

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В.ЛОМОНОСОВА**

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

УДК 539.213.2;537.622

На правах рукописи

Докукин Максим Евгеньевич

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА НЕОБРАТИМЫЕ
ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ АМОРФНЫХ МАГНИТНЫХ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

МОСКВА

2004

Работа выполнена на кафедре нейтронографии и кафедре магнетизма физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Научные руководители: доктор физико-математических наук
профессор Аксенов Виктор Лазаревич,
кандидат физико-математических наук
доцент Перов Николай Сергеевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Кацнельсон Альберт Анатольевич,
кандидат технических наук
Рыжиков Илья Анатольевич

Ведущая организация: Институт металлургии и металловедения
им. А.А. Байкова, г. Москва

Защита состоится 17 июня 2004г. в ____ час. ____ мин. на заседании диссертационного совета К 501.001.02 в МГУ им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, Москва, Ленинские горы, МГУ, физический факультет, аудитория _____.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан _____ 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного совета К 501.001.02
МГУ им. М.В. Ломоносова, к.ф.-м.н. И.А. Никанорова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ

Одним из актуальных направлений современной физики является изучение структуры и свойств неупорядоченных конденсированных сред (НКС). К НКС относятся тела с аморфной структурой, в частности, аморфные металлические сплавы (АМС) и аморфные магнитные металлические сплавы (АММС). Несмотря на то, что за последние несколько десятков лет изучению НКС было посвящено большое число работ, до сих пор возникает множество новых проблем и вопросов, связанных с их свойствами. Основной интерес к АММС связан, прежде всего, с тем, что аморфные сплавы являются довольно необычными объектами, и их изучение расширяет представления физики конденсированных сред и дает уникальную возможность изучать неупорядоченные системы в твердом состоянии. С практической точки зрения повышенный интерес к АМС обусловлен сочетанием в них уникальных физических свойств. Некоторые АМС, проявляя очень хорошие магнитные свойства, одновременно обладают высокими механическими показателями. Так, магнитномягкие АМС (на основе ферромагнитных компонентов) имеют лучшие магнитные характеристики, чем пермаллои, и одновременно являются механически более прочными. Температурный коэффициент электрического сопротивления АМС может быть близок к нулю в широком интервале температур, а коррозионные свойства аморфных сплавов на основе железа с меньшими добавками хрома значительно выше, чем у нержавеющей стали в кристаллическом состоянии. Применение аморфных материалов в современных нанотехнологиях позволяет добиться уникальных физических характеристик, которые почти невозможно достичь, применяя только материалы с кристаллической структурой.

На сегодняшний день известно, что все свойства аморфных сплавов зависят от условий их получения и последующей обработки. Внешние воздействия, такие как облучение частицами различной природы и отжиг при температурах значительно ниже температуры кристаллизации T_c (низкотемпературный отжиг), приводят к изменению электропроводности, намагниченности, механических характеристик и

др. [1]. Существует еще один тип температурных воздействий, исследования которого были начаты лишь в последнее время – это криообработка (КО) (многочасовая закалка образцов при температуре кипения азота) [2, 3]. Такой вид обработки, приводя к изменению макроскопических свойств АММС, также повышает временную и температурную стабильность сплавов, что весьма важно с точки зрения практических приложений.

В связи с этим представляет интерес изучение поведения аморфных сплавов, как при повышенных, так и при пониженных температурах, тем более, что остаются открытыми вопросы о механизмах влияния внешних факторов на магнитные и механические свойства аморфных сплавов. Структурно чувствительные свойства АМС определяются, в том числе, и дефектами аморфной структуры, поэтому исследование поведения дефектов в АМС при различных воздействиях является одной из приоритетных на сегодняшний день задач.

В последнее время в АММС был обнаружен ряд новых эффектов в области высоких частот, в частности, гигантский магнитный импеданс (ГМИ). Линейная зависимость эффекта ГМИ от внешнего поля, а также его чувствительность к внешнему магнитному полю очень важны при изготовлении магнитных сенсоров для научного и промышленного применения. Поэтому улучшение этих свойств также представляет интерес для современной промышленности.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Целью настоящей работы является исследование изменения магнитных, импедансных и структурных свойств АММС в результате различных температурных воздействий, включая криообработку. В качестве объекта исследований были выбраны сплавы на основе Fe, FeCo, FeNi, FeCuNb и CoFe. Для достижения цели работы были поставлены следующие задачи:

1. Получение экспериментальных зависимостей изменения магнитных, структурных и импедансных свойств от термообработки различной продолжительности.

2. Создание методики проведения нейтронного эксперимента для исследования структурных изменений в АММС, происходящих в результате криообработки.
3. Разработка теоретической модели изменений, происходящих в аморфных магнитных металлических сплавах при криообработке.
4. Оценка структурных изменений на основе разработанной модели и сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА

Научная новизна работы состоит в следующем:

- Проведены систематические исследования изменений статических и высокочастотных магнитных свойств аморфных магнитных металлических сплавов, происходящих в результате криообработки.
- Впервые обнаружено и исследовано изменение магнитоимпедансных свойств аморфных магнитных металлических сплавов, происходящее после криообработки.
- Предложена модель, связывающая структурные изменения, возникающие в процессе криообработки, с изменением магнитных и магнитоимпедансных свойств аморфных магнитных металлических сплавов. Получены количественные оценки релаксационных параметров АММС.
- Обнаружено, что структурные изменения в АММС происходят в процессе криообработки только в ближайшем координационном окружении.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ

Результаты, полученные в данной диссертации, могут стимулировать дальнейшие работы по усовершенствованию магнитных материалов для высокочастотных приложений и датчиков на основе аморфных магнитных металлических сплавов, так как проведенные исследования показали, что криообработка с успехом может применяться для улучшения магнитных и магнитоимпедансных свойств АММС. При этом, в процессе криообработки, на

поверхности образцов не происходит изменений структуры, таких как образование оксидных пленок и нанокристаллических фаз, как это происходит в случае отжига.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ, выносимые на защиту:

1. Показано, что криообработка аморфных магнитных металлических сплавов на основе Fe, FeCo, FeNi, FeCuNb и CoFe приводит к необратимым изменениям статических и высокочастотных магнитных свойств, таких как коэрцитивная сила, максимальная индукция и магнитная проницаемость.
2. Обнаружено, что криообработка, за счет изменения магнитной проницаемости, приводит к заметному увеличению эффекта магнитоимпеданса в АММС на частотах в диапазоне от 0.1 до 1 МГц.
3. Установлено, что в процессе криообработки в аморфных магнитных металлических сплавах происходят необратимые структурные изменения на расстояниях до 12Å.
4. Предложена модель структурных релаксационных процессов в АММС, возникающих при резком охлаждении сплава, а также проведен анализ влияния этих процессов на магнитные и магнитоимпедансные свойства АММС.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных и всероссийских конференциях: XVII и XVIII Международных школах-семинарах «Новые магнитные материалы микроэлектроники», Москва (2000, 2002); Совещании по исследованиям на реакторе ИБР-2 Дубна, Россия (2002); Moscow International Symposium on Magnetism 2002, Moscow (2002); International Conference on Magnetism 2003, Rome (2003); Symposium on Magnetic Materials and Applications 2003, Daejeon, South Korea (2003); International Workshop on Nano Magnetic Materials 2004, Daejeon, South Korea (2004).

ПУБЛИКАЦИИ

Результаты работы опубликованы в 3-х статьях в реферируемых журналах, в трудах 2-х международных конференций и в 7-ми тезисах трудов международных конференций.

СТРУКТУРА И ОБЪЕМ ДИССЕРТАЦИИ

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, двух приложений и списка цитированной литературы. Общий объем работы 163 страницы машинописного текста, включая 49 рисунков, 5 таблиц и список цитируемой литературы из 166 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность рассматриваемой темы, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая ценность проведенных исследований.

В первой главе приведен обзор литературы, посвященной теоретическим моделям и экспериментальным исследованиям магнитных и структурных свойств АММС. Рассмотрены модели дефектов в аморфных системах и механизмы структурной релаксации АМС. Приведены описания магнитных свойств АММС и модели, связывающие их структурные и магнитные свойства. Также рассмотрено явление гигантского магнитоимпеданса в аморфных магнитных металлических сплавах.

Вторая глава посвящена описанию измерительных установок, методик исследований, исследуемых образцов, а также методов обработки данных эксперимента.

В разделе 2.1 приведено описание методик нейтронографических исследований, нейтронографических установок, реактора, а также методик обработки данных нейтронного эксперимента. Нейтронографические исследования проводились в Лаборатории нейтронной физики им И.М. Франка Объединенного института ядерных исследований в городе Дубна на нейтронном дифрактометре

ДН-2 [4]. Измерения неоднородностей с размерами свыше 40\AA проводились на дифрактометре малоуглового рассеяния ЮМО [5].

Методики измерения макроскопических магнитных и магнитоимпедансных свойств АММС, а также параметры соответствующих экспериментальных установок описаны в разделе 2.2. Измерения магнитоэлектрических свойств проводились на вибрационном магнитометре, созданном на кафедре магнетизма физического факультета МГУ, а также на вибрационном магнитометре компании «Lake Shore». Для измерения индукционным методом динамических параметров петель гистерезиса применялись установка, созданная на кафедре магнетизма физического факультета МГУ и промышленная установка «IWATSU SY-8232» (Iwatsu Electric Co. LTD, Япония).

При исследовании магнитоимпедансных свойств образцов использовалась установка на основе серийного измерителя импеданса «HP4192A» (Hewlett Packard). Измерения проводились четырех-контактным методом на образцах прямоугольной формы.

Рентгеновские исследования проводились на установке «Siemens D-5000» (Германия). Измерения выполнялись при использовании медного анода (длина волны рентгеновского излучения $\lambda=0.154184$ нм). Исследования изменения состава по толщине лент были выполнены с помощью электронной Оже-спектроскопии. Прямой микроструктурный анализ образцов $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{B}_{15}\text{Si}_{15}$ проводился с помощью просвечивающего электронного микроскопа (раздел 2.3).

В разделе 2.4 приведено описание образцов, методик их получения и подготовки для измерений.

При выполнении настоящей работы нами были изготовлены образцы в виде лент следующих составов:

1. $\text{Fe}_{60.8}\text{Co}_{20.2}\text{B}_{14}\text{Si}_5$;
2. $\text{Fe}_{76.8}\text{Ni}_{1.2}\text{B}_{13.2}\text{Si}_{8.8}$;
3. $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$, $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Mo}_2\text{B}_{18}$, $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{16}\text{Si}_4$, $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_8\text{B}_{12}$.

При производстве был использован метод спиннингования из расплава.

Также были исследованы полученные из ЦНИИ «ЧерМет» и от компании Allied Signal Co. (Korea) образцы в виде лент сплавов $\text{Fe}_{78}\text{Cu}_1\text{Nb}_4\text{B}_{3.5}\text{Si}_{13.5}$, $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{B}_{15}\text{Si}_{15}$, $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$, $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$.

В третьей главе рассмотрены теоретические модели структурных релаксационных процессов в АММС (разделы 3.1-3.4). Предложена модель влияния резкого охлаждения на коэффициент самодиффузии дефектов в АММС и изменения скорости диффузии вакансий в АММС при криообработке (раздел 3.5). Описание процессов затухания механических колебаний в АММС при термоупругой деформации приведено в разделе 3.6. Приведена модель расчета коэрцитивной силы в АММС учитывающая дефекты (раздел 3.7).

В четвертой главе приведены оригинальные результаты по исследованию изменения магнитных, магнитоимпедансных и структурных свойств аморфных магнитных металлических сплавов при криообработке, а также проводится сравнение экспериментальных данных, с результатами модельных расчетов.

В разделе 4.1 изложены результаты исследования изменения магнитных свойств АММС после проведения криообработки. Эти исследования позволили заключить, что криообработка приводит к улучшению магнитных свойств, а именно, после криообработки происходит уменьшение коэрцитивной силы и увеличение максимальной индукции и реальной части магнитной проницаемости. Так, на рисунках 1 и 2 приведены зависимости коэрцитивной силы и максимальной индукции в частном цикле от значения амплитуды поля для образца $\text{Fe}_{60.8}\text{Co}_{20.2}\text{B}_{14}\text{Si}_5$. Видно, что с увеличением продолжительности криообработки происходит уменьшение коэрцитивной силы и увеличение максимальной индукции в частных циклах гистерезиса.

Было получено, что с увеличением времени влияние продолжительности криообработки уменьшается и после определенного времени уже не приводит к заметным изменениям. На рисунке 3 приведена зависимость величины коэрцитивной силы от продолжительности криообработки для различного значения максимального магнитного поля в цикле.

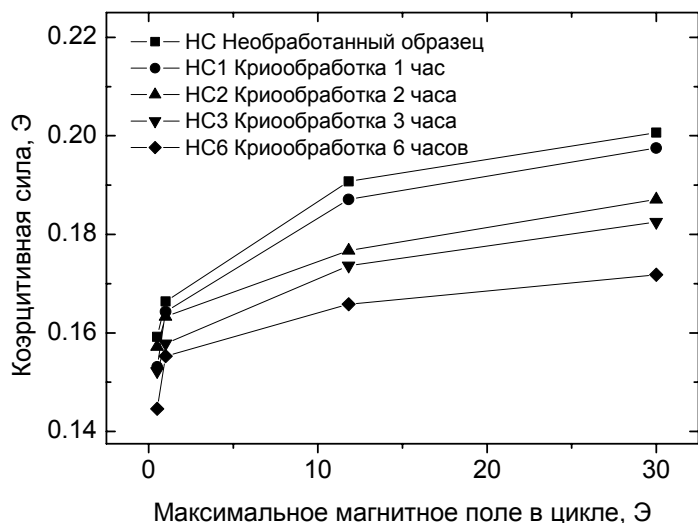


Рисунок 1. Зависимость величины коэрцитивной силы от значения амплитуды магнитного поля в частных циклах гистерезиса для образца $Fe_{60.8}Co_{20.2}B_{14}Si_5$. Частота переменного магнитного поля 100 Гц. Приведены данные для образцов с различным временем обработки.

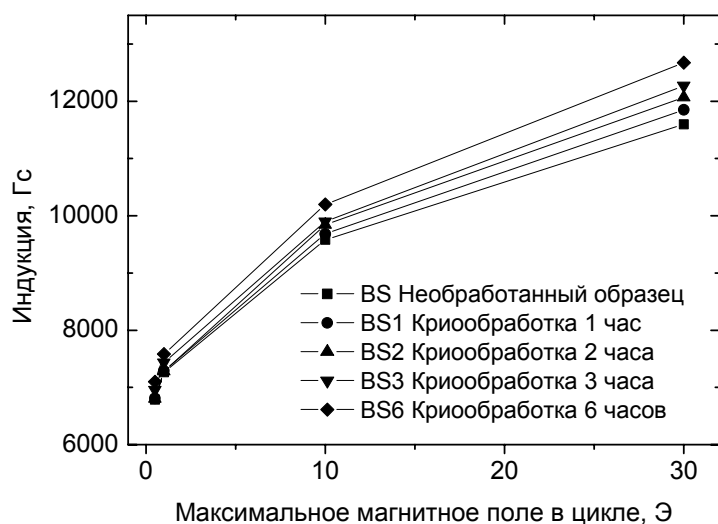


Рисунок 2. Зависимость величины максимальной индукции от значения амплитуды магнитного поля в частных циклах гистерезиса для образца $Fe_{60.8}Co_{20.2}B_{14}Si_5$. Частота переменного магнитного поля 100 Гц. Приведены данные для образцов с различным временем обработки.

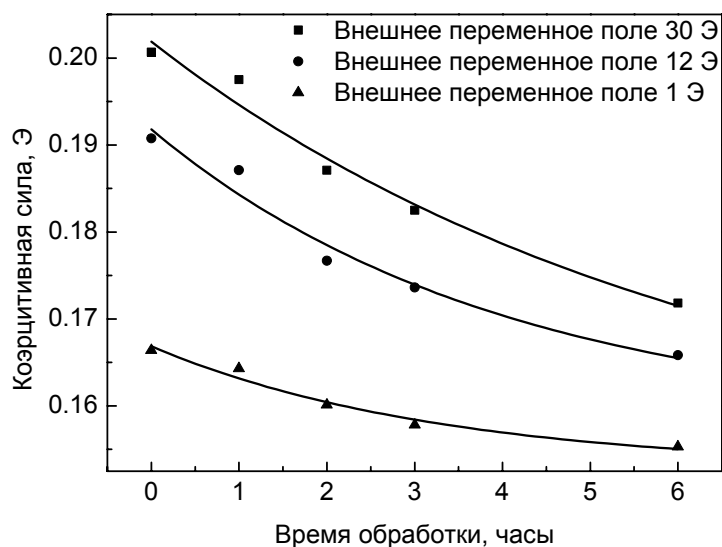


Рисунок 3. Зависимость величины коэрцитивной силы от продолжительности криообработки для различных значений амплитуды переменного магнитного поля в частных циклах гистерезиса для образца $Fe_{60.8}Co_{20.2}B_{14}Si_5$. Частота переменного магнитного поля 100 Гц.

На рисунке 4 представлены зависимости μ' и μ'' от частоты внешнего магнитного поля для образца $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_8\text{B}_{12}$. Измерения проводились при частоте переменного магнитного поля 5-17 кГц. Приведены данные для необработанного образца и образца после 3-х часовой криообработки.

Из рисунка 4 видно, что криообработка ведет к росту величины μ' , тогда как величина μ'' практически не претерпевает изменений.

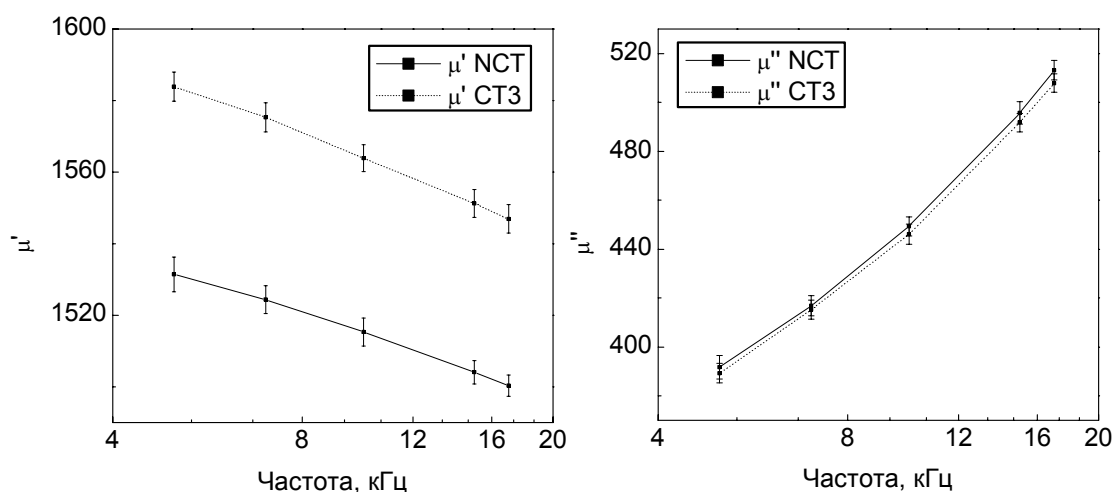


Рисунок 4. Зависимость величин μ' и μ'' от частоты внешнего магнитного поля для образца $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_8\text{B}_{12}$. Частота переменного магнитного поля 5-17 кГц. Приведены данные для образцов с 3-х часовым временем криообработки. NCT означает необработанный образец, CT3 означает образец после 3-х часовой криообработки.

Измерения, представленные в разделе 4.2, показали, что проводимая криообработка оказывает сильное влияние на величину эффекта ГМИ в аморфных магнитных сплавах. Приведены данные экспериментальных исследований ГМИ для сплавов состава $\text{Fe}_{60.8}\text{Co}_{20.2}\text{B}_{14}\text{Si}_5$, $\text{Fe}_{76.8}\text{Ni}_{1.2}\text{B}_{13.2}\text{Si}_{8.8}$, $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{B}_{15}\text{Si}_{15}$, $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Si}_{13.5}$.

На рисунке 5 приведена частотная зависимость изменения величины ГМИ для сплава $\text{Fe}_{60.8}\text{Co}_{20.2}\text{B}_{14}\text{Si}_5$. Показано изменение относительной разницы величины ГМИ между необработанным образцом и образцом, подвергнутому криообработке, с частотой переменного тока, текущего через образец. Максимальное внешнее магнитное поле в эксперименте составляло 110Э. Видно, что увеличение эффекта

ГМИ при увеличении времени криообработки стабилизируется. Максимальное изменение ГМИ для обработанных образцов происходит на низких частотах переменного тока. Так, для частоты 100 кГц максимальное изменение наблюдаемого эффекта составило 50%, а при частоте 10 МГц – всего 4%. При дополнительном низкотемпературном отжиге образцов $\text{Fe}_{60.8}\text{Co}_{20.2}\text{B}_{14}\text{Si}_5$ наблюдалось уменьшение влияния криообработки на импедансные свойства АММС.

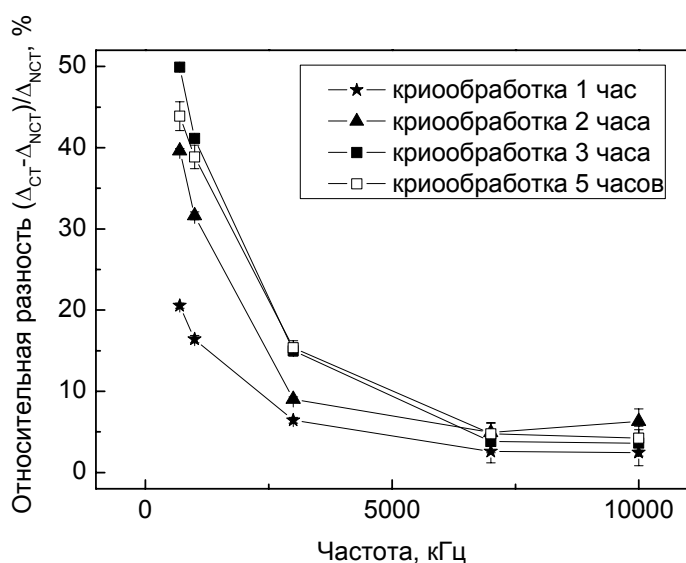


Рисунок 5. Зависимость относительной разницы величины ГМИ эффекта между необработанным образцом и образцом, подвергнутым криообработке, от частоты переменного тока, текущего через образец. Состав образца $\text{Fe}_{60.8}\text{Co}_{20.2}\text{Si}_5\text{B}_{14}$. Δ означает dZ/Z , СТ – образец подвергнутый криообработке, NCT – необработанный образец. Максимальное поле в эксперименте 110Э.

В разделе 4.3 приведены данные рентгеновских и нейтронографических исследований изменения структуры аморфных сплавов, происходящего в процессе криообработки.

Рентгеновские исследования были проведены на всех образцах, рассмотренных в данной работе. Было показано, что образцы, находящиеся после получения в аморфной фазе, в процессе криообработки не выявляли каких-либо сильных структурных изменений и появления кристаллических фаз.

Из-за наложенных на рентгеновскую дифракцию ограничений, применение только рентгеновских исследований часто не позволяет получить точной картины происходящего. Поэтому в данной диссертационной работе были проведены дополнительные исследования структуры АММС с помощью

нейтронографических методов. Были исследованы сплавы следующих составов: $\text{Fe}_{60.8}\text{Co}_{20.2}\text{B}_{14}\text{Si}_5$, $\text{Fe}_{76.8}\text{Ni}_{1.2}\text{B}_{13.2}\text{Si}_{8.8}$, $\text{Fe}_{78}\text{Cu}_1\text{Nb}_4\text{B}_{3.5}\text{Si}_{13.5}$ и $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{B}_{15}\text{Si}_{15}$.

На рисунке 6 для образцов $\text{Fe}_{60.8}\text{Co}_{20.2}\text{B}_{14}\text{Si}_5$ приведены зависимости структурных факторов ($S(Q)$) от вектора рассеяния (Q), полученные с помощью нейтронной дифрактометрии для необработанного образца и образца, подвергнувшегося криообработке в течение 3.5 часов. Положение и ширина каждого пика рассчитывались с помощью функций Лоренца по методу наименьших квадратов. Были использованы модели как для независимого определения положения и ширины всех пиков, так и модели, когда одновременно использовались данные всех пиков. Наиболее точные результаты были получены для модели, одновременно учитывающей положения и ширины всех пиков. Для $\text{Fe}_{60.8}\text{Co}_{20.2}\text{B}_{14}\text{Si}_5$ было найдено, что в обработанном образце происходит смещение положения пиков, соответствующих 1-й, 2-й и 3-ей координационным сферам, в сторону больших Q . Так, для 1-го пика сдвиг $\Delta Q = 0.006 \pm 0.002 \text{ \AA}^{-1}$, для 2-го пика: $\Delta Q = 0.014 \pm 0.003 \text{ \AA}^{-1}$ и для 3-го: $\Delta Q = 0.019 \pm 0.007 \text{ \AA}^{-1}$. Сдвиг четвертого пика лежит в пределах ошибки. Позиции соответствующих пиков: $Q \cong 3.13$ – первый пик, 5.21 – второй пик и 6.27 – третий пик. Для оценки ошибок определения параметров функции Лоренца в качестве весов использовались статистические ошибки спектров рассеяния от образца и ванадия.

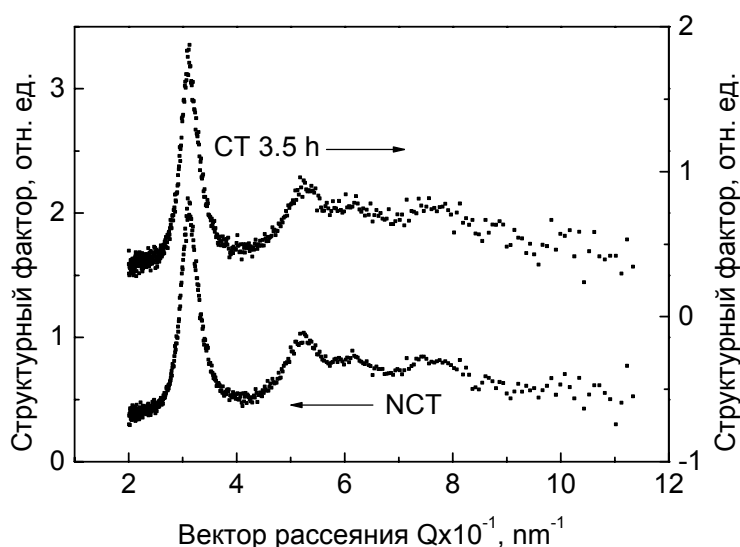


Рисунок 6. Зависимость структурных факторов от вектора рассеяния для образцов $\text{Fe}_{60.8}\text{Co}_{20.2}\text{B}_{14}\text{Si}_5$. СТ 3.5h – образец, подвергнувшийся криообработке в течение 3.5 часов, NCT – необработанный образец.

Для образцов $\text{Fe}_{60.8}\text{Co}_{20.2}\text{V}_{14}\text{Si}_5$ было обнаружено также изменение ширины 1-го и 2-го пиков. Ширина первого пика для необработанного образца составила 3.129 ± 0.002 , а для обработанного 3.123 ± 0.002 . Для необработанного образца второй пик имеет ширину 1.45 ± 0.02 , а для обработанного 1.39 ± 0.02 .

Эти изменения показывают, что криообработка оказывает сильное влияние на ближайшее координационное окружение в АММС и приводит к уменьшению среднего интегрального межатомного расстояния в сплаве. Уменьшение ширины пиков говорит также о происходящем в образцах локальном упорядочении.

Было предположено, что неоднородности в АММС связаны с кластерами, имеющими плотность ниже средней, или так называемыми дефектами n -типа, то есть содержащими «свободный объем». Таким образом, при структурной релаксации происходит уменьшение межатомных расстояний, усредненных по всему образцу, что, в свою очередь, приводит к смещению максимумов функции $S(Q)$. Это и было показано в эксперименте. В первом приближении относительное изменение межатомных расстояний для ближайших соседей было оценено из соотношения [6]:

$$\Delta d / d \approx -(\nu/3) \cdot \left(\overline{\Delta n^2} / n^2 \right)^{1/2} \sim 10^{-3} \quad (1)$$

где ν – объемная доля неоднородностей в образце.

Также была проведена оценка изменения межатомных расстояний ближайшего окружения $d=0,05 \div 0,6$ нм. Из смещения положения пиков на зависимости $S(Q)$ для обработанного и необработанного образцов была получена величина $\Delta d/d \sim (2 \div 4) \times 10^{-3}$. Подобное изменение межатомного расстояния наблюдалось и в случае, когда образцы подвергались низкотемпературному отжигу до 550К [6]. Таким образом, был сделан вывод, что криообработка, по-видимому, приводит к похожему на низкотемпературный отжиг релаксационному процессу в аморфных сплавах.

Также в данном разделе из экспериментальных данных были рассчитаны радиальные функции распределения (РФР) для образцов АММС. Анализ этих функций позволил более точно выявить структурные изменения, происходящие в

АММС после криообработки. Так, на рисунке 7 приведены зависимости для необработанного образца $\text{Fe}_{60.8}\text{Co}_{20.2}\text{V}_{14}\text{Si}_5$ и образца после криообработки в течение 3.5 часов. Радиальная функция распределения $g(r)$ для многокомпонентного сплава представляет собой суперпозицию парциальных радиальных функций распределения для каждой пары компонент. Поэтому для 3-х и более компонентного сплава чаще всего возможно точно определить только первое окружение. Для образца $\text{Fe}_{60.8}\text{Co}_{20.2}\text{V}_{14}\text{Si}_5$ на рисунке 8 приведена относительная разность двух РФР. Видно, что основные изменения в структуре происходят на расстояниях до 8\AA . Атомная плотность на расстояниях до 2\AA увеличивается, а на отрезке от 2 до 3\AA уменьшается.

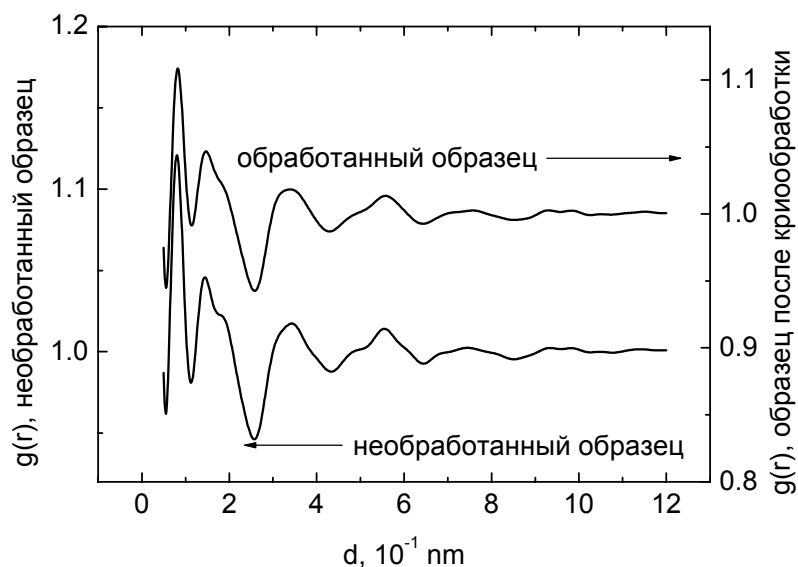


Рисунок 7. Радиальная функция распределения для сплава $\text{Fe}_{60.8}\text{Co}_{20.2}\text{V}_{14}\text{Si}_5$. Приведены графики для необработанного образца и образца, обработанного при температуре 77 К в течении 3.5 часов.

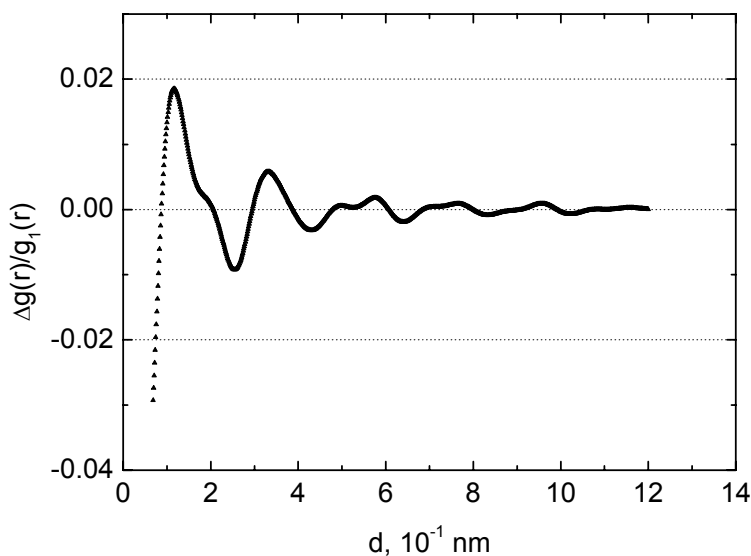


Рисунок 8. Относительная разность радиальных функций распределения ($\Delta g(r) = g_2(r) - g_1(r)$) для сплава $\text{Fe}_{60.8}\text{Co}_{20.2}\text{V}_{14}\text{Si}_5$. Здесь $g_1(r)$ и $g_2(r)$ – радиальные функции распределения для необработанного и обработанного образцов, соответственно.

Это говорит об увеличении числа атомов в ближайшем координационном окружении, и, следовательно, об уменьшении среднего межатомного расстояния, что было подтверждено результатами, полученными из зависимостей структурного фактора $S(Q)$.

Похожие результаты были получены и для остальных сплавов. Так, для образцов сплава $\text{Fe}_{76.8}\text{Ni}_{1.2}\text{B}_{13.2}\text{Si}_{8.8}$ на рисунке 9 показана рассчитанная относительная разность зависимостей РФР для этого сплава. Видно, что, как и в случае сплава $\text{Fe}_{60.8}\text{Co}_{20.2}\text{B}_{14}\text{Si}_5$, после криообработки наблюдается изменение ближнего порядка в сплаве. Основные изменения наблюдаются на расстояниях до 5\AA , хотя небольшие изменения в РФР видны и до 12\AA . На расстояниях $0.5\text{--}1.5\text{\AA}$ атомная плотность для образца после криообработки выше, а на расстояниях $2\text{--}3\text{\AA}$ ниже, чем для необработанного образца.

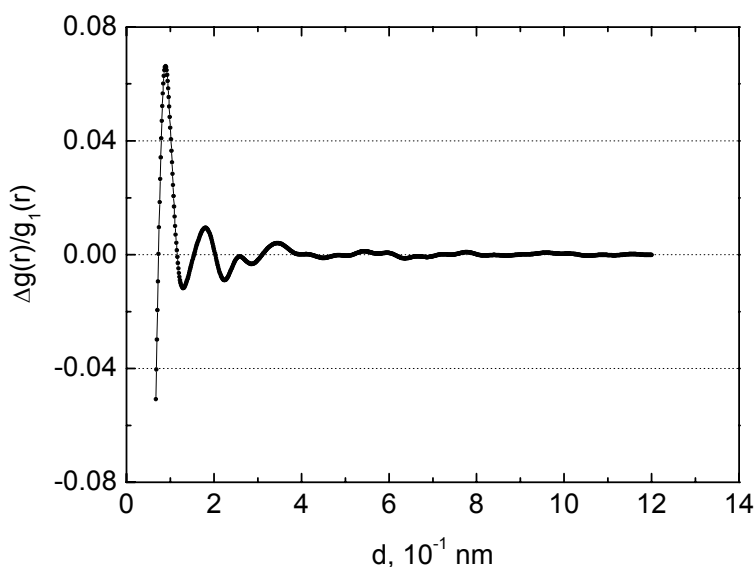


Рисунок 9. Относительная разность радиальных функций распределения ($\Delta g(r)=g_2(r)-g_1(r)$) для сплава $\text{Fe}_{76.8}\text{Ni}_{1.2}\text{B}_{13.2}\text{Si}_{8.8}$. Здесь $g_1(r)$ и $g_2(r)$ – радиальные функции распределения для необработанного и обработанного образцов, соответственно.

Во всех образцах изменения были отмечены на расстояниях менее $8 \div 12\text{\AA}$, причем основное изменение происходило на расстояниях до $4\text{--}5\text{\AA}$.

На основе такого изменения магнитных и структурных свойств был сделан вывод, что в аморфных сплавах при криообработке происходит релаксация напряжений и уменьшение количества локальных дефектов.

В разделе 4.3.3 представлены результаты структурных малоугловых нейтронных исследований, проведенных с целью определения параметров кластеров, возникающих в структуре образцов. Были исследованы образцы сплавов $\text{Fe}_{76.8}\text{Ni}_{1.2}\text{B}_{13.2}\text{Si}_{8.8}$ и $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{B}_{15}\text{Si}_{15}$.

Кривые малоуглового рассеяния, полученные для необработанного образца $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{B}_{15}\text{Si}_{15}$ и образца после 3-х часовой криообработки, представлены на рисунке 10. Видно, что интенсивности малоуглового рассеяния для необработанного и обработанного образцов практически не отличаются. Это свидетельствует о том, что в процессе криообработки не происходит изменений и появления неоднородностей в диапазоне от 30 до 500Å.

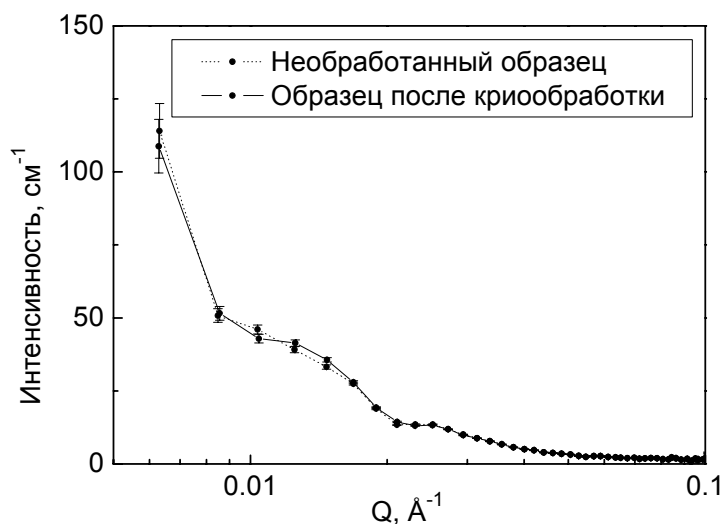


Рисунок 10. Зависимость интенсивности рассеяния от переданного импульса для образцов $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{B}_{15}\text{Si}_{15}$. Приведены зависимости для необработанного образца и образца после криообработки в течение 3 часов.

Данные малоуглового рассеяния, полученные на образце $\text{Fe}_{76.8}\text{Ni}_{1.2}\text{B}_{13.2}\text{Si}_{8.8}$, также показывают отсутствие изменений в диапазоне от 30 до 500Å. На основании этих данных был сделан вывод, что в АММС в процессе криообработки не происходит структурных изменений на расстояниях порядка 100Å.

Результаты анализа состава образцов с помощью Оже-спектроскопии представлены в разделе 4.3.4. Было показано, что данные исследования не выявили изменения относительных концентраций в приповерхностных слоях образцов АММС после криообработки. Также не было обнаружено захвата образцами атомов азота в процессе криообработки.

В разделе 4.3.5 приведены результаты исследования влияния отжига на магнитные свойства АММС. Показано, что отжиг также приводит к улучшению магнитных свойств АММС, но при этом в процессе отжига на поверхности образцов появляется оксидный слой, который при увеличении времени или температуры отжига может ухудшить как магнитные, так и механические свойства АММС.

В разделах 4.4.1.–4.4.4 рассмотрена предложенная автором модель изменений, происходящих в аморфных сплавах в процессе криообработки. Данная модель основана на релаксационных изменениях, происходящих в АММС в процессе криообработки.

Коэффициент диффузии D может быть выражен через микроскопические характеристики атомных перескоков [7]:

$$D = D_0 \exp\left[-\left(E_v^m + E_v^f\right)/kT\right], \quad (2)$$

где $D_0 = v_0 a^2$, v_0 – вероятность перескока вакансии, a – межатомное расстояние, E_v^f – энергия движения вакансий. Сумма энергий вакансии $E_v^m + E_v^f$ называется энергией самодиффузии $Q_{сд}$. Например, для двух и более компонентного аморфного сплава коэффициент самодиффузии находится в диапазоне от $10^{-14} \div 10^{-19}$ см²/сек [8].

В соответствии с формулируемым в физическом материаловедении первым законом Фика и формулой Смолуховского можно записать уравнения для концентрации точечных дефектов [7]. Система балансных уравнений для дефектов типа вакансий и межузлий имеет вид:

$$\frac{\partial C_j(\vec{r}, t)}{\partial t} = g_j(\vec{r}, t) - \operatorname{div} \vec{J}_j(\vec{r}, t) - \mu D_i C_i(\vec{r}, t) C_v(\vec{r}, t) - D_j C_j(\vec{r}, t) k_j^2 \quad (3)$$

где $g_j(\vec{r}, t)$ – скорость генерации точечных дефектов типа j (j – обозначает дефекты

типа вакансии или межузельного атома), $k_j^2 = \sum_{q=1}^{n_j} S_q^j$ – сумма сил стоков типа q для

дефектов типа j ; n_j – число стоков типа q для дефектов типа j , $C(\vec{r}, t)$ –

концентрация дефектов, $\vec{J}(\vec{r}, t) = -D\vec{\nabla}C(\vec{r}, t)$, $\mu \cong (12\pi n_0 a^3)^{1/3}$, где a – межатомное расстояние (индексы i и v относятся к межузлиям и вакансиям, соответственно.).

Из выражения (3) было получено, что стационарные концентрации дефектов определяются лишь величиной скорости их генерации и уходом на стоки. Данные стационарные концентрации дефектов ($C_j^+(t)$) можно записать как:

$$C_v^+ = \frac{k_i^2}{2\mu} \left[\left(1 + \frac{4\mu g}{D_v k_v^2 k_i^2} \right)^{1/2} - 1 \right], \quad (4)$$

$$C_i^+ = \frac{k_i^2}{2\mu} \frac{D_v}{D_i} \left[\left(1 + \frac{4\mu g}{D_v k_v^2 k_i^2} \right)^{1/2} - 1 \right]. \quad (5)$$

Резкое охлаждение является одним из способов создания в АММС неравновесных (избыточных или «замороженных») дефектов, так как при понижении температуры, условия их равновесия сильно изменяются, и образуется избыток неравновесных вакансий. На основе предположения о преобладающей роли стоков вакансий, т.е. $(4\mu g / D_v k_v^2 k_i^2) \ll 1$ и $C_v^+ \approx g / D_v k_v^2$, $C_i^+ \approx g / D_i k_i^2$, был рассчитан коэффициент самодиффузии вакансий D_v :

$$D_v = D_v^+ \frac{C_v}{C_v^+}. \quad (6)$$

Исходя из данной модели, было рассчитано отношение коэффициентов самодиффузии в АММС при комнатной температуре и после резкого охлаждения образца до температуры кипящего азота (D_n / D_r). При учете параметров сплавов и энергии активации было получено $D_n / D_r \sim 10^2 \div 10^3$. Таким образом, на основе результатов, полученных с помощью данной модели с учетом избыточных дефектов, было показано, что скорость самодиффузии в АММС при резком охлаждении образца заметно выше, чем при комнатной температуре (рисунок 11).

Также было показано, что при резком охлаждении АММС происходит быстрое затухание первоначальной термоупругой волны за время порядка нескольких секунд. Таким образом, можно предположить, что основной причиной структурной

релаксации при резком охлаждении является неравновесный избыток дефектов в АММС и возникающая из-за термических деформаций в начальный момент времени волна упругих напряжений в образце.

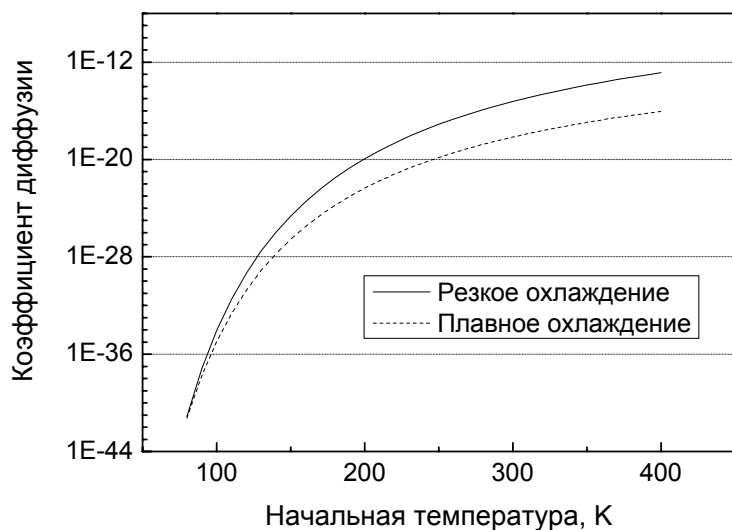


Рисунок 11. Коэффициенты самодиффузии в АММС при плавном и резком охлаждении образца от начальной температуры до температуры кипящего азота (77 К).

В разделе 4.4.2 было рассчитано, что величина термоупругих напряжений, возникающих в образце, достигает 10^7 - 10^9 Н/м². В этом случае на один дефект приходится ~ 0.1 – 1 эВ дополнительной энергии, что сравнимо с энергией активации для вакансий [9].

Также было показано, что величина расстояний, на которых происходит перераспределение атомов, связана с количеством прыжков, которое может совершить вакансия в аморфном сплаве. Была произведена оценка времени установления равновесного состояния. Так, при величине самодиффузии $D \sim 10^{-16} \div 10^{-17}$ см²/сек время перехода в равновесное состояние было получено равным 4–7 часов. Аналогичное время релаксации было получено экспериментально (рисунок 3). Было найдено, что после 6-8 часов обработки магнитные свойства уже не претерпевают дальнейших изменений.

В разделе 4.4.3 было показано, что при криообработке в сплавах происходит перераспределение атомов и релаксация внутренних напряжений. Ферромагнитные свойства металлов и сплавов, а именно, намагниченность насыщения I_s и коэрцитивная сила H_c зависят как от фазового состава, так и от состояния

структуры [1]. При этом I_s зависит, в основном, лишь от состава, атомного строения и количественного соотношения фаз, из которых состоит сплав, а H_c , напротив, зависит от структуры сплава.

Исходя из данных, полученных в работе [3], была рассчитана зависимость коэрцитивной силы от объемного содержания включений $H_c = f(\alpha^{2/3})$ для образца $Fe_{60,8}Co_{20,2}B_{14}Si_5$, которое, в свою очередь, зависело от времени криообработки (рисунок 3).

Численный расчет изменения магнитных параметров H_c и I_s сплава при изменении его структурного состояния, вызванного суммарным воздействием пластической деформации и термической обработки, был осуществлен с применением модели, описанной в разделе 3.7 главы 3. Согласно теории Нееля [10] коэрцитивная сила ферромагнетика, содержащего включения, определяется как:

$$H_c = \frac{2KV}{\pi I_s} \left(0,39 + \lg \left(\frac{2\pi I_s^2}{K} \right)^{\frac{1}{2}} \right), \quad (7)$$

где K – коэффициент анизотропии, V – объемное содержание включений.

Для модельного расчета было использовано относительное изменение коэрцитивной силы H_c (7) до криообработки и после нее:

$$\frac{H_{c_1}}{H_{c_2}} = \frac{\frac{2K_1V_1}{\pi I_{s_1}} \left(0,39 + \lg \left(\frac{2\pi I_{s_1}^2}{K_1} \right)^{\frac{1}{2}} \right)}{\frac{2K_2V_2}{\pi I_{s_2}} \left(0,39 + \lg \left(\frac{2\pi I_{s_2}^2}{K_2} \right)^{\frac{1}{2}} \right)} \quad (8)$$

Объемное содержание включений V было получено из зависимостей, полученных с помощью нейтронной дифракции на аморфных сплавах.

После подстановки в формулу (8) соответствующих значений было получено отношение $H_{c_1}/H_{c_2} \sim 7 - 12 \%$, тогда как экспериментальные значения изменения коэрцитивной силы в процессе криообработки были равны 4–22%. Таким образом,

предложенная модель позволяет удовлетворительно описать наблюдаемые в эксперименте изменения коэрцитивной силы при криогенной обработке.

Изменения намагниченности насыщения можно связать с изменением усредненного расстояния между атомами железа, кобальта и никеля, которое происходит в процессе структурной релаксации сплава.

В разделе 4.4.4 сделан вывод, что проходящие в АММС во время криообработки релаксационные процессы, в результате которых уменьшается количество дефектов и коэрцитивная сила, также приводят к увеличению статической магнитной проницаемости и, следовательно, к увеличению проницаемости, связанной с движением доменных границ [11]:

$$\mu_0 \propto \frac{I_s}{H_c}, \quad (9)$$

Этим объясняется рост величины ГМИ в образцах в области средних частот. При более высоких частотах основной вклад в магнитную проницаемость μ вносят процессы вращения намагниченности и, поэтому, изменение ГМИ при криообработке в этом диапазоне частот минимально.

В заключении приведены основные результаты диссертации.

В приложении I приведены схемы и описания нейтронографических установок.

В приложении II приведены основные характеристики нейтронографических установок и нейтронного реактора ИБР-2.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ:

1. Проведено комплексное исследование воздействия криообработки на аморфные магнитные металлические сплавы с различными структурными и магнитными параметрами. Показано, что в процессе криообработки в аморфных магнитных металлических сплавах на основе Fe, FeCo, FeNi, FeCuNb и CoFe происходят необратимые изменения статических и высокочастотных магнитных свойств,

таких как коэрцитивная сила, максимальная индукция и магнитная проницаемость. Обнаружено уменьшение коэрцитивной силы до 30%, увеличение максимальной индукции до 5%, а также увеличение действительной компоненты комплексной магнитной проницаемости в образцах АММС после криообработки.

2. Обнаружено и исследовано изменение магнитоимпедансных свойств аморфных магнитных металлических сплавов под действием криообработки. Показано, что криообработка приводит к заметному увеличению эффекта магнитоимпеданса в АММС на частотах в диапазоне от 0.1 до 1 МГц. Максимальное изменение (увеличение) импеданса до 50% наблюдается при частотах порядка 100 кГц. Установлено, что изменение магнитоимпеданса в аморфных сплавах прекращается после 4-5 часов криообработки.
3. Методом нейтронной дифракции показано, что в процессе криообработки в аморфных магнитных металлических сплавах происходят необратимые структурные изменения. Установлено, что криообработка влияет только на ближний порядок до 12\AA , в то время как в результате отжига при температурах до 400C° происходит перераспределение плотности (перестройка структуры) на масштабах порядка 100\AA .
4. Предложена модель, описывающая структурные релаксационные процессы в АММС, возникающие при резком охлаждении материала. На основе предложенной модели рассчитано изменение коэффициентов самодиффузии дефектов при криообработке. Численная оценка изменения коэффициентов самодиффузии показала, что при охлаждении образца со скоростями порядка

10^6 К/сек, коэффициент самодиффузии вакансий в аморфном сплаве увеличивается на три порядка по сравнению со случаем плавного охлаждения.

Показано, что данное изменение коэффициентов самодиффузии может быть ответственно за изменение магнитных свойств.

5. Предложена модель, связывающая структурные изменения, возникающие в процессе криообработки, с изменением магнитных и магнитоимпедансных свойств аморфных магнитных металлических сплавов. На основе предложенной модели проведена численная оценка изменений магнитных параметров в АММС и получено хорошее соответствие результатов моделирования экспериментальным данным.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАННЫ В РАБОТАХ:

1. M.E. Dokukin, N.S. Perov, A.I. Beskrovnyi, E.B. Dokukin, «Structural relaxation of amorphous metallic alloys», Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 272-276S, 2004; p.1151.
2. M.E. Dokukin, N.S. Perov, Chong-Oh Kim, CheolGi Kim, «The cryogenic treatment effect on the magneto-impedance properties of the Co- and Fe-based amorphous ribbons», Physica Status Solidi (a), vol. 202, 2004.
3. E.B. Dokukin, A.I. Beskrovnyi, A.I. Kuklin, Yu.S. Kovalev, M.E. Dokukin, N.S. Perov, Chong-Oh Kim, CheolGi Kim, «Neutron Scattering Investigation Of Co- And Fe-Based Amorphous Alloys», Physica status solidi (b), 2004 (в печати).
4. А.И. Бескровный, Е.Б. Докукин, М.Е. Докукин, Н.С. Перов, «Исследование изменения микроструктуры аморфных металлических сплавов, после низкотемпературной обработки, методом нейтронной дифракции», «Совещание по исследованиям на реакторе ИБР-2», Дубна, Россия, 2002, стр.72.
5. M.E. Dokukin, A.I. Beskrovnyi, E.B. Dokukin, N.S. Perov, S.G. Zaichenko, «Neutron Scattering Investigation of short-range order changes in amorphous magnetic

- metal alloys $\text{Fe}_{78}\text{Cu}_1\text{Nb}_4\text{B}_{3.5}\text{Si}_{13.5}$ after low-temperature treatment», «Moscow International Symposium on Magnetism», Moscow, Russia, 2002, p.205.
6. A.I. Beskrovnyi, E.B. Dokukin, M.E. Dokukin, N.S. Perov, A.N. Sivov, S.G. Zaichenko, «Structural Relaxation Of Amorphous Metallic Alloys At Low Temperature», «International Conference on Magnetism», Rome, Italy, 2003, p.411.
 7. E.B. Dokukin, A.I. Beskrovnyi, A.I. Kuklin, Yu.S. Kovalev, M.E. Dokukin, N.S. Perov, Chong-Oh Kim, CheolGi Kim, «Neutron Scattering Investigation Of Co- And Fe-Based Amorphous Alloys», «Symposium on Magnetic Materials and Applications 2003», Daejeon, South Korea, 2003, p.176.
 8. M.E. Dokukin, N.S. Perov, Chong-Oh Kim, CheolGi Kim, «The cryogenic treatment effect on the magneto-impedance properties of the Co- and Fe-based amorphous ribbons», «Symposium on Magnetic Materials and Applications 2003», Daejeon, South Korea, 2003, p.309.
 9. Young Woo Rheem, Lan Jin, N.S. Perov, M.E. Dokukin, CheolGi Kim, ChongOh Kim, «Anomalous Hysteretic Characteristics In Exchange Coupled Crystalline/Amorphous Phases», «Symposium on Magnetic Materials and Applications 2003», Daejeon, South Korea, 2003, p.268.
 10. M.E. Dokukin, «Application of Neutron Diffraction», «International Workshop on Nano Magnetic Materials», Daejeon, South Korea, 2004.
 11. А.С. Антонов, Е.А. Ганьшина, С. Гудошников, М.Е. Докукин, А.Л. Дьячков, А. Калабухов, Л. Матвеец, Н.С. Перов, П. Руденчик, М.В. Седова, О. Снигирев, «Визуализация доменной структуры с помощью сканирующего СКВИД-микроскопа», Труды XVII конференции «Новые магнитные материалы микроэлектроники», Москва, 2000, стр.488.
 12. Н.С. Перов, Е.Б. Докукин, М.Е. Докукин, А.И. Бескровный, С.Г. Зайченко, «Исследование изменения микроструктуры металлических сплавов типа файнмет после низкотемпературной обработки методом нейтронной дифракции», Труды XVIII конференции «Новые магнитные материалы микроэлектроники», Москва, 2002; стр.707.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА:

1. И.В. Золотухин, Физические свойства аморфных металлических материалов, М.: Металлургия, 1986.
2. М.Е. Dokukin, N.S. Perov, A.I. Beskrovnyi, E.B. Dokukin, «Structural relaxation of amorphous metallic alloys», JMMM, vol. 272-276S, 2004; p.1151.
3. S. Zaichenko, A. Radkovskaya, A. Sivov, A. Glezer, «Influence of boundary conditions on the parameters of the low temperature ΔT -effect», JMMM, vol. 258-259, 2003, p.567.
4. User Guide, Dubna, JINR, 1997.
5. А.И. Куклин, Г.Н. Бобарыкина, А.А. Богдзель, В.И. Горделий, А.Х. Исламов, В.Ю. Коновалов, А.Д. Рогов и М. Флорек, «Измерение и расчет методом Монте-Карло спектра пучка нейтронов. Параметры пучка малоугловой установки ЮМО на 4-м канале реактора ИБР-2», Препринт ОИЯИ, P13-2002-249, Дубна, 2002.
6. Ю.М. Останевич, «Наблюдение в быстрозакаленных сплавах неоднородностей, релаксирующих в металлическое стекло при низкотемпературном отжиге», Препринт ОИЯИ, P14-88-290, Дубна, 1988.
7. Ю.В. Трушин, Физическое материаловедение, Санкт-Петербург, Наука, 2000.
8. Д.К. Белашенко, «Механизмы диффузии в неупорядоченных системах (компьютерное моделирование)», УФН, 169, 4, 1999, с.361.
9. В.И. Бетехин, «Влияние отжига на избыточный свободный объем и прочность аморфных сплавов», ФТТ, 42, 8, 2000, с.1420.
10. Б.Г. Лившиц, В.С. Крапошин, Я.Л. Линецкий, Физические свойства металлов и сплавов, М., Металлургия, 1980.
11. Г.С. Кринчик, Физика магнитных явлений, Издательство Московского Университета, 1985.