

УДК 537.632

**В. Г. Кравець<sup>1</sup>, Д. Ю. Манько<sup>1</sup>, Л. В. Поперенко<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Інститут проблем реєстрації інформації НАН України

вул. М. Шпака 2, 03113 Київ, Україна

<sup>2</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
просп. Академіка Глушкова, 6, Київ, Україна

## **Вплив термічного та лазерного відпалу на магнітоімпедансний ефект у нанокристалічному сплаві $\text{Co}_{59}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{15}$**

*Досліджено посилення магнітоімпедансного ефекту шляхом термічної і лазерної обробки аморфного сплаву  $\text{Co}_{59}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{15}$ . За допомогою магнітооптичних вимірів показано, що в результаті лазерної і термічної обробки аморфних металевих сплавів відбуваються незворотні зміни в структурі скін-шарів стрічки та її магнітних властивостей. Дані оже-електронної спектроскопії свідчать про збагачення поверхні аморфних сплавів кластерами метал-метал і метал-металоїд у результаті таких обробок. Результати електронної мікроскопії переконують в істотному розходженні розмірів наногранул в аморфних стрічках після лазерного та термічного відпалу.*

**Ключові слова:** аморфні металеві сплави, магнітоімпеданс, магнітооптичні характеристики, лазерний і термічний відпал.

### **Вступ**

Аморфні металеві сплави (АМС) характеризуються поліпшеними в порівнянні з їхніми кристалічними аналогами магнітними властивостями, завдяки яким знаходять своє застосування в пристроях магнітоелектроніки [1, 2]. Незвичайна комбінація магнітних і механічних властивостей даного класу матеріалів може бути використана в голівках магнітних пристроїв зчитування і у високочутливих сенсорах магнітних полів. У зв'язку з цим важливими є дослідження магнітоімпедансного ефекту (МІЕ), виявленого в середині 90-х років у аморфних стрічках і дротах [3]. У наступні роки дослідники докладали зусиль для з'ясування фізичної сутності МІЕ і прагнули підвищити цей ефект у наведених вище матеріалах технологічним шляхом. Так, у літературі можна знайти дані про вплив термічного та лазерного відпалу [4–6] або джоулевого тепла при протіканні змінного струму через зразок [7], а також про вплив деформацій і ударних хвиль [8] на МІЕ. Аналіз накопичених даних показує, що ефект збільшення магнітоімпеданса (МІ) може

© В. Г. Кравець, Д. Ю. Манько, Л.В. Поперенко

бути досягнутим найбільш ефективно шляхом термічного відпалу при відповідному виборі сполуки зразка. У результаті даного відпалу аморфні матеріали стають наноструктурованими. Розміри отриманих у такий спосіб наногранул і їхня структура істотно впливають на величину МІЕ.

У даній роботі проведений аналіз впливу термічного та лазерного відпалу на величину МІЕ. Для цього був обраний зразок стрічки АМС  $\text{Co}_{59}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{15}$  зі значним ефектом МІ у вихідному стані. Важливо, що цей сплав характеризується гранично малою величиною магнітострикції. Величина МІ залежить від глибини  $\delta$  проникнення електромагнітної хвилі в стрічку ( $\delta$  — порядку 1–5 мкм). У цьому випадку модифікація поверхневого шару за допомогою лазерного відпалу сприяє істотному збільшенню МІ. Проведені магнітні та магнітооптичні дослідження дозволили з'ясувати роль феромагнітних гранул, що утворилися, в процесі еволюції магнітоімпедансного ефекту.

При дослідженні зазначених сплавів не ставилося завдання домогтися максимальної величини МІЕ у вихідному аморфному стані. Його метою стало визначення складу поверхні АМС і характеру впливу термічної та лазерної обробки на величину МІЕ.

## Методика експерименту

Зразки АМС були отримані методом спінінгування з розплаву у вигляді стрічок шириною 10–20 мм і товщиною 20–25 мкм. Структура стрічок була досліджена методами рентгенівської дифракції й електронної мікроскопії високої роздільної здатності. Зразки піддавалися термічній обробці — відпалу у вакуумі ( $10^{-6}$  мм. рт. ст) і лазерному відпалу, методика проведення якого детально описана в роботах [6, 9]. Відпал проводився лазерним випромінюванням із довжиною хвилі 1064 нм і густиною енергії порядку 2,5–3,5 кВт/см<sup>2</sup> за умов прикладання зовнішнього магнітного поля ( $H \approx 2300$  Е) уздовж осі стрічки АМС. Температура нагрівання поверхневого шару стрічки в результаті лазерного відпалу була оцінена розрахунковим шляхом і становила близько 350 °С. Такий відпал у технологічному аспекті є більш вигідним, тому що за його допомогою модифікуються тільки верхні шари поверхні стрічок АМС, що є відповідальними за МІЕ. Саме такому відпалу властиве швидке варіювання енергетичних параметрів і можливість здійснення його на повітрі або в атмосфері аргону, коли усувається окислювання поверхні. Порівняння результатів впливу лазерного відпалу без прикладання зовнішнього магнітного поля  $H$  і в його присутності на величину МІ свідчили про збільшення ефекту після відпалу в магнітному полі. Надалі експериментальні дані для МІЕ наведені для випадку лазерного відпалу в присутності зовнішнього поля  $H$ .

Ефект магнітоімпедансу досліджувався в магнітних полях до 100 Е і частотах змінного струму, що протікає через зразок, від 10 до 220 кГц. У ході проведених вимірювань зовнішнє магнітне поле було орієнтовано в площині зразків. Вимірювання величини магнітоімпедансу здійснювалося за схемою, що складається з послідовно з'єднаного низькоомного резистора і досліджуваного зразка. Величина ефекту магнітоімпедансу  $\Delta Z/Z$  визначалась як

$$\Delta Z / Z = (Z_{H=0} - Z_H) / Z_{H=0} \times 100 \% = (U_{H=0} - U_H) / U_{H=0} \times 100 \% , \quad (1)$$

де  $Z_{H=0}$  і  $Z_H$  — імпеданси зразка при  $H = 0$  і в магнітному полі величиною  $H$  відповідно;  $U_{H=0}$  і  $U_H$  — величини спадання напруги на зразку під час відсутності поля й при додатку поля  $H$ .

Склад зразків визначався ваговим вмістом вихідних компонентів перед одержанням розплаву і контролювався за допомогою оже-спектроскопії. Вимірювання розподілу компонент (Co, Fe, Ni, Si, B) в АМС по напрямку від поверхні вглиб стрічок здійснювалося шляхом співставлення інтенсивності максимумів в оже-спектрах при травленні поверхні стрічок іонами  $Ag^+$ . Ці спектри послідовно реєструвалися в процесі травлення стрічок із кроком 2 нм. Дослідження проводилися за умов, коли глибина травлення сягала порядку 10–15 нм.

Магнітний стан аморфних і відпалених зразків визначався за допомогою керівського магнітометра, а також вібраційного магнітометра. Згідно з першою методикою вимірювалася величина зміни відбитого сигналу від поверхні зразка. Для цього магнітне поле прикладалося в геометрії поздовжнього ефекту Керра, і вимірювання проводилися на довжині хвилі лазера  $\lambda = 632,8$  нм. При проведенні досліджень гістерезисних властивостей за допомогою магнітооптичного ефекту поверхня зразків піддавалась іонному травленню для зняття шарів окислу з поверхні стрічки.

### **Експериментальні результати та їхнє обговорення**

На рис. 1 представлені залежності величин падіння напруги при проходженні змінного струму через стрічку АМС  $Co_{59}Fe_5Ni_{10}Si_{11}B_{15}$ , що була розташована в магнітному полі. Отримані залежності свідчать про вплив термічних обробок АМС на величину  $Re(\Delta Z/Z)$ . Для цієї аморфної стрічки МІ досягає свого максимуму при частоті змінного струму  $f \approx 100$  кГц. При термічній обробці не змінюється частотна локалізація максимуму. Відносна величина падіння напруги в прикладеному зовнішньому магнітному полі  $H$  сягає рівня  $\sim 8$ – $9$  %. Термічна обробка стрічок АМС  $Co_{59}Fe_5Ni_{10}Si_{11}B_{15}$  при  $350$  °С протягом 10 хвилин призводила до збільшення МІ-ефекту більш ніж у 1,8 разів у порівнянні зі значеннями для вихідного стану зразка. Збільшення температури відпалу до  $400$  °С призводить до зворотного ефекту: величина  $Re(\Delta Z/Z)$  падає практично до початкового рівня. Таке зменшення  $Re(\Delta Z/Z)$  пов'язано, вочевидь, зі структурними змінами, що відбулися в стрічках. Після відпалу аморфна матриця містить нанокристалічні включення, частина яких утворює провідну сітку. Внаслідок цього відбувається зменшення МІ-ефекту, що властиво аморфним структурам на основі Co. Зсув максимуму  $Re(\Delta Z/Z)$  в область низьких частот відбувається за рахунок внеску в МІ-ефект магнітоопору, обумовленого наногранульованою структурою. Також свіжезагартований зразок піддавався лазерній обробці за допомогою  $Nd^{3+}$  лазера з довжиною хвилі 1064 нм ( $2,5$  кВт/см<sup>2</sup>). На рис. 1 видно, що лазерна обробка приводить до збільшення МІЕ приблизно в 1,7 рази.

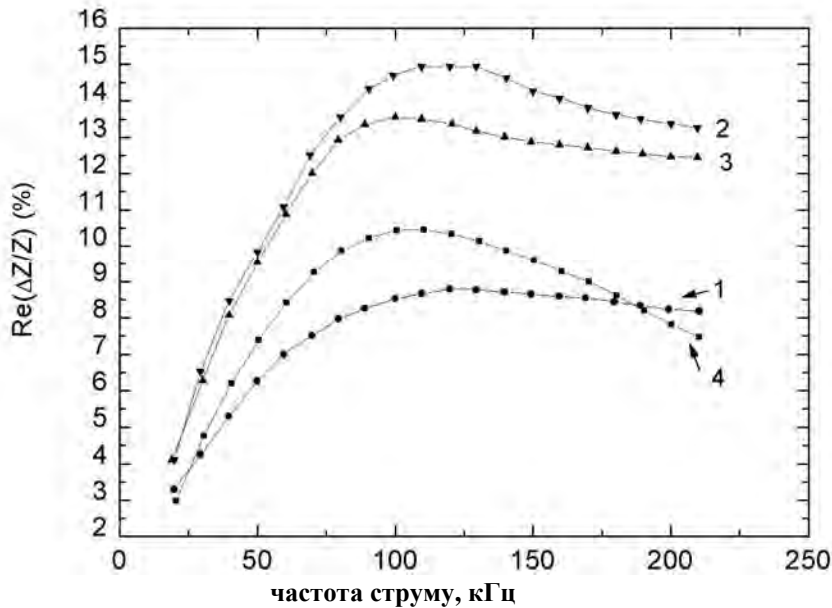


Рис. 1. Залежності магнітоімпедансу  $\text{Re}(\Delta Z/Z)$  для стрічки AMC  $\text{Co}_{59}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{15}$ :  
 1 — свіжезагартований зразок; 2 — термічний відпал при  $T = 350$  °C;  
 3 — лазерний відпал ( $\text{Nd}^{3+}$  лазер); 4 — термічний відпал при  $T = 400$  °C

Про суттєву різницю характеру впливу термічного та лазерного відпалу на фізичні характеристики матеріалів, у першу чергу, свідчать результати дослідження структурного стану зразків. На рис. 2а,б представлені результати дослідження структури зразка AMC  $\text{Co}_{59}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{15}$  як після його термообробки при температурі 350 °C, так і після лазерного відпалу, отримані за допомогою електронного мікроскопа. Можна помітити, що кластери, які випадають, у результаті термічного відпалу не мають характерного розміру, відрізняються за формою, і їхній розкид за розмірами дуже істотний. Така структура виникає завдяки еволюційним процесам дифузії атомів до існуючих в аморфному стані мікрокристалічним зародків. Повільність цих процесів сприяє створенню неоднорідного структурного стану. Лазерний відпал дає можливість атомам металу і металоїдів набути більшої енергії і переміститися на значні відстані.

Такий відпал сприяє також випаданню кластерів, збагачених металевими компонентами (рис. 2), що підтверджують проведені мікрозондові дослідження. На рис. 2 представлені результати мікроскопічних досліджень сплаву після лазерного відпалу із щільністю енергії  $P_w \approx 3,5$  кВт/см<sup>2</sup> (рис. 2б відповідає  $P_w \approx 2,5$  кВт/см<sup>2</sup>). Відпал було проведено для створення більш впорядкованої структури в наногранулах із метою визначення кристалічних фаз. Видно, що лазерний відпал призводить до формування  $h_{cp}$   $\alpha$ -Co фаз, про що свідчать кільця  $\{01\bar{1}0\}_{h_{cp}}$  й  $\{1\bar{1}20\}_{h_{cp}}$  (рис. 2в). Кількість нанокристалитів, впорядкованих у fcc Co структуру є незначним, про що свідчить мала інтенсивність розсіювання світла від  $\{002\}_{fcc}$  площин Co. Експериментальні результати вказують також на формування впоряд-

кованих фаз на основі  $\alpha\text{-Co} + \text{Co}_3\text{B}$ ,  $\text{Co}_2\text{B}$ ,  $\text{CoSi}$ ,  $\text{CoFe}$ ,  $\text{CoNi}$ . Аналіз отриманих дифрактограм за допомогою дифракції лазерного випромінювання на окремих нанокристалах підтвердив більшу ступінь впорядкованості атомів  $\text{Z}$  в hcp фази  $\{01\bar{1}0\}_{\text{hcp}}$  з кутом між відповідними площинами, рівним  $60^\circ$  (вставка рис. 2в).

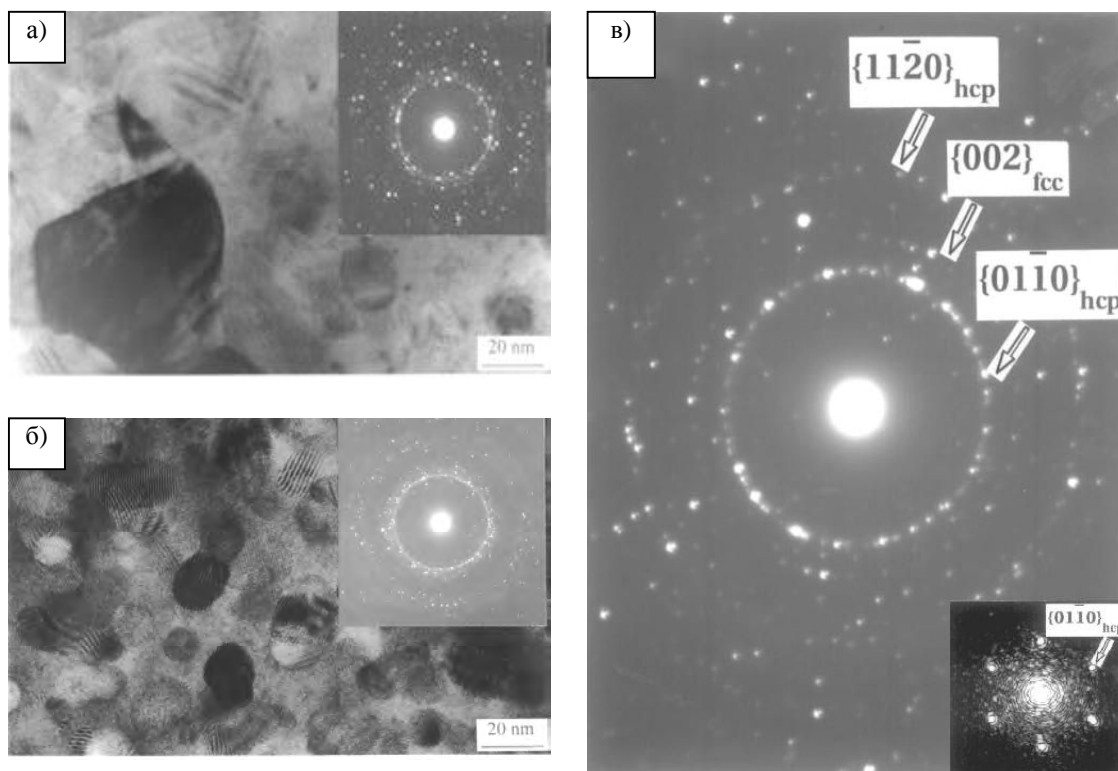


Рис. 2. Електронна мікроскопія структури стрічки АМС  $\text{Co}_{59}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{15}$ : а) термічний відпал при  $T = 350^\circ\text{C}$ ; б) лазерний відпал ( $\text{Nd}^{3+}$  лазер); в) дифрактограма нанокристалу, сформованого лазерним відпалом

Розміри кластерів (гранул) при лазерному відпалі слабко залежать від розмірів і розташування зародків, що існують в аморфній матриці. Отже, такі кластери мають близькі розміри, на відміну від кластерів, отриманих шляхом термообробки стрічки АМС. Варто також підкреслити, що при термообробці відбувається випадіння фаз метал–метал і метал–металоїд, причому фази метал–металоїд рухаються в напрямку до поверхні, про це свідчать дані оже-електронної спектроскопії, отримані при послідовному травленні поверхні стрічок іонами  $\text{Ar}^+$ . Ці дослідження вказують на збагачення поверхневого шару відпалених стрічок атомами В і Со. Розподіл компонентів сплаву  $\text{Co}_{59}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{15}$  по його товщині в приповерхневому шарі після лазерного відпалу стає зрозумілим після проведення послідовного виміру оже-спектрів і показане на рис. 3. Товщина стравленого шару  $d$  на рис. 3 відлічується від поверхні стрічок вихідного стану до моменту травлення. На рис. 3 не представлені дані для атомів О і С, якими збагачена тільки поверхня стрічок. У той же час слід зазначити, що в зразку сплаву  $\text{Co}_{59}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{15}$ , а також після його термічної обробки, частка атомів В коливається залежно від страв-

леної товщини  $d$ , але залишається близькою до оптимальної концентрації (13–16 ат. %).

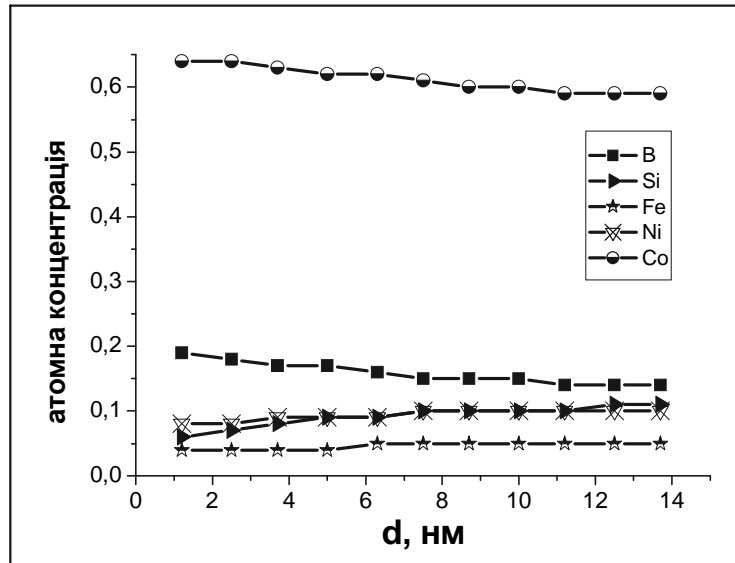


Рис. 3. Розподіл компонентів сплаву по його товщині в приповерхневому шарі за результатами оже-спектроскопії для сплаву  $\text{Co}_{59}\text{Fe}_3\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{15}$  (Si — крива 1; B — крива 2; Fe — крива 3, Co — крива 4; Ni — крива 5)

МІЕ в значній мірі визначається залежністю магнітної проникності АМС від магнітного поля [10, 11]. Для АМС на основі Со зв'язок між прикладеним магнітним полем і магнітною індукцією є нелінійним. У свою ж чергу, магнітна проникність залежить від рухливості  $\mu_{dw}(\omega, H)$  доменних стінок і від повороту  $\mu_{rot}(\omega, H)$  магнітних моментів [5, 12]:

$$\mu_t(\omega, H) = \mu_{dw}(\omega, H) + \mu_{rot}(\omega, H). \quad (2)$$

Аналіз магнітних властивостей зазначених АМС показує, що для низьких частот ( $f < 100$  кГц) магнітна проникність, обумовлена рухливістю доменних стінок, є основною ( $\mu_{dw} > \mu_{rot}$ ). Поворот магнітних моментів феромагнітних атомів відіграє більшу роль при високих частотах ( $\mu_{dw} < \mu_{rot}$ ).

Експериментальним шляхом встановлено, що МІ збільшується з ростом величини  $\mu_t$ . У зв'язку з цим дослідження магнітних характеристик АМС може дати відповідь щодо залежності ролі доменів по формуванню залежності  $\text{Re}(\Delta Z/Z)$  від магнітного поля. Проведені дослідження гістерезисних кривих намагніченості  $M$  від магнітного поля  $H$  показали, що АМС на основі Со в основному характеризуються  $S$ -подібною характеристичною кривою  $M(H)$ . Вісь легкого намагнічування розташовується в площині стрічки, а величина коерцитивної сили становить близько 200 А/м. Після термічного та лазерного відпалу гістерезисні криві  $M(H)$  здобувають форму, характерну для феромагнітних матеріалів (рис. 4). Форма кривих  $M(H)$  у такому разі наближається до прямокутної, і збільшується коерцитивна си-

ла  $H_C \sim 5,6\text{--}7,2$  кА/м. Слід зазначити, що розходження магнітних станів сплаву  $\text{Co}_{59}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{15}$  після термічного та лазерного відпалу незначне. Але після лазерного відпалу в зовнішньому магнітному полі приповерхнева область стрічки сплаву глибиною порядку скін-шару (30 нм) характеризується вже однорідною доменною структурою, про що може свідчити прямокутний характер кривої  $M(H)$  (рис. 4). Таке поведіння залежності  $M(H)$  для сплаву  $\text{Co}_{59}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{15}$ , відпаленого за допомогою лазера в зовнішньому полі, вказує на більшу величину доменної складової магнітної проникності  $\mu_{dw}$  (див. співвідношення (2)) у ньому в порівнянні з термічно відпаленим.

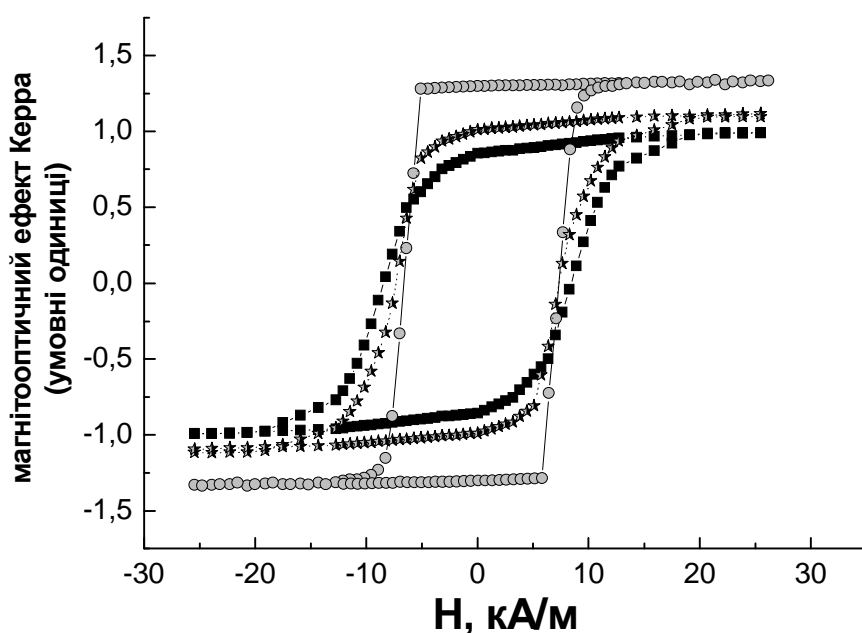


Рис. 4. Магнітооптичні гістерезисні криві  $M(H)$  для стрічок АМС  $\text{Co}_{59}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{15}$ :

- 1 — термічний відпал при  $T = 350$  °С; 2 — лазерний відпал ( $\text{Nd}^{3+}$  лазер);
- 3 — лазерний відпал ( $\text{Nd}^{3+}$  лазер) при додаванні зовнішнього магнітного поля 240 кА/м

Слід також зазначити, що такий відпал призводить до зміщення гістерезисної петлі кривої намагніченості  $M(H)$  на величину  $\Delta H_C \sim 0,80\text{--}0,96$  кА/м. Така поведінка може бути пояснена на основі існування додаткової обмінної взаємодії між верхнім шаром, збагаченим атомами Со і В, і більш глибокими шарами, що містять усі елементи сплаву, а саме: Со, Fe, Ni, Si і В (рис. 3). Подібний зсув петлі гістерезису спостерігався і в роботах [13, 14] для аморфних сплавів на основі Со після їхньої термічної обробки в постійному магнітному полі. Цей додатковий експериментальний факт пояснюється тим, що термомагнітний відпал призводить до виділення дисперсійних фаз  $\alpha\text{-Co}$  з більш високою коерцитивною силою в порівнянні з аморфною матрицею. Напрямок намагніченості в цих кластерах (наймовірніше в  $\alpha\text{-Co}$ -кластерах) визначається зовнішнім магнітним полем у процесі відпалу. Отже, в результаті обмінної взаємодії між магнітом'якою фазою, що перемагнічується і магнітожорсткими фазами, що не перемагнічуються [13, 14], від-

бувається зсув петлі гістерезису  $M(H)$  (рис. 4). Подібна фізична картина, ймовірно, фіксується при дослідженні гістерезисних кривих  $M(H)$  за допомогою магнітооптичного ефекту Керра, що має високу чутливість до поверхневих шарів металевих сплавів. Цей експериментальний факт також може свідчити про те, що лазерний відпал у магнітному полі сприяє формуванню у верхніх шарах стрічки структурних утворень, що характеризуються відмінними від об'ємних шарів магнітними характеристиками. Різний характер дипольної взаємодії пари сусідніх атомів у сплаві, а саме розходження сил взаємодії пари атомів метал–метал типу Co в порівнянні з парами атомів Co–Fe (Ni) або метал–металоїд, призводять до виникнення орієнтаційного структурного впорядкування при лазерному відпалі в магнітному полі. Це обумовлює появу пов'язаної з таким упорядкуванням магнітної одноосової анізотропії.

## Висновки

Виявлено вплив термічної та лазерної обробок на збільшення магнітоімпедансного ефекту в аморфному сплаві  $\text{Co}_{59}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{15}$ . Така поведінка може бути пояснена на підставі експериментальних фактів з доказом перерозподілу компонентів сплаву в приповерхневому шарі й зміни магнітного стану поверхні стрічки. Дані оже-електронної спектроскопії свідчать, що в приповерхневому шарі при лазерній обробці АМС без впливу магнітного поля випадають кластери метал–метал і метал–металоїд. При лазерній обробці в магнітному полі в кристалічних фазах  $\alpha$ -Co виникає ще й магнітна анізотропія. Внаслідок цього відбувається зсув гістерезисних кривих намагнічування. Таким чином, ефект, викликаний такою обробкою стрічок сплаву, збагаченого Co, та зміна магнітних властивостей у приповерхневих шарах сприяє як виникненню магнітної анізотропії, так і збільшенню магнітоімпедансного ефекту.

1. Marin P., Hernando A. Applications of Amorphous and Nanocrystalline Magnetic Materials // J. Magn. Magn. Mater. — 2000. — Vol. 215–216. — P. 729–734.
2. Ripka P. New Directions in Fluxgate Sensors // J. Magn. Magn. Mater. — 2000. — Vol. 215–216. — P. 735–739.
3. Panina L.V., Mohri K., Bushida K. and Noda M. Giant Magneto-Impedance and Magneto-Inductive Effects in Amorphous Alloys // J. Appl. Phys. — 1994. — Vol. 76. — P. 6198–6203.
4. Knobel M. and Pirola K.R. Giant Magneto-Impedance: Concepts and Recent Progress // J. Magn. Magn. Mater. — 2002. — Vol. 242. — P. 33–40.
5. Ahn S.J., Jang K.J., Kim C.G. The Variation of Giant Magneto-Impedance Ratio in Amorphous  $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Ni}_{14}\text{Si}_{15}$  Ribbon Annealed by Pulsed Nd:YAG Laser // J. Magn. Magn. Mater. — 2000. — Vol. 215–216. — P. 484–487.
6. Булавин Л.А., Кравець В.Г., Винниченко К.Л., Манько Д.Ю. Оптические свойства в ИК области спектра и магниторезистивные характеристики аморфных Co-содержащих сплавов // Журнал прикладной спектроскопии. — 2001. — Т. 68. — С. 599–604.



7. Brunetti L., Tiberto P., Vinai F. and Chiriac H. High Frequency Giant Magneto-Impedance in Joule-Heated Co-based Amorphous Ribbons and Wires // Mater. Sci. Eng. — 2000. — Vol. 304–306. — P. 961–964.
8. Kurlyandskaya G.V., Barandiaran J.M., Vazquez M., Garcia D., Dmitrieva N.V. Influence of Geometrical Parameters on the Giant Magneto-Impedance Response in Amorphous Ribbons // J. Magn. Mater. — 2000. — Vol. 215–216. — P. 740–742.
9. Kravets V.G., Petford-Long A.K., Portier X. The Influence of Laser Annealing on the Crystallization Processes in Amorphous Co-rich Alloys // J. Mater. Science. — 2002. — Vol. 37. — P. 2773–2780.
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. — М.: Наука, 1982. — 621 с.
11. Кекало И.Б. Нанокристаллические магнитомягкие материалы. — М.: МИСИС, 2000. — 225 с.
12. Тикадзуми С, Физика ферромагнетизма, магнитные характеристики и практическое применение. — М.: Мир, 1987. — 419 с.
13. Носкова Н.И., Шулика В.В., Лаврентьев А.Г., Потапов А.П., Корзунин Г.С. Влияние условий нанокристаллизации на структуру и магнитные свойства аморфных сплавов на основе Fe и Co // Физика Металлов и Металловедение. — 2005. — Т. 100, № 6. — С. 34–41.
14. Носкова Н.И., Шулика В.В., Лаврентьев А.Г., Потапов А.П., Корзунин Г.С. Особенности структуры и магнитные свойства аморфных сплавов на основе железа и кобальта в зависимости от условий нанокристаллизации // Журнал Технической Физики. — 2005. — Т. 75. — Вып. 10. — С. 61–65.

Надійшла до редакції 03.05.2007