

PACS numbers: 61.43.Dq, 75.30.Gw, 75.47.Np, 75.50.Kj, 75.75.Lf, 81.07.Bc, 81.40.Rs

Вплив термообробки на магнеторезистивні властивості швидкозагартованих стопів на основі системи Fe–Cu–Si–B

М. І. Захаренко, М. В. Орленко, М. П. Семенько

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64,
01601 Київ, Україна*

Представлено результати дослідження впливу ізохронних відпалів на магнеторезистивні характеристики швидкозагартованих стопів типу FINEMET на основі Fe. Як об'єкти дослідження було обрано стопи $\text{Fe}_{73}\text{Si}_{15.8}\text{B}_{7.2}\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ (FM2), $\text{Fe}_{73.6}\text{Si}_{15.8}\text{B}_{7.2}\text{Cu}_1\text{Nb}_{2.4}$ (FM6) і $\text{Fe}_{70.05}\text{Si}_{16.4}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Co}_{1.55}$ (FM11). Аналіза одержаних результатів показала їх добру узгодженість із феноменологічним моделем, який ґрунтується на формалізмі поля анізотропії.

The influence of isochronal annealing on the magnetoresistive properties of FINEMET-type Fe-based rapid-quenched alloys is studied. The obtained experimental results of magnetoresistive investigations for $\text{Fe}_{73}\text{Si}_{15.8}\text{B}_{7.2}\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ (FM2), $\text{Fe}_{73.6}\text{Si}_{15.8}\text{B}_{7.2}\text{Cu}_1\text{Nb}_{2.4}$ (FM6), and $\text{Fe}_{70.05}\text{Si}_{16.4}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Co}_{1.55}$ (FM11) alloys are presented. They are in a good agreement with the anisotropy field formalism.

Представлены результаты исследования влияния изохронных отжигов на магнеторезистивные характеристики быстрозакаленных сплавов типа FINEMET на основе Fe. Сплавы $\text{Fe}_{73}\text{Si}_{15.8}\text{B}_{7.2}\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ (FM2), $\text{Fe}_{73.6}\text{Si}_{15.8}\text{B}_{7.2}\text{Cu}_1\text{Nb}_{2.4}$ (FM6) и $\text{Fe}_{70.05}\text{Si}_{16.4}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Co}_{1.55}$ (FM11) выбраны в качестве объектов исследования. Анализ полученных результатов показал их хорошее согласие с феноменологической моделью, основанной на формализме поля анизотропии.

Ключові слова: стопи типу FINEMET, магнетоопір, відпал, поле анізотропії.

(Отримано 7 вересня 2009 р.)

1. ВСТУП

На сьогодні твердо встановлено, що при певних режимах термооброблення у стопах на основі системи Fe–Cu–Si–B легко формується нанокристалічний стан, що супроводжується відповідною зміною важливих службових характеристик. Публікація [1], у якій повідомля-

лося про спосіб одержання нанокристалічного стану шляхом контрольованого відпалу аморфного стопу $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, викликала великий інтерес науковців у зв'язку з тим, що подібні стопи за рівнем магнетних характеристик (високі магнетна проникність та індукція насити, близька до нуля магнетострикція, низькі втрати на перемагнетування) виявилися близькими до характеристик прецизійних магнетних стопів на основі кобальту (зокрема, і аморфних).

У процесі контрольованого відпалу у швидкозагартованих стопах типу FINEMET $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{ПМ}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ (ПМ — перехідний метал) утворюється 75–80% нанокристалів фази типу $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ розміром 10–100 нм (залежно від сорту ПМ), розміщених у залишковій аморфній матриці [1, 2]. Нанокристалізація таких стопів відбувається в межах так званого основного перетворення за температур 480–550°C [3]. На сьогодні досить детально вивчено вплив типу ПМ на процеси утворення нанокристалічного стану [4]; встановлено, що вміст кремнію у нанокристалічній фазі суттєво залежить від температурно-часових режимів термообробки і змінюється в межах від 2 до 21% [5].

Як було показано в [6], в АМС на основі системи Fe–Si–B суттєву роль у визначенні рівня функціональних характеристик відіграють магнетні кластери, причому структура останніх залишається стійкою практично аж до температури кристалізації, що виявляється у незмінності їх магнетного моменту при неперервному нагріванні. Еволюція структури кластерів відбувається лише при ізотермічних відпалах АМС. Питання про особливості та стійкість кластерної структури швидкозагартованих стопів, які схильні до утворення нанокристалічної структури (наприклад, стопи типу FINEMET) представляє інтерес, зокрема і з точки зору перспектив їх використання. На жаль, у літературі є лише вкрай фрагментарні, а інколи і суперечливі результати дослідження таких структурно чутливих характеристик стопів FINEMET Fe–Cu–ПМ–Si–B, як магнетні та магнеторезистивні, залежно від типу та вмісту ПМ (основна увага приділялася стопам класичного складу $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{ПМ}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ з ПМ = Nb). Зокрема, встановлено [7], що для феромагнетних АМС він залежить як від напруженості магнетного поля H , так і від температури T , а польова залежність магнетоопору (МО) $\beta = (\rho_H - \rho_0)/\rho_0$ (тут ρ — питомий електричний опір) має вигляд, подібний до залежностей для кристалічних феромагнетиків.

Метою роботи було з'ясування особливостей еволюції МО швидкозагартованих металевих стопів типу FINEMET на основі системи Fe–Cu–Si–B при їх термообробленні.

2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Як об'єкти дослідження були використані стопи $\text{Fe}_{73}\text{Si}_{15.8}\text{B}_{7.2}\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ (FM2), $\text{Fe}_{73.6}\text{Si}_{15.8}\text{B}_{7.2}\text{Cu}_1\text{Nb}_{2.4}$ (FM6) і $\text{Fe}_{70.05}\text{Si}_{16.4}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_2\text{Co}_{1.55}$ (FM11).

Усі стопи були виготовлені у вигляді стрічок товщиною ~ 30 мкм методом спінінгування розтопу з використанням вихідних компонент високої чистоти. Температура топлення перед ежектуванням розтопу складала $1300\text{--}1350^\circ\text{C}$, швидкість обертання диску з хромистої бронзи діаметром 600 мм — $820\text{--}850$ хв^{-1} . Відпал зразків здійснювали у вакуумі при температурах 410 , 450 і 500°C протягом 30 хвилин. Вимірювання МО виконували на зразках прямокутної форми довжиною $35\text{--}40$ мм та шириною ~ 1 мм за чотиризондовою схемою в полях $H = 0\text{--}180$ кА/м. Електричний струм пропускали вздовж осі швидкозагартованої стрічки при накладанні зовнішнього магнетного поля у площині стрічки під кутом 0 та 90°C до напрямку струму (відповідні значення МО позначені β_{\parallel} та β_{\perp}).

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для всіх досліджуваних стопів спостерігається від'ємне значення β_{\perp} та додатне значення β_{\parallel} , причому обидва ці параметри залежать як від H , так і від температури відпалу. На рисунках 1–3 наведені експериментальні залежності β_{\perp} та β_{\parallel} від магнетного поля для стопів у вихідному стані та після ізохронних відпалів при різних температурах. Як β_{\perp} , так і β_{\parallel} , досить швидко змінюються у малих полях, досягаючи насиченості при $10\text{--}15$ кА/м у випадку перпендикулярної орієнтації поля та при < 10 кА/м у випадку його поздовжньої орієнтації. При подальшому збільшенні H зміни β в обох випадках досить малі і близькі до лінійних. Такий вигляд залежностей типовий практично для всіх матеріалів (як кристалічних, так і аморфних) з відмінною від нуля магнетострикцією [7–9].

Проведена аналіза експериментальних залежностей $\beta_{\perp(\parallel)}(H)$ показала, що вони добре описуються рівнянням

$$\beta = \beta_s \frac{H^2}{(H^2 + H_A)^2} + \xi |H|, \quad (1)$$

у якому враховані ізотропна (лінійна за H) та анізотропна складові МО. Результати апроксимації показані на рис. 1–3 суцільними лініями. Видно, що обрана апроксимуюча функція (1) дає добре узгодження з експериментальними даними. Значення апроксимуючих параметрів β_s і H_A для поздовжньої та поперечної складових МО наведені у табл. 1. Параметер ξ для усіх досліджених зразків має порядок $10^{-7}\text{--}10^{-6}$ (кА/м) $^{-1}$, однак через значні похибки його значення не наводяться.

Із одержаних результатів видно, що відношення $\eta = -\beta_{S\parallel}/\beta_{S\perp}$ досить сильно відрізняється від 2, яке характерне для ізотропного розподілу векторів магнетовання доменів за напрямками [10]. Це вказує на наявність у зразках магнетної текстури, тобто деякого

ТАБЛИЦЯ. Коефіцієнти $\beta_{S_{\perp(\parallel)}}$, $H_{A_{\perp(\parallel)}}$, $\Phi_{AO} = \beta_{S_{\parallel}} - \beta_{S_{\perp}}$ та відношення $\eta = -\beta_{S_{\parallel}}/\beta_{S_{\perp}}$ для швидкозагартованих стопів FM2, FM6 та FM11 за різних режимів термооброблення.

Стоп	$T, ^\circ\text{C}$	$\beta_{S_{\parallel}}, \%$	$\beta_{S_{\perp}}, \%$	$H_{A_{\parallel}}, \text{кА/м}$	$H_{A_{\perp}}, \text{кА/м}$	$\Phi_{AO}, \%$	η	$\varphi, ^\circ$
FM2	вих.	0,053	-0,125	1,43	5,4	0,18	0,42	33
	410	0,052	-0,139	2,0	3,5	0,19	0,37	31
	450	0,05	-0,108	0,96	5,32	0,158	0,46	34
FM6	вих.	0,037	-0,115	1,75	3,75	0,15	0,32	29
	410	0,02	-0,121	1,85	3,58	0,14	0,17	22
	450	0,017	-0,12	1,86	4,26	0,14	0,14	21
	500	0,011	-0,058	3,96	2,54	0,07	0,19	24
FM11	вих.	0,049	-0,135	0,67	3,83	0,18	0,36	31
	410	0,043	-0,114	0,87	3,45	0,16	0,38	32
	450	0,099	-0,104	1,84	3,17	0,20	0,85	44
	500	0,025	-0,156	5,78	1,6	0,18	0,16	22

переважного напрямку орієнтації векторів магнетовання. Кут φ між цим напрямком і віссю стрічки можна визначити з результатів вимірювання магнетоопору.

Дійсно, вважається, що залежність МО від зовнішнього магнетного поля H визначається відповідними кривими магнетування $M(H)$ [11]. Цілком очевидно, що величині $H^2/(H^2 + H_A^2)$ у рівнянні (1) можна поставити у відповідність значення $\cos^2\varphi$, де φ — кут між \mathbf{H} та іншим вектором, який є сумою двох перпендикулярних векторів \mathbf{H} та \mathbf{H}_A , де вектор \mathbf{H}_A — деяке внутрішнє магнетне поле (поле анізотропії) [12, 13]. Останнє безпосередньо пов'язане з магнетними характеристиками матеріалу співвідношенням $H_A = 2K_{\text{еф}}/(M_S\mu_0)$, де $K_{\text{еф}}$ — ефективна константа магнетної анізотропії, M_S — магнетованість наситу. Якщо припустити, що вектор M_S орієнтований вздовж цього сумарного поля, та взяти до уваги, що проекція магнетованості наситу на напрям зовнішнього поля складає $M = M_S\cos\varphi$, то із кутової залежності МО слідує, що $\beta \sim M(H)^2$, що цілком відповідає загальноприйнятій залежності МО від магнетованості. Таким чином, підхід, запропонований у [14], який ґрунтується на формалізмі полів магнетної анізотропії, дозволяє успішно описати експериментальні залежності МО від напруженості магнетного поля, а отже, і визначити кут φ , значення якого також наведені у табл.

Таким чином, МО ферромагнетних матеріалів включає дві складові: анізотропну, до якої можна використати розглянутий вище феноменологічний підхід, та ізотропну, практично не залежну від напрямку H [11]. Анізотропний магнетоопір, або правильніше, спонтанна анізотропія магнетоопору — це різниця в електричних опорах однодомного ферромагнетика у випадках, коли вектор його

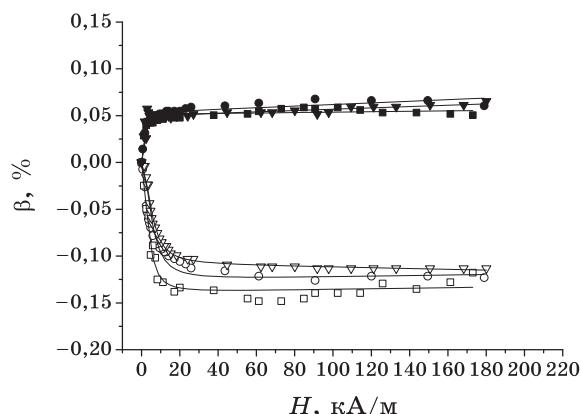


Рис. 1. Польові залежності магнетоопору АМС FM2 у вихідному стані (● — \parallel , ○ — \perp) та після відпалу за температур 410°C (■ — \parallel , □ — \perp) та 450°C (▼ — \parallel , ▽ — \perp) протягом 30 хв. Суцільні криві — результат апроксимації рівнянням (1).

магнетованости орієнтований паралельно та перпендикулярно до напрямку струму. Вона зумовлена спін-орбітальною взаємодією d -електронів з різними напрямками спінів [14]. Величиною, що характеризує анізотропний магнетоопір, є так звана феромагнетна анізотропія магнетоопору (ФАО), яка визначається як

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}}{\rho_0} = \beta_{s\parallel} - \beta_{s\perp}, \quad (2)$$

де ρ_{\parallel} та ρ_{\perp} — значення електричного опору в поздовжньому та перпендикулярному магнетних полях, відповідно, а $\rho_0 = (1/3)\Delta\rho_{\parallel} + (2/3)\Delta\rho_{\perp}$. Існування ФАО та її поведінка при зміні складу стопів дістала успішне пояснення у рамках двострумовею моделю провідності, запропонованого Кемпбелом, Фертом та Джеолом (КФД) [14], у якому додатково враховано розсіяння між d -станами зі спінами «вгору» та «вниз», що виникає завдяки наявності спін-орбітального зв'язку.

Наведені у табл. параметри дозволяють зробити певні узагальнення. Для зразків у вихідному стані спостерігається чітка тенденція до зростання як магнетоопору наситу, так і величини ФАО при зменшенні вмісту феромагнетних компонент. Це, на нашу думку, викликано насамперед зміною заповнення підзон d -електронів з протилежними напрямками спінів, що, згідно з моделю КФД, і визначає рівень зазначених характеристик швидкозагартованих стопів. Що стосується значень ϕ та η , то жодних кореляцій цих параметрів із складом досліджених стопів не встановлено.

Скоріше за все, прояв переважної орієнтації векторів магнетованости (магнетної анізотропії) в цих стопах зумовлена «технологічними»

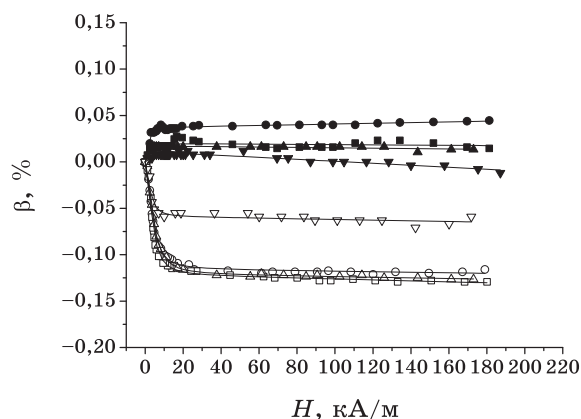


Рис. 2. Польові залежності магнетоопору АМС FM6 у вихідному стані (● — \parallel , ○ — \perp) та після відпалу за температур 410°C (■ — \parallel , □ — \perp), 450°C (▲ — \parallel , △ — \perp) та 500°C (▼ — \parallel , ▽ — \perp) протягом 30 хв. Суцільні криві — результат апроксимації рівнянням (1).

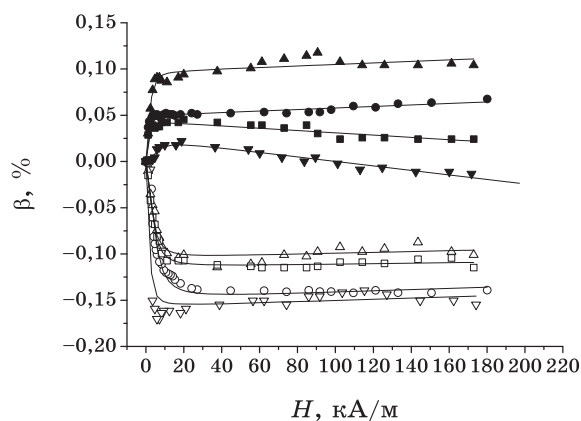


Рис. 3. Польові залежності магнетоопору АМС FM11 у вихідному стані (● — \parallel , ○ — \perp) та після відпалу за температур 410°C (■ — \parallel , □ — \perp), 450°C (▲ — \parallel , △ — \perp) та 500°C (▼ — \parallel , ▽ — \perp) протягом 30 хв. Суцільні криві — результат апроксимації рівнянням (1).

причинами, насамперед, орієнтаційною неоднорідністю магнетної анізотропії в об'ємі стрічки, яка зумовлює утворення у феромагнетних аморфних та нанокристалічних матеріалах особливої, стохастичної, магнетної структури, яку зазвичай описують в рамках моделю ансамблю зв'язаних обмінною взаємодією кластерів або зерен з орієнтованими випадковим чином осями легкого магнетування.

Аналіза закономірностей зміни поля анізотропії доцільно проводити лише для поздовжньої компоненти $H_{A\parallel}$, оскільки, з огляду на

геометрію зразків, саме в цьому випадку можна позбутися впливу знемагнетувальних полів, а отже, позбутися впливу анізотропії форми. Як видно з табл., найбільше значення $H_{A||}$ спостерігається для стопу FM11, який містить найменшу кількість феромагнетних компонент. Цей факт, на нашу думку, відбиває характер зміни M_s при зміні складу зразків.

Параметри польових залежностей магнетоопору суттєво залежать від термічної передісторії зразків. Ці зміни особливо помітні після відпалу стопів в області температур, що відповідають інтервалу їх нанокристалізації. Для зразків FM2 та FM6 параметри $\beta_{S||}$ та $\beta_{S\perp}$ практично не змінюються після термооброблення при температурах, нижчих за 450°C (тобто в межах інтервалу стабільності аморфного стану), а після нанокристалізації, яка для цих зразків відбувається в області температур $450\text{--}480^\circ\text{C}$, спостерігається їх різке зменшення. Подібна поведінка має місце і для феромагнетної анізотропії електричного опору. Для стопу FM11, який містить домішки магнетоактивних атомів Co, спостерігається дещо інша поведінка: магнетоопір насичується перед температурою нанокристалізації спочатку значно зростає, а вже потім стає нижчим, ніж для зразка, що не був підданий термообробленню. При цьому феромагнетна анізотропія опору цього стопу після відпалу в межах похибки залишається сталою. Відмічені особливості у поведінці МО стопу FM11, з огляду на результати роботи [15], слід пов'язувати з тим, що при його нанокристалізації утворюються зерна, до складу яких входить Co, внаслідок чого їх магнетні характеристики (у тому числі і параметри магнетної анізотропії) відрізняються від характеристик нанозерен $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$, що утворюються при відпалі стопів FM2 та FM6. Підсумовуючи, відмітимо, що в цілому закономірності змін характеристик МО досліджених стопів після їх відпалу при температурах, близьких до температури нанокристалізації, узгоджуються з уявленнями про механізми магнетоопору аморфних та нанокристалічних феромагнетиків, викладеними у [15], згідно з якими визначальним серед них вважається Моттове *sd*-розсіяння електронів провідності.

4. ВИСНОВКИ

Досліджені особливості поведінки магнетоопору швидкозагартованих стопів типу FINEMET після ізохронних відпалів при температурах близьких до температури нанокристалізації. В рамках феноменологічного моделю, який ґрунтується на формалізмі поля анізотропії проаналізовані особливості польових залежностей магнетоопору. Виявлено тенденцію до зменшення поздовжнього та поперечного магнетоопору при зростанні температури відпалу. Встановлено, що характер зміни ФАО при зміні температури відпалу визначається природою легувальних домішок (Nb, Co). Показано, що

закономірності змін характеристик МО досліджених стопів після їх відпалу при температурах, близьких до температури нанокристалізації, узгоджуються з уявленнями про те, що головним механізмом магнетоопору аморфних та нанокристалічних феромагнетиків є Моттове *sd*-розсіяння електронів провідності.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Y. Yoshizawa, S. Oguma, and K. Yamauchi, *J. Appl. Phys.*, **64**, No. 10: 6044 (1988).
2. U. Köster, U. Schünemann, M. Blank-Bewersdorff, S. Brauer et al., *Mater. Sci. Eng. A*, **133**: 611 (1991).
3. В. К. Носенко, *Формування аморфних та наноструктурних станів в сплавах на основі Fe і Al* (Дис. ... д-ра фіз.-мат. н.: 01.04.13) (Київ: ІМФ НАНУ: 2005).
4. S. D. Kaloshkin, I. A. Tomilin, B. V. Jalnin, I. B. Kekalo et al., *Mater. Sci. Forum*, **179–181**: 557 (1995).
5. L. K. Varga, E. Kisd-Koszo, E. Zsoldos, and E. Bakos, *IEEE Trans. Magn.*, **30**, No. 2: 2552 (1994).
6. М. І. Захаренко, *Фізичні властивості, стабільність фаз та параметри електронної структури в неупорядкованих металічних системах* (Дис. ... д-ра фіз.-мат. н.: 01.04.13) (Київ: КНУ: 2008).
7. N. Mitrovic, *J. Magn. Magn. Mater.*, **262**: 302 (2003).
8. A. Perumal, V. Srinivas, A. Roy, A. K. Nigam et al., *J. Appl. Phys.*, **93**, No. 10: 7272 (2003).
9. R. Singhal and A. K. Majumdar, *Phys. Rev. B*, **44**, No. 6: 2673 (1991).
10. В. А. Игнатченко, *ЖЭТФ*, **54**: 303 (1968).
11. H. Ma, Z. Wang, H. P. Kunkel, and W. Gwyn, *J. Phys.: Cond. Matter*, **4**: 1993 (1992).
12. A. Raoufi and S. Arajis, *Phys. Stat. Solidi (a)*, **119**, No. 1: 75 (1990).
13. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
14. М. П. Семенько, М. І. Захаренко, Ю. А. Куницький, В. А. Макара, А. П. Шпак, *Успехи физ. мет.*, **10**: 133 (2009).
15. J. S. Blazquez, J. M. Borrego, C. F. Conde, A. Conde et al., *J. Phys.: Cond. Matter*, **15**: 3957 (2003).