

*The great tragedy of science – the slaying of a beautiful hypothesis by an ugly fact.<sup>1</sup>*

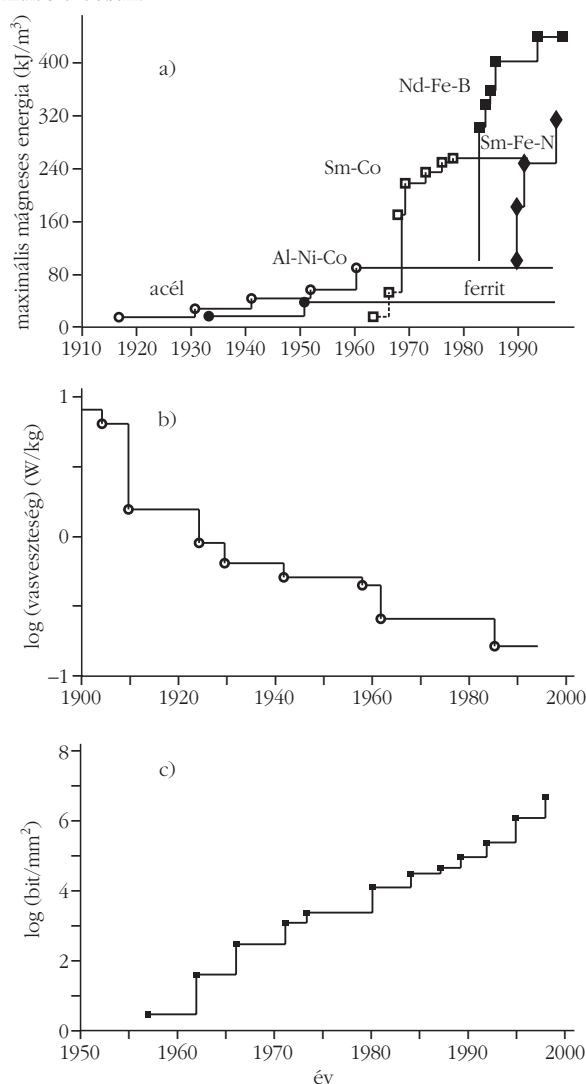
A múlt században használt ferromágneses anyagok paraméterei látványos fejlődést mutattak. A technológiailag fontos fő alkalmazási területek: permanens mágnesek, lágymágneses anyagok (elektromágneses gépek, transzformátorok) és mágneses adatrögzítés. Az állandó mágnesek technikai teljesítményét legjobban jellemző mennyiség a maximális mágneses energia ( $BH_{\max}$ ), azaz ezeknél az anyagoknál nagy maradék indukció és koercitív erő kívánatos. Ez átlagosan 12 évente megduplázódott (1.a ábra), ami az ugyanakkora erősségű állandó mágnesek méretének arányos csökkenését jelentette. Lágymágneses felhasználások esetén minél kisebb koercitív erő és vasvesztés (ami a vasmag átmágnesezéséből és örvényáramokból származik) szükséges, utóbbi körülbelül 8 évente feleződött (1.b ábra). A leglátványosabb fejlődést a mágneses rögzítés területén láthattuk. 1960 óta a tárolási sűrűség mintegy kétszázszorosan megduplázódott meg (1.c ábra). Ebben jelentős szerepet játszott az óriás mágneses ellenállásváltozás jelenségének az olvasó/írófejekben történő alkalmazása mellett azok mechanikai és aerodinamikai fejlesztése is.

A figyelemre méltó fejlődést elsősorban egy másodlagos mágneses jellemző, a mágneses anizotropia igények szerinti változtatása eredményezte. Ezt részben az anyag mikroszerkezetének alakítása, részben új technológiák, anyagcsaládok felfedezése tette lehetővé. Az alkalmazott anyagok viszonylag szűk körén belül érdekes változások figyelhetők meg. A keménymágnesek anyagai kezdetben a fémes ötvözetek, majd a ferrimágneses oxidok, később a fémközi vegyületek, illetve ezek ötvözettel alkotott kompozitjai. A lágymágneses anyagokat kezdetől fogva az ötvözetek dominálták, és a fejlődés az amorf és nanokristályos ötvözetek felé haladt. Az információtárolás a mágneses oxidoktól ugyancsak a fémek, ötvözetek felhasználása felé tolódott el.

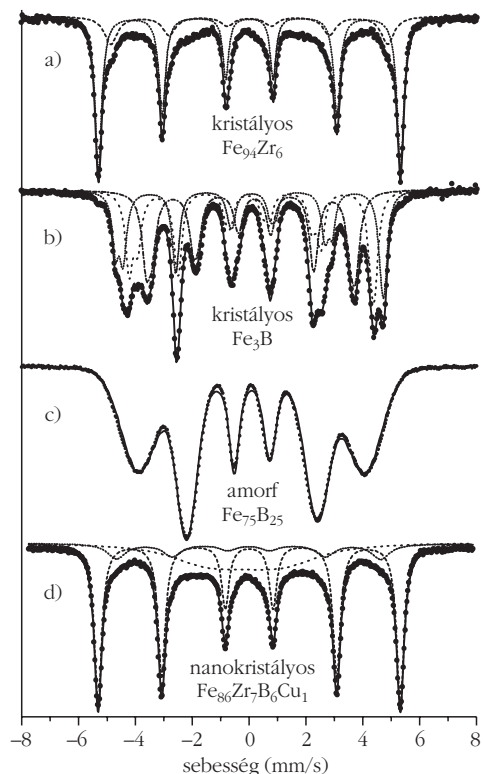
Valószínűleg a fémes ötvözetek dominanciája és a fémek mágnességének mindmáig nyitott elvi kérdései okozták, hogy elméleti ismereteink jelentős gyarapodása az említett látványos fejlődéshez kevéssel járult hozzá, inkább a határok felismerésében jeleskedett. Az alapvető mágneses jellemzőkre (mágneses momentum, Curie-hőmérséklet) vonatkozó számítások pontossága egyszerű rendszerek esetén sokat javult, de még messze van attól, hogy az egyre bonyolultabb szerkezetű, többkomponensű rendszereknek a félvezető-technológiában megszokott szintű tervezését lehetővé tenné. Emiatt a mai napig fontos az empirikus ismereteken alapuló fenomenológia, az „ökölszabályok” felismerése.

A fenomenologikus modellek használata óvatosságot igényel, könnyen lehet nagyot tévedni. Jó példa erre a kétkomponensű ferromágneses  $3d$ -ötvözetek átlagmágnesszettségét rendszerező Slater–Pauling-görbe (1937, 1938), melynek alapötletét még a hetvenes-nyolcvanas években is használták a többkomponensű fémközi vegyületek és az átmenetifém–metalloid amorf ötvözetek mágnesszettségének „magyarázatára”. A görbe azon a megfigyelésen alapul, hogy a külső ( $3d+4s$ ) elektronok számának függvényében a különböző ötvözetek mágnesszettsége igen hasonló érték, ebből kiindulva azt gondolhatnánk, hogy a külső elektronok koncentrációja jó paraméter a mágneses momentumok ötvözetekbeli viselkedésének leírására. Ennek magyarázatára feltételezték, hogy a kiterjedt elekt-

1. ábra. A maximális mágneses energia keménymágnesekben (a), a vasvesztés lágymágnesekben (b) és az információtárolás sűrűsége (c) a múlt században.



<sup>1</sup> A tudomány nagy tragédiája – a csodálatos hipotézisek ronda tényekkel való romba döntése. – T.H. Huxley (1825-1895), angol zoológus és fiziológus, aki *Darwint* megelőzve kimutatta az ember és az emberszabású majmok származási rokonságát.



2. ábra. Tipikus szobahőmérsékletű  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer-spektrumok. A rendszerek a következők: gyorsított kristályos Zr-ban híg Fe-Zr (a), kristályos  $\text{Fe}_3\text{B}$  fémközi vegyület (b), amorf  $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$  ötvözet (c) és nanokristályos  $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$  ötvözet (d).

ron állapotok leírhatók egy olyan közös  $3d$  sávval, amelybe mindkét komponens beadja a külső elektronjait. Ezt a sávot merevnek – azaz alakját változatlanak, az ötvözőktől függetlennek – tekintették. Amikor a mágnesesen felhasadt sáv egyik alsávja (spin-fel) megtelt (pl. Ni), akkor a modellnek megfelelően elvárt átlagmágnesség változása,  $d\bar{\mu}/dc$  egyszerűen adódik a külső elektronok számának (azaz a rendszám) a változásából, így például Ni-hez adott Co, Fe vagy Cu esetén  $d\bar{\mu}/dc$  várt értéke rendre +1, +2 és  $-1 \mu_B$ , a kísérleti értékekkel mintegy 10%-on belüli egyezésben. Ebben a széles körben elterjedt modellben az ötvözetek alkotó komponensei mintegy elvesztik atomi identitásukat, kiátlagolódnak, folytonos változásokat várunk, az ötvözetben előforduló lokális atomi környezetek nem játszanak semmilyen szerepet.

Ezért keltett megdöbbenést 1965-ben Jaccarino és Walker  $^{59}\text{Co}$  magmágneses rezonancia mérése, amely azt mutatta, hogy a mágneses momentum kialakulását nem a komponensek átlagos tulajdonságai, hanem az atom közvetlen lokális környezete határozza meg. A kobaltatom nemmágneses szennyezés a Rh-fémekben, de Pd hozzáadására mágnessé válik. Jellegzetesen különböző rezonanciajel figyelhető meg a mágneses, illetve nemmágneses Co-atomokra. Növekvő Pd-koncentráció esetén az 1% Co-tal adalékolt  $\text{Rh}_{1-c}\text{Pd}_c$  ötvözetben Jaccarino és Walker nem azt találta, hogy a mágneses momentum fokozatosan jön létre valamennyi Co-szennyezésen, hanem kétfajta Co-atomot figyeltek meg: egyes Co-atomokat a teljes kialakuló mágneses momentum jellemezte, míg a többi Co-atom nemmágneses maradt. A Pd-koncentráció növe-

lésére a teljes mágneses momentumú Co-atomok száma nőtt, ahelyett, hogy a korábbi elvárás szerint az egyes atomokon levő mágneses momentum nagysága fokozatosan növekedett volna. Ezek a megfigyelések azt mutatták, hogy a kobaltatomokon a Rh-Pd ötvözetekben csak akkor képződik mágneses momentum, ha két vagy több Pd-atom található a szomszédos rácshelyeken.

Rendezetlen ötvözetekben a lokális környezettől függő mágneses momentumok értékének meghatározása nem könnyű feladat, mivel a mágnességmérések csak azok átlagértékét adják meg. A költséges direkt neutronszórásos mérés is jelentős kísérleti nehézségekkel jár még rendezett ötvözetek esetében is, ha az alrácson belül rendezetlenség található. Ezért fontosak a magfizikai jellegű módszerek, mint a már említett magmágneses rezonancia, perturbált szögkorreláció és vastartalmú anyagok esetén a Mössbauer-spektroszkópia. Ezek a magnívóknak az atom mágneses momentuma által okozott Zeeman-felhasadását – ami megfelel egy dipólus mágneses térben való energiaszintjeinek, és e teret szokásos hiperfinom térnek nevezni – mérik. A különböző lokális környezetű atomok hiperfinom tere különböző, és ez különálló spektrumvonalak megjelenéséhez vezethet, mint az a 2.a ábrán látható. Az ábrán az olvadékból gyorsított kristályos, tércentrált köbös (tck) híg Fe-Zr ötvözet  $^{57}\text{Fe}$ -magon mért Mössbauer-spektruma található, ahol jól megkülönböztethető két, a  $3/2 \rightarrow 1/2$  magspinek közötti átmenetnek megfelelő hatvonalas felhasadást mutató komponens. A kisebb intenzitású szatellit (a fővonal melletti komponens) az oldott Zr-atomok első- és másod-szomszédjainak feleltethető meg, míg a fővonal a Zr-tól távolabbi vasatomok járuléka. A komponensek intenzitásarányából megállapítható, hogy a gyorsított eredményeként mintegy 3 at. %-nyi Zr oldódott a vasban, amelyben egyensúlyi körülmények között a cirkónium nem oldható. A 2.b ábrán  $\text{Fe}_3\text{B}$  fémközi vegyület Mössbauer-spektruma látható, ahol jól megkülönböztethető három egyenlő intenzitású hatvonalas komponens, amelyek a tércentrált tetragonális kristályos szerkezetben egyenlő számban előforduló 2, 3 és 4 B-szomszéd-ságú vasatomoknak tulajdoníthatók. Nyilvánvaló, hogy a különböző környezetű vasatomok mágneses momentuma különböző.

A hiperfinom tér az atomi mágneses momentum indirekt mértéke. Egyszerű arányosságuk csak szigetelőekben (ahol ez kevésbé informatív, a  $\text{Fe}^{2+}$  és  $\text{Fe}^{3+}$  ionokra korlátozott) és kristályos valamint amorf fémközi vegyületekben (3. ábra) figyelhető meg. Ezekben az esetekben az a meghatározó, hogy a vasatomok első szomszédai  $sp$ -elemek (oxigén vagy metalloid), amelyek leárnyékolják a másod vagy távolabbi szomszéd vasatomok kiterjedt elektronállapotainak járulékat. Ennek nagysága 10% alatt marad még a fém fémközi vegyületekben is. Ötvözetekben a hiperfinom tér mágneses szomszédoktól származó járuléka nagyobb, részben a közvetlen, elsőszomszéd mágneses atomok, részben az  $s$ -jellegű vezetési elektronok jelenléte miatt. Ennek következtében nem áll fenn egyszerű arányosság a vasatomok hiperfinom tere és mágneses momentuma között. Ezekben az esetekben széles körben elterjedt a vasatomok  $H_{\text{Fe}}$  átlagos hiperfinom tere,  $\bar{\mu}_{\text{Fe}}$  átlagos mágneses momentuma és az ötvö-

zet  $\bar{\mu}$  átlagmágnesezettsége közötti alábbi egyszerű empirikus összefüggés használata:

$$\bar{H}_{Fe} = a\bar{\mu}_{Fe} + b\bar{\mu}, \quad (1)$$

ahol  $a$  és  $b$  empirikus állandók, de csak egyikük független, mert összegük meghatározott a tiszta vas esetén mért értékkel ( $15 \text{ T}/\mu_B$ ). Itt a második tag felel meg a közeli és távolabbi mágnese szomszédok által keltett járuléknak, míg az első tag a vasatomok saját mágnese momentum okozta járulék. Megmutatható, hogy az (1) összefüggés a szennyezések keltette mágnese momentum- és hiperfinomtér-perturbáció lineáris összefüggésének feltevésén és a szennyező atomok véletlenszerű eloszlásán alapul. Az együtthatók az atomi szerkezet függvényei, de az egyes kristályszerkezeteken belül állandóknak tekinthetők. A korábban mondottak óvatosságra intenek az empirikus összefüggésekből nyerhető információk értékelésekor. Az (1) összefüggés érvényességének direkt kísérleti ellenőrzése nem oldható meg könnyen, mert hiányoznak a megfelelő pontosságú közvetlen neutrontdiffrakciós  $\bar{\mu}_{Fe}$  adatok ( $\bar{\mu}_{Fe}$ -t éppen a hiperfinomtér-adatokból ezen összefüggés segítségével szeretnénk meghatározni). Híg  $3d$  szennyezést tartalmazó vasalapú ötvözetekben azonban lehetséges (1) segítségével olyan *paramétermentes* összefüggés levezetése, amelyben csak hiperfinomtér-adatok és az átlagmágnesezettség változása szerepel. Ehhez csupán az átlagmágnesezettség

$$\bar{\mu} = (1 - c)\bar{\mu}_{Fe} + c\mu_i$$

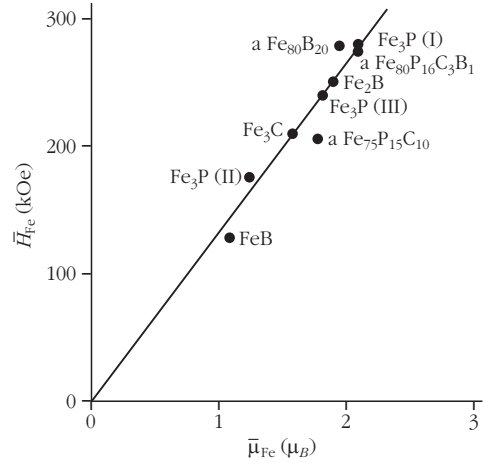
definícióját (ahol  $c$  a szennyező atomok koncentrációja,  $\mu_i$  pedig a szennyező atomok mágnese momentum) és a szennyező atomok hiperfinom terére (1) alapján felírt

$$H_i = a\mu_i + b\bar{\mu}$$

összefüggést kell felhasználni, híg ötvözet határesetben (azaz  $c \rightarrow 0$ ). A kapott összefüggés

$$\frac{d\bar{H}_{Fe}}{dc} + (H_i - H_{Fe}) = \left( \frac{H}{\mu} \right)_{\text{iszta Fe}} \frac{d\bar{\mu}}{dc} \quad (2)$$

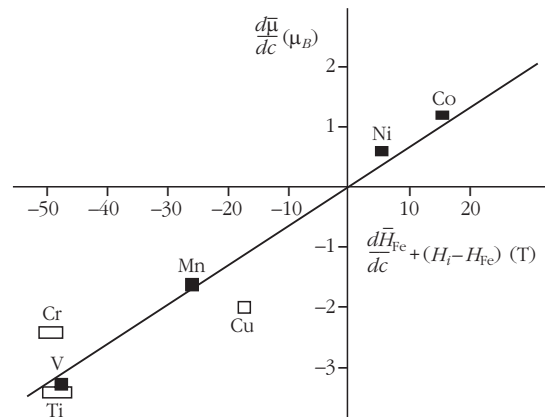
alakú, és mint az a 4. ábrán látható a kísérleti adatok meglehetősen jól követik az egyenlet által definiált szabad paraméter nélküli egyenest –  $(H/\mu)_{\text{iszta Fe}}$  kísérleti értéke  $15 \text{ T}/\mu_B$ . A (2) összefüggés prediktivitását jól illusztrálja, hogy a közlése (1973) után ismertté vált kísérleti (Ti- és Cr-szennyezés hiperfinom terére és a Cu-szennyezések okozta átlagmágnesezettség-változásra vonatkozó) adatok ugyancsak elfogadható egyezést mutattak vele. Az összehasonlítást azért kellett a  $3d$ -szennyezésekre korlátoznunk, mert elhanyagoltuk az atomi hiperfinom csatolási állandó rendszámfüggését, ami jó közelítés erre a sorozatra, de a vasétól lényegesen eltérő olyan szennyezések esetén, amelyek  $s$ -elektron száma eltérő. A 4. ábra igazolja az (1)-es empirikus formula érvényességét vasalapú tércentrált köbös ötvözetekre. Együtthatói (melyek közül csak egy független) meghatározhatók az egyszerű nemmágnese szennyezések okozta hiperfinomtér-csökkenés-

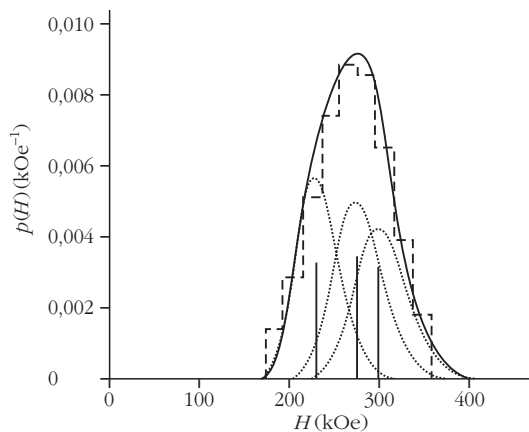


3. ábra. Vasatomok átlagos hiperfinom tere a vasatomok átlagmomentumának függvényében különböző kristályos és amorf (a) fémközi vegyületben. A kristályos tetragonális szerkezetű  $\text{Fe}_3\text{P}$ -ban az egyes (2, 3 és 4 P elsőszomszedságú) helyek egyedi hiperfinom tér és neutrontdiffrakcióval meghatározott mágnese momentum értékei szerepelnek.

ből (ilyenek pl. az Al és Si, melyek nem perturbálják a vasatomok mágnese momentumát), vagy a nemmágnese  $3d$ -szennyezés (Cu) helyén mérhető hiperfinom teréből. Mindkét módszer jó közelítéssel azonos eredményt ad:  $a \approx 7 \text{ T}/\mu_B$ ,  $b \approx 8 \text{ T}/\mu_B$ , azaz a *tck* vasalapú ötvözetekben a vas hiperfinom terének saját mágnese momentummal arányos törzspolarizációs járuléka mintegy fele a szigetelőkben vagy fémközi vegyületekben talált értéknek. A fenti eredmények alapján nagyszámú ötvözetben és fémközi vegyületben meghatározásra került a komponensek mágnese momentumának koncentrációfüggése. Ezek közül különösen érdekes, hogy a *tck* Fe–Al ötvözetekben a vasatomok mágnese momentum változatlan marad 3 Al elsőszomszédig (ez az egyszerű hígítás), körülbelül 20%-ot csökken 4 Al elsőszomszéd esetén, ennél több Al-szomszéd hatására pedig teljesen eltűnik. Más esetekben is megfigyelhető az Al szennyezők anomális hatása a  $3d$ -komponensek mágnese momentumaira, például *tck* Fe–Ni ötvözetekben kevés Al hozzáadására a Fe momentumai változatlanok maradnak, míg a Ni nemmágnese lesz, a híg kétkomponensű ötvözetek viselkedéséhez hasonló

4. ábra. Híg vasalapú ötvözetekben oldott  $3d$ -szennyezések okozta átlagmágnesezettség-változás a hiperfinomtér-perturbáció függvényében. Az arányosságnak megfelelő egyenes meredekségét a tiszta vas paraméterei egyértelműen meghatározták. Az üres szimbólumok a (2)-es összefüggés közlése után meghatározott értékek.





5. ábra. A hisztogram az amorf  $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$  ötvözet vas hiperfinom terének eloszlása. A függőleges vonalak a kristályos metastabil  $\text{Fe}_3\text{B}$  fémközi vegyületben talált vas (növekvő sorrendben 4, 3 és 2 B elsőszomszédú) környezeteinek megfelelő hiperfinom terek, amelyek 10%-os kiszélesítésének megfelelő (pontozott) eloszlások összege a folytonos, a mért eloszlást jól leíró görbe.

módon. Az (1) összefüggés alkalmazhatóságának fő korlátja az ötvözetek rendeződési hajlama, rövid távú rend kialakulása. Ez figyelhető meg például *tck* Fe–Co és Fe–Ni ötvözetekben. Gyakori tévedés ötvözetek esetén a hiperfinom tér és a mágneses momentum egyszerű arányosságának használata, de a fordítottja is előfordult, amikor a fémüvegek (amorf fémötvözetek) lokális szerkezetének leírására a mágneses szomszédoktól származó jelentős nagyságú járulékot tételeztek fel.

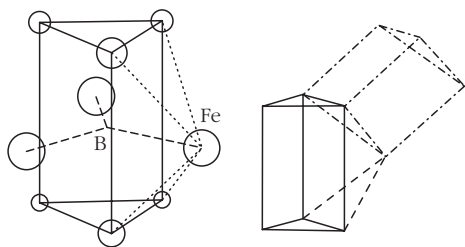
Az olvadákból történő gyorsűtés technikája a hetvenes évek második felére érte el azt a szintet, hogy rutinszerűen lehetett amorf ötvözeteket előállítani. Intézetünk *Hargitai Csaba* javaslatára alapján korán bekapcsolódott a kutatásokba. A periodikus kristályos szerkezet hiánya és az addig egy fázisban elő nem állítható összetételű ötvözetek megjelenése, nem utolsósorban pedig a technikai felhasználóság jelentős érdeklődést váltottak ki. Az átmenetifém–metalloid fémüvegek elsősorban mint igen jó lágymágneses anyagok kerültek előtérbe, és komolyan felmerült például a transzformátorokban használt Fe–Si lemezek kiváltásának lehetősége. Az amorf szerkezetben nincsenek a doménfal mozgását blokkoló, a kristályos szerkezetben jelenlevő hibahelyek, és a periodikus atomi szerkezet hiánya miatt nagy az elektromos ellenállás, amely az átmágnesezési veszteséget csökkenti. A fémüvegek atomi szerkezetének megértése, leírása komoly kihívást jelentett, mert a periodikusság hiánya miatt a diffrakciós módszerek csak a gömbszimmetrikus átlagot, a páreloszlást tudták meghatározni. Ennek következtében felértékelődtek és döntő fontosságúvá váltak a lokális atomi környezetre érzékeny Mössbauer-spektroszkópia által kapható információk. Az amorf Fe–B ötvözetek voltak talán a legrészletesebben vizsgált fémüvegek, egyszerűségüknek és széles koncentrációtartományuknak (11–40 at. %) köszönhetően. Tipikus Mössbauer-spektrum látható a *2.c ábrán*, amelynek vonalai strukturálatlanok és jelentősen kiszélesedtek a rendezetlen környezetek következtében. A Mössbauer-spektrumokból csak a vasatomok hiperfinom terének eloszlása határozható meg, amely természetesen egy ugyancsak széles, Gauss-eloszlás jellegű görbe, némi aszimmetriával (*5. ábr*

*ra*). Annak meghatározása, hogy az eloszlás milyen lokális környezetekhez tartozik, nem volt triviális feladat. Az nyilvánvaló volt, hogy az ebben a koncentrációtartományban létező egyetlen stabil kristályos fémközi vegyület, a  $\text{Fe}_3\text{B}$  atomi szerkezete és hiperfinom paraméterei semmilyen hasonlóságot nem mutatnak a fémüvegekével, hiszen a  $\text{Fe}_3\text{B}$ -ban csak egyfajta vas környezet található, amelyben 4 B első és 10 Fe másodsomszéd van. Az előállítás körülményei, a fémes jelleg és az, hogy szerkezetileg eltértek az ismert kristályos ötvözetektől, az átmenetifém-atomok szerepének túlértékelésére vezettek a szerkezet kialakításában. A kezdeti modellek szerint az amorf szerkezet az átmenetifém-atomoknak megfelelő gömbök véletlenszerű pakolásával írható le. A metalloid atomok az így kialakított váz üregeibe kerültek, szerepük az amorf szerkezet kialakításában elhanyagolható volt. Rövid távú rend létezése a fématomok irányítatlan kötése miatt fel sem merült. A vas lokális környezeteire jellemző hiperfinom tér eloszlása leírható volt ebben a modellben két szabad paraméter segítségével (ezek az eloszlás átlaga és szélessége, ami strukturálatlan eloszlás esetében nem túl informatív). A leírás azonban belső ellentmondást tartalmazott, mert a *3. ábrán* bemutatottakkal szemben a hiperfinom tér szomszédok keltette transzfer járulékára tízszer nagyobb értéket kellett feltételezni.

A fenti kép alapvetően megváltozott *Kemény Tamás* kollégámmal végzett vizsgálataink után. A Fe–B fémüvegek kristályosodásának részletes tanulmányozása a 25 at. % B összetételű amorf ötvözet kitüntetett szerepére utalt: ez volt az az összetétel, ahol a fémüveg egy fázisban kristályosodott, illetve amikor a kristályosodás két lépcsőben, először  $\alpha$ -Fe kiválásával zajlott, ez volt a visszamaradó amorf anyag összetétele. Az egyfázisú kristályosodás eredménye egy addig ismeretlen, tetragonális szerkezetű fémközi vegyület volt, melynek Mössbauer-spektruma a *2.b ábrán* látható. A  $\text{Fe}_3\text{B}$  metastabil, magasabb hőmérsékleten a stabil *tck* vasra és  $\text{Fe}_2\text{B}$ -ra bomlik. Ebben a fémközi vegyületben a vasatomok átlagos hiperfinom tere megegyezik az azonos összetételű fémüvegével, ami hasonló átlagos B-koordinációt jelent. A  $\text{Fe}_3\text{B}$ -ban előforduló egyenlő számú Fe–B környezetek (2, 3 és 4 B-szomszéd) hiperfinom tere és eloszlása is nagyon hasonló (*5. ábra*). Ennél az összetételnél az alapvető különbség a kristályos és amorf állapot között az atomok közötti távolságok eloszlásában van: a kristályban ezek rögzített értékek, míg a fémüvegben fluktuálnak. Az atomi távolságok fluktuációjának nagysága diffrakciós módszerekkel megbecsülhető a radiális eloszlásfüggvény elsőszomszéd-csúcsának kiszélesedéséből. A fluktuáló Fe–B távolságok a vas mágneses momentumainak eloszlását eredményezik, amelynek szélessége megbecsülhető, ha a távolságfluktuációt a hiperfinom tér nyomásfüggése segítségével momentumfluktuációvá konvertáljuk. A kísérletileg meghatározott értékekből a hiperfinom térnek a távolságfluktuáció okozta fluktuációja 10%-osnak adódik, amelynek figyelembevételével az amorf ötvözet hiperfinomtér- (azaz közvetlen B-szomszéd-) eloszlása egyértelműen leírható (*5. ábra*).

Az amorf ötvözet atomi szerkezete legkönnyebben a metalloid környezetekkel tehető szemléletessé.  $\text{Fe}_3\text{B}$ -ban ez trigonális prizma: a központi B-atomot 6 közelebbi és 3





6. ábra. A kristályos  $\text{Fe}_3\text{B}$  szerkezet meghatározó szerkezeti eleme, a trigonális prizma sematikus rajza. A központi B-atomot 6 közelebbi és 3 távolabbi Fe-atom veszi körül. Az amorf szerkezet ilyen trigonális prizma pakolásaként képzelhető el.

távolabbi vasatom veszi körül (6. ábra). Az amorf ötvözet szerkezetét ilyen kissé fluktuáló atomi távolságú trigonális prizmák kristályostól eltérő pakolású konglomerátumaként lehet elképzelni. Kutatásaink eredményeként a metalloid korábbi alárendelt szerepéből – amikor a fémváz üregeibe bújatták – főszereplővé lépett elő: maga alakítja ki a számára legkedvezőbb átmenetifém-ketrecet és ezáltal az amorf szerkezetet. Ennek eredményeként a fémüvegeket, mint nemsztöchiometrikus, némileg rendezetlen szerkezetű fémközi vegyületeket képzelhetjük el. Következésképpen, hogy azonos összetételű amorf és kristályos anyag dominánsan elsőszomszéd-koordinációtól függő tulajdonságaiban nem várunk és nem találunk a távolság-fluktuációnak tulajdonítható jelentős eltérést (pl. az amorf  $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$  és kristályos  $\text{Fe}_3\text{B}$  mágneses momentuma azonos, mindkettő ferromágneses, utóbbi Curie-hőmérséklete 50 K-nel magasabb). Gyakran elkövetett tévedés az irodalomban az amorf szerkezet (vagyis az atomi távolság fluktuációja) számlájára írni a kémiai rendezetlenségből, összetétel-különbségből adódó, időnként látványos eltéréseket a szűk összetétel-tartományban előállítható fémközi vegyületek tulajdonságaitól. A hosszú távú rend hiánya miatt természetesen nagy eltérések találhatók azokban a jelenségekben, melyeket az atomok periodikus elrendeződése alapvetően befolyásol (pl. elektrontranszport). Receptet adtunk az amorf szerkezet építőegységeinek meghatározására: kristályosodási folyamat vizsgálata, egy lépéses átalakulás keresése, metastabil kristályos fázis szerkezetének kiderítése. Ez például a Zr-többletes amorf Zr-Fe ötvözetek esetén a Fe-B fémüvegekhez hasonló eredményre vezetett: itt a méretkülönbségnek megfelelően a Fe hozta létre a metastabil kristályos  $\text{Zr}_3\text{Fe}$  szerkezetből felismerhető trigonális prizmat.

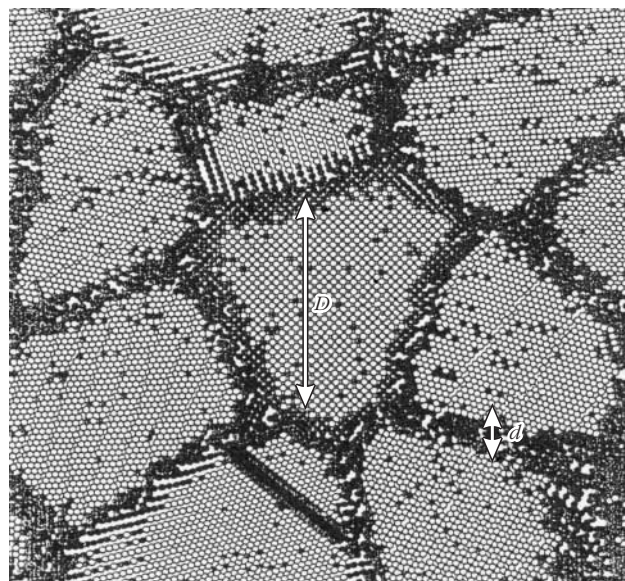
A kiterjedt kutatások ellenére az átmenetifém-metalloid fémüvegek alacsonyabb telítési mágneszettségük miatt nem váltották le a Fe-Si transzformátorlemezeket, miután az utóbbiak paramétereit tovább javították, hangfrekvenciás alkalmazásokban viszont változatlanul jelen vannak a fémüveg szalagok. A különböző szennyezők (pl. ritkaföldfémek) hatásának tanulmányozása során azonban érdekes eredmény adódott: japán és amerikai csoportok egyidejűleg fedezték fel az addig ismeretlen  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  fémközi vegyületet, amely jelenleg a legjobb (legnagyobb tárolt mágneses energiájú) permanens mágnes. Alkalmazásának fő korlátja a viszonylag alacsony Curie-hőmérséklete (585 K).

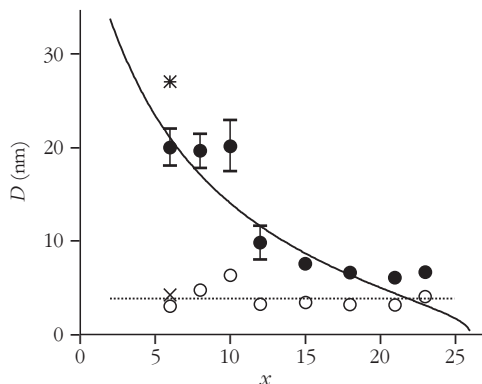
A lágymágneses anyagok fejlesztésének következő, máig tartó fejezete a nanokristályos ötvözetek megjelenése.

Jelenleg ezek a legjobb paraméterekkel jellemezhető anyagok, amelyek iránt megnyilvánuló technikai érdeklődést jól mutatják az egyes összetételekhez kapcsolódó fantázianevek: FINEMET =  $nc\text{Fe}_{73,5}\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Cu}_1$ , HITPERM =  $nc\text{Fe}_{44}\text{Co}_{44}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ , NANOPERM =  $nc\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$  ( $nc$  = nanokristályos). Ezeket a nanokristályos ötvözeteket az azonos összetételű, olvadékból gyorsított amorf szalagok részleges kristályosításával állítják elő, amelynek következtében  $D$  karakterisztikus méretű  $tck$  kristályszerkezetű szemcsék válnak ki a visszamaradó amorf mátrixból, melynek jellegzetes átlagvastagságát  $d$ -vel jelöljük (7. ábra). Ha a kristályos szemcsék mérete néhány száz nanométer alatti – azaz a doménfalak vastagságánál kisebb –, akkor a szemcsék egy doménből állnak, így a szemcsékben a mágnesezésnél nincs doménfal-eltolódás. A visszamaradó amorf kötőszövet már említett könnyű mágnesezhetősége kombinálódik így módon a kristályos mágneses szemcsék nagyobb telítési mágneszettségével, és ez eredményezi a kitűnő lágymágneses tulajdonságokat. A tiszta vas egyensúlyi állapotban nem oldja sem a Zr-ot, sem a B-t; így a kristályosodás során ezeknek a komponenseknek el kellene távozniuk a szemcsékből. Ezt kihasználva a Zr- (és Nb-) összetevő szolgál arra, hogy a kristályos szemcsék növekedése megálljon a nanométeres tartományban: erős kölcsönhatásuk a B-szennyezésekkel jelentősen csökkenti a kidiffundálás sebességét, és a szemcsehatáron (az összekötő amorf szövetben) feldúsulva a további szemcsenövekedést megakadályozza. Az 1%-nyi Cu-adalék a kristályosodás megindulásának hőmérsékletét csökkenti, a rézszemcsék korai kiválása helyet biztosít a többi komponens mozgása számára.

Részletes vizsgálatokat végeztünk a nanokristályos  $\text{Fe}_{92-x}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_1$  ( $2 \leq x \leq 23$ ) ötvözeteken, amely a NANOPERM összetétel kiterjesztett koncentrációtartománya, és még kezelhető számú komponenset tartalmaz. A Mössbauer-spektroszkópia ideális ezen kétfázisú ötvözetek vizsgálatára, mert egyidejűleg ad információt mindkét fázis

7. ábra. Nanokristályos ötvözet sematikus szerkezete:  $D$  a kivált szemcsék karakterisztikus mérete,  $d$  a visszamaradó amorf kötőszövet vastagsága.



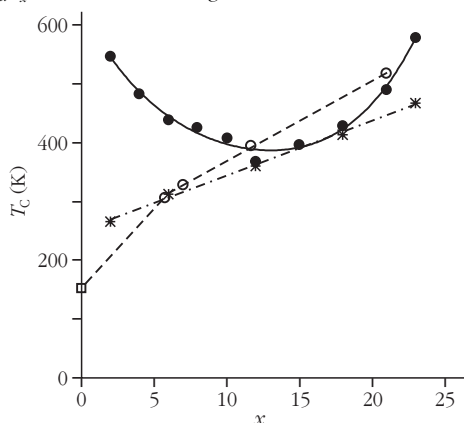


8. ábra. Nanokristályos  $\text{Fe}_{92-x}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_1$  ötvözetekben a kivált *tck*  $\text{Fe}(\text{Zr}, \text{B})$  szemcsék mérete (telt körök) és a visszamaradó amorf kötőszövet átlagos vastagsága (üres körök).

lokális jellemzőiről. A 2.d ábra tipikus spektrumot ábrázol: a külső vonalak a szatellittel a kivált *tck* szemcsékhez tartoznak, területük arányos az ebben a fázisban található Fe-atomok számával; a belső, pontozott, strukturálatlan komponens a visszamaradó amorf fázis járuléka. A 2.a és 2.d ábrán a szatellitok hasonlósága világosan mutatja, hogy a nanokristályos szemcsék nem tiszta  $\alpha$ -vasból állnak, hanem maradt bennük néhány százaléknyi oldott Zr- és B-szennyezés. Ez azért fontos megállapítás, mert az irodalomban gyakran fellelhető tévedés a szemcse határretegének tulajdonítani ezen szennyezések okozta effektusokat. A kiinduló amorf fázis összetételének és a szemcsékben kivált vas mennyiségének ismeretében meghatározható volt a visszamaradó amorf fázis összetétele, amely 67 at. % Fe-nak adódott, a Zr/B arány a kiinduló összetételnek megfelelő maradt. Röntgendiffrakciós mérésekből megkaptuk a kivált szemcsék karakterisztikus méretét, ennek és a szemcsék mennyiségének ismeretében pedig kiszámítható a visszamaradó amorf kötőszövet átlagos vastagsága (8. ábra). Némileg meglepő, hogy ez összetételtől függetlenül állandónak, körülbelül 4 nm-nek adódott.

Alapvető jelentőségű és sok vitát kiváltó kérdés a mágneses szemcsék közötti, az amorf kötőszöveten keresztül történő csatolás mechanizmusa. Ez sokban hasonló a mágneses olvasófejekben felhasznált nemmágneses vékonyré-

9. ábra. Curie-hőmérsékletek függése a B-koncentrációtól: nanokristályos  $\text{Fe}_{92-x}\text{Zr}_7\text{B}_xCu_1$  ötvözetekben a visszamaradó amorf fázisban (telt körök), a kiinduló összetételű amorf fázisban (üres körök) és az amorf  $\text{Fe}_{67}\text{Zr}_{33-x}\text{B}_x$  ötvözetekben (csillag).



teggel elválasztott mágneses rétegek közötti kölcsönhatás kérdéséhez. A szokásos válasz – a vezetési elektronok által közvetített, a rétegek közötti távolsággal oszcilláló kicserélődési kölcsönhatásra (RKKY-kicserélődésre) csak közvetett indikáció utal. Ilyen kölcsönhatás a nemmágneses rétegben mágneses polarizációt indukálna, melynek egyértelmű kimutatása a nemegyensúlyi rendszerekre jellemző lehetséges keveredés miatt (az egyensúlyi állapotban nem oldódó mágneses atomok bediffundálhatnak a nemmágneses rétegbe) igen nehéz. A kölcsönhatás másik következménye lehet a mágneses rétegek közötti alacsonyabb Curie-hőmérsékletű mágneses fázis Curie-hőmérsékletének növekedése. Meglepő módon erre utaltak a NANOPERM ötvözet adatai: az amorf kötőszövet Curie-hőmérséklete ( $\approx 480$  K) lényegesen magasabb volt, mint a kiinduló amorf fázisé ( $\approx 300$  K). Általában a ferromágneses anyagok Curie-hőmérsékletének növelése – bár gyakorlatilag rendkívüli fontosságú – a nehezen megoldható feladatok közé tartozik. A csökkentése szinte triviális: nyomás hatására megvalósul, azaz általában amikor a mágneses atom térfogata csökken, a Curie-hőmérséklet is csökken. Ha a mágneses atomok koncentrációja nem változik, akkor a nemmágneses atom nagyobb méretű nemmágneses atommal való helyettesítése is ilyen fajlagos térfogatcsökkentésként értelmezhető és a ferromágneses átalakulási hőmérséklet csökkenését vonja maga után, mint az a 9. ábrán a tömbi (nem nanoméretű) amorf  $\text{Fe}_{67}\text{Zr}_{33-x}\text{B}_x$  ötvözet esetén látható. Egyértelmű a 9. ábrán látható adatokból, hogy a nanoméretű amorf kötőszövet Curie-hőmérsékletének alacsony B-tartalomnál megfigyelt jelentős növekedése anomális, nem követi a tömbi méretekben megszokott trendeket. Az is nyilvánvaló, hogy ez az anomális növekedés nem lehet kicserélődési polarizáció eredménye, mert nagy B-tartalomnál nem figyelhető meg ilyen anomália, másrészt a kötőszövet vastagsága a B-koncentráció függvényében állandó marad. Az anomália lehetséges magyarázataként a nanokristályos szerkezetben fellépő húzófeszültségek okozta térfogat-növekedés szolgálhat. Általában az amorf fázis térfogata a távolságfluktuációk miatt néhány százalékkal nagyobb, mint a kristályos fázisé. A nanokristályos szemcsék kiválásakor a szemcse kisebb térfogata szükségszerűen húzófeszültséget fejt ki a visszamaradó amorf fázisra, ez annál nagyobb mértékű, minél nagyobb a kiváló fázis mennyisége, ezért nő a csökkenő B-tartalommal.

A mesterségesen előállított nanoszerkezetekben (mágneses multirétegek, nanokristályos ötvözetek) gyakoriak a komponensek méretkülönbségéből adódó mikroszkopikus feszültségek. A feszültségek befolyásolják a mágneses anizotrópiát a magnetostrikció révén, de várható a mágneses momentumok nagyságának és csatolásának (Curie-hőmérsékletének) változása a fajlagos atomi térfogatok módosulása miatt, melyek kiderítése a jövő kutatási feladatai közé tartozik.

#### Köszönetnyilvánítás

Ez a cikk a 2003. évi Fizikai Fődíj odaítélése alkalmából készült. A fenti szemelvényekkel illusztrált kutatást az tette számomra lehetővé, hogy Pál Lénárd ajánlására Keszthelyi Lajos Mössbauer-csoportjában kezdhettem munkámat.