

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
KATEDRA EXPERIMENTÁLNÍ FYZIKY



DIZERTAČNÍ PRÁCE

Vliv magnetického pole na nanokrystalizaci kovových skel

Vypracoval: **Mgr. David Smrčka**
Studijní obor: Aplikovaná fyzika
Forma studia: Prezenční
Vedoucí práce: doc. RNDr. Roman Kubínek, CSc.
Konzultant: doc. Mgr. Vít Procházka, Ph.D.
Rok odevzdání: 2019

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou dizertační práci vypracoval samostatně pod vedením doc. RNDr. Romana Kubínka, CSc. a doc. Mgr. Víta Procházky, Ph.D. a že jsem použil zdrojů, které cituji a uvádím v seznamu použitých pramenů.

V Olomouci dne

.....

Poděkování

Chtěl bych poděkovat svému vedoucímu doc. RNDr. Romanu Kubínkovi, CSc. za metodické vedení dizertační práce a odbornému konzultantovi doc. Mgr. Vítu Procházkovi, Ph.D. za neocenitelné návrhy a rady. Také bych tímto chtěl poděkovat dr. Javieru Blazquezovi a jeho kolegům na univerzitě v Seville, kteří byli natolik laskaví, že mě přivítali ve svých řadách a podělili se se mnou o své znalosti týkající se simulací nanokrystalizace.

Mé neskonalé díky patří mým rodičům, kteří mě v průběhu celého studia neustále podporovali.

Autor práce by chtěl poděkovat interním IGA grantům Palackého Univerzity v Olomouci **IGA_PrF_2019_002** a **IGA_PrF_2019_023**.

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora	David Smrčka
Název práce	Vliv magnetického pole na nanokrystalizaci kovových skel
Typ práce	Dizertační
Pracoviště	Katedra experimentální fyziky
Vedoucí práce	doc. RNDr. Roman Kubínek, CSc.
Konzultant	doc. Mgr. Vít Procházka, Ph.D.
Rok obhajoby práce	2019
Klíčová slova	kovová skla, nanokrystalizace, jaderný dopředný rozptyl, simulace, celulární automaty
Počet stran	79
Počet příloh	2 + 1 CD
Jazyk	český

Abstrakt

Kovová skla a nanokrystalické slitiny na bázi železa vykazují mnohem lepší magnetické vlastnosti než krystalické verze magneticky měkkých materiálů. To je činí ideálními pro aplikace v elektrických transformátorech a magnetických stíněních. Z kovového skla se stává nanokrystalická slitina, pokud dojde k jeho kontrolovanému žíhání v teplotách blízkých nástupu krystalizace. Vliv externích faktorů během tohoto procesu může přispět k dalšímu zesílení požadovaných vlastností. V této práci je studován vliv externího magnetického pole na nanokrystalizaci kovových skel na bázi železa. V první části je vyhodnocení experimentů žíhání kovových skel $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ a $(\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26})_{77}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$ v externích magnetických polích 0,1 T a 0,652 T a v nulovém poli. Ke studiu nanokrystalizace byla použita *in-situ* analytická technika jaderného dopředného rozptylu (NFS) synchrotronového záření. Při vyhodnocování byla vytvořena metodika pro určení nástupu krystalizace pro přechod z paramagnetické amorfní fáze na paramagnetickou krystalickou fázi. Druhá část této práce se věnuje simulaci interferogramů NFS v externím magnetickém poli. Je zde demonstrováno, jaký vliv má externí magnetické pole na pozorované hyperjemné magnetické pole studované v rámci NFS techniky. Poslední část se zabývá popisem simulace nanokrystalizace vytvořené použitím celulárních automatů.

Bibliographical identification

Author's first name and surname	David Smrčka
Title	Influence of magnetic field on nanocrystallization of metallic glasses
Type of thesis	Doctoral
Department	Department of Experimental Physics
Supervisor	doc. RNDr. Roman Kubínek, CSc.
Advisor	doc. Mgr. Vít Procházka, Ph.D.
The year of presentation	2019
Keywords	metallic glasses, nanocrystallization, nuclear forward scattering, simulations, cellular automata
Number of pages	79
Number of appendices	2 + 1 CD
Language	czech

Abstract

Metallic glasses and iron-based nanocrystalline alloys exhibit much better properties as soft magnetic materials than their crystalline counterparts. This makes them ideal for applications in electrical transformers and magnetic shielding. Metallic glass becomes a nanocrystalline alloy when it is annealed at temperatures close to the onset of crystallization. The influence of external factors during this process can help to further enhance the desired properties. In this work the influence of external magnetic field on nanocrystallization of metallic glasses based on iron is studied. In the first part there is an evaluation of experiments from annealing of $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ and $(\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26})_{77}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$ metallic glasses in external magnetic fields 0,1 T and 0,652 T and in zero field. To study nanocrystallization the *in-situ* analytical technique of nuclear forward scattering (NFS) of synchrotron radiation was used. During the evaluation a methodological approach was developed to determine the onset of crystallization for the transition from a paramagnetic amorphous phase to a paramagnetic crystalline phase. The second part of this work deals with the simulation of NFS interferograms in an external magnetic field. It demonstrates the influence of the external magnetic field on the observed hyperfine magnetic field studied in the NFS technique. The last part describes simulations of nanocrystallization created using cellular automata.

Seznam publikací autora

1. **Smrčka, D.**, Procházka, V., Vrba, V., Miglierini, M. B. Nuclear forward scattering analysis of crystallization processes in weakly magnetic metallic glasses. *Journal of Alloys and Compounds* **793**, 672-677 (2019).
2. **Smrčka, D.**, Procházka, V., Vrba, V., Miglierini, M. B. On the Formation of Nanocrystalline Grains in Metallic Glasses by Means of In-Situ Nuclear Forward Scattering of Synchrotron Radiation. *Nanomaterials* **9(4)**, 544 (2019).
3. Vrba, V., Procházka, V., **Smrčka, D.**, Miglierini, M. Advanced approach to the analysis of a series of in-situ nuclear forward scattering experiments. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **847**, 111–116 (2017).
4. Procházka, V., Zeman, L., **Smrčka, D.**, Dudka, M., Vůjtek, M., Mašláň, M., Miglierini, M. Enhancement of crystallization in Fe-Mo-Cu-B metallic glass by deposition of Co layer. *Journal of Alloys and Compounds* **684**, 604–612 (2016).
5. **Smrčka, D.**, Procházka, V., Novák, P., Kašlík, J., Vrba, V. Iron Oxalate Decomposition Process by Means of Mossbauer Spectroscopy and Nuclear Forward Scattering. *AIP Conference Proceedings: Mössbauer Spectroscopy in Materials Science* **1781**, 020012 (2016).
6. Vrba, V., Procházka, V., **Smrčka, D.**, Miglierini, M. Hubert: Software for Efficient Analysis of In-Situ Nuclear Forward Scattering Experiments. *AIP Conference Proceedings: Mössbauer Spectroscopy in Materials Science* **1781**, 020013 (2016).
7. Procházka, V., Vrba, V., Šretrová, P., **Smrčka, D.**, Miglierini, M. Preferential magnetic orientation in amorphous alloys determined by NFS and Mössbauer spectroscopy. *AIP Conference Proceedings: Mössbauer Spectroscopy in Materials Science* **1781**, 020014 (2016).
8. Procházka, V., Vrba, V., **Smrčka, D.**, Rüffer, R., Matúš, M., Mašláň, M., Miglierini, M. Structural transformation of NANOPERM-type metallic glasses followed in situ by synchrotron radiation during thermal annealing in external magnetic field. *Journal of Alloys and Compounds* **638**, 398–404 (2015).

V této práci popsané výsledky byly opublikovány v člancích číslo 1 a 2. Tyto články jsou přiloženy v příloze této práce.

Cíle dizertační práce

- Vyhodnocení experimentálních dat z NFS analytické techniky, kdy byl studován krystalizační proces kovových skel se složením $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ a $(\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26})_{77}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$ žíhaných v rozdílných externích magnetických polích (0,1 T a 0,652 T) a bez pole.
- Vytvoření simulací nanokrystalizace pomocí celulárních automatů.
- Objasnění vlivu externího magnetického pole na krystalizaci kovových skel.

Obsah

Úvod	9
1 Kovová skla a nanokrystalické slitiny	10
1.1 Kovová skla	10
1.2 Příprava kovových skel	10
1.3 Nanokrystalické slitiny	11
1.4 Žihání v externím magnetickém poli	12
1.5 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{76}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{15}$ ($x = 0; 0,25$)	13
2 Nanokrystalizace kovových skel	15
2.1 JMAK teorie	15
2.2 (Nano)krystalizace v magnetickém poli	16
3 Jaderný dopředný rozptyl synchrotronového záření	18
3.1 Teoretický popis	19
3.2 Hyperjemné interakce	21
3.3 Aplikace jaderného dopředného rozptylu	24
4 Simulace (nano)krystalizace	26
4.1 Celulární automaty	26
4.2 Nanokrystalizace simulovaná celulárními automaty	29
5 Nanokrystalizace studovaná NFS technikou	30
5.1 $(\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26})_{77}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$ - feromagnetické kovové sklo	31
5.2 $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ - slabě magnetické kovové sklo	36
6 Vliv magnetického pole na NFS interferogramy	42
6.1 Vytvoření funkcí pro simulování NFS interferogramů	43
6.2 Aplikace na výsledky z reálných měření	49
7 Simulování krystalizace celulárními automaty	51
7.1 Modul <i>nukleace</i>	52
7.2 Modul <i>růstu</i>	55
7.3 Modul <i>difuze</i>	56
7.4 Výsledky simulací	57
7.5 Diskuze výsledků simulací	64
8 Závěr	70
Seznam zkratk	78
Seznam příloh	79

Úvod

Objev kovových skel se datuje do první poloviny minulého století. Od té doby bylo realizováno mnoho studií k prozkoumání vnitřních procesů uvnitř těchto velmi zajímavých materiálů. Zájem o tyto materiály pramení z toho, že u nich bylo pozorováno zesílení/zlepšení charakteristických vlastností oproti jejich makroskopickým verzím. Nejznámější je zesílení mechanických vlastností u kovových skel na bázi hliníku a zesílení magnetických vlastností u kovových skel na bázi železa. V této práci bude věnována pozornost pouze kovovým sklům na bázi železa.

Dosažení řízeného zesílení těchto vlastností bylo, a je, cílem mnoha vědeckých prací. Bylo pozorováno, že žíháním kovových skel za nízkých teplot pod teplotou krystalizace bylo dosaženo zlepšení magnetických vlastností. Takové materiály dostaly označení nanokrystalické slitiny podle velikosti zrn, která se během tohoto procesu vytvářela. Bylo pozorováno, že během žíhání pásků kovových skel při nízkých teplotách umožňuje formování zrn o nano-rozměrech, které více stabilizují magnetické vlastnosti vzorku. Pokud během procesu nanokrystalizace bylo kovové sklo vystaveno externímu magnetickému poli, jeho magnetické vlastnosti se ještě více zlepšily.

Mnoho experimentů potvrdilo tento vliv, ale ve většině případů bylo použito *ex-situ* měřících technik. Výběr *in-situ* experimentálních metod pro studium krystalizace byl omezen na diferenční skenovací kalorimetrii (DSC) nebo diferenční termickou analýzu (DTA). Bohužel ani jedna technika není schopna podat informaci o magnetickém uspořádání materiálu. Až s rozvojem/vývojem synchrotronů třetí generace vznikly nástroje pro další *in-situ* techniky jako je RTG difrakce synchrotronového svazku a jaderný dopředný rozptyl.

Cílem této práce bylo studovat vliv magnetického pole na nanokrystalizaci kovových skel. K tomu byla použita *in-situ* měřící metoda jaderného dopředného rozptylu (*angl.* nuclear forward scattering, dále jen NFS) synchrotronového záření.

V této práci byly zpracovány experimenty ze žíhání dvou kovových skel s velmi blízkým složením $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ a $(\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26})_{77}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$, která byla obě žíhána v externím magnetickém poli o velikosti 0,1 T, 0,652 T, a také v nulovém poli. Analýza výsledků byla doplněna simulacemi vlivu externího magnetického pole na interferogramy NFS.

Druhá část této práce se věnuje vývoji programu pro simulování nanokrystalizace kovových skel. Výsledky z něj získané by měly dopomoci při objasňování výsledků z experimentálních měření.

1. Kovová skla a nanokrystalické slitiny

1.1 Kovová skla

První zmínka o kovových sklech se datuje do 60. let minulého století [1], kdy byla pozorována nekystalická struktura u slitiny zlata a křemíku. Zkoumaný materiál svou vnitřní strukturou nevykazoval klasickou krystalickou mřížku, naopak jednotlivé atomy byly náhodně uspořádány do amorfní struktury.

Vlivem tohoto vnitřního uspořádání vykazují kovová skla výjimečné vlastnosti. To je dáno tím, že mezi atomy je pouze uspořádání na krátkou vzdálenost, na rozdíl od jejich makroskopických verzí se stejným složením, kde se atomy naopak vážou do pevně dané krystalické mřížky s uspořádáním na dlouhou vzdálenost. Podle složení může docházet ke zlepšení mechanických vlastností (kovová skla na bázi hliníku) [2] nebo magnetických vlastností (kovová skla na bázi železa) [3].

1.2 Příprava kovových skel

Aby mohla kovová skla vzniknout, je nutné vystavit je extrémně rychlému kalení s rychlostí $10^5 - 10^6$ K/s [4]. Vlivem toho nemá tavenina dostatek času k formování krystalických struktur a namísto toho dojde k uvěznění atomů v jejich lokálních energetických minimech.

Existuje několik možných technik přípravy kovových skel. Patří mezi ně například fyzikální depozice par [5–7] nebo plynná atomizace [8–10], ale nejčastěji používaný způsob je nástřik taveniny na rychle rotující válec. V případě posledně jmenované techniky je materiál o požadovaném složení taven indukční cívkou a přes keramickou trysku vstřikován na povrch chlazeného měděného válce. Rychlost otáček odpovídá podmínce extrémně rychlého chlazení [4]. Takto vyprodukovaná kovová skla mají tvar pásků o tloušťce v desítkách μm .

Všechny výše zmíněné techniky produkují kovová skla, která minimálně jeden rozměr mají o velikosti $< 200 \mu\text{m}$. Tak je totiž zaručeno, že výsledný materiál opravdu projde velmi rychlým zchlazením. Nicméně, byla připravena kovová skla i o větších rozměrech [11, 12]. Při jejich výrobě není potřeba tak vysoká rychlost chlazení jako u klasických kovových skel a přitom si zachovávají vlastnosti, pro které jsou kovová skla žádaná.

Ačkoliv lze připravit i binární kovová skla [7], je častější, že kovová skla obsahují více prvků. Na formování amorfni struktury příznivě působí to, že jednotlivé prvky v příměsích mají rozdílné atomární průměry. Díky tomu dochází při extrémně rychlém tuhnutí taveniny k dalšímu zamezení formování krystalických struktur. Rozdílné příměsi mají i vliv na výsledné vlastnosti kovových skel.

Kovová skla s vlastnostmi měkkých magnetů obsahují kombinaci hlavního prvku (Fe, Co, Ni), který je doplněn buď o metaloidy (B, Si, P, C) a nebo o přechodové kovy (Zr, Nb, Ta, Ti) [4].

1.3 Nanokrystalické slitiny

Pokud je kovové sklo zahřáto na teplotu krystalizace, dosud neuspořádané atomy uvězněné v amorfni matrici získají dostatek energie k překonání lokální energetické bariéry a začnou formovat krystalickou strukturu. Takových zrn naráz vznikne velké množství, ale jejich velikost je v řádech nanometrů. Vytváří se tak oblasti s lokálním uspořádáním. Tyto materiály se označují jako nanokrystalické slitiny a jsou ideálním kompromisem mezi vlastnostmi amorfni kovů a kovů s makroskopickými zrny. Bylo pozorováno, že mnohdy vykazují lepší magnetické vlastnosti než amorfni prekurzory [3]. Velkou výhodou jejich přípravy je možnost kontrolovaného vyladění žádaných vlastností.

První pokusy s tvorbou nanokrystalických slitin kontrolovaným žíháním amorfni prekurzorů se datují do 90. let minulého století. V té době postupně vznikly tři třídy nanokrystalických slitin na bázi Fe. Byly to FINEMET se složením Fe-Cu-Nb-Si-B [13], NANOPERM o složení Fe-Zr-B [14] a slitina Fe-Co-Zr-B-Cu s označením HITPERM [15]. Rozdílné vlastnosti mezi těmito třídami jsou zapříčiněny složením vznikajících nanozrn. U NANOPERMu se během krystalizace formují nanozrna Fe s prostorově centrovanou kubickou strukturou (bcc-Fe). Tyto slitiny jsou měkkými feromagnetiky. Zbylé dvě třídy vytvářejí také nanozrna se strukturou bcc-Fe, ale obsahují větší množství příměsí. U FINEMETu jde o bcc-Fe(Si). Příměs Si má vliv na vyšší hodnotu permeability [13]. Slitiny typu HITPERM tvoří nanozrna bcc-Fe(Co). Takovéto slitiny vykazují vysokou Curieho teplotu na rozdíl od NANOPERMu, což je činí stabilnějšími i při vyšších teplotách. Velké množství Co má ale nepříznivý vliv na vlastnosti, které magnetický materiál řadí mezi magneticky měkké. Bližší srovnání krystalizačních procesů těchto tří typů nanokrystalických slitin lze nalézt v [16].

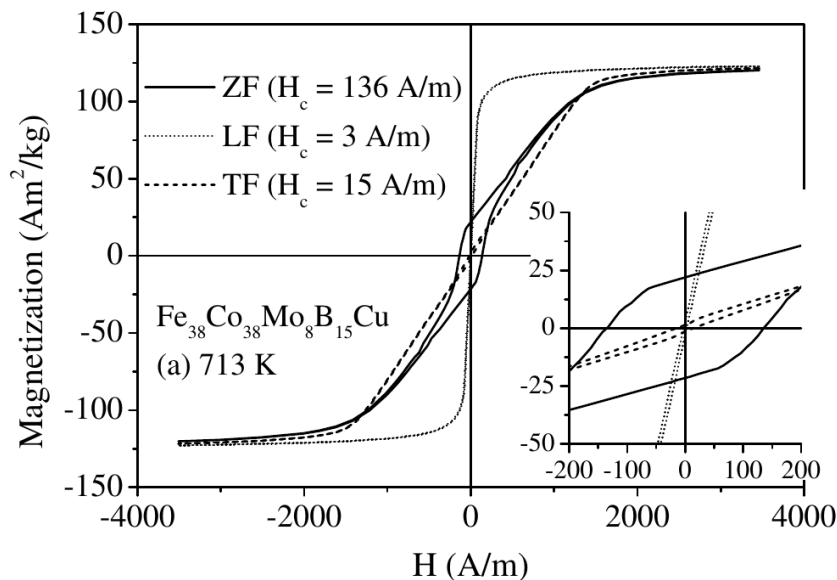
Ne ze všech kovových skel lze žíháním nad teplotu krystalizace získat nanokrystalickou

strukturu. Velkou roli zde hrají právě příměsi. Bylo pozorováno, že atomy Nb/Mb mají příznivý vliv na zamezení růstu zrn do velikostí nad nanometry.

1.4 Žihání v externím magnetickém poli

Vliv žihání v externím magnetickém poli na výsledné vlastnosti měkkých feromagnetů u kovových skel a nanokrystalických slitin na bázi železa byl zkoumán pro řadu slitin o různých složeních: Fe-Co-Nb-B-Cu, Fe-Co-Cu-Nb-Si-B, Fe-Ni-Cu-Nb-Si-B, Fe-Co-Zr-B, Fe-Co-Nb-B, Fe-Co-Mo-B-Cu, Fe-Ni-Nb-B, Fe-Zr-B a Fe-Mo-Cu-B [17–25].

Směr, který zaujímá externí magnetické pole vůči žíhanému pásku (viz obrázek 1.1), má



Obrázek 1.1: Ukázka změny hysterezních křivek při žihání v externím magnetickém poli ve směru transverzálním (TF) a longitudálním (LF) v porovnání se vzorkem žíhaným bez pole (ZF). Použité kovové sklo mělo složení Fe₃₈Co₃₈Mo₈B₁₅Cu₁. Převzato z [19]

zásadní vliv na výsledné magnetické vlastnosti [17–20]. Pokud je ve směru longitudálním vůči pásku, dochází ke snížení koercivity oproti nanokrystalickému pásku žíhanému bez externího magnetického pole. Naopak v transverzálním směru je pozorováno zesílení magnetické anizotropie vzorku. Změnou směru působení externího magnetického pole je tedy možné vybrat vlastnosti, které se mají posílit na základě momentálního požadavku na aplikace materiálu. U slitin typu HITPERM, kdy se tvoří nanozrna bcc-Fe(Co) bylo pozorováno, že nejlepších vlastností pro danou slitinu se dosáhne, když poměr Fe a Co je srovnatelný [18].

Bylo také provedeno měření pro žihání v rotujícím magnetickém poli [21]. Použitá slitina Fe-Zr-B má dobré magnetické vlastnosti, ale nízkou Curieho teplotu. Přidáním Co atomů do této

slitiny dochází ke zvýšení Curieho teploty, ale na úkor vlastností měkkých feromagnetik. Právě aplikací externího pole lze zmírnit nežádoucí změny u těchto vlastností. Výsledné pozorování ukázalo, že vzorky žíhané v rotujícím magnetickém poli vykazovaly snížení anizotropie až o polovinu (pokles byl znatelný hlavně pro vyšší množství Co atomů) a také částečné potlačení jednoosé anizotropie. Také došlo ke zvýšení saturační magnetizace oproti vzorkům žíhaným bez přítomnosti externího magnetického pole.

Výše zmíněné studie používaly pole o velikosti $\sim 0,8$ T, ale byly provedeny experimenty i s mnohem vyššími externími poli. Slitina Fe-Co-Zr-B byla žíhána v poli 17 T [22], které mělo transverzální směr. Výsledné vlastnosti jsou snižená permeabilita, koercivita a jednoosá anizotropie. To je ve shodě s jinými experimenty, kdy bylo také použito externí magnetické pole v transverzálním směru [17–20].

Vliv příměsí na výsledné magnetické vlastnosti během žíhání v magnetickém poli byl studován u slitin Fe-Ni-Cu-Nb-Si-B, Fe-Co-Cu-Nb-Si-B a Fe-Co-Nb-Si-B [23] pro různé poměry Fe-Ni a Fe-Co. Z výsledků vyplývá, že zvýšená koncentrace atomů Co/Nb na úkor Fe produkuje materiál s vysokou magnetickou anizotropií. Vliv magnetického pole pod 1 T na magnetickou texturu nebyl pozorován u slitin Fe-(Co)-Mo-Cu-B [24] a Fe-Co-Nb-B-Cu [25].

Výše zmíněné práce se zabývaly výslednými magnetickými vlastnostmi po žíhání. Práce, které se zabývaly přímo vlivem externího magnetického pole na krystalizaci kovových skel jsou zmíněny dále v textu.

1.5 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{76}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{15}$ ($x = 0; 0,25$)

Kovová skla o složení $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{76}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{15}$ ($x = 0; 0,25$) byla již dříve zkoumána *in-situ* technikami DSC a difrakcí synchrotronového záření [26]. U slitiny $(\text{Fe}_{0,75}\text{Co}_{0,25})_{76}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{15}$ byl také analyzován průběh krystalizace technikou NFS, ale pouze pro případ v nulovém externím magnetickém poli [26].

Příměs Co u slitiny $(\text{Fe}_{0,75}\text{Co}_{0,25})_{76}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{15}$ má vliv na magnetické vlastnosti materiálu, kdy posouvá Curieho teplotu do vyšších teplot. U kovových skel bývá velkým problémem právě nízká hodnota Curieho teploty, která omezuje jejich využití v transformátorech, kde jsou vystaveny teplotní zátěži. Přítomnost Co atomů v matici bcc-Fe tento efekt kompenzuje. K nástupu krystalizace v tomto materiálu dochází při teplotě 400 °C [26].

Kovové sklo $\text{Fe}_{76}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{15}$ vykazuje Curieho teplotu blízkou pokojové teplotě a nástup

krystalizace má při teplotě 450 °C [26]. Tento materiál byl již dříve žhán v externím magnetickém poli. Výsledný vzorek byl zkoumán technikami Mössbauerovy spektroskopie a magnetooptickým Kerrovým jevem (MOKE) [24]. Nebyl však pozorován vliv externího magnetického pole na výsledné vlastnosti materiálu.

2. Nanokrystalizace kovových skel

U kovových skel se atomy nacházejí v energeticky nevýhodných pozicích, ale jelikož jsou zároveň v lokálním energetickém minimu, nemají za pokojové teploty možnost změnit své uspořádání. Až při ohřevu dochází k pozvolnému strukturnímu přeuspořádání, a pokud teplota dosáhne teploty krystalizace, začnou se formovat krystalická zrna.

Klasická nukleační teorie předpokládá, že pro vznik nukleačního jádra je nutné, aby jeho aktivační energie byla nižší než energie fáze, ve které se v daném okamžiku nachází. Změnu volné energie systému během homogenní nukleace sférického jádra o průměru r lze vyjádřit jako

$$\Delta G = \frac{-4\pi r^3}{3\nu} k_B T \ln S + 4\pi r^2 \sigma, \quad (2.1)$$

kde ν je objem jedné molekuly, k_B je Boltzmannova konstanta, T je teplota, $S = P/P^*$ je poměr supersaturace páry a σ je specifická povrchová energie.

2.1 JMAK teorie

Krystalizaci probíhající za izotermických podmínek můžeme popsat pomocí Johnsonovy, Mehlovy, Avramiho a Kolmogorovovy teorie (JMAK) [27–31]. Rovnice JMAK teorie popisuje časovou závislost podílu krystalické fáze [32]

$$X(t) = 1 - \exp(-k t^n), \quad (2.2)$$

kde n je Avramiho exponent a k je rychlostní konstanta, která bývá vyjádřena jako

$$k = k_0 \exp(-Q/RT), \quad (2.3)$$

kde k_0 je konstanta, Q je aktivační energie, R je plynová konstanta a T je absolutní teplota.

JMAK teorie platí za následujících předpokladů [32]:

1. Podmínky musí odpovídat izotermické krystalizaci.
2. Homogenní nebo heterogenní nukleace nastává náhodně.

3. Rychlost růstu nové fáze je kontrolovaná výhradně teplotou a je nezávislá na čase.

Ze směrnice závislosti $\ln[-\ln(1 - X(t - t_0))]$ na $\ln(t - t_0)$, kde X je množství krystalické fáze a t_0 je čas, kdy započala krystalizace, je možné stanovit hodnotu Avramiho exponentu. Ten můžeme rozepsat jako součet dvou členů, tedy $n = n_I + D \cdot n_G$, kde n_I zastupuje rychlost nukleace, D je rozměr studovaného prostoru a n_G popisuje proces růstu. Hodnota n_I se běžně pohybuje mezi 0 a 1. U n_G se rozlišují dvě hodnoty na základě procesu, který řídí růst. V případě difuzně řízeného růstu nabývá $n_G = 1/2$ a v případě, že růst je řízen rozhraním mezi zrny, je $n_G = 1$.

U nanokrystalizace bylo pro slitiny typu FINEMET [33] a HITPERM [34] pozorováno, že hodnoty Avramiho exponentu dosahují velmi nízkých hodnot, kdy $n \approx 1$. U slitiny typu NANOPERM [35] je Avramiho exponent vyšší ($n \approx 2$), ale stále menší, než bylo předpokládáno. Z těchto výsledků se usuzuje, že v rámci nanokrystalizace je růst zrn zanedbatelný vůči rapidní nukleaci.

JMAK teorie byla odvozena pro případ izotermických procesů, ale později byla tato teorie rozšířena i pro izochronické děje [36–39].

2.2 (Nano)krystalizace v magnetickém poli

Převážná část studií zaměřených na krystalizační proces kovových skel v externím magnetickém poli byla věnována slitinám typu FINEMET, tedy těm, které krystalizují v bcc-Fe(Si) struktuře. V [40–42] bylo pozorováno, že vzorky žíhané izotermicky v externím magnetickém poli měly nižší hodnotu krystalizační teploty než vzorky žíhané bez pole. Tato skutečnost je zdůvodněna tím, že se hodnota aktivační energie nutná ke krystalizaci snížila o energii externího magnetického pole.

Výpočty hodnoty energie dodané externím magnetickým polem [42] ukázaly, že existuje více faktorů ovlivňujících pokles krystalizační teploty, jelikož energie vypočítaná pro experimentálně použité externí magnetické pole (~ 6 T) byla nedostačující ke snížení teploty krystalizace o pozorovanou hodnotu. Pokud by se opravdu jednalo čistě o příspěvek od externího pole, muselo by toto pole mít velikost stovek tesla.

U kovových skel o složení $Zr_{62}Al_8Ni_{13}Cu_{17}$ [43], $(Fe_{72}B_{24}Nb_4)_{95.5}Y_{4.5}$ [44] a $Fe_{79}Si_{12}B_9$ [44, 45] bylo naopak pozorováno, že vzorky žíhané izotermicky v externím magnetickém poli vykazují stabilní amorfní fázi ve vyšších teplotách. Zdůvodnění výše zmíněného chování je podle [43] v rozdílu permeabilit původní a nové fáze ve vzorku. V případě, že nová fáze má nižší permea-

bilitu, dojde vlivem externího magnetického pole ke stabilizování amorfni fáze.

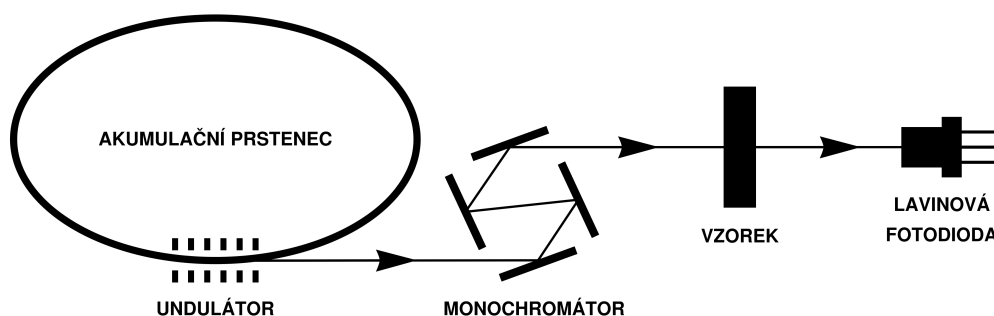
Výše zmíněné experimenty proběhly v rámci *ex-situ* měření, kdy vzorky pásků kovových skel byly izotermicky žhány za vybraných teplot a externích magnetických polí. Až po zchladnutí byl měřen jejich průběh krystalizace, nejčastěji technikou DSC nebo DTA.

In-situ měření, která by studovala problematiku krystalizace kovových skel na nanokrystalické slitiny v externím magnetickém poli, je velmi málo [46, 47]. Obě byly zaměřeny na slitiny typu NANOPERM Fe-Zr-B [46] a Fe-Mo-Cu-B [47]. Bylo pozorováno snížení teploty krystalizace. Zásadní je ale skutečnost, že použitá externí pole byla nižší než 1 T a přesto byla změna znatelná.

3. Jaderný dopředný rozptyl synchrotronového záření

Jaderný dopředný rozptyl je experimentální analytická technika, která využívá synchrotronové záření k pozorování jaderných přechodů. Ty zprostředkovávají důležitou informaci o valenčním stavu, nábojovém a magnetickém uspořádání atomů rezonujících jader ve zkoumané látce. Podrobný popis této techniky lze nalézt v [48].

Schéma měřicí sestavy je na obrázku 3.1. Svazek je generován undulátorem a přiveden



Obrázek 3.1: Experimentální uspořádání NFS.

na monochromátor, kterým se nastaví požadovaná energie (pro měření na ^{57}Fe se volí 14.4 keV). Šířka pásma monochromatizovaného záření je přibližně 1 meV a pokrývá celé měřené spektrum energií. Tento svazek prochází zkoumaným vzorkem, kde dochází k excitaci všech jaderných přechodů jader ^{57}Fe . Při následné deexcitaci dochází k reemisi fotonů, které jsou ale v důsledku setrvání jádra v excitovaném stavu za excitačním pulzem zpožděné o čas úměrný době života excitovaného stavu. Zpětně vyzářené fotony jsou detekovány v závislosti na zpoždění za excitačním pulzem. Díky tomuto zpoždění jsou od sebe odděleny také fotony které interagovaly a neinteragovaly s jádrem. Výsledný signál obsahující příspěvek od nerezonančního a rezonančního rozptylu je poté snímán lavinovou fotodiódou. Kvůli ochraně detektoru není detekován primární svazek dopadajícího záření. Spektrum je načítáno se zpožděním asi 10 ns.

Svazek synchrotronového záření procházející vzorkem je koherentní a lineárně polarizovaný. RTG záření produkované na synchrotronech třetí generace disponuje vysokou briliancí, která umožňuje snížit dobu nutnou k pořízení jednoho NFS interferogramu pod jednu minutu. Bližší popis vlastností synchrotronového záření je v [48, 49].

3.1 Teoretický popis

V semikvantové aproximaci [50] je amplituda rozptýleného svazku po průchodu vzorkem vyjádřena jako

$$\mathbf{A}'(\omega) = \exp(i\tilde{n}(\omega)\mathbf{k}_0L)\mathbf{A}(\omega), \quad (3.1)$$

kde $\mathbf{A}(\omega)$ je amplituda svazku před průchodem vzorku, \mathbf{k}_0 je vlnový vektor ve vakuu, L je tloušťka vzorku a $\tilde{n}(\omega)$ je tenzor představující komplexní index lomu vzorku.

Pro případ dopředného rozptylu lze index lomu prostředí vyjádřit ve vztahu k amplitudě dopředného rozptylu $\mathbf{F}(\omega)$ jako [50]

$$\tilde{n}(\omega) \simeq \tilde{\mathbf{I}} + \frac{\lambda^2}{2\pi}\eta\mathbf{F}(\omega), \quad (3.2)$$

kde $\tilde{\mathbf{I}}$ je jednotková matice 2×2 , λ je vlnová délka a η je hustota atomového objemu.

Amplitudu dopředného rozptylu můžeme vyjádřit v maticovém tvaru jako

$$\mathbf{F}(\omega) = \begin{bmatrix} F_{\sigma\sigma}(\omega) & F_{\sigma\pi}(\omega) \\ F_{\pi\sigma}(\omega) & F_{\pi\pi}(\omega) \end{bmatrix}, \quad (3.3)$$

kde první index popisuje polarizaci rozptýlených fotonů a druhý index popisuje polarizaci dopadajících fotonů.

Dosazením rovnice (3.2) do rovnice (3.1) dostaneme upravený zápis rozptýleného svazku

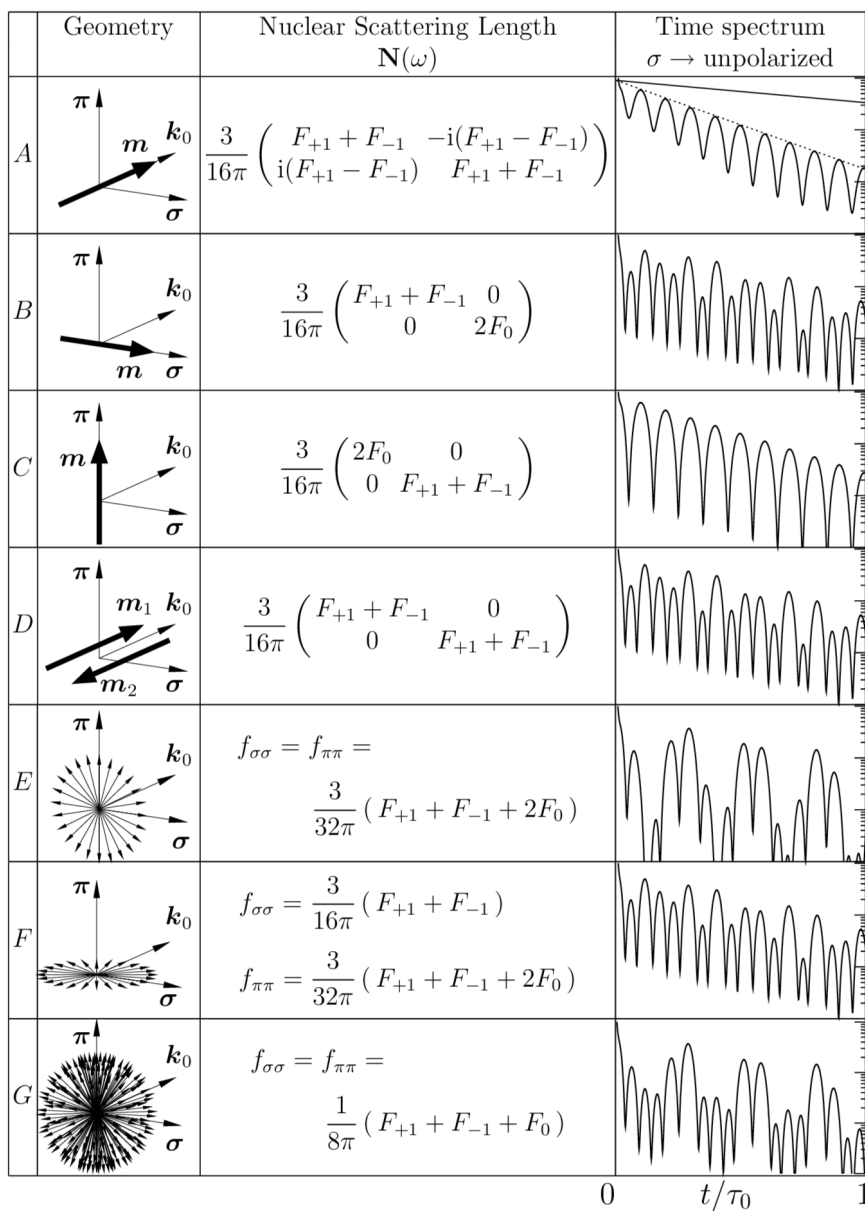
$$\mathbf{A}'(\omega) = \exp(i\mathbf{k}_0L) \exp(i\lambda L\eta\mathbf{F}(\omega))\mathbf{A}(\omega). \quad (3.4)$$

Intenzita v čase měřeného NFS interferogramu je poté vyjádřena jako inverzní Fourierova transformace amplitudy signálu

$$I(t) = |\mathbf{FT}^{-1}(\mathbf{A}'(\omega))|^2. \quad (3.5)$$

U experimentů, kde se pracuje s externím magnetickým polem je nutné znát přesnou orientaci tohoto pole, protože výsledný tvar NFS interferogramů je velmi citlivý na orientaci magnetizace vůči směru procházejícího svazku záření. Na obrázku 3.2 je přehled různých geometrií natočení magnetických momentů jader \mathbf{m} vůči svazku synchrotronového záření \mathbf{k}_0 .

Na tvar výsledných spekter má vliv i efektivní tloušťka vzorku χ . U NFS interferogramu



Obrázek 3.2: Interferogramy NFS pro rozdílné geometrie magnetických momentů jader vůči svazku synchrotronového záření. Převzato z [48].

vzorků s větší efektivní tloušťkou dochází ke vzniku dalších rezonančních excitací uvnitř vzorku, které mají za následek vznik dodatečných záznamů v interferogramech, které jsou označovány jako dynamické záznamy. Efektivní tloušťka je dána vztahem

$$\chi = L\nu f_{\text{LM}}\sigma_0, \quad (3.6)$$

kde L je tloušťka absorberu, ν je počet Mössbauerovských jader na jednotku objemu absorberu, σ_0 je maximum rezonančního průřezu a f_{LM} je Lambův-Mössbauerův faktor. Ten je na základě Debyeovy aproximace definován jako [51]

$$f_{\text{LM}} = \exp \left[\frac{-6E_{\text{R}}}{k\theta_{\text{D}}} \left\{ \frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_{\text{D}}} \right)^2 \int_0^{\theta_{\text{D}}/T} \frac{x \, dx}{e^x - 1} \right\} \right], \quad (3.7)$$

kde E_{R} je energie zpětného rázu volného atomu, k je Boltzmannova konstanta, θ_{D} je Debyova teplota a T je teplota vzorku. Hodnota f_{LM} klesá s rostoucí teplotou [52].

3.2 Hyperjemné interakce

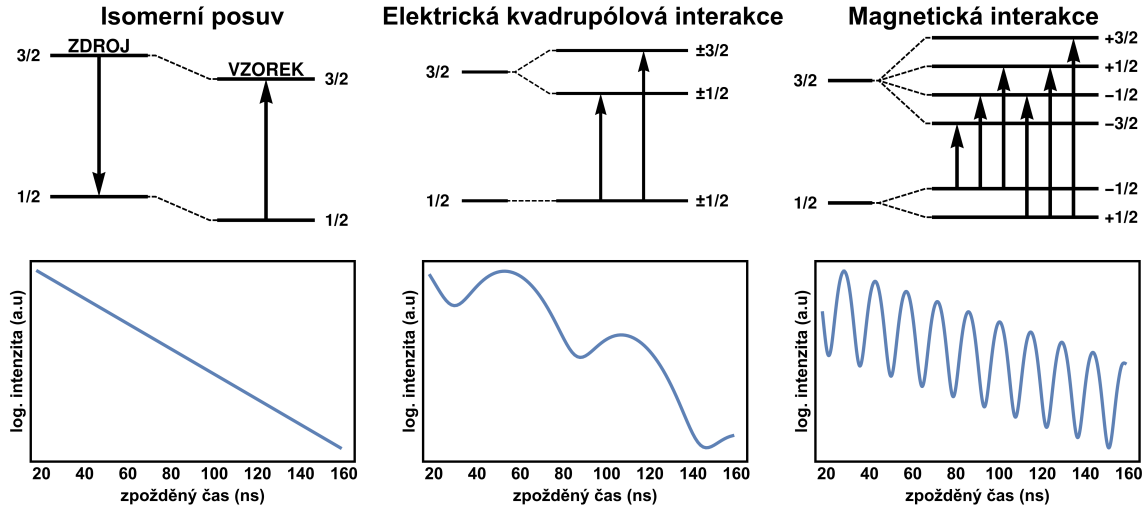
U atomového jádra může vlivem interakce s elektrickým a magnetickým polem docházet k posunu energetických hladin či k jejich rozštěpení. Při studiu jádra NFS technikou se to projeví změnou charakteru kvantových záznamů v NFS interferogramu. Rozlišují se tři typy hyperjemných interakcí: isomerní posuv, elektrická kvadrupólová interakce a magnetická interakce. Podrobný popis těchto interakcí lze nalézt v [51, 53, 54]. Ukázky těchto hyperjemných interakcí a k nim příslušných NFS spekter jsou na obrázku 3.3.

Energii interakce mezi jádrem o náboji Ze , kde Z je protonové číslo a e je elementární náboj, s náboji elektronů v okolí jádra lze vyjádřit jako

$$E_{el} = \int \rho_n(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\tau, \quad (3.8)$$

kde $\rho_n(\mathbf{r})$ je hustota náboje jádra, proměnná integrálu τ je jednotkový objem a $V(\mathbf{r})$ je Coulombův potenciál. Ten lze pomocí Taylorova rozvoje vyjádřit jako

$$V(\mathbf{r}) = V_0 + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 x_i x_j + \dots \quad (3.9)$$



Obrázek 3.3: Přehled vlivu jednotlivých hyperjemných interakcí na hladiny ^{57}Fe (horní řádek) a k nim příslušné NFS interferogramy (dolní řádek).

Záporná hodnota první derivace představuje elektrické pole $E_i = -\left(\frac{\partial V}{\partial x_i}\right)_0$ a druhá derivace představuje složky gradientu elektrického pole $V_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}\right)_0$. Provedením substituce a dosazením vztahu (3.9) do (3.8) dostaneme elektrostatickou energii ve tvaru

$$E_{el} = V_0 \cdot \int \rho_n(\mathbf{r}) d\tau - \sum_{i=1}^3 E_i \cdot \int \rho_n(\mathbf{r}) x_i d\tau + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 V_{ij} \cdot \int \rho_n(\mathbf{r}) x_i x_j d\tau + \dots \quad (3.10)$$

První člen v (3.10) představuje pouze elektrostatickou energii jádra (jako bodového náboje), tudíž ho můžeme zanedbat. Druhý člen je také možné vynechat jelikož dipolární moment jádra je nulový. A jelikož vyšší řády mají velmi malou energii, zůstává pouze třetí člen

$$E_{el}^{III} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 V_{ij} \cdot \int \rho_n(\mathbf{r}) x_i x_j d\tau. \quad (3.11)$$

Integrál v (3.11) lze rozložit na izotropickou a anizotropickou část [54]

$$\int \rho_n(\mathbf{r}) x_i x_j d\tau = \frac{1}{3} \int \rho_n(\mathbf{r}) r^2 d\tau + \frac{1}{3} \int \rho_n(\mathbf{r}) (3x_i x_j - \delta_{ij} r^2) d\tau, \quad (3.12)$$

kde δ_{ij} je Diracova delta funkce.

Dosazením (3.12) do (3.11) vznikne

$$E_{el}^{III} = \frac{1}{6} \sum_{i,j=1}^3 V_{ij} \int \rho_n(\mathbf{r}) r^2 d\tau + \frac{1}{6} \sum_{i,j=1}^3 V_{ij} \int \rho_n(\mathbf{r}) (3x_i x_j - \delta_{ij} r^2) d\tau. \quad (3.13)$$

První člen v (3.13) je označován jako jaderný monopólový moment, který vyústí v isomerní posuv, a druhý člen je jaderný kvadrupólový moment, který je příčinou kvadrupólového štěpení.

Isomerní posuv

Po několika úpravách prvního členu z (3.12) získáme energii isomerního posuvu [54]

$$E_{\delta} = -\frac{2\pi}{5} Z e^2 R^2 |\psi(0)|^2, \quad (3.14)$$

kde $|\psi(0)|$ je nerelativistická Schrödingerova vlnová funkce a R je střední poloměr jádra.

Isomerní posuv podává informaci o typu chemické vazby, oxidačním stavu a koordinačním čísle. Jelikož se jedná o posun energií obou hladin, měří se svázáním s referenční hodnotou, kterou může být kupříkladu vzorek čistého bcc-Fe.

NFS technika není citlivá na tuto hyperjemnou interakci, právě z toho důvodu, že energetický rozdíl hladin se touto interakcí nezmění, tudíž frekvence emitovaného záření zůstává nezměněna.

Elektrická kvadrupólová interakce

Druhý člen (3.12) popisuje interakci kvadrupólového momentu jádra s gradientem okolního elektrického pole. Integrál představuje kvadrupólový moment jádra Q_{ij} . Tudíž získáme vztah pro energii kvadrupólové interakce

$$E_Q = \frac{1}{6} \sum_{i,j=1}^3 V_{ij} \cdot Q_{ij}. \quad (3.15)$$

Převedením kvadrupólového momentu Q_{ij} do operátorového tvaru získáme hamiltonián popisující tuto interakci [54]

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{6I(2I+1)} \sum_{i,j=1}^3 V_{ij} \left[\frac{3}{2} (\hat{I}_i \hat{I}_j + \hat{I}_j \hat{I}_i) + \delta_{ij} \hat{I}^2 \right], \quad (3.16)$$

kde Q je kvadrupólový moment jádra, \hat{I}_i , \hat{I}_j jsou operátory momentu hybnosti jádra.

Pro zjednodušení je možné vyjádřit hamiltonián složky tenzoru V_{ij} v osách souřadné soustavy. Protože tenzor gradientu elektrického pole má nulovou stopu, dojde k dalšímu zjednodušení (podrobný popis je v [54]).

Výsledné energie stavů jsou poté dány vztahem

$$E_Q(m_I) = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)}[3m_I^2 - I(I+1)] \quad (3.17)$$

Výsledkem této interakce je rozštěpení excitovaného stavu studovaného jádra. U ^{57}Fe vzniknou dvě nové hladiny, které se v NFS interferogramu projeví jako kvantový zázněj. Parametr kvadrupólového štěpení podává informaci o oxidačních stavech, spinu a symetrii.

Magnetická interakce

Jádro se může také nacházet v nenulovém magnetickém poli B_{ef} . Toto pole se skládá ze tří složek: hyperjemného pole B_{hf} , pole dipólové interakce B_{dip} a externího magnetické pole B_{ext} .

Jádro s efektivním polem interaguje skrze svůj magnetický dipólový moment μ . Hamiltonián popisující tuto interakci má tvar [54]

$$\hat{H}_m = -\mu \cdot \mathbf{B}_{\text{ef}} = -g_N \mu_N \mathbf{I} \cdot \mathbf{B}_{\text{ef}}, \quad (3.18)$$

kde g_N je jaderný g-faktor, μ_N je Bohrov magneton a \mathbf{I} je jaderný spin.

Diagonalizací matice Hamiltoniánu se určí vlastní stavy E_M

$$E_M(m_I) = -g_N \mu_N B_{\text{ef}} m_I \quad (3.19)$$

Působením efektivního pole na hladiny studovaného jádra dojde k rozštěpení excitovaného i základního stavu. V případě ^{57}Fe vznikne šest přechodů. V NFS interferogramu je tato interakce reprezentována jako vysokofrekvenční kvantové zázněje.

3.3 Aplikace jaderného dopředného rozptylu

Velký význam má NFS technika z pohledu studia procesů v zemském jádře, kde jsou materiály vystaveny extrémním tlakům a teplotám. Oxid železa Fe_4O_5 byl měřen při tlacích 11 až 15 GPa [55], chiral magnet FeGe za vysokých tlaků [56] a studium hematitu za vysokého tlaku, ale nízkých teplot [57].

Vysoká briliance činí NFS techniku ideálním nástrojem pro *in-situ* studium hyperjemných parametrů ve velmi rychlých procesech, jako je právě strukturní změna během krystalizace.

Tato technika byla již dříve použita při studiu krystalizačních procesů v kovových sklech. Bylo zkoumáno izotermické žhání kovového skla $\text{Fe}_{81}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{10}$ [47] a izochronní žhání $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ v magnetickém poli [46]. Byl pozorován vliv externího magnetického pole přímo na nástup krystalizace.

4. Simulace (nano)krystalizace

Simulace zabývající se studiem krystalizace byly dosud realizovány různými technikami: Monte Carlo [58–60], fázová pole [61–63] a celulární automaty [64–69].

Metoda Monte Carlo simuluje mikroskopický systém atomů/částic, jejichž chování se projeví změnou makroskopických veličin. Funguje na principu náhodného vychylování částic a následným výpočtem hamiltoniánu pro energii systému. Částice v nové pozici setrvá v případě, že tím přispěje ke snížení své potenciální energie, případně celého systému.

Další možnou simulační technikou je výpočet fázových polí. V tomto přístupu se simulují hranice mezi jednotlivými fázemi či zrny. Každá hranice je popsána parciální diferenciální rovnicí.

V této práci vytvořená simulace využívá celulárních automatů (CA) k simulování nanokrystalizace. Stejně jako u metody Monte Carlo simulují mikroskopické struktury, ale v jejich případě jsou výsledné struktury výsledkem pouze lokálních interakcí. Dalším rozdílem je, že u CA dochází k synchronní změně hodnot všech struktur oproti Monte Carlo metodě, kdy je vývoj asynchronní.

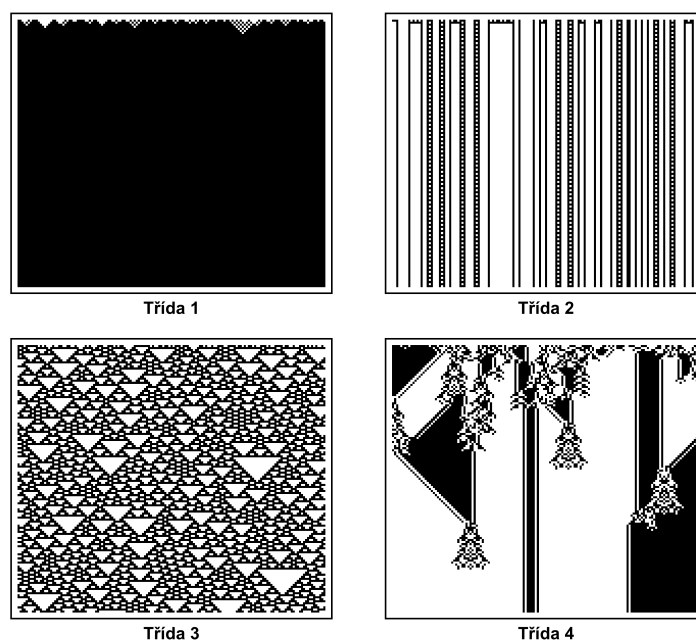
4.1 Celulární automaty

Principem celulárních automatů je vytvoření diskrétního prostoru rozděleného na stejně velké části - buňky. Hodnota buňky se změní po aplikaci transformačního pravidla, které se řídí hodnotami jejích sousedních buněk. Během jednoho simulačního kroku se simultánně změní hodnoty všech buněk v definovaném prostoru. Základní charakteristiky celulárních automatů jsou tedy lokálnost (hodnotu určují pouze nejbližší sousedi) a synchronnost (vývoj/změna všech buněk probíhá simultánně).

První zmínka o celulárních automatech (CA) se datuje zpět do 40. let minulého století, kdy John von Neumann zformuloval myšlenku stroje, který by byl schopný replikovat sám sebe. Tento stroj měl velmi komplikovaný zápis pro velké množství pravidel. Asi nejznámějším příkladem využití CA je Conwayova *Game of Life*. Prvotně byla zamýšlena jako simulace jednoduchého biologického systému skládajícího se z buněk, které mohou buď zanikat či vznikat, a to pouze na základě množství již existujících buněk ve svém nejbližším sousedství. Tato jednoduchá

pravidla jsou překvapivě schopna vytvářet velmi složité a rozmanité systémy/kreace. Od té doby se ale význam tohoto jednoduchého systému rozšířil z biologie do celé řady dalších oborů. Velké úsilí bylo věnováno studiu chování tohoto systému pro různá počáteční uspořádání.

Mezi dalšími, kteří přispěli k rozšíření znalostí/povědomí o celulárních automatech je Stephen Wolfram. Ten se zasloužil o podrobné prostudování chování jednorozměrných CA, které označil jako základní CA (*angl.* elementary CA). Tyto CA nabývají pouze dvou hodnot: 0 a 1. Ve své knize [70] rozdělil jednotlivé automaty do čtyř tříd na základě jejich chování (viz obrázek 4.1).

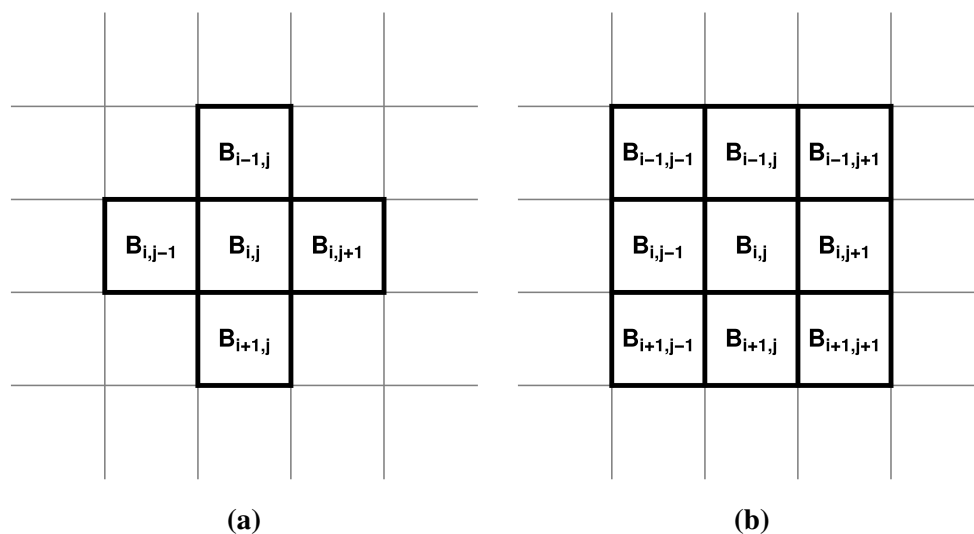


Obrázek 4.1: Ukázky vývoje jednorozměrných základních CA v čase pro všechny čtyři třídy definované v [70].

První třída zahrnuje CA pravidla, jejichž výsledný průběh má velmi jednoduché chování a téměř všechny počáteční podmínky vytvářejí stejnou strukturu buněk. Druhá třída vykazuje větší množství konečných struktur, ale převážně jde buď o vzor, který se opakuje neustále, nebo zůstane nadále beze změny. U třetí třídy komplikovanost chování narůstá a vzory se jeví náhodné s menšími oblastmi, které se vždy opakují. Jako poslední je čtvrtá třída, která zahrnuje sadu pravidel u nichž dochází k formování struktur, ve kterých se kombinuje uspořádanost s náhodností. Vzory se formují a interagují mezi sebou.

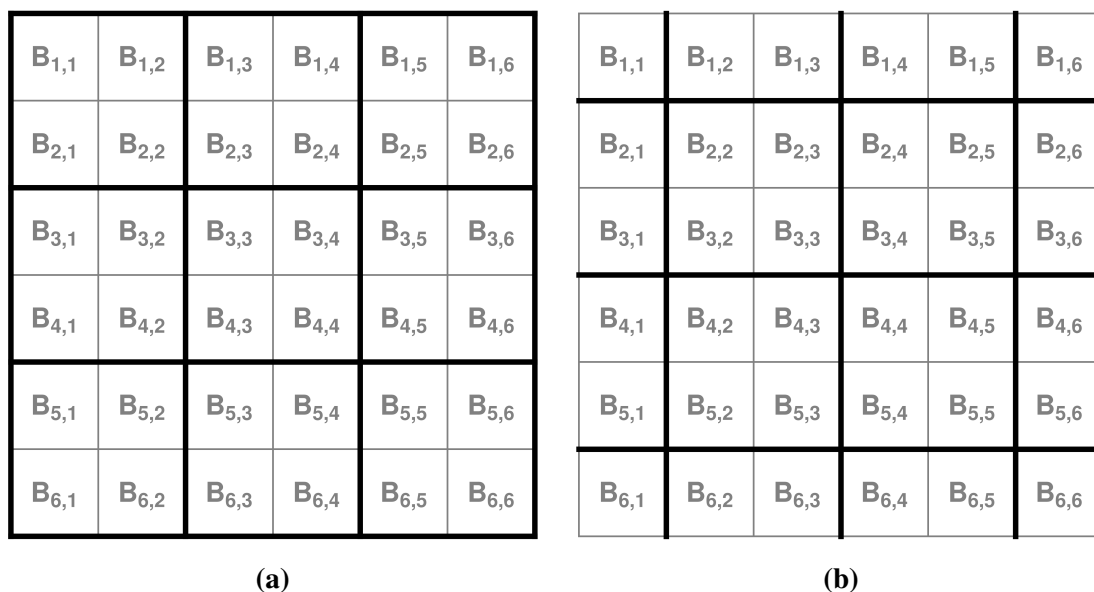
Jelikož se hodnota buňky odvíjí od hodnot jejich sousedů, používají se dva rozdílné typy sousedství: von Neumannovo (obrázek 4.2a) a Moorovo (obrázek 4.2b). Liší se tím, že u von Neumannova sousedství se přihlíží pouze k buňkám, které sdílejí jednu stranu s centrální buňkou $B_{i,j}$, naopak u Moorova se započítávají do vyhodnocení i buňky, které se dotýkají centrální buňky

alespoň v jednom bodě.



Obrázek 4.2: Ukázka typických sousedství u celulárních automatů: von Neumannovo (a) a Mooreovo (b).

Jedním z typů CA jsou takzvané blokové CA (dále jen BCA) [71]. U této modifikace se prostor buněk rozdělí do bloků 2×2 nebo $2 \times 2 \times 2$ a dojde ke změně všech buněk uvnitř konkrétního bloku. Nemění se hodnota jedné buňky podle hodnot svých sousedů, ale naopak se mění všechny buňky v bloku. Aby bylo zaručeno, že změna se bude šířit celým systémem, je nutné, aby se měnily buňky tvořící tyto bloky. Toho se dosáhne tak, že se střídá mezi lichým (obrázek 4.3a) a sudým (obrázek 4.3b) krokem simulace, kdy se vždy změní oblast tvořící nové bloky.



Obrázek 4.3: Rozdělení prostoru CA buněk do bloků. Ukázka pro lichý krok (a) a sudý krok (b).

Další možné modifikace zahrnují kupříkladu prodloužení sousedství z buněk v bezprostřed-

ním kontaktu na buňky v určité vzdálenosti od středu [72]. Dále se zkoumalo využití buněk s pamětí, kdy si dané buňky zachovávaly informaci i o svých konfiguracích z předchozích simulačních kroků [73].

4.2 Nanokrystalizace simulovaná celulárními automaty

Průběh nanokrystalizace s využitím CA byl již dříve studován jako aproximace okamžitého růstu [67, 68]. V této aproximaci se předpokládalo, že amorfnní buňky se transformují na krystalické bez přítomnosti růstu. Formující se krystalické buňky měly ale možnost shlukovat se do větších klastrů, na které šlo nahlížet jako na vznikající/rostoucí zrna. Pro porovnání výsledků s experimenty bylo u těchto simulací použito výpočtu lokálního Avramiho exponentu z vývoje krystalické fáze s časem. Výsledné hodnoty lokálního Avramiho exponentu pro tento typ simulace byly ve shodě s experimentálními hodnotami.

Výše zmíněný princip byl dále modifikován a vznikla aproximace pro limitovaný růst [69]. V této verzi byl již proces růstu definován jako samostatný prvek. Každě zrno mohlo růst pouze po přesně vymezený počet kroků simulace. Testy s různými dobami růstu ukázaly shodu s předpokládanými hodnotami lokálního Avramiho exponentu.

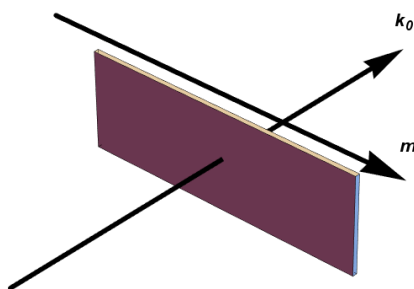
5. Nanokrystalizace studovaná NFS technikou

V rámci této práce byl zkoumán krystalizační proces u kovových skel $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ a $(\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26})_{77}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$. Hlavní motivací bylo blíže studovat vliv externího magnetického pole na samotný proces nanokrystalizace. Tyto vzorky byly již dříve studovány pomocí jiných analytických technik [26] (viz podkapitola 1.5), kde je jejich složení uváděno jako $(\text{Fe}_{0,75}\text{Co}_{0,25})_{76}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{15}$ a $\text{Fe}_{76}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{15}$. Jejich složení bylo později upřesněno [74] a v této práci je již uváděno upřesněné složení.

Studované vzorky byly vytvořeny formou nástřiku taveniny na rotující válec. Výsledkem byl dlouhý pásek o tloušťce $\sim 20 \mu\text{m}$ a šířce 1-2 mm. Pro snížení doby měření NFS experimentů byly oba vzorky obohaceny o ^{57}Fe až do 50 % svého objemu.

NFS experimenty byly provedeny na stanici ID22N synchrotronu ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) v Grenoblu. Svazek fotonů použitý k excitaci jader atomů ^{57}Fe měl energii 14,413 keV (rezonanční energie jader ^{57}Fe) o šířce energií 3 meV.

Obě kovová skla byla žíhána do teploty 700°C s teplotním nárůstem $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Vyhodnocení bylo provedeno pouze do teploty 600°C , protože ve vyšších teplotách dochází k druhotné krystalizaci [75]. Vakuová pec byla umístěna mezi dva póly elektromagnetu. Generované externí magnetické pole mělo směr kolmý na osu polarizace viz obrázek 5.1.



Obrázek 5.1: Schéma geometrie pásku kovového skla vůči svazku synchrotronového záření (k_0) a externímu magnetickému poli (m).

Pro analýzu naměřených NFS spekter byl použit fitovací program CONUSS [76, 77] verze 1.5. Ten umožňuje fitovat experimenty z NFS a také z Mössbauerovské spektroskopie. Na základě počátečních hodnot hyperjemných parametrů zvolených pro daný model je CONUSS schopen

najít neoptimálnější hodnoty na základě fitování experimentálních hodnot. Mezi fitované parametry patří ty, které popisují hyperjemné interakce (isomerní posuv, kvadrupólové štěpení a hyperjemné pole), dále velikost a směr externího magnetického pole a textura. Fituje také parametr, který je interně nazvaný Debyeova teplota. Ten je společně s hodnotou teploty vzorku použit k výpočtu Lambova-Mössbauerova faktoru podle rovnice (3.7), který je dále použit k výpočtu efektivní tloušťky viz rovnice (3.6). Tyto výpočty se provádějí až uvnitř samotného programu.

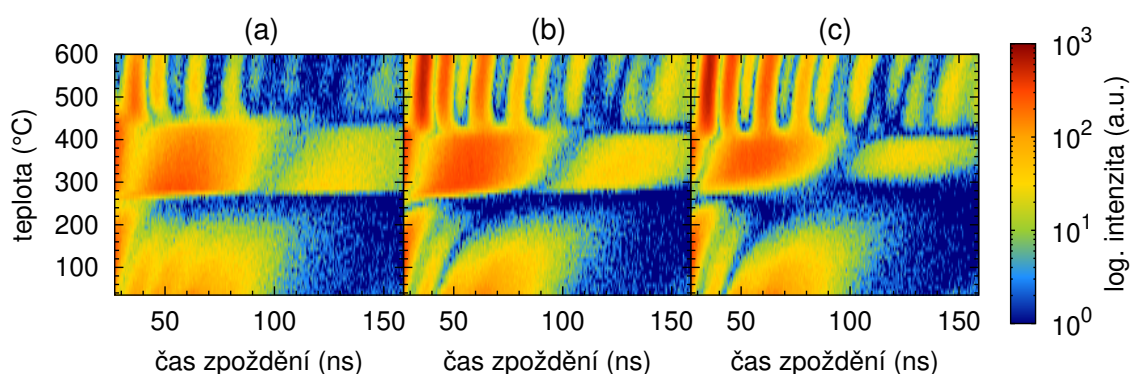
Jelikož byly analyzovány teplotní průběhy obsahující minimálně 100 interferogramů každý, byl použit nástroj Hubert [78] vyvinutý speciálně pro analyzování sekvence samostatných NFS měření, která ale dohromady popisují vývoj v čase jednoho vzorku. Jde o softwarový nástroj, který umožňuje automaticky zanalyzovat celou sekvenci NFS interferogramů pomocí softwaru CONUSS. Použitý algoritmus předpokládá, že změny mezi jednotlivými NFS interferogramy jsou malé, tudíž pro interferogram, který v sekvenci následuje, použije výsledek fitu předchozího interferogramu. Problematika sekvenčního zpracování je blíže popsána v [79].

5.1 $(\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26})_{77}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$ - feromagnetické kovové sklo

V této části jsou popsány výsledky analýzy nanokrytalizace kovového skla o složení $(\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26})_{77}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$ pomocí *in-situ* měřicí techniky NFS. Tato slitina byla žíhána do teploty 700 °C bez přítomnosti externího magnetického pole (tento průběh byl již zpracován a opublikován v [26]), a také za přítomnosti nenulového externího magnetického pole: 0,1 T a 0,652 T.

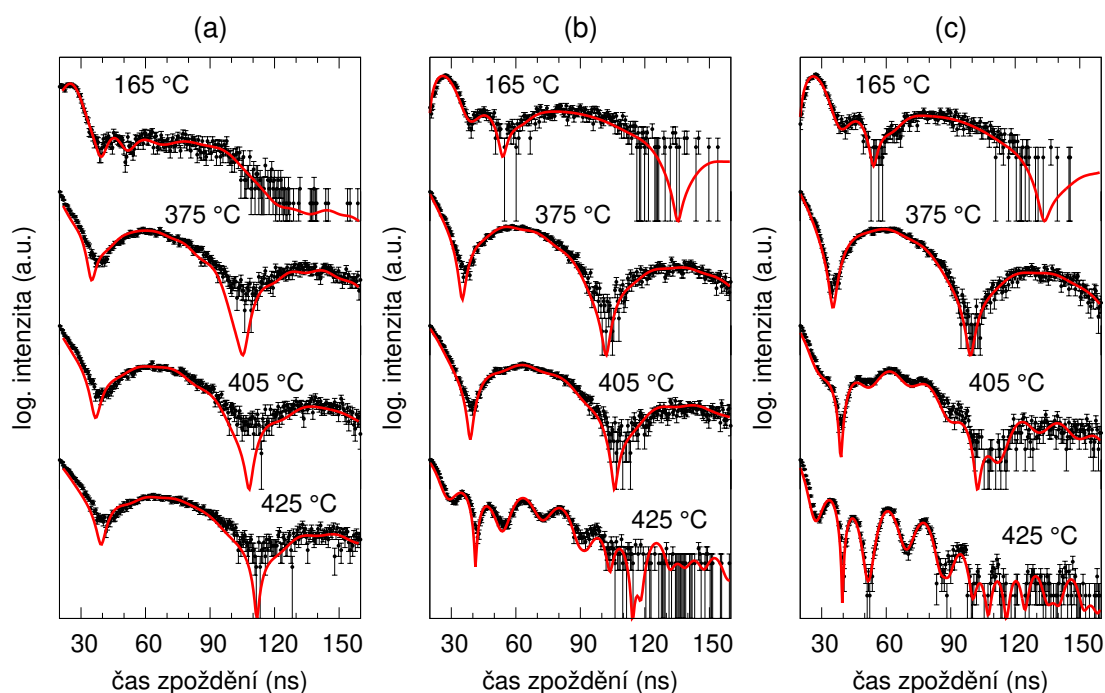
Vývoj naměřených NFS interferogramů s teplotou pro kovové sklo $(\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26})_{77}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$, pro nulové a nenulové externí magnetické pole (0,1 T, 0,652 T), jsou pro přehlednost na obrázku 5.2 zobrazeny ve formě konturových grafů. X-ová osa představuje dobu zpoždění mezi excitačním pulzem a rezonančně rozptýlenými fotony, na y-ové ose je vynesena teplota žíhání. Intenzita každého interferogramu v logaritmické škále je vyjádřena pomocí barevné stupnice.

S rostoucí teplotou žíhání dochází v tomto kovovém sklu ke dvěma fázovým přechodům. Ty jsou pozorovatelné i pro obě hodnoty externího pole. Za pokojové teploty je studovaný amorfni prekurzor feromagnetický. V tomto stavu se nachází až do Curieho teploty (250 °C), kde přechází do paramagnetického stavu. Jedná se o fázový přechod z amorfni feromagne-



Obrázek 5.2: Vývoj všech naměřených NFS interferogramů s teplotou kovového skla $(\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26})_{77}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$ pro externí magnetické pole 0 T (a), 0,1 T (b) a 0,652 T (c).

tické struktury na amorfni paramagnetickou strukturu. Výrazná změna v charakteru kvantových záznějů naměřených NFS spekter je také demonstrována na obrázku 5.3. Slabé dipólové mag-



Obrázek 5.3: NFS interferogramy $(\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26})_{77}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$ pro vybrané teploty. Hodnoty externího magnetického pole byly 0 T (a), 0,1 T (b) a 0,652 T (c). Experimentální data (černé body) jsou proložena křivkou fitu (červená spojitá křivka).

netické interakce vymizí (viz obrázek 5.3, teplota 165 °C) a dále jsou již pozorovatelné pouze kvadrupólové interakce. Ty vykazují jednoduché vzory záznějů, které jsou například viditelné při teplotě 375 °C.

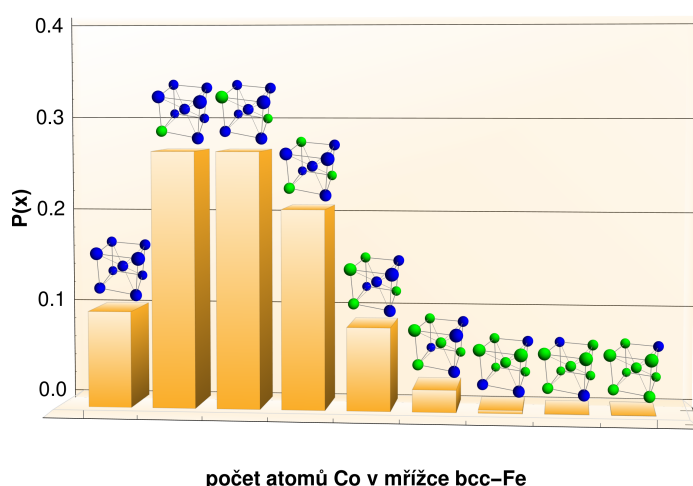
Druhá kvalitativní změna NFS interferogramů je pozorovatelná v oblasti teplot mezi 395 °C a 425 °C. V této oblasti dochází ke krystalizaci dosud amorfni struktury. Kvantové zázněje kvadrupólových interakcí jsou postupně doplňovány zázněji o vyšších frekvencích, které od-

povídají oblastem s vyšším hyperjemným magnetickým polem. Tyto záněje jsou přisuzovány krystalické fázi. V případě této slitiny dochází k formování krystalických zrn bcc-Fe, která mohou také obsahovat Co atomy uvnitř své matrice.

Při analýze byla testována řada modelů pro vyhodnocení NFS spekter. Nejvhodnější model se skládal z pěti komponent. První komponenta měla magnetické pole nulové a vykazovala pouze distribuci kvadrupólové interakce a byla přiřazena amorfní matici. Další čtyři komponenty vykazovaly magnetické štěpení a odpovídají atomům Fe v krystalických zrnech s různým počtem atomů Co v nejbližším okolí. Jednotlivé krystalické komponenty představovaly rozptyl na jádrech Fe mající různý počet atomů Co v nejbližším okolí ve struktuře bcc-Fe. Relativní zastoupení jednotlivých komponent bylo určeno z binomického rozložení Co a Fe v bcc struktuře. Jestliže je maximální množství n atomů v bcc struktuře, tak podle rovnice

$$P(X = k) = \binom{n}{k} p^k (1 - p)^{n-k}, \quad (5.1)$$

kde k je počet Co atomů v matici, bylo možné dopočítat pravděpodobnost s jakou bude v okolí Fe k -atomů Co. Výsledné hodnoty jsou na obrázku 5.4. Nejpravděpodobnější jsou ty případy, kdy se

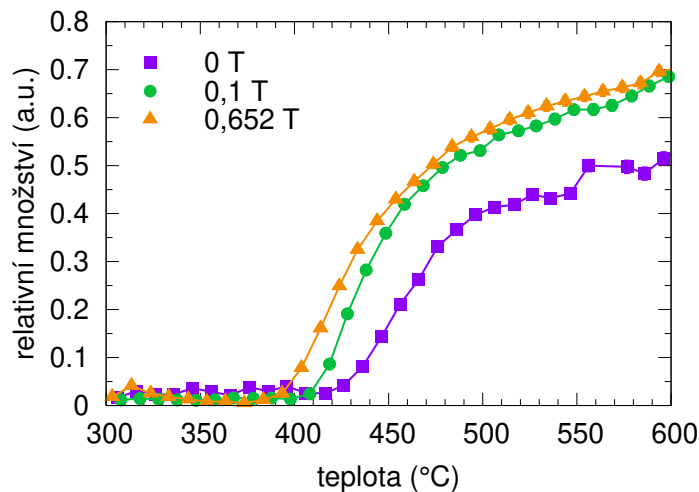


Obrázek 5.4: Vypočtené pravděpodobnosti možných počtů Co atomů (zelená) vyskytujících se v matici bcc-Fe (modrá) vypočtené z binomického rozdělení.

v okolí Fe vyskytuje jeden, dva, tři atomy Co, a nebo žádný. Fitované parametry, při vyhodnocení NFS spekter, pro amorfní komponentu byly relativní množství a kvadrupólové štěpení. U všech krystalických komponent bylo fitováno relativní množství a hyperjemné magnetické pole. Dále byla fitována Debyeova teplota (viz popis softwaru CONUSS na začátku této kapitoly).

Vývoj relativního množství krystalické fáze s teplotou je na obrázku 5.5. Je zde zřetelné snížení teploty nástupu krystalizace s rostoucí hodnotou externího pole. Toto pozorování je

v souladu s dalšími experimenty [46,47], kde byl tento vliv také zaznamenán. Je zde také patrné, že nástup krystalizace je závislý na síle externího magnetického pole, které bylo orientováno ve směru délky vzorku.



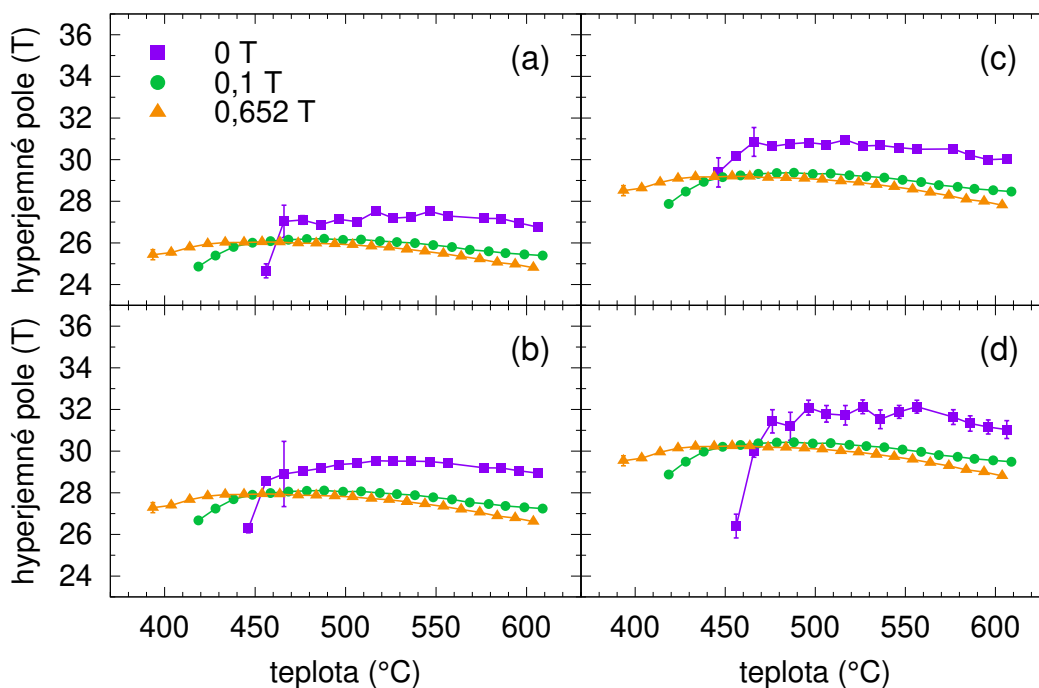
Obrázek 5.5: Množství součtu jednotlivých krystalických komponent pro všechna externí magnetická pole v závislosti na teplotě.

Hyperjenná magnetická pole v závislosti na teplotě, získaná z fitu krystalických komponent jsou vykreslena na obrázku 5.6. Nenulové hodnoty hyperjenného magnetického pole jsou patrné až po nástupu krystalizace. S rostoucí teplotou žíhání, která také ovlivňuje růst relativního množství krystalické fáze (viz obrázek 5.5), hyperjenná pole vykazují zřetelné hodnoty. Jak roste teplota, křivky hyperjenných polí kopírují průběh Brillouinovy funkce popisující magnetizaci.

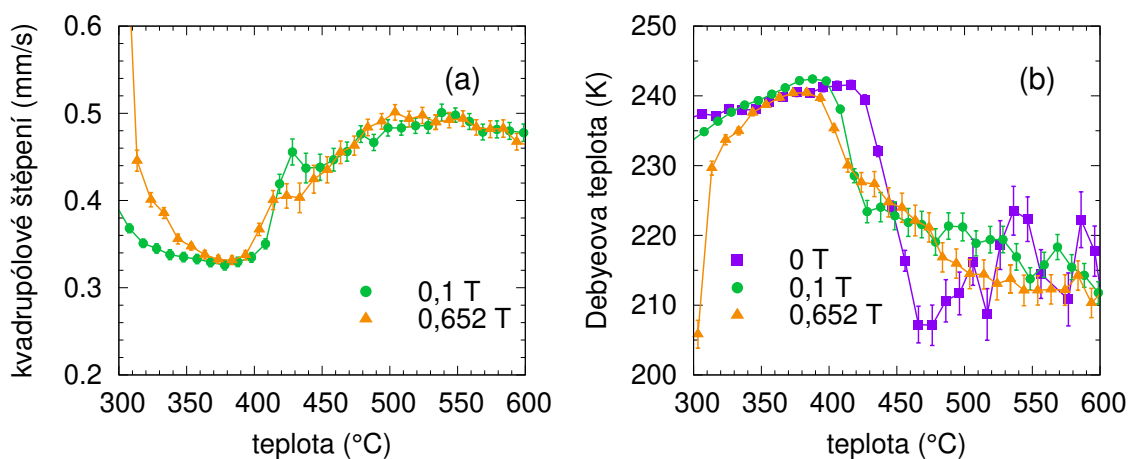
Vývoj velikosti kvadrupólového štěpení pro amorfní komponentu (pouze vzorky v nenulovém externím magnetickém poli) je na obrázku 5.7a. Je patrné, že i hodnota kvadrupólového štěpení amorfní komponenty, v případě aplikace obou externích magnetických polí, reaguje na přítomnost nanozrn, která se začala formovat přibližně při 400 °C.

Vývoj parametru Debyeovy teploty s teplotou je na obrázku 5.7b. Je zde vidět výrazný pokles pro každou z křivek, ke kterému dochází při teplotách přisuzovaných nástupům krystalizace. Tato změna v charakteristice vývoje je přisuzována strukturálním změnám, které se také projeví ve změně energií fononové mřížky.

Z analýzy experimentálně pořízených NFS spekter vyplývá, že v případě kovového skla ($\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26}$)₇₇Mo₈Cu₁B₁₄ dochází vlivem externího magnetického pole ke snížení teploty nástupu krystalizace.



Obrázek 5.6: Hyperjerná pole jednotlivých krystalických komponent pro případ 0 (a), 1 (b), 2 (c) a 3 (d) Co atomů v matici bcc-Fe v závislosti na teplotě žhání.



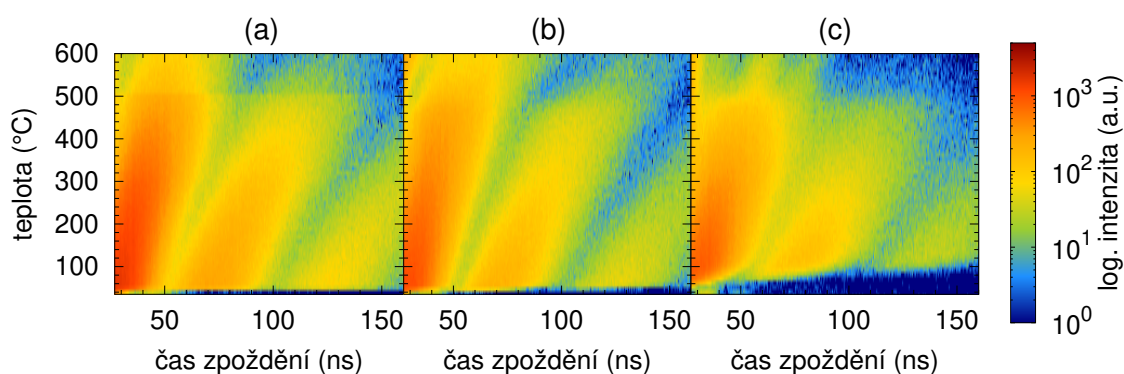
Obrázek 5.7: Fitované kvadrupólové štěpení amorfnní komponenty pro vzorky v nenulovém externím magnetickém poli (a) a Debyeovy teploty (b) v závislosti na teplotě.

5.2 $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ - slabě magnetické kovové sklo

Tato podkapitola popisuje analýzu krystalizačního procesu u kovového skla $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ při žíhání do $700\text{ }^\circ\text{C}$. Toto kovové sklo bylo podobně jako kovové sklo $(\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26})_{77}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$ vystaveno nenulovému externímu magnetickému poli během procesu žíhání. Velikosti použitého pole byly opět 0 T, 0,1 T a 0,652 T.

Oproti slitině $(\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26})_{77}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$, která měla zřetelně viditelné magnetické i strukturní transformace ve všech třech hodnotách externího magnetického pole, u kovového skla $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ je situace úplně jiná. Toto kovové sklo má Curieho teplotu blízkou pokojové teplotě ($\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ [74]), a zrna bcc-Fe, která se během krystalizace formují, dosahují velmi malých rozměrů ($< 10\text{ nm}$). Jejich zastoupení ve slitině, i ke konci prvotní krystalizace, je poměrně nízké (méně jak 40 %) [80].

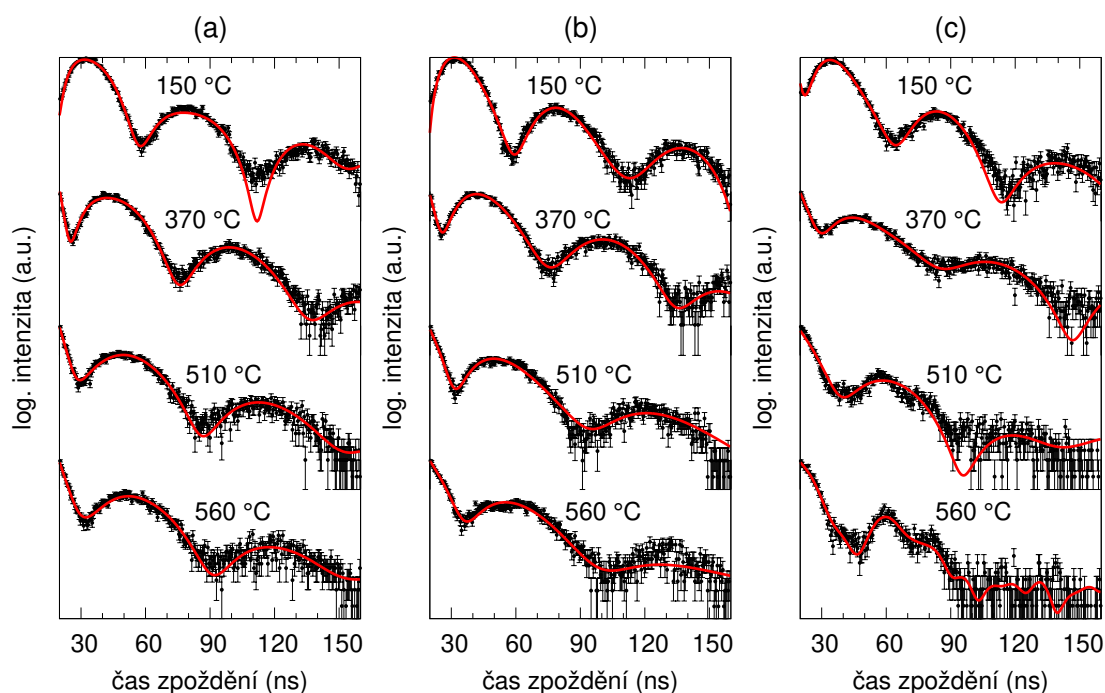
Konturové grafy zobrazující vývoj interferogramů s teplotou pro rozdílné hodnoty externího magnetického pole (0 T, 0,1 T a 0,652 T) jsou na obrázku 5.8. U této slitiny je Curieho teplota



Obrázek 5.8: Vývoj všech naměřených NFS interferogramů s teplotou kovového skla $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ pro externí magnetické pole 0 T (a), 0,1 T (b) a 0,652 T (c).

blízká pokojové teplotě, což je dobře patrné z tvaru interferogramů, které téměř okamžitě po začátku žíhání přecházejí do paramagnetického stavu. Vlivem malého počtu zrn, která zároveň dosahují velmi malých rozměrů ($\sim 7\text{ nm}$), není nástup krystalizace pro vzorek bez externího pole (obrázek 5.8a) vůbec pozorován. Z difrakce synchrotronového záření byl stanoven nástup krystalizace pro teplotu $450\text{ }^\circ\text{C}$ [26]. Jak je ale vidět z obrázku 5.8a, nedošlo v této teplotě k zásadní změně interferogramů. Důvodem jsou nízká hyperjemná pole. Taková hyperjemná pole jsou těžko detekovatelná pro techniku NFS. Ani v případě slabšího externího magnetického pole (obrázek 5.8b) není možné pozorovat nástup krystalizace. Pouze v poli o velikosti 0,652 T je vidět změna ve tvaru pozorovaných kvantových záznamů (obrázek 5.8c).

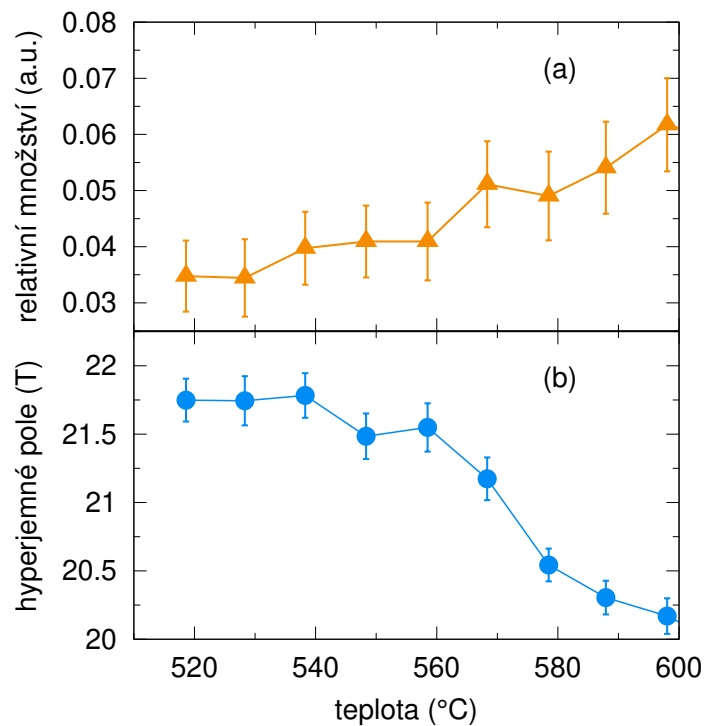
Ukázky experimentálních dat z měření NFS, spolu s křivkami fitu, pro vybrané teploty jsou na obrázku 5.9. Pro fitování naměřených NFS interferogramů byl vybrán model, který se skládal



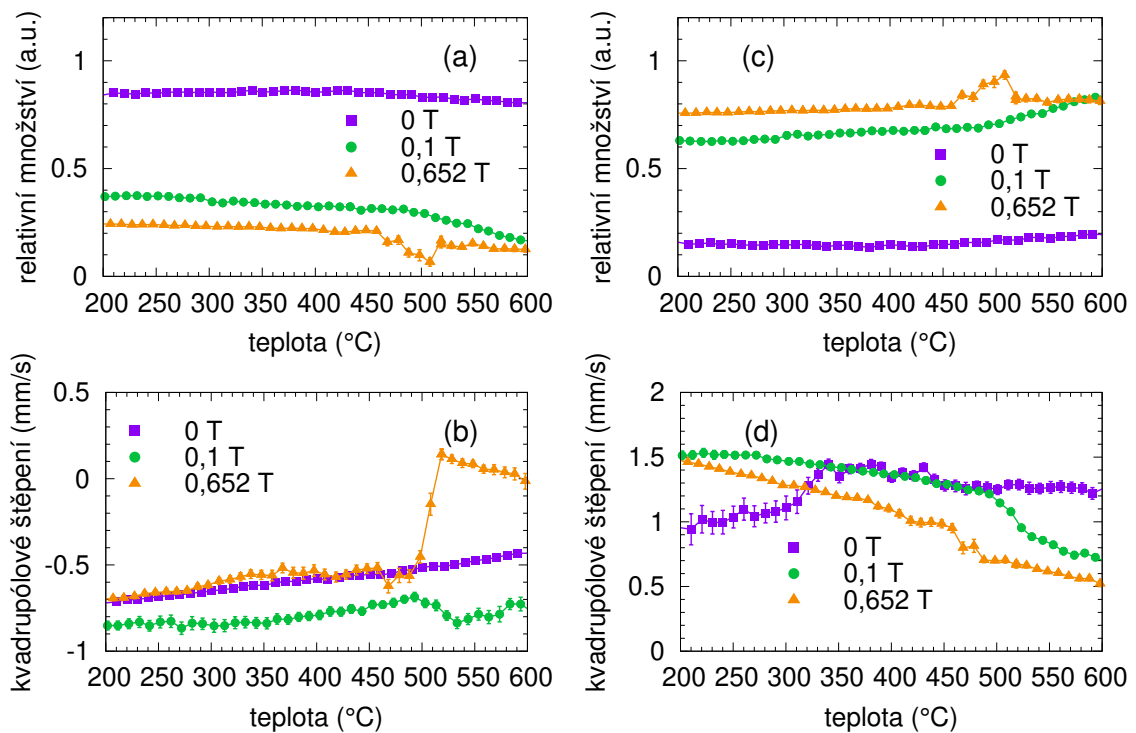
Obrázek 5.9: NFS interferogramy $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ pro vybrané teploty. Hodnoty externího magnetického pole byly 0 T (a), 0,1 T (b) a 0,652 T (c). Experimentální data (černé body) jsou proložena křivkou fitu (červená spojitá křivka).

ze dvou komponent, které obě představovaly amorfni matrici. Lišily se pouze tím, že jedna z nich byla velmi slabě magnetická, s hyperjenným polem okolo 3 T. V případě silnějšího externího pole 0,652 T byla přidána ještě třetí komponenta, která zastupovala příspěvek z krystalické fáze. Fitované parametry zahrnovaly relativní množství pro všechny tři komponenty, kvadrupólové štěpení pro obě amorfni komponenty, s tím, že u slabě magnetické komponenty byla fitována hodnota jejího hyperjenného pole. Hyperjenné pole bylo fitováno také v případě krystalické komponenty. Jako poslední parametr byla Debyeova teplota.

Z obrázku 5.8 je zřejmé, že až na případ žhání v poli 0,652 T vykazují NFS křivky takřka identickou charakteristiku až do konečné teploty žhání. Pouze u vzorku žhaném v magnetickém poli 0,652 T (obrázek 5.8c) je patrná změna záznejů a bylo možné pozorovat přítomnost krystalické fáze ve slitině. Vývoj relativního množství krystalické komponenty a jejího hyperjenného pole pro případ žhání v externím poli 0,652 T je na obrázku 5.10. Na obrázku 5.11a,c jsou průběhy relativního množství obou fitovaných amorfni komponent pro všechna externí pole. Zde je zajímavé, že v případech nenulového externího pole bylo pozorováno větší množství amorfni komponenty se slabým externím polem. Pro případ bez pole je poměr opačný. To by

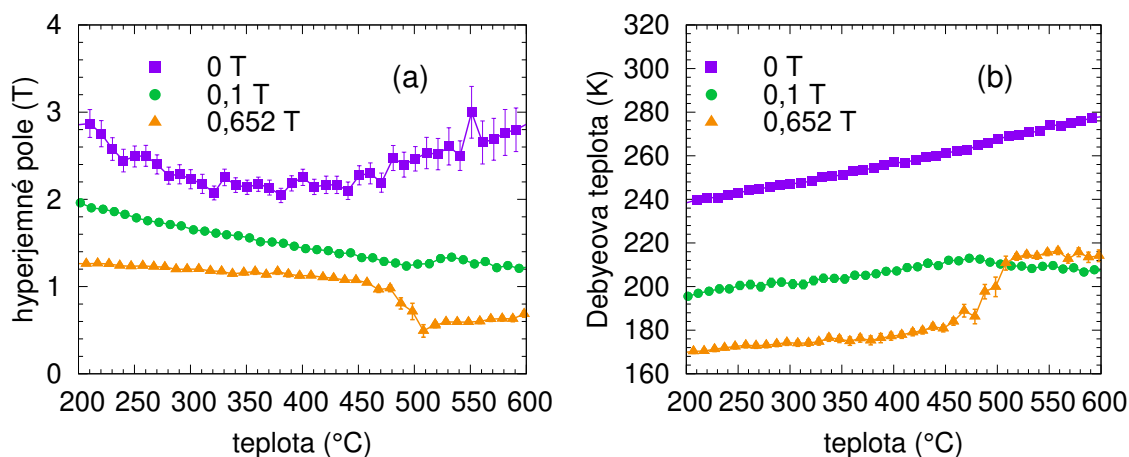


Obrázek 5.10: Změna množství krystalické komponenty (a) a jejího hyperjermného pole (b) v závislosti na teplotě.



Obrázek 5.11: Relativní množství a kvadrupólové štěpení v závislosti na teplotě pro amorfni paramagnetickou komponentu (a,b) a pro amorfni slabě magnetickou komponentu (c,d).

mohlo znamenat, že externí magnetické pole má vliv i na množství amorfnní fáze. Dále je na obrázku 5.11b,d vývoj kvadrupólových štěpění obou amorfnních komponent pro všechna externí pole. Na obrázku 5.12a je příslušné hyperjenné pole pro slabě magnetickou amorfnní komponentu. Nakonec je na obrázku 5.12b závislost fitované komponenty Debyeovy teploty na teplotě vzorku.



Obrázek 5.12: Vývoj fitovaného hyperjenného pole amorfnní slabě magnetické komponenty (a) a Debyeovy teploty (b) s teplotou.

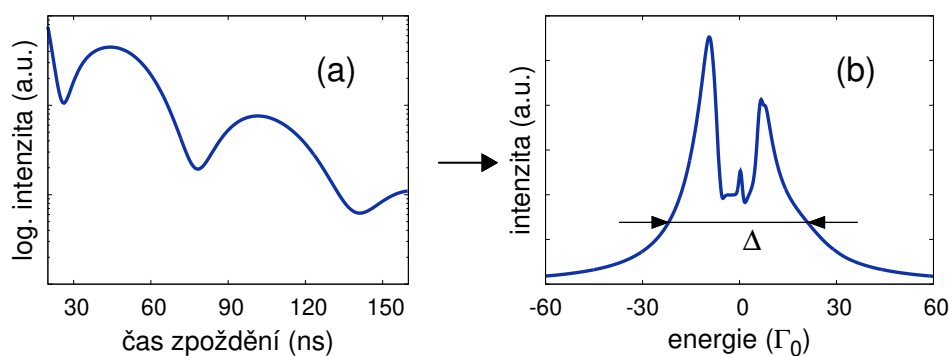
Analýza naměřených NFS spekter ukázala, že u kovového skla $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ má aplikace externího magnetického pole vliv hlavně na zviditelnění již existujících krystalických nanozrn. Pro vzorek žíháný v nulovém externím poli nebylo možné pozorovat příspěvek od krystalické fáze formou změny frekvence/tvaru kvantových záznejů. Z toho důvodu byla vyvinuta metodika pro určení přítomnosti krystalické fáze ze šířky energetických spekter NFS simulovaných z NFS interferogramů.

Stanovení nástupu krystalizace pro nulové externí magnetické pole

Z analýzy krystalizačního procesu kovového skla $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$, pro případ, kdy bylo žíháno v nulovém magnetickém poli, nebylo možné z NFS interferogramů určit přítomnost krystalické fáze. Ačkoliv měření difrakce synchrotronového záření ukazují, že při teplotě 450 °C dochází k formování krystalických zrn [26], tato nově vzniklá zrna, vlivem své malé velikosti, zůstávají paramagnetická. Jedná se tedy o strukturální přechod z amorfnního paramagnetického stavu do krystalického paramagnetického. Tudíž pro techniku, která studuje materiál na základě magnetické struktury, a kde krystalická fáze je zastoupena složkou s velkým hyperjenným polem ($\gg 10$ T), se tento přechod neprojeví viditelnou změnou ve tvaru kvantových záznejů.

Pro nalezení teploty krystalizace byl vypracován nový metodologický postup, který umožnil stanovit oblast nástupu krystalizace [81].

Změny ve struktuře/lokálním uspořádání materiálu se mohou projevit změnou šířky energetického spektra. Strukturální změny spojené s krystalizací mohou způsobovat změny v Lambově-Mössbauerově faktoru, kvadrupolovém štěpení a magnetické interakci. Pokud je hyperjemné magnetické pole nízké (do 5 T), pak se změna ve všech těchto parametrech projeví obdobným způsobem, a sice změnou v šířce spektrální čáry. Proto při fitování mohou tyto parametry vykazovat vysoký stupeň korelace. V NFS interferogramu (časová doména) se navíc tyto rozdíly projeví v celém měřeném intervalu. V energetickém spektru NFS (energetická doména) by rozdíl spekter byl lokalizovaný spíše v úzké spektrální oblasti. Proto je výhodnější takové rozdíly analyzovat v energetické doméně. Protože přímý převod časového interferogramu na energetické spektrum není možný, byly interferogramy nejprve nafitovány a následně byla na základě získaných parametrů vypočítána spektra v energetické doméně. K tomu byl využit software CONUSS [76, 77]. Je nutné zdůraznit, že tyto simulace se prováděly pouze s křivkou fitu, a ne se samotnými experimentálními daty. Pro ukázkou je na obrázku 5.13 původní fit NFS interfero-

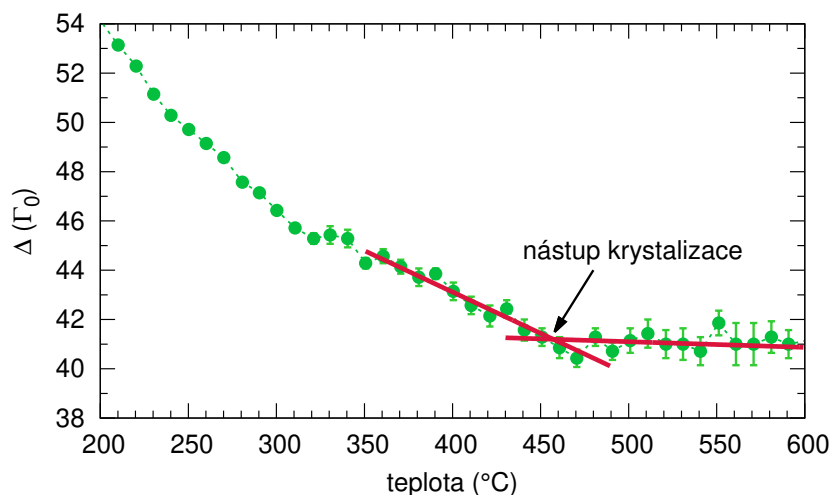


Obrázek 5.13: Simulace NFS v energetické doméně. Původní NFS interferogram (a) a z něj simulované energetické spektrum (b).

gramu pro teplotu 400 °C (a) a k němu korespondující simulace energetického spektra NFS (b). Energie je v jednotkách vlastní šířky Mössbauerovské čáry Γ_0 , jejíž hodnota je 4,66 neV [48]. Po převodu na mm/s to činí 0,097 mm/s. Z tohoto energetického spektra se následně určila šířka v 1/4 maximální intenzity (byl jí přiřazen symbol Δ). V tomto místě je zaručeno, že spojnice mezi okraji spektra bude procházet celou plochou spektra, jak je ilustrováno na obrázku 5.13b.

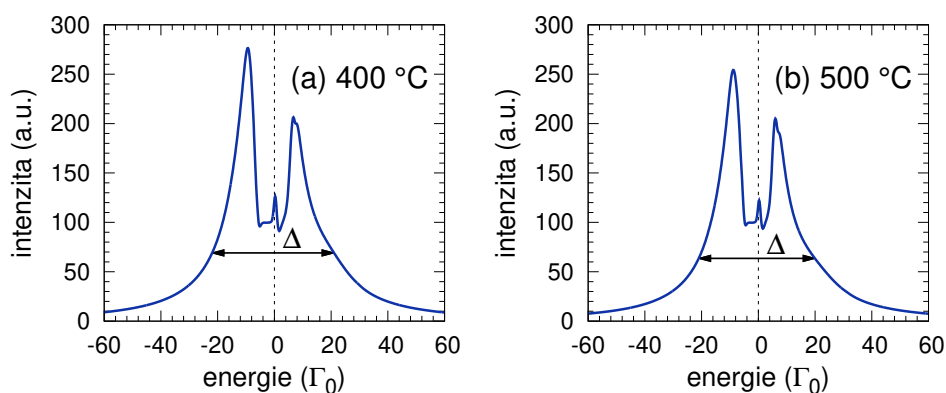
Interferogramy NFS pro naměřená data v časové doméně byly vyhodnoceny, a následně použitím softwaru CONUSS byla nasimulována energetická spektra NFS pro všechny experimentální hodnoty slitiny $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ v nulovém externím magnetickém poli. Tato energetická

spektra byla dále vyhodnocena pomocí softwaru *Mathematica* [82], kde se pro každé spektrum určila jeho šířka v 1/4 jeho maximální intenzity. Výsledný průběh je vynesena na obrázku 5.14, kde na x-ové ose je teplota žhání a na y-ové ose je šířka jednotlivých spekter v jednotkách Γ_0 .



Obrázek 5.14: Vývoj šířky čáry energetického spektra NFS v 1/4 maximální intenzity s teplotou.

Se zvyšující se teplotou je vidět zřetelný pokles šířky energetického spektra. To je způsobeno strukturální relaxací amorfního materiálu s rostoucí teplotou [75]. V oblasti 320 °C je pozorovatelná změna směrnice poklesu šířky spekter. Pokles pokračuje až do 450 °C. Zde je proces relaxace materiálu ukončen a s dalším nárůstem teploty zůstává průběh šířky spekter vzorků konstantní. Při této teplotě dochází k formování nanozrn bcc-Fe. Na obrázku 5.15 je ukázka energetických spekter před a po zlomu. Průběh křivky na obrázku 5.14 byl v intervalech 350–490 °C a 420–600 °C proložen lineárními funkcemi. Jejich průsečík je pak teplota nástupu krystalizace.



Obrázek 5.15: Ukázka energetických spekter NFS před (a) a po (b) nástupu krystalizace.

6. Vliv magnetického pole na NFS interferogramy

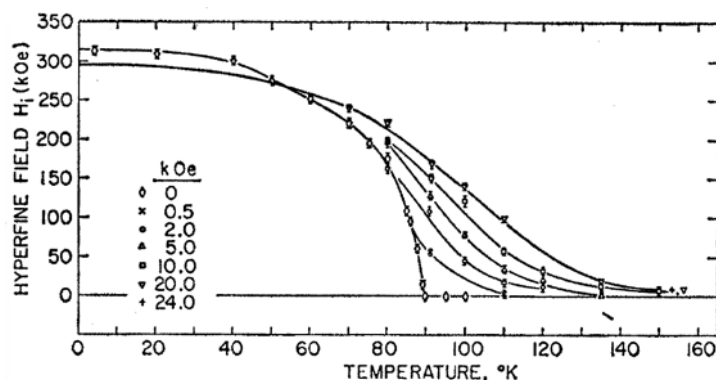
V *in-situ* studiích nanokrystalizace ve slabém externím magnetickém poli (< 1 T) byl pozorován přímý vliv externího magnetického pole na samotný proces nanokrystalizace [46,47]. Ten se projevil tak, že u vzorků žíhaných v externím magnetickém poli došlo k formování krystalických zrn za nižších teplot. Tento jev byl experimentálně ověřen i pro zde studované kovové sklo o složení $(\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26})_{77}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$. Druhé, zde studované, kovové sklo $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ naopak vykazuje odlišné chování ve slabém externím magnetickém poli, než bylo doposud u podobných materiálů pozorováno. Výsledky analýzy krystalizačního procesu u tohoto vzorku ukazují, že zde došlo vlivem externího magnetického pole k odlišení krystalických zrn od amorfni matrice díky zvýšenému hyperjemnému magnetickému poli.

Externí magnetické pole aplikované na kovová skla může při teplotách blízkých Curieho teplotě výrazně ovlivnit velikost magnetizace ve vzorku a tedy i velikost hyperjemného magnetického pole. V této kapitole je popsána simulace tohoto vlivu.

Při vyhodnocování experimentů NFS byla jádra s hyperjemným polem nad 15 T interpretována jako jádra nacházející se v krystalických zrnech [46,47]. Na obrázku 5.10b je vidět, že krystalická fáze pozorovaná pro případ 0,652 T u kovového skla $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ má hyperjemné pole v rozsahu 20 - 22 T. NFS interferogramy poskytují informaci o velikosti efektivního magnetického pole na jádrech Fe. To je složeno ze dvou příspěvků, hyperjemného pole a externího magnetického pole. Externí pole orientuje magnetické momenty atomů do směru pole. Nicméně hyperjemné pole, které je úměrné magnetizaci je orientované antiparalelně s magnetickými momenty atomů. Pro odhad efektivního pole je nutné uvážit magnetickou susceptibilitu vzorku a také demagnetizační faktor. Všechny tyto vlivy se promítnou do velikosti výsledného efektivního magnetického pole. V této aproximaci se pracovalo s tím, že největší vliv má hyperjemné pole a externí magnetické pole. Demagnetizační faktor byl zanedbán.

Slabá externí magnetická pole o velikostech menších než 1 T mohou několikanásobně zvýšit hodnotu hyperjemného pole právě v teplotách blízkých Curieho teplotě [83]. Cílem popisovaného výzkumu sice bylo měřit vlastnosti slitiny téměř čistého paladia s malou příměsí železa, jejich výsledky lze ale extrapolovat pro libovolný vzorek obsahující bcc-Fe. Zásadním přínosem pro

potřeby této práce je měření hyperjenného pole studovaných jader Fe v závislosti na teplotě a také na externím magnetickém poli od 0,05 T až po 2 T. Jejich výsledky jsou reprodukovány na obrázku 6.1. Na x-ové ose jsou teploty v kelvinech a na y-ové ose jsou hodnoty naměřených hyperjenných polí.



Obrázek 6.1: Hyperjenné pole (hyperfine field) slitiny Pd-Fe s teplotou (temperature) pro různé hodnoty externího magnetického pole v závislosti na teplotě. Převzato z [83].

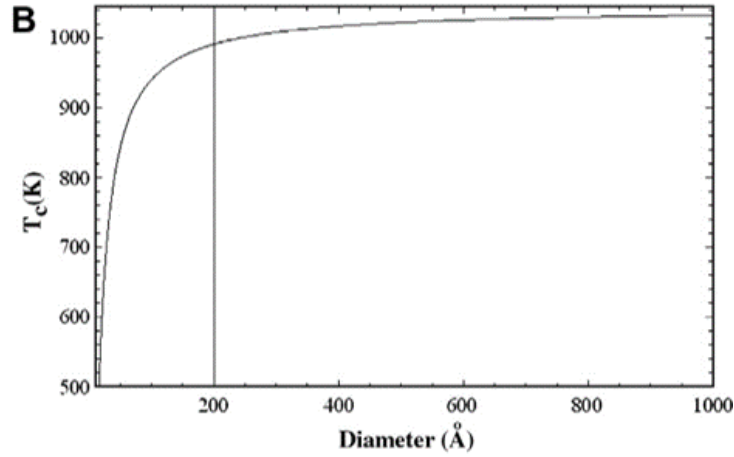
Z obrázku 6.1 je na první pohled patrné, že externí magnetické pole má nejsilnější vliv na hyperjenné pole v okolí Curieho teploty. Z těchto experimentálních výsledků je možné vyvodit, že v okolí Curieho teploty lze slabým externím magnetickým polem dosáhnout indukce několikanásobně silnějších hyperjenných polí.

Makroskopická zrna bcc-Fe s velikostí větší než 1 μm mají Curieho teplotu přibližně 770 $^{\circ}\text{C}$. Během nanokrystalizace kovových skel se ale velikosti zrn pohybují v desítkách nanometrů. V průběhu žíhání současně dochází k růstu nanozrn, tudíž je jejich velikost proměnlivá s časem/rostoucí teplotou. Nanočástice bcc-Fe do určité velikosti (< 20 nm) mají Curieho teplotu závislou právě na své velikosti. Od 20 nm výše Curieho teplota konverguje k hodnotě pro makroskopické bcc-Fe [84]. Toto lze aplikovat i pro případ vzniku nanozrn během krystalizace. Výsledky z [84] pro bcc-Fe jsou reprodukovány na obrázku 6.2. Na x-ové ose je průměr nanočástic a na y-ové ose jsou hodnoty Curieho teploty.

Výsledků [83, 84] bylo využito při tvorbě nástroje, který simuluje NFS interferogramy pro různé hodnoty externího pole a distribuce velikostí zrn.

6.1 Vytvoření funkcí pro simulování NFS interferogramů

Jelikož v [83] jsou experimentálně změřené hodnoty hyperjenných polí znázorněny pouze graficky (viz obrázek 6.1), bylo nutné extrahovat je a proložit spojitou funkcí, aby bylo možné



Obrázek 6.2: Změna Curieho teploty (T_C) bcc-Fe nanočástic s velikostí jejich průměru (diameter). Převzato z [84].

získat hodnoty hyperjemného pole v celém teplotním intervalu. Funkční závislost popisující průběh magnetizace v externím magnetickém poli v závislosti na teplotě má tvar [85]

$$\frac{M}{M_S} = B_J\left(\frac{g_J \mu_B J(B + \lambda M)}{k_B T}\right), \quad (6.1)$$

kde M_S je saturační magnetizace, J je celkový moment hybnosti systému, g_J je Landého g -faktor, μ_B je Bohrov magneton, B je velikost externího magnetického pole, k_B je Boltzmannova konstanta a B_J je Brillouinova funkce.

Tato funkce byla aproximována vztahem

$$B_{\text{ef}} - \tanh\left(\frac{B_{\text{ef}} + B_{\text{ind}}}{T_N}\right) = 0, \quad (6.2)$$

$$B_{\text{ef}} = \frac{B_{\text{hf}} + B_{\text{ext}}}{B_{\text{hf,max}}}, T_N = \frac{T}{T_C}, \quad (6.3)$$

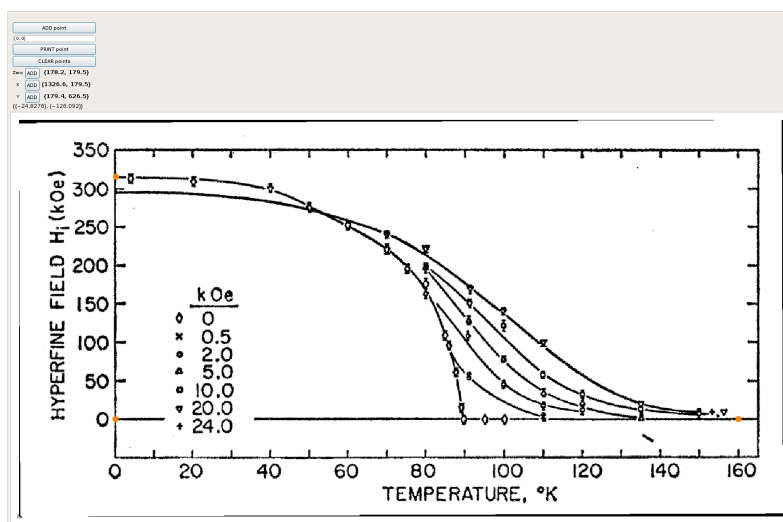
kde B_{hf} je hyperjemné pole vzorku, $B_{\text{hf,max}}$ je maximální hodnota hyperjemného pole vzorku (bez externího magnetického pole), B_{ext} je hodnota externího magnetického pole, T je teplota vzorku, T_C je Curieho teplota vzorku a B_{ind} je bezrozměrná konstanta, která popisuje vliv externího magnetického pole na hyperjemné pole v oblasti Curieho teploty. Její hodnoty pro různá externí magnetická pole byly získány na základě fitů experimentálních výsledků z obrázku 6.1.

Řešením rovnice (6.2) pro B_{hf} vznikne závislost hyperjemného pole na hodnotách externího magnetického pole, teploty vzorku a Curieho teploty bcc-Fe.

V reálném systému externí magnetické pole působí proti směru hyperjemného magnetického pole (za předpokladu, že externí magnetické pole je $< 1\text{T}$ viz [86]), a tím se snižuje hodnota

efektivního pole. Jelikož rovnice (6.2) má obě osy normované, byl tento jev do rovnice zakomponován tak, že k hledané hodnotě hyperjemného pole B_{hf} se vždy přičetla hodnota externího magnetického pole B_{ext} v čitateli výrazu B_{ef} . Vlivem toho, že jde o normovaný výraz, tak došlo ve výsledku k celkovému snížení hledané hodnoty efektivního pole.

Body z grafu na obrázku 6.1 byly extrahovány pomocí softwaru *Mathematica*. Ze tří bodů na osách grafu bylo určeno škálování. Ukázka tohoto nástroje je na obrázku 6.3. Pro škálování



Obrázek 6.3: Ukázka z programu použitého pro extrahování experimentálních dat z grafu z [83]. Vybrané škálovací body jsou označeny oranžově.

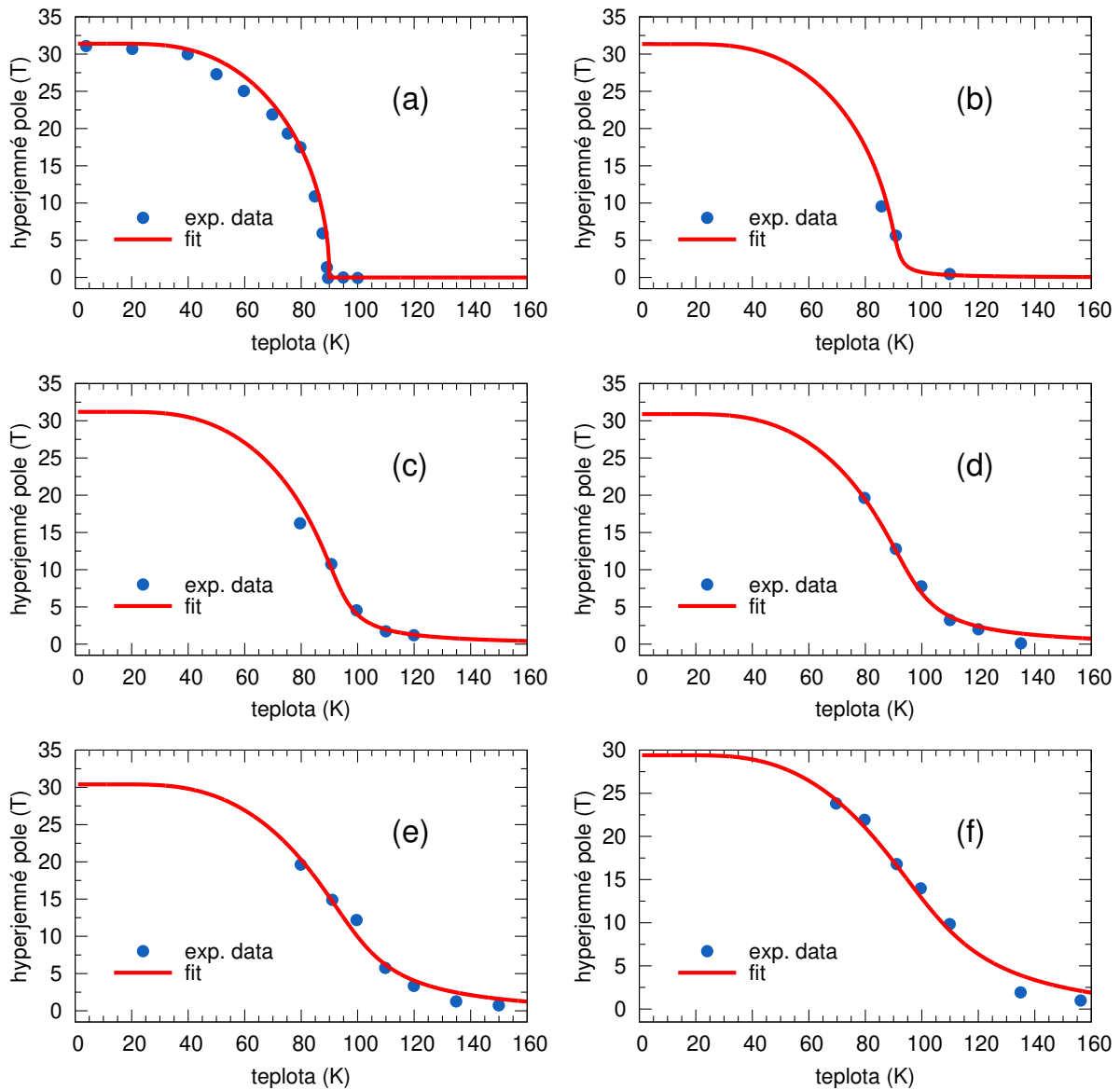
byl volen průnik os v bodě [0; 0], dále hodnota na x-ové ose [160 K; 0] a hodnota na y-ové ose [0; 31,4 T]. Určené konstanty slouží k převodu souřadnic bodů z pixelů do reálných jednotek (kelvin a tesla). Tímto způsobem byly extrahovány body pro všechna externí magnetická pole.

Takto získané body byly nafitovány funkcí definovanou v rovnici (6.2). Fitovaným parametrem byla veličina B_{ind} . Hodnoty ostatních veličin byly $B_{hf,max} = 314$ kOe, $T_C = 90$ K. Pro extrakci byly jednotkou magnetických polí kOe, ale dále se s nimi pracovalo v jednotkách tesla. Pomocí softwaru *Mathematica* byla nalezena nejvhodnější hodnota pro každou sadu dat pomocí minimalizace sumy kvadrátu odchylek. Výsledné fity jsou na obrázku 6.4. Pro každé externí magnetické pole byla zjištěna příslušná hodnota B_{ind} (viz tabulka 6.1).

Aby bylo možné simulovat vývoj hyperjemného pole bcc-Fe na teplotě pro jiné hodnoty externího magnetického pole, než byly použity v [83], byla z nafitovaných hodnot B_{ind} vytvořena převodní funkce mezi hodnotami B_{ext} a B_{ind} .

Jednotlivé hodnoty B_{ind} získané z analýzy dostupných externích polí byly aproximovány kvadratickou funkcí ve tvaru

$$y(x) = a \cdot x^2 + b \cdot x, \quad (6.4)$$



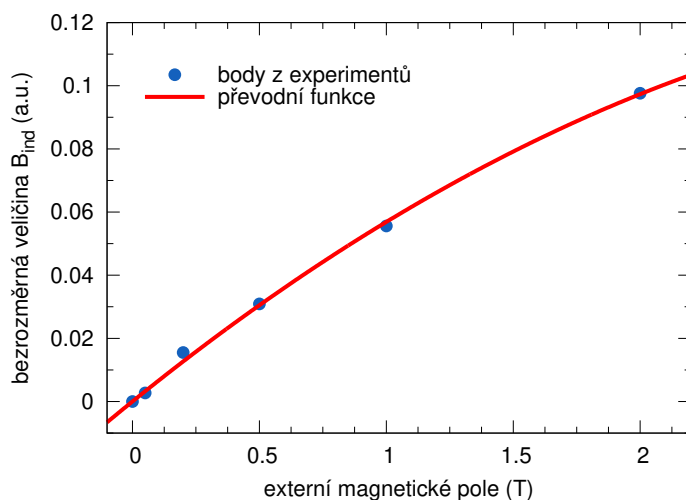
Obrázek 6.4: Experimentální data z [83] (modré body) fitovaná funkcí definovanou v rovnici (6.2) (červené čáry) pro všechny dostupné hodnoty externího pole.

Tabulka 6.1: Hodnoty externích magnetických polí a velikosti fitovaných parametrů.

externí magnetické pole	B_{ind}
0,05 T	0,0027
0,2 T	0,0155
0,5 T	0,0309
1 T	0,0556
2 T	0,0976

kde parametry a a b byly získány z fitu.

Výsledek fitace je na obrázku 6.5. X-ová osa je velikost pole v jednotkách tesla a y-ová



Obrázek 6.5: Převodní funkce mezi externím polem (B_{ext}) a bezrozměrnou konstantou (B_{ind}), která je použita v rovnici (6.2).

osa představuje bezrozměrné hodnoty B_{ind} . Hodnoty fitovaných parametrů byly stanoveny na $a = -0,00820312$ a $b = 0,0650742$. Tato převodní funkce umožňuje určit velikost B_{ind} pro externí magnetická pole ve spojitém intervalu 0 T až 2 T.

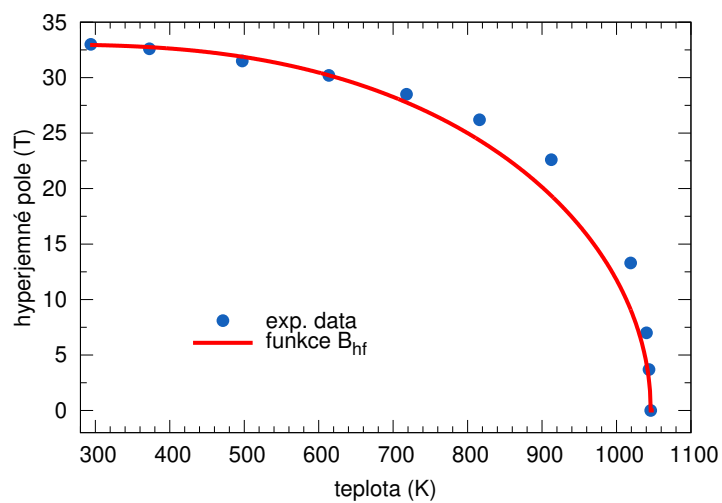
Správnost použité rovnice (6.2) byla stanovena porovnáním experimentální hodnoty hyperjemného pole bcc-Fe naměřené v [87] s namodelovanou křivkou vytvořenou pomocí rovnice (6.2), kdy se nastavilo nulové externí magnetické pole, maximální hodnota hyperjemného pole byla rovna 33 T a Curieho teplota byla 1043 K. Výsledek je graficky znázorněn na obrázku 6.6.

V případě závislosti Curieho teploty na velikosti zrn [84] se postupovalo podobným způsobem (viz obrázek 6.7). Tato závislost byla nafitována vybranou funkcí

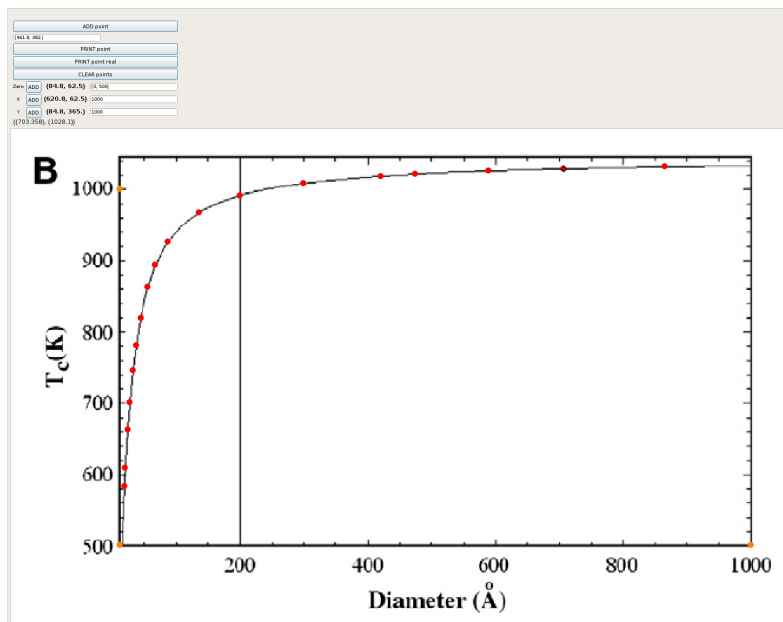
$$T_C(d) = T_C^{bulk} \cdot \left(1 - \frac{m}{n + d}\right), \quad (6.5)$$

kde m a n jsou fitované parametry, d je průměr zrna v jednotkách Ångström a T_C^{bulk} je Curieho teplota makroskopického bcc-Fe. Na základě fitu byly získány hodnoty fitovaných parametrů $m = 10,7377$ a $n = 16,6623$.

Pro odhad vlivu externího magnetického pole na tvar NFS spekter byly dále vytvořeny inverzní/opačné funkce k rovnici (6.2) a funkci (6.5). Závislost Curieho teploty na hodnotách hyperjemného pole, externího magnetického pole a teploty vzorku byla získána řešením rov-



Obrázek 6.6: Porovnání experimentálně určených hodnot hyperjerného pole pro bcc-Fe s teplotou [87] (modré body) s funkcí získanou zpracováním dat z [83] (červená čára).



Obrázek 6.7: Extrakce dat z průběhu závislosti Curieho teploty na velikosti nanočástic z [84].

nice (6.2) pro T_C . Dále byla určena závislost velikosti zrn na Curieho teplotě provedením inverze funkce z rovnice (6.5). Výsledná inverzní funkce má tvar

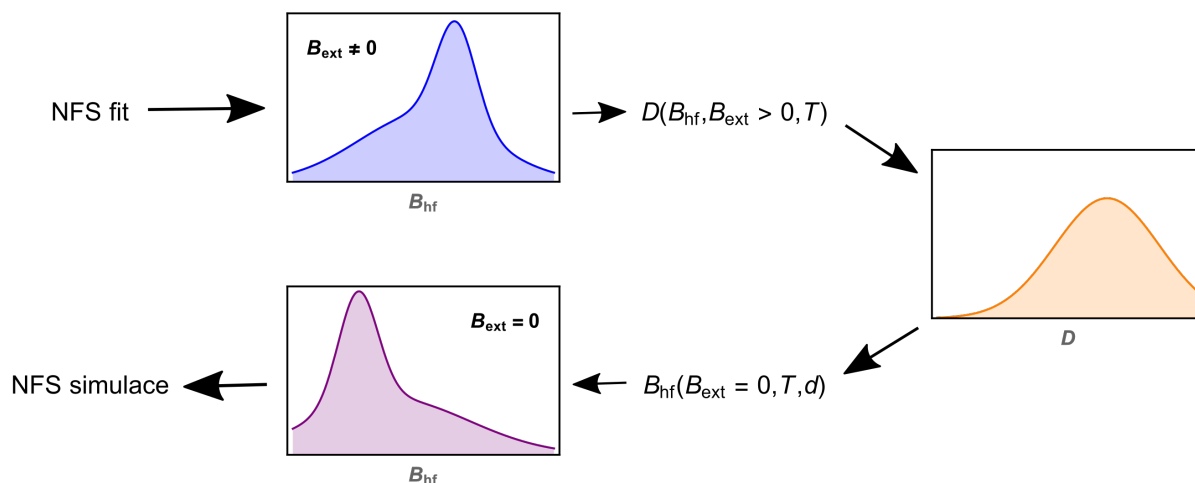
$$d(T_C) = \frac{n \cdot T_C + (m - n)T_C^{bulk}}{T_C^{bulk} - T_C}, \quad (6.6)$$

kde $m = 10,7377$, $n = 16,6623$, T_C^{bulk} je Curieho teplota makroskopického bcc-Fe a T_C je Curieho teplota.

6.2 Aplikace na výsledky z reálných měření

Byla naprogramována funkce $B_{hf}(d, B_{ext}, T)$. Ta umožňuje z distribuce průměrů zrn (d) určit jejich hyperjenná pole (B_{hf}) na základě dvou vnějších parametrů: externího magnetického pole (B_{ext}) a teploty vzorku (T). K ní byla sestavena funkce $D(B_{hf}, B_{ext}, T)$, která naopak na základě velikosti hyperjenného pole (B_{hf}), externího magnetického pole (B_{ext}) a teploty vzorku (T), vypočítá předpokládanou velikost zrna.

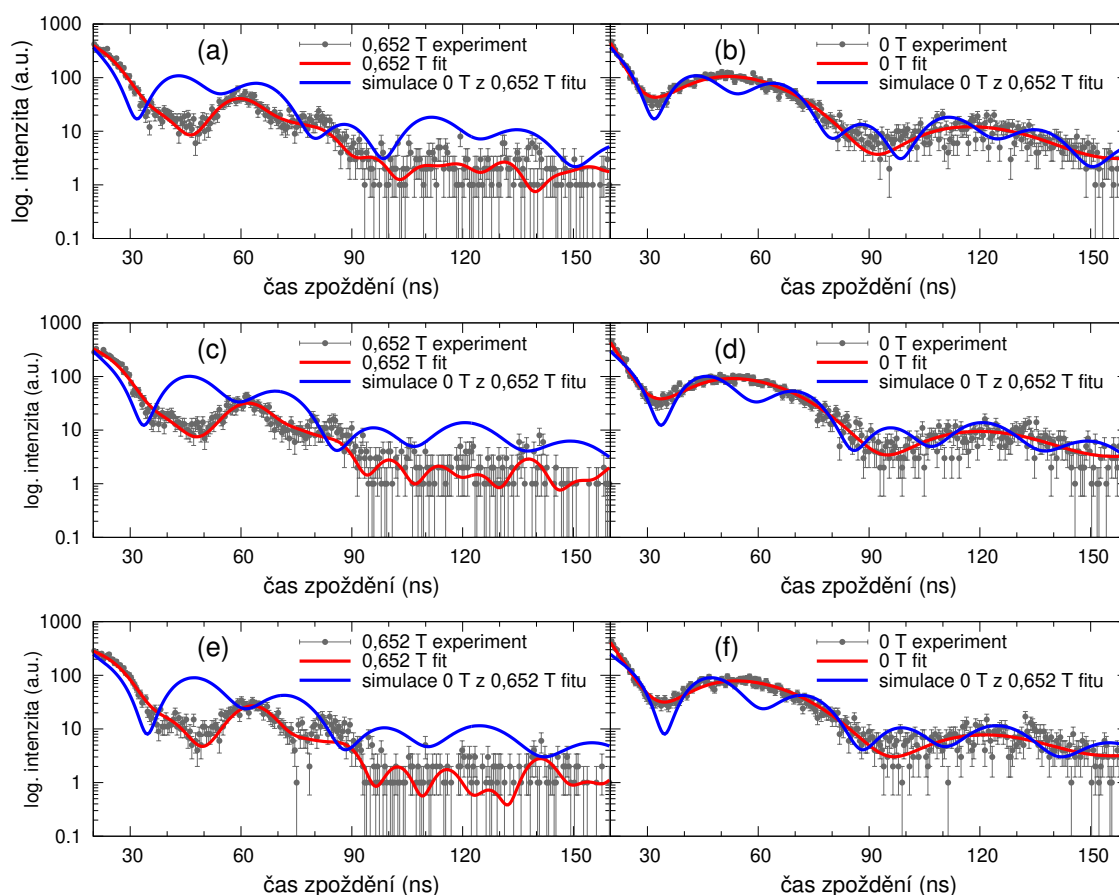
Pomocí převodních funkcí D a B_{hf} bylo možné z distribuce hyperjenného pole krystalické fáze získat předpokládanou distribuci velikostí zrn bcc-Fe. Z této distribuce byla opětovně vytvořena distribuce hyperjenných polí, ale tentokrát za jiných hodnot externího magnetického pole, než byla originální distribuce hyperjenných polí, viz obrázek 6.8.



Obrázek 6.8: Schéma pro tvorbu NFS simulací. Zobrazené distribuce jsou ilustrační.

Vliv externího magnetického pole na NFS interferogramy byl simulován pro vzorek $Fe_{75}Mo_8-Cu_1B_{16}$, a to pouze pro případ, kdy bylo aplikováno externí magnetické pole o velikosti 0,652 T. Je to z toho důvodu, že pro vytvoření simulací musí být dostupná informace o velikosti hyperjem-

ného magnetického pole krystalické fáze studovaného vzorku. Tato podmínka omezila oblast použitelných interferogramů na teplotní rozsah od nástupu primární krystalizace $\sim 520^\circ\text{C}$, kdy se začínají formovat zrna bcc-Fe, do teploty 600°C . Z této oblasti byly vybrány tři interferogramy, pro které byly nasimulovány nové NFS interferogramy, ale bez externího magnetického pole. Cílem bylo zjistit, jestli samotné externí magnetické pole je schopno několikanásobně zesílit hyperjemná pole v této oblasti. Nasimulované interferogramy spolu s původními interferogramy, pro srovnání, jsou na obrázku 6.9.



Obrázek 6.9: Simulace NFS interferogramů z experimentálních dat pro externí magnetické pole $0,652\text{ T}$ při 557°C (a,b), 577°C (c,d), 597°C (e,f). Porovnání simulovaného NFS interferogramu (modrá křivka) s experimentem v $0,652\text{ T}$ (levý sloupec) a v 0 T (pravý sloupec). Experimentální hodnoty jsou šedé body s chybovými úsečkami, fit experimentálních dat je červená křivka.

Výsledné hodnoty ukazují, že je zde výrazná shoda s NFS interferogramy měřenými pro případ 0 T . Jsou zde ale viditelné odchylky značící, že je zde i přesto vidět příspěvek od krystalické fáze, ačkoliv mnohem méně výrazný než když bylo aplikováno externí magnetické pole $0,652\text{ T}$. Tato skutečnost dokazuje, že externí magnetické pole nejen že zesiluje signál získaný z krystalické fáze, ale působí také jistým dílem přímo na samotný proces krystalizace.

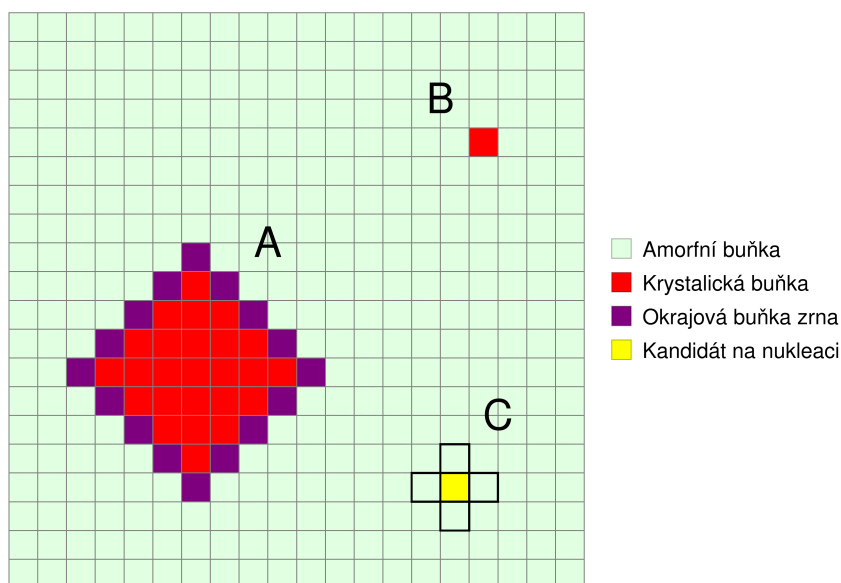
7. Simulování krystalizace celulárními automaty

Tato část je věnována simulacím nanokrystalizace pomocí celulárních automatů (CA). Tyto simulace navazují na simulace publikované v [67–69]. Existující algoritmus byl dále doplněn o proces difuze a algoritmus pro růst zrn byl pozměněn, aby byl závislý na okolní koncentraci atomů Fe.

Pro realizaci simulací byl vytvořen program v programovacím jazyce C. Tento programovací jazyk byl zvolen ze dvou důvodů. Prvním z nich byla vysoká rychlost výpočtů. Jazyk C vytváří kód, který je velmi blízký strojovému kódu, a tudíž jsou prováděné výpočty rychlejší, než v jiných programovacích jazycích. Za druhé poskytuje programátorovi absolutní kontrolu nad správou operační paměti. To často bývá považováno spíše za nevýhodu, ale pro specifické potřeby celulárních automatů je to užitečné. Jak bylo zmíněno v podkapitole 4.1, celulární automaty pracují na principu synchronní změny pole buněk. Čím méně paměti zabere jedna buňka, tím větší pole buněk je možné vytvořit.

Vytvořený program je rozdělen do tří modulů, které pracují nezávisle na sobě. Jsou to *nukleace*, *růst* a *difuze*. Každý z nich zastupuje jiný proces krystalizace. Modul *nukleace* vytváří zárodky zrn a modul *růstu* se stará o jejich růst. Význam modulu *difuze* je hlavně v tom, že udržuje v pohybu volné atomy Fe, tudíž růst zrn není omezen lokální koncentrací. Všechny tři moduly mají pevně dané pořadí, v jakém následují po sobě během jednoho kroku simulace (i když bude jeden nebo více vypnutých): modul *růstu* → modul *nukleace* → modul *difuze*.

Celá simulace probíhá v dvourozměrném prostoru tvořeném CA buňkami. Každá buňka nese informaci o množství atomů Fe, které se v ní nacházejí. Dále se u buněk rozlišují tři možné typy: amorfni buňka, krystalická buňka a okrajová buňka (viz obrázek 7.1). Aby mohla být buňka označena jako krystalická, musí obsahovat pouze atomy Fe. Okrajové buňky představují rozhraní mezi plně krystalickým zrnem a amorfni maticí. Je to oblast, kdy se okraje krystalického zrna mísí s amorfni maticí. V rámci simulace nejsou považovány za plně krystalické, jsou na povrchu zrna a pracuje se s nimi v modulu *růstu*. V tomto modulu je těchto buněk využíváno, aby shromažďovaly volné atomy Fe z okolní amorfni matrice a tak přispívaly k růstu zrna. Při inicializaci simulace jsou vždy všechny buňky amorfni a předpokládá se homogenní rozložení



Obrázek 7.1: Ilustrační ukázka výstupu simulace nanokrystalizace. Jsou zde vyobrazeny: rostoucí zrnno (A), nově vzniklý zárodek zrna (B) a kandidát na nový zárodek zrna se zvýrazněnými sousedními buňkami podle von Neumannova sousedství (C).

atomů Fe v celém prostoru CA buněk.

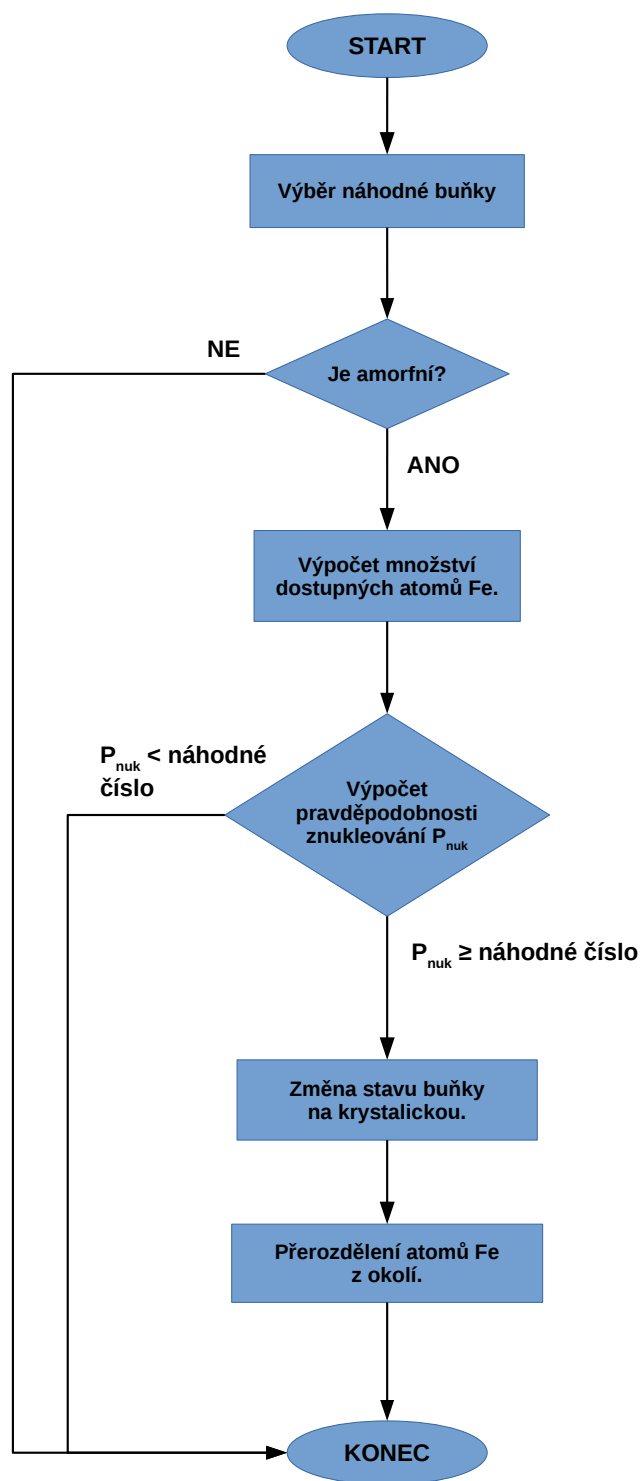
Tato simulace byla vyvinuta pro simulování nanokrystalizace kovových skel na bázi Fe, ale lze to zobecnit na slitinu, která obsahuje atomy, které mohou krystalizovat, a atomy, které k tvorbě zrn nepřispívají.

7.1 Modul *nukleace*

Tato část programu simuluje proces nukleace v amorfním vzorku. Aby se mohla zformovat zrna v amorfní matici, je potřeba překonat energetickou bariéru. V této simulaci se předpokládá, že tepelná energie je dostatečná k tomu, aby mohlo dojít k zformování zrn. S určitou pravděpodobností dochází ke vzniku zárodků zrn, se kterými se dále pracuje v modulu *růstu*. Schéma tohoto algoritmu je na obrázku 7.2.

Na začátku jednoho kroku simulace se začne náhodným vybráním buňky z celého prostoru (viz objekt (C) na obrázku 7.1). Tato vybraná buňka je pak testována na svůj typ - musí být amorfní, jinak se pokračuje dále beze změny. Pokud je tato podmínka splněna, přistoupí se k procesu nukleace.

Stochastičnost nukleačního procesu je reflektována výpočtem pravděpodobnosti, která určuje, zda-li se z vybrané buňky stane nové zrnno. Tato pravděpodobnost je dána poměrem koncentrací atomů Fe uvnitř buňky a v jejích nejbližších sousedních buňkách, kdy je použito



Obrázek 7.2: Schéma algoritmu modulu *nukleace*.

von Neumanovo susedství, a koncentrací Fe, kterou vybraná buňka potřebuje, aby se stala krystalickou.

Celkové množství atomů Fe, které má buňka k dispozici se určí jako

$$C_{\text{dos}} = C_c + \sum_{i=1}^4 C_i, \quad (7.1)$$

kde C_c je koncentrace Fe, které se již v buňce nachází a C_i jsou koncentrace Fe v sousedních buňkách (von Neumannovo susedství).

Aby se mohla buňka stát novým zárodkem zrna, je nutné, aby obsahovala pouze atomy Fe. Tudiž množství atomů Fe, které buňka potřebuje k nukleaci se vypočítá jako

$$C_{\text{nuk}} = 1 - C_c. \quad (7.2)$$

Poměr dostupné koncentrace vůči nutnému množství koncentrace se dále použije k výpočtu pravděpodobnosti, při které dojde k nukleaci vybrané buňky

$$P_{\text{nuk}} = 1 - \exp(-C_{\text{dos}}/C_{\text{nuk}}). \quad (7.3)$$

Výsledné číslo je poté porovnáno s hodnotou z pseudonáhodného generátoru čísel, která je v rozsahu $\langle 0, 1 \rangle$. Pokud je splněna podmínka, že P_{nuk} je větší nebo rovno náhodnému číslu, dojde k nukleaci.

Pokud je tedy tato podmínka splněna, dalším krokem je přerozdělování atomů Fe ze sousedních buněk. Použitý algoritmus funguje tak, že nejdříve zjistí, jestli náhodou zrno nemá dostatek Fe, aby zkrystalizovalo samo, bez přispění od svých sousedů. Pokud tomu tak není, přejde se k odebrání Fe ze sousedních buněk.

K tomu bylo použito podmíněného cyklu, kdy podmínkou pro ukončení tohoto cyklu bylo získání potřebného množství atomů Fe nutné pro nukleaci (C_{stop}). Tato hodnota je na počátku rovna C_{nuk} . Při prvním průběhu podmíněného cyklu se určí množství atomů Fe, které budou odebrány z dostupných amorfních sousedů tak, že se hodnota C_{nuk} podělí počtem dostupných amorfních buněk, ze kterých bude centrální buňka brát atomy Fe. Následně se zkontroluje, zda-li každá ze sousedních amorfních buněk může požadované množství atomů Fe dodat. V případě, že amorfni sused má dostatek Fe k předání centrální buňce, požadované množství předá a vyčkává do konce procesu. Naopak pokud se vyskytnou sousední amorfni buňky s nedostatkem Fe, je

jim odebráno všechno Fe, které obsahují a zbývající rozdíl je uložen do nové proměnné C_{zbytek} . Tyto „vysáté“ buňky jsou nadále vyřazeny z procesu přerozdělování. Tímto způsobem se v první iteraci zpracují všechny sousední amorfní buňky.

Na konci iterace se hodnota C_{stop} sníží o hodnotu odčerpaných atomů Fe z amorfních sousedů. V případě, že někteří amorfní sousedé nemohli dodat požadované množství atomů Fe, hodnota C_{stop} nebude nulová, ale bude se rovnat hodnotě C_{zbytek} . V takovém případě se přerozdělování provádí znovu, ale tentokrát již jen pro amorfní buňky, ve kterých ještě nějaké atomy Fe zbyly.

Proces přerozdělování se bude takto provádět, dokud hodnota C_{stop} neklesne na nulu a centrální buňka bude obsahovat pouze atomy Fe. Tímto postupem se docílí co nejrovnoměrnějšího odebírání atomů Fe z okolních buněk.

7.2 Modul *růstu*

Během krystalizace zrna dále rostou. Tento modul se stará právě o proces růstu zrn. Je nastaven tak, že růst zrn je závislý na koncentraci Fe ve vzorku. V [69] byl růst uměle limitován počtem kroků simulace, tudíž nebylo podstatné, jaké zastoupení Fe bylo v simulované slitině. Zrna dosáhla vždy stejné maximální velikosti. V případě zde popsaného simulačního programu je růst zrn omezen buď vyčerpáním atomů Fe v amorfních buňkách v blízkosti zrna, nebo vlivem kontaktu s dalšími rostoucími zrny, což lépe reflektuje růst zrn reálného vzorku.

Proces růstu je rozdělen do několika kroků. Začíná postupným procházením prostoru CA, buňku po buňce. Během tohoto procesu se dohledají všechny existující krystalické buňky, ať už se jedná o nově vytvořené zárodky zrn (obrázek 7.1, objekt B) nebo o existující rostoucí zrna (obrázek 7.1, objekt A). Zrna v této simulaci představují plně krystalické buňky.

Každé z těchto zrn má kolem sebe okrajové buňky, které nejsou plně krystalické, ale také nejsou brány jako amorfní buňky. Představují okraje zrna, které postupně rostou a tím vyplňují dosud amorfní prostor buňky. Tyto okrajové buňky při každém kroku simulace absorbují dostupné atomy Fe z okolních amorfních buněk. Jejich cílem je získat dostatek atomů Fe, aby byly plně krystalické a staly se součástí rostoucího zrna, a tím přispěly k objemu zrna.

Po nalezení všech existujících zrn v daném kroku simulace, se pro každé z nich vyhodnotí samotný růst. Každý krok simulace je vytvořeno nové náhodné pořadí z nalezených zrn, aby se zamezilo zvýhodnění růstu určitých zrn. U vybraného zrna se lokalizují jeho okrajové buňky a amorfní buňky, které jsou s těmito buňkami v kontaktu. Tyto amorfní buňky budou dále použity

jako zdroj nových atomů Fe pro růst zrna. Aby bylo dosaženo rovnoměrného přerozdělení dostupných atomů Fe z okolí, berou se okrajové buňky zrna jako jeden celek a dostupné atomy Fe jsou mezi ně rozděleny rovným dílem. Nejdříve se zjistí množství atomů Fe v těchto buňkách C_{okr} a v sousedních amorfních buňkách C_{am} . Za předpokladu, že počet okrajových buněk je N_{okr} a počet sousedních amorfních buněk je N_{am} , můžeme příspěvek atomů Fe z okolních amorfních buněk do okrajových buněk určit jako

$$C_+ = R_p(C_{am}/N_{okr}), R_p \in \langle 0, 1 \rangle, \quad (7.4)$$

kde R_p udává množství atomů Fe, které mohou být během růstu mezi sousedními buňkami přemístěny.

Toto množství se následně vloží do okrajových buněk zrna. Pokud je příspěvek od sousedních amorfních buněk větší, než je nutné pro kompletní zkrystalizování okrajových buněk, přebytečné množství C_{zb} se přerozdělí zpátky mezi sousední amorfní buňky podle vztahu

$$C_- = (C_{zb}/N_{am}). \quad (7.5)$$

Pokud je naopak příspěvek ze sousedních amorfních buněk nedostatečný k úplnému zkrystalizování, okrajové buňky si ho uchovají, ale nestanou se plně krystalickými. Místo toho čekají, dokud se v sousedních amorfních buňkách nevyskytnou další volné atomy Fe. Tímto způsobem jsou okrajové buňky zrna neustále aktivní a pouze čekají na svou příležitost zkrystalizovat.

7.3 Modul *difuze*

Účelem tohoto modulu je vytvářet umělý tok atomů Fe uvnitř simulace. Tím se eliminuje fenomén, kdy růst zrn je zastaven, pokud dojde ke snížení koncentrace volných atomů Fe v nejbližším okolí zrna pod kritickou hranici.

Bylo testováno použití von Neumanova sousedství, to se však ukázalo být pro simulaci difuze nevhodné. U tohoto modulu je totiž nutné, aby se měnila hodnota buněk v celém sousedství, ne jen hodnota centrální buňky. Z tohoto důvodu bylo exkluzivně v tomto modulu použito Margolusovo sousedství (také jinak nazývané blokové CA). To je specifické v tom, že se rozdělí celý prostor buněk do stejně velkých 2D či 3D bloků a mění se hodnoty všech buněk uvnitř těchto bloků. To je přesně to, co bylo potřeba k simulování procesu podobnému difuzi.

Pro simulování takového jevu se vychází z definice druhého Fickova zákona [88], který popisuje transport částic z oblastí s vysokou koncentrací do míst s nižší koncentrací. Toho lze dosáhnout zjednodušeným způsobem tak, že budeme průměrovat koncentrace všech amorfních buněk nacházejících se ve vybraném bloku. Takto dojde ke snížení množství Fe v buňkách s vysokou koncentrací a naopak ke zvýšení množství Fe v buňkách s nízkou koncentrací Fe.

Samotný proces v tomto modulu začíná rozdělením prostoru na 2D bloky o rozměrech 2×2 buňky. V takto definovaných blocích se dále pracuje pouze s amorfními buňkami. Buňky označené jako krystalické by neměly dále měnit své složení, protože představují atomy pevně vázané v krystalické mřížce.

Pokud se v daném bloku amorfní buňky vyskytují, vypočte se průměrná hodnota jejich koncentrací Fe. Tato hodnota se pak přiřadí všem těmto buňkám. Tímto způsobem se zpracují všechny bloky v prostoru simulace. Tento proces byl doplněn o veličinu, která umožňuje ovlivňovat maximální množství atomů Fe, které mohou mezi buňkami v bloku proudit. Byla označena jako D_p a nabývá hodnot v intervalu $\langle 0; 1 \rangle$, kde hodnota 1 znamená, že dojde k přesunu všech dostupných atomů Fe.

Aby byla zachována podmínka transportu informace, výše zmíněný proces se zopakuje ještě jednou, ale tentokrát se mřížka posune diagonálně, aby nově vytvořené bloky obsahovaly jiné buňky.

7.4 Výsledky simulací

Vytvořená simulace umožňuje nastavit velikost prostoru buněk, délku doby průběhu simulace a počáteční koncentraci atomů Fe v buňkách (předpokládá se homogenní rozdělení). Samotný průběh krystalizace lze ovlivňovat nastavením modulů *nukleace*, *růstu* a *difuze* - ty lze vypnout nebo zapnout nezávisle na sobě. Dále je u *růstu* a *difuze* možno separátně ovlivňovat množství atomů Fe, které mohou být mezi CA buňkami přemístěny za jeden simulační krok.

Během simulace je po každý krok simulace zaznamenáván přesný počet krystalických buněk v celém simulovaném prostoru. Dále je pořizován histogram velikostí jednotlivých zrn nacházejících se v daném okamžiku v prostoru buněk.

Testy byly provedeny ve dvourozměrném prostoru, ale získané výsledky je možné extrapolovat i do prostoru trojrozměrného. Jelikož se předpokládá, že zrna rostou rovnoměrně, tak by ve 3D prostoru vytvářela vzor diamantů ve všech třech rozměrech. Tak se dá chápat 2D verze

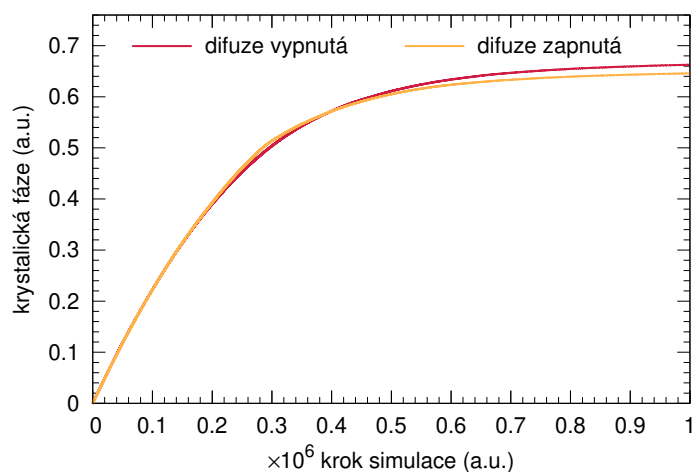
jako průřez středem zrna ve 3D vzorku.

Pro analyzování výstupu simulací byl použit výpočet lokálního Avramiho exponentu pro určení shody s experimentálně pozorovanou nanokrystalizací. Ten byl získán přepočítáním vývoje krystalické fáze s časem podle postupu popsáném v podkapitole 2.1. Jelikož ale tento parametr není schopen podat informaci o vnitřní morfologii vzorku, byl také sledován vývoj velikostí zrn s časem. Při výpočtu průměru zrna předpokládáme, že je to $d = \sqrt{S_{zrno}}$, kde S_{zrno} je součet všech krystalických buněk, které tvoří plochu zrna. Jelikož se CA nacházejí v diskrétním prostoru tvořeném buňkami, a zrna rostou do tvaru diamantů, nevyhnutelně dochází k tomu, že velikost zrn se bude měnit skokově.

Všechny experimenty/simulace byly provedeny v 2D prostoru CA s rozměry 500×500 buněk. Počáteční koncentrace atomů Fe byla nastavena na 75 % a rozmístění atomů bylo homogenní v celém prostoru. U prováděných simulací byly měněny spuštěné moduly, a také byla u *růstu* a *difuze* měněna síla proudění (R_p nebo D_p) atomů mezi buňkami.

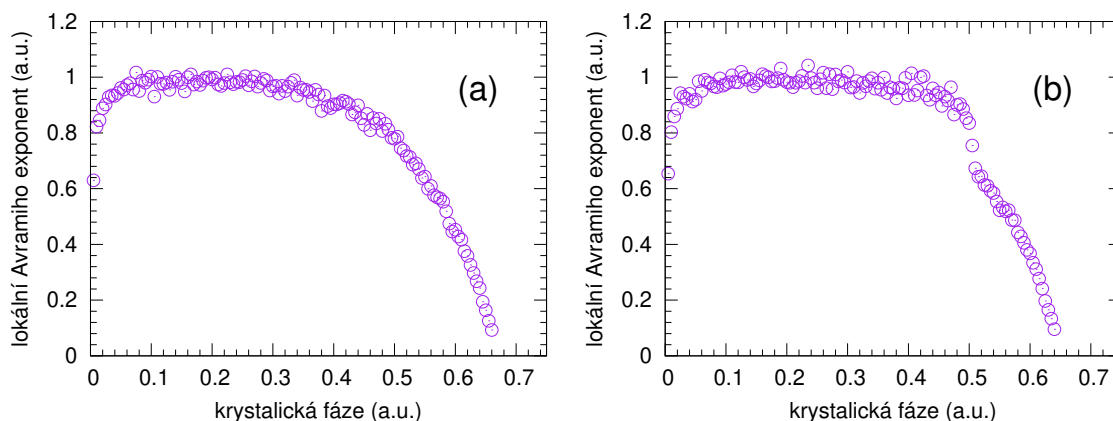
Simulace bez modulu *růstu*

V případě, že je spuštěn pouze modul *nukleace* v kombinaci s modulem *difuze*, výstup simulace odpovídá aproximaci okamžitého růstu [67, 68]. Na obrázku 7.3 je průběh krystalické



Obrázek 7.3: Vývoj krystalické fáze s časem. Simulace bez modulu *růstu*, kdy se měnil stav modulu *difuze*.

fáze s časem simulace pro případ, kdy se měnil stav modulu *difuze*. V nastavení simulace bez modulu *růstu* nemá aplikace modulu *difuze* výrazný vliv na výsledný průběh krystalizace. Hodnota lokálního Avramiho exponentu na obrázku 7.4 se s navyšováním krystalické fáze

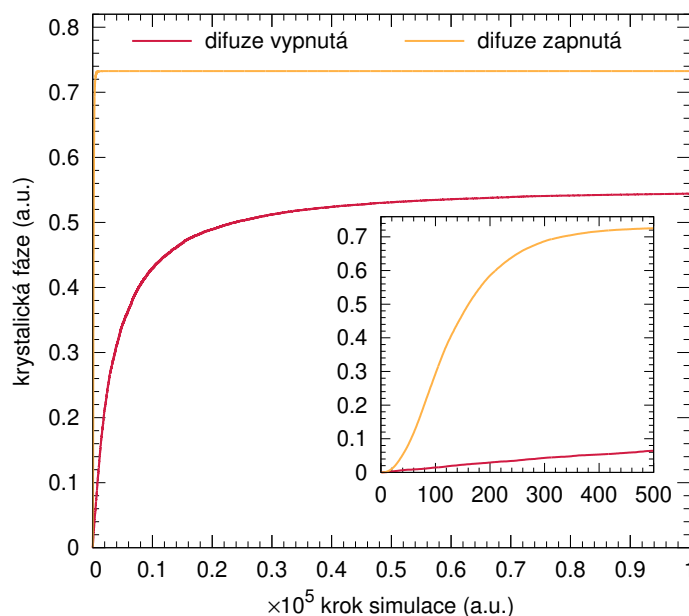


Obrázek 7.4: CA simulace: vypočtené hodnoty lokálního Avramiho exponentu s krystalickou fází, pro případ bez modulu *růstu*. Bez modulu *difuze* (a) a s modulem *difuze* (b).

pohybuje okolo hodnoty 1 až do 50 % krystalické fáze, kdy dochází k zasaturování zkoumaného prostoru krystalickými buňkami a následnému poklesu rychlosti nukleace.

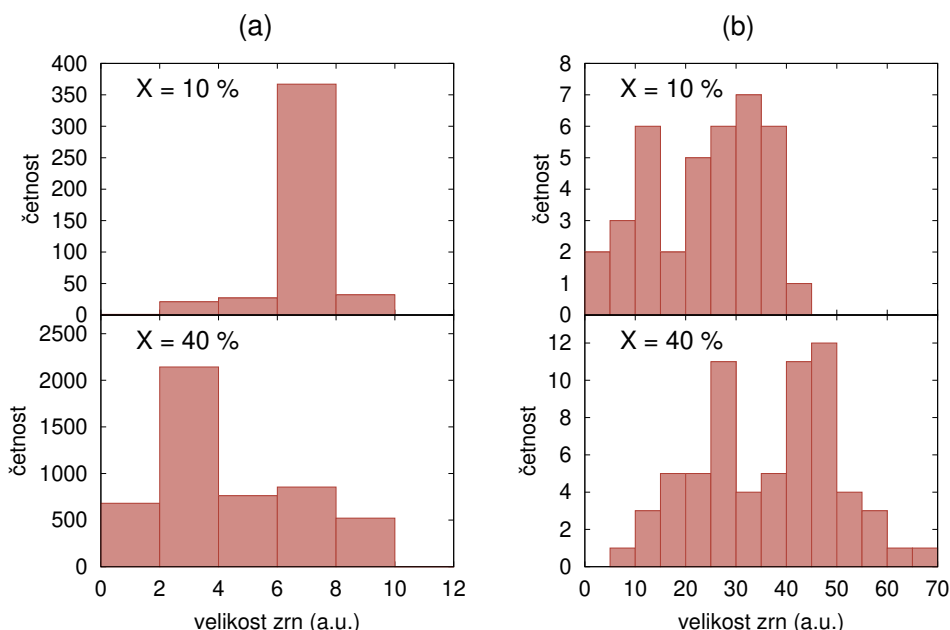
Vzájemný vliv modulů *růstu* a *difuze*

Pro případ, kdy byl modul *růstu* zapnut a opět se měnil stav modulu *difuze*, jsou průběhy vývoje krystalické fáze s časem na obrázku 7.5. Histogramy průměrů zrn pro oba případy



Obrázek 7.5: Vývoj krystalické fáze s časem pro případ, kdy je zapnutý modul *růstu* a měnil se stav modulu *difuze*. Vnořený graf představuje přiblížení začátku simulace.

v bodech, kdy krystalická fáze zabírala 10 % a 40 % z celého prostoru, jsou na obrázku 7.6.



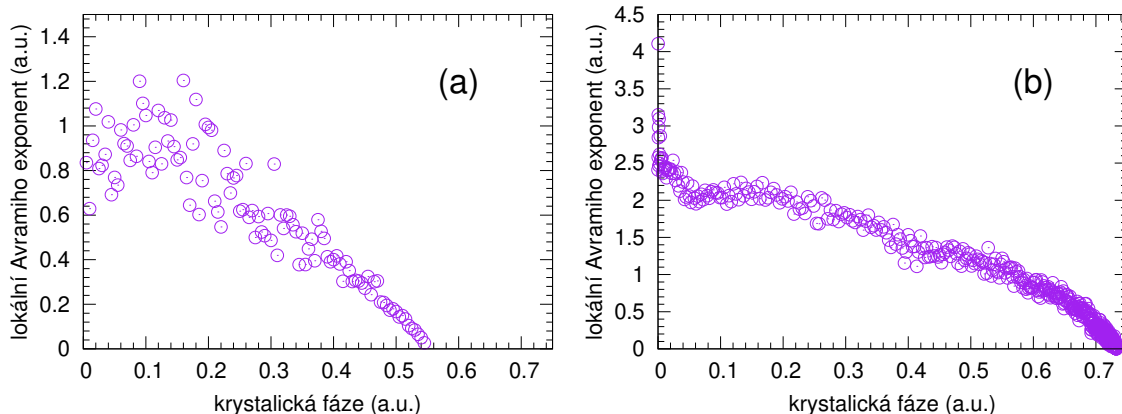
Obrázek 7.6: Histogramy průměrů zrn v simulaci pro 10 % a 40 % krystalické fáze. Bez modulu *difuze* (a) a s modulem *difuze* (b).

Při zapnutém modulu *růstu* hraje modul *difuze* velkou roli ve výsledném průběhu krystalizace, na rozdíl od případu, kdy byl povolen pouze modul *nukleace*.

Bez modulu *difuze* mohou zrna dorůst pouze do omezené velikosti, což je ilustrováno na obrázku 7.6a. Vlivem toho je průběh krystalizace pomalejší, než pro případ se zapnutou *difuzí*, ale stále mnohokrát rychlejší než pro simulaci, ve které je pouze modul *nukleace*. Z vývoje zrn je vidět, že velmi rychle dorostou koncové velikosti zrn. S pokračujícím časem se pouze zvyšuje jejich počet až do okamžiku, kdy začnou již existující zrna omezovat nově vznikající zrna v růstu a dojde k zasaturování vzorku. V tomto případě k tomu dochází přibližně v polovině krystalizačního procesu. Příčinou je omezení růstu nových zrn vlivem stávajících zrn. Zároveň vznikají ostrůvky, s velkou koncentrací amorfní fáze, která ale obsahuje příliš malé množství atomů Fe, aby došlo ke vzniku nových zrn.

Naopak pro případ s povoleným modulem *difuze* je průběh krystalizace několikanásobně rychlejší, jelikož rostoucí zrna jsou nepřetržitě zásobena volnými atomy Fe z amorfní fáze. Zároveň je zde pozorován pozvolnější růst zrn (viz obrázek 7.6b).

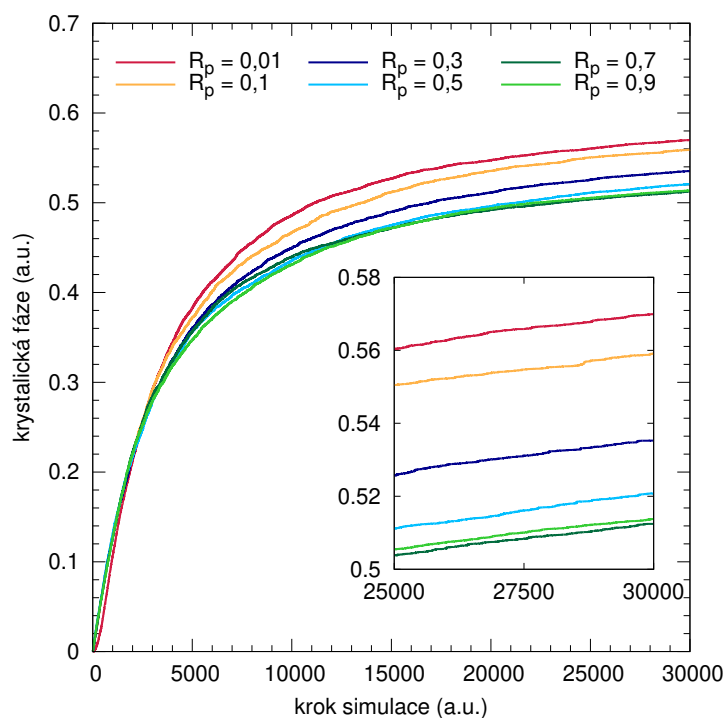
Vývoj vypočteného lokálního Avramiho exponentu s krystalickou fází pro oba případy je na obrázku 7.7. Simulace, u které byl vypnut modul *difuze* nabývá hodnot blízkých 1, což jsou hodnoty pozorované pro nanokrystalizaci. Naopak v případě se zapnutou *difuzí* začíná hodnota lokálního Avramiho exponentu mezi hodnotami 2,5 a 3, ale velmi brzy, už když krystalická fáze zabírá 5 % celého prostoru, se ustálí na hodnotě 2. To značí, že zde je růst řízen hlavně *difuzí*.



Obrázek 7.7: CA simulace: vypočtené hodnoty lokálního Avramiho exponentu s krystalickou fází, pro případ zapnutého modulu *růstu*. Bez modulu *difuze* (a) a s modulem *difuze* (b).

Vliv proudění atomů u modulu *růstu*

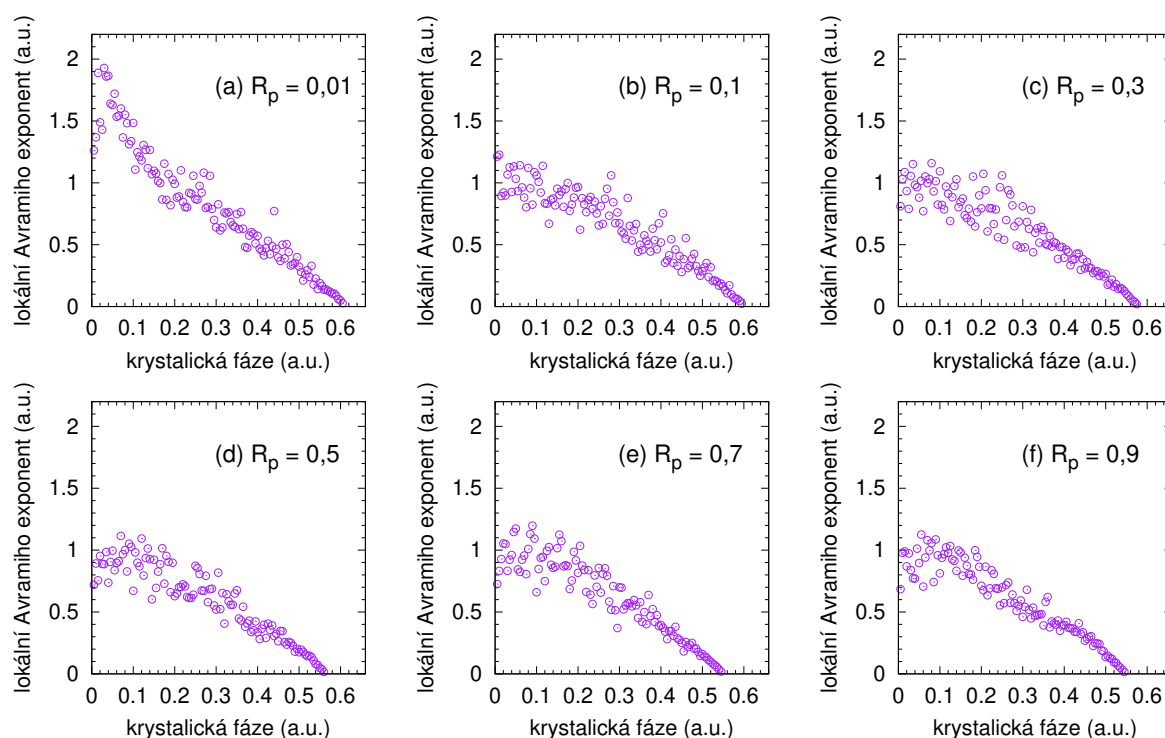
Další testy byly prováděny bez modulu *difuze*, kdy se měnilo množství atomů Fe, které mohou během růstu proudit mezi buňkami simulace. Toho bylo dosaženo tak, že se měnila veličina R_p definovaná v rovnici (7.4) Byly realizovány simulace pro hodnoty *proudění* $R_p = 0,01; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7$ a $0,9$. Vývoj krystalické fáze s časem simulace pro všechny hodnoty R_p jsou na obrázku 7.8.



Obrázek 7.8: Vývoj krystalické fáze s časem pro různé hodnoty *proudění* u modulu *růstu* bez modulu *difuze*. Pro hodnoty $R_p = 0,01; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7$ a $0,9$.

Z průběhů krystalické fáze pro proměnlivé R_p bez modulu *difuze* je vidět, že pro hodnotu *proudění* vyšší nebo rovnu 0,5 má vývoj krystalické fáze stejný charakter. Může to být tím, že množství atomů v okolí zrn je tak hojné, že je nutné ten příspěvek snížit až o polovinu, než je pozorován nějaký účinek. Pokud je tedy *proudění* nastaveno na hodnotu nižší než 0,5, tak dojde ke zpomalení růstu, který se projeví tak, že zkrystalizuje větší množství amorfních buněk, než by tomu bylo v opačném případě.

Vývoje lokálních Avramiho exponentů pro jednotlivá nastavení R_p s krystalickou fází jsou na obrázku 7.9. Výrazná změna v hodnotě Avramiho exponentu je pozorována pouze pro případ



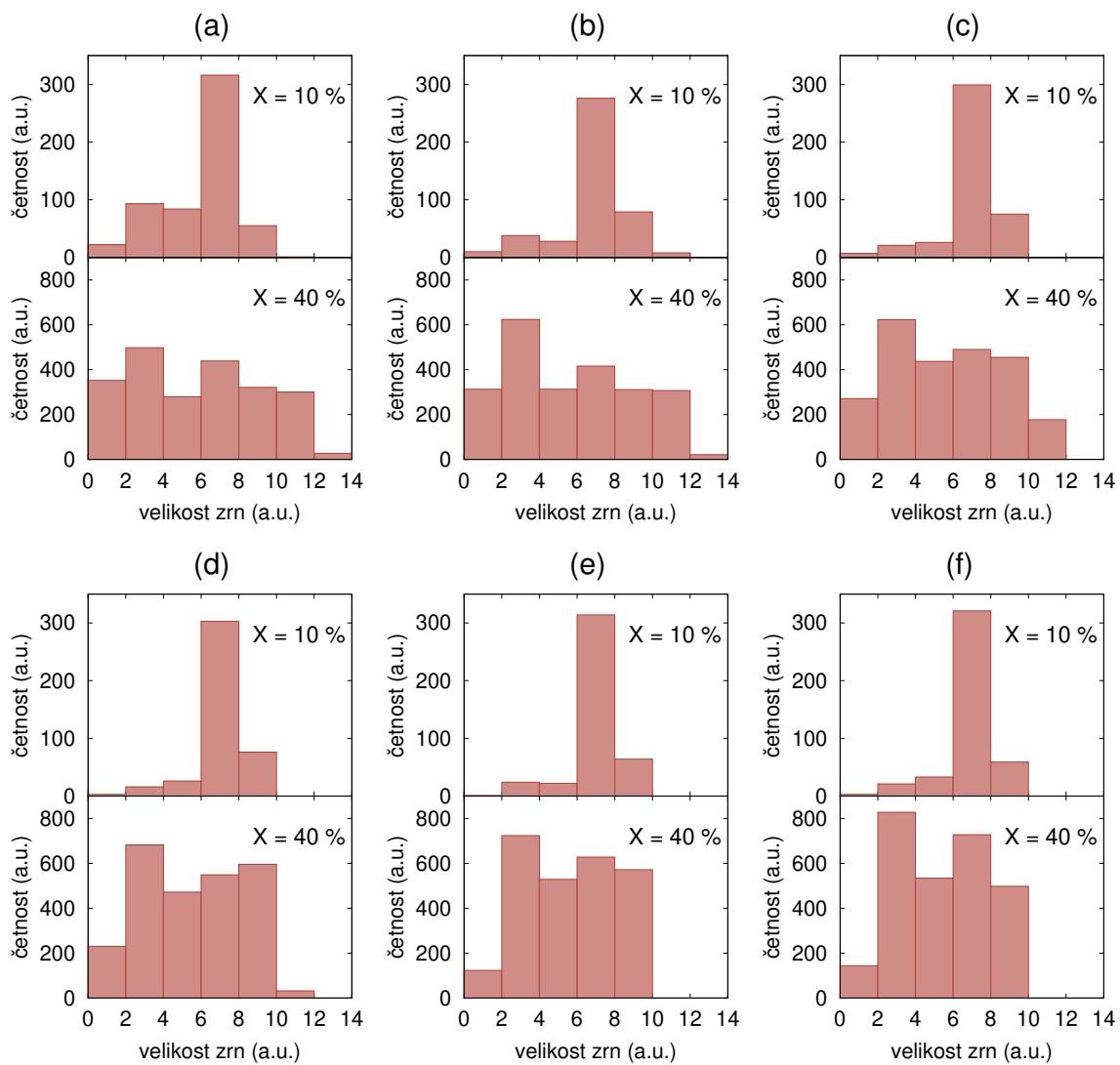
Obrázek 7.9: Vývoj lokálního Avramiho exponentu s krystalickou fází pro simulaci s povoleným modulem *růstu* bez modulu *difuze*. Pořízeno pro hodnoty $R_p = 0,01; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7$ a $0,9$.

$R_p = 0,01$, kdy došlo k nárůstu počáteční hodnoty na 2.

Výsledky vývoje histogramů velikostí zrn pro různé hodnoty rychlosti *proudění* jsou na obrázku 7.10. Z těchto výsledků je patrné, že snižování *proudění* atomů Fe u modulu *růstu* nemá znatelný vliv na výsledné distribuce zrn.

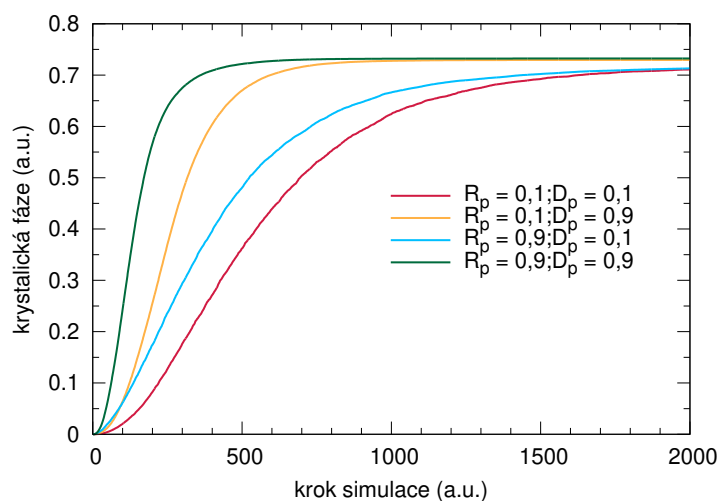
Vzájemný vliv *proudění* atomů u modulů *růstu* a *difuze*

Další simulace byly provedeny tak, že byl zapnut modul *difuze* a měnily se hodnoty *proudění* atomů u modulů *růstu* (R_p) i *difuze* (D_p , viz podkapitola 7.3). Vznikla kombinace simulací, kdy bylo měněno nastavení *proudění* mezi oběma moduly pro hodnoty $R_p = 0,1; 0,9$ a $D_p = 0,1; 0,9$.



Obrázek 7.10: Histogramy velikostí zrn v 10% a 40% krystalické fáze (X). Pořízeno pro hodnoty $R_p = 0,01$ (a), $R_p = 0,1$ (b), $R_p = 0,3$ (c), $R_p = 0,5$ (d), $R_p = 0,7$ (e) a $R_p = 0,9$ (f).

Vývoj krystalizace s časem simulace je na obrázku 7.11. Z křivek krystalizace je zřetelně



Obrázek 7.11: Růst a difuze - průběhy pro různé rychlosti proudění.

vidět, že u růstu zrn hraje *proudění* atomů modulu *difuze* zásadnější roli než-li *proudění* u modulu *růstu*. Křivky jsou si blízké, pokud je *proudění* atomů u modulu *difuze* stejné.

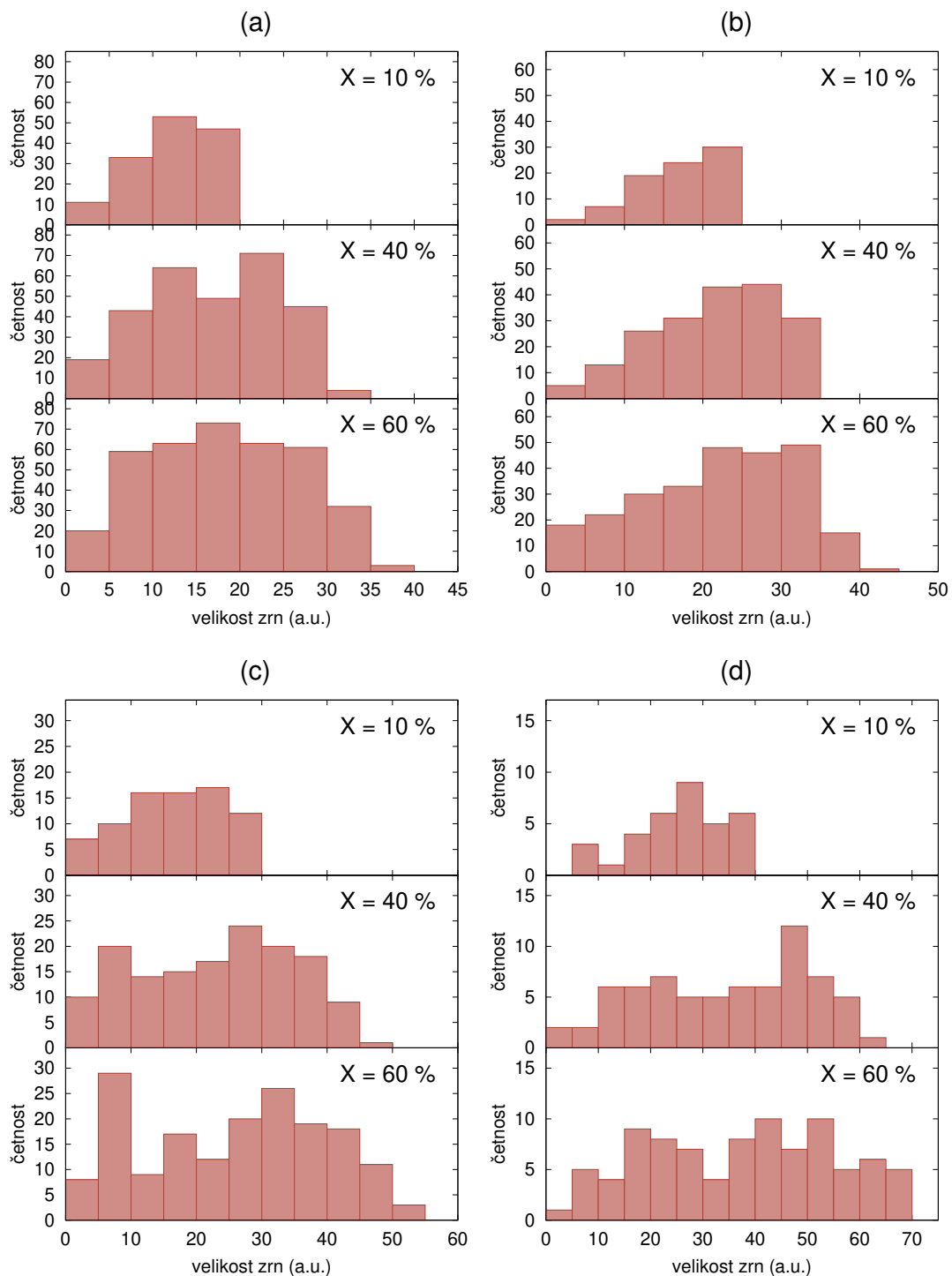
Pokud se zapne modul *difuze*, rychlost krystalizace vzroste markantně. Zrna dosahují mnohem větších velikostí, jelikož je díky uvolněnému transportu Fe dodáváno více Fe než bez *difuze*.

Histogramy byly vypočteny pro všechny kombinace *proudění růstu* a *difuze* pro tři hodnoty krystalické fáze: 10 %, 40 % a 60 %. Všechny jsou vyneseny na obrázku 7.12. Jak je z histogramů vidět, tak případ s omezeným *prouděním difuze* na $D_p = 0,1$ simuluje s dobrou přesností pozvolný růst zrn. Ačkoliv je zde stále vidět nepatrný vliv zasaturování.

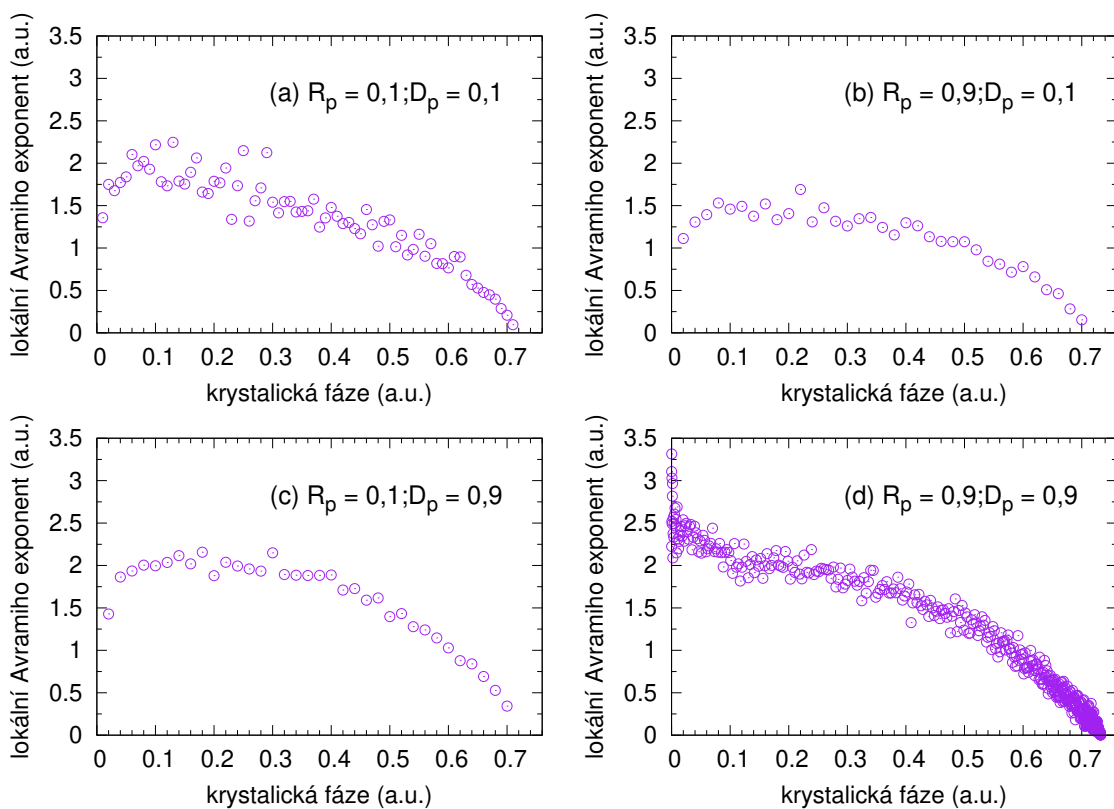
Lokální Avramiho exponenty jsou vyneseny na obrázku 7.13. Z jejich průběhů je vidět, že při nastavení *proudění* $R_p = 0,9$ a $D_p = 0,1$ se hodnota lokálního Avramiho exponentu nachází v intervalu $\langle 1;1,5 \rangle$

7.5 Diskuze výsledků simulací

Aby simulace mohla být považována za nanokrystalizaci, měl by lokální Avramiho exponent být nižší než hodnota 2 viz [33–35]. Pro případ se zapnutým modulem *růstu* bez modulu *difuze* se hodnota lokálního Avramiho exponentu pohybuje v žádaných mezích, ale problém představuje rychlé zasaturování vzorku. Tento problém je vyřešen, pokud se zapne i modul *difuze*, nicméně se zvýší hodnota lokálního Avramiho exponentu nad požadovanou hodnotu.



Obrázek 7.12: Histogramy pro rozdílná proudění u modulů růstu a difuze pro případ, kdy krystalická fáze zabírá 10 %, 40 % a 60 % celého prostoru. Hodnoty proudění byly nastaveny následovně: $R_p = 0,1$ a $D_p = 0,1$ (a), $R_p = 0,9$ a $D_p = 0,1$ (b), $R_p = 0,1$ a $D_p = 0,9$ (c), $R_p = 0,9$ a $D_p = 0,9$ (d).



Obrázek 7.13: Vývoj lokálního Avramiho exponentu s krystalickou fází pro kombinace proudění u modulů růstu a difuze: $R_p = 0,1$ a $D_p = 0,1$ (a), $R_p = 0,9$ a $D_p = 0,1$ (b), $R_p = 0,1$ a $D_p = 0,9$ (c), $R_p = 0,9$ a $D_p = 0,9$ (d).

Ze zde prezentovaných výsledků lze vyvodit, že pokud zde popisovaný program má simulovat proces nanokrystalizace, je nutné mít zapnuté všechny tři moduly a dále je nutné snížit *proudění* atomů Fe mezi buňkami u modulu *difuze* pod hodnotu 0,1. Modul *růstu* nemusí mít žádné omezení, co se *proudění* atomů Fe týče.

Při nanokrystalizaci reálného systému přispívají hůře difundující atomy (Nb, Mo, Zr,...) k tvorbě nanokrystalických zrn zamezením jejich růstu nad určitou velikost, čímž více podporují tvorbu nanozrn. Docílí toho tím, že kolem rostoucího jádra vytvoří bariéru, která nedovolí propustit další atomy Fe k zrn. Výsledná velikost zrn je z velké části závislá na množství těchto atomů ve slitině. Toto ještě ve zde popsané funkční verzi programu není zahrnuto, ale byly již provedeny kroky k implementaci tohoto mechanismu.

Z geometrického pohledu lze předpokládat, že aby tato bariéra byla zformována, tyto „blokuující“ atomy by měly vytvořit kolem dokonale kruhového zrna slupku. Jak se zrno rozrůstá, vytlačuje blokuující atomy do svého okolí. Množství atomů, které zrno takto vytlačí je rovno $V_{zrno} \cdot C_{B_{poc}}$, kde $V_{zrno} = \frac{4}{3}\pi R^3$ je objem zrna o poloměru R a $C_{B_{poc}}$ je počáteční koncentrace blokuujících atomů v simulaci. Za předpokladu, že slupka na povrchu zrna bude kompletně vyplněna blokuujícími atomy, můžeme určit objem této slupky jako $V_{sl} = 4\pi R^2 d$, kde R je poloměr krystalického zrna a d je atomární průměr „blokuujících“ atomů. Koncentrace „blokuujících“ atomů v této slupce je poté součtem těch, které se tam již vyskytovaly a těch, které rostoucí zrno vytlačilo

$$C_{B_{krit}} = \frac{(V_{zrno} + V_{sl})}{V_{sl}} \cdot C_{B_{poc}} = \left(\frac{R}{3d} + 1 \right) \cdot C_{B_{poc}}. \quad (7.6)$$

Pokud je známá hodnota počáteční koncentrace a kritická koncentrace, tak ze vzorce (7.6) lze určit předpokládaný maximální průměr zrna jako

$$D_z = 6d \left(\frac{C_{B_{krit}}}{C_{B_{poc}}} - 1 \right). \quad (7.7)$$

Byly provedeny testy pro případ růstu osamoceného zrna. Byly měněny hodnoty počátečních koncentrací Fe od 60 % do 90 % po 5 % a také byla měněna koncentrace blokovacích atomů ve vzorku od 1 % do 10 % po 1 %. Dvourozměrný prostor CA buněk byl dostatečně velký, aby se zrno mohlo rozrůst do své maximální velikosti. Výsledky se nacházejí v tabulce 7.1 a shodují se s předpokladem, kdy velikost zrn je závislá na koncentraci těchto „blokátorů“, nikoliv na koncentraci Fe. Ta má vliv pouze na rychlost růstu zrna.

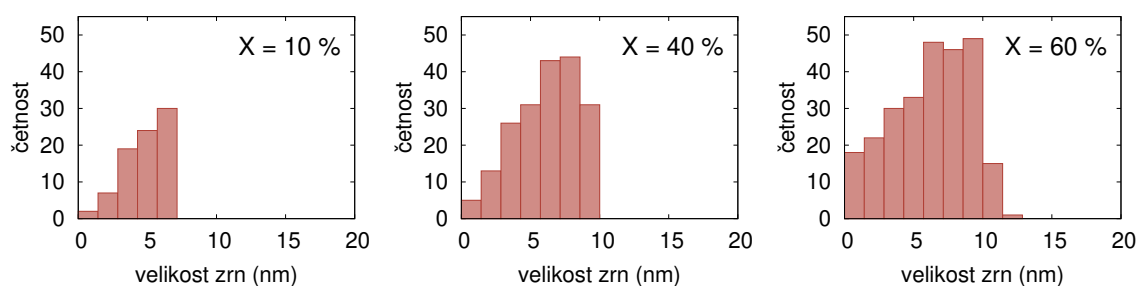
V případě těchto "blokuujících" atomů lze jít ještě dále, a na základě znalosti výsledných ve-

Tabulka 7.1: Výsledné velikosti růstu osamocené zrna (jednotkou je délka CA buňky) pro vybrané počáteční hodnoty koncentrací atomů Fe a blokovacích atomů.

	Konečná velikost zrn						
	60 % Fe	65 % Fe	70 % Fe	75 % Fe	80 % Fe	85 % Fe	90 % Fe
1 % Mo	280,7220	280,7220	282,1360	282,1360	282,1360	280,7220	282,1360
2 % Mo	139,3020	139,3020	140,7160	139,3020	140,7160	139,3020	140,7160
3 % Mo	92,6337	92,6337	92,6337	92,6337	92,6337	92,6337	92,6337
4 % Mo	68,5930	68,5930	68,5930	68,5930	70,0071	68,5930	70,0071
5 % Mo	55,8659	54,4518	54,4518	55,8659	55,8659	54,4518	55,8659
6 % Mo	45,9674	45,9674	45,9674	45,9674	45,9674	45,9674	45,9674
7 % Mo	38,8973	38,8973	38,8973	38,8973	38,8973	38,8973	38,8973
8 % Mo	34,6554	33,2415	34,6554	33,2415	34,6554	34,6554	33,2415
9 % Mo	30,4138	30,4138	30,4138	30,4138	30,4138	30,4138	30,4138
10 % Mo	26,1725	26,1725	27,5820	26,1725	26,1725	26,1725	26,1725

likostí zrn z rovnice (7.7) byla pro každou počáteční koncentraci Fe a Mo určena velikost jedné CA buňky v nm tak, že se reálná hodnota průměru podělila průměrem zrna ze simulace. Takto to bylo provedeno pro všechny hodnoty Fe a Mo. Výsledky jsou v tabulce 7.2. Z vypočtených hodnot je vidět, že všechny délky CA buněk se liší v hodnotách setin nanometrů. Průměrná hodnota se směrodatnou odchylkou je rovna $0,286 \pm 0,007$ nm. Na základě této hodnoty lze zformulovat převodní charakteristiku mezi bezrozměrnou délkou CA buňky a délkou v nanometrech: 1 CA buňka $\approx 0,286$ nm.

Tento převodní vztah byl aplikován na výsledné distribuce průměrů zrn z CA simulace, která se nejvíce blížila svým průběhem nanokrystalizaci. Na obrázku 7.14 jsou výsledky již zobrazené v obrázku 7.12b, ale x-ová osa byla přepočítána z délky CA buňky na nanometry. Velikost zrn se shoduje s pozorovanými hodnotami pro slitinu $Fe_{75}Mo_8Cu_1B_{16}$.



Obrázek 7.14: Histogramy pro nastavení simulace, kdy byly zapnuty všechny moduly a $R_p = 0,9$ a $D_p = 0,1$. Průměry zrn byly přepočítány na nanometry.

Tabulka 7.2: Výpočet velikosti jedné CA buňky v nanometrech ze znalosti konečné velikosti zrna pro různé počáteční hodnoty koncentrací atomů Fe a blokovacích atomů.

	Vypočítaný průměr zrna (nm)	Velikost jedné buňky CA (nm)						
		60 % Fe	65 % Fe	70 % Fe	75 % Fe	80 % Fe	85 % Fe	90 % Fe
1 % Mo	82,566	0,2942	0,2940	0,2926	0,2926	0,2926	0,2940	0,2926
2 % Mo	40,866	0,2934	0,2934	0,2904	0,2934	0,2904	0,2934	0,2904
3 % Mo	26,966	0,2912	0,2912	0,2912	0,2912	0,2912	0,2912	0,2912
4 % Mo	20,016	0,2918	0,2918	0,2918	0,2918	0,2860	0,2918	0,2860
5 % Mo	15,846	0,2836	0,2910	0,2910	0,2836	0,2836	0,2910	0,2836
6 % Mo	13,066	0,2842	0,2842	0,2842	0,2842	0,2842	0,2842	0,2842
7 % Mo	11,080	0,2848	0,2848	0,2848	0,2848	0,2848	0,2848	0,2848
8 % Mo	9,592	0,2768	0,2886	0,2768	0,2886	0,2768	0,2768	0,2886
9 % Mo	8,432	0,2726	0,2726	0,2726	0,2726	0,2726	0,2726	0,2726
10 % Mo	7,506	0,2868	0,2868	0,2722	0,2868	0,2868	0,2868	0,2868

8. Závěr

V první části této dizertační práce byly prezentovány výsledky ze studia nanokrystalizace kovových skel o složení $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ a $(\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26})_{77}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$ žíhaných ve slabém externím magnetickém poli (0,1 T a 0,652 T) a v nulovém poli. Krystalizační proces byl studován *in-situ* analytickou technikou NFS.

U kovového skla s příměsí Co bylo pozorováno snížení teploty nástupu krystalizace s rostoucí hodnotou externího pole. Tyto výsledky se shodují s dalšími experimenty provedenými *in-situ* NFS technikou v externích magnetických polích o stejných hodnotách.

Kovové sklo bez Co vykazuje chování, které dosud u těchto experimentů pozorováno nebylo. V teplotách přisuzovaných nástupu krystalizace vykazuje přechod z paramagnetické amorfni fáze na paramagnetickou krystalickou fázi. Není zde pozorován tak výrazný vliv externího magnetického pole na samotný proces nanokrystalizace. Naopak, s vyšší hodnotou pole (0,652 T) dochází vlivem magnetizace externím polem ke zviditelnění krystalické fáze při teplotě krystalizace. Není zde však pozorováno snížení teploty krystalizace oproti předpokládané hodnotě pro nulové pole, jak tomu bylo doposud u jiných vzorků žíhaných za stejných podmínek. Pro nulové externí magnetické pole byla dále určena teplota nástupu krystalizace ze šířky energetického spektra NFS.

Pro objasnění vlivu externího magnetického pole na zviditelnění krystalické fáze pozorovaného u vzorku $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ byly provedeny simulace NFS interferogramů v externím magnetickém poli, kdy byl zkoumán vliv magnetizace na výsledné hodnoty hyperjemného pole zrn bcc-Fe. Magnetizace externím magnetickým polem umožňuje několikanásobně zvýšit hodnotu měřeného hyperjemného pole zrn bcc-Fe, pokud se teplota blíží jejich Curieho teplotě. Při tvorbě simulací byly použity již publikované výsledky pro vývoj hyperjemného pole s teplotou pro vybraná externí magnetická pole až do 2 T a pro vývoj Curieho teploty s velikostí nanočástic. Výsledky simulací potvrdily vliv externího magnetického pole na posílení odezvy od krystalických zrn u vzorku $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$. Zároveň bylo prokázáno, že slabé externí magnetické pole (0,652 T) není schopno samo o sobě magnetizovat hyperjemná pole zrn bcc-Fe na velikosti získané při vyhodnocení experimentu u $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$, tudíž i u tohoto vzorku má externí magnetické pole vliv také na samotný proces krystalizace, ačkoliv není na první pohled zřejmý.

Ve druhé části této dizertační práce byl popsán program pro simulování nanokrystalizace,

který byl v rámci této práce vytvořen. Je založen na principu celulárních automatů. Nejdříve byly představeny jednotlivé části tohoto programu, dále byl popsán princip jeho fungování. Na příkladu nanokrystalizace kovového skla obsahujícího 75 % atomů železa bylo prezentováno, jak se mění výstupní distribuce průměrů zrn a rychlost samotné krystalizace. Ze získaných výsledků bylo doporučeno nastavení parametrů, aby došlo k simulaci nanokrystalizace.

Literatura

- [1] Klement, W., Willens, R. H., Duwez, P. Non-crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys. *Nature* **187**, 869–870 (1960).
- [2] Schuh, C. A., Hufnagel, T. C., Ramamurty, U. Mechanical behavior of amorphous alloys. *Acta Materialia* **55**, 4067–4109 (2007).
- [3] Herzer, G. Modern soft magnets: Amorphous and nanocrystalline materials. *Acta Materialia* **61**, 718–734 (2013).
- [4] Hilzinger, R., Rodewald, W. *Magnetic materials: fundamentals, products, properties and applications* (VAC, VACUUMSCHMELZE, Hanau, Germany, 2013).
- [5] Sutou, Y., Kamada, T., Sumiya, M., Saito, Y., Koike, J. Crystallization process and thermal stability of $\text{Ge}_1\text{Cu}_2\text{Te}_3$ amorphous thin films for use as phase change materials. *Acta Materialia* **60**, 872–880 (2012).
- [6] Braeckman, B., Depla, D. On the amorphous nature of sputtered thin film alloys. *Acta Materialia* **109**, 323–329 (2016).
- [7] Unruh, K. M., Chien, C. L. Magnetic properties and hyperfine interactions in amorphous Fe-Zr alloys. *Physical Review B* **30**, 4968–4974 (1984).
- [8] Cardoso, K. R., Escorial, A. G., Lieblich, M., Botta, W. J. Amorphous and nanostructured Al-Fe-Nd powders obtained by gas atomization. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* **315**, 89–97 (2001).
- [9] Venkataraman, S., Scudino, S., Eckert, J., Gemming, T., Mickel, C., Schultz, L., Soredelet, D. J. Nanocrystallization of gas atomized $\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8\text{Si}_1$ metallic glass. *Journal of Materials Research* **21**, 597–607 (2006).
- [10] Nakayama, K. S., Yokoyama, Y., Wada, T., Chen, N., Inoue, A. Formation of Metallic Glass Nanowires by Gas Atomization. *Nano Letters* **12**, 2404–2407 (2012).
- [11] Inoue, A., Takeuchi, A. Recent development and application products of bulk glassy alloys. *Acta Materialia* **59**, 2243–2267 (2011).
- [12] Chen, M. A brief overview of bulk metallic glasses. *NPG Asia Materials* **3**, 82–90 (2011).
- [13] Yoshizawa, Y., Oguma, S., Yamauchi, K. New Fe-based soft magnetic-alloys composed of ultrafine grain-structure. *Journal of Applied Physics* **64**, 6044–6046 (1988).
- [14] Suzuki, K., Makino, A., Kataoka, N., Inoue, A., Masumoto, T. High Saturation Magnetization and Soft Magnetic-Properties of bcc Fe-Zr-B and Fe-Zr-B-M (M = Transition Metal) Alloys with Nanoscale Grain Size. *Materials Transactions JIM* **32**, 93–102 (1991).
- [15] Willard, M. A., Laughlin, D. E., McHenry, M. E., Thoma, D., Sickafus, K., Cross, J. O., Harris, V. G. Structure and magnetic properties of $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{(88)}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ nanocrystalline alloys. *Journal of Applied Physics* **84**, 6773–6777 (1998).

- [16] McHenry, M. E., Johnson, F., Okumura, H., Ohkubo, T., Ramanan, V. R. V., Laughlin, D. E. The kinetics of nanocrystallization and microstructural observations in FINEMET, NANOPERM and HITPERM nanocomposite magnetic materials. *Scripta Materialia* **48**, 881–887 (2003).
- [17] Škorvánek, I., Marcin, J., Krenický, T., Kováč, J., Švec, P., Janičkovič, D. Improved soft magnetic behaviour in field-annealed nanocrystalline Hitperm alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **304**, 203–207 (2006).
- [18] Škorvánek, I., Marcin, J., Turčanová, J., Kováč, J., Švec, P. Improvement of soft magnetic properties in $\text{Fe}_{38}\text{Co}_{38}\text{Mo}_8\text{B}_{15}\text{Cu}$ amorphous and nanocrystalline alloys by heat treatment in external magnetic field. *Journal of Alloys and Compounds* **504**, S135–S138 (2010).
- [19] Škorvánek, I., Marcin, J., Turčanová, J., Kováč, J., Švec, P. FeCo-Based Soft Magnetic Nanocrystalline Alloys. *Acta Electrotechnica et Informatica* **10**, 14–18 (2010).
- [20] Škorvánek, I., Marcin, J., Capik, M., Varga, M., Turčanová, J., Kováč, J., Švec, P., Janičkovič, D., Kováč, F., Stoyka, V. Tailoring of Functional Properties in Fe-Based Soft Magnetic Alloys by Thermal Processing Under Magnetic Field. *Magnetohydrodynamics* **48**, 371–377 (2012).
- [21] Suzuki, K., Ito, N., Garitaonandia, J. S., Cashion, J. D. High saturation magnetization and soft magnetic properties of nanocrystalline $(\text{Fe},\text{Co})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ alloys annealed under a rotating magnetic field. *Journal of Applied Physics* **99** (2006).
- [22] Johnson, F., Garmestani, H., Chu, S. Y., McHenry, M. E., Laughlin, D. E. Induced Anisotropy in FeCo-Based Nanocrystalline Ferromagnetic Alloys (HITPERM) by Very High Field Annealing. *IEEE Transactions on Magnetics* **40**, 2697–2699 (2004).
- [23] Yoshizawa, Y., Fujii, S., Ping, D. H., Ohnuma, M., Hono, K. Magnetic properties of nanocrystalline FeMCoNbSiB alloys (M: Co, Ni). *Scripta Materialia* **48**, 863–868 (2003).
- [24] Kaňuch, T., Miglierini, M., Grenèche, J.-M., Schaaf, P. Effect of annealing in an external magnetic field on the magnetic texture of Mo-containing nanocrystalline alloys. *Czechoslovak Journal of Physics* **56**, E7–E16 (2006).
- [25] Blázquez, J. S., Marcin, J., Andrejka, F., Franco, V., Conde, A., Škorvánek, I. Study of the Induced Anisotropy in Field Annealed Hitperm Alloys by Mössbauer Spectroscopy and Kerr Microscopy. *Metallurgical and Materials Transactions A* **47**, 4301–4305 (2016).
- [26] Miglierini, M., Pavlovič, M., Procházka, V., Hatala, T., Schumacher, G., Rüffer, R. Evolution of structure and local magnetic fields during crystallization of HITPERM glassy alloys studied by *in situ* diffraction and nuclear forward scattering of synchrotron radiation. *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**, 28239–28249 (2015).
- [27] Johnson, W. A., Mehl, R. F. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* **135**, 416–442 (1939).
- [28] Avrami, M. Kinetics of Phase Change. I General Theory. *The Journal of Chemical Physics* **7**, 1103–1112 (1939).

- [29] Avrami, M. Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. *The Journal of Chemical Physics* **8**, 212–224 (1940).
- [30] Avrami, M. Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III. *The Journal of Chemical Physics* **9**, 177–184 (1941).
- [31] Kolmogorov, A. N. *Dokl. Acad. Nauk SSSR* **1**, 355 (1937).
- [32] Málek, J. The applicability of Johnson-Mehl-Avrami model in the thermal analysis of the crystallization kinetics of glasses. *Thermochimica Acta* **267**, 61–73 (1995).
- [33] Conde, C., Conde, A. Crystallization of a FINEMET-type alloy: nanocrystallization kinetics. *Materials Letters* **21**, 409–414 (1994).
- [34] Blázquez, J. S., Conde, C. F., Conde, A. Kinetics of nanocrystallization in FeCoNbB(Cu) alloys. *Applied Physics A-Materials Science, Processing* **76**, 571–575 (2003).
- [35] Suzuki, K., Makino, A., Tsai, A.-P., Inoue, A., Masumoto, T. The role of boron in nanocrystalline Fe-Zr-B soft magnetic alloys. *Materials Science and Engineering: A* **179–180**, 501–505 (1994).
- [36] Vázquez, J., López-Aleman, P. L., Villares, P., Jiménez-Garay, R. Generalization of the Avrami equation for the analysis of non-isothermal transformation kinetics. Application to the crystallization of the Cu_{0.20}As_{0.30}Se_{0.50} alloy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **61**, 493–500 (2000).
- [37] Blázquez, J. S., Conde, C. F., Conde, A. Non-isothermal approach to isokinetic crystallization processes: Application to the nanocrystallization of HITPERM alloys. *Acta Materialia* **53**, 2305–2311 (2005).
- [38] Martin, D. Application of Kolmogorov–Johnson–Mehl–Avrami equations to non-isothermal conditions. *Computational Materials Science* **47**, 796–800 (2010).
- [39] Tomellini, M. Kolmogorov–Johnson–Mehl–Avrami kinetics for non-isothermal phase transformations ruled by diffusional growth. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **116**, 853–864 (2014).
- [40] Onodera, R., Kimura, S., Watanabe, K., Yokoyama, Y., Makino, A., Koyama, K. Crystallization kinetics of high iron concentration amorphous alloys under high magnetic fields. *Journal of Alloys and Compounds* **604**, 8–11 (2014).
- [41] Onodera, R., Kimura, S., Watanabe, K., Yokoyama, Y., Makino, A., Koyama, K. Nucleation control for fine nano crystallization of Fe-based amorphous alloy by high-magnetic-field annealing. *Journal of Alloys and Compounds* **637**, 213–218 (2015).
- [42] Fujii, H., Yardley, V. A., Matsuzaki, T., Tsurekawa, S. Nanocrystallization of Fe_{73.5}Si_{13.5}B₉Nb₃Cu₁ soft-magnetic alloy from amorphous precursor in a magnetic field. *Journal of Materials Science* **43**, 3837–3847 (2008).
- [43] Wang, X. D., Qi, M., Yi, S. Crystallization behavior of bulk amorphous alloy Zr₆₂Al₈Ni₁₃Cu₁₇ under high magnetic field. *Scripta Materialia* **51**, 1047–1050 (2004).

- [44] Onodera, R., Kimura, S., Watanabe, K., Lee, S., Yokoyama, Y., Makino, A., Koyama, K. Magnetic Field Effects on Crystallization of Iron-Based Amorphous Alloys. *Materials Transactions* **54**, 188–191 (2013).
- [45] Onodera, R., Kimura, S., Watanabe, K., Yokoyama, Y., Makino, A., Koyama, K. Isothermal Crystallization of Iron-Based Amorphous Alloys in a High Magnetic Field. *Materials Transactions* **54**, 1232–1235 (2013).
- [46] Miglierini, M., Procházka, V., Rüffer, R., Zbořil, R. *In situ* crystallization of metallic glasses during magnetic field annealing. *Acta Materiala* **91**, 50–56 (2015).
- [47] Procházka, V., Vrba, V., Smrčka, D., Rüffer, R., Matúš, P., Mašláň, M., Miglierini, M. B. Structural transformation of NANOPERM-type metallic glasses followed *in situ* by synchrotron radiation during thermal annealing in external magnetic field. *Journal of Alloys and Compounds* **638**, 398–404 (2015).
- [48] Röhlberger, R. *Nuclear Condensed Matter Physics with Synchrotron Radiation: basic principles, methodology and applications*. (Springer, New York, 2004).
- [49] Mülhaupt, G., Rüffer, R. Properties of synchrotron radiation. *Hyperfine Interactions* **123**, 13–30 (1999).
- [50] Siddons, D. P., Bergmann, U., Hastings, J. B. Polarization effects in resonant nuclear scattering. *Hyperfine Interactions* **123**, 681–719 (1999).
- [51] Greenwood, N. N., Gibb, T. C. *Mössbauer Spectroscopy* (Springer Netherlands, Dordrecht, 1971).
- [52] Bergmann, U., Shastri, S. D., Siddons, D. P., Batterman, B. W., Hastings, J. B. Temperature-Dependence of Nuclear Forward Scattering of Synchrotron-Radiation in Alpha-Fe-57. *Physical Review B* **50**, 5957–5961 (1994).
- [53] Procházka, V. *Neobvyklá Mössbauerova spektroskopie* (Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc, 2014), 1 vydání.
- [54] Gütlich, P., Bill, E., Trautwein, A. *Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry: fundamentals and application* (Springer, Heidelberg, 2011).
- [55] Kothapalli, K., Kim, E., Kolodziej, T., Weck, P. F., Alp, E. E., Xiao, Y., Chow, P., Kenney-Benson, C., Meng, Y., Tkachev, S., Kozłowski, A., Lavina, B., Zhao, Y. Nuclear forward scattering and first-principles studies of the iron oxide phase Fe₄O₅. *Phys. Rev. B* **90**, 024430 (2014).
- [56] Barla, A., Wilhelm, H., Forthaus, M. K., Strohm, C., Rüffer, R., Schmidt, M., Koepernik, K., Rößler, U. K., Abd-Elmeguid, M. M. Pressure-Induced Inhomogeneous Chiral-Spin Ground State in FeGe. *Phys. Rev. Lett.* **114**, 016803 (2015).
- [57] Gavriliuk, A. G., Struzhkin, V. V., Mironovich, A. A., Lyubutin, I. S., Troyan, I. A., Chow, P., Xiao, Y. Spin Crossover and the Magnetic P-T Phase Diagram of Hematite at High Hydrostatic Pressures and Cryogenic Temperatures. *JETP Letters* **107**, 247–253 (2018).
- [58] Müller, S. On structure and stability of nanostructured materials: A two-dimensional model. *Nanostructured Materials* **6**, 787–790 (1995).

- [59] Tong, M., Li, D., Li, Y., Ni, J. Modeling The Austenite-Ferrite Isothermal Transformation In An Fe-C Binary System And Experimental Verification. *Metallurgical and Materials Transactions A* **33**, 3111–3115 (2002).
- [60] Chun, Y. B., Semiatin, S. L., Hwang, S. K. Monte Carlo modeling of microstructure evolution during the static recrystallization of cold-rolled, commercial-purity titanium. *Acta Materialia* **54**, 3673–3689 (2006).
- [61] Chen, L. Q. Phase-Field Models for Microstructure Evolution. *Annual Review of Materials Research* **32**, 113–140 (2002).
- [62] Castro, M. Phase-field approach to heterogeneous nucleation. *Physical Review B* **67** (2003).
- [63] Loginova, I., Odqvist, J., Amberg, G., Ågren, J. The phase-field approach and solute drag modeling of the transition to massive $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation in binary Fe-C alloys. *Acta Materialia* **51**, 1327–1339 (2003).
- [64] Goetz, R. L., Seetharaman, V. Modeling Dynamic Recrystallization Using Cellular Automata. *Scripta Materialia* **38**, 405–413 (1998).
- [65] Ding, H. L., He, Y. Z., Liu, L. F., Ding, W. J. Cellular automata simulation of grain growth in three dimensions based on the lowest-energy principle. *Journal of Crystal Growth* **293**, 489–497 (2006).
- [66] Kugler, G., Turk, R. Study of the influence of initial microstructure topology on the kinetics of static recrystallization using a cellular automata model. *Computational Materials Science* **37**, 284–291 (2006).
- [67] Blázquez, J., Franco, V., Conde, C., Millán, M., Conde, A. Instantaneous growth approximation describing the nanocrystallization process of amorphous alloys: A cellular automata model. *Journal of Non-Crystalline Solids* **354**, 3597–3605 (2008).
- [68] Blázquez, J. S., Millán, M., Conde, C. F., Conde, A. Nanocrystallization kinetics under instantaneous growth approximation: Experiments and cellular automata simulations. *Physica Status Solidi (a)* **207**, 1148–1153 (2010).
- [69] Blázquez, J., Conde, C., Conde, A. Cellular automata simulations on nanocrystallization processes: From instantaneous growth approximation to limited growth. *Journal of Non-Crystalline Solids* **357**, 2833–2839 (2011).
- [70] Wolfram, S. *A New Kind of Science* (Wolfram Media, Champaign, IL, 2002).
- [71] Margolus, N. Physics-like models of computation. *Physica D: Nonlinear Phenomena* **10**, 81–95 (1984).
- [72] Liao, J., Tang, L., Shao, G., Su, X., Chen, D., Xu, T. Incorporation of extended neighborhood mechanisms and its impact on urban land-use cellular automata simulations. *Environmental Modelling & Software* **75**, 163–175 (2016).
- [73] Alonso-Sanz, R., Martín, M. Elementary Cellular Automata with Elementary Memory Rules in Cells: The Case of Linear Rules. *Journal of Cellular Automata* **1**, 71–87 (2006).

- [74] Hasiak, M., Miglierini, M., Kaleta, J., Bujdoš, M. Magnetocaloric Properties of $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ and $\text{Fe}_{81}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{10}$ Metallic Glasses. *Acta Physica Polonica A* **127**, 608–610 (2015).
- [75] Illeková, E., Švec, P., Miglierini, M. Thermokinetic analysis of the multistep crystallization of a NANOPERM-type ribbon. *Journal of Non-crystalline Solids* **353**, 3342–3347 (2007).
- [76] Sturhahn, W., Gerdau, E. Evaluation of time-differential measurements of nuclear-resonance scattering of X rays. *Phys. Rev. B* **49**, 9285–9294 (1994).
- [77] Sturhahn, W. CONUSS and PHOENIX: Evaluation of nuclear resonant scattering data. *Hyperfine Interactions* **125**, 149–172 (2000).
- [78] Vrba, V., Procházka, V., Smrčka, D., Miglierini, M. Hubert: Software for Efficient Analysis of In-Situ Nuclear Forward Scattering Experiments. *AIP Conference Proceedings: Mössbauer Spectroscopy in Materials Science* **1781**, 020013 (2016).
- [79] Vrba, V., Procházka, V., Smrčka, D., Miglierini, M. Advanced approach to the analysis of a series of *in-situ* nuclear forward scattering experiments. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **847**, 111–116 (2017).
- [80] Paluga, M., Švec, P., Janičkovič, D., Muller, D., Mraško, P., Miglierini, M. Nanocrystallization in Rapidly Quenched Fe-Mo-Cu-B: Surface and Volume Effects. *Reviews on Advanced Materials Science* **18**, 481–493 (2008).
- [81] Smrčka, D., Procházka, V., Vrba, V., Miglierini, M. Nuclear forward scattering analysis of crystallization processes in weakly magnetic metallic glasses. *Journal of Alloys and Compounds* **793**, 672–677 (2019).
- [82] Wolfram Research, Inc. Mathematica, Verze 11.2. Champaign, IL, USA, 2017.
- [83] Craig, P., Perisho, R., Segnan, R., Steyert, W. Temperature and field dependence of hyperfine fields and magnetization in a dilute random substitutional ferromagnetic alloy: $\text{Fe}_{2.65}\text{Pd}_{97.35}$. *Physical Review* **138**, 1460–1471 (1965).
- [84] H. Delavari, H., Madaah Hosseini, H., Simchi, A. A simple model for the size and shape dependent Curie temperature of freestanding Ni and Fe nanoparticles based on the average coordination number and atomic cohesive energy. *Chemical Physics* **383**, 1–5 (2011).
- [85] Blundell, S. *Magnetism in Condensed Matter* (Oxford University Press, Oxford, 2001). Rovnice (5.6) a (5.7), str. 87.
- [86] Hanna, S. S., Heberle, J., Perlow, G. J., Preston, R. S., Vincent, D. H. Direction of the Effective Magnetic Field at the Nucleus in Ferromagnetic Iron. *Physical Review Letters* **4**, 513–515 (1960).
- [87] Preston, R., Heberle, J., Hanna, S. Mössbauer Effect in Metallic Iron. *Physical Review* **128**, 2207–2218 (1962).
- [88] Crank, J. *The Mathematics of Diffusion* (Clarendon press, Oxford, 1975), 2 vydání.

Seznam zkratek

NFS	jaderný dopředný rozptyl
CA	celulární automat
BCA	blokový celulární automat
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
DTA	diferenční termická kalorimetrie
MOKE	magnetooptický Kerrův jev
bcc	prostorově centrovaná kubická struktura

Seznam příloh

Příloha A

Smrčka, D., Procházka, V., Vrba, V., Miglierini, M. B. On the Formation of Nanocrystalline Grains in Metallic Glasses by Means of In-Situ Nuclear Forward Scattering of Synchrotron Radiation. *Nanomaterials* **9(4)**, 544 (2019).

Příloha B

Smrčka, D., Procházka, V., Vrba, V., Miglierini, M. B. Nuclear forward scattering analysis of crystallization processes in weakly magnetic metallic glasses. *Journal of Alloys and Compounds* **793**, 672-677 (2019).



Article

On the Formation of Nanocrystalline Grains in Metallic Glasses by Means of In-Situ Nuclear Forward Scattering of Synchrotron Radiation

David Smrčka ¹, Vít Procházka ^{1,*}, Vlastimil Vrba ¹ and Marcel B. Miglierini ²

¹ Department of Experimental Physics, Faculty of Science, Palacký University Olomouc, 17. listopadu 12, 771 46 Olomouc, Czech Republic; david.smrcka@upol.cz (D.S.); vlastimil.vrba@upol.cz (V.V.)

² Institute of Nuclear and Physical Engineering, Faculty of Electrical Engineering and Information Technology, Slovak University of Technology in Bratislava, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava, Slovakia; marcel.miglierini@stuba.sk

* Correspondence: v.prochazka@upol.cz; Tel.: +420-585-634-302

Received: 28 February 2019; Accepted: 29 March 2019; Published: 4 April 2019



Abstract: Application of the so-called nuclear forward scattering (NFS) of synchrotron radiation is presented for the study of crystallization of metallic glasses. In this process, nanocrystalline alloys are formed. Using NFS, the transformation process can be directly observed during in-situ temperature experiments not only from the structural point of view, i.e., formation of nanocrystalline grains, but one can also observe evolution of the corresponding hyperfine interactions. In doing so, we have revealed the influence of external magnetic field on the crystallization process. The applied magnetic field is not only responsible for an increase of hyperfine magnetic fields within the newly formed nanograins but also the corresponding components in the NFS time spectra are better identified via occurrence of quantum beats with higher frequencies. In order to distinguish between these two effects, simulated and experimental NFS time spectra obtained during in-situ temperature measurements with and without external magnetic field are compared.

Keywords: nuclear forward scattering; metallic glasses; magnetic annealing; synchrotron radiation; crystallization kinetics

1. Introduction

Iron-based metallic glasses (MG) exhibit excellent soft magnetic behaviour because of their high permeability and low coercivity [1,2]. Namely, these properties make them suitable candidates for increasing applications in industry [3] and helping to solve energy-saving problems [4]. Several studies of MGs including the crystallization process, their thermal and magnetic properties [5–8] were reported because they exhibit a wide range of useful physical and structural properties, especially from the application point of view [9,10]. Recently, powder prepared from crushed Fe₇₈Si₉B₁₃ amorphous ribbons was used for production of transformer cores with improved magnetic properties obtained by suitable annealing [11] which was eventually performed also in an external magnetic field [12]. The effects of a magnetic field on structural transformations in MGs were reported earlier, for example, in [13]. Nevertheless, the studies performed so far have assessed the effects of an external magnetic field from the point of view of the resulting amount of the crystalline phase and/or their magnetic parameters that were reached after heat treatment. Here, we present a method that can monitor structural transformations in real-time, i.e., during the treatment, namely the so-called nuclear forward scattering (NFS) of synchrotron radiation.

This study aims at a thorough description of transformation processes in iron-based MGs during their conversion into nanocrystalline alloys. Understanding the mechanism of crystallization is

important because of succeeding practical applications of these materials as well as from a point of view of basic physical phenomena that are related to structural transformations. To achieve this goal, we must apply novel analytical techniques. Well-established methods comprising X-ray diffraction and differential scanning calorimetry provide information that is averaged over the entire sample and are related exclusively to structural characterization. Recently, the method of NFS, which also scans the magnetic order of the studied systems via their hyperfine interactions, was applied to in-situ investigations of crystallization processes in Fe-Co-Mo-B-Cu MGs [14]. The influence of external magnetic field on the crystallization of FeZrB under isothermal conditions [15] and in FeCuMoB exposed to dynamical temperature increase [16] was studied too.

During crystallization, crystalline grains are formed within the amorphous matrix and, simultaneously, some elements are expelled to the grain boundary regions [15]. Thus, the grains differ from the amorphous matrix both in the long-range order arrangement and in composition. These quantities are reflected in hyperfine parameters which can be inspected by nuclear forward scattering. Formation and development of new crystalline phases in the material can be determined and followed by observing an appearance of new spectral components with different hyperfine parameters.

For example, in iron based amorphous alloys α -Fe nanocrystals develop in the amorphous matrix. Contrary to distribution of quadrupole splitting in the latter, crystalline grains are magnetically ordered, and their hyperfine magnetic fields are close to those of bulk α -Fe [17]. In addition, during the development of nanograins, their hyperfine parameters change too.

Nevertheless, there are cases when the NFS technique experiences difficulties in unambiguous identification of newly formed crystalline phases. This situation occurs when the nanograins are rather small in size (~ 10 nm) and their magnetic moments exhibit thermal fluctuations, thus, resulting in an apparent collapse of the hyperfine splitting. In case of iron-based MGs, long-range order in crystalline phases is accompanied by magnetic ordering with rather strong hyperfine magnetic fields (>15 T). In this work, we discuss in detail crystallization processes that occur during the thermal treatment of two MGs with similar compositions, namely $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{20}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$ (in this MG Co atoms become part of bcc-Fe(Co) grains) and $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ in an external magnetic fields of 0.1 T and 0.652 T. Simulation of the influence of an external magnetic field on the corresponding NFS time spectra is also presented.

2. Experimental Details

Metallic glasses of $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{20}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$ and $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ compositions were prepared by planar-flow casting on a rotating quenching wheel. The as-prepared ribbons were 1–2 mm wide and ~ 20 μm thick. To enhance the count rate, the samples were enriched with the isotope ^{57}Fe to about 50% (note that the natural abundance of ^{57}Fe is 2.17%).

NFS measurements were carried out at the nuclear resonance beamline of the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble. Photon beam energy of 14.413 keV and bandwidth of 3 meV was used to excite the ^{57}Fe nuclei in the samples. Basic principles of the NFS technique are briefly described in [18], more details can be found for example in [19,20].

About 5 mm long pieces of ribbon-shaped samples were placed inside a vacuum furnace installed between two poles of an electromagnet and heated up to 600 °C with a heating rate of 10 °C/min. Experiments were performed without and with an external magnetic field of 0.1 T and 0.652 T. During annealing, each NFS time spectrum was accumulated for one minute. The incident linearly polarized beam entered the sample perpendicularly to its plane and the applied magnetic field was oriented parallel to the polarization axis. The experimental data obtained from NFS measurements were evaluated using the CONUSS software package (version 1.5 by W. Sturhahn, www.nrixs.com) [21,22] in combination with the sequential analysis tool Hubert [23]. During evaluation of the time spectra with the CONUSS software, we took into consideration the transversal coherence length of ~ 10 μm [24,25], size of the nanograins <15 nm and thickness of the sample ~ 20 μm (longitudinal coherence length extends far beyond the sample thickness). Under these assumptions, the photons scattered from

structurally different regions of the metallic glass, viz. amorphous phase and nanograins, add up coherently.

3. Results and Discussion

3.1. Ferromagnetic $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{20}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$ Metallic Glass

Time spectra acquired from the NFS experiments performed upon the $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{20}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$ MG are shown in Figure 1. For the sake of more clear presentation of a high number of records, they are plotted as contour plots. The latter are stacked with respect to the duration time of the experiment which constitutes the vertical axes of the contour plots and is directly related to the temperature of annealing. The x-axes represent delayed time which has elapsed between the excitation pulse and the resonantly scattered photons. The counts of the registered photons (intensities) are colour coded in logarithmic scale.

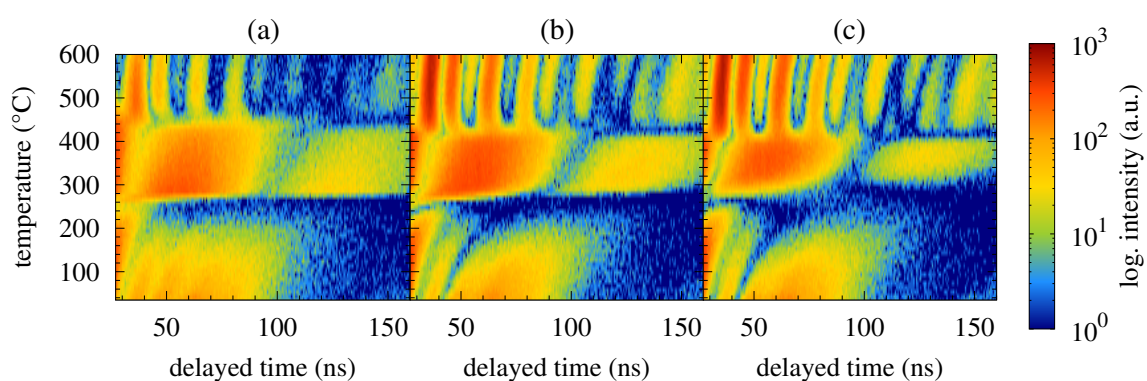


Figure 1. Contour plots of NFS time spectra recorded for the $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{20}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$ MG in an external magnetic fields of 0 T (a), 0.1 T (b) and 0.652 T (c).

Two well-distinguished transformations can be seen in Figure 1. The first one is situated at around 250 °C and corresponds to ferromagnetic-to-paramagnetic transition at the Curie temperature. The studied MG is still amorphous and the corresponding beat patterns reflect qualitative change in the respective hyperfine interactions as demonstrated by selected NFS time spectra in Figure 2. Originally weak dipole magnetic interactions, which are characterized by quantum beats with high frequency (temperature 165 °C, zero magnetic field), are in the paramagnetic state of the amorphous alloy replaced by electric quadrupole ones. The latter exhibit rather simple beat patterns, as, for example, those at 375 °C.

The second qualitative change in the NFS time spectra can be seen between 395 °C and 425 °C. Reappearance of quantum beats featuring higher frequencies, which can be first noticed at 405 °C in an external magnetic field of 0.652 T and even more enhanced at a higher temperature of 425 °C, indicates growing importance of dipole magnetic interactions. They mark a presence of hyperfine magnetic fields which belong to ferromagnetic bcc-Fe(Co) nanocrystalline grains, i.e., the onset of crystallization. Chemical composition of this MG ensures that the onset of crystallization is very well visible because it is accompanied by a transition from a paramagnetic amorphous state to a strongly ferromagnetic crystalline state. It is noteworthy that the studied system is still amorphous and paramagnetic at 425 °C when no external magnetic field is applied (Figure 2a).

For the analysis of the NFS time spectra, we have employed a fitting model consisting of five components: one distributed component for the amorphous phase and four components with hyperfine magnetic fields that were ascribed to the signals from bcc-Fe(Co) grains. The number of crystalline components was given by relative probabilities derived from binomial distribution corresponding to 0, 1, 2, and 3 Co atoms as nearest neighbours of Fe. Fitting parameters for the amorphous component

comprised relative amount, quadrupole splitting and for all crystalline components relative amount, hyperfine magnetic field, and a parameter related to the effective thickness.

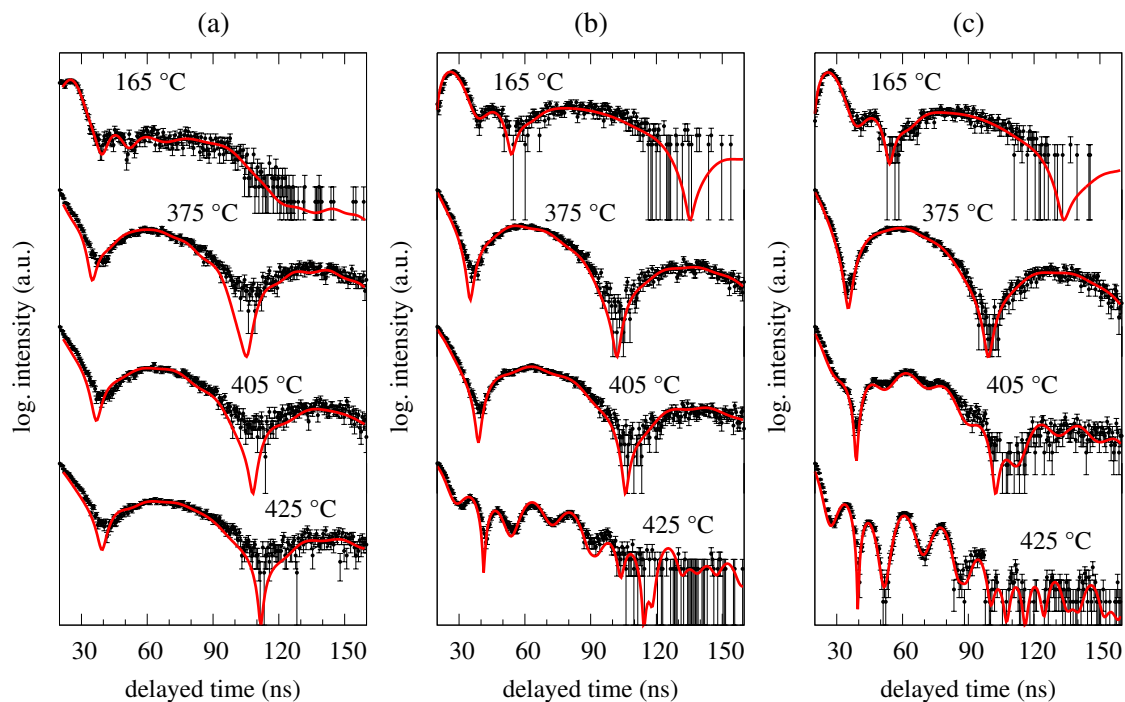


Figure 2. Selected NFS time spectra recorded for the $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{20}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$ MG in an external magnetic fields of 0 T (a), 0.1 T (b) and 0.652 T (c) at the indicated temperatures. Black symbols represent experimental data with error margins and red solid lines are results from their fitting.

Temperature evolution of the relative amount of crystalline phase is shown in Figure 3. One can observe an apparent shift of the onset of crystallization towards lower temperatures with increasing external magnetic field. This confirms our assumption that the external magnetic field stimulates the nucleation of grains as it was reported also in other amorphous systems [15,16]. It is noteworthy that the onset of crystallization depends also on the strength of the external magnetic field which was oriented along the length of ribbon-shaped samples.

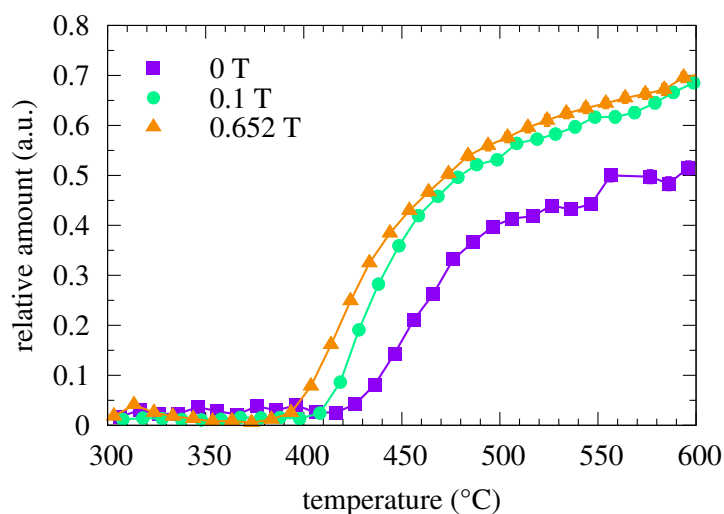


Figure 3. Relative amount of the crystalline phase in the $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{20}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$ MG plotted as a function of temperature for different values of external magnetic fields (see the legend).

Hyperfine magnetic fields obtained from the fitting of the crystalline components of the NFS time spectra are shown in Figure 4. They start to appear after the onset of crystallization. With rising temperature of annealing, which also ensures an increase in the relative amount of the crystalline phase (see Figure 3), the hyperfine magnetic fields exhibit clear sharp values. With increasing temperature, the hyperfine magnetic field values follow the expected temperature dependence according to the Brillouin function.

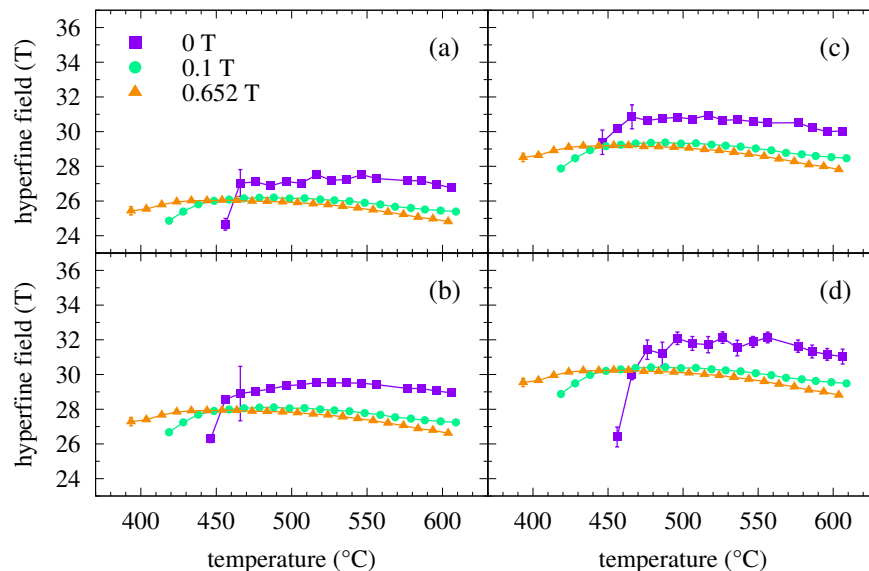


Figure 4. Hyperfine magnetic fields obtained from NFS time spectra of the $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{20}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$ MG plotted as a function of temperature for different values of external magnetic fields (see the legend). The plotted hyperfine magnetic fields correspond to the individual crystalline components which represent Fe atoms with 0 (a), 1 (b), 2 (c), and 3 (d) Co nearest neighbours.

3.2. Weak Magnetic $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ Metallic Glass

Unlike the previous case of well-established ferromagnetic $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{20}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$ MG where both magnetic and structural transformations are clearly visible from obvious deviations of the NFS beat patterns, the situation is quite different for a weak magnetic $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ MG. This composition is characterized by a close-to-room Curie temperature of the amorphous precursor ($T_C = 310$ K), small size of bcc-Fe grains (<10 nm) and their low amount (<40%) even towards the end of the primary crystallization [26]. Thus, the onset of crystallization is not accompanied by notable changes in hyperfine interactions because due to its composition, this MG becomes paramagnetic already at the beginning of the heat treatment and the newly emerging Fe nanocrystals are too small and too scarce to ensure that their hyperfine magnetic fields will result in visible higher frequency quantum beats at the onset of crystallization.

Indeed, the acquired NFS time spectra exhibit simple beat patterns which maintain rather uniform structure over a broad temperature range as seen in the corresponding contour plots in Figure 5. The sample remains paramagnetic up to the final annealing temperature. However, as demonstrated by the results of diffraction of synchrotron radiation, this system starts to crystallise at the temperature of $\sim 450^\circ\text{C}$ [14]. So, even though the bcc-Fe nanocrystals are formed, their presence cannot be confirmed via corresponding hyperfine magnetic fields, which are rather weak, and consequently, the NFS patterns do not show any remarkable changes in their shapes. That is why, alternative ways were proposed how to visualize the presence of nanograins by the help of other parameters derived from NFS time spectra [27].

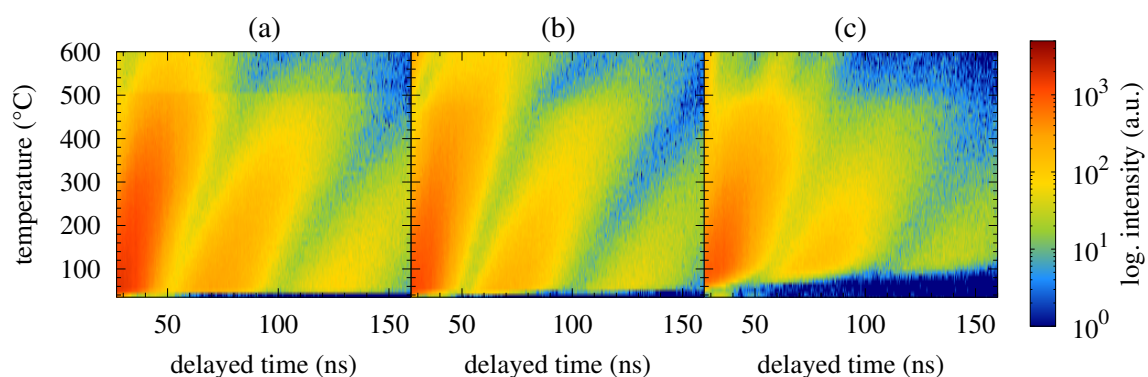


Figure 5. Contour plots of NFS time spectra recorded for the $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ MG in an external magnetic fields of 0 T (a), 0.1 T (b) and 0.652 T (c).

Examples of experimentally obtained NFS time spectra (black symbols with error bars) together with the fitted curves (solid red lines) are presented in Figure 6 for selected temperatures of annealing. All NFS time spectra were evaluated using a two-component model consisting of one paramagnetic contribution and one component with weak magnetic interactions to refine the amorphous phase. Where necessary, additional narrow magnetic component was used to represent the newly formed crystalline phase. The fitted hyperfine parameters comprised relative amount of each component, quadrupole splitting and hyperfine field for weak magnetic component, hyperfine field for crystalline component and a parameter related to the effective thickness.

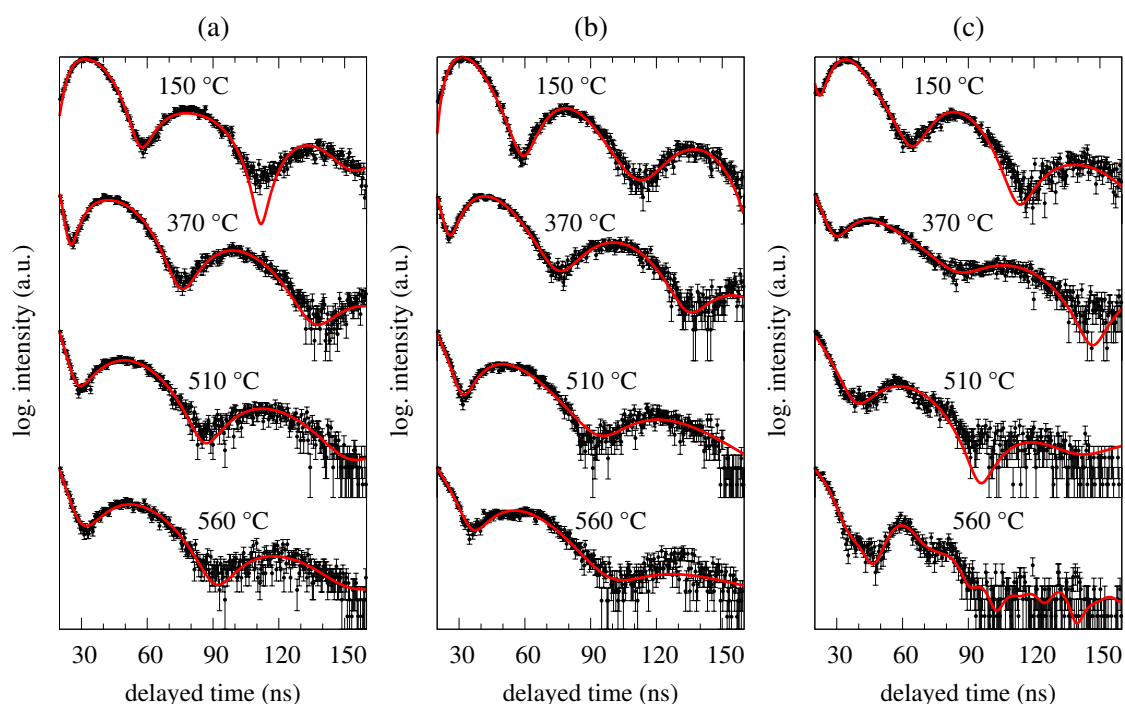


Figure 6. Selected NFS time spectra recorded for the $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ MG in an external magnetic fields of 0 T (a), 0.1 T (b) and 0.652 T (c) at the indicated temperatures. Black symbols represent experimental data with error margins and red solid lines are results from their fitting.

As already mentioned, all NFS patterns in Figures 5 and 6 show very similar features. Even the application of weak external magnetic field of 0.1 T turned out to have not very pronounced effect and the NFS patterns were practically unchanged. Some deviations in the beat structure can be identified only towards higher temperatures of annealing (>500 °C) in stronger external magnetic field of 0.652 T (Figures 5c and 6c). Here, the newly formed nanocrystalline bcc-Fe grains can be identified via beat

patterns with higher frequencies. We assume that the external magnetic field has contributed to their visibility by means of orientation of magnetic moments and consequent increase in magnetization. In this way they had stronger influence on the paramagnetic amorphous phase and, at the same time have formed more uniform magnetic structure of the crystalline phase with apparently stronger average hyperfine magnetic field. The latter is manifested via high-frequency quantum beats in the NFS patterns. Note that in the case of ferromagnetic $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{20}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$ MG, even more pronounced high frequency beats can be seen at much lower temperature (~ 400 °C) and in weak external magnetic field (Figure 2b). Presumably due to magnetic saturation of this soft magnetic metallic glass.

Temperature evolution of the relative amount of the crystalline magnetic phase and its hyperfine magnetic field are shown in Figure 7. They are presented only for the NFS experiment in an external magnetic field of 0.652 T as they were not visible in experiments performed in weaker magnetic fields. The amount of crystalline phase is rather low ($<7\%$) and the crystalline grains are quite small [26]. Consequently, their magnetic moments fluctuate especially at these high temperatures and are difficult to see through their hyperfine magnetic fields and the corresponding high frequency beat patterns. As far as the hyperfine field values of the crystalline phase are concerned, they follow the expected trend with increasing temperature as demonstrated in Figure 7b.

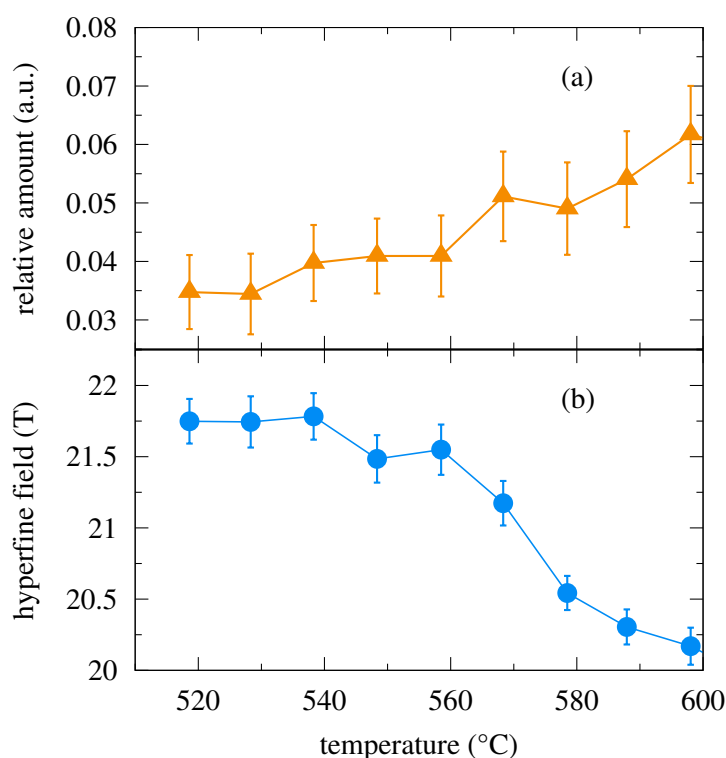


Figure 7. Relative amount of the crystalline phase (a) and the corresponding hyperfine magnetic field (b) as a function of temperature obtained from the evaluation of NFS time spectra of the $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ MG performed in an external magnetic field of 0.652 T.

The obtained results suggest that an external magnetic field has an influence on the progress of crystallization especially when magnetic grains are formed. Nevertheless, a question still remains if the external magnetic field affects the process of crystallization as such or if it is only an effect of enhanced visualization of dipole magnetic hyperfine interactions in NFS time spectra especially in weak magnetic MGs. To decide which of these two assumptions is right, we performed simulations of NFS time spectra as presented below.

3.3. Simulations of the Impact of Magnetic Field on NFS Time Spectra

In this section, we describe estimation of the influence of an external magnetic field on a visibility of crystalline components in NFS experiments. Rapid increase of magnetization was reported when the investigated system was placed into an external magnetic field at a temperature close to its Curie temperature [28]. Because hyperfine magnetic field is proportional to magnetization, enhanced Zeeman splitting of nuclear levels occurs when the magnetization increases in the presence of external magnetic field. Consequently, we can observe changes in the shapes of NFS time spectra. Thus, in the $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ MG, where tiny nanograins are formed, the applied magnetic field triggers formation of magnetic quantum beats with higher frequency. Therefore, two effects can be involved, visualization of magnetic interactions caused by the applied magnetic field as mentioned above and direct influence of the magnetic field on the crystallization process itself.

To distinguish between these two cases, we performed simulations of NFS time spectra. In doing so, the following assumptions were made: (i) hyperfine magnetic field is proportional to the magnetization, (ii) the magnetization of nanocrystals depends on temperature, size of grains, and the applied magnetic field. In applying these assumptions, dependences for α -Fe will be considered including the evolution of Curie temperature with the mean grain size and the dependence of magnetization on temperature and external magnetic field [28,29]. Because in Fe-based MGs, which is also our case, a bcc-Fe crystalline phase is formed, this is a tolerable constraint. Particularly, because it is difficult to obtain values of magnetization from nanograins embedded in a residual amorphous matrix as the magnetic measurements provide integral information from the whole inspected volume.

Taking into account dependencies of magnetization on temperature (T), the applied magnetic field (B_{ext}) and grain size (d) it is possible to construct a function $B_{\text{hf}}(T, B_{\text{ext}}, d)$ which provides values of hyperfine magnetic field, B_{hf} for arbitrary temperature, applied magnetic field and mean grain size. Because no information on grains size is accessible from NFS experiments, we have used the following procedure. From evaluation of the experimental NFS time spectra for a selected temperature and/or external magnetic field, distribution of hyperfine magnetic fields is readily obtained. The corresponding distribution of grain sizes is calculated by an inverse function $d(T, B_{\text{ext}}, B_{\text{hf}})$. From that function, we can calculate distribution of hyperfine magnetic fields for any other arbitrarily chosen temperature and/or magnetic field. Subsequently, hypothetical NFS time spectra can be simulated.

We demonstrate the above procedure for the NFS time spectrum that shows in Figure 8a high frequency quantum beats caused by the presence of crystalline grains at 577 °C which have evolved in an external magnetic field of 0.652 T. Using the distribution of hyperfine fields obtained from the fitting, we have simulated NFS time spectrum for the same temperature how it would look like in zero magnetic field. The obtained simulated and the fitted curves are plotted in Figure 8 by blue and red curves, respectively, and compared with the experimental data. Figure 8b shows a situation where the experimental data with the corresponding fitted curve are presented for the same temperature but in zero external magnetic field and overlaid with the simulated spectrum.

It is noteworthy that the blue curves in Figure 8 represent a hypothetical NFS time spectrum as it would look like if the experiment were to be performed in zero magnetic field. It was simulated from the parameters that represent the higher frequency quantum beats from the in-field (0.652 T) experiment. Extrapolating the shapes of the NFS time spectra to zero-field conditions, notable deviations between the fitted experimental spectrum and the simulated one are observed in Figure 8b. This finding, however excludes the hypothesis that external magnetic field only affects the shapes of NFS time spectra thus making the higher frequency quantum beats better visible due to stronger hyperfine magnetic fields of the crystalline phase induced by enhanced magnetization. In other words, the high frequency quantum beats in the simulated NFS spectrum result from magnetic effects upon the formation of nanocrystalline grains. The same conclusion is supported by Figure 8a where deviations between the fitted and the simulated NFS spectrum can be seen, too.

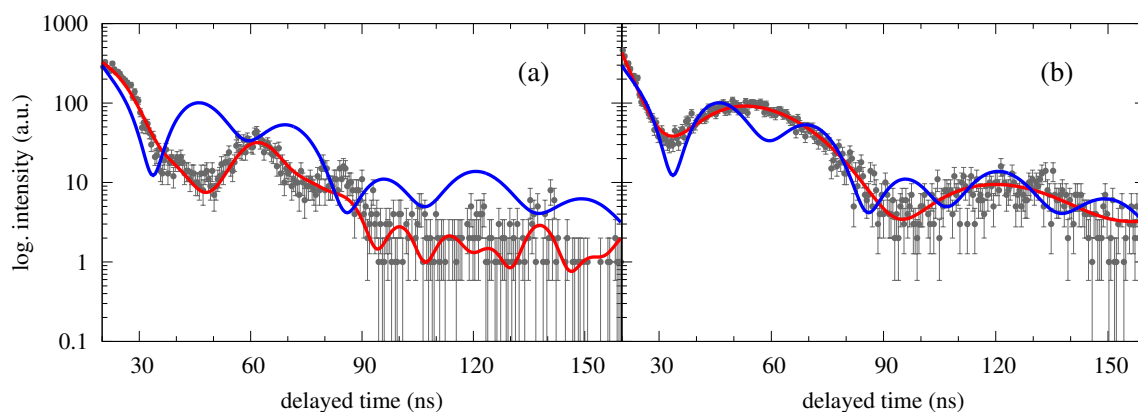


Figure 8. NFS time spectra of the $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ MG recorded at 577°C in an external magnetic field of 0.652 T (a) and in zero field (b). Red solid curves represent results from the fitting, blue curves are simulations for 0 T using the fitted data for 0.652 T (see text).

4. Conclusions

Formation of nanocrystalline grains during in-situ heat treatment was followed by the help of nuclear forward scattering of synchrotron radiation. This method offers on fly information in real-time both on the structural arrangement and associated hyperfine interactions in the studied system. Possibilities of this unique technique were demonstrated using two types of Fe-based metallic glasses featuring opposite magnetic behaviour. Namely, we have used amorphous alloys with the compositions of $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{20}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$ and $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ which exhibit strong magnetic interactions and weak magnetic order, respectively.

Formation of ferromagnetic crystalline grains in the amorphous matrix is accompanied by occurrence of high frequency quantum beats in the NFS time spectra. They reflect the onset of crystallization differently in both investigated systems. While in ferromagnetic $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{20}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$ metallic glass the existence of bcc-Fe(Co) nanograins is readily seen, modifications of the shapes of NFS time spectra of a weakly magnetic $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ metallic glass are almost unnoticeable. All NFS experiments were performed also in an external magnetic fields of 0.1 T and 0.652 T .

For the $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{20}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$ metallic glass, a transition from ferromagnetic to paramagnetic state was observed at temperature of $\sim 250^\circ\text{C}$ which was later followed by a structural transformation from amorphous to nanocrystalline arrangement. Evaluation of experimental NFS data revealed the influence of external magnetic field on the crystallization process. The applied magnetic field shifts the onset of crystallization towards lower temperatures. Simultaneously, it increases the fraction of crystalline grains embedded in the amorphous matrix.

In case of weak magnetic $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ metallic glass, presence of bcc-Fe nanograins during temperature annealing in zero field and in the weak external magnetic field of 0.1 T is not accompanied by obvious presence of corresponding quantum beats in the NFS time spectra. Therefore, identification of the onset of crystallization is not straightforward. This is mainly due to formation of tiny nanocrystalline grains whose magnetic moments significantly fluctuate especially at high enough temperatures. In the applied magnetic field of 0.652 T , we observed formation of nanocrystalline grains with sufficiently well-developed magnetic interactions.

To assess the influence of an external magnetic field upon the NFS experiments, we have performed simulations of the time spectra. The obtained results allow a conclusion that the accelerated crystallization, which was observed under the effect of external magnetic field in several metallic glasses investigated so far, is caused by magnetic energy from this field. The appearance of high frequency quantum beats in the shapes of NFS time spectra is not purely an artefact but a real demonstration of a presence of crystalline phase.

Author Contributions: Conceptualization, M.B.M. and V.P.; Methodology, D.S. and V.V.; Formal analysis, D.S.; Validation, V.P. and V.V.; Visualization, D.S.; Writing—Original Draft Preparation, V.P. and M.B.M.

Funding: This research was funded by grant VEGA 1/0182/16/ and the internal IGA grant of Palacký University (IGA_PrF_2018_002).

Acknowledgments: We are grateful to R. Rüffer for his assistance during experiments at nuclear resonant beamline at ESRF in Grenoble.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

Abbreviations

The following abbreviations are used in this manuscript:

MG	Metallic glass
NFS	Nuclear Forward Scattering
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility

References

1. Chang, Y.H.; Hsu, C.H.; Chu, H.L.; Chang, C.W.; Chan, W.S.; Lee, C.Y.; Yao, C.S.; He, Y.L. Effect of uneven surface on magnetic properties of Fe-based amorphous transformer. *World Acad. Sci. Eng. Technol.* **2011**, *56*, 1435–1439.
2. Herzer, G.; Hilzinger, H. Surface crystallization and magnetic properties in amorphous iron rich alloys. *J. Magn. Magn. Mater.* **1986**, *62*, 143–151. [[CrossRef](#)]
3. Wu, C. Development of amorphous ribbon manufacturing technology. *China Steel Tech. Rep.* **2014**, *27*, 28–42.
4. Hasegawa, R. Present status of amorphous soft magnetic alloys. *J. Magn. Magn. Mater.* **2000**, *215*, 240–245. [[CrossRef](#)]
5. Zhao, L.Z.; Yu, H.Y.; Li, W.; Liao, X.F.; Zhang, J.S.; Zhong, X.C.; Liu, Z.W.; Su, K.P.; Greneche, J.M. Magnetic characteristics of the ferromagnetic Fe-rich clusters in bulk amorphous Nd₆₀Fe₃₀Al₁₀ alloy. *J. Magn. Magn. Mater.* **2019**, *469*, 151–154. [[CrossRef](#)]
6. Parsons, R.; Zang, B.; Onodera, K.; Kishimoto, H.; Kato, A.; Suzuki, K. Soft magnetic properties of rapidly-annealed nanocrystalline Fe-Nb-B-(Cu) alloys. *J. Alloy. Compd.* **2017**, *723*, 408–417. [[CrossRef](#)]
7. Salazar, D.; Martín-Cid, A.; Madugundo, R.; Garitaonandia, J.S.; Barandiarán, J.M.; Hadjipanayis, G.C. Effect of Nb and Cu on the crystallization behavior of under-stoichiometric Nd-Fe-B alloys. *J. Phys. D Appl. Phys.* **2016**, *50*, 015305. [[CrossRef](#)]
8. Barandiarán, J.M.; Gutiérrez, J.; García-Arribas, A. Magneto-elasticity in amorphous ferromagnets: Basic principles and applications. *Phys. Status Solidi (A)* **2011**, *208*, 2258–2264. [[CrossRef](#)]
9. Gutiérrez, J.; Lasheras, A.; Martins, P.; Pereira, N.; Barandiarán, J.M.; Lanceros-Mendez, S. Metallic Glass/PVDF Magnetoelectric Laminates for Resonant Sensors and Actuators: A Review. *Sensors* **2017**, *17*, 1251. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
10. Zhang, Y.; Ramanujan, R. A study of the crystallization behavior of an amorphous Fe_{77.5}Si_{13.5}B₉ alloy. *Mater. Sci. Eng. A* **2006**, *416*, 161–168. [[CrossRef](#)]
11. Li, Z.; Dong, Y.; Li, F.; Chang, C.; Wang, X.M.; Li, R.W. Fe₇₈Si₉B₁₃ amorphous powder core with improved magnetic properties. *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.* **2017**, *28*, 1180–1185. [[CrossRef](#)]
12. Li, Z.; Dong, Y.; Pauly, S.; Chang, C.; Wei, R.; Li, F.; Wang, X.M. Enhanced soft magnetic properties of Fe-based amorphous powder cores by longitude magnetic field annealing. *J. Alloy. Compd.* **2017**, *706*, 1–6. [[CrossRef](#)]
13. Yardley, V.A.; Tsurekawa, S.; Fujii, H.; Matsuzaki, T. Thermodynamic Study of Magnetic Field-Enhanced Nanocrystallisation in Amorphous Fe-Si-B(-Nb-Cu). *Mater. Trans.* **2007**, *48*, 2826–2832. [[CrossRef](#)]
14. Miglierini, M.; Pavlovič, M.; Procházka, V.; Hatala, T.; Schumacher, G.; Rüffer, R. Evolution of structure and local magnetic fields during crystallization of HITPERM glassy alloys studied by in situ diffraction and nuclear forward scattering of synchrotron radiation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 28239–28249. [[CrossRef](#)]
15. Miglierini, M.; Procházka, V.; Rüffer, R.; Zbořil, R. In situ crystallization of metallic glasses during magnetic field annealing. *Acta Mater.* **2015**, *91*, 50–56. [[CrossRef](#)]

16. Procházka, V.; Vrba, V.; Smrčka, D.; Rüffer, R.; Matúš, P.; Mašláň, M.; Miglierini, M.B. Structural transformation of NANOPERM-type metallic glasses followed in situ by synchrotron radiation during thermal annealing in an external magnetic field. *J. Alloys Compd.* **2015**, *638*, 398–404. [[CrossRef](#)]
17. Preston, R.; Heberle, J.; Hanna, S. Mössbauer Effect in Metallic Iron. *Phys. Rev.* **1962**, *128*, 2207–2218. [[CrossRef](#)]
18. Miglierini, M.B.; Procházka, V. Nanocrystallization of Metallic Glasses Followed by in situ Nuclear Forward Scattering of Synchrotron Radiation. In *X-ray Characterization of Nanomaterials by Synchrotron Radiation*; InTech: London, UK, 2017; pp. 7–29.
19. Röhlberger, R. *Nuclear Condensed Matter Physics with Synchrotron Radiation*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2005; Volume 208, p. 318.
20. Rüffer, R. Nuclear resonance scattering. *Comptes Rendus Phys.* **2008**, *9*, 595–607. [[CrossRef](#)]
21. Sturhahn, W.; Gerdau, E. Evaluation of time-differential measurements of nuclear-resonance scattering of x rays. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 9285–9294. [[CrossRef](#)]
22. Sturhahn, W. CONUSS and PHOENIX: Evaluation of nuclear resonant scattering data. *Hyperfine Interact.* **2000**, *125*, 149–172. [[CrossRef](#)]
23. Vrba, V.; Procházka, V.; Smrčka, D.; Miglierini, M. Advanced approach to the analysis of a series of in-situ nuclear forward scattering experiments. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrom. Detect. Assoc. Equip.* **2017**, *847*, 111–116. [[CrossRef](#)]
24. Baron, A.Q.R.; Chumakov, A.I.; Grünsteudel, H.F.; Grünsteudel, H.; Niesen, L.; Rüffer, R. Transverse X-Ray Coherence in Nuclear Scattering of Synchrotron Radiation. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 4808–4811. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
25. Baron, A.Q.R. Transverse coherence in nuclear resonant scattering of synchrotron radiation. *Hyperfine Interact.* **1999**, *123*, 667–680. [[CrossRef](#)]
26. Paluga, M.; Švec, P.; Janičkovič, D.; Müller, D.; Mrafko, P.; Miglierini, M. Nanocrystallization in rapidly quenched Fe-Mo-Cu-B: Surface and volume effects. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2008**, *18*, 481–493.
27. Smrčka, D.; Procházka, V.; Vrba, V.; Miglierini, M. Nuclear forward scattering analysis of crystallization processes in weakly magnetic metallic glasses. *J. Alloys Compd.* under review.
28. Craig, P.; Perisho, R.; Segnan, R.; Steyert, W. Temperature and field dependence of hyperfine fields and magnetization in a dilute random substitutional ferromagnetic alloy: Fe_{2.65}Pd_{97.35}. *Phys. Rev.* **1965**, *138*, 1460–1471. [[CrossRef](#)]
29. Delavari, H.; Madaah Hosseini, H.; Simchi, A. A simple model for the size and shape dependent Curie temperature of freestanding Ni and Fe nanoparticles based on the average coordination number and atomic cohesive energy. *Chem. Phys.* **2011**, *383*, 1–5. [[CrossRef](#)]





Nuclear forward scattering analysis of crystallization processes in weakly magnetic metallic glasses

D. Smrčka^{a,*}, V. Procházka^a, V. Vrba^a, M. Miglierini^{b,c}

^a Department of Experimental Physics, Faculty of Science, Palacký University Olomouc, 17. listopadu 12, 771 46 Olomouc, Czech Republic

^b Slovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Electrical Engineering and Information Technology, Institute of Nuclear and Physical Engineering, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava, Slovakia

^c Department of Nuclear Reactors, Faculty of Nuclear Science and Physical Engineering, Czech Technical University in Prague, V Holešovičkách 2, 180 00 Prague, Czech Republic



ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 August 2018

Received in revised form

3 April 2019

Accepted 5 April 2019

Available online 17 April 2019

Keywords:

Amorphous alloys

Metallic glasses

Nuclear forward scattering

Nanocrystallization

Weak magnetic interactions

Structural transformation

ABSTRACT

Nuclear forward scattering (NFS) is a suitable experimental technique to study the crystallization processes within amorphous alloys. It enables simultaneous investigation of both the structural arrangement and the associated hyperfine interactions. The presence of nanocrystals buried in amorphous matrix is usually manifested via their ferromagnetic exchange interactions. In weakly magnetic metallic glasses the onset of the phase transformation from amorphous to nanocrystalline state is not accompanied by occurrence of well distinguished magnetic hyperfine interactions due to the presence of newly formed nanocrystals. Here, we present evaluation of NFS time spectra acquired *in-situ* during the crystallization of weakly magnetic metallic glass with a composition of Fe₇₅Mo₈Cu₁B₁₆. We determine the onset of crystallization from the change in spectral line-widths of the NFS time spectra calculated in energy domain. Additional discussion of the crystallization process based on the evolution of hyperfine magnetic fields is presented, too.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Fe-based metallic glasses and nanocrystalline alloys exhibit excellent soft magnetic properties. Nanograins in metallic glasses usually develop at elevated temperatures. They can deteriorate or enhance their physical properties. Therefore good understanding of the grain growth is crucial for enhancing properties and practical applications of metallic glasses [1].

Experimental techniques monitoring the crystallization process *in-situ* are limited. Frequently used differential scanning calorimetry (DSC) [2,3] allows determination of the onset of crystallization, however it does not offer any information on the structural and/or magnetic arrangement. In the last decade, the use of synchrotron radiation has opened new possibilities of *in-situ* measurements as High Energy X-Ray Diffraction (HEXRD) [4]. This allowed to investigate crystallization processes of various metallic glasses in more detail as for example Fe_{72.5}Cu₁Nb₂Mo₂Si_{15.5}B₇ [5], Ca₆₁Al₃₉ [6], Ni_{36.5}Pd_{36.5}P₂₇ [7], Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al₁₀ [8].

We utilized *in-situ* Nuclear Forward Scattering (NFS) of synchrotron radiation. It is a very promising tool for investigating different chemical and phase transformations. NFS can be effectively accomplished with synchrotron radiation featuring extremely high brilliance and tunable energy [9,10]. The choice of appropriate energy that matches with separation of nuclear levels in ⁵⁷Fe enables the involvement of NFS for many experimental studies in materials research [11]. In fact, this technique can be considered as analogue of Mössbauer spectrometry [12]. For example in the study of metallic glasses, it allows to follow their phase transformations in detail on a microscopical scale *in-situ* by providing isotopically and a site selective information of the local structural and magnetic arrangement in the material. Contrary to HEXRD, where the obtained information is limited to structural aspects, NFS is sensitive also to the involved hyperfine interactions. Moreover, because hyperfine interactions are sensitive to the local atomic ordering, it allows detailed characterization of nanocrystallites and also the amorphous residual matrix of the investigated system. NFS can also follow an evolution of hyperfine interactions with time and/or temperature. In this respect, NFS is superior to DSC because the latter cannot identify the type of newly formed (nano)crystals and/or their magnetic states.

* Corresponding author.

E-mail address: david.smrcka@upol.cz (D. Smrčka).

The high intensity of radiation available at synchrotron radiation storage rings of the third generation decreases the time needed to record experimental data with sufficient statistics below 1 min. Moreover, further decrease of the accumulation time is anticipated with the development of X-ray free electron lasers [13,14]. Therefore, further development focused on the data evaluation is needed.

So far, NFS has been used to analyse phase transitions at very high pressures on Fe₄O₅ [15], chiral magnet FeGe [16] and hematite [17]. There have been only few experiments concerning crystallization processes in metallic glasses carried out up till now, mainly by the present authors. It has been employed in study of Fe-based metallic glasses of composition Fe₉₀Zr₇B₃ [18] and Fe₈₁Mo₈Cu₁B₁₀ [19].

In the amorphous alloys studied in Refs. [18,19], the structural transformation is accompanied by a clearly identified magnetic transition from paramagnetic to ferromagnetic state. As the nanograins form an iron bcc structure, the ferromagnetic ordering is established. In addition, the size of the newly formed grains is high enough (~ 20–30 nm) to create well-developed magnetic dipole interactions. This allows a straightforward separation of the NFS signal from Fe atoms in the amorphous matrix from those that are located in newly formed nanograins. While the Fe atoms in the amorphous matrix exhibit electric quadrupole interactions, the newly formed nanocrystals are characterized by distinguished hyperfine magnetic fields causing typical high-frequency quantum beats in the NFS patterns. These qualitative changes in quantum beats allow us to follow the whole crystallization process in detail. However, in some amorphous alloys, depending on their chemical composition, small dimensions of newly formed nanograins prevent their identification in the NFS patterns due to the magnetic relaxation phenomena that are, moreover, temperature dependent. Consequently, the crystallization process is seemingly not accompanied by occurrence of magnetic ordering. Therefore, the high-frequency quantum beats do not occur in the NFS time spectra and separation of the signals originating from the amorphous or the crystalline phase becomes complicated.

Such behavior exhibits for example a metallic glass with the composition of Fe₇₅Mo₈Cu₁B₁₆ [20].¹ In this amorphous alloy, different behavior of hyperfine magnetic field was observed in comparison with the materials of a similar composition [22]. Such behavior was assigned to relaxation phenomena. This composition is characterized by a close-to-room Curie temperature of the amorphous precursor (T_C = 310 K), small size of bcc-Fe grains (< 10 nm) and their low amount (< 40%) even towards the end of the primary crystallization [23]. That is why a proper identification of the crystallization onset by *in-situ* NFS represents a challenging task. Here we focus on the evaluation of *in-situ* nuclear forward scattering patterns and demonstrate how this method can be used for investigation of the crystallization kinetics of metallic glasses where presence of magnetic hyperfine fields is not so obvious because they are rather weak. The obtained results can be generalized for all Fe-based metallic glasses with very tiny nanograins embedded in a residual amorphous matrix.

2. Experimental

2.1. Nuclear forward scattering of synchrotron radiation

This method is based on the recoilless resonant scattering of

synchrotron radiation on an ensemble of nuclei [9]. Short incident pulses of radiation with energy band covering all nuclear transitions are coherently scattered and the scattered radiation is detected with respect to a time delay after the excitation pulses. The scattered photons with energies that match the present nuclear level splitting interfere with each other and form quantum beats of the measured radiation intensity [24].

The NFS technique belongs to Mössbauer effect-based techniques. It provides similar information on the studied material namely from the point of view of its structural arrangement and the associated hyperfine interactions. The latter enables identification of magnetic states of the resonant atoms. Transmission Mössbauer spectroscopy (TMS) provides the information in energy domain while NFS in time domain. Another distinction between TMS and NFS concerns the time necessary for data acquisition. While TMS typically needs several hours to obtain a spectrum with appropriate statistics, NFS data can be collected within less than 1 min. Namely this feature is a huge advantage of NFS in the study of temperature-driven transformation processes in metallic glasses. Nevertheless, proper evaluation of the NFS experimental data is still a challenging task similar to the situation which was encountered in the studies of metallic glasses by TMS several years ago. Even though the evaluation of rather high number of *in-situ* NFS time spectra is still improving [25,26] there is a need to look for new approaches in the identification of presence of crystalline grains in weakly magnetic metallic glasses via the respective NFS patterns. Thus, the motivation of the present work rests with finding alternative solutions in the characterization of the transformation processes that would comprise not only the evolution of the structural arrangement but also of the accompanying hyperfine interactions.

NFS measurements have been carried out at the Nuclear Resonance side-station ID22 N of the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble. The samples were placed inside a vacuum furnace and heated up to 700 °C with a heating rate of 10 °C/min.

The photon beam energy was set to 14.413 keV which is appropriate for ⁵⁷Fe. The bandwidth of the beam was sufficient to excite all the ⁵⁷Fe nuclear transitions.

During the annealing, each NFS time spectrum was accumulated during 1 min. All the experimental data obtained from the NFS measurements were evaluated using the CONUSS software package [27,28] combined with a tool for sequential analysis Hubert [25,26].

2.2. Studied material

Amorphous alloy of the composition of Fe₇₅Mo₈Cu₁B₁₆ was prepared using a planar-flow casting on a rotating quenching wheel. The prepared ribbons were about 1–2 mm wide and ~ 20 μm thick. In order to obtain better signal to noise ratio in NFS experiments the alloy was enriched by the isotope ⁵⁷Fe to about 50%.

3. Results

The time spectra obtained from the experiment are presented in Fig. 1 in the form of a contour plot. The x-axis represents the time delay between the resonantly scattered radiation and the excitation pulse. The y-axis shows on the left side the time starting from the beginning of the thermal treatment and the measured temperatures on the right. The intensity of the scattered photons is coded in color in logarithmic scale.

Starting from the beginning of the heating (zero on y-axis) we can observe transition from a ferromagnetic to a paramagnetic state which takes place very rapidly at the beginning of the heating

¹ Although in Ref. [20] the investigated alloy is referred to as Fe₇₆Mo₈Cu₁B₁₅ it is actually the same alloy as here because its exact composition of Fe₇₅Mo₈Cu₁B₁₆ was determined only recently [21]. The observed deviations in the chemical composition stem from rather high content of ⁵⁷Fe.

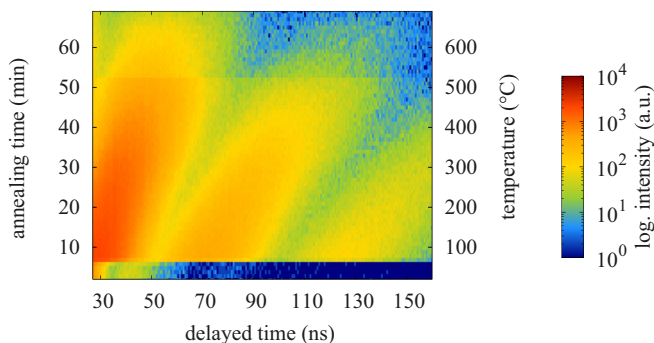


Fig. 1. Time spectra of the $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ metallic glass heated under dynamic conditions with temperature ramp rate of $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. X-axis represents a time delay between the resonantly scattered radiation and the excitation pulse. Left and right y-axes describe time and temperature of the heating, respectively. Scattered radiation intensities are color coded in logarithmic scale. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

(after 5 min). The examples of spectra measured in ferromagnetic and paramagnetic states are shown in Fig. 2. With further increase of temperature the time spectra exhibit no significant changes in their character. The only observable effect is a shift of the minimum and the maximum of the intensity which is caused by a decrease of the Lamb-Mössbauer factor in combination with changes in hyperfine parameters due to the increasing temperature.

Our investigation was focused on the temperature region where primary crystallization occurs. XRD analysis using synchrotron radiation has been carried out and the obtained results are shown elsewhere [20]. It was demonstrated there that for $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ the primary crystallization starts when temperature reaches $450\text{ }^\circ\text{C}$. However, in case of the NFS measurements there are no significant changes in the shape of the time spectra at this temperature, as shown also in the contour plot in Fig. 1. The NFS time spectra of both amorphous and crystalline phases exhibit very similar shapes as demonstrated in Fig. 3. Here, the time spectra taken below ($T = 430\text{ }^\circ\text{C}$), in the vicinity of ($T = 450\text{ }^\circ\text{C}$), and above ($T = 470\text{ }^\circ\text{C}$) the primary crystallization temperature are plotted. Because it is not possible to unveil the onset of crystallization from changes in the character of the NFS time spectra as is the case for magnetically ordered metallic glasses

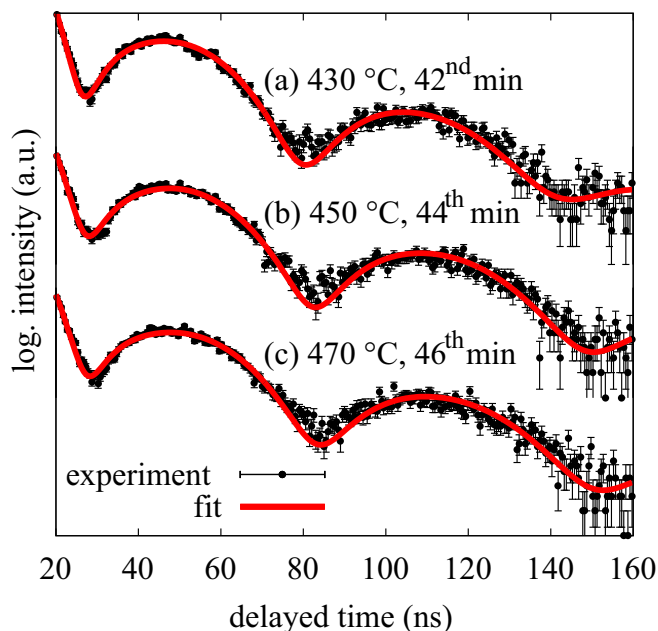


Fig. 3. Time spectra of $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ below (a), near (b) and above (c) its primary crystallization. The solid lines represent fits of the experimental data.

[18,19], a novel approach in their evaluation has to be looked for.

In transmission Mössbauer spectra the amorphous phase in paramagnetic state usually exhibits broadened doublet which results from distribution of quadrupole splitting or isomer shift or both. The situation in evaluation of NFS time spectra is much more complicated than the one in the case of TMS where one deals with a static situation and the observed hyperfine interactions are readily demonstrated in the shapes of the energy domain spectra.

We have tested number of different evaluation models. The most satisfactory results were obtained from a two-component fitting model consisting of one paramagnetic (PM) contribution and one component with weak magnetic interactions (WM). The former was modeled by a distribution of quadrupole splitting while for the WM component a combination of electric quadrupole and magnetic dipole interactions was adopted. The latter featured low magnetic fields (up to 3 T) with broad distribution. The widths (FWHM) of the distributions were related to the values of the magnetic field or quadrupole splitting as $\text{FWHM} = V \cdot R$, where V is the value of the corresponding hyperfine parameter and R is relative width of the distribution. The fitted parameters comprised relative amount of the individual spectral components, quadrupole splitting of PM (Q_S^{PM}), hyperfine magnetic field (B_{hf}) and quadrupole interaction (Q_S^{WM}) for the second component (WM) and the Debye temperature. The latter is used in the CONUSS software for obtaining the Lamb-Mössbauer factor and, subsequently, the effective thickness [29]. These parameters are later employed in the evaluation of time spectra.

In our calculations we have considered the same f -factor (Lamb-Mössbauer factor) for all components although Saegusa et al. [30] have reported, from the analysis of the total areas, that the f -factor of the crystalline grains increases with development of the crystallization process. Because we investigate relative changes in the fitted components with respect to the kinetics of the crystallization rather than the absolute amount of each phase (crystalline or amorphous) possible changes of f -factors during the crystallization process are incorporated in the relative contribution of each component. The relative widths (R) of the distributions for both components were kept constant throughout the whole fitting

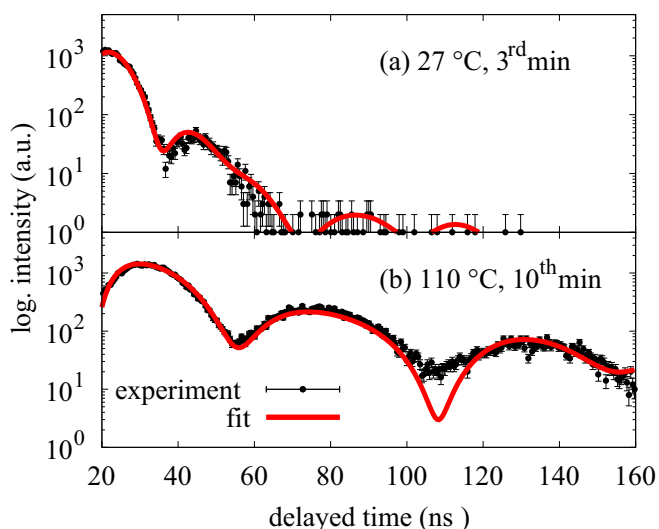


Fig. 2. NFS time spectra of $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ obtained at temperatures $27\text{ }^\circ\text{C}$ (a) and $110\text{ }^\circ\text{C}$ (b). The solid lines represent fits of the experimental data.

process. For PM it was $R = 0.97$ of QS^{PM} and for WM it was $R = 4.06$ of B_{hf} .

All experimental NFS time spectra were fitted using the above mentioned fitting model. In the following, we provide the obtained parameters only for the temperature range from 200 °C to 600 °C where the most significant changes occur. Evolution of the relative amounts of PM and WM phases with increasing temperature is plotted in Fig. 4. Notable increase of the magnetic component after 450 °C relates to the development of nanograins.

Fig. 5 shows quadrupole splitting of both components (left y-axis) together with hyperfine magnetic field of the weakly magnetic component (right y-axis). The quadrupole interactions of in the WM phase exhibit increase up to about 350 °C, then they are almost stable and consequently moderately decrease beyond 450 °C. On the other hand, the magnetic field continuously decreases towards the same temperature of about 350 °C. This behavior is expected and it is in line with temperature evolution of both hyperfine interactions in the WM amorphous phase. The observed increase in hyperfine magnetic field above 450 °C is associated with rising influence of ferromagnetic exchange interactions among the newly formed bcc-Fe nanocrystals. It should be noted that the electric quadrupole and magnetic dipole interactions within the WM phase are of comparable strength and that is why they can be distinguished in the fitting only with

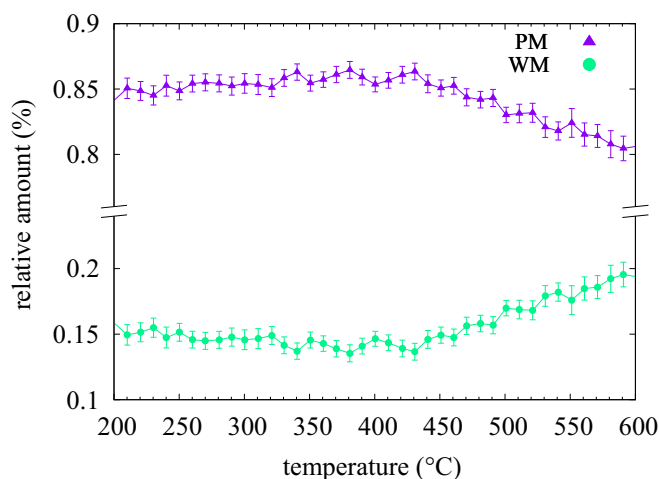


Fig. 4. Relative amount of amorphous weak magnetic and paramagnetic components as a function of temperature.

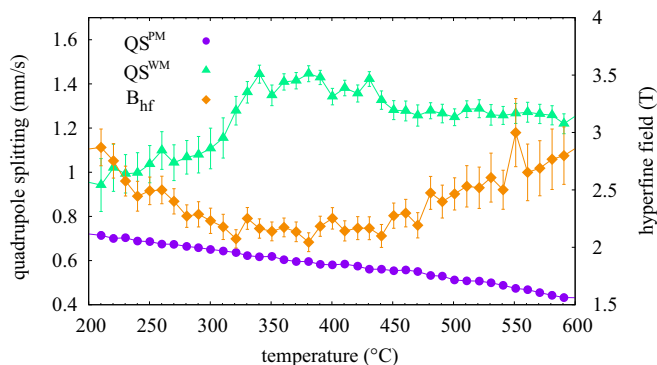


Fig. 5. Evolution of quadrupole splitting of both PM and WM components (circles and triangles, left y-axis) together with hyperfine magnetic field (diamonds, right y-axis) of weak magnetic component. Errors of individual points for quadrupole splitting of QS^{PM} do not exceed the size of symbols.

difficulties. Thus, both fitting components complement each other. Nevertheless, the obtained dependencies of the fitting parameters show smooth tendencies without any significant disturbances. This demonstrates the validity of the used fitting model. The quadrupole splitting in the PM phase exhibits monotonous decrease.

Both fitting components have very similar line shapes in the time domain. Moreover, low magnetic field, namely below 5 T, together with broad distribution of quadrupole splitting have similar influence on the resulting time spectrum. Thus, the obtained hyperfine parameters are strongly correlated. Therefore, we have analyzed line-widths of the corresponding spectra in energy domain, which reflect the influence of the above-mentioned effects and overcame the problem of possible correlation of parameters. In other words, while in time domain changes in the shapes of the time spectra are distributed over the whole time scale, in energy domain deviations in the character of spectra are concentrated in a relatively narrow energy range and therefore making their observation more obvious.

In the present case, possible deviations in the shapes of the NFS patterns with temperature (see Fig. 1) are distributed over the entire time scale and, thus, difficult to uncover. On the other hand, in energy domain deviations in the character of spectra should be concentrated in a relatively narrow energy range and therefore easier to see. However, in a NFS experiment only intensity of the scattered radiation is detected and no information on the phase is available [31]. That is why a direct Fourier transformation of the time spectra to energy domain is not possible. To overcome this difficulty, we have used special features of the CONUSS software. First, the measured NFS time spectra were evaluated. Hyperfine parameters obtained from the fits were then used for simulations of the corresponding spectra in energy domain. It is noteworthy that this procedure does not require the use of Fourier transformation. Still, the simulated spectra are available in energy domain in the units of natural line-width Γ_0 . Examples of the obtained spectra are given in Fig. 6. For each energy spectrum the width at one quarter of the maximal intensity was determined. Its evolution with the increase of temperature is presented in Fig. 7.

From Fig. 7 one can see that the line-width of energy spectra continuously decreases with increasing temperature down to about 450 °C. This phenomenon can be ascribed to a structural relaxation which takes place in the amorphous matrix during heating in the pre-crystallization period, i.e. below the temperature of the primary crystallization step [32]. Similar effect was observed using conventional Mössbauer spectrometry at room temperature [33]. Absorption spectra of $Fe_{76}Mo_8Cu_1B_{15}$ amorphous alloy exhibited notable narrowing. It was also caused by structural relaxation that had consequently affected magnetic characteristics including Curie temperature. It is noteworthy that the structural relaxation effects reported so far were unveiled *ex-situ*. First, the investigated samples were heat treated for certain time (typically 1 h) and the Mössbauer effect measurements were performed afterwards at room temperature. Here, a possibility to follow this phenomenon *in-situ* during rather rapid change of the temperature is presented. In this respect, the current experiments resemble those of differential scanning calorimetry. However, contrary to them NFS provides information also about the evolution of hyperfine parameters, thus offering more complete description of the investigated system.

With further increase of temperature beyond 450 °C, the line-width in Fig. 7 remains constant. This is an indication that the structural rearrangement (relaxation) of the originally amorphous system is finished and that the primary crystallization step has started. It is noteworthy, that the descending curve in Fig. 7 exhibits two regions (from 200 °C to ~ 300 °C and from ~ 350

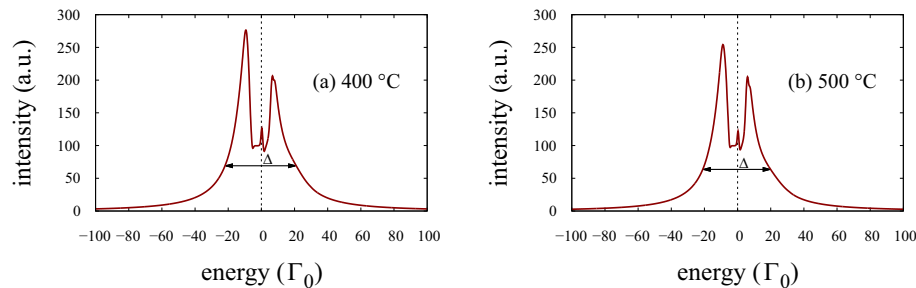


Fig. 6. Simulated nuclear forward scattering spectra in energy domain. Spectrum below (a) and above (b) the onset of crystallization.

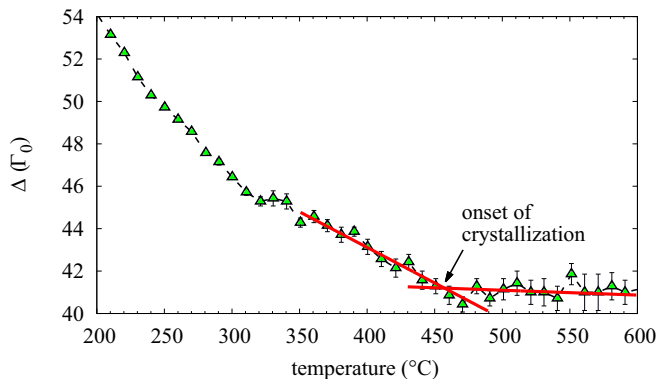


Fig. 7. Line-width determined from NFS spectra calculated in energy domain as a function of temperature (dotted line is a guide for an eye, solid lines are linear fits to the data in the two regions between 350 °C and 600 °C). Errors of individual points below 320 °C do not exceed the size of symbols.

°C to ~ 460 °C) with almost linear slopes. Between them, a short zone of stable line-width values is observed. As illustrated by a systematic DSC study on the same metallic glass (cf. Fig. 4 in Ref. [32]), the minimum of structural relaxation component is located at ~ 330 °C which coincides with the position of this plateau. Here, also the pre-crystallization stage begins [32]. Thus, in looking for the onset of crystallization we should concentrate at temperatures from this point upwards.

In order to determine the temperature of the onset of crystallization, one has to look for a temperature point where the descending curve and the stable one intersect each other. Taking into consideration temperature evolution of the hyperfine parameters in Fig. 5 including average values of QS and B_{hf} , the relative line-width values were fitted in the temperature ranges from 350 °C up to 490 °C and from 430 °C up to 600 °C by two linear functions. The resulting lines are plotted in Fig. 7 as solid lines. They intersect at 450 °C which corresponds to the crystallization temperature.

Using this approach, we could observe the structural relaxation and determine the onset of the primary crystallization, too. The obtained crystallization temperature of 450 °C agrees with the value measured using diffraction of synchrotron radiation and also DSC [20]. It should be mentioned, however, that the analysis of the calculated line-widths does not provide information on the crystallization kinetics. That can be obtained only from proper analysis of the magnetic component [18].

4. Conclusions

The crystallization process of $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ metallic glass was studied using *in-situ* nuclear forward scattering approach. It was

demonstrated that this alloy exhibits structural transformation and the crystallization temperature was determined by NFS experiments even when the magnetism of newly formed nanograins is suppressed by relaxation processes or small grain sizes. Contrary to other studies [19,20], in $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ we were not able to follow the growth of newly formed grains. However, the onset of the primary crystallization process was determined from the change in the slope of temperature dependencies of the line-width derived from the corresponding energy spectra. The agreement of the obtained temperature with the previously acquired value [20] confirms the feasibility of this newly developed methodological approach.

Acknowledgements

Authors would like to thank the internal IGA grant of Palacký University (IGA_PrF_2018_002) and the grant VEGA 1/0182/16. The experiments of nuclear forward scattering were performed on beamline ID22 N at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, France. We are grateful to R. Ruffer at the ESRF for providing assistance in using the beamline ID22 N. The authors would also like to thank Helena Sedláčková (Palacký University Olomouc, Czech Republic) for her help with language editing of this paper.

References

- [1] G. Herzer, Modern soft magnets: Amorphous and nanocrystalline materials, *Acta Mater.* 61 (3) (2013) 718–734, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.10.040>.
- [2] S.H. Al-Heniti, Kinetic study of non-isothermal crystallization in $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ metallic glass, *J. Alloys Compd.* 484 (1) (2009) 177–184, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.05.076>.
- [3] S. Lesz, P. Kwapulinski, M. Nabialek, P. Zackiewicz, L. Hawelek, Thermal stability, crystallization and magnetic properties of Fe-Co-based metallic glasses, *J. Therm. Anal. Calorim.* 125 (3) (2016) 1143–1149, <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5430-x>.
- [4] Y. Ren, High-energy synchrotron X-ray diffraction and its application to *in situ* structural phase-transition studies in complex sample environments, *JOM* 64 (1) (2012) 140–149, <https://doi.org/10.1007/s11837-011-0218-8>.
- [5] J. Bednarcik, S. Michalik, V. Kolesar, U. Rütt, H. Franz, *In situ* XRD studies of nanocrystallization of Fe-based metallic glass: a comparative study by reciprocal and direct space methods, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 8470–8479, <https://doi.org/10.1039/C3CP44445G>.
- [6] Š. Michalik, J. Durišin, D. Balga, K. Saksl, M. Durišin, M. Drakopoulos, *In situ* HEXRD study of a $\text{Ca}_{61}\text{Al}_{39}$ metallic glass, *J. Alloys Compd.* 687 (2016) 188–196, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.094>.
- [7] I. Kaban, K. Khalouk, F. Gasser, J.-G. Gasser, J. Bednarcik, O. Shuleshova, I. Okulov, T. Gemming, N. Mattern, J. Eckert, *In situ* studies of temperature-dependent behaviour and crystallisation of $\text{Ni}_{36.5}\text{Pd}_{36.5}\text{P}_{27}$ metallic glass, *J. Alloys Compd.* 615 (2014) S208–S212, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.259>.
- [8] X. Tong, G. Wang, Z.H. Stachurski, J. Bednarcik, N. Mattern, Q.J. Zhai, J. Eckert, Structural evolution and strength change of a metallic glass at different temperatures, *Sci. Rep.* 6 (2016), <https://doi.org/10.1038/srep30876>.
- [9] E. Gerda, R. Ruffer, R. Hollatz, J.P. Hannon, Quantum beats from nuclei excited by synchrotron radiation, *Phys. Rev. Lett.* 57 (9) (1986) 1141–1144, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.57.1141>.

- [10] G. Mülhaupt, R. Rüffer, Properties of synchrotron radiation, *Hyperfine Interact.* 123 (1) (1999) 13–30, <https://doi.org/10.1023/A:1017055403261>.
- [11] R. Rüffer, Nuclear resonance scattering, *Compt. Rendus Phys.* 9 (5–6) (2008) 595–607, <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2007.06.003>.
- [12] M. Seto, Condensed matter physics using nuclear resonant scattering, *J. Phys. Soc. Jpn.* 82 (2) (2013), 021016, <https://doi.org/10.7566/JPSJ.82.021016>.
- [13] G. Grübel, G.B. Stephenson, C. Gutt, H. Sinn, T. Tschentscher, XPCS at the european x-ray free electron laser facility, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. Atoms* 262 (2) (2007) 357–367, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.05.015>.
- [14] I.A. Vartanyants, I.K. Robinson, I. McNulty, C. David, P. Wochner, T. Tschentscher, Coherent x-ray scattering and lensless imaging at the european XFEL facility, *J. Synchrotron Radiat.* 14 (6) (2007) 453–470, <https://doi.org/10.1107/S0909049507037600>.
- [15] K. Kothapalli, E. Kim, T. Kolodziej, P.F. Weck, E.E. Alp, Y. Xiao, P. Chow, C. Kenney-Benson, Y. Meng, S. Tkachev, A. Kozłowski, B. Lavina, Y. Zhao, Nuclear forward scattering and first-principles studies of the iron oxide phase Fe₄O₅, *Phys. Rev. B* 90 (2014), 024430, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.024430>.
- [16] A. Barla, H. Wilhelm, M.K. Forthaus, C. Strohm, R. Rüffer, M. Schmidt, K. Koepf, U.K. Röbler, M.M. Abd-Elmeguid, Pressure-induced inhomogeneous chiral-spin ground state in FeGe, *Phys. Rev. Lett.* 114 (2015), 016803, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.016803>.
- [17] A.G. Gavriliuk, V.V. Struzhkin, A.A. Mironovich, I.S. Lyubutin, I.A. Troyan, P. Chow, Y. Xiao, Spin crossover and the magnetic P-T phase diagram of hematite at high hydrostatic pressures and cryogenic temperatures, *JETP Lett.* 107 (4) (2018) 247–253, <https://doi.org/10.1134/S0021364018040057>.
- [18] M. Miglierini, V. Procházka, S. Stankov, P. Svec, M. Zajac, J. Kohout, A. Lancok, D. Janickovic, P. Svec, Crystallization kinetics of nanocrystalline alloys revealed by *in situ* nuclear forward scattering of synchrotron radiation, *Phys. Rev. B* 86 (2012), 020202, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.020202>.
- [19] V. Procházka, V. Vrba, D. Smrčka, R. Rüffer, P. Matúš, M. Mašláň, M.B. Miglierini, Structural transformation of NANOPERM-type metallic glasses followed *in situ* by synchrotron radiation during thermal annealing in external magnetic field, *J. Alloys Compd.* 638 (2015) 398–404, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.058>.
- [20] M. Miglierini, M. Pavlović, V. Procházka, T. Hatala, G. Schumacher, R. Rüffer, Evolution of structure and local magnetic fields during crystallization of HITPERM glassy alloys studied by *in situ* diffraction and nuclear forward scattering of synchrotron radiation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (42) (2015) 28239–28249, <https://doi.org/10.1039/c5cp00245a>.
- [21] M. Hasiak, M. Miglierini, J. Kaleta, M. Bujdoš, Magnetocaloric properties of Fe₇₅Mo₈Cu₁B₁₆ and Fe₈₁Mo₈Cu₁B₁₀ metallic glasses, *Acta Phys. Pol., A* 127 (2) (2015) 608–610, <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.127.608>.
- [22] M. Miglierini, J. Degmová, T. Kaňuch, J.-M. Grenèche, Temperature dependence of magnetic microstructure in Fe₇₆Mo₈Cu₁B₁₅ nanocrystalline alloy, *Phys. Status Solidi. A Appl. Mater. Sci.* 201 (15) (2004) 3280–3284, <https://doi.org/10.1002/pssa.200405438>.
- [23] M. Paluga, P. Švec, D. Janicković, D. Muller, P. Mraňko, M. Miglierini, Nanocrystallization in rapidly quenched Fe-Mo-Cu-B: Surface and volume effects, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 18 (5) (2008) 481–493.
- [24] Y. Shvydko, Nuclear resonance forward scattering of X rays: time and space picture, *Phys. Rev. B* 59 (14) (1999) 9132–9143, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.9132>.
- [25] V. Vrba, V. Procházka, D. Smrčka, M. Miglierini, Hubert: software for efficient analysis of *in-situ* nuclear forward scattering experiments, in: J. Tuček, M. Miglierini (Eds.), *Mössbauer Spectroscopy in Materials Science - 2016*, Vol. 1781 of AIP Conference Proceedings, 2016, pp. 020013–1 – 020013–9, 12th Colloquium on Mössbauer Spectroscopy in Materials Science (MSMS), Liptovský Jan, Slovakia, May 23–27, 2016, <https://doi.org/10.1063/1.4966009>.
- [26] V. Vrba, V. Procházka, D. Smrčka, M. Miglierini, Advanced approach to the analysis of a series of *in-situ* nuclear forward scattering experiments, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrom. Detect. Assoc. Equip.* 847 (2017) 111–116, <https://doi.org/10.1016/j.nima.2016.11.050>.
- [27] W. Sturhahn, E. Gerdau, Evaluation of time-differential measurements of nuclear-resonance scattering of X rays, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 9285–9294, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.9285>.
- [28] W. Sturhahn, CONUSS and PHOENIX: Evaluation of nuclear resonant scattering data, *Hyperfine Interact.* 125 (1) (2000) 149–172, <https://doi.org/10.1023/A:1012681503686>.
- [29] N.N. Greenwood, T.C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall Ltd, London, Great Britain, 1971, p. p.11, eq. 1.12.
- [30] N. Saegusa, A.H. Morrish, Atomic rearrangements and crystalline transformations in amorphous Fe₈₁B_{13.5}Si_{3.5}C₂, *Phys. Rev. B* 26 (1) (1982) 305–314, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.26.305>.
- [31] W. Sturhahn, Phase problem in synchrotron Mössbauer spectroscopy, *Phys. Rev. B* 63 (2001), 094105, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.094105>.
- [32] E. Illeková, P. Švec, M. Miglierini, Thermokinetic analysis of the multistep crystallization of a NANOPERM-type ribbon, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (32–40) (2007), <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.05.082>, 3342 – 3347, 12th International Conference on Liquid and Amorphous Metals (LAM12), Metz, France, Jul 11–16, 2004.
- [33] M. Hasiak, M. Miglierini, Effect of low temperature annealing upon magnetic properties of FeMoCuB metallic glass, *IEEE Trans. Magn.* 51 (1) (2015) 1–4, <https://doi.org/10.1109/TMAG.2014.2356796>.

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
KATEDRA EXPERIMENTÁLNÍ FYZIKY



Autoreferát dizertační práce

Vliv magnetického pole na nanokrytalizaci kovových skel

Vypracoval: **Mgr. David Smrčka**
Studijní obor: Aplikovaná fyzika
Forma studia: Prezenční
Vedoucí práce: doc. RNDr. Roman Kubínek, CSc.
Konzultant: doc. Mgr. Vít Procházka, Ph.D.
Rok odevzdání: 2019

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou dizertační práci vypracoval samostatně pod vedením doc. RNDr. Romana Kubínka, CSc. a doc. Mgr. Víta Procházky, Ph.D. a že jsem použil zdrojů, které cituji a uvádím v seznamu použitých pramenů.

.....
podpis autora

- Student: Mgr. David Smrčka
Katedra experimentální fyziky
Univerzita Palackého v Olomouci, Česká republika
- Školitel: doc. RNDr. Roman Kubínek, CSc.
Katedra experimentální fyziky
Univerzita Palackého v Olomouci, Česká republika
- Oponenti: doc. Mgr. Jaroslav Kohout, Dr.
Matematicko-fyzikální fakulta
Univerzita Karlova v Praze, Česká republika
- Ing. Oldřich Schneeweiss, DrSc.
Ústav fyziky materiálů
Akademie věd České republiky, Brno, Česká republika

Datum a místo obhajoby dizertační práce:

.....
.....

Dizertační práce je dostupná na Studijním oddělení Přírodovědecké fakulty Palackého Univerzity v Olomouci (adresa: 17. listopadu 1192/12, 771 46 Olomouc)

Abstrakt

Kovová skla a nanokrystalické slitiny na bázi železa vykazují mnohem lepší magnetické vlastnosti než krystalické verze magneticky měkkých materiálů. To je činí ideálními pro aplikace v elektrických transformátorech a magnetických stíněních. Z kovového skla se stává nanokrystalická slitina, pokud dojde k jeho kontrolovanému žíhání v teplotách blízkých nástupu krystalizace. Vliv externích faktorů během tohoto procesu může přispět k dalšímu zesílení požadovaných vlastností. V této práci je studován vliv externího magnetického pole na nanokrystalizaci kovových skel na bázi železa. V první části je vyhodnocení experimentů žíhání kovových skel $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ a $(\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26})_{77}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$ v externích magnetických polích 0,1 T a 0,652 T a v nulovém poli. Ke studiu nanokrystalizace byla použita *in-situ* analytická technika jaderného dopředného rozptylu (NFS) synchrotronového záření. Při vyhodnocování byla vytvořena metodika pro určení nástupu krystalizace pro přechod z paramagnetické amorfní fáze na paramagnetickou krystalickou fázi. Druhá část této práce se věnuje simulaci interferogramů NFS v externím magnetickém poli. Je zde demonstrováno, jaký vliv má externí magnetické pole na pozorované hyperjemné magnetické pole studované v rámci NFS techniky. Poslední část se zabývá popisem simulace nanokrystalizace vytvořené použitím celulárních automatů.

Abstract

Metallic glasses and iron-based nanocrystalline alloys exhibit much better properties as soft magnetic materials than their crystalline counterparts. This makes them ideal for applications in electrical transformers and magnetic shielding. Metallic glass becomes a nanocrystalline alloy when it is annealed at temperatures close to the onset of crystallization. The influence of external factors during this process can help to further enhance the desired properties. In this work the influence of external magnetic field on nanocrystallization of metallic glasses based on iron is studied. In the first part there is an evaluation of experiments from annealing of $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ and $(\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26})_{77}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$ metallic glasses in external magnetic fields 0,1 T and 0,652 T and in zero field. To study nanocrystallization the *in-situ* analytical technique of nuclear forward scattering (NFS) of synchrotron radiation was used. During the evaluation a methodological approach was developed to determine the onset of crystallization for the transition from a paramagnetic amorphous phase to a paramagnetic crystalline phase. The second part of this work deals with the simulation of NFS interferograms in an external magnetic field. It demonstrates the influence of the external magnetic field on the observed hyperfine magnetic field studied in the NFS technique. The last part describes simulations of nanocrystallization created using cellular automata.

Obsah

Úvod	6
1 Nanokrystalizace studovaná NFS technikou	7
1.1 $(\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26})_{77}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$ - feromagnetické kovové sklo . . .	8
1.2 $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ - slabě magnetické kovové sklo	12
2 Vliv magnetického pole na NFS interferogramy	19
2.1 Vytvoření funkcí pro simulování NFS interferogramů	20
2.2 Aplikace na výsledky z reálných měření	26
3 Simulování krystalizace celulárními automaty	28
3.1 Modul <i>nukleace</i>	29
3.2 Modul <i>růstu</i>	30
3.3 Modul <i>difuze</i>	31
3.4 Výsledky simulací	32
3.5 Diskuze výsledků simulací	40
4 Závěr	45
Seznam publikací autora	50

Úvod

Objev kovových skel se datuje do první poloviny minulého století. Od té doby bylo realizováno mnoho studií k prozkoumání vnitřních procesů uvnitř těchto velmi zajímavých materiálů. Zájem o tyto materiály pramení z toho, že u nich bylo pozorováno zesílení/zlepšení charakteristických vlastností oproti jejich makroskopickým verzím. Nejznámější je zesílení mechanických vlastností u kovových skel na bázi hliníku a zesílení magnetických vlastností u kovových skel na bázi železa. V této práci bude věnována pozornost pouze kovovým sklům na bázi železa.

Dosažení řízeného zesílení těchto vlastností bylo, a je, cílem mnoha vědeckých prací. Bylo pozorováno, že žíháním kovových skel za nízkých teplot pod teplotou krystalizace bylo dosaženo zlepšení magnetických vlastností. Takové materiály dostaly označení nanokrystalické slitiny podle velikosti zrn, která se během tohoto procesu vytvářela. Bylo pozorováno, že během žíhání pásků kovových skel při nízkých teplotách umožňuje formování zrn o nano-rozměrech, které více stabilizují magnetické vlastnosti vzorku. Pokud během procesu nanokrystalizace bylo kovové sklo vystaveno externímu magnetickému poli, jeho magnetické vlastnosti se ještě více zlepšily.

Mnoho experimentů potvrdilo tento vliv, ale ve většině případů bylo použito *ex-situ* měřících technik. Výběr *in-situ* experimentálních metod pro studium krystalizace byl omezen na diferenční skenovací kalorimetrii (DSC) nebo diferenční termickou analýzu (DTA). Bohužel ani jedna technika není schopna podat informaci o magnetickém uspořádání materiálu. Až s rozvojem/vývojem synchrotronů třetí generace vznikly nástroje pro další *in-situ* techniky jako je RTG difrakce synchrotronového svazku a jaderný dopředný rozptyl.

Cílem této práce bylo studovat vliv magnetického pole na nanokrystalizaci kovových skel. K tomu byla použita *in-situ* měřící metoda jaderného dopředného rozptylu (*angl.* nuclear forward scattering, dále jen NFS) synchrotronového záření.

V této práci byly zpracovány experimenty ze žíhání dvou kovových skel s velmi blízkým složením $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ a $(\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26})_{77}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$, která byla obě žíhána v externím magnetickém poli o velikosti 0,1 T, 0,652 T, a také v nulovém poli. Analýza výsledků byla doplněna simulacemi vlivu externího magnetického pole na interferogramy NFS.

Druhá část této práce se věnuje vývoji programu pro simulování nanokrystalizace kovových skel. Výsledky z něj získané by měly dopomoci při objasňování výsledků z experimentálních měření.

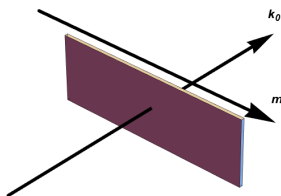
1. Nanokrystalizace studovaná NFS technikou

V rámci této práce byl zkoumán krystalizační proces u kovových skel $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ a $(\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26})_{77}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$. Hlavní motivací bylo blíže studovat vliv externího magnetického pole na samotný proces nanokrystalizace. Tyto vzorky byly již dříve studovány pomocí jiných analytických technik [1], kde je jejich složení uváděno jako $(\text{Fe}_{0,75}\text{Co}_{0,25})_{76}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{15}$ a $\text{Fe}_{76}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{15}$. Jejich složení bylo později upřesněno [2] a v této práci je již uváděno upřesněné složení.

Studované vzorky byly vytvořeny formou nástřiku taveniny na rotující válec. Výsledkem byl dlouhý pásek o tloušťce $\sim 20\ \mu\text{m}$ a šířce 1-2 mm. Pro snížení doby měření NFS experimentů byly oba vzorky obohaceny o ^{57}Fe až do 50 % svého objemu.

NFS experimenty byly provedeny na stanici ID22N synchrotronu ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) v Grenoblu. Svazek fotonů použitý k excitaci jader atomů ^{57}Fe měl energii 14,413 keV (rezonanční energie jader ^{57}Fe) o šířce energií 3 meV.

Obě kovová skla byla žhánána do teploty $700\ ^\circ\text{C}$ s teplotním nárůstem $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$. Vyhodnocení bylo provedeno pouze do teploty $600\ ^\circ\text{C}$, protože ve vyšších teplotách dochází k druhotné krystalizaci [3]. Vakuová pec byla umístěna mezi dva póly elektromagnetu. Generované externí magnetické pole mělo směr kolmý na osu polarizace viz obrázek 1.1.



Obrázek 1.1: Schéma geometrie pásku kovového skla vůči svazku synchrotronového záření (k_0) a externímu magnetickému poli (m).

Pro analýzu naměřených NFS spekter byl použit fitovací program CONUSS [4, 5] verze 1.5. Ten umožňuje fitovat experimenty z NFS a také z Mössbauerovské spektroskopie. Na základě počátečních hodnot hyperjemných parametrů zvolených pro daný model je CONUSS schopen najít nejoptimálnější hodnoty na základě fitování experimentálních hodnot. Mezi fito-

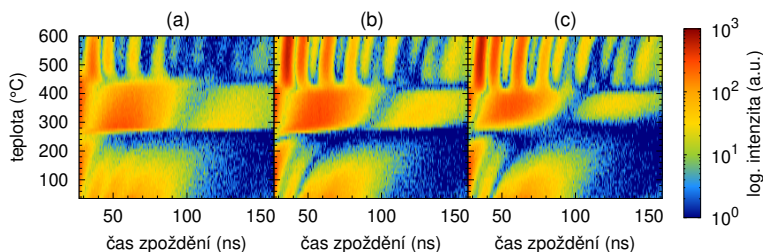
vané parametry patří ty, které popisují hyperjemné interakce (isomerní posuv, kvadrupólové štěpení a hyperjemné pole), dále velikost a směr externího magnetického pole a textura. Fituje také parametr, který je interně nazvaný Debyeova teplota. Ten je společně s hodnotou teploty vzorku použit k výpočtu Lambova-Mössbauerova faktoru, který je dále použit k výpočtu efektivní tloušťky. Tyto výpočty se provádějí až uvnitř samotného programu.

Jelikož byly analyzovány teplotní průběhy obsahující minimálně 100 interferogramů každý, byl použit nástroj Hubert [6] vyvinutý speciálně pro analyzování sekvence samostatných NFS měření, která ale dohromady popisují vývoj v čase jednoho vzorku. Jde o softwarový nástroj, který umožňuje automaticky zanalyzovat celou sekvenci NFS interferogramů pomocí softwaru CONUSS. Použitý algoritmus předpokládá, že změny mezi jednotlivými NFS interferogramy jsou malé, tudíž pro interferogram, který v sekvenci následuje, použije výsledek fitu předchozího interferogramu. Problematika sekvenčního zpracování je blíže popsána v [7].

1.1 $(\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26})_{77}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$ - feromagnetické kovové sklo

V této části jsou popsány výsledky analýzy nanokrystalizace kovového skla o složení $(\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26})_{77}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$ pomocí *in-situ* měřící techniky NFS. Tato slitina byla žíhána do teploty 700 °C bez přítomnosti externího magnetického pole (tento průběh byl již zpracován a opublikován v [1]), a také za přítomnosti nenulového externího magnetického pole: 0,1 T a 0,652 T.

Vývoj naměřených NFS interferogramů s teplotou pro kovové sklo $(\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26})_{77}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$, pro nulové a nenulové externí magnetické pole (0,1 T, 0,652 T), jsou pro přehlednost na obrázku 1.2 zobrazeny ve formě konturo-

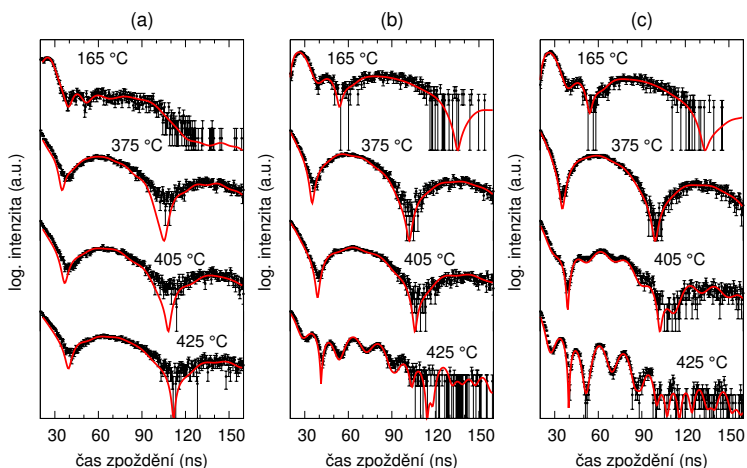


Obrázek 1.2: Vývoj všech naměřených NFS interferogramů s teplotou kovového skla $(\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26})_{77}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$ pro externí magnetické pole 0 T (a), 0,1 T (b) a 0,652 T (c).

vých grafů. X-ová osa představuje dobu zpoždění mezi excitačním pulzem

a rezonančně rozptýlenými fotony, na y-ové ose je vynesena teplota žhání. Intenzita každého interferogramu v logaritmické škále je vyjádřena pomocí barevné stupnice.

S rostoucí teplotou žhání dochází v tomto kovovém sklu ke dvěma fázovým přechodům. Ty jsou pozorovatelné i pro obě hodnoty externího pole. Za pokojové teploty je studovaný amorfni prekurzor feromagnetický. V tomto stavu se nachází až do Curieho teploty (250 °C), kde přechází do paramagnetického stavu. Jedná se o fázový přechod z amorfni feromagnetické struktury na amorfni paramagnetickou strukturu. Výrazná změna v charakteru kvantových záznejů naměřených NFS spekter je také demonstrována na obrázku 1.3. Slabé dipólové magnetické interakce vymizí (viz obrázek 1.3, teplota 165 °C)



Obrázek 1.3: NFS interferogramy ($\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26})_{77}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$ pro vybrané teploty. Hodnoty externího magnetického pole byly 0 T (a), 0,1 T (b) a 0,652 T (c). Experimentální data (černé body) jsou proložena křivkou fitu (červená spojitá křivka).

a dále jsou již pozorovatelné pouze kvadrupólové interakce. Ty vykazují jednoduché vzory záznejů, které jsou například viditelné při teplotě 375 °C.

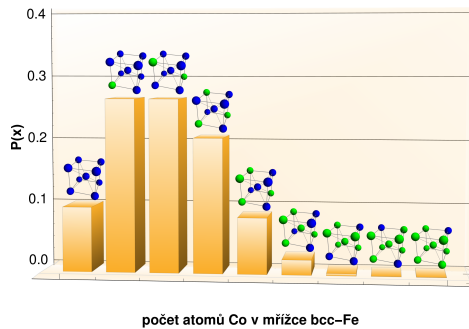
Druhá kvalitativní změna NFS interferogramů je pozorovatelná v oblasti teplot mezi 395 °C a 425 °C. V této oblasti dochází ke krystalizaci dosud amorfni struktury. Kvantové zázneje kvadrupólových interakcí jsou postupně doplňovány zázneji o vyšších frekvencích, které odpovídají oblastem s vyšším hyperjemným magnetickým polem. Tyto zázneje jsou přisuzovány krystalické fázi. V případě této slitiny dochází k formování krystalických zrn bcc-Fe, která mohou také obsahovat Co atomy uvnitř své matrice.

Při analýze byla testována řada modelů pro vyhodnocení NFS spekter. Nejvhodnější model se skládal z pěti komponent. První komponenta měla

magnetické pole nulové a vykazovala pouze distribuci kvadrupólové interakce a byla přiřazena amorfni matrici. Další čtyři komponenty vykazovaly magnetické štěpení a odpovídají atomům Fe v krystalických zrnech s různým počtem atomů Co v nejbližším okolí. Jednotlivé krystalické komponenty představovaly rozptýl na jádrech Fe mající různý počet atomů Co v nejbližším okolí ve struktuře bcc-Fe. Relativní zastoupení jednotlivých komponent bylo určeno z binomického rozložení Co a Fe v bcc struktuře. Jestliže je maximální množství n atomů v bcc struktuře, tak podle rovnice

$$P(X = k) = \binom{n}{k} p^k (1 - p)^{n-k}, \quad (1.1)$$

kde k je počet Co atomů v matrici, bylo možné dopočítat pravděpodobnost s jakou bude v okolí Fe k -atomů Co. Výsledné hodnoty jsou na obrázku 1.4. Nejpravděpodobnější jsou ty případy, kdy se v okolí Fe vyskytuje jeden,

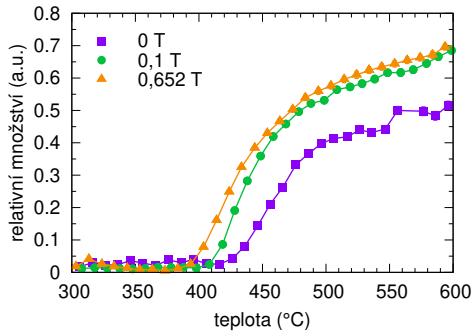


Obrázek 1.4: Vypočtené pravděpodobnosti možných počtů Co atomů (zelená) vyskytujících se v matrici bcc-Fe (modrá) vypočtené z binomického rozdělení.

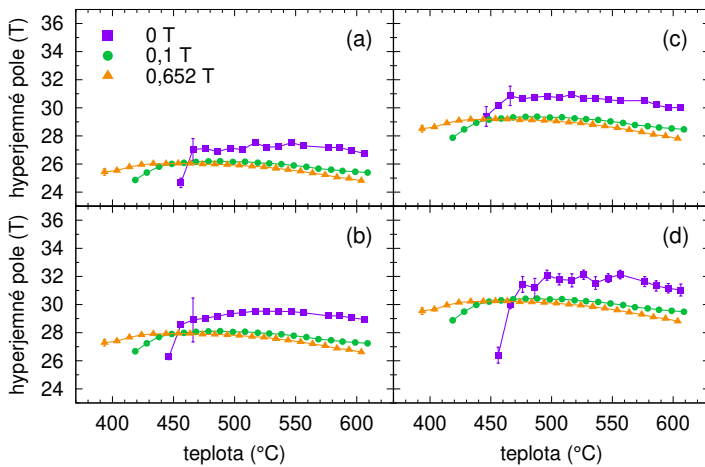
dva, tři atomy Co, a nebo žádný. Fitované parametry, při vyhodnocení NFS spekter, pro amorfni komponentu byly relativní množství a kvadrupólové štěpení. U všech krystalických komponent bylo fitováno relativní množství a hyperjemné magnetické pole. Dále byla fitována Debyeova teplota (viz popis softwaru CONUSS na začátku této kapitoly).

Vývoj relativního množství krystalické fáze s teplotou je na obrázku 1.5. Je zde zřetelné snížení teploty nástupu krystalizace s rostoucí hodnotou externího pole. Toto pozorování je v souladu s dalšími experimenty [8, 9], kde byl tento vliv také zaznamenán. Je zde také patrné, že nástup krystalizace je závislý na síle externího magnetického pole, které bylo orientováno ve směru délky vzorku.

Hyperjemná magnetická pole v závislosti na teplotě, získaná z fitu krystalických komponent jsou vykreslena na obrázku 1.6. Nenulové hodnoty hy-



Obrázek 1.5: Množství součtu jednotlivých krystalických komponent pro všechna externí magnetická pole v závislosti na teplotě.

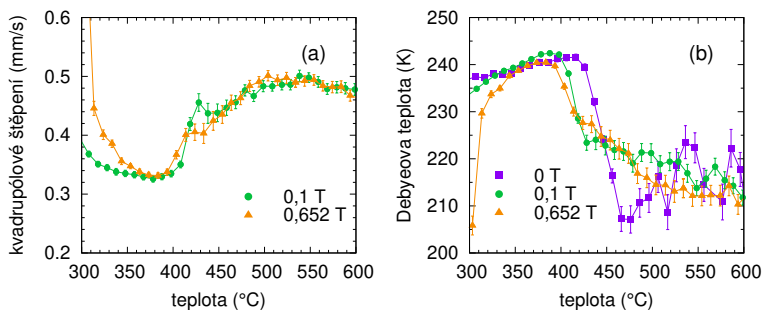


Obrázek 1.6: Hyperjernná pole jednotlivých krystalických komponent pro případ 0 (a), 1 (b), 2 (c) a 3 (d) Co atomů v matici bcc-Fe v závislosti na teplotě žhání.

perjemného magnetického pole jsou patrné až po nástupu krystalizace. S rostoucí teplotou žhání, která také ovlivňuje růst relativního množství krystalické fáze (viz obrázek 1.5), hyperjemná pole vykazují zřetelné hodnoty. Jak roste teplota, křivky hyperjemných polí kopírují průběh Brillouinovy funkce popisující magnetizaci.

Vývoj velikosti kvadrupólového štěpení pro amorfni komponentu (pouze vzorky v nenulovém externím magnetickém poli) je na obrázku 1.7a. Je patrné, že i hodnota kvadrupólového štěpení amorfni komponenty, v případě aplikace obou externích magnetických polí, reaguje na přítomnost nanozrn, která se začala formovat přibližně při 400 °C.

Vývoj parametru Debyeovy teploty s teplotou je na obrázku 1.7b. Je zde vidět výrazný pokles pro každou z křivek, ke kterému dochází při teplotách přisuzovaných nástupům krystalizace. Tato změna v charakteristice vývoje je přisuzována strukturním změnám, které se také projeví ve změně energií fononové mřížky.



Obrázek 1.7: Fitované kvadrupólové štěpení amorfni komponenty pro vzorky v nenulovém externím magnetickém poli (a) a Debyeovy teploty (b) v závislosti na teplotě.

Z analýzy experimentálně pořízených NFS spekter vyplývá, že v případě kovového skla ($\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26}$) $_{77}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$ dochází vlivem externího magnetického pole ke snížení teploty nástupu krystalizace.

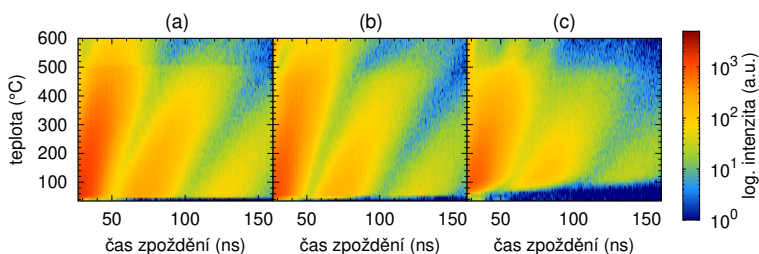
1.2 $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ - slabě magnetické kovové sklo

Tato podkapitola popisuje analýzu krystalizačního procesu u kovového skla $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ při žhání do 700 °C. Toto kovové sklo bylo podobně jako kovové sklo ($\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26}$) $_{77}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$ vystaveno nenulovému externímu magnetickému poli během procesu žhání. Velikosti použitého pole byly opět 0 T, 0,1 T a 0,652 T.

Oproti slitině ($\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26}$) $_{77}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$, která měla zřetelně viditelné

magnetické i strukturní transformace ve všech třech hodnotách externího magnetického pole, u kovového skla $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ je situace úplně jiná. Toto kovové sklo má Curieho teplotu blízkou pokojové teplotě ($\sim 400^\circ\text{C}$ [2]), a zrna bcc-Fe, která se během krystalizace formují, dosahují velmi malých rozměrů ($< 10\text{ nm}$). Jejich zastoupení ve slitině, i ke konci prvotní krystalizace, je poměrně nízké (méně jak 40 %) [10].

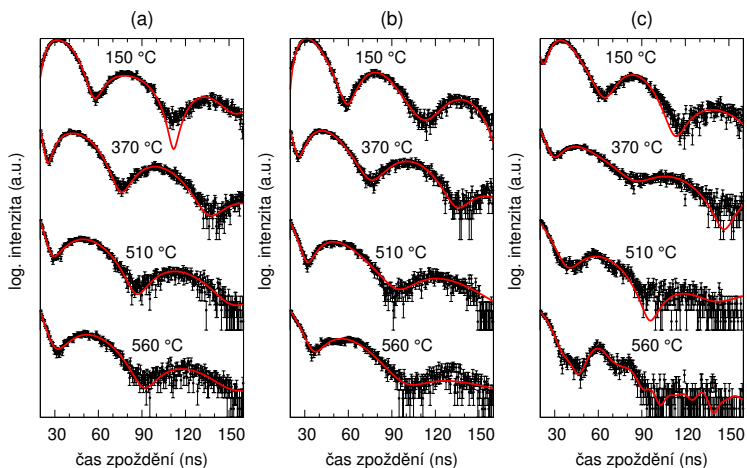
Konturové grafy zobrazující vývoj interferogramů s teplotou pro rozdílné hodnoty externího magnetického pole (0 T, 0,1 T a 0,652 T) jsou na obrázku 1.8. U této slitiny je Curieho teplota blízká pokojové teplotě, což je



Obrázek 1.8: Vývoj všech naměřených NFS interferogramů s teplotou kovového skla $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ pro externí magnetické pole 0 T (a), 0,1 T (b) a 0,652 T (c).

dobře patrné z tvaru interferogramů, které téměř okamžitě po začátku žíhání přecházejí do paramagnetického stavu. Vlivem malého počtu zrn, která zároveň dosahují velmi malých rozměrů ($\sim 7\text{ nm}$), není nástup krystalizace pro vzorek bez externího pole (obrázek 1.8a) vůbec pozorován. Z difrakce synchrotronového záření byl stanoven nástup krystalizace pro teplotu 450°C [1]. Jak je ale vidět z obrázku 1.8a, nedošlo v této teplotě k zásadní změně interferogramů. Důvodem jsou nízká hyperjerná pole. Taková hyperjerná pole jsou těžko detekovatelná pro techniku NFS. Ani v případě slabšího externího magnetického pole (obrázek 1.8b) není možné pozorovat nástup krystalizace. Pouze v poli o velikosti 0,652 T je vidět změna ve tvaru pozorovaných kvantových záznějů (obrázek 1.8c).

Ukázky experimentálních dat z měření NFS, spolu s křivkami fitu, pro vybrané teploty jsou na obrázku 1.9. Pro fitování naměřených NFS interferogramů byl vybrán model, který se skládal ze dvou komponent, které obě představovaly amorfní matrici. Lišily se pouze tím, že jedna z nich byla velmi slabě magnetická, s hyperjerným polem okolo 3 T. V případě silnějšího externího pole 0,652 T byla přidána ještě třetí komponenta, která zastupovala příspěvek z krystalické fáze. Fitované parametry zahrnovaly relativní množství pro všechny tři komponenty, kvadrupólové štěpení pro obě amorfní komponenty, s tím, že u slabě magnetické komponenty byla fitována hodnota jejího hyperjerného pole. Hyperjerné pole bylo fitováno také v případě krystalické

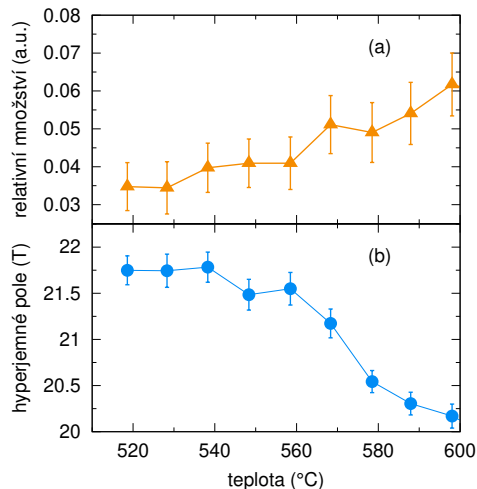


Obrázek 1.9: NFS interferogramy $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ pro vybrané teploty. Hodnoty externího magnetického pole byly 0 T (a), 0,1 T (b) a 0,652 T (c). Experimentální data (černé body) jsou proložena křivkou fitu (červená spojitá křivka).

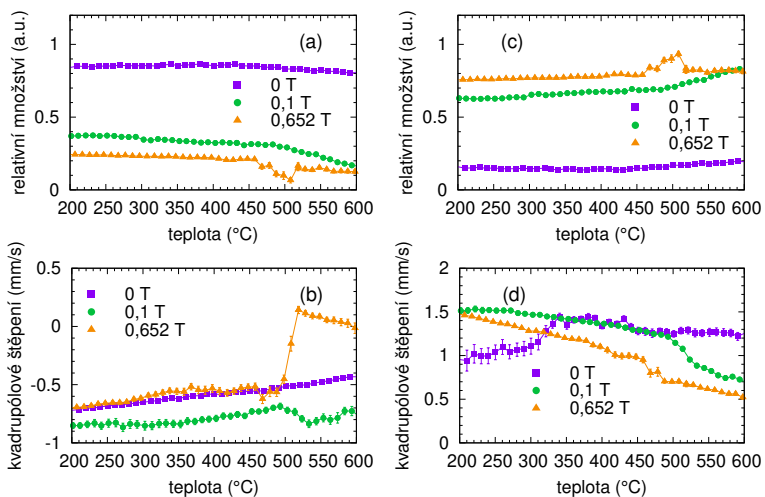
komponenty. Jako poslední parametr byla Debyeova teplota.

Z obrázku 1.8 je zřejmé, že až na případ žhání v poli 0,652 T vykazují NFS křivky takřka identickou charakteristiku až do konečné teploty žhání. Pouze u vzorku žháném v magnetickém poli 0,652 T (obrázek 1.8c) je patrná změna zánějů a bylo možné pozorovat přítomnost krystalické fáze ve slitině. Vývoj relativního množství krystalické komponenty a jejího hyperjerného pole pro případ žhání v externím poli 0,652 T je na obrázku 1.10. Na obrázku 1.11a,c jsou průběhy relativního množství obou fitovaných amorfních komponent pro všechna externí pole. Zde je zajímavé, že v případech nenulového externího pole bylo pozorováno větší množství amorfní komponenty se slabým externím polem. Pro případ bez pole je poměr opačný. To by mohlo znamenat, že externí magnetické pole má vliv i na množství amorfní fáze. Dále je na obrázku 1.11b,d vývoj kvadrupólových štěpění obou amorfních komponent pro všechna externí pole. Na obrázku 1.12a je příslušné hyperjerné pole pro slabě magnetickou amorfní komponentu. Nakonec je na obrázku 1.12b závislost fitované komponenty Debyeovy teploty na teplotě vzorku.

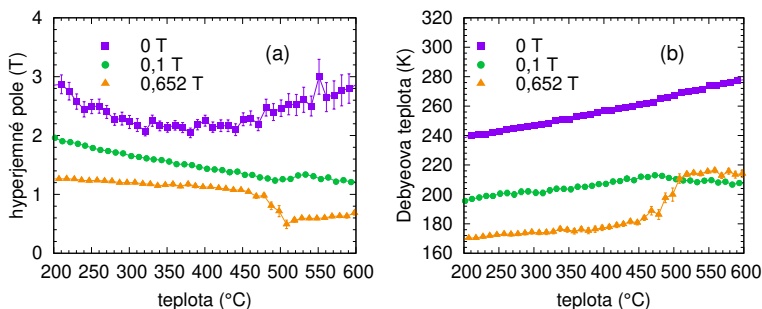
Analýza naměřených NFS spekter ukázala, že u kovového skla $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ má aplikace externího magnetického pole vliv hlavně na zviditelnění již existujících krystalických nanozrn. Pro vzorek žháný v nulovém externím poli nebylo možné pozorovat příspěvek od krystalické fáze formou změny frekvence/tvaru kvantových zánějů. Z toho důvodu byla vyvinuta metodika pro určení přítomnosti krystalické fáze ze šířky energetických spekter NFS



Obrázek 1.10: Změna množství krystalické komponenty (a) a jejího hyperjenného pole (b) v závislosti na teplotě.



Obrázek 1.11: Relativní množství a kvadrupólové štěpení v závislosti na teplotě pro amorfní paramagnetickou komponentu (a,b) a pro amorfní slabě magnetickou komponentu (c,d).



Obrázek 1.12: Vývoj fitovaného hyperjermného pole amorfnní slabě magnetické komponenty (a) a Debyeovy teploty (b) s teplotou.

simulovaných z NFS interferogramů.

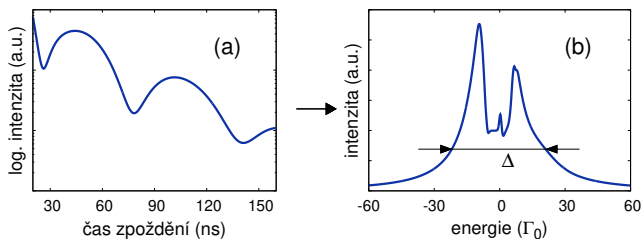
Stanovení nástupu krystalizace pro nulové externí magnetické pole

Z analýzy krystalizačního procesu kovového skla $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$, pro případ, kdy bylo žháno v nulovém magnetickém poli, nebylo možné z NFS interferogramů určit přítomnost krystalické fáze. Ačkoliv měření difrakce synchrotronového záření ukazují, že při teplotě 450°C dochází k formování krystalických zrn [1], tato nově vzniklá zrna, vlivem své malé velikosti, zůstávají paramagnetická. Jedná se tedy o strukturní přechod z amorfnního paramagnetického stavu do krystalického paramagnetického. Tudíž pro techniku, která studuje materiál na základě magnetické struktury, a kde krystalická fáze je zastoupena složkou s velkým hyperjermným polem ($\gg 10\text{ T}$), se tento přechod neprojeví viditelnou změnou ve tvaru kvantových záznějů.

Pro nalezení teploty krystalizace byl vypracován nový metodologický postup, který umožnil stanovit oblast nástupu krystalizace [11].

Změny ve struktuře/lokálním uspořádání materiálu se mohou projevit změnou šířky energetického spektra. Strukturní změny spojené s krystalizací mohou způsobovat změny v Lambově-Mössbauerově faktoru, kvadrupolovém štěpení a magnetické interakci. Pokud je hyperjermné magnetické pole nízké (do 5 T), pak se změna ve všech těchto parametrech projeví obdobným způsobem, a sice změnou v šířce spektrální čáry. Proto při fitování mohou tyto parametry vykazovat vysoký stupeň korelace. V NFS interferogramu (časová doména) se navíc tyto rozdíly projeví v celém měřeném intervalu. V energetickém spektru NFS (energetická doména) by rozdíl spekter byl lokalizovaný spíše v úzké spektrální oblasti. Proto je výhodnější takové rozdíly analyzovat v energetické doméně. Protože přímý převod časového interfe-

rogramu na energetické spektrum není možný, byly interferogramy nejprve naitovány a následně byla na základě získaných parametrů vypočítána spektra v energetické doméně. K tomu byl využit software CONUSS [4, 5]. Je nutné zdůraznit, že tyto simulace se prováděly pouze s křivkou fitu, a ne se samotnými experimentálními daty. Pro ukázkou je na obrázku 1.13 původní

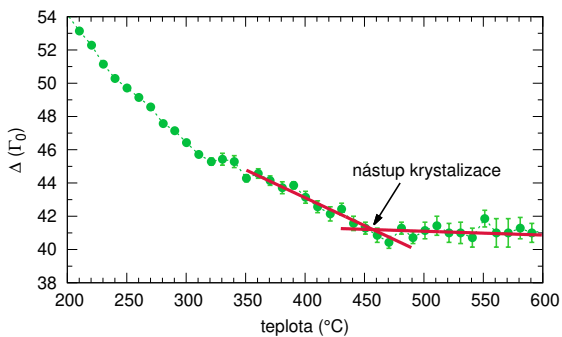


Obrázek 1.13: Simulace NFS v energetické doméně. Původní NFS interferogram (a) a z něj simulované energetické spektrum (b).

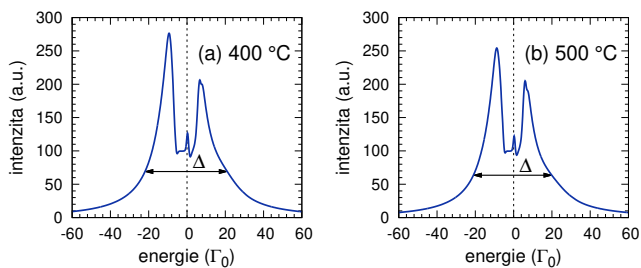
fit NFS interferogramu pro teplotu 400 °C (a) a k němu korespondující simulace energetického spektra NFS (b). Energie je v jednotkách vlastní šířky Mössbauerovské čáry Γ_0 , jejíž hodnota je 4,66 neV [12]. Po převodu na mm/s to činí 0,097 mm/s. Z tohoto energetického spektra se následně určila šířka v 1/4 maximální intenzity (byl jí přiřazen symbol Δ). V tomto místě je zaručeno, že spojnice mezi okraji spektra bude procházet celou plochou spektra, jak je ilustrováno na obrázku 1.13b.

Interferogramy NFS pro naměřená data v časové doméně byly vyhodnoceny, a následně použitím softwaru CONUSS byla nasimulována energetická spektra NFS pro všechny experimentální hodnoty slitiny $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ v nulovém externím magnetickém poli. Tato energetická spektra byla dále vyhodnocena pomocí softwaru *Mathematica* [13], kde se pro každé spektrum určila jeho šířka v 1/4 jeho maximální intenzity. Výsledný průběh je vyneseno na obrázku 1.14, kde na x-ové ose je teplota žhánání a na y-ové ose je šířka jednotlivých spekter v jednotkách Γ_0 .

Se zvyšující se teplotou je vidět zřetelný pokles šířky energetického spektra. To je způsobeno strukturální relaxací amorfního materiálu s rostoucí teplotou [3]. V oblasti 320 °C je pozorovatelná změna směrnice poklesu šířky spekter. Pokles pokračuje až do 450 °C. Zde je proces relaxace materiálu ukončen a s dalším nárůstem teploty zůstává průběh šířky spekter vzorků konstantní. Při této teplotě dochází k formování nanozrn bcc-Fe. Na obrázku 1.15 je ukázkou energetických spekter před a po zlomu. Průběh křivky na obrázku 1.14 byl v intervalech 350–490 °C a 420–600 °C proložen lineárními funkcemi. Jejich průsečík je pak teplota nástupu krystalizace.



Obrázek 1.14: Vývoj šířky čáry energetického spektra NFS v 1/4 maximální intenzity s teplotou.



Obrázek 1.15: Ukázka energetických spekter NFS před (a) a po (b) nástupu krystalizace.

2. Vliv magnetického pole na NFS interferogramy

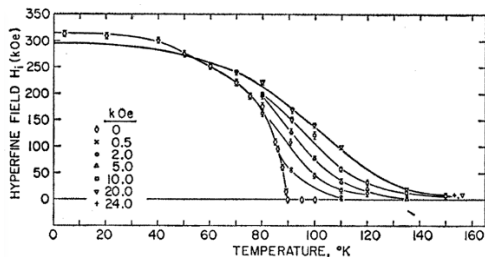
V *in-situ* studiích nanokrystalizace ve slabém externím magnetickém poli (< 1 T) byl pozorován přímý vliv externího magnetického pole na samotný proces nanokrystalizace [8, 9]. Ten se projevil tak, že u vzorků žíhaných v externím magnetickém poli došlo k formování krystalických zrn za nižších teplot. Tento jev byl experimentálně ověřen i pro zde studované kovové sklo o složení $(\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26})_{77}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$. Druhé, zde studované, kovové sklo $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ naopak vykazuje odlišné chování ve slabém externím magnetickém poli, než bylo doposud u podobných materiálů pozorováno. Výsledky analýzy krystalizačního procesu u tohoto vzorku ukazují, že zde došlo vlivem externího magnetického pole k odlišení krystalických zrn od amorfni matrice díky zvýšenému hyperjemnému magnetickému poli.

Externí magnetické pole aplikované na kovová skla může při teplotách blízkých Curieho teplotě výrazně ovlivnit velikost magnetizace ve vzorku a tedy i velikost hyperjemného magnetického pole. V této kapitole je popsána simulace tohoto vlivu.

Při vyhodnocování experimentů NFS byla jádra s hyperjemným polem nad 15 T interpretována jako jádra nacházející se v krystalických zrnech [8, 9]. Na obrázku 1.10b je vidět, že krystalická fáze pozorovaná pro případ 0,652 T u kovového skla $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ má hyperjemné pole v rozsahu 20 - 22 T. NFS interferogramy poskytují informaci o velikosti efektivního magnetického pole na jádrech Fe. To je složeno ze dvou příspěvků, hyperjemného pole a externího magnetického pole. Externí pole orientuje magnetické momenty atomů do směru pole. Nicméně hyperjemné pole, které je úměrné magnetizaci je orientované antiparalelně s magnetickými momenty atomů. Pro odhad efektivního pole je nutné uvážit magnetickou susceptibilitu vzorku a také demagnetizační faktor. Všechny tyto vlivy se promítnou do velikosti výsledného efektivního magnetického pole. V této aproximaci se pracovalo s tím, že největší vliv má hyperjemné pole a externí magnetické pole. Demagnetizační faktor byl zanedbán.

Slabá externí magnetická pole o velikostech menších než 1 T mohou nekolidanásobně zvýšit hodnotu hyperjemného pole právě v teplotách blízkých Curieho teplotě [14]. Cílem popisovaného výzkumu sice bylo měřit vlastnosti slitiny téměř čistého paladia s malou příměsí železa, jejich výsledky lze ale extrapolovat pro libovolný vzorek obsahující bcc-Fe. Zásadním přínosem pro potřeby této práce je měření hyperjemného pole studovaných jader Fe v závislosti na teplotě a také na externím magnetickém poli od 0,05 T až po 2 T.

Jejich výsledky jsou reprodukovány na obrázku 2.1. Na x-ové ose jsou teploty v kelvinech a na y-ové ose jsou hodnoty naměřených hyperjemných polí.



Obrázek 2.1: Hyperjemné pole (hyperfine field) slitiny Pd-Fe s teplotou (temperature) pro různé hodnoty externího magnetického pole v závislosti na teplotě. Převzato z [14].

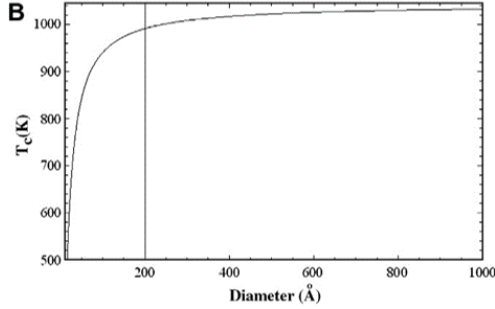
Z obrázku 2.1 je na první pohled patrné, že externí magnetické pole má nejsilnější vliv na hyperjemné pole v okolí Curieho teploty. Z těchto experimentálních výsledků je možné vyvodit, že v okolí Curieho teploty lze slabým externím magnetickým polem dosáhnout indukce několikanásobně silnějších hyperjemných polí.

Makroskopická zrna bcc-Fe s velikostí větší než 1 μm mají Curieho teplotu přibližně 770 °C. Během nanokrystalizace kovových skel se ale velikosti zrn pohybují v desítkách nanometrů. V průběhu žíhání současně dochází k růstu nanozrn, tudíž je jejich velikost proměnlivá s časem/rostoucí teplotou. Nanočástice bcc-Fe do určité velikosti (< 20 nm) mají Curieho teplotu závislou právě na své velikosti. Od 20 nm výše Curieho teplota konverguje k hodnotě pro makroskopické bcc-Fe [15]. Toto lze aplikovat i pro případ vzniku nanozrn během krystalizace. Výsledky z [15] pro bcc-Fe jsou reprodukovány na obrázku 2.2. Na x-ové ose je průměr nanočástic a na y-ové ose jsou hodnoty Curieho teploty.

Výsledků [14, 15] bylo využito při tvorbě nástroje, který simuluje NFS interferogramy pro různé hodnoty externího pole a distribuce velikostí zrn.

2.1 Vytvoření funkcí pro simulování NFS interferogramů

Jelikož v [14] jsou experimentálně změřené hodnoty hyperjemných polí znázorněny pouze graficky (viz obrázek 2.1), bylo nutné extrahovat je a proložit spojitou funkcí, aby bylo možné získat hodnoty hyperjemného pole v celém teplotním intervalu. Funkční závislost popisující průběh magnetizace v exter-



Obrázek 2.2: Změna Curieho teploty (T_C) bcc-Fe nanočástic s velikostí jejich průměru (diameter). Převzato z [15].

ním magnetickém poli v závislosti na teplotě má tvar [16]

$$\frac{M}{M_S} = B_J\left(\frac{g_J \mu_B J(B + \lambda M)}{k_B T}\right), \quad (2.1)$$

kde M_S je saturační magnetizace, J je celkový moment hybnosti systému, g_J je Landého g-faktor, μ_B je Bohrov magneton, B je velikost externího magnetického pole, k_B je Boltzmannova konstanta a B_J je Brillouinova funkce.

Tato funkce byla aproximována vztahem

$$B_{\text{ef}} - \tanh\left(\frac{B_{\text{ef}} + B_{\text{ind}}}{T_N}\right) = 0, \quad (2.2)$$

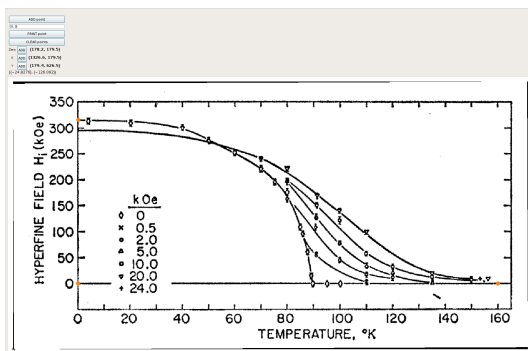
$$B_{\text{ef}} = \frac{B_{\text{hf}} + B_{\text{ext}}}{B_{\text{hf,max}}}, T_N = \frac{T}{T_C}, \quad (2.3)$$

kde B_{hf} je hyperjemné pole vzorku, $B_{\text{hf,max}}$ je maximální hodnota hyperjemného pole vzorku (bez externího magnetického pole), B_{ext} je hodnota externího magnetického pole, T je teplota vzorku, T_C je Curieho teplota vzorku a B_{ind} je bezrozměrná konstanta, která popisuje vliv externího magnetického pole na hyperjemné pole v oblasti Curieho teploty. Její hodnoty pro různá externí magnetická pole byly získány na základě fitů experimentálních výsledků z obrázku 2.1.

Řešením rovnice (2.2) pro B_{hf} vznikne závislost hyperjemného pole na hodnotách externího magnetického pole, teploty vzorku a Curieho teploty bcc-Fe.

V reálném systému externí magnetické pole působí proti směru hyperjemného magnetického pole (za předpokladu, že externí magnetické pole je $< 1\text{T}$ viz [17]), a tím se snižuje hodnota efektivního pole. Jelikož rovnice (2.2) má obě osy normované, byl tento jev do rovnice zakomponován tak, že k hledané hodnotě hyperjemného pole B_{hf} se vždy přičítala hodnota externího magnetického pole B_{ext} v čitateli výrazu B_{ef} . Vlivem toho, že jde o normovaný výraz, tak došlo ve výsledku k celkovému snížení hledané hodnoty efektivního pole.

Body z grafu na obrázku 2.1 byly extrahovány pomocí softwaru *Mathematica*. Ze tří bodů na osách grafu bylo určeno škálování. Ukázka tohoto nástroje je na obrázku 2.3. Pro škálování byl volen průnik os v bodě [0; 0], dále hodnota



Obrázek 2.3: Ukázka z programu použitého pro extrahování experimentálních dat z grafu z [14]. Vybrané škálovací body jsou označeny oranžově.

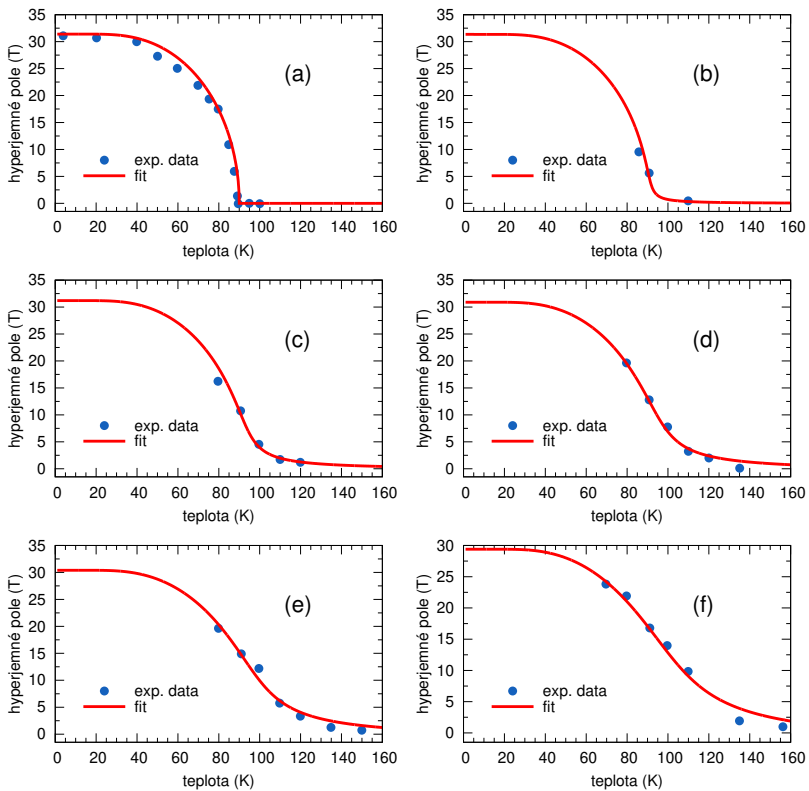
na x-ové ose [160 K; 0] a hodnota na y-ové ose [0; 31,4 T]. Určené konstanty slouží k převodu souřadnic bodů z pixelů do reálných jednotek (kelvin a tesla). Tímto způsobem byly extrahovány body pro všechna externí magnetická pole.

Takto získané body byly naitovány funkcí definovanou v rovnici (2.2). Fitovaným parametrem byla veličina B_{ind} . Hodnoty ostatních veličin byly $B_{hf,max} = 314$ kOe, $T_C = 90$ K. Pro extrakci byly jednotkou magnetických polí kOe, ale dále se s nimi pracovalo v jednotkách tesla. Pomocí softwaru *Mathematica* byla nalezena nejvhodnější hodnota pro každou sadu dat pomocí minimalizace sumy kvadrátů odchylek. Výsledné fity jsou na obrázku 2.4. Pro každé externí magnetické pole byla zjištěna příslušná hodnota B_{ind} (viz tabulka 2.1).

Tabulka 2.1: Hodnoty externích magnetických polí a velikosti fitovaných parametrů.

externí magnetické pole	B_{ind}
0,05 T	0,0027
0,2 T	0,0155
0,5 T	0,0309
1 T	0,0556
2 T	0,0976

Aby bylo možné simulovat vývoj hyperjenného pole bcc-Fe na teplotě pro jiné hodnoty externího magnetického pole, než byly použity v [14], byla



Obrázek 2.4: Experimentální data z [14] (modré body) fitovaná funkcí definovanou v rovnici (2.2) (červené čáry) pro všechny dostupné hodnoty externího pole.

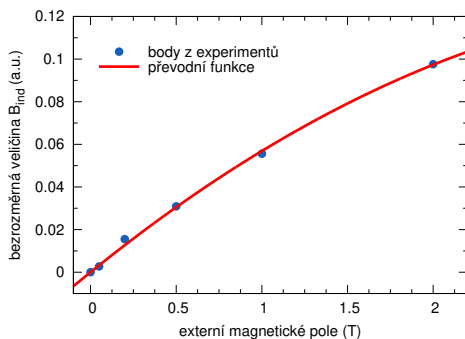
z nafitovaných hodnot B_{ind} vytvořena převodní funkce mezi hodnotami B_{ext} a B_{ind} .

Jednotlivé hodnoty B_{ind} získané z analýzy dostupných externích polí byly aproximovány kvadratickou funkcí ve tvaru

$$y(x) = a \cdot x^2 + b \cdot x, \quad (2.4)$$

kde parametry a a b byly získány z fitu.

Výsledek fitace je na obrázku 2.5. X-ová osa je velikost pole v jednotkách



Obrázek 2.5: Převodní funkce mezi externím polem (B_{ext}) a bezrozměrnou konstantou (B_{ind}), která je použita v rovnici (2.2).

tesla a y-ová osa představuje bezrozměrné hodnoty B_{ind} . Hodnoty fitovaných parametrů byly stanoveny na $a = -0,00820312$ a $b = 0,0650742$. Tato převodní funkce umožňuje určit velikost B_{ind} pro externí magnetická pole ve spojitém intervalu 0 T až 2 T.

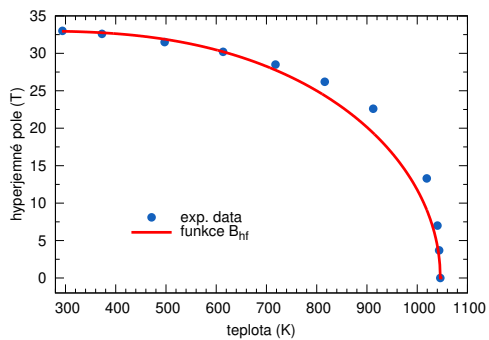
Správnost použité rovnice (2.2) byla stanovena porovnáním experimentální hodnoty hyperjerného pole bcc-Fe naměřené v [18] s namodelovanou křivkou vytvořenou pomocí rovnice (2.2), kdy se nastavilo nulové externí magnetické pole, maximální hodnota hyperjerného pole byla rovna 33 T a Curieho teplota byla 1043 K. Výsledek je graficky znázorněn na obrázku 2.6.

V případě závislosti Curieho teploty na velikosti zrn [15] se postupovalo podobným způsobem (viz obrázek 2.7). Tato závislost byla nafitována vybranou funkcí

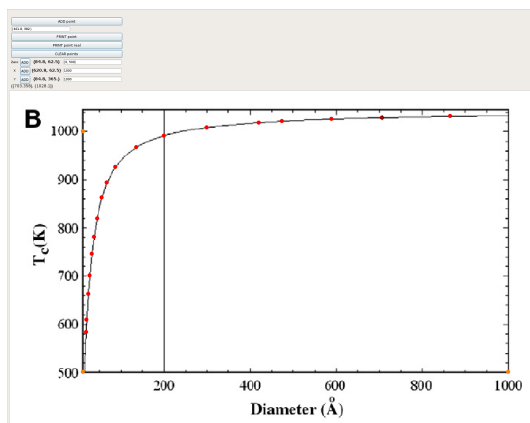
$$T_C(d) = T_C^{\text{bulk}} \cdot \left(1 - \frac{m}{n + d}\right), \quad (2.5)$$

kde m a n jsou fitované parametry, d je průměr zrna v jednotkách Ångström a T_C^{bulk} je Curieho teplota makroskopického bcc-Fe. Na základě fitu byly získány hodnoty fitovaných parametrů $m = 10,7377$ a $n = 16,6623$.

Pro odhad vlivu externího magnetického pole na tvar NFS spekter byly dále vytvořeny inverzní/opačné funkce k rovnici (2.2) a funkci (2.5). Závislost



Obrázek 2.6: Porovnání experimentálně určených hodnot hyperjenného pole pro bcc-Fe s teplotou [18] (modré body) s funkcí získanou zpracováním dat z [14] (červená čára).



Obrázek 2.7: Extrakce dat z průběhu závislosti Curieho teploty na velikosti nanočástic z [15].

Curieho teploty na hodnotách hyperjemného pole, externího magnetického pole a teploty vzorku byla získána řešením rovnice (2.2) pro T_C . Dále byla určena závislost velikosti zrn na Curieho teplotě provedením inverze funkce z rovnice (2.5). Výsledná inverzní funkce má tvar

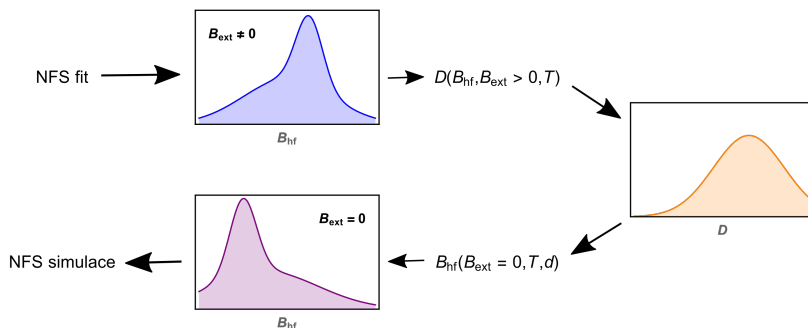
$$d(T_C) = \frac{n \cdot T_C + (m - n)T_C^{bulk}}{T_C^{bulk} - T_C}, \quad (2.6)$$

kde $m = 10,7377$, $n = 16,6623$, T_C^{bulk} je Curieho teplota makroskopického bcc-Fe a T_C je Curieho teplota.

2.2 Aplikace na výsledky z reálných měření

Byla naprogramována funkce $B_{hf}(d, B_{ext}, T)$. Ta umožňuje z distribuce průměrů zrn (d) určit jejich hyperjemná pole (B_{hf}) na základě dvou vnějších parametrů: externího magnetického pole (B_{ext}) a teploty vzorku (T). K ní byla sestavena funkce $D(B_{hf}, B_{ext}, T)$, která naopak na základě velikosti hyperjemného pole (B_{hf}), externího magnetického pole (B_{ext}) a teploty vzorku (T), vypočítá předpokládanou velikost zrna.

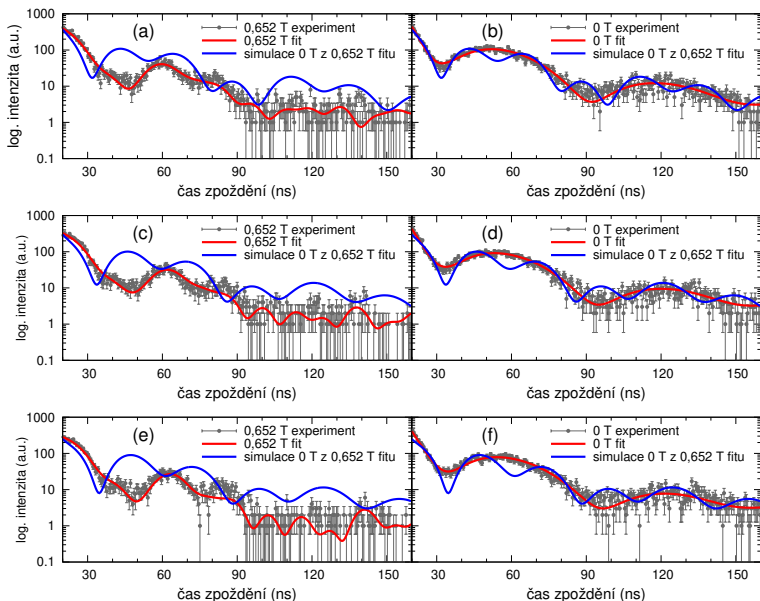
Pomocí převodních funkcí D a B_{hf} bylo možné z distribuce hyperjemného pole krystalické fáze získat předpokládanou distribuci velikostí zrn bcc-Fe. Z této distribuce byla opětovně vytvořena distribuce hyperjemných polí, ale tentokrát za jiných hodnot externího magnetického pole, než byla originální distribuce hyperjemných polí, viz obrázek 2.8.



Obrázek 2.8: Schéma pro tvorbu NFS simulací. Zobrazené distribuce jsou ilustrační.

Vliv externího magnetického pole na NFS interferogramy byl simulován pro vzorek $Fe_{75}Mo_8Cu_1B_{16}$, a to pouze pro případ, kdy bylo aplikováno externí magnetické pole o velikosti 0,652 T. Je to z toho důvodu, že pro vytvoření simulací musí být dostupná informace o velikosti hyperjemného magnetického

pole krystalické fáze studovaného vzorku. Tato podmínka omezila oblast použitelných interferogramů na teplotní rozsah od nástupu primární krystalizace $\sim 520^\circ\text{C}$, kdy se začínají formovat zrna bcc-Fe, do teploty 600°C . Z této oblasti byly vybrány tři interferogramy, pro které byly nasimulovány nové NFS interferogramy, ale bez externího magnetického pole. Cílem bylo zjistit, jestli samotné externí magnetické pole je schopno několikanásobně zesílit hyperjemná pole v této oblasti. Nasimulované interferogramy spolu s původními interferogramy, pro srovnání, jsou na obrázku 2.9.



Obrázek 2.9: Simulace NFS interferogramů z experimentálních dat pro externí magnetické pole 0,652 T při 557°C (a,b), 577°C (c,d), 597°C (e,f). Porovnání simulovaného NFS interferogramu (modrá křivka) s experimentem v 0,652 T (levý sloupec) a v 0 T (pravý sloupec). Experimentální hodnoty jsou šedé body s chybovými úsečkami, fit experimentálních dat je červená křivka.

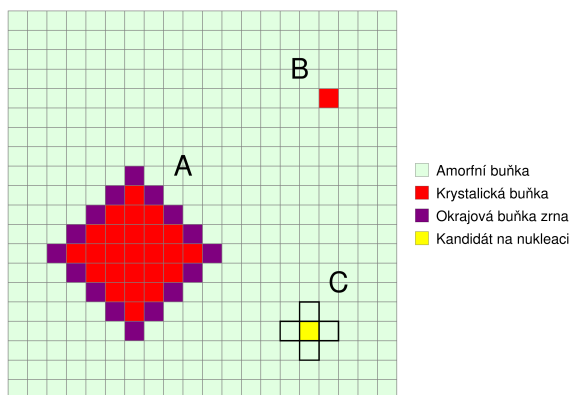
Výsledné hodnoty ukazují, že je zde výrazná shoda s NFS interferogramy měřeními pro případ 0 T. Jsou zde ale viditelné odchylky značící, že je zde i přesto vidět příspěvek od krystalické fáze, ačkoliv mnohem méně výrazný než když bylo aplikováno externí magnetické pole 0,652 T. Tato skutečnost dokazuje, že externí magnetické pole nejen že zesiluje signál získaný z krystalické fáze, ale působí také jistým dílem přímo na samotný proces krystalizace.

3. Simulování krystalizace celulárními automaty

Tato část je věnována simulacím nanokrystalizace pomocí celulárních automatů (CA). Tyto simulace navazují na simulace publikované v [19–21]. Existující algoritmus byl dále doplněn o proces difuze a algoritmus pro růst zrn byl pozměněn, aby byl závislý na okolní koncentraci atomů Fe.

Vytvořený program je rozdělen do tří modulů, které pracují nezávisle na sobě. Jsou to *nukleace*, *růst* a *difuze*. Každý z nich zastupuje jiný proces krystalizace. Modul *nukleace* vytváří zárodky zrn a modul *růstu* se stará o jejich růst. Význam modulu *difuze* je hlavně v tom, že udržuje v pohybu volné atomy Fe, tudíž růst zrn není omezen lokální koncentrací. Všechny tři moduly mají pevně dané pořadí, v jakém následují po sobě během jednoho kroku simulace (i když bude jeden nebo více vypnutých): modul *růstu* → modul *nukleace* → modul *difuze*.

Celá simulace probíhá v dvourozměrném prostoru tvořeném CA buňkami. Každá buňka nese informaci o množství atomů Fe, které se v ní nacházejí. Dále se u buněk rozlišují tři možné typy: amorfnní buňka, krystalická buňka a okrajová buňka (viz obrázek 3.1). Aby mohla být buňka označena jako krys-



Obrázek 3.1: Ilustrační ukázka výstupu simulace nanokrystalizace. Jsou zde vyobrazeny: rostoucí zrn (A), nově vzniklý zárodek zrna (B) a kandidát na nový zárodek zrna se zvýrazněnými sousedními buňkami podle von Neumannova sousedství (C).

talická, musí obsahovat pouze atomy Fe. Okrajové buňky představují rozhraní mezi plně krystalickým zrnem a amorfnní maticí. Je to oblast, kdy se okraje

krystalického zrna mísí s amorfni matrici. V rámci simulace nejsou považovány za plně krystalické, jsou na povrchu zrna a pracuje se s nimi v modulu *růstu*. V tomto modulu je těchto buněk využíváno, aby shromažďovaly volné atomy Fe z okolní amorfni matrice a tak přispívaly k růstu zrna. Při inicializaci simulace jsou vždy všechny buňky amorfni a předpokládá se homogenní rozložení atomů Fe v celém prostoru CA buněk.

Tato simulace byla vyvinuta pro simulování nanokrystalizace kovových skel na bázi Fe, ale lze to zobecnit na slitinu, která obsahuje atomy, které mohou krystalizovat, a atomy, které k tvorbě zrn nepřispívají.

3.1 Modul *nukleace*

Tato část programu simuluje proces nukleace v amorfni vzorku. Aby se mohla zformovat zrna v amorfni matrici, je potřeba překonat energetickou bariéru. V této simulaci se předpokládá, že tepelná energie je dostatečná k tomu, aby mohlo dojít k zformování zrn. S určitou pravděpodobností dochází ke vzniku zárodků zrn, se kterými se dále pracuje v modulu *růstu*.

Na začátku jednoho kroku simulace se začne náhodným vybráním buňky z celého prostoru (viz objekt (C) na obrázku 3.1). Tato vybraná buňka je pak testována na svůj typ - musí být amorfni, jinak se pokračuje dále beze změny. Pokud je tato podmínka splněna, přistoupí se k procesu nukleace.

Stochastičnost nukleačního procesu je reflektována výpočtem pravděpodobnosti, která určuje, zda-li se z vybrané buňky stane nové zrno. Tato pravděpodobnost je dána poměrem koncentrací atomů Fe uvnitř buňky a v jejích nejbližších sousedních buňkách, kdy je použito von Neumanovo sousedství, a koncentrací Fe, kterou vybraná buňka potřebuje, aby se stala krystalickou.

Celkové množství atomů Fe, které má buňka k dispozici se určí jako

$$C_{\text{dos}} = C_c + \sum_{i=1}^4 C_i, \quad (3.1)$$

kde C_c je koncentrace Fe, které se již v buňce nachází a C_i jsou koncentrace Fe v sousedních buňkách (von Neumannovo sousedství).

Aby se mohla buňka stát novým zárodkem zrna, je nutné, aby obsahovala pouze atomy Fe. Tudiž množství atomů Fe, které buňka potřebuje k nukleaci se vypočítá jako

$$C_{\text{nuk}} = 1 - C_c. \quad (3.2)$$

Poměr dostupné koncentrace vůči nutnému množství koncentrace se dále použije k výpočtu pravděpodobnosti, při které dojde k nukleaci vybrané buňky

$$P_{\text{nuk}} = 1 - \exp(-C_{\text{dos}}/C_{\text{nuk}}). \quad (3.3)$$

Výsledné číslo je poté porovnáno s hodnotou z pseudonáhodného generátoru čísel, která je v rozsahu $\langle 0, 1 \rangle$. Pokud je splněna podmínka, že P_{nuk} je větší nebo rovno náhodnému číslu, dojde k nukleaci.

Pokud je tedy tato podmínka splněna, dalším krokem je přerozdělování atomů Fe ze sousedních buněk. Použitý algoritmus funguje tak, že nejdříve zjistí, jestli náhodou zrna nemá dostatek Fe, aby zkrystalizovalo samo, bez příspěvku od svých sousedů. Pokud tomu tak není, přejde se k odebrání Fe ze sousedních buněk. Algoritmus je nastaven tak, aby došlo k co nejrovnoměrnějšímu odebrání atomů Fe z okolních buněk.

3.2 Modul *růstu*

Během krystalizace zrna dále rostou. Tento modul se stará právě o proces růstu zrn. Je nastaven tak, že růst zrn je závislý na koncentraci Fe ve vzorku. V [21] byl růst uměle limitován počtem kroků simulace, tudíž nebylo podstatné, jaké zastoupení Fe bylo v simulované slitině. Zrna dosáhla vždy stejné maximální velikosti. V případě zde popsaného simulačního programu je růst zrn omezen buď vyčerpáním atomů Fe v amorfních buňkách v blízkosti zrna, nebo vlivem kontaktu s dalšími rostoucími zrny, což lépe reflektuje růst zrn reálného vzorku.

Proces růstu je rozdělen do několika kroků. Začíná postupným procházením prostoru CA, buňku po buňce. Během tohoto procesu se dohledají všechny existující krystalické buňky, ať už se jedná o nově vytvořené zárodky zrn (obrázek 3.1, objekt B) nebo o existující rostoucí zrna (obrázek 3.1, objekt A). Zrna v této simulaci představují plně krystalické buňky.

Každé z těchto zrn má kolem sebe okrajové buňky, které nejsou plně krystalické, ale také nejsou brány jako amorfní buňky. Představují okraje zrna, které postupně rostou a tím vyplňují dosud amorfní prostor buňky. Tyto okrajové buňky při každém kroku simulace absorbují dostupné atomy Fe z okolních amorfních buněk. Jejich cílem je získat dostatek atomů Fe, aby byly plně krystalické a staly se součástí rostoucího zrna, a tím přispěly k objemu zrna.

Po nalezení všech existujících zrn v daném kroku simulace, se pro každé z nich vyhodnotí samotný růst. Každý krok simulace je vytvořeno nové náhodné pořadí z nalezených zrn, aby se zamezilo zvýhodnění růstu určitých zrn. U vybraného zrna se lokalizují jeho okrajové buňky a amorfní buňky, které jsou s těmito buňkami v kontaktu. Tyto amorfní buňky budou dále použity jako zdroj nových atomů Fe pro růst zrna. Aby bylo dosaženo rovnoměrného přerozdělení dostupných atomů Fe z okolí, berou se okrajové buňky zrna jako jeden celek a dostupné atomy Fe jsou mezi ně rozděleny rovným dílem. Nejdříve se zjistí množství atomů Fe v těchto buňkách C_{okr} a v sousedních amorfních buňkách C_{am} . Za předpokladu, že počet okrajových buněk je

N_{okr} a počet sousedních amorfních buněk je N_{am} , můžeme příspěvek atomů Fe z okolních amorfních buněk do okrajových buněk určit jako

$$C_+ = R_p(C_{\text{am}}/N_{\text{okr}}), R_p \in (0, 1), \quad (3.4)$$

kde R_p udává množství atomů Fe, které mohou být během růstu mezi sousedními buňkami přemístěny.

Toto množství se následně vloží do okrajových buněk zrna. Pokud je příspěvek od sousedních amorfních buněk větší, než je nutné pro kompletní zkrystalizování okrajových buněk, přebytečné množství C_{zb} se přerozdělí zpátky mezi sousední amorfní buňky podle vztahu

$$C_- = (C_{\text{zb}}/N_{\text{am}}). \quad (3.5)$$

Pokud je naopak příspěvek ze sousedních amorfních buněk nedostatečný k úplnému zkrystalizování, okrajové buňky si ho uchovávají, ale nestanou se plně krystalickými. Místo toho čekají, dokud se v sousedních amorfních buňkách nevyskytnou další volné atomy Fe. Tímto způsobem jsou okrajové buňky zrna neustále aktivní a pouze čekají na svou příležitost zkrystalizovat.

3.3 Modul *difuze*

Účelem tohoto modulu je vytvářet umělý tok atomů Fe uvnitř simulace. Tím se eliminuje fenomén, kdy růst zrn je zastaven, pokud dojde ke snížení koncentrace volných atomů Fe v nejbližším okolí zrna pod kritickou hranici.

Bylo testováno použití von Neumanova sousedství, to se však ukázalo být pro simulaci difuze nevhodné. U tohoto modulu je totiž nutné, aby se měnila hodnota buněk v celém sousedství, ne jen hodnota centrální buňky. Z tohoto důvodu bylo exkluzivně v tomto modulu použito Margolusovo sousedství (také jinak nazývané blokové CA). To je specifické v tom, že se rozdělí celý prostor buněk do stejně velkých 2D či 3D bloků a mění se hodnoty všech buněk uvnitř těchto bloků. To je přesně to, co bylo potřeba k simulování procesu podobnému difuzi.

Pro simulování takového jevu se vychází z definice druhého Fickova zákona [22], který popisuje transport částic z oblastí s vysokou koncentrací do míst s nižší koncentrací. Toho lze dosáhnout zjednodušeným způsobem tak, že budeme průměrovat koncentrace všech amorfních buněk nacházejících se ve vybraném bloku. Takto dojde ke snížení množství Fe v buňkách s vysokou koncentrací a naopak ke zvýšení množství Fe v buňkách s nízkou koncentrací Fe.

Samotný proces v tomto modulu začíná rozdělením prostoru na 2D bloky o rozměrech 2×2 buňky. V takto definovaných blocích se dále pracuje pouze

s amorfními buňkami. Buňky označené jako krystalické by neměly dále měnit své složení, protože představují atomy pevně vázané v krystalické mřížce.

Pokud se v daném bloku amorfní buňky vyskytují, vypočte se průměrná hodnota jejich koncentrací Fe. Tato hodnota se pak přiřadí všem těmto buňkám. Tímto způsobem se zpracují všechny bloky v prostoru simulace. Tento proces byl doplněn o veličinu, která umožňuje ovlivňovat maximální množství atomů Fe, které mohou mezi buňkami v bloku proudit. Byla označena jako D_p a nabývá hodnot v intervalu $\langle 0; 1 \rangle$, kde hodnota 1 znamená, že dojde k přesunu všech dostupných atomů Fe.

Aby byla zachována podmínka transportu informace, výše zmíněný proces se zopakuje ještě jednou, ale tentokrát se mřížka posune diagonálně, aby nově vytvořené bloky obsahovaly jiné buňky.

3.4 Výsledky simulací

Vytvořená simulace umožňuje nastavit velikost prostoru buněk, délku doby průběhu simulace a počáteční koncentraci atomů Fe v buňkách (předpokládá se homogenní rozdělení). Samotný průběh krystalizace lze ovlivňovat nastavením modulů *nukleace*, *růstu* a *difuze* - ty lze vypnout nebo zapnout nezávisle na sobě. Dále je u *růstu* a *difuze* možno separátně ovlivňovat množství atomů Fe, které mohou být mezi CA buňkami přemístěny za jeden simulační krok.

Během simulace je po každý krok simulace zaznamenáván přesný počet krystalických buněk v celém simulovaném prostoru. Dále je pořizován histogram velikostí jednotlivých zrn nacházejících se v daném okamžiku v prostoru buněk.

Testy byly provedeny ve dvourozměrném prostoru, ale získané výsledky je možné extrapolovat i do prostoru trojrozměrného. Jelikož se předpokládá, že zrna rostou rovnoměrně, tak by ve 3D prostoru vytvářela vzor diamantů ve všech třech rozměrech. Tak se dá chápat 2D verze jako průřez středem zrna ve 3D vzorku.

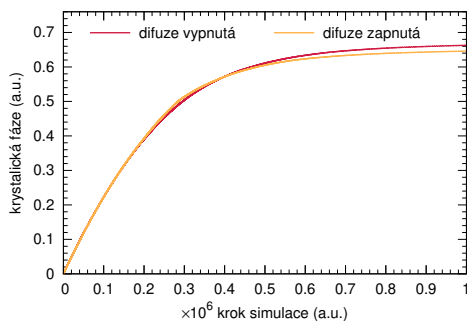
Pro analyzování výstupu simulací byl použit výpočet lokálního Avramiho exponentu pro určení shody s experimentálně pozorovanou nanokrystalizací. Ten byl získán přepočítáním vývoje krystalické fáze s časem podle postupu popsáném v [19]. Jelikož ale tento parametr není schopen podat informaci o vnitřní morfologii vzorku, byl také sledován vývoj velikostí zrn s časem. Při výpočtu průměru zrna předpokládáme, že je to $d = \sqrt{S_{zrno}}$, kde S_{zrno} je součet všech krystalických buněk, které tvoří plochu zrna. Jelikož se CA nacházejí v diskretním prostoru tvořeném buňkami, a zrna rostou do tvaru diamantů, nevyhnutelně dochází k tomu, že velikost zrn se bude měnit skokově.

Všechny experimenty/simulace byly provedeny v 2D prostoru CA s rozměry 500×500 buněk. Počáteční koncentrace atomů Fe byla nastavena na 75 %

a rozmístění atomů bylo homogenní v celém prostoru. U prováděných simulací byly měněny spuštěné moduly, a také byla u *růstu* a *difuze* měněna síla proudění (R_p nebo D_p) atomů mezi buňkami.

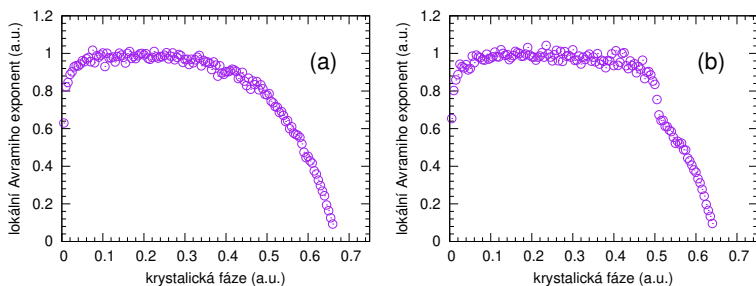
Simulace bez modulu *růstu*

V případě, že je spuštěn pouze modul *nukleace* v kombinaci s modulem *difuze*, výstup simulace odpovídá aproximaci okamžitého růstu [19, 20]. Na obrázku 3.2 je průběh krystalické fáze s časem simulace pro případ, kdy se



Obrázek 3.2: Vývoj krystalické fáze s časem. Simulace bez modulu *růstu*, kdy se měnil stav modulu *difuze*.

měnil stav modulu *difuze*. V nastavení simulace bez modulu *růstu* nemá aplikace modulu *difuze* výrazný vliv na výsledný průběh krystalizace. Hodnota lokálního Avramiho exponentu na obrázku 3.3 se s navyšováním krystalické



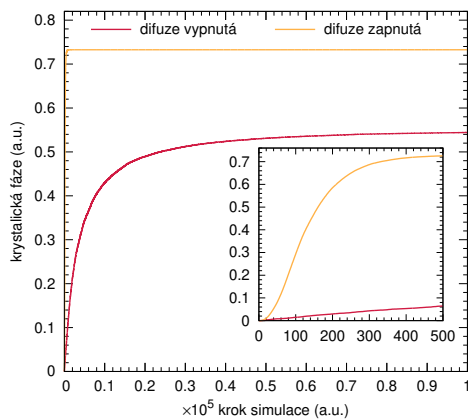
Obrázek 3.3: CA simulace: vypočtené hodnoty lokálního Avramiho exponentu s krystalickou fází, pro případ bez modulu *růstu*. Bez modulu *difuze* (a) a s modulem *difuze* (b).

fáze pohybuje okolo hodnoty 1 až do 50% krystalické fáze, kdy dochází

k zasaturování zkoumaného prostoru krystalickými buňkami a následnému poklesu rychlosti nukleace.

Vzájemný vliv modulů *růstu* a *difuze*

Pro případ, kdy byl modul *růstu* zapnut a opět se měnil stav modulu *difuze*, jsou průběhy vývoje krystalické fáze s časem na obrázku 3.4. Histogramy



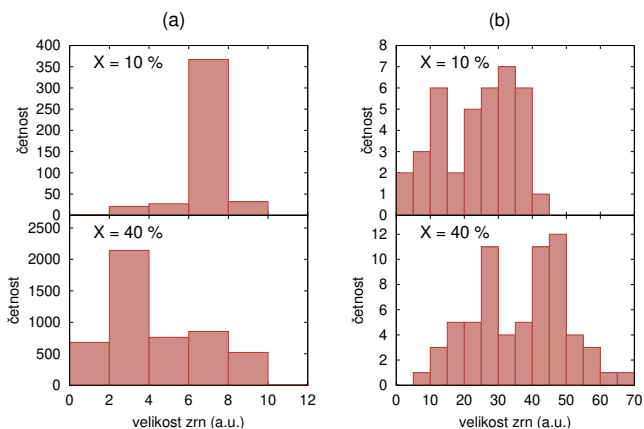
Obrázek 3.4: Vývoj krystalické fáze s časem pro případ, kdy je zapnutý modul *růstu* a měnil se stav modulu *difuze*. Vnořený graf představuje přiblížení začátku simulace.

průměrů zrn pro oba případy v bodech, kdy krystalická fáze zabírala 10 % a 40 % z celého prostoru, jsou na obrázku 3.5.

Při zapnutém modulu *růstu* hraje modul *difuze* velkou roli ve výsledném průběhu krystalizace, na rozdíl od případu, kdy byl povolen pouze modul *nukleace*.

Bez modulu *difuze* mohou zrna dorůst pouze do omezené velikosti, což je ilustrováno na obrázku 3.5a. Vlivem toho je průběh krystalizace pomalejší, než pro případ se zapnutou *difuzí*, ale stále mnohokrát rychlejší než pro simulaci, ve které je pouze modul *nukleace*. Z vývoje zrn je vidět, že velmi rychle dorostou koncové velikosti zrn. S pokračujícím časem se pouze zvyšuje jejich počet až do okamžiku, kdy začnou již existující zrna omezovat nově vznikající zrna v *růstu* a dojde k zasaturování vzorku. V tomto případě k tomu dochází přibližně v polovině krystalizačního procesu. Příčinou je omezení *růstu* nových zrn vlivem stávajících zrn. Zároveň vznikají ostrůvky, s velkou koncentrací amorfni fáze, která ale obsahuje příliš malé množství atomů Fe, aby došlo ke vzniku nových zrn.

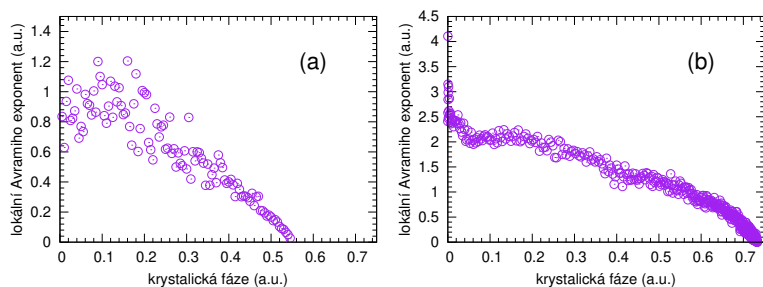
Naopak pro případ s povoleným modulem *difuze* je průběh krystalizace



Obrázek 3.5: Histogramy průměrů zrn v simulaci pro 10 % a 40 % krystalické fáze. Bez modulu *difuze* (a) a s modulem *difuze* (b).

několikanásobně rychlejší, jelikož rostoucí zrna jsou nepřetržitě zásobena volnými atomy Fe z amorfni fáze. Zároveň je zde pozorován pozvolněší růst zrn (viz obrázek 3.5b).

Vývoj vypočteného lokálního Avramiho exponentu s krystalickou fází pro oba případy je na obrázku 3.6. Simulace, u které byl vypnut modul *difuze*

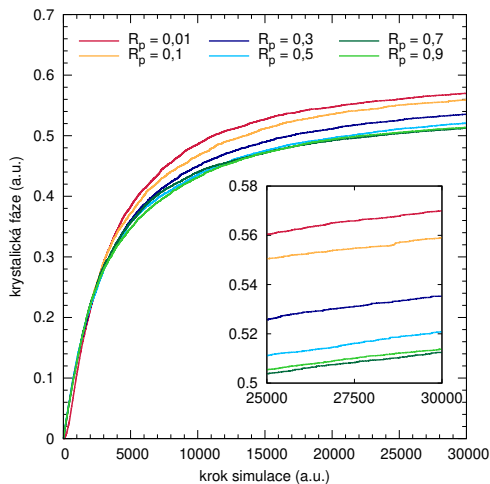


Obrázek 3.6: CA simulace: vypočtené hodnoty lokálního Avramiho exponentu s krystalickou fází, pro případ zapnutého modulu *růstu*. Bez modulu *difuze* (a) a s modulem *difuze* (b).

nabývá hodnot blízkých 1, což jsou hodnoty pozorované pro nanokrystalizaci. Naopak v případě se zapnutou *difuzí* začíná hodnota lokálního Avramiho exponentu mezi hodnotami 2,5 a 3, ale velmi brzy, už když krystalická fáze zabírá 5 % celého prostoru, se ustálí na hodnotě 2. To značí, že zde je růst řízen hlavně difuzí.

Vliv proudění atomů u modulu *růstu*

Další testy byly prováděny bez modulu *difuze*, kdy se měnilo množství atomů Fe, které mohou během růstu proudit mezi buňkami simulace. Toho bylo dosaženo tak, že se měnila veličina R_p definovaná v rovnici (3.4) Byly realizovány simulace pro hodnoty *proudění* $R_p = 0,01; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7$ a $0,9$. Vývoj krystalické fáze s časem simulace pro všechny hodnoty R_p jsou na obrázku 3.7.

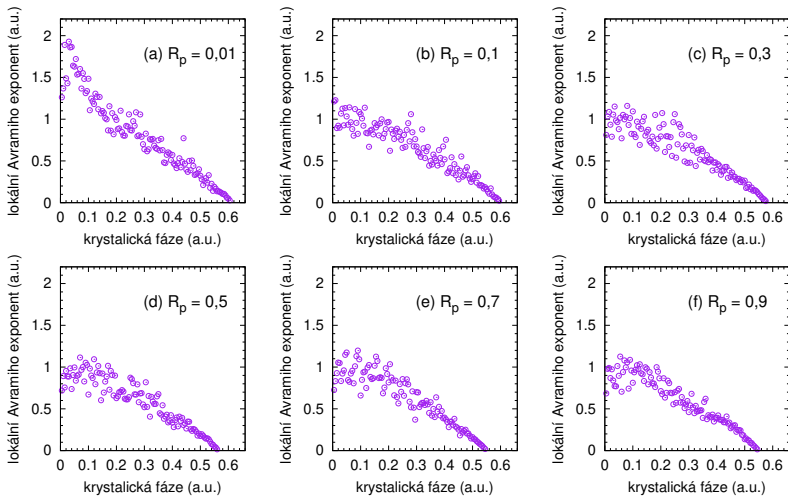


Obrázek 3.7: Vývoj krystalické fáze s časem pro různé hodnoty *proudění* u modulu *růstu* bez modulu *difuze*. Pro hodnoty $R_p = 0,01; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7$ a $0,9$.

Z průběhů krystalické fáze pro proměnlivé R_p bez modulu *difuze* je vidět, že pro hodnotu *proudění* vyšší nebo rovnu $0,5$ má vývoj krystalické fáze stejný charakter. Může to být tím, že množství atomů v okolí zrn je tak hojné, že je nutné ten příspěvek snížit až o polovinu, než je pozorován nějaký účinek. Pokud je tedy *proudění* nastaveno na hodnotu nižší než $0,5$, tak dojde ke zpomalení růstu, který se projeví tak, že zkrystalizuje větší množství amorfních buněk, než by tomu bylo v opačném případě.

Vývoje lokálních Avramiho exponentů pro jednotlivá nastavení R_p s krystalickou fází jsou na obrázku 3.8. Výrazná změna v hodnotě Avramiho exponentu je pozorována pouze pro případ $R_p = 0,01$, kdy došlo k nárůstu počáteční hodnoty na 2 .

Výsledky vývoje histogramů velikostí zrn pro různé hodnoty rychlosti *proudění* jsou na obrázku 3.9. Z těchto výsledků je patrné, že snižování *proudění* atomů Fe u modulu *růstu* nemá znatelný vliv na výsledné distribuce zrn.



Obrázek 3.8: Vývoj lokálního Avramiho exponentu s krystalickou fází pro simulaci s povoleným modulem *růstu* bez modulu *difuze*. Pořízeno pro hodnoty $R_p = 0,01; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7$ a $0,9$.

Vzájemný vliv proudění atomů u modulů *růstu* a *difuze*

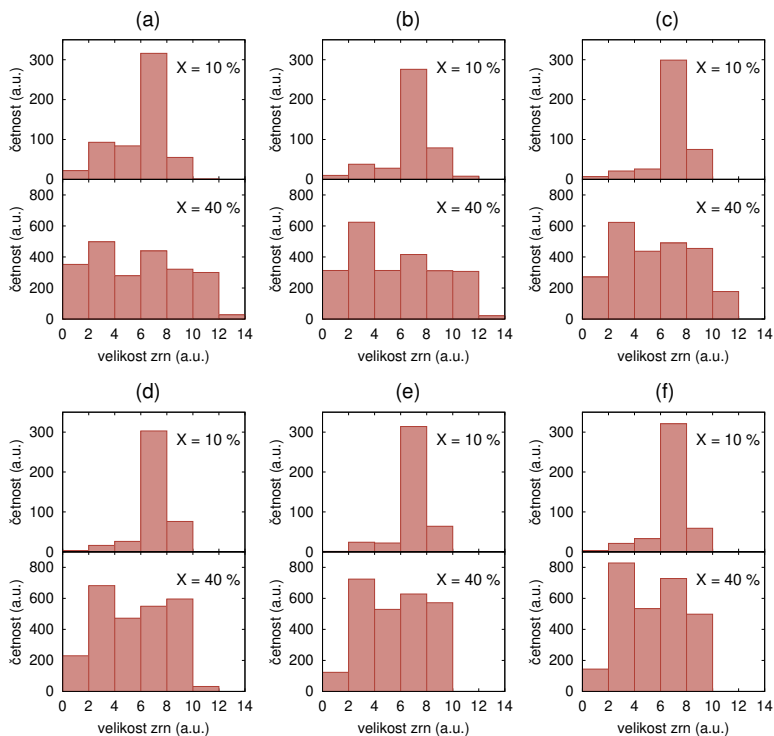
Další simulace byly provedeny tak, že byl zapnut modul *difuze* a měnily se hodnoty *proudění* atomů u modulů *růstu* (R_p) i *difuze* (D_p , viz podkapitola 3.3). Vznikla kombinace simulací, kdy bylo měněno nastavení *proudění* mezi oběma moduly pro hodnoty $R_p = 0,1; 0,9$ a $D_p = 0,1; 0,9$.

Vývoj krystalizace s časem simulace je na obrázku 3.10. Z křivek krystalizace je zřetelně vidět, že u *růstu* zrn hraje *proudění* atomů modulu *difuze* zásadnější roli než-li *proudění* u modulu *růstu*. Křivky jsou si blízké, pokud je *proudění* atomů u modulu *difuze* stejné.

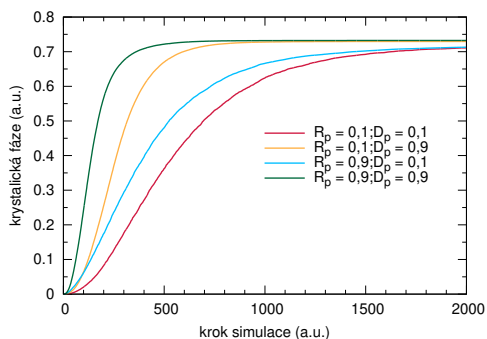
Pokud se zapne modul *difuze*, rychlost krystalizace vzroste markantně. Zrna dosahují mnohem větších velikostí, jelikož je díky uvolněnému transportu Fe dodáváno více Fe než bez *difuze*.

Histogramy byly vypočteny pro všechny kombinace *proudění* *růstu* a *difuze* pro tři hodnoty krystalické fáze: 10 %, 40 % a 60 %. Všechny jsou vyneseny na obrázku 3.11. Jak je z histogramů vidět, tak případ s omezeným *prouděním* *difuze* na $D_p = 0,1$ simuluje s dobrou přesností pozvolný růst zrn. Ačkoliv je zde stále vidět nepatrný vliv zasaturování.

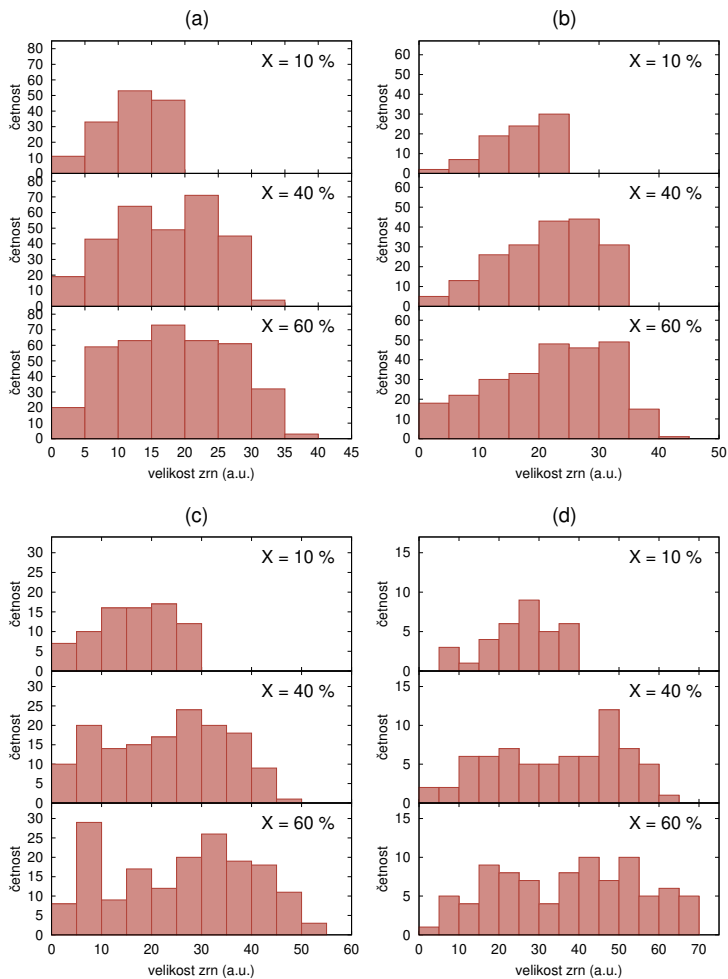
Lokální Avramiho exponenty jsou vyneseny na obrázku 3.12. Z jejich průběhů je vidět, že při nastavení *proudění* $R_p = 0,9$ a $D_p = 0,1$ se hodnota lokálního Avramiho exponentu nachází v intervalu $\langle 1; 1,5 \rangle$



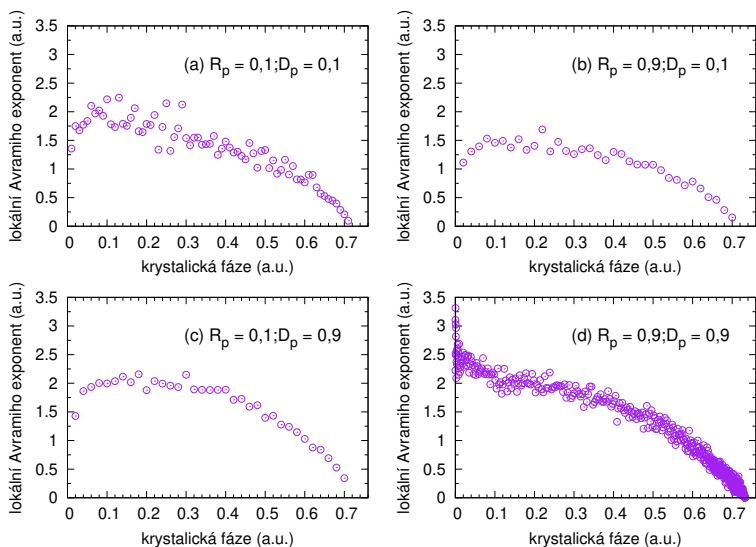
Obrázek 3.9: Histogramy velikostí zrn v 10 % a 40 % krystalické fáze (X). Pořízeno pro hodnoty $R_p = 0,01$ (a), $R_p = 0,1$ (b), $R_p = 0,3$ (c), $R_p = 0,5$ (d), $R_p = 0,7$ (e) a $R_p = 0,9$ (f).



Obrázek 3.10: Růst a difuze - průběhy pro různé rychlosti proudění.



Obrázek 3.11: Histogramy pro rozdílná proudění u modulů růstu a difuze pro případ, kdy krystalická fáze zabírá 10 %, 40 % a 60 % celého prostoru. Hodnoty proudění byly nastaveny následovně: $R_p = 0,1$ a $D_p = 0,1$ (a), $R_p = 0,9$ a $D_p = 0,1$ (b), $R_p = 0,1$ a $D_p = 0,9$ (c), $R_p = 0,9$ a $D_p = 0,9$ (d).



Obrázek 3.12: Vývoj lokálního Avramiho exponentu s krystalickou fází pro kombinace proudění u modulů růstu a difuze: $R_p = 0,1$ a $D_p = 0,1$ (a), $R_p = 0,9$ a $D_p = 0,1$ (b), $R_p = 0,1$ a $D_p = 0,9$ (c), $R_p = 0,9$ a $D_p = 0,9$ (d).

3.5 Diskuze výsledků simulací

Aby simulace mohla být považována za nanokrystalizaci, měl by lokální Avramiho exponent být nižší než hodnota 2 viz [23–25]. Pro případ se zapnutým modulem *růstu* bez modulu *difuze* se hodnota lokálního Avramiho exponentu pohybuje v žádaných mezích, ale problém představuje rychlé zatsaturování vzorku. Tento problém je vyřešen, pokud se zapne i modul *difuze*, nicméně se zvýší hodnota lokálního Avramiho exponentu nad požadovanou hodnotu.

Ze zde prezentovaných výsledků lze vyvodit, že pokud zde popisovaný program má simulovat proces nanokrystalizace, je nutné mít zapnuté všechny tři moduly a dále je nutné snížit *proudění* atomů Fe mezi buňkami u modulu *difuze* pod hodnotu 0,1. Modul *růstu* nemusí mít žádné omezení, co se *proudění* atomů Fe týče.

Při nanokrystalizaci reálného systému přispívají hůře difundující atomy (Nb, Mo, Zr,...) k tvorbě nanokrystalických zrn zamezením jejich růstu nad určitou velikost, čímž více podporují tvorbu nanozrn. Docílí toho tím, že kolem rostoucího jádra vytvoří bariéru, která nedovolí propustit další atomy Fe k zrnu. Výsledná velikost zrn je z velké části závislá na množství těchto atomů ve slitině. Toto ještě ve zde popsané funkční verzi programu není zahrnuto,

ale byly již provedeny kroky k implementaci tohoto mechanismu.

Z geometrického pohledu lze předpokládat, že aby tato bariéra byla zformována, tyto „blokující“ atomy by měly vytvořit kolem dokonale kruhového zrna slupku. Jak se zrno rozrůstá, vytlačuje blokující atomy do svého okolí. Množství atomů, které zrno takto vytlačí je rovno $V_{zrno} \cdot C_{B_{poc}}$, kde $V_{zrno} = \frac{4}{3}\pi R^3$ je objem zrna o poloměru R a $C_{B_{poc}}$ je počáteční koncentrace blokujících atomů v simulaci. Za předpokladu, že slupka na povrchu zrna bude kompletně vyplněna blokujícími atomy, můžeme určit objem této slupky jako $V_{sl} = 4\pi R^2 d$, kde R je poloměr krystalického zrna a d je atomární průměr „blokujících“ atomů. Koncentrace „blokujících“ atomů v této slupce je poté součtem těch, které se tam již vyskytovaly a těch, které rostoucí zrno vytlačilo

$$C_{B_{krit}} = \frac{(V_{zrno} + V_{sl})}{V_{sl}} \cdot C_{B_{poc}} = \left(\frac{R}{3d} + 1 \right) \cdot C_{B_{poc}}. \quad (3.6)$$

Pokud je známá hodnota počáteční koncentrace a kritická koncentrace, tak ze vzorce (3.6) lze určit předpokládaný maximální průměr zrna jako

$$D_z = 6d \left(\frac{C_{B_{krit}}}{C_{B_{poc}}} - 1 \right). \quad (3.7)$$

Byly provedeny testy pro případ růstu osamocené zrna. Byly měněny hodnoty počátečních koncentrací Fe od 60 % do 90 % po 5 % a také byla měněna koncentrace blokovacích atomů ve vzorku od 1 % do 10 % po 1 %. Dvourozměrný prostor CA buněk byl dostatečně velký, aby se zrno mohlo rozrůst do své maximální velikosti. Výsledky se nacházejí v tabulce 3.1 a shodují se s předpokladem, kdy velikost zrn je závislá na koncentraci těchto „blokátorů“, nikoliv na koncentraci Fe. Ta má vliv pouze na rychlost růstu zrna.

V případě těchto "blokujících" atomů lze jít ještě dále, a na základě znalosti výsledných velikostí zrn z rovnice (3.7) byla pro každou počáteční koncentraci Fe a Mo určena velikost jedné CA buňky v nm tak, že se reálná hodnota průměru podělila průměrem zrna ze simulace. Takto to bylo provedeno pro všechny hodnoty Fe a Mo. Výsledky jsou v tabulce 3.2. Z vypočtených hodnot je vidět, že všechny délky CA buněk se liší v hodnotách setin nanometrů. Průměrná hodnota se směrodatnou odchylkou je rovna $0,286 \pm 0,007$ nm. Na základě této hodnoty lze zformulovat převodní charakteristiku mezi bezrozměrnou délkou CA buňky a délkou v nanometrech: 1 CA buňka $\approx 0,286$ nm.

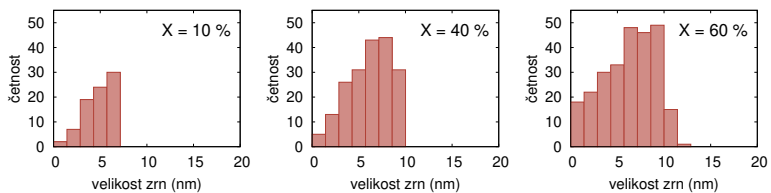
Tento převodní vztah byl aplikován na výsledné distribuce průměrů zrn z CA simulace, která se nejvíce blížila svým průběhem nanokrystalizaci. Na obrázku 3.13 jsou výsledky již zobrazené v obrázku 3.11b, ale x-ová osa byla přepočítána z délky CA buňky na nanometry. Velikost zrn se shoduje s pozorovanými hodnotami pro slitinu $Fe_{75}Mo_8Cu_1B_{16}$.

Tabulka 3.1: Výsledné velikosti růstu osamoceného zrna (jednotkou je délka CA buňky) pro vybrané počáteční hodnoty koncentrací atomů Fe a blokovacích atomů.

	Konečná velikost zrn									
	60 % Fe	65 % Fe	70 % Fe	75 % Fe	80 % Fe	85 % Fe	90 % Fe			
1 % Mo	280,7220	280,7220	282,1360	282,1360	282,1360	280,7220	282,1360			
2 % Mo	139,3020	139,3020	140,7160	139,3020	140,7160	139,3020	140,7160			
3 % Mo	92,6337	92,6337	92,6337	92,6337	92,6337	92,6337	92,6337			
4 % Mo	68,5930	68,5930	68,5930	68,5930	70,0071	68,5930	70,0071			
5 % Mo	55,8659	54,4518	54,4518	55,8659	55,8659	54,4518	55,8659			
6 % Mo	45,9674	45,9674	45,9674	45,9674	45,9674	45,9674	45,9674			
7 % Mo	38,8973	38,8973	38,8973	38,8973	38,8973	38,8973	38,8973			
8 % Mo	34,6554	33,2415	34,6554	33,2415	34,6554	34,6554	33,2415			
9 % Mo	30,4138	30,4138	30,4138	30,4138	30,4138	30,4138	30,4138			
10 % Mo	26,1725	26,1725	27,5820	26,1725	26,1725	26,1725	26,1725			

Tabulka 3.2: Výpočet velikosti jedné CA buňky v nanometrech ze znalosti konečné velikosti zrna pro různé počáteční hodnoty koncentrací atomů Fe a blokovacích atomů.

	Vypočítaný průměr zrna (nm)	Velikost jedné buňky CA (nm)									
		60 % Fe	65 % Fe	70 % Fe	75 % Fe	80 % Fe	85 % Fe	90 % Fe			
1 % Mo	82,566	0,2942	0,2940	0,2926	0,2926	0,2926	0,2940	0,2926	0,2926	0,2926	
2 % Mo	40,866	0,2934	0,2934	0,2904	0,2934	0,2904	0,2934	0,2904	0,2904	0,2904	
3 % Mo	26,966	0,2912	0,2912	0,2912	0,2912	0,2912	0,2912	0,2912	0,2912	0,2912	
4 % Mo	20,016	0,2918	0,2918	0,2918	0,2918	0,2860	0,2918	0,2860	0,2918	0,2860	
5 % Mo	15,846	0,2836	0,2910	0,2910	0,2836	0,2836	0,2910	0,2836	0,2910	0,2836	
6 % Mo	13,066	0,2842	0,2842	0,2842	0,2842	0,2842	0,2842	0,2842	0,2842	0,2842	
7 % Mo	11,080	0,2848	0,2848	0,2848	0,2848	0,2848	0,2848	0,2848	0,2848	0,2848	
8 % Mo	9,592	0,2768	0,2886	0,2768	0,2886	0,2768	0,2886	0,2768	0,2886	0,2886	
9 % Mo	8,432	0,2726	0,2726	0,2726	0,2726	0,2726	0,2726	0,2726	0,2726	0,2726	
10 % Mo	7,506	0,2868	0,2868	0,2722	0,2868	0,2868	0,2868	0,2868	0,2868	0,2868	



Obrázek 3.13: Histogramy pro nastavení simulace, kdy byly zapnuty všechny moduly a $R_p = 0,9$ a $D_p = 0,1$. Průměry zrn byly přepočítány na nanometry.

4. Závěr

V první části této dizertační práce byly prezentovány výsledky ze studia nanokrystalizace kovových skel o složení $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ a $(\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26})_{77}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$ žíhaných ve slabém externím magnetickém poli (0,1 T a 0,652 T) a v nulovém poli. Krystalizační proces byl studován *in-situ* analytickou technikou NFS.

U kovového skla s příměsí Co bylo pozorováno snížení teploty nástupu krystalizace s rostoucí hodnotou externího pole. Tyto výsledky se shodují s dalšími experimenty provedenými *in-situ* NFS technikou v externích magnetických polích o stejných hodnotách.

Kovové sklo bez Co vykazuje chování, které dosud u těchto experimentů pozorováno nebylo. V teplotách přisuzovaných nástupu krystalizace vykazuje přechod z paramagnetické amorfní fáze na paramagnetickou krystalickou fázi. Není zde pozorován tak výrazný vliv externího magnetického pole na samotný proces nanokrystalizace. Naopak, s vyšší hodnotou pole (0,652 T) dochází vlivem magnetizace externím polem ke zviditelnění krystalické fáze při teplotě krystalizace. Není zde však pozorováno snížení teploty krystalizace oproti předpokládané hodnotě pro nulové pole, jak tomu bylo doposud u jiných vzorků žíhaných za stejných podmínek. Pro nulové externí magnetické pole byla dále určena teplota nástupu krystalizace ze šířky energetického spektra NFS.

Pro objasnění vlivu externího magnetického pole na zviditelnění krystalické fáze pozorovaného u vzorku $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ byly provedeny simulace NFS interferogramů v externím magnetickém poli, kdy byl zkoumán vliv magnetizace na výsledné hodnoty hyperjemného pole zrn bcc-Fe. Magnetizace externím magnetickým polem umožňuje několikanásobně zvýšit hodnotu měřeného hyperjemného pole zrn bcc-Fe, pokud se teplota blíží jejich Curieho teplotě. Při tvorbě simulací byly použity již publikované výsledky pro vývoj hyperjemného pole s teplotou pro vybraná externí magnetická pole až do 2 T a pro vývoj Curieho teploty s velikostí nanočástic. Výsledky simulací potvrdily vliv externího magnetického pole na posílení odezvy od krystalických zrn u vzorku $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$. Zároveň bylo prokázáno, že slabé externí magnetické pole (0,652 T) není schopno samo o sobě magnetizovat hyperjemná pole zrn bcc-Fe na velikosti získané při vyhodnocení experimentu u $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$, tudíž i u tohoto vzorku má externí magnetické pole vliv také na samotný proces krystalizace, ačkoliv není na první pohled zřejmý.

Ve druhé části této dizertační práce byl popsán program pro simulování nanokrystalizace, který byl v rámci této práce vytvořen. Je založen na principu celulárních automatů. Nejdříve byly představeny jednotlivé části tohoto

programu, dále byl popsán princip jeho fungování. Na příkladu nanokrystalizace kovového skla obsahujícího 75 % atomů železa bylo prezentováno, jak se mění výstupní distribuce průměrů zrn a rychlost samotné krystalizace. Ze získaných výsledků bylo doporučeno nastavení parametrů, aby došlo k simulaci nanokrystalizace.

Literatura

- [1] Miglierini, M., Pavlovič, M., Procházka, V., Hatala, T., Schumacher, G., Rüffer, R. Evolution of structure and local magnetic fields during crystallization of HITPERM glassy alloys studied by *in situ* diffraction and nuclear forward scattering of synchrotron radiation. *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**, 28239–28249 (2015).
- [2] Hasiak, M., Miglierini, M., Kaleta, J., Bujdoš, M. Magnetocaloric Properties of Fe₇₅Mo₈Cu₁B₁₆ and Fe₈₁Mo₈Cu₁B₁₀ Metallic Glasses. *Acta Physica Polonica A* **127**, 608–610 (2015).
- [3] Illeková, E., Švec, P., Miglierini, M. Thermokinetic analysis of the multistep crystallization of a NANOPERM-type ribbon. *Journal of Non-crystalline Solids* **353**, 3342–3347 (2007).
- [4] Sturhahn, W., Gerdau, E. Evaluation of time-differential measurements of nuclear-resonance scattering of X rays. *Phys. Rev. B* **49**, 9285–9294 (1994).
- [5] Sturhahn, W. CONUSS and PHOENIX: Evaluation of nuclear resonant scattering data. *Hyperfine Interactions* **125**, 149–172 (2000).
- [6] Vrba, V., Procházka, V., Smrčka, D., Miglierini, M. Hubert: Software for Efficient Analysis of In-Situ Nuclear Forward Scattering Experiments. *AIP Conference Proceedings: Mössbauer Spectroscopy in Materials Science* **1781**, 020013 (2016).
- [7] Vrba, V., Procházka, V., Smrčka, D., Miglierini, M. Advanced approach to the analysis of a series of *in-situ* nuclear forward scattering experiments. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **847**, 111–116 (2017).
- [8] Procházka, V., Vrba, V., Smrčka, D., Rüffer, R., Matúš, P., Mašláň, M., Miglierini, M. B. Structural transformation of NANOPERM-type metallic glasses followed *in situ* by synchrotron radiation during thermal annealing in external magnetic field. *Journal of Alloys and Compounds* **638**, 398–404 (2015).
- [9] Miglierini, M., Procházka, V., Rüffer, R., Zbořil, R. *In situ* crystallization of metallic glasses during magnetic field annealing. *Acta Materiala* **91**, 50–56 (2015).

- [10] Paluga, M., Švec, P., Janičkovič, D., Muller, D., Mrafko, P., Miglierini, M. Nanocrystallization in Rapidly Quenched Fe-Mo-Cu-B: Surface and Volume Effects. *Reviews on Advanced Materials Science* **18**, 481–493 (2008).
- [11] Smrčka, D., Procházka, V., Vrba, V., Miglierini, M. Nuclear forward scattering analysis of crystallization processes in weakly magnetic metallic glasses. *Journal of Alloys and Compounds* **793**, 672–677 (2019).
- [12] Röhlberger, R. *Nuclear Condensed Matter Physics with Synchrotron Radiation: basic principles, methodology and applications*. (Springer, New York, 2004).
- [13] Wolfram Research, Inc. Mathematica, Verze 11.2. Champaign, IL, USA, 2017.
- [14] Craig, P., Perisho, R., Segnan, R., Steyert, W. Temperature and field dependence of hyperfine fields and magnetization in a dilute random substitutional ferromagnetic alloy: Fe_{2.65}Pd_{97.35}. *Physical Review* **138**, 1460–1471 (1965).
- [15] H. Delavari, H., Madaah Hosseini, H., Simchi, A. A simple model for the size and shape dependent Curie temperature of freestanding Ni and Fe nanoparticles based on the average coordination number and atomic cohesive energy. *Chemical Physics* **383**, 1–5 (2011).
- [16] Blundell, S. *Magnetism in Condensed Matter* (Oxford University Press, Oxford, 2001). Rovnice (5.6) a (5.7), str. 87.
- [17] Hanna, S. S., Heberle, J., Perlow, G. J., Preston, R. S., Vincent, D. H. Direction of the Effective Magnetic Field at the Nucleus in Ferromagnetic Iron. *Physical Review Letters* **4**, 513–515 (1960).
- [18] Preston, R., Heberle, J., Hanna, S. Mössbauer Effect in Metallic Iron. *Physical Review* **128**, 2207–2218 (1962).
- [19] Blázquez, J., Franco, V., Conde, C., Millán, M., Conde, A. Instantaneous growth approximation describing the nanocrystallization process of amorphous alloys: A cellular automata model. *Journal of Non-Crystalline Solids* **354**, 3597–3605 (2008).
- [20] Blázquez, J. S., Millán, M., Conde, C. F., Conde, A. Nanocrystallization kinetics under instantaneous growth approximation: Experiments and cellular automata simulations. *Physica Status Solidi (a)* **207**, 1148–1153 (2010).

- [21] Blázquez, J., Conde, C., Conde, A. Cellular automata simulations on nanocrystallization processes: From instantaneous growth approximation to limited growth. *Journal of Non-Crystalline Solids* **357**, 2833–2839 (2011).
- [22] Crank, J. *The Mathematics of Diffusion* (Clarendon press, Oxford, 1975), 2 vydání.
- [23] Conde, C., Conde, A. Crystallization of a FINEMET-type alloy: nanocrystallization kinetics. *Materials Letters* **21**, 409–414 (1994).
- [24] Suzuki, K., Makino, A., Tsai, A.-P., Inoue, A., Masumoto, T. The role of boron in nanocrystalline Fe-Zr-B soft magnetic alloys. *Materials Science and Engineering: A* **179–180**, 501–505 (1994).
- [25] Blazquez, J. S., Conde, C. F., Conde, A. Kinetics of nanocrystallization in FeCoNbB(Cu) alloys. *Applied Physics A-Materials Science & Processing* **76**, 571–575 (2003).

Seznam publikací autora

1. **Smrčka, D.**, Procházka, V., Vrba, V., Miglierini, M. B. Nuclear forward scattering analysis of crystallization processes in weakly magnetic metallic glasses. *Journal of Alloys and Compounds* **793**, 672-677 (2019).
2. **Smrčka, D.**, Procházka, V., Vrba, V., Miglierini, M. B. On the Formation of Nanocrystalline Grains in Metallic Glasses by Means of In-Situ Nuclear Forward Scattering of Synchrotron Radiation. *Nanomaterials* **9(4)**, 544 (2019).
3. Vrba, V., Procházka, V., **Smrčka, D.**, Miglierini, M. Advanced approach to the analysis of a series of in-situ nuclear forward scattering experiments. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **847**, 111–116 (2017).
4. Procházka, V., Zeman, L., **Smrčka, D.**, Dudka, M., Vůjtek, M., Mašláň, M., Miglierini, M. Enhancement of crystallization in Fe-Mo-Cu-B metallic glass by deposition of Co layer. *Journal of Alloys and Compounds* **684**, 604–612 (2016).
5. **Smrčka, D.**, Procházka, V., Novák, P., Kašlík, J., Vrba, V. Iron Oxalate Decomposition Process by Means of Mossbauer Spectroscopy and Nuclear Forward Scattering. *AIP Conference Proceedings: Mössbauer Spectroscopy in Materials Science* **1781**, 020012 (2016).
6. Vrba, V., Procházka, V., **Smrčka, D.**, Miglierini, M. Hubert: Software for Efficient Analysis of In-Situ Nuclear Forward Scattering Experiments. *AIP Conference Proceedings: Mössbauer Spectroscopy in Materials Science* **1781**, 020013 (2016).
7. Procházka, V., Vrba, V., Šretrová, P., **Smrčka, D.**, Miglierini, M. Preferential magnetic orientation in amorphous alloys determined by NFS and Mössbauer spectroscopy. *AIP Conference Proceedings: Mössbauer Spectroscopy in Materials Science* **1781**, 020014 (2016).
8. Procházka, V., Vrba, V., **Smrčka, D.**, Rüffer, R., Matuš, M., Mašláň, M., Miglierini, M. Structural transformation of NANOPERM-type metallic glasses followed in situ by synchrotron radiation during thermal annealing in external magnetic field. *Journal of Alloys and Compounds* **638**, 398–404 (2015).