

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

№ 9

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ИНСТИТУТ СТАЛИ И СПЛАВОВ
Технологический университет



Кафедра физического материаловедения

И.Б. Кекало

Атомная структура аморфных сплавов и ее эволюция

Допущено Министерством образования и науки Российской Федерации в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки «Физическое материаловедение»

Москва Издательство «УЧЕБА» 2006

УДК 539.213
К33

Кекало И.Б.

К33 Атомная структура аморфных сплавов и ее эволюция: Учеб. пособие. – М.: Изд. «Учеба» МИСиС, 2006. – 340 с.

Издание посвящено одной из центральных проблем аморфных сплавов – их атомному строению. Приведены экспериментальные данные изучения атомной структуры аморфных сплавов и ее эволюции, полученные современными методами физического анализа: дифракционными методами, в том числе методами, позволяющими получать информацию о композиционном ближнем порядке; высокоугловыми дифракционно-спектроскопическими методами, такими как EXAFS и EDXD; методом малоуглового рассеяния рентгеновского и нейтронного излучений; методами ЯМР, мёсбауэровской спектроскопии и ферромагнитного резонанса. Рассмотрены основные модели структур аморфного состояния и методы их построения. Структура аморфных сплавов описана также в рамках модели двухуровневой системы. Проведена классификация по размерному признаку и устойчивости к отжигу дефектов атомной структуры аморфных сплавов – специфических участков аморфной фазы, топология и химический состав которых существенно отличаются от среднестатистических усредненных по всему объему аморфного тела. Показана роль этих дефектов в развитии необратимых и обратимых процессов структурной релаксации. Рассмотрены также представления об аморфных сплавах как о системе с пространственной самоорганизованной дефектной структурой, состоящей из многоуровневых корреляций плотности и химического состава.

Издание предназначено для студентов, обучающихся по направлению 651800 «Физическое материаловедение», и может быть использовано аспирантами и специалистами, научная и инженерная деятельность которых связана с проблемой аморфных металлических сплавов.

Табл. 7. Ил. 80. Библиогр.: 109 назв.

ISBN: 5-87623-170

© Московский государственный институт стали и сплавов (технологический университет) (МИСиС), 2006

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
Глава 1. Экспериментальные методы изучения атомной структуры аморфных сплавов и её эволюции	10
1.1. Дифракционные методы.....	11
1.2. Результаты дифракционных экспериментов	18
1.3. Высокора разрешающие дифракционно-спектроскопические методы	27
1.3.1. Метод, основанный на измерении протяженной тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (ТСРСП-метод).....	27
1.3.2. Метод рентгеновской дифракции с дисперсией по энергии (РДДЭ-метод)	38
1.3.3. Метод дифракции коротковолновых нейтронов.....	41
1.4. Метод электрон-позитронной аннигиляции	42
1.5. Метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей	57
1.6. Метод малоуглового рассеяния нейтронного излучения	72
1.7. Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР).....	79
1.7.1. Общие теоретические представления.....	79
1.7.2. Экспериментальные данные	99
1.8. Метод мёсбауэровской спектроскопии	121
1.8.1. Физические основы явления ядерного гамма-резонанса (ЯГР)...	121
1.8.2. Ядерный гамма-резонанс как метод изучения атомной структуры аморфных сплавов	137
1.8.3. Изучение магнитной анизотропии методом ЯГР.....	145
1.8.4. Мёсбауэровская спектроскопия конверсионных электронов (МСКЭ)	152
1.8.5. Изучение процессов структурной релаксации	155
1.9. Метод ферромагнитного резонанса (ФМР)	161
1.10. Методы изучения химической неоднородности	171
Глава 2. Модели структур аморфного состояния.....	175
2.1. Модель случайной плотной упаковки твердых сфер. Полиэдры Бернала.....	175
2.2. Полиэдры Вороного как структурные единицы аморфного состояния	180
2.3. Моделирование методами общего сжатия и последовательного присоединения	185
2.4. Релаксированные модели	191
2.4.1. Методы статической релаксации	191
2.4.2. Метод молекулярно-динамической релаксации	200

2.5. Модели структур аморфных сплавов	204
2.5.1. Модели, основанные на СПУ-структуре	204
2.5.2. Модель Полка	207
2.5.3. Модели, основанные на определенной локальной координации атомов	211
2.5.4. Кластерные модели	218
2.5.5. Особенности структурного состояния и свойств аморфных сплавов системы Fe – В	226
2.6. Дислокационные и дисклинационные модели	236
2.7. Аморфная структура как двухуровневая система. Двухконфигурационная модель	239
2.8. Стабильность локальных вакантных объемов в аморфных телах	251
2.9. Модель гетерогенного строения аморфных сплавов в рамках теории перколяции	263
2.10. Структурные изменения при переходе переохлажденной жидкости в аморфное твердое состояние	269
Глава 3. Дефекты (топологические и концентрационные неоднородности) в аморфных сплавах	275
3.1. Общие представления и классификация	275
3.2. Дефекты атомного масштаба (квазиточечные дефекты)	278
3.2.1. Квазивакансии	278
3.2.2. Квазиточечные дефекты, генерируемые при облучении	279
3.2.3. Двухуровневые и двухконфигурационные системы как квазиточечные дефекты	282
3.2.4. Оборванные связи	283
3.2.5. Концепция n-, p- и τ -дефектов	285
3.3. Дефекты субмикроскопического масштаба	296
3.3.1. Планарные дефекты типа квазидислокационных диполей	296
3.3.2. Структурные и спиновые неоднородности, обнаруживаемые методом корреляционной магнитометрии	301
3.3.3. Неоднородности, фиксируемые методом малоуглового рассеяния рентгеновского и нейтронного излучения	307
3.3.4. Дефекты дисклинационного типа	311
3.3.5. Поверхности раздела	311
3.3.6. Многоуровневые упорядоченные корреляции плотности	312
3.4. Структурные и композиционные неоднородности микроскопического масштаба	319
3.4.1. Структурные неоднородности	319
3.4.2. Химическая неоднородность	323
Библиографический список	329

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современной техники вызывает потребность в поисках и разработке новых материалов, обладающих не только более высокими свойствами, чем существующие, но и таким сочетанием различных по своей природе свойств (физических, механических и химических), которое не может быть достигнуто на базе традиционных материалов. Таким новым классом материалов являются аморфные металлические сплавы.

Наиболее распространенным и практически важным методом получения аморфных сплавов не только в больших количествах, но и в виде, пригодном для непосредственного использования в технике (например, в виде ленты), является метод закалки расплава на поверхности быстровращающегося металлического диска (метод спиннингования струи расплава). Этот и другие методы, основанные на создании контакта струи расплава с массивным вращающимся теплоприемником, обеспечивает такую высокую скорость охлаждения жидкого металла, что для многих металлических материалов удается предотвратить процессы кристаллизации и получить конечный продукт в аморфном состоянии.

Таким образом, понятие «металлическое тело» уже нельзя рассматривать как синоним понятия «кристаллическое тело», а необходимо различать два, существенно отличающихся по своей атомной структуре и свойствам, класса металлических тел – кристаллические и аморфные.

В аморфных сплавах отсутствует дальний порядок в расположении атомов (трансляционная симметрия), а следовательно, отсутствуют такие специфические для кристаллических тел дефекты атомной структуры, как дислокации и вакансии, границы зерен и блоков, двойников и дефектов упаковки.

Аморфному состоянию присуща не только близкая к идеальной атомно-структурная однородность, обусловленная отсут-

вием перечисленных выше дефектов, но и высокая фазово-химическая однородность. Аморфные сплавы, независимо от концентрации компонентов и их природы, представляют собой однофазную систему, состоящую из пересыщенного твердого раствора, атомная структура которого подобна атомной структуре переохлажденной жидкости.

Таким образом, аморфные металлические сплавы – это материалы, в которых отсутствует трансляционная симметрия в расположении атомов и которые обладают почти идеальной атомно-структурной и фазово-химической однородностью. Именно эти особенности строения аморфных сплавов определяют не только характерный для них комплекс физико-механических свойств, но и уникальное, не характерное для кристаллических тел, их сочетание.

Всем аморфным сплавам, независимо от их состава, присущи высокие прочностные свойства, высокое удельное электро-сопротивление и повышенная стойкость к воздействию облучения. В зависимости от природы компонентов аморфные сплавы могут обладать прекрасными функциональными свойствами, которыми определяется их практическое использование. Аморфные сплавы – это и магнитно-мягкие материалы, обладающие гистерезисными магнитными свойствами, уровень которых характерен для лучших кристаллических магнитно-мягких материалов; это и материалы с высокой прочностью и коррозионной стойкостью; это и материалы с инварными и элинварными свойствами; это и материалы с особыми магнитомеханическими свойствами (материалы с высоким коэффициентом магнитомеханической связи и пьезомагнитным коэффициентом); это и материалы с особыми электрическими свойствами.

Все особенности свойств аморфных сплавов тесным образом связаны с их атомным строением. Поэтому не будет преувеличением, если определить проблему атомного строения как центральную для этого класса материалов. Только познав специфику атомного строения металлических аморфных сплавов и выявив закономерности эволюции аморфной фазы в процессе её

перехода в состояние равновесия можно получить возможность целенаправленно управлять формированием этих свойств при термической обработке и других воздействиях. Предлагаемое издание и посвящено проблеме атомного строения аморфных сплавов.

В пособии приведены и проанализированы экспериментальные данные изучения атомной структуры аморфных сплавов современными физическими методами. К таким методам относятся дифракционные методы, позволяющие не только определять усредненные значения параметров аморфной структуры – среднее координационное число и среднее межатомное расстояние, но и идентифицировать композиционный ближний порядок (методы сравнительного анализа парциальных ФРП, метод «нулевого» сплава).

Рассмотрены также результаты изучения структуры аморфных сплавов высокоразрешающими дифракционно-спектроскопическими методами, а именно EXAFS- и EDXD-методами и методом дифракции коротковолновых нейтронов.

Принципиальное значение для расшифровки особенностей атомного строения реальных аморфных сплавов имеют данные, полученные методами электрон-позитронной аннигиляции, малоуглового рассеяния рентгеновского и нейтронного излучений, ядерного магнитного резонанса (ЯМР), мёсбауэровской спектроскопии (ЯГР), а также ферромагнитного резонанса (ФМР).

Полученные всеми перечисленными методами данные о топологических особенностях строения аморфных сплавов, о характере химического ближнего порядка, а также о перестройках в аморфной фазе в результате протекания процессов структурной релаксации во многом предопределили смысловую основу современных модельных представлений об атомном строении этого класса твердых тел.

Рассмотрены модели структур аморфного состояния и методы их построения, в том числе методы статической и молекулярно-динамической релаксации. Показано, что при их описании в качестве структурных единиц аморфного состояния удобно ис-

пользовать полиэдры Вороного, которые определяют особенности строения аморфной фазы.

Должное внимание в пособии отведено описанию моделей строения аморфных сплавов, основанных на определенной локальной координации атомов (модели Полка и Гаскелла), как моделей, наиболее адекватно отражающих реальное их строение. Рассмотрены также модификации кластерных моделей и модели, определяемые как дислокационные и дисклинационные.

Показано, что атомная структура аморфных сплавов должна описываться в рамках модели двухуровневой системы, поскольку эта модель позволяет интерпретировать такие характерные для аморфных сплавов релаксационные процессы, как магнитное последствие и неупругость. Приведены также данные компьютерного моделирования о стабильности локальных вакантных объемов в аморфной фазе, в которой преобладает тот или иной тип связи.

Проблема атомного строения аморфных сплавов неразрывно связана с представлениями о специфических участках аморфной фазы разного пространственного диапазона, топология и химический состав которых существенно отличаются от среднестатистических усредненных по всему объему аморфного тела. Эти участки трактуются как дефекты аморфной структуры. Дана классификация этих дефектов по размерному признаку и устойчивости к отжигу. Описаны механизмы возникновения дефектной структуры, показана роль дефектов в развитии необратимых и обратимых процессов структурной релаксации в аморфных сплавах. Показано, что для строения реальных аморфных сплавов, получаемых спиннингованием струи расплава, характерна пространственная организация дефектной структуры, которая находит свое отражение в существовании многоуровневых корреляций плотности различного пространственного диапазона (сеток перепадов плотности).

Следует отметить, что аморфные сплавы относят к более широкому классу материалов, которые определяются как быстрозакаленные, т.е. как материалы, получаемые методом закалки из расплава. Кроме аморфных сплавов к ним можно от-

нести микро- и нанокристаллические магнитные материалы, которые или непосредственно производят методом закалки из расплава (микрорасплавленные сплавы), или получают в результате кристаллизационного отжига исходного продукта – аморфной ленты (нанокристаллические магнитные материалы). В последнем случае в качестве обязательной структурной составляющей выступает остаточная аморфная фаза (сплавы типа FINEMET).

Ранее изданные пособия* были посвящены всем трем разновидностям быстрозакаленных магнитных материалов. Опыт изложения разделов, посвященных аморфным сплавам, показал, что методологически целесообразно сконцентрировать все вопросы, связанные с атомным строением аморфных сплавов, в одном пособии. Это и было осуществлено в данном издании.

В заключение считаю необходимым отметить несомненную ценность участия в составлении разд. 2.2 канд. физ.-мат. наук В.Ю. Введенского и канд. физ.-мат. наук А.Г. Савченко.

Выражаю благодарность всем, кто содействовал улучшению содержания предлагаемого издания и выходу его в свет.

* Кекало И.Б., Введенский В.Ю., Нуждин Г.А. Микрорасплавленные магнитно-мягкие материалы. М.: МИСиС, 1999. 166 с.

Кекало И.Б. Нанокристаллические магнитно-мягкие материалы. М.: МИСиС, 2000. 226 с.

Кекало И.Б., Менушиенков В.П. Быстрозакаленные магнитно-твердые материалы системы Nb – Fe – В. М.: МИСиС, 2000. 117 с.

Кекало И.Б. Аморфные магнитные материалы. Ч.1. М.: МИСиС, 2001. 276 с.

Кекало И.Б. Аморфные магнитные материалы. Ч.2. М.: МИСиС, 2002. 173 с.

Глава 1

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ И ЕЁ ЭВОЛЮЦИИ

Представления о структуре аморфных сплавов складывались в основном на базе анализа экспериментальных данных дифракции рентгеновских лучей, а в дальнейшем – дифракции электронов и нейтронов. Ценную информацию об однородности строения («гомогенности») аморфной фазы позволяет получить метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов. Исследования аморфного состояния с помощью эффекта Мёссбауэра и ядерного магнитного резонанса позволяют сделать заключение о характере ближнего композиционного порядка в аморфной фазе. На основе изучения параметров электрон-позитронной аннигиляции удастся выявить особенности топологического строения аморфной фазы, а именно, особенности распределения в ней свободного объема. В результате использования методов автоионной и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения получены результаты, позволяющие прийти к выводу, что существование истинно аморфного состояния не может в настоящее время ставиться под сомнение. Этот вывод приобретает особый смысл в связи с тем, что получаемые на рентгенограммах аморфных фаз размытые («диффузные») максимумы не могут быть однозначно интерпретированы, поскольку картина рассеяния рентгеновских лучей от мелкодисперсных кристалликов ($d < 2$ нм) получается аналогичной (отсюда возник термин «рентгеновски аморфное состояние»). Однако, в случае дифракции быстрых электронов, когда эффекты размытия рефлексов от дисперсных кристалликов по крайней мере на два порядка меньше, чем при использовании рентгеновских лучей, также наблюдается только ограниченное число диффузных максимумов. Богатый материал о строении аморфных тел, особенно о возникающих в их структуре в процессе структурной релаксации изменениях, получают на основе применения физических методов анализа, таких как методы магнитного, электрического и калориметрического анализа.

1.1. Дифракционные методы

Для получения информации о структуре аморфного тела необходимо, чтобы применяемое излучение имело длину волны порядка межатомного расстояния. В основе анализа атомной структуры неупорядоченных систем по особенностям рассеяния того или иного излучения лежат представления о непрерывном, неупорядоченном и сферически симметричном плотноупакованном распределении атомов. Именно такая модель неупорядоченных систем может использоваться для интерпретации особенностей дифракционной картины.

Если экспериментально выявлена зависимость распределения интенсивности когерентного рассеяния I , например рентгеновского излучения, от угла рассеяния 2Θ (метод сканирования по углу 2Θ), то это позволяет однозначно определить важнейшую характеристику структуры аморфного состояния – *функцию радиального распределения* (ФРР), которая в случае атомов одного сорта равна

$$W(r) = 4\pi r^2 \rho(r), \quad (1.1)$$

где r – расстояние от центра произвольно выбранного атома;
 $\rho(r)$ – так называемая функция плотности радиального атомного распределения*.

Функция $\rho(r)$ отражает изменение плотности совокупности соприкасающихся атомов-сфер, выраженной числом атомов в единице объема, в зависимости от расстояния r от центра выбранного атома. При $r < 2R$ (здесь R – радиус атома) функция $\rho(r)$ (как и $W(r)$) должна равняться нулю. При $r \geq 2R$ значение функции $\rho(r)$ приобретает конечную величину и изменяется осциллируя в зависимости от координации атомов, постепенно приближаясь к средней плотности атомного распределения $\rho_0 = N/V$ при больших r (N – число атомов в рассматриваемом объеме V). Функция радиального распределения $W(r)$ определяет число атомов, центры которых попадают на сферу радиуса r . Графически она изображается функци-

* Используют также ФРР, определяемую как $W(r) = 4\pi r \rho(r)$.

ей, осциллирующей относительно параболической кривой $4\pi r^2\rho_0$ (кривая 1 на рис. 1.1). Видно, что после четырех-пяти постепенно уменьшающихся пиков ФРР сливается со значением $4\pi r^2\rho_0$, что свидетельствует о существовании в аморфной фазе только ближнего (в пределах нескольких координационных сфер) топологического порядка в пространственном расположении атомов.

По площади под первым пиком ФРР одноатомной аморфной системы определяется среднее координационное число – число ближайших соседей вокруг выбранного атома:

$$z = \int_0^r 4\pi r^2 \rho(r) dr, \quad (1.2)$$

а по положению первого пика – усредненное по всей структуре межатомное расстояние. Следующий за наиболее выраженным первым пиком расширяющиеся пики меньшей интенсивности соответствуют последующим категориям соседств атомов (второй, третьей и т.д.) вокруг данного фиксированного атома.

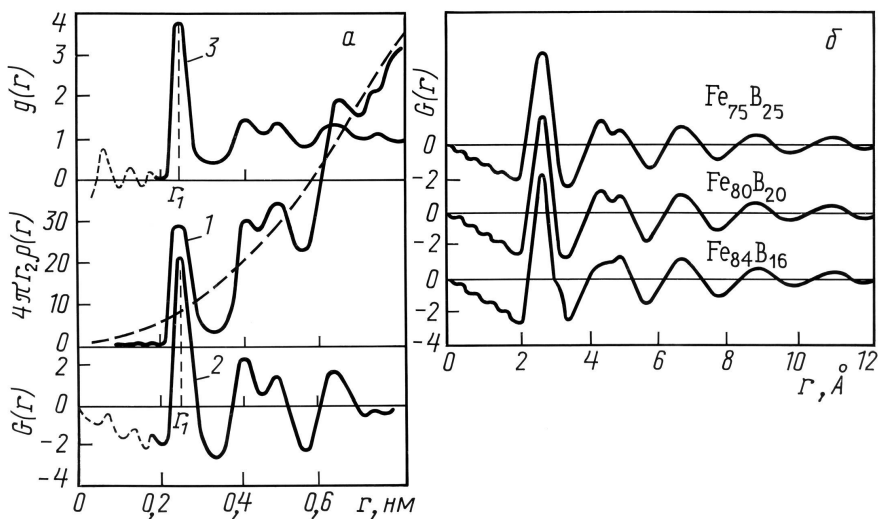


Рис. 1.1. Функция радиального распределения (1), приведенная функция радиального распределения $G(r)$ (2) и функция парного распределения $g(r)$ (3) для аморфного сплава Fe₈₀B₂₀ (а); влияние содержания бора на вид функции $G(r)$ (б)

Вместо ФРР используется *приведенная функция радиального распределения*, которая определяется как

$$G(r) = 4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0], \quad (1.3)$$

причем ФРР $W(r) = rG(r) + 4\pi r^2\rho_0$. Ясно, что при больших r эта функция стремится к нулю. Вид её представлен кривой 2 на рис. 1.1.

Но наиболее часто анализ аморфной структуры проводят с помощью *парной функции радиального распределения*, которая определяется как отношение числа атомов в единице объема $\rho(r)$, находящихся на расстоянии r , к средней плотности ρ_0 и обычно записывается в следующем виде:

$$g(r) = \rho(r)/\rho_0. \quad (1.4)$$

Характер этой функции демонстрируется кривой 3 на рис. 1.1. При больших r значение парной функции $g(r)$ приближается к единице. Наглядная схема геометрического построения функции $g(r)$ в двухмерном пространстве для одноатомной аморфной системы показана на рис. 1.2. Парную функцию радиального распределения $g(r)$ в случае однородной и изотропной аморфной системы можно истолковать как относительную вероятность встречи атома на заданном расстоянии r от фиксированного атома (очевидно, в связи с этим встречаются на-

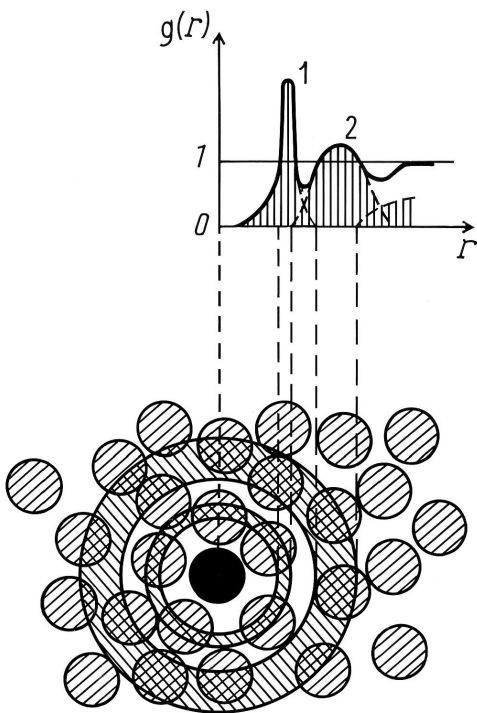


Рис. 1.2. Схема построения функции $g(r)$ для одноатомной аморфной системы: 1 и 2 – первая и вторая координационные сферы соответственно

звания функции $g(r)$ типа «радиальная функция межатомных расстояний» или «парная корреляционная функция»).

В экспериментальной практике используют также *интерференционную функцию*, называемую еще структурным фактором, которая определяется так:

$$J(K) = I_N(K) / N |f(K)|^2. \quad (1.5)$$

Функция $J(K)$ представляет собой отношение измеренной интенсивности когерентного рассеяния $I_N(K)$ рентгеновских лучей N атомами одного сорта к интенсивности $N |f(K)|^2$ независимого рассеяния того же числа этих атомов. Здесь $f(K)$ – атомный фактор, определяющий интенсивность рассеяния одним изолированным атомом, а K – вектор рассеяния, который определяется соотношением

$$K = 4\pi \sin\Theta / \lambda. \quad (1.6)$$

Вектор K представляет собою разницу между волновыми векторами для падающего и отраженного лучей, а угол 2Θ – угол между этими лучами (или между их волновыми векторами). Если посредством монохроматизации обеспечивается постоянная длина волны излучения, то $I(K)$ определяется как функция угла рассеяния 2Θ . Функцию $J(K)$ называют структурным фактором потому, что в данном случае используется не вся интенсивность рассеяния, а лишь её интерференционная (структурная) часть. Вводят также *приведенную интерференционную функцию*:

$$F(K) = K [J(K) - 1]. \quad (1.7)$$

Приведенная ФРП $G(r)$ и приведенная интерференционная функция $F(K)$ взаимно связаны Фурье-преобразованием:

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} F(K) \sin(Kr) dK. \quad (1.8)$$

В соответствии с этим выражением по экспериментально найденной функции $F(K)$ рассчитывают приведенную ФРП. Следует отметить, что при экспериментальном определении интенсивно-

сти когерентного излучения используются довольно сложные поправки. Кроме того, погрешности при определении $F(K)$ накладываются на погрешность, связанную с некоторой неопределенностью области интегрирования по K , что сказывается на точности определения функции $G(r)$ (соответственно и $g(r)$).

Интерференционная функция $J(K)$ осциллирует около прямой $J(K) = 1$, а при больших значениях K стремится к единице, в то время как приведенная интерференционная функция $F(K)$ осциллирует относительно оси абсцисс и при больших K стремится к нулю.

Введенные выше корреляционные функции в зависимости от решаемых задач используются не только для определения параметров топологического ближнего порядка аморфных систем (в частности, среднего координационного числа z , среднего межатомного расстояния r_1), но и для идентификации композиционного ближнего порядка, когда аморфные системы многокомпонентные. Последняя задача решается несколькими путями. В ряде случаев для этих целей проводят анализ свойств так называемого «химического» предпики (он расположен левее основного пика и обычно выявляется при использовании высокоразрешающих дифракционных методов), отражающего степень выраженности композиционного ближнего порядка. По этому предпику проводят оценку параметра ближнего композиционного порядка η в первой координационной сфере (параметр Уоррена – Каули):

$$\eta = 1 - z_{AB} / z_1 C_B, \quad (1.9)$$

где z_{AB} – число атомов B , окружающих атомы A ;

z_1 – координационное число для первой координационной сферы;

C_B – концентрация компонентов B .

Другим методом изучения композиционного ближнего порядка является метод сравнительного анализа парциальных парных функций радиального распределения $g_i(r)$ для каждого компонента i . Остановимся на этом вопросе более подробно.

Для многокомпонентных аморфных систем все рассмотренные выше функции представляют собой суперпозицию соответствующих парциальных функций для каждого компонента. При по-

мощи одного эксперимента по измерению интенсивности когерентного рассеяния рентгеновских лучей можно определить лишь *полную* ФРР или полную функцию $g(r)$. Для полной ФРР имеем:

$$W(r) = 4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n W_{ij} \rho_{ij}(r), \quad (1.10)$$

где $4\pi r^2 \rho_{ij}(r)$ – парциальная ФРР;

W_{ij} – так называемые весовые множители, зависящие от атомной доли и эффективности рассеивающей способности j -го компонента;

n – число компонентов.

Суммирование проводят по i и j , поскольку для полного описания структурного состояния аморфного сплава, состоящего из n различных компонентов, необходимо иметь все парциальные функции радиального распределения $4\pi r^2 \rho_{ij}(r)$, которые в этом случае определяют число атомов сорта j , центры которых попадают на сферу радиуса r , если в точке с координатой $r = 0$ находится атом i -го сорта.

Парциальные функции, в свою очередь, связаны с соответствующими парциальными приведенными интерференционными функциями $F_{ij}(K)$ Фурье-преобразованием:

$$4\pi r^2 \rho_{ij}(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} F_{ij}(K) \sin(Kr) dK. \quad (1.11)$$

В качестве примера распишем полную интерференционную функцию $J(K)$ двухкомпонентного сплава AB через парциальные интерференционные функции $J_{AA}(K)$, $J_{AB}(K)$ и $J_{BB}(K)$:

$$J(K) = \frac{1}{\langle b \rangle^2} \{ C_A^2 b_A^2 J_{AA}(K) + 2C_A C_B b_A b_B J_{AB}(K) + C_B^2 b_B^2 J_{BB}(K) \}, \quad (1.12)$$

где b_A и b_B – амплитуды когерентного рассеяния атомов A и B ;

C_A и C_B – атомные концентрации компонентов;

$\langle b \rangle = C_A b_A + C_B b_B$.

Если экспериментально определить $J(K)$ трех AB -сплавов одинаковых составов, но с разными величинами b_A и b_B , то в принципе можно получить систему трех уравнений, решение которой дает значения парциальных функций $J_{ij}(K)$. Для получения парных парциальных корреляционных функций $g_{ij}(r)$, отвечающих связям $A-A$, $A-B$ и $B-B$, независимые дифракционные эксперименты можно осуществить, используя комбинации рентгеновского, электронного и нейтронного рассеяния.

Все шире используется *метод изотопного замещения* при проведении экспериментов на основе дифракции нейтронов. В этом случае при изучении двухкомпонентных сплавов необходимо изготовить три серии аморфных образцов одного и того же состава, но содержащих различные типы изотопов (при изучении сплавов на основе $Cu - Zr$ такими изотопами были ^{63}Cu , ^{65}Cu и природный изотоп ^{61}Cu). Возможно использование комбинаций рентгеновского, нейтронно-ядерного и нейтронно-магнитного видов рассеяния (в случае ферромагнитных сплавов). Можно также для этой цели использовать специально подобранные комбинации рентгеновского излучения, достаточно сильно отличающиеся длиной волны.

1.2. Результаты дифракционных экспериментов

Чистые металлы

Чистые металлы в аморфном состоянии обычно получают методом вакуумного напыления при сверхнизких температурах. Поскольку образцы таких металлов представляют собой тонкие плёнки, то чаще всего функции $g(r)$ определяют по данным рассеяния электронов. Для всех чистых металлов, полученных в аморфном состоянии, характерны следующие общие закономерности:

– функции $J(K)$, $W(r)$ и $g(r)$ имеют весьма высокий и острый первый пик, положение которого примерно соответствует значению $r_1 = 0,25$ нм, а ширина составляет около 0,05 нм, что свидетельствует об относительной разнице расстояний между ближайшими соседними атомами – примерно в 20 %;

– второй пик расщеплен на два, их положения определяются величинами r_2' и r_2'' , левый пик более интенсивный, а другой («плечо») – менее интенсивный, причем для большинства металлов $r_2'/r_1 \approx 1,67$ (1,6...1,70) и $r_2''/r_1 \approx 1,93$.

Приведенные выше закономерности типичны не только для аморфных чистых металлов, но и для сплавов.

Отметим различия в парных функциях распределения $g(r)$, получаемых для аморфных и жидких металлов. В случае жидких металлов первый пик функции $g(r)$ менее интенсивен и более размыт, расщепление второго пика чаще отсутствует, осцилляции интенсивности затухают сравнительно быстро, а отношение $r_2/r_1 = 1,84...1,87$ против примерно 1,7 для аморфных сплавов. Все эти данные отражают меньшую степень топологического ближнего порядка в жидкой фазе по сравнению с аморфной.

Аморфные сплавы систем типа T – Mt

Рассеивающая способность атомов металлоидов (Mt) при обычной постановке рентгеновских дифракционных экспериментов весьма мала по сравнению с рассеивающей способностью атомов металлов (T). Вследствие этого, а также в связи с тем, что

содержание металла в аморфных сплавах рассматриваемого типа намного превышает содержание металлоидов, основной вклад в полную интерференционную функцию $J(K)$ и, соответственно, в полную парную функцию распределения $g(r)$ вносит рассеяние рентгеновских лучей на атомах металлов. Поэтому подбирают такие типы излучения, которые обеспечивали бы увеличение амплитуды когерентного рассеяния на атомах металлоидов.

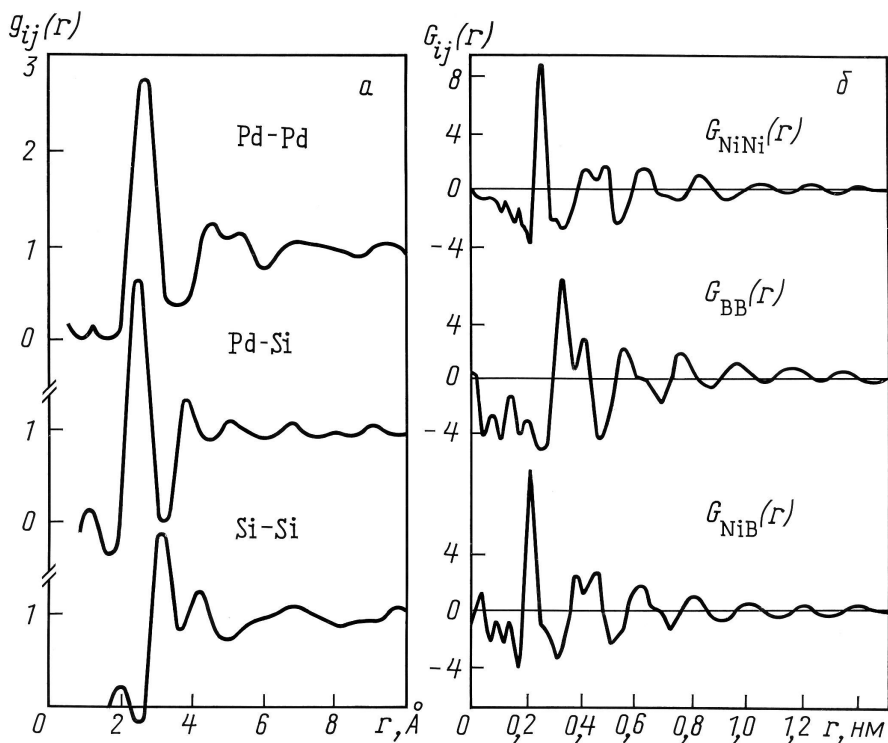


Рис. 1.3. Парциальные функции парного распределения $g_{ij}(r)$ аморфного сплава $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$, полученные по данным рентгеновской, электронной и нейтронной дифракции (а), и парциальные приведенные функции радиального распределения $G_{ij}(r)$ аморфного сплава $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$, полученные методом изотопного замещения (б)

При изучении структуры аморфного сплава $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ использовали сочетание рентгеновского, электронного и нейтронного рассея-

ния. Полученные парные функции распределения $g_{ij}(r)$ приведены на рис. 1.3, а, а значения r_1 для разных пар атомов в табл. 1.1.

Для определения парциальных приведенных ФРР в аморфном сплаве $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$ был применен метод изотопного замещения. Использование специально подобранных изотопов с очень малым значением амплитуды рассеяния на атомах никеля, что обеспечило четкое выделение парциальной функции $G_{BB}(r)$. Как видно на рис. 1.3, б, эта функция демонстрирует раздвоенный первый пик и сильные осцилляции – до 1,5 нм. Это означает, что расположение атомов бора характеризуется сильно выраженным композиционным порядком.

Характерной и одновременно наиболее важной с точки зрения выявления особенностей ближнего композиционного порядка в сплавах типа $T - Mt$ является то, что пары атомов $T - T$ ($\text{Pd} - \text{Pd}$ и $\text{Ni} - \text{Ni}$) расположены значительно ближе друг к другу, чем пары атомов $Mt - Mt$ ($\text{Si} - \text{Si}$ и $\text{B} - \text{B}$). В то же время пары атомов $T - Mt$ ($\text{Pd} - \text{Si}$ и $\text{Ni} - \text{B}$) ближе расположены друг к другу, чем пары $T - T$. Всё это говорит о том что расстояние между соседними атомами металлоидов столь велико, что они не могут находиться в таких положениях, в которых они непосредственно соприкасаются друг с другом. Другими словами, атомы металлоидов окружены атомами металла. Аналогичные результаты были получены при изучении аморфных сплавов систем $\text{Ni} - \text{P}$, $\text{Fe} - \text{P}$ и $\text{Fe} - \text{B}$ с помощью метода использования рассеяния рентгеновских лучей с тремя различными длинами волн (MoK_{α^-} , CoK_{α^-} и CuK_{α^-} -излучения), а также при изучении ферромагнитного сплава системы $\text{Co} - \text{P}$ с использованием сочетания рентгеновского рассеяния и рассеяния поляризованных и неполяризованных нейтронов. Данные о межатомных расстояниях и координационных числах в первой координационной сфере для некоторых рассмотренных выше аморфных сплавов представлены в табл. 1.1.

Межатомные расстояния (r_1) и координационные числа (z) атомов разных сортов в двойных аморфных сплавах

Состав, ат. %	Атомная пара	$r_1, \text{Å}$	z
Pd ₈₀ Si ₂₀	Pd – Pd	2,85	10,2
	Pd – Si	2,60	8,1
	Si – Si	~3,7	6,1
Fe ₇₅ P ₂₅	Fe – Fe	2,61	10,4
	Fe – P	2,38	8,1
	P – P	3,40	3,5
Co ₈₀ P ₂₀	Co – Co	2,55	10,1
	Co – P	2,32	8,9
	P – P	3,34	–
Ni ₈₀ P ₂₀	Ni – Ni	2,55	10,7
	Ni – P	2,35	8,5
	P – P	3,30	3,6
Cu ₅₇ Zr ₄₃	Cu – Cu	2,65	5,4
	Cu – Zr	2,80	6,7
	Zr – Zr	3,15	5,9

Таким образом, прямыми методами получены веские доказательства о существовании в аморфных сплавах типа $T - Mt$ химически упорядоченной структуры. Этот результат подтверждает обоснованность тех моделей аморфной структуры, которые строятся с учетом химического взаимодействия между компонентами.

В заключение отметим весьма примечательный факт, а именно, что особенности строения атомной структуры аморфных сплавов зависят от их состава. Например, при содержании бора в сплавах системы Fe – В меньше 20 ат. % асимметрия второго максимума на кривых функции $G(r)$ становится обратной (см. рис. 1.1, б). При этом наблюдается изменение характера зависимости ряда свойств сплавов этой системы от их состава (см. ниже). Влияние состава на характер ближнего порядка в первой координационной сфере для сплавов системы Pd – Si иллюстрируется данными, приведенными на рис. 1.4 (получены высокоразрешающим методом).

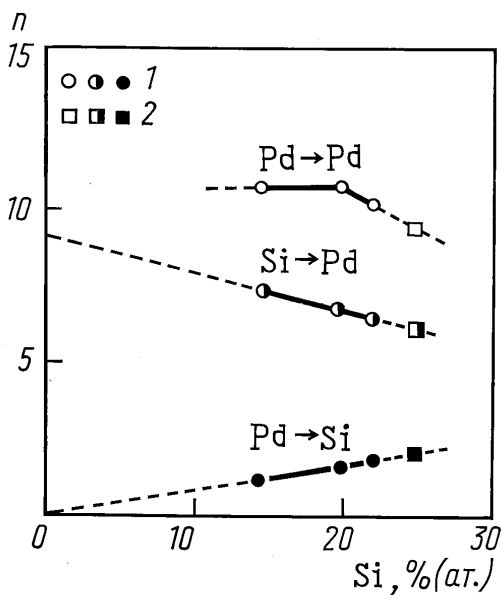


Рис. 1.4. Зависимость числа атомов n в первой координационной сфере от состава сплавов Pd-Si ($A \rightarrow B$ означает число атомов B, окружающих атом A): 1 - аморфные сплавы Pd-Si; 2 - кристаллы Pd₃Si; данные получены высокоразрешающим методом рассеяния импульсных нейтронов

зуют метод нейтронной дифракции, поскольку именно особенности рассеяния нейтронов в сплавах «металл - металл» позволяют проследить колебания концентрации компонентов на атомном уровне. Сразу же отметим, что, хотя интерференционные функции и ФРП для сплавов типа $T-T$ качественно подобны таковым для сплавов $T-Mt$, они имеют и некоторые отличия. В первую очередь следует отметить сложную структуру основного пика ФРП. Это связано с тем, что все три весовых множителя W_{ij} , входящих в формулу (1.10), для сплавов $T-T$ имеют незначительно отличающиеся значения. Поэтому различающиеся расстояния между атомами в разнотипных парах ($A-A$, $A-B$ и $B-B$) вносят заметный вклад в формирование первого пика ФРП,

Аморфные сплавы систем типа $T-T$

Представляет интерес вопрос о том, существует ли в аморфных сплавах типа $T-T$, так же как в сплавах $T-Mt$, композиционный ближний порядок. Ведь в сплавах типа $T-T$ размеры атомов, формирующих аморфную структуру, сравнительно близки, а связь между ними - металлическая. Это снижает эффективность описанных выше методов дифракционного анализа и точность идентификации структуры ближнего порядка. Чтобы преодолеть указанные трудности, при изучении сплавов этого типа часто исполь-

обуславливая тем самым в ряде случаев его асимметричность и сравнительно большую ширину.

Остановимся сначала на результатах изучения традиционным методом рентгеновской дифракции структуры аморфных сплавов состава $\text{Co}_{80}(\text{Cr}, \text{Mo})_{10}\text{Zr}_{10}$, которые, обладая почти нулевой магнитострикцией, представляют интерес как магнитно-мягкие материалы. Первое координационное число для этих сплавов составляет 11,3...11,4 и практически не зависит от состава сплава, что свидетельствует о наличии в них общих структурных мотивов. Первый максимум парной корреляционной функции $g(r)$ имеет симметричный вид. Однако в случае сплава, содержащего 10 % хрома, этот максимум имеет «плечо» в области больших межатомных расстояний.

Интересной особенностью функции $g(r)$ является положение первого максимума: первое межатомное расстояние составляет 2,47...2,50 Å, что меньше суммы атомных (гольдшмидтовских) радиусов для пар Co – Co, Co – Zr и Zr – Zr (соответственно, 2,50; 2,85 и 3,20 Å). Аномально малые межатомные расстояния наблюдаются и в кристаллических фазах системы Co – Zr. Например, для фазы $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ имеем: 2,32...2,47 Å для пар Co – Co; 2,77...2,88 Å для пар Co – Zr и 2,44 Å для Zr – Zr. Таким образом, на основе уже этих данных можно констатировать, что в аморфном состоянии в сплавах типа $T - T$ наблюдается химическое взаимодействие между компонентами.

Однотипный характер взаимодействия атомов компонентов в аморфном и кристаллическом состоянии позволил применить *метод размытия кристаллических решеток* для моделирования ФРП (см. ниже). Оказалось, что наиболее близкое сходство с экспериментом дает модель на базе решетки фазы $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ (именно эта фаза первой выделяется при кристаллизации аморфного сплава), что позволяет говорить о сходстве ближнего порядка в аморфной и кристаллической ($\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$) фазах указанных сплавов.

Весьма полезную информацию о координациях атомов в аморфной фазе сплавов типа $T - T$ может дать изучение парциальных корреляционных функций. Применение для этих целей «традиционного» метода изотопного замещения при рассеянии

нейтронов, хотя и позволяет определить такие параметры координации атомов в первой координационной сфере, как координационные числа z и межатомные расстояния атомов разных сортов r_1 , но не дает достаточных оснований для конкретного определения характера (типичных черт) композиционного ближнего порядка, т.е. идентифицировать структуру этого порядка, как это можно было сделать в случае сплавов $T-Mt$, в которых различия между атомами компонентов достаточно велики, а колебания межатомных расстояний относительно малы из-за сильной ковалентной связи между атомами металла и металлоида. Соответствующие данные для сплава $Cu_{57}Zr_{43}$, для которого были получены указанным методом парциальные ФРП, приведены выше в табл. 1.1.

Метод «нулевого» сплава

Идея идентификации ближнего композиционного порядка основывается на том, что экспериментально определенную интерференционную функцию $J(K)$ бинарного сплава можно разделить на следующие составляющие: корреляционную функцию плотности $J_{NN}(K)$, связанную с колебаниями плотности (описывает топологический ближний порядок), корреляционную функцию концентраций $J_{CC}(K)$, связанную с колебаниями концентраций (описывает композиционный ближний порядок), и обменную составляющую $J_{NC}(K)$, которая отражает корреляцию между плотностью и флуктуациями состава.

В случае использования нейтронного рассеяния и выбора соответствующего изотопного состава может оказаться, что для компонента A амплитуда когерентного рассеяния $b_A < 0$, а для компонента B – $b_B > 0$. Тогда, подобрав соответствующий химический состав сплава AB , можно получить $\langle b \rangle = C_A b_A + C_B b_B = 0$. Для такого «нулевого» сплава интерференционная функция $J(K)$ (функция Бхатиа – Торнтон) представляет собой только «концентрационную» составляющую $J_{CC}(K)$, так как она обусловлена только флуктуациями состава. Таким «нулевым» сплавом, в частности, оказался сплав состава $Ni_{26}Ti_{74}$ (атомы Ti при выбранном изотопном составе имеют отрицательную амплитуду когерентного рассеяния), что позволило провести в нем идентификацию структуры

композиционного ближнего порядка. Если бы атомы Ni и Ti смешивались беспорядочно, то функция $J(K) \equiv J_{CC}(K)$ равнялась бы единице. Однако оказалось, что у этого сплава до значений $K \approx 25 \text{ \AA}^{-1}$ наблюдаются осцилляции функции $J_{CC}(K)$, что однозначно свидетельствует о существовании в аморфной фазе определенного химического порядка.

Соответствующим Фурье-преобразованием функции $J_{CC}(K)$ можно получить концентрационную корреляционную функцию $G_{CC}(r)$. Сопоставление особенностей этой функции («острый» максимум при $r = 2,564 \text{ \AA}$ и максимум в области $r = 3 \dots 4 \text{ \AA}$ с парными корреляциями в кристаллах соединения NiTi_2 (рис. 1.5, а) позволило прийти к заключению, что в аморфной фазе указанного сплава присутствуют локальные координации, подобные таковым в соединении NiTi_2 .

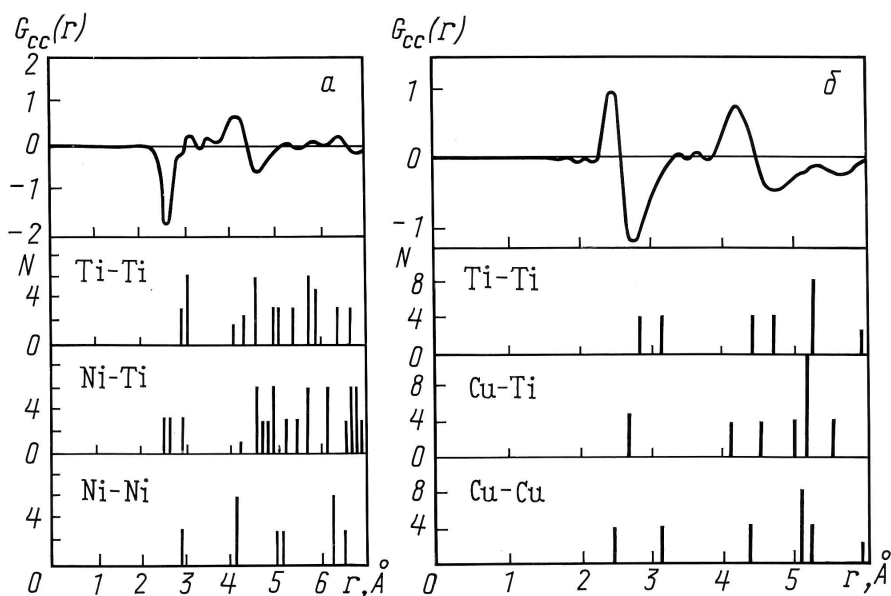


Рис. 1.5. Сопоставление особенностей концентрационных корреляционных функций $G_{CC}(r)$ для аморфных сплавов систем Ni – Ti и Cu – Ti с парными корреляциями в соответствующих кристаллических соединениях: а – аморфный сплав $\text{Ni}_{26}\text{Ti}_{74}$, химическое соединение NiTi_2 ; б – аморфный сплав $\text{Cu}_{40}\text{Ti}_{60}$, химическое соединение CuTi

Аналогичный подход к выявлению структуры ближнего порядка был осуществлен в отношении сплава $\text{Cu}_{40}\text{Ti}_{60}$ (рис. 1.5, б). Сопоставление особенностей функции $G_{CC}(r)$ с парными корреляциями в кристаллической фазе CuTi позволяет сделать вывод о том, что структура композиционного ближнего порядка в аморфной фазе подобна структуре соединения CuTi . Причем анализ показывает (см. рис. 1.5), что атомы меди в аморфной фазе могут соприкасаться друг с другом в первой координационной сфере в то время, как в областях локального ближнего порядка аморфной фазы сплава $\text{Ni} - \text{Ti}$ взаимное соприкосновение атомов никеля невозможно. Таким образом, в аморфных сплавах типа $T - T$ в общем случае возможными ближайшими соседями обоих типов атомов могут быть как разноименные, так и одноименные атомы. В сплавах же типа $T - Mt$ атомы металлоидов, как правило, окружены атомами металла. Средние координационные числа z для обоих рассмотренных аморфных сплавов типа $T - T$ весьма близки и составляют около 12,8 (для кристаллических аналогов $z = 12$).

1.3. Высокоразрешающие дифракционно-спектроскопические методы

Описанные выше методы классического и специального дифракционного анализа, в том числе и методы определения парциальных корреляционных функций радиального распределения, сами по себе ещё не могут обеспечить желаемую точность получаемых результатов. Более перспективными в этом отношении являются сравнительно недавно разработанные методы изучения структуры аморфных сплавов, которые можно определить как высокоразрешающие.

1.3.1. Метод, основанный на измерении протяженной тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (ТСРСР-метод)

За рубежом этот метод получил название EXAFS-метода (extended x-ray absorption fine structure). Метод заключается в определении осциллирующих модуляций коэффициента поглощения рентгеновского излучения в области энергий, лежащих выше края поглощения определенного атома в данном веществе (например, в аморфном сплаве). Атом, у которого энергия края спектра поглощения (энергия связи внутреннего K -электрона с атомом) меньше, чем энергия поглощаемого рентгеновского излучения, испускает фотоэлектрон. Этот электрон возвращается назад к испустившему его атому, будучи рассеянным соседними атомами. EXAFS-эффект появляется вследствие интерференции между испускаемым («выбитым») и рассеянным электроном.

Возможность применения этого варианта спектроскопии появилась после того, как с помощью ускорителей (синхрофазотронов) удалось получить мощное непрерывное «синхротронное» излучение в рентгеновском диапазоне частот. Интерференция непосредственно отражает фазовый сдвиг электрона, рассеянного в обратном направлении. Этот фазовый сдвиг определяется, во-первых, типом центрального поглощающего атома и типом *ближайших* атомов, рассеивающих выбитые электроны. Именно

этим обстоятельством определяется ценность и неповторимость EXAFS-метода для изучения характера ближайшего атомного окружения в веществе. Измерения и анализ тонкой структуры K -спектра поглощения рентгеновского излучения ряда веществ позволили сделать вывод о том, что эта тонкая структура всецело определяется характером связи ближайших атомов, их первым координационным числом и валентностью. Порядок в расположении атомов, распространяющимися за пределы первой координационной сферы от центрального возбужденного атома, практически не оказывает влияния на спектр EXAFS. Метод EXAFS обладает только ему присущей способностью *раздельно* определять окружение различных типов атомов, что, наряду с его высокой чувствительностью, открывает уникальные возможности при изучении ближнего порядка в аморфных сплавах.

Исходный экспериментальный спектр EXAFS (рис. 1.6, *a*), из которого сначала вычитается плавная «фоновая» кривая, переводится в пространство волновых векторов K для получения нормированной (приведенной) кривой $\chi(K)$, а затем в результате Фурье-преобразования этой нормированной кривой получают спектральную функцию радиального распределения $\phi(r)$, которая определяет интенсивность j -пика и в которой содержится вся информация о структуре вокруг данного поглощающего атома, являющегося началом отсчета для функции $\phi(r)$.

На рис. 1.6 приведены типичные кривые, получаемые при анализе экспериментальных данных в методе EXAFS. Структура неизвестной координации ближайших атомов вокруг выбранного поглощающего атома моделируется, и выбирается та модель, которая дает спектр, лучше всего совпадающий с экспериментальным. EXAFS-метод, в принципе, позволяет определить межатомные расстояния r_j , координационные числа z_j , сорт j -атомов, расположенных на расстоянии r_j , а также их *относительное* среднеквадратичное смещение σ_j^2 от среднего расстояния r_j . Следует отметить, что флуктуации расстояний между центральным и рассеивающим атомами σ_j^2 в общем случае могут иметь либо статическое (структурный беспорядок), либо динамическое (термическое) происхождение. Поскольку спектры EXAFS опре-

деляются главным образом локальным окружением центрального атома, наиболее детальная информация относится к первой координационной сфере ($j = 1$).

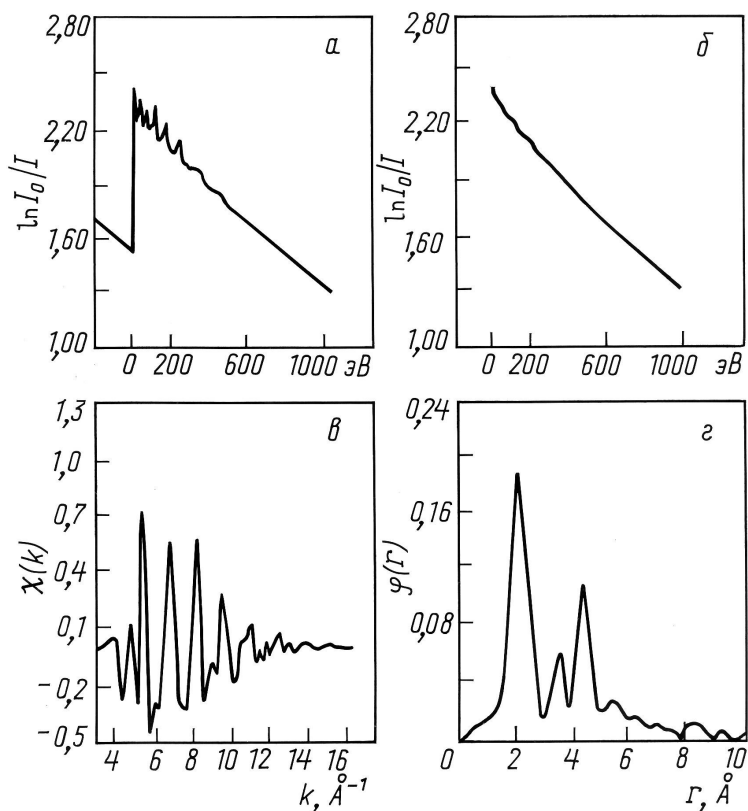


Рис. 1.6. Типичные кривые, получаемые при анализе экспериментальных данных, полученных методом EXAFS (поглощающий атом – атом Fe): *а* – исходный экспериментальный спектр EXAFS *K*-края поглощения; *б* – расчетная «фоновая» линия выше края поглощения; *в* – нормированная функция $\chi(k)$ в *K*-пространстве; *г* – функция радиального распределения $\varphi(r)$, полученная Фурье-преобразованием кривой $\chi(k)$

Отметим наиболее принципиальные результаты исследований аморфных сплавов EXAFS-методом.

Окружение металлоидных атомов в сплавах типа T – Mt

При изучении аморфных сплавов $\text{Pd}_{80}\text{Ge}_{20}$ и $\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Ge}_{10}$ было доказано, что ближайшими соседями атомов Ge являются атомы Pd ($r_1 = 2,49 \text{ \AA}$) и что ближайшее соседство атомов Ge – Ge отсутствует. Это отвечает, в соответствии с моделью Полка, окружению атомов металлоида 8–9 атомами металла. Однако, как следует из данных, представленных на рис. 1.4, имеются исключения. Видно, что в аморфных сплавах системы Pd – Si число атомов Pd, окружающих атомы Si, сначала меняется от 6 (что отвечает соединению Pd_3Si) до 7, а при дальнейшем уменьшении концентрации Si стремится к 9 (числу этих атомов для гипотетического «чистого» аморфного Pd). Сразу же отметим, что в рамках модели Полка нельзя объяснить зависимости, приведенные на рис. 1.4, поскольку из модели Полка следует, что должна отсутствовать зависимость координационного числа от содержания в аморфной фазе атомов металлоидов.

Относительно малó число атомов Fe, окружающих атом B, и в случае аморфных сплавов системы Fe – B – координационное число $z \approx 6$. Эти «аномалии» объясняются соотношением радиусов r_T/r_{Mt} : чем больше это соотношение, тем большее число атомов металла может находиться вокруг атома металлоида, не вызывая дополнительного кулоновского отталкивания. Когда отношение r_T/r_{Mt} мало и усиливается кулоновское отталкивание, обнаруживается уменьшение координационного числа до 6, как и в случае аморфных сплавов системы Pd – Si.

Отметим также, что на основе EXAFS-экспериментов сделан весьма интересный вывод о преимущественном расположении атомов металлоидов вокруг металлических атомов разного сорта: в сплаве $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ атомы B располагаются преимущественно вокруг атомов Ni, а в сплаве $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ атомы P располагаются преимущественно вокруг атомов Fe.

Расстояние между соседними атомами и композиционный ближний порядок в сплавах типа T – Mt

Во всех исследованных системах ближайшее расстояние между атомами типа T – Mt (r_{T-Mt}) меньше, чем сумма атомных радиусов (что, кстати, не противоречит модели Полка), и лучше

согласуется с суммой ковалентных радиусов соседних атомов. Эта закономерность иллюстрируется данными, приведенными в табл. 1.2.

Таблица 1.2

**Расстояния r_{T-Mt} , определенные EXAFS-методом
и полученные путем сложения атомных и ковалентных радиусов**

Состав аморфного сплава	Сорт атома	Радиус, Å		r_{T-Mt} , Å
		атомный	ковалентный	
Pd ₈₀ Ge ₂₀	Pd	1,37	1,28	2,49 ± 0,1
	Ge	1,37	1,22	
	Σ	2,74	2,50	
Fe ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	Fe	1,26	1,17	2,26
	P	1,28	1,06	
	Σ	2,54	2,23	
Fe ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	Ni	1,24	1,15	2,21
	P	1,28	1,06	
	Σ	2,52	2,21	
Ni ₆₃ Nb ₃₇	Ni	1,24	1,15	2,54
	Nb	1,46	1,34	
	Σ	2,70	2,49	

«Сокращенное» расстояние r_{T-Mt} – дополнительное свидетельство наличия ближнего композиционного порядка в сплавах типа $T - Mt$, а следовательно, и о сильно выраженном химическом взаимодействии между атомами компонентов. Вывод, сделанный в отношении сплавов $T - Mt$, может быть также распространен на сплавы типа $T - T$, о чем можно судить на примере сплава Ni₆₃Nb₃₇, данные для которого также приведены в табл. 1.2.

Поскольку в результате кристаллизации при высоких скоростях охлаждения, близких к R_C , в сплавах $T - Mt$ образуются тетрагональные фазы, изоструктурные фазе Fe₃P, то EXAFS-методом был проведен сравнительный анализ ближайшего окружения в аморфных сплавах в сопоставлении с особенностями локального окружения атомов в структуре Fe₃P. В этой структуре существуют три неэквивалентных положения атомов Fe, в которых они имеют 2, 3 и 4 ближайших атома P, вследствие чего магнитные моменты для этих положений составляют соответственно 2,21; 1,84 и 1,25 μ_B.

Поэтому для структуры Fe_3P характерен такой набор межатомных расстояний, углов между ними и координационных чисел, который условно можно трактовать как «отсутствие» ближнего порядка для атомов Fe в тетрагональной фазе Fe_3P . В связи с этим было высказано предположение, что аморфная фаза, наследуя структуру соединений типа Fe_3P , приобретает ту характерную особенность, что в ней существуют различные локальные окружения у каждого атома Fe. Этим обстоятельством, в частности, объясняются часто встречающиеся нецелые значения координационных чисел в аморфных сплавах типа $T - \text{Mt}$.

Следует также отметить, что EXAFS-методом получены результаты, свидетельствующие о *кластерном* строении аморфной фазы сплавов Fe – В. В результате анализа различных комбинаций типов ближнего порядка было установлено, что наилучшее соответствие экспериментальным данным наблюдается для структуры, в которой микрокластеры с координацией $\text{Fe}_3\text{В}$ внедрены в плотноупакованную, «истинно» аморфную оболочку FeВ.

Соотношение типов связи

При изучении сплавов систем Ge – Nb, R – Fe (R = Dy, Tb) было обнаружено, что в аморфном состоянии расстояния между атомами в парах Ge – Nb, Dy – Fe и Tb – Fe, измеренные EXAFS-методом, существенно меньше, чем в соответствующих кристаллических фазах (Nb_3Ge , RFe_2), и близки к сумме ковалентных радиусов. Эти данные можно трактовать как свидетельство того, что в аморфной фазе ковалентная компонента связи выражена более сильно, чем в сопоставимых кристаллических фазах, в которых преобладает металлическая связь. Обнаружено также, что координационные числа для Ge, Dy и Tb уменьшаются от 12 в кристаллическом состоянии до 7–8 в аморфном. На качественном уровне эту закономерность объясняют увеличением сил отталкивания между ближайшими однотипными атомами (например, Nb – Nb).

Структурные изменения и охрупчивание

Чтобы выявить структурные изменения, обуславливающие охрупчивание аморфного сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{В}_{20}$, были проведены

измерения EXAFS-спектров атомов Fe и Ni при комнатной температуре и при температуре жидкого азота образцов, прошедших предварительный отжиг при 197, 240 и 323 °С ($T_a < T_x$). Положения главных максимумов функций $\varphi(r)$ для Fe и Ni ($r \approx 2,02 \text{ \AA}$) оказались не зависящими ни от температуры отжига T_a , ни от температуры измерения (оно не изменяется также при частичной замене бора фосфором). Величина же главного максимума, независимо от температуры измерения, возрастает при повышении T_a , что свидетельствует об усилении структурного упорядочения в первой координационной сфере металлических атомов при неизменности средних межатомных расстояний.

В качестве количественного параметра структурного ближнего порядка была взята величина, характеризующая относительное изменение расстояний между ближайшими атомами, окружающими данный центральный атом, при изменении температуры от 77 до 300 К, а именно, параметр динамического (теплового) разупорядочения в первой координационной сфере $\Delta\sigma^2 / \sigma_{77\text{ К}}^2$, где $\Delta\sigma^2 = \Delta\sigma_{300\text{ К}}^2 - \Delta\sigma_{77\text{ К}}^2$. Напомним, что σ_j^2 представляет собой относительное среднеквадратичное отклонение атомов ближайшего окружения (рассеивающих атомов) от среднего расстояния r_j (относительное изменение динамического разупорядочения в первой координационной сфере). Величину $\Delta\sigma^2 / \sigma_{77\text{ К}}^2$ оценивают по интенсивности первых пиков корреляционных функций $\varphi(r)$ при 77 и 300 К, на основании того, что

$$\Delta\sigma^2 / \sigma_{77\text{ К}}^2 = \Delta\sigma_{300\text{ К}}^2 / \sigma_{77\text{ К}}^2 - 1 = M_{77\text{ К}}^2 / M_{300\text{ К}}^2 - 1, \quad (1.13)$$

где M_T – интенсивность первых пиков функций $\varphi(r)$ при температуре T .

Принимается, что координационное число z_j слабо зависит от температуры. С помощью этого параметра, по сути, оцениваются относительные изменения интенсивности колебаний расстояний между смежными атомами, которые изменяются при «перестройке» окружения центрального (поглощающего) атома. Эти расстояния, в свою очередь, связаны с силами взаимодействия между атомами.