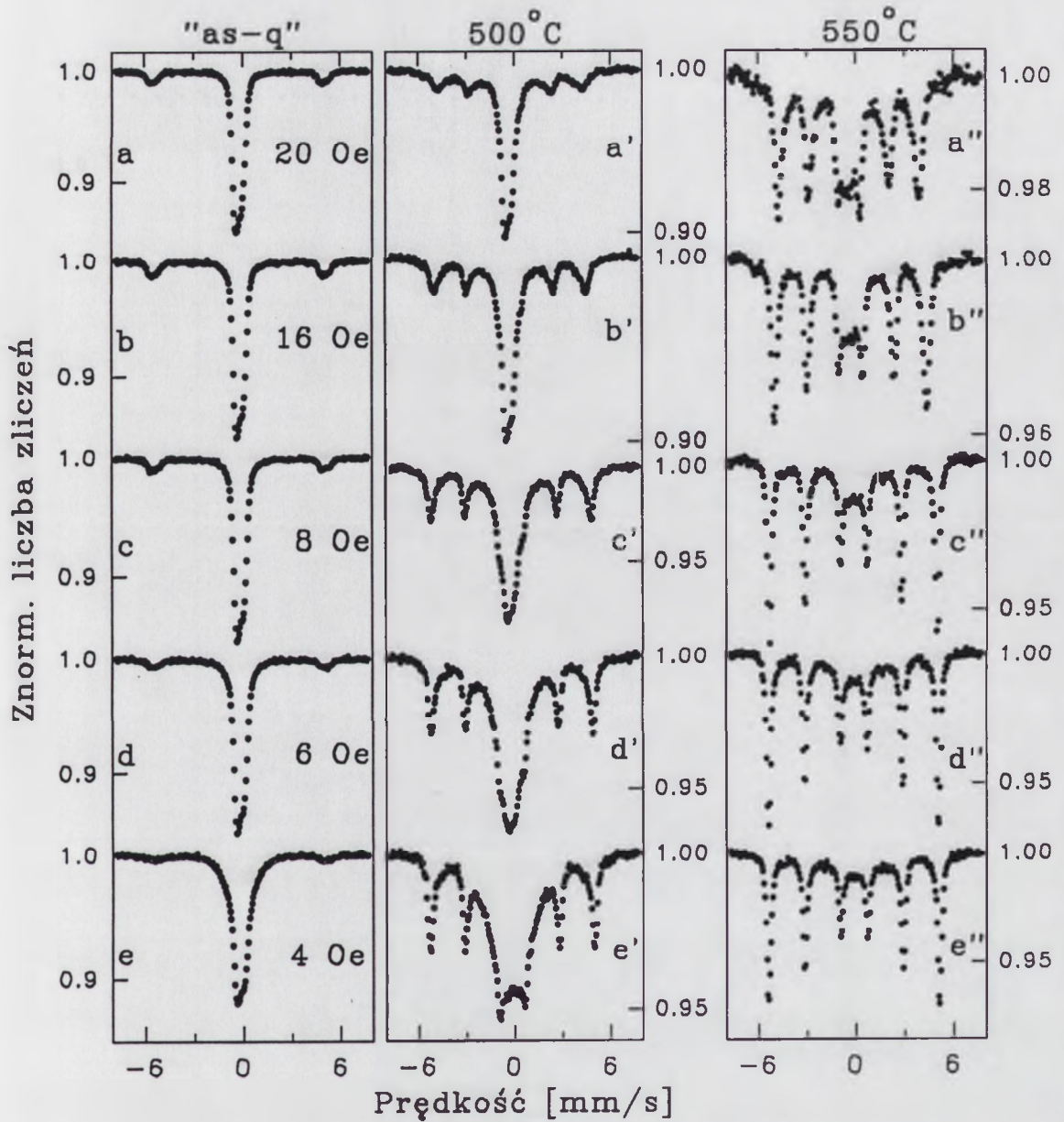
ciągły rozkład pól anizotropii, z którego można wnioskować o szerokim rozkładzie wielkości tych ziaren. Ponadto średnie pole anizotropii ziaren rpc-Fe jest dla tego stopu znacznie mniejsze niż dla stopu $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_7\text{B}_{12}$, w którym dominują stosunkowo duże ziarna rpc-Fe, dla których efekt „rf collapse” nie zachodzi (rys.IV.32: a-d (1h)).

Wyniki pomiarów mössbauerowskich przeprowadzonych w funkcji natężenia pola w.cz. otrzymane dla stopów $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$ o mniejszych zawartościach boru przedstawiono na rysunkach IV.34 ($x=8, y=0$), IV.35 ($x=8, y=2$), IV.36 ($x=6, y=0$), IV.37 ($x=6, y=2$) oraz IV.38 ($x=4, y=0$). Porównanie wyników tych pomiarów przeprowadzonych dla całkowicie amorficznych stopów pozwoliło na oszacowanie wartości lokalnego pola anizotropii magnetycznej dla stopów całkowicie amorficznych. Jak przedstawiono powyżej w przypadku amorficznych stopów o największej zawartości boru (12%) całkowite zjawisko „rf collapse” obserwuje się dla natężenia zewnętrznego pola w.cz. $H_{\text{rf}} \geq 8$ Oe, natomiast dla pozostałych stopów (oprócz $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_7\text{B}_6$) dla $H_{\text{rf}} \geq 6$ Oe. Oznacza to, że w temperaturze pokojowej średnie pole anizotropii magnetycznej stopów amorficznych z $x = 12$ jest wyraźnie mniejsze od 8 Oe, ale pole $H_{\text{rf}} \approx 6$ Oe już nie wystarcza do całkowitego uśrednienia H_{hf} do zera. Natomiast dla stopów z $x = 8$ lub 6 średnie pole anizotropii jest mniejsze od 6 Oe. W przypadku amorficznego stopu $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_7\text{B}_6$ całkowite zjawisko „rf collapse” obserwuje się dla pola w.cz. o natężeniu zaledwie 3 Oe.

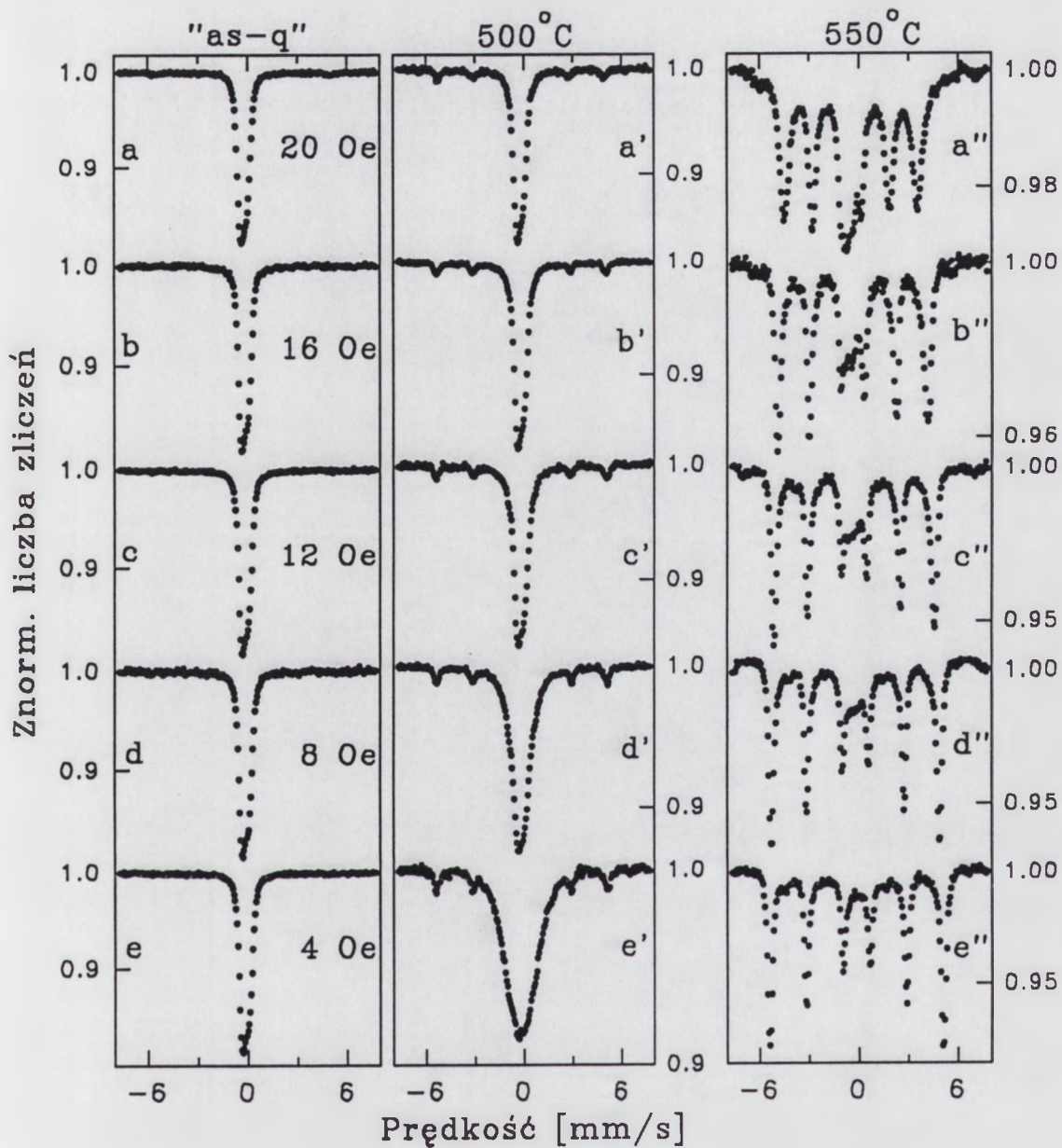
W przypadku stopu $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_8$ wygrzanego w temperaturze 500°C zawartość nanokrystalicznej fazy rpc-Fe jest tak mała, że widma otrzymane techniką „rf-Mössbauer” w funkcji natężenia pola w.cz. praktycznie nie różnią się od widm przedstawionych na rys.IV.34: a-e dla stopu całkowicie amorficznego. Natomiast widma otrzymane dla tego stopu wygrzanego w temperaturach 550 i 600°C (rys.IV.34: a'-e', a''-e'') zachowują się w funkcji natężenia pola w.cz. podobnie jak omówione powyżej widma otrzymane dla nanokrystalicznego stopu $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_2$ (rys.IV.33: a''-f''). Zmniejszenie wartości H_{rf} z 20 Oe do 16 Oe powoduje wyraźne zmniejszenie w widmie względnego udziału składowych, dla których wystąpił całkowity efekt „rf collapse” oraz zwiększenie średniej wartości pola nadsubtelnego dla częściowo zwężonego sekstetu (rys.IV.34: b', b''). Taką tendencję obserwuje się wraz ze spadkiem wartości H_{rf} do ok. 6 Oe. Dla $H_{\text{rf}} \leq 6$ Oe sekstet przestaje być zwężony i jego pole nadsubtelne wynosi ok. 32.9 T, wartość ta jest charakterystyczna dla fazy rpc-Fe (bez pola w.cz.), (rys.IV.34: d', e' oraz d'', e''). Porównując widma otrzymane dla obu temperatur wygrzewań (550 i 600°C), a w szczególności porównując stopień zwężenia sekstetu Zeemana odpowiadającego fazie rpc-Fe, można stwierdzić, że widmo na rys.IV.34a' (20 Oe) jest bardzo podobne do widma na rys.IV.34b'' (16 Oe), co wskazuje na fakt, że średnie pole anizotropii ziaren rpc-Fe jest nieco mniejsze dla wygrzewania w temperaturze 600°C niż w 550°C .



Rys.IV.34. Widma mössbauerowskie otrzymane w funkcji natężenia pola w.cz. dla stopu $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_8$ w stanie wyjściowym „as-quenched” (a-e) oraz wygrzanego w temperaturach 550°C (a'-e') i 600°C (a''-e'').

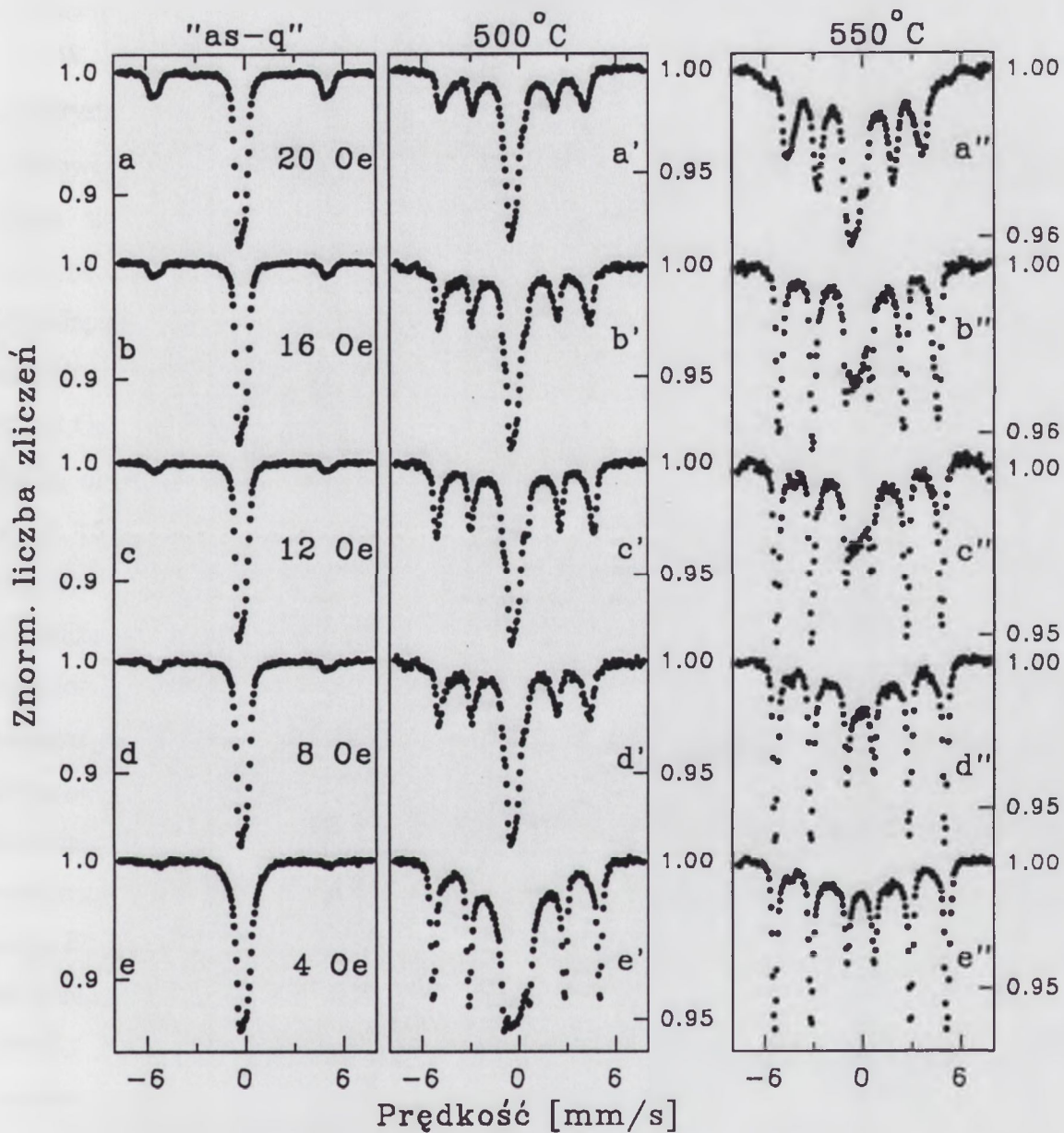


Rys.IV.35. Widma móssbauerowskie otrzymane w funkcji natężenia pola w.cz. dla stopu $\text{Fe}_{83}\text{Zr}_7\text{B}_8\text{Cu}_2$ w stanie wyjściowym „as-quenched” (a-e) oraz wygrzanego w temperaturach 500°C (a'-e') i 550°C (a''-e'').



Rys.IV.36. Widma móssbauerowskie otrzymane w funkcji natężenia pola w.cz. dla stopu $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_7\text{B}_6$ w stanie wyjściowym „as-quenched” (a-e) oraz wygrzanego w temperaturach 500°C (a'-e') i 550°C (a''-e'').

<http://rcin.org.pl>

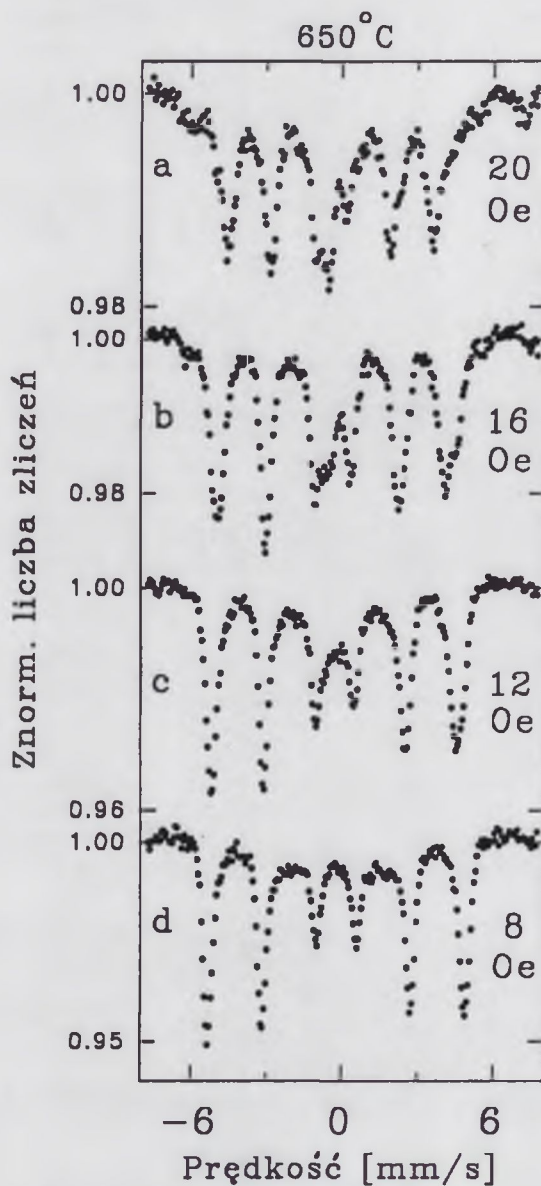


Rys.IV.37. Widma móssbauerowskie otrzymane w funkcji natężenia pola w.cz. dla stopu $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_2$ w stanie wyjściowym „as-quenched” (a-e) oraz wygrzanego w temperaturach 500°C (a'-e') i 550°C (a''-e'').

Różnice w kształtach widm mössbauerowskich dla obu temperatur wygrzewania nie są duże i widać je głównie dla większych wartości natężenia pola w.cz. Poniżej $H_{rf} \approx 8$ Oe widma otrzymane w polu w.cz. praktycznie nie różnią się między sobą.

W przypadku stopu $Fe_{83}Zr_7B_8Cu_2$ wygrzanego w temperaturze $500^\circ C$ zawartość nanokrystalicznej fazy rpc-Fe nie jest dominująca i dlatego dokładnie widać zmiany kształtu środkowej części widma w funkcji natężenia pola w.cz. (rys.IV.35: a'-e'). Dla $H_{rf} \approx 20$ Oe składa się ona z dubletu kwadrupolowego odpowiadającego amorficznej osnowie i z pojedynczej linii reprezentującej te ziarna fazy rpc-Fe, dla których wystąpiło całkowite zjawisko „rf collapse” (rys.IV.35a'). Zmniejszanie wartości H_{rf} powoduje stopniowe zmniejszanie względnego udziału pojedynczej linii, przy czym dublet kwadrupolowy pozostaje bez zmian dla $H_{rf} \geq 8$ Oe (rys.IV.35: b', c'). Nanokrystaliczne, magnetycznie miękkie ziarna fazy rpc-Fe, które dla H_{rf} ok. 20 Oe reprezentowała pojedyncza linia, przy niższych wartościach H_{rf} , począwszy od ok. 16 Oe, dają teraz wkład do częściowo zwięzłego sekstetu, którego względny udział w widmach rośnie, gdy H_{rf} maleje (rys.IV.35: a'-e'). Odnośnie pozostałej po procesie częściowej krystalizacji fazy amorficznej można stwierdzić, że jej pole anizotropii jest znacznie większe niż wyjściowego stopu amorficznego, dla którego całkowity efekt „rf collapse” występuje dla mniejszego natężenia pola w.cz. niż w przypadku amorficznej osnowy zmodyfikowanej wskutek utworzenia nanokrystalicznych ziaren rpc-Fe (por. rys.IV.35d z 35d'). Średnie pole anizotropii pozostałej fazy amorficznej jest mniejsze od 8 Oe, ale pole o natężeniu ok. 6 Oe już nie wystarcza do całkowitego uśrednienia H_{hf} do zera. Natomiast dla całkowicie amorficznego stopu $Fe_{83}Zr_7B_8Cu_2$ średnie pole anizotropii jest wyraźnie mniejsze od 6 Oe. Bardzo podobnie do przypadku opisanego powyżej zachowuje się stop $Fe_{85}Zr_7B_6Cu_2$ wygrzany w temperaturze $500^\circ C$, co przedstawia rys.IV.37: a-e. Charakteryzuje go jednak większa zawartość nanokrystalicznej fazy rpc-Fe.

Wygrzanie amorficznych stopów $Fe_{87}Zr_7B_6$ i $Fe_{89}Zr_7B_4$ w temperaturach odpowiednio 500 i $475^\circ C$ powoduje ich częściową krystalizację, jednak proces ten znajduje się dopiero w początkowym etapie. Dlatego zawartość fazy rpc-Fe jest stosunkowo niewielka (rys.IV.11: c, d). Przypadek ten omówiono wcześniej dla stopu $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ wygrzanego w temperaturze $600^\circ C$ (rys.IV.32: a-d (1h)). Widma mössbauerowskie otrzymane w polu w.cz. dla tych stopów (rys.IV.36: a-e dla $Fe_{87}Zr_7B_6$) wykazują w funkcji natężenia pola w.cz. tendencję podobną do widm otrzymanych dla stopu $Fe_{81}Zr_7B_{12}$. Jedyna różnica polega na tym, że dla pozostałej fazy amorficznej całkowity efekt „rf collapse” występuje dla znacznie mniejszych wartości H_{rf} (w przypadku stopu $Fe_{87}Zr_7B_6$ – 12 Oe, rys.IV.36c) niż dla stopu $Fe_{81}Zr_7B_{12}$ (18 Oe).



Rys.IV.38. Widma mössbauerowskie otrzymane w funkcji natężenia pola w.cz. dla stopu $\text{Fe}_{83}\text{Zr}_7\text{B}_4$ wygrzanego w temperaturze 650°C.

W przypadku wygrzewań w wyższych temperaturach (550-650°C) widma mössbauerowskie otrzymane w funkcji natężenia pola w.cz. dla stopów o zawartościach boru $x = 8, 6$ lub 4 przedstawione na rys.IV.35: a'-e', IV.36: a'-e', IV.37: a'-e' oraz IV.38 charakteryzuje zachowanie jakościowo bardzo podobne do opisanego powyżej dla stopu $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_8$ wygrzanego w temperaturze 600°C i przedstawionego na rys.IV.34: a''-e''.

Na podstawie powyższych wyników pomiarów mössbauerowskich przeprowadzonych w funkcji natężenia pola w.cz. można stwierdzić, że nanokrystaliczne ziarna fazy rpc-Fe utworzone w wyższych temperaturach charakteryzują się ciągłym, dość szerokim rozkładem pól anizotropii, który sugeruje podobny rozkład wielkości ziaren rpc-Fe. Ziarna te mają jednak znacznie większe średnie pole anizotropii niż pozostała faza amorficzna.

V. PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE

W ramach przedstawionej pracy doktorskiej przeprowadzono systematyczne badania szerokiego zestawu amorficznych i nanokrystalicznych stopów o ogólnym składzie chemicznym $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$ dla $x = 4, 6, 8$ lub 12 oraz $y = 0$ lub 2 . Amorficzne taśmy otrzymano metodą odlewania na wirujący bęben. Stopy nanokrystaliczne uzyskano w wyniku kontrolowanej krystalizacji wyjściowych stopów amorficznych. Szczegółowo zbadano wpływ warunków wygrzewania, tzn. temperatury i czasu wygrzewania, na krystalizację stopów amorficznych i na proces tworzenia struktury nanokrystalicznej. Prześledzono zmiany lokalnego uporządkowania atomowego bliskiego zasięgu zachodzące w strukturze fazy amorficznej pozostałej po procesie częściowej krystalizacji. Ponadto zbadano proces krystalizacji zachodzący na powierzchniach taśmy. Przeprowadzono również szczegółowe badania wpływu warunków wygrzewania na zmianę własności magnetycznych (pól anizotropii i magnetostrykcji) fazy amorficznej oraz utworzonej w wyniku wygrzewania fazy nanokrystalicznej.

Do charakterystyki procesu krystalizacji w stopach $\text{FeZrB}(\text{Cu})$ zastosowano kalorymetrię skaningową (DSC, do określenia temperatur krystalizacji wyjściowych stopów amorficznych), metodę dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD, do identyfikacji fazowej i oszacowania średnich wielkości ziaren fazy rpc-Fe) oraz transmisyjną spektroskopię mössbauerowską (do identyfikacji fazowej i wyznaczenia względnych zawartości faz). Pomiarów wykonano metodą spektroskopii mössbauerowskiej elektronów konwersji (CEMS) umożliwiły natomiast zbadanie procesu krystalizacji występującego w warstwach powierzchniowych taśm.

Badania własności magnetycznych przeprowadzono unikalną w skali światowej techniką „rf-Mössbauer”, która wykorzystuje zjawiska wywołane przez pole magnetyczne wysokiej częstości, tzn. zjawisko „rf collapse” i powstawanie linii satelitarnych w transmisyjnych widmach mössbauerowskich. Trzeba tu zaznaczyć, że pomiary magnetyczne prowadzone tradycyjnymi metodami np. pomiary magnetometryczne czy pomiary pętli histerezy, dostarczają informacji z całej objętości materiału. W przypadku materiału dwu- lub wielofazowego (a takimi są stopy nanokrystaliczne) uzyskuje się dane uśrednione. Wykorzystana w tej pracy metoda spektroskopii mössbauerowskiej zastosowana wraz z polem magnetycznym wysokiej częstości pozwoliła na obserwację zmian własności magnetycznych, a w szczególności pól anizotropii dla każdej fazy osobno. Technika „rf-Mössbauer” umożliwiła odróżnienie magnetycznie miękkiej nanokrystalicznej fazy rpc-Fe od magnetycznie twardszej mikrokystalicznej fazy $\alpha\text{-Fe}$. Pomiarów przeprowadzonych w funkcji natężenia pola w.c.z. dostarczyły informacji dotyczących rozkładów pól anizotropii fazy amorficznej i nanokrystalicznej, na podstawie których można wnioskować o rozkładach wielkości ziaren fazy rpc-Fe . Ponadto technika „rf-Mössbauer” pozwoliła na

zbadanie uporządkowania atomowego bliskiego zasięgu występującego w amorficznych stopach FeZrB(Cu) w funkcji ich składu chemicznego. Wyniki uzyskane tą unikalną metodą porównano z konwencjonalnymi pomiarami mössbauerowskimi przeprowadzonymi w temperaturze ciekłego azotu i stwierdzono, że tylko metodą „rf-Mössbauer” możliwe jest wykrycie tak subtelnych zmian lokalnego uporządkowania atomowego w fazie amorficznej.

Najważniejsze wyniki niniejszej pracy doktorskiej można podsumować następująco:

1. Amorficzne stopy $Fe_{93-x-y}Zr_7B_xCu_y$ ($x = 4, 6, 8, 12; y = 0, 2$) krystalizują dwuetapowo. Zakres temperatur, dla których można otrzymać strukturę nanokrystaliczną wynosi ok. 500-650°C. Dodatek 2% miedzi do stopów FeZrB powoduje obniżenie temperatury krystalizacji pierwszego etapu oraz wzrost szybkości zarodkowania fazy nanokrystalicznej. Bor wpływa natomiast na stabilizację fazy amorficznej i wraz ze wzrostem jego zawartości temperatura krystalizacji amorficznych stopów FeZrB(Cu) rośnie.
2. Wyjściowe stopy amorficzne charakteryzują dwa rozróżnialne techniką „rf-Mössbauer” uporządkowania atomowe bliskiego zasięgu, których względne udziały zależą od zawartości boru w stopie.
3. We wszystkich badanych stopach FeZrB(Cu) produktem pierwszego etapu krystalizacji jest nanokrystaliczna faza rpc-Fe. Średnia wielkość ziaren tej fazy rośnie ze wzrostem temperatury wygrzewania, przy czym w stopach zawierających 2% Cu jest mniejsza niż w stopach bez miedzi. Względna zawartość nanokrystalicznej fazy rpc-Fe rośnie ze wzrostem temperatury i czasu wygrzewania. Zaobserwowano wpływ składu chemicznego stopu na tworzenie się fazy nanokrystalicznej. Dla danej temperatury wygrzewania udział ziaren fazy rpc-Fe rośnie, gdy maleje zawartość boru w stopach FeZrB(Cu). Natomiast dodatek 2% Cu powoduje wyraźny wzrost zawartości nanokrystalicznej fazy rpc-Fe w porównaniu ze stopami bez miedzi.
4. Utworzona w wyniku kontrolowanej krystalizacji wyjściowych stopów amorficznych struktura nanokrystaliczna składa się z ziaren fazy rpc-Fe umieszczonych w amorficznej osnowie. Oprócz tych faz wykazano występowanie fazy „przejściowej”, którą określono jako powierzchnie rozdziału pomiędzy nanokrystalicznymi ziarnami fazy rpc-Fe i amorficzną osnową. Została ona zidentyfikowana metodą spektroskopii mössbauerowskiej jako składowa magnetyczna charakteryzująca się rozkładem pól nadsubtelnych o średniej wartości ok. 29 T. Na uwagę zasługuje fakt, że faza ta, występująca również w innych stopach nanokrystalicznych, nie została do tej pory bezpośrednio zaobserwowana innymi metodami.

Pokazano, że względna zawartość tej fazy jest wyraźnie większa dla stopów zawierających dodatek 2% miedzi. Porównanie względnych zawartości fazy rpc-Fe i powierzchni rozdziału nasuwa wniosek, że ziarna fazy rpc-Fe utworzone w stopach zawierających miedź są mniejsze niż w stopach bez dodatku Cu, co jest zgodne z wynikami otrzymanymi metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego.

5. Proces krystalizacji występujący na obu powierzchniach taśmy przebiega inaczej niż w jej objętości. Krystalizacja fazy amorficznej jest znacznie bardziej intensywna na powierzchniach próbek. Krystalizacja powierzchniowa zachodzi ponadto w temperaturach znacznie niższych od temperatury krystalizacji objętościowej. Na powierzchniach taśmy zaobserwowano utworzenie innych faz krystalicznych niż w całej objętości.
6. Wyjściowe stopy amorficzne FeZrB(Cu) są magnetycznie bardzo miękkie. Natomiast faza amorficzna pozostała po procesie częściowej krystalizacji jest już nieco twardsza; jej średnie pole anizotropii jest większe niż dla wyjściowych stopów amorficznych. Jest to spowodowane utworzeniem ziaren fazy rpc-Fe, co wprowadza lokalne naprężenia w amorficznej osnowie. W przypadku nanokrystalicznej fazy rpc-Fe średnie pola anizotropii są wyraźnie większe niż dla pozostałej fazy amorficznej. Wynika stąd, że ziarna fazy rpc-Fe są magnetycznie twardsze od amorficznej osnowy.
7. Rozkład pól anizotropii fazy nanokrystalicznej zależy od stopnia zaawansowania procesu krystalizacji. W przypadku stopów FeZrB, w których proces ten znajduje się dopiero w początkowym etapie, zaobserwowano bimodalny rozkład pól anizotropii fazy rpc-Fe, z którego można wnioskować o również bimodalnym rozkładzie wielkości ziaren tej fazy. Natomiast w stopach zawierających miedź zaobserwowano ciągły, dość szeroki rozkład pól anizotropii fazy rpc-Fe, który sugeruje, że w tych stopach występuje ciągły rozkład wielkości ziaren. Zatem stopy z dodatkiem 2% Cu charakteryzuje bardziej jednorodna mikrostruktura.
8. Wygrzanie wyjściowych stopów amorficznych FeZrB(Cu) w temperaturach nieco niższych od temperatury pierwszego etapu krystalizacji powoduje zmniejszenie wartości stałej magnetostrykcji charakterystycznej dla fazy amorficznej. Stała ta jest gwałtownie maleje, gdy tworzy się nanokrystaliczna faza rpc-Fe.

Główne wyniki przedstawione w niniejszej rozprawie doktorskiej zostały opublikowane w następujących pracach:

1. M. Kopcewicz, A. Grabias, P. Nowicki, *Mössbauer study of the radio-frequency induced effects in amorphous and nanocrystalline FeZrBCu alloys*, J. Magn. Magn. Mat. **140-144** (1995) 461-462.
2. M. Kopcewicz, A. Grabias, P. Nowicki, *Mössbauer study of amorphous and nanocrystalline FeZrBCu alloys*, Nanostructured Materials **6** (1995) 957-960.
3. M. Kopcewicz, A. Grabias, P. Nowicki, *Microstructure and magnetic properties of nanocrystalline Fe_{93-x}Zr₇B_xCu_y alloys*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **384** (1995) 517-522.
4. M. Kopcewicz, A. Grabias, P. Nowicki, D.L. Williamson, *Mössbauer and x-ray study of the structure and magnetic properties of amorphous and nanocrystalline Fe₈₁Zr₇B₁₂ and Fe₇₉Zr₇B₁₂Cu₂ alloys*, J. Appl. Phys. **79** (1996) 993-1003.
5. M. Kopcewicz, A. Grabias, P. Nowicki, *Rf-Mössbauer study of the nanoscale bcc Fe phase formed due to annealing of amorphous FeZrBCu alloys*, Italian Physical Society Conference Proceedings Vol. **50** (ed. I. Ortalli), (1996) 521-524.
6. M. Kopcewicz, A. Grabias, *Mössbauer study of the surface crystallization of the amorphous and nanocrystalline Fe₈₁Zr₇B₁₂ alloy*, J. Appl. Phys. **80** (1996) 3422-3425.
7. M. Kopcewicz, A. Grabias, P. Nowicki, *CEMS and rf-Mössbauer study of nanocrystalline Fe₈₁Zr₇B₁₂ alloy*, Acta Physica Polonica A **91** (1997) 225-228.
8. M. Kopcewicz, A. Grabias, P. Nowicki, *Magnetic properties of the nanocrystalline bcc-Fe phase formed in FeZrBCu alloys investigated by using the radio-frequency collapse and sideband effects*, Mater. Sci. Eng. **A226-228** (1997) 515-519.
9. M. Kopcewicz, A. Grabias, D.L. Williamson, *Magnetism and nanostructure of Fe_{93-x}Zr₇B_xCu_y alloys*, J. Appl. Phys. **82** (1997) 1747-1758.
10. M. Kopcewicz, A. Grabias, B. Kopcewicz, *Short-range order in amorphous FeZrB(Cu) alloys investigated by the RF-Mössbauer technique*, praca przyjęta do druku w: Journal of Magnetism and Magnetic Materials (1997).

Wyniki zawarte w niniejszej rozprawie doktorskiej zostały przedstawione na następujących międzynarodowych konferencjach:

International Conference on Magnetism - ICM'94 (22-26.08.94, Warszawa), International Conference on Nanostructured Materials - NANO'94 (3-7.10.94, Stuttgart, Niemcy), Materials Research Society Spring Meeting - MRS'95 (17-20.04.95, San Francisco, USA), International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect - ICAME'95 (10-16.09.95, Rimini, Włochy), Physics of Magnetism - PM'96 (24-28.06.96, Poznań), International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials - RQ9 (25-30.08.96, Bratysława, Słowacja), XXX Zakopane School of Physics (10-16.05.97, Zakopane), International Conference on Magnetism - ICM'97 (27.07-1.08.97, Cairns, Australia), International Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials - ISMANAM'97 (31.08-5.09.97, Sitges, Hiszpania).

Spis literary

1. H. Gleiter, *Prog. Mater. Sci.* 33 (1989) 223.
2. R. Birringer, *Mater. Sci. Eng. A* 117 (1989) 33.
3. R.P. Andres, R.S. Averback, W.L. Brown, L.E. Brus, W.A. Goddard III, A. Kaldor, S.G. Louie, M. Moscovits, P.S. Peercy, S.J. Riley, R.W. Siegel, F. Spaepen, Y. Wang, *J. Mater. Res.* 4 (1989) 704.
4. H. Gleiter, w: „Deformation of Polycrystals: Mechanism and Microstructures”, ed. N. Hansen, A. Horsewell, T. Leffers, H. Lilholt, Riso National Laboratory: Denmark 1981, str. 15.
5. R. Birringer, U. Herr, H. Gleiter, *Trans. Jpn. Inst. Met. Suppl.* 27 (1986) 43.
6. T. Mütschele, R. Kirchheim, *Scr. Metall.* 21 (1987) 1101.
7. R.W. Siegel, w: „Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials Having Ultrafine Microstructures”, ed. M. Nastasi, D.M. Parkin, H. Gleiter, Kluwer: Dordrecht 1993, str. 509.
8. H. Gleiter, *Nanostruct. Mater.* 1 (1993) 1.
9. J. Jing, A. Krümer, R. Birringer, H. Gleiter, U. Gonser, *J. Non-Cryst. Solids* 113 (1989) 167.
10. H.J. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu, W.L. Johnson, *Metall. Trans. A* 21 (1990) 2333.
11. J. Eckert, J.C. Holzer, C.E. Krill III, W.L. Johnson, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1751.
12. H.J. Fecht, w: „Nanophase Materials”, ed. G.C. Hadjipanayis, R.W. Siegel, ASI Series E, Vol. 260, Kluwer: Netherlands 1994, str. 125.
13. C.C. Koch, *Nanostruct. Mater.* 2 (1993) 109.
14. H. Chang, C.J. Altstetter, R.S. Averback, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 2962.
15. R.O. Hughes, S.D. Smith, C.S. Pande, H.R. Johnson, R.W. Armstrong, *Scr. Metall.* 20 (1986) 93.
16. U. Erb, A.M. El-Sherik, G. Palumbo, K.T. Aust, *Nanostruct. Mater.* 2 (1993) 383.
17. R.Z. Valiev, A.V. Korznikov, R.P. Mulyukov, *Mater. Sci. Eng. A* 168 (1993) 141.
18. K. Lu, J.T. Wang, W.D. Wei, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 522.
19. K. Lu, w: „Science and Technology of Rapid Solidification and Processing”, ed. M.A. Otonari, Kluwer: Netherlands 1995, str. 349.
20. Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 6044.
21. Y. Yoshizawa, K. Yamauchi, *Mater. Trans. JIM* 31 (1990) 307.
22. G. Herzer, *IEEE Trans. Magn.* 25 (1989) 3327.
23. T. Kulik, A. Hernando, M. Vazquez, *J. Magn. Magn. Mater.* 133 (1994) 310.
24. N. Mattern, A. Danzig, M. Müller, *Mat. Sci. Eng. A* 194 (1995) 77.
25. J.D. Ayers, V.G. Harris, J.A. Sprague, W.T. Elam, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 974.
26. G. Herzer, *Physica Scripta T49* (1993) 307.
27. T. Zemcik, Y. Jiraskova, K. Zaveta, D. Eckert, J. Schneider, N. Mattern, D. Hesse, *Mater. Lett.* 10 (1991) 313.
28. G. Hampel, A. Pundt, J. Hesse, *J. Phys.: Condens. Matter* 4 (1992) 3195.
29. A. Pundt, G. Hampel, J. Hesse, *Z. Phys. B* 87 (1992) 65.
30. T. Pradell, N. Clavaguera, J. Zhu, M.T. Clavaguera-Mora, *J. Phys.: Condens. Matter* 7 (1995) 4129.
31. G. Herzer, *J. Magn. Magn. Mater.* 112 (1992) 258.
32. G. Herzer, *IEEE Trans. Magn.* 26 (1990) 1397.
33. F.E. Luborsky, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 171S.
34. F. Pfeiffer, C. Radeloff, *J. Magn. Magn. Mater.* 19 (1980) 190.
35. R. Boll, H.R. Hilzinger, *IEEE Trans. Magn. MAG-19* (1983) 1946.
36. T. Masumoto, *Mat. Sci. Eng. A179/A180* (1994) 8.
37. K. Suzuki, N. Kataoka, A. Inoue, A. Makino, T. Masumoto, *Mat. Trans. JIM* 31 (1990) 743.
38. K. Suzuki, A. Makino, N. Kataoka, A. Inoue, T. Masumoto, *Mat. Trans. JIM* 32 (1991) 93.
39. K. Suzuki, A. Makino, A. Inoue, T. Masumoto, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 6232.
40. A. Makino, K. Suzuki, A. Inoue, T. Masumoto, *Mat. Trans. JIM* 32 (1991) 551.
41. K. Suzuki, A. Makino, A. Inoue, T. Masumoto, *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 3316.
42. A. Makino, K. Suzuki, A. Inoue, T. Masumoto, *Mat. Sci. Eng. A179/A180* (1994) 127.
43. K. Suzuki, A. Makino, A.P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, *Mat. Sci. Eng. A179/A180* (1994) 501.
44. K.Y. Kim, T.H. Noh, I.K. Kang, T. Kang, *Mat. Sci. Eng. A179/A180* (1994) 552.
45. Y. Zhang, K. Hono, A. Inoue, A. Makino, T. Sakurai, *Acta mater.* 44 (1996) 1497.

46. P. Gorria, I. Orue, F. Plazaola, M.L. Fernandez-Gubieda, J.M. Barandiaran, *IEEE Trans. Magn.* 29 (1993) 2682.
47. A. Ślowska-Waniewska, P. Nowicki, H.K. Lachowicz, P. Gorria, J.M. Barandiaran, A. Hernando, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 6465.
48. K. Suzuki, J.M. Cadogan, V. Sahajwalla, A. Inoue, T. Masumoto, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 5149.
49. C. Gomez-Polo, D. Holzer, M. Multigner, E. Navarro, P. Agudo, A. Hernando, M. Vazquez, H. Sassik, R. Grössinger, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 3392.
50. F. Zhou, K.Y. He, K.C. Bai, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 5209.
51. I. Navarro, A. Hernando, M. Vazquez, S.C. Yu, *J. Magn. Magn. Mater.* 145 (1995) 313.
52. M. Miglierini, J.M. Greneche, *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997) 2303.
53. A. Makino, Y. Yamamoto, Y. Hirotsu, A. Inoue, T. Masumoto, *Mat. Sci. Eng. A179/A180* (1994) 495.
54. J. Zhang, B. Wu, X. Wu, G. Wang, J. Zhao, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 5473.
55. M. Oguchi, Y. Harakawa, A. Inoue, T. Masumoto, K. Suzuki, *J. Mat. Sci.* 29 (1994) 1825.
56. Y. Harakawa, A. Inoue, A. Kojima, T. Masumoto, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 5545.
57. R.S. Trebble, D.J. Craik, „Magnetic Materials”, Wiley-Interscience: London 1969, str. 33-35.
58. R. Alben, J.J. Becker, M.C. Chi, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 1653.
59. G. Herzer, *Mat. Sci. Eng. A133* (1991) 1.
60. R. Schäfer, A. Hubert, G. Herzer, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 5325.
61. T. Kulik, A. Hernando, *J. Magn. Magn. Mater.* 138 (1994) 270.
62. A. Hernando, M. Vazquez, T. Kulik, C. Prados, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 3581.
63. G.K. Werthelm, „Mössbauer Effect: Principles and Applications”, Academic Press: New York 1964.
64. N.N. Greenwood, T.C. Gibb, „Mössbauer Spectroscopy”, Chapman and Hall: London 1971.
65. U. Gonser (ed.), „Mössbauer Spectroscopy”, Springer: Berlin 1975.
66. A. Vertes, L. Korecz, K. Burger, „Mössbauer Spectroscopy”, Elsevier: Amsterdam 1979.
67. I.J. Gruvermann (ed.), „Mössbauer Effect Methodology”, Vol. 1-10, Plenum Press: New York 1965-1975.
68. B.V. Thosar, P.K. Iyengar, J.K. Srivastava, S.C. Bhargava (ed.), „Advances in Mössbauer Spectroscopy”, Elsevier Scientific Publishing: Amsterdam 1983.
69. G.J. Long (ed.), „Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry”, Vol. 1-2, Plenum Press: New York; Vol. 1, 1984; Vol. 2, 1987.
70. G.J. Long, F. Grandjean (ed.), „Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry”, Vol. 3, Plenum Press: New York 1989.
71. G.J. Long, F. Grandjean (ed.), „Mössbauer Applied to Magnetism and Materials Science”, Plenum Press: New York 1993.
72. M. Kopcewicz, w „Encyclopedia of Applied Physics”, Vol. 11, 1994, str. 1-22.
73. M. Maurer, A. Mehdaoui, J.M. Friedt, *J. Phys. Coll.* 46 (1985) C8-217.
74. M. Kopcewicz, S.M. Fries, U. Gonser, *Z. Phys. Chem. N. F.* 157 (1988) 133.
75. M. Kopcewicz, H.G. Wagner, U. Gonser, *Solid State Commun.* 48 (1983) 531.
76. M. Kopcewicz, H.G. Wagner, U. Gonser, *Hyperfine Inter.* 27 (1986) 413.
77. M. Kopcewicz, M. El Zayat, U. Gonser, *J. Magn. Magn. Mater.* 72 (1988) 119.
78. M. Kopcewicz, B. Idzikowski, J. Kovac, A. Wrzeciono, *J. Magn. Magn. Mater.* 140-144 (1995) 315.
79. M. Kopcewicz, W. Zych, *Mat. Sci. Eng. A132* (1990) 880.
80. L. Pfeiffer, w „Mössbauer Effect Methodology”, Vol. 7; ed. I.J. Gruvermann, Plenum Press: New York 1972, str. 263-298.
81. M.H. Kryder, F.B. Humphrey, *J. Appl. Phys.* 40 (1969) 2469.
82. M.H. Kryder, F.B. Humphrey, *J. Appl. Phys.* 41 (1970) 1130.
83. M. Kopcewicz, *J. Phys. Coll.* 37 (1976) C6-107.
84. M. Kopcewicz, *Phys. Status Solidi (a)* 46 (1978) 675.
85. L. Pfeiffer, *J. Appl. Phys.* 42 (1971) 1725.
86. M. Kopcewicz, *Hyp. Inter.* 71 (1992) 1453.
87. M. Kopcewicz, H.G. Wagner, U. Gonser, *Nucl. Instr. Meth.* 199 (1982) 163.
88. M. Kopcewicz, H.G. Wagner, U. Gonser, *J. Magn. Magn. Mater.* 51 (1985) 225.
89. M. Kopcewicz, M. El Zayat, U. Gonser, *Hyp. Inter.* 42 (1988) 1123.
90. N.D. Heiman, L. Pfeiffer, J.C. Walker, *Phys. Rev. Lett.* 21 (1968) 93.
91. G. Asti, G. Albanese, C. Bucci, *Phys. Rev.* 184 (1969) 260.
92. L. Pfeiffer, N.D. Heiman, J.C. Walker, *Phys. Rev. B*6 (1972) 74.

93. M. Kopcewicz, A. Kotlicki, M. Szefer, *Phys. Status Solidi (b)* 72 (1975) 701.
94. J.K. Srivastava, w „Advances in Mössbauer Spectroscopy”, ed. B.V. Thosar, P.K. Iyengar, J.K. Srivastava, S.C. Bhargava, Elsevier Scientific Publishing: Amsterdam 1983, str. 761-813.
95. M. Kopcewicz, w „Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry”, Vol. 3, ed. G.J. Long, F. Grandjean, Plenum Press: New York 1989, str. 243-287.
96. M. Kopcewicz, *Structural Chem.* 2 (1991) 313.
97. G. Albanese, G. Asti, S. Rinaldi, *Nuovo Cimento Lett.* 4 (1972) 220.
98. M. Kopcewicz, A. Kotlicki, *J. Phys. Chem. Solids* 41 (1980) 631.
99. J. Hesse, A. Rübartsch, *J. Phys. E* 7 (1974) 526.
100. G. LeCaer, J.M. Dubois, *J. Phys. E* 12 (1979) 1083.
101. M. Kopcewicz, J. Jagielski, T. Graf, M. Fricke, J. Hesse, *Hyperfine Inter.* 94 (1994) 2223.
102. T. Graf, M. Kopcewicz, J. Hesse, *J. Magn. Magn. Mater.* 140-144 (1995) 423.
103. T. Graf, M. Kopcewicz, J. Hesse, *Nanostructured Mater.* 6 (1995) 937.
104. T. Graf, M. Kopcewicz, J. Hesse, *J. Phys.: Condensed Matter* 8 (1996) 3897.
105. T. Graf, M. Kopcewicz, A. Grabias, T. Girhardt, J. Hesse, *Proc. Int. Conf. on the Applications of the Mössbauer Effect*, ed. I. Ortalli, Italian Physical Soc. Conf. Proc. Vol. 50, Bologna 1996, str. 493.
106. M. Kopcewicz, A. Grabias, P. Nowicki, *J. Magn. Magn. Mater.* 140-144 (1995) 461.
107. M. Kopcewicz, A. Grabias, P. Nowicki, *Nanostructured Mater.* 6 (1995) 957.
108. M. Kopcewicz, A. Grabias, P. Nowicki, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 384* (1995) 517.
109. M. Kopcewicz, A. Grabias, P. Nowicki, D.L. Williamson, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 993.
110. M. Kopcewicz, A. Grabias, P. Nowicki, *Proc. Int. Conf. on the Applications of the Mössbauer Effect*, ed. I. Ortalli, Italian Physical Soc. Conf. Proc. Vol. 50, Bologna 1996, str. 521.
111. M. Kopcewicz, A. Grabias, P. Nowicki, *Acta Physica Polonica A* 91 (1997) 225.
112. X. Yusheng, Q. Min, Q. Feng, J. Huali, J. Zongming, X. Song, *Solid State Commun.* 98 (1996) 1081.
113. M. Kopcewicz, H.G. Wagner, U. Gonser, *J. Magn. Magn. Mater.* 40 (1983) 139.
114. R.A. Brand, J. Lauer, D.M. Herlach, *J. Phys. F* 13 (1983) 675.
115. H.P. Klug, L.E. Alexander, „X-ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials”, Wiley: New York 1974, str. 618.
116. H. Kobayashi, H. Onodera, H. Yamamoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* 55 (1986) 331.
117. M. Kopcewicz, J. Jagielski, T. Stobiecki, F. Stobiecki, G. Gawlik, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 5232.
118. W. Hoving, F. van der Wonde, K.H.J. Buschow, w „Proceedings of the Fifth International Conference on Rapidly Quenched Metals”, ed. S. Steeb, H. Warlimont, North-Holland: Amsterdam 1985, str. 549.
119. L. Takacs, M.C. Cadeville, I. Vincze, *J. Phys. F* 5 (1975) 800.
120. M. Fujinami, Y. Ujihira, *J. Appl. Phys.* 59 (1986) 2387.
121. J.D. Ayers, J.H. Konnert, P. Dantonio, A. Pattnaik, C.L. Vold, H.N. Jones, *J. Mat. Sci.* 30 (1995) 4492.
122. U. Köster, *Mat. Sci. Eng.* 97 (1988) 233.
123. H.N. Ok, A.H. Morrish, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 2257.
124. U. Gonser, M. Ackermann, H.G. Wagner, *J. Magn. Magn. Mat.* 31-34 (1983) 1605.
125. M. Kopcewicz, H.G. Wagner, U. Gonser, *J. Phys. F* 16 (1986) 929.
126. M. Kopcewicz, H.G. Wagner, U. Gonser, *J. Phys. Coll.* 46 (1985) C8-151.
127. J.K. Srivastava, S.C. Bhargava, P.K. Iyengar, B.V. Thosar, w: „Advances in Mössbauer Spectroscopy”, ed. B.V. Thosar, P.K. Iyengar, J.K. Srivastava, S.C. Bhargava, Elsevier Scientific Publishing: Amsterdam 1983, str.15.
128. L. Pfeiffer, w: „Magnetism and Magnetic Materials”, ed. C.D. Graham, J.J. Rhyne, American Institute of Physics: New York 1972, str.796-800.