

УДК 54-161:53.004.12:669-974

## ВЛИЯНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ НА ТЕРМОМАГНИТНОЕ ПОВЕДЕНИЕ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА

С. Г. Зайченко<sup>\*)</sup>, Н. И. Захаренко<sup>\*\*)</sup>, А. М. Глезер<sup>\*)</sup>, Н. С. Перов

(кафедра магнетизма)

E-mail: perov@magn.ru

Методом Фарадея в температурном диапазоне 300–900 К исследованы температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  аморфных сплавов на основе железа и кобальта до и после низкотемпературной обработки в среде жидкого азота ( $T = 77$  К). Установлено, что такая обработка не вносит качественных изменений в общий характер зависимостей  $\chi(T)$ , однако вызывает устойчивые изменения температуры Кюри  $T_C$ , которые свидетельствуют о гомогенизации материала аморфных металлических сплавов и его переходе в новое состояние метастабильного равновесия.

### Введение

Аморфные металлические сплавы (АМС) обладают уникальным сочетанием физических свойств (механических, магнитных, коррозионных и т. д.), позволяющим отнести их к классу перспективных материалов. Свойства АМС определяются их химическим составом и зависят от методов и условий их получения. Известно, что АМС находятся в состоянии метастабильного равновесия, поэтому их физические свойства зависят от внешних воздействий. В этом случае качественно новые физические свойства АМС могут быть связаны с малейшими структурными изменениями [1]. Одним из наиболее важных механизмов, определяющих свойства АМС в диапазоне от комнатной температуры до температуры кристаллизации в пределах устойчивости аморфного состояния, является структурная релаксация. В то же время низкотемпературная обработка (НТО) позволяет воздействовать на физические свойства аморфных сплавов при температурах ниже 273 К [2, 3]. В работе [3] обобщены результаты теоретических и экспериментальных исследований влияния НТО на магнитные, механические, магнитооптические и ряд других свойств АМС в зависимости от параметров термоциклирования (температуры и продолжительности) и состава сплавов. Данные структурных исследований свидетельствуют о необратимых изменениях структуры АМС, вызванных НТО. Предложена физическая модель низкотемпературного воздействия на изменения структуры и основных характеристик аморфных сплавов (низкотемпературный  $\Delta T$ -эффект), объясняющая результаты экспериментов [4]. Определены необходимые условия реализации  $\Delta T$ -эффекта, за-

ключающиеся в высокой скорости охлаждения образцов АМС ( $\sim 10^4 - 10^5$  К/с) для достижения уровня термоупругих напряжений, позволяющих обеспечить разрыв ковалентных связей ассоциатов. Экспериментально установлено, что движущей силой дрейфа свободных атомов металлоидов в пределах ближнего порядка являются колебания образцов на собственных частотах. Не вызывает сомнения, что по крайней мере на начальных стадиях НТО указанные факторы играют решающую роль, однако ряд экспериментальных проявлений низкотемпературного  $\Delta T$ -эффекта до настоящего времени не имеет удовлетворительных объяснений. В ряде работ [5, 6] высказано предположение, что низкотемпературный  $\Delta T$ -эффект представляет мартенситоподобные превращения в малых объемах. Несомненно, этот подход имеет свои достоинства, однако в настоящее время нет экспериментальных данных, в частности структурного характера, подтверждающих это предположение.

Основной целью настоящей работы является исследование влияния НТО на характер термомангнитных зависимостей АМС на основе Fe и Co типа металл–металлоид и их интерпретация в рамках предложенной модели низкотемпературного  $\Delta T$ -эффекта [3].

### Экспериментальные методы

Многокомпонентные аморфные сплавы  $Fe_{81}Si_4B_{13}C_2$ ,  $Co_{58}Ni_{10}Fe_5Si_{11}B_{16}$ ,  $Fe_{61}Co_{20}Si_5B_{14}$ ,  $Fe_{77}Ni_1Si_9B_{13}$  (*a*, *b*, *v*, *г* соответственно, табл. 1) получены закалкой из расплава в виде лент шириной 10–25 мм и толщиной 20–25 мкм из химических

<sup>\*)</sup> Институт металлофизики и функциональных материалов; ГНЦ Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И. П. Бардина, Москва, Россия.

<sup>\*\*)</sup> Национальный университет им. Т. Г. Шевченко, Киев, Украина.

**Температуры Кюри  $T_C$  и температуры кристаллизации  $T_{x1}, T_{x2}$  аморфных металлических сплавов на основе Fe и Co и после низкотемпературной обработки ( $T = 77$  К,  $\tau = 3$  ч)**

АМС	Обработка	$T_C$ , К	$T_{x1}$ , К	$T_{x2}$ , К
а	свежезакаленный	637.0	721.0	748.0
	НТО	635.0	719.0	744.0
б	свежезакаленный	752.0	713.0	758.0
	НТО	750.0	713.0	764.0
в	свежезакаленный	480.0	831.0	—
	НТО	477.5	836.0	—
г	свежезакаленный	675.5	758.0	853.0
	НТО	673.0	755.0	856.0

элементов высокой чистоты. Продолжительность НТО в жидком азоте при  $T = 77$  К составляла 3 ч. Результаты рентгенографических исследований свидетельствовали об аморфном состоянии всех образцов как в исходном состоянии, так и после НТО в жидком азоте.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  получены на автоматическом магнитометре Фарадея в температурном диапазоне 300–900 К в среде чистого аргона в магнитном поле напряженностью  $4.2 \times 10^5$  А/м. Скорость нагрева составляла 10 К/мин. Относительная ошибка при измерениях проницаемости  $\Delta\chi/\chi$  была менее 1%. Точность измерения температуры не превышала 0.5 К.

**Экспериментальные результаты и их обсуждение**

Температурные зависимости магнитной проницаемости  $\chi(T)$  АМС образцов были измерены в режиме «нагрев–охлаждение» и представлены на рис. 1–4. Вид зависимостей  $\chi(T)$ , как было обнаружено, типичен для аморфных металлических стекол [7]. Это свидетельствует о наличии фазовых переходов первого и второго рода в исследованном температурном диапазоне (300–900 К). Они заключаются в переходе из ферромагнитного состояния в парамагнитное при температуре Кюри  $T_C$  и далее из парамагнитного в кристаллическое состояние с двумя температурами кристаллизации  $T_{x1}$  и  $T_{x2}$ , за исключением АМС (см. табл. 1, в), характеризовавшейся только  $T_{x1}$ . Ход кривых  $\chi(T)$  для образцов, подвергнутых НТО ( $T = 77$  К,  $\tau = 3$  ч), подобен кривым, полученным при аналогичных измерениях свежезакаленных образцов типа металл–металлоид. Однако наблюдаются некоторые количественные отличия между образцами в исходном состоянии и после НТО. Они хорошо видны при сопоставлении температурных зависимостей магнитной проницаемости до и после воздействия низкотемпературной обработки:  $\Delta\chi = \chi_{init} - \chi_{LTT} = f(T)$  (см. рис. 1–4). Характер  $\Delta\chi$ -кривых свидетельствует о влиянии НТО на термомагнитное поведение

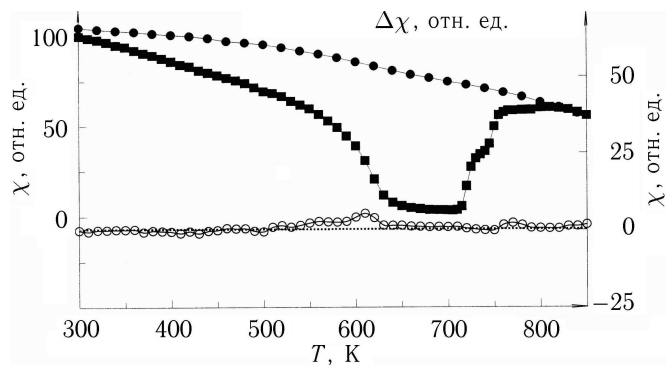


Рис. 1. Температурная зависимость проницаемости  $\chi$  (■ — нагрев, ● — охлаждение) и  $\Delta\chi$  (○) АМС  $Fe_{81}Si_4B_{13}C_2$

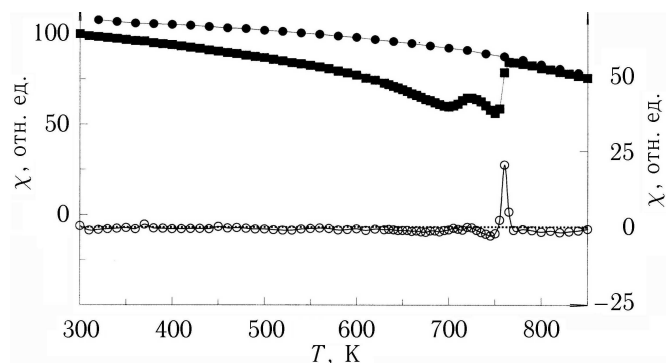


Рис. 2. Температурная зависимость проницаемости  $\chi$  (■ — нагрев, ● — охлаждение) и  $\Delta\chi$  (○) АМС  $Co_{58}Ni_{10}Fe_5Si_{11}B_{16}$

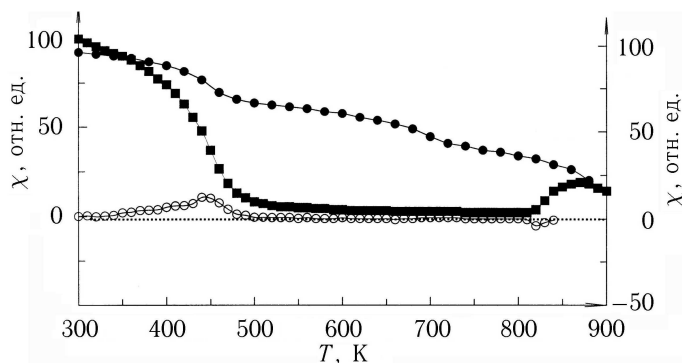


Рис. 3. Температурная зависимость проницаемости  $\chi$  (■ — нагрев, ● — охлаждение) и  $\Delta\chi$  (○) АМС  $Fe_{61}Co_{20}Si_5B_{14}$

АМС, особенно в температурной области от  $T_C$  до температур кристаллизации  $T_{x1}$ . В то же время различия между кривыми  $\chi(T)$  для свежезакаленных и обработанных АМС в области температур, превышающих  $T_C$ , могут быть интерпретированы как результат различия констант спин-волновой жесткости [8].

Значения температуры Кюри для исследованных АМС были найдены из зависимостей  $\chi(T)$  по стан-

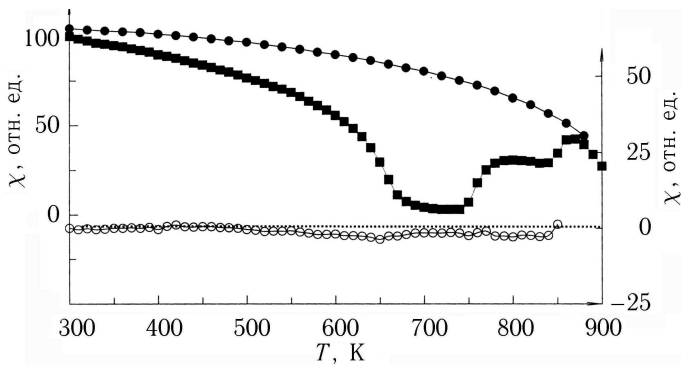


Рис. 4. Температурная зависимость проницаемости  $\chi$  (■ — нагрев, ● — охлаждение) и  $\Delta\chi$  (○) АМС  $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$

дартной методике [7]. Так как температура Кюри АМС (см. табл. 1, в) находится вблизи от температуры кристаллизации, величина  $T_C$  для этого сплава была определена экстраполяцией уравнения

$$\chi \sim (T_C - T)^\beta, \quad (1)$$

где  $\beta$  — критическая константа, величина которой  $\approx 1/3$  [9].

Температуры кристаллизации  $T_{x1}$  и  $T_{x2}$  были найдены из зависимостей  $\chi(T)$ . Они соответствовали максимальной скорости возрастания  $\chi(T)$  и обусловлены образованием кристаллических ферромагнитных фаз с высокой  $T_C$ . Полученные значения  $T_C$ ,  $T_{x1}$  и  $T_{x2}$  для свежезакаленных и обработанных АМС суммированы в табл. 1. Видно, что некоторое снижение температуры Кюри  $T_C$  в результате НТО наблюдалось для всех исследованных АМС. Принимая во внимание, что величина  $T_C$ , определяемая теорией молекулярного поля как

$$T_C = \frac{2S(S+1)}{3k} \sum_{i,j} J_{ij}, \quad (2)$$

где  $S$  — среднее значение спина, приходящегося на один атом,  $J_{ij}$  — обменная энергия между  $i$ -м и  $j$ -м атомами, учитывающая все атомы ближнего порядка, обнаруженные изменения величины  $T_C$  могут свидетельствовать о некотором снижении обменного взаимодействия между атомами металлов, что может интерпретироваться как изменение атомов ближайшего окружения (а именно обогащения ближайшего окружения атомами Si и B). Это наглядно подтверждается видом структурного фактора АМС (см. табл. 1, в), полученным методом дифракцией нейтронов [10]. В соответствии с этими данными наблюдается сдвиг между вторым и третьим максимумами структурного фактора после НТО по сравнению с исходным состоянием. Кроме того, Мёсбауэровские исследования распределения эффективных полей в АМС (см. табл. 1, г) показали, что эти изменения заключаются в обогащении ближайшего окружения атомов Fe атомами металлоидов (B или Si) [11].

Данные, приведенные в табл. 1, позволяют заключить, что основные изменения процесса кристаллизации наблюдаются на второй стадии, соответствующей образованию обогащенных атомами металлоидов фаз ( $T_{x2}$ ). Это также свидетельствует о том, что под влиянием НТО происходит перераспределение атомов металлоидов. Согласно модели низкотемпературного  $\Delta T$ -эффекта, скорость охлаждения ленточных образцов АМС толщиной 20–25 мкм должна составлять не менее  $10^4$ – $10^5$  К/с для создания уровня термоупругих напряжений 10–20 ГПа, достаточного для разрыва ковалентных связей ассоциатов (боридов, силицидов, фосфидов и т. д.). Напряжения, возникающие при свободных колебаниях в момент полного охлаждения образцов АМС, приводят к перемещениям атомов металлоидов на расстояния, не превышающие величины ( $\sim 2$  нм) ближнего порядка. Это вызывает гомогенизацию структуры АМС и соответственно переход в новое метастабильное состояние после НТО.

Дополнительным аргументом, подтверждающим вышеизложенные результаты, служат относящиеся к парамагнитной восприимчивости АМС (см. табл. 1, в) экспериментальные зависимости, характеризующиеся широкой парамагнитной областью в пределах устойчивости аморфного состояния. На рис. 5 представлены зависимости  $\chi(T)$ , полученные в парамагнитной области. Их можно аналитически описать как для свежезакаленного состояния, так и после НТО обобщенным соотношением Кюри, пропорциональным обратной линейной зависимости  $(\chi - \chi_0)^{-1}$ . Найденная величина локализованного магнитного момента оказалась равной  $\mu = 2.50\mu_B$  (для свежезакаленного состояния) и  $\mu = 2.45\mu_B$  (для АМС, подвергнутого НТО). Это снижение магнитного момента, скорее всего, связано с повышением доли атомов металлоидов (Si, B) в ближайшем окружении «магнитных» атомов (Fe, Co) в результате НТО. Это полностью согласуется с вышеизложенными результатами и работами [10, 11].

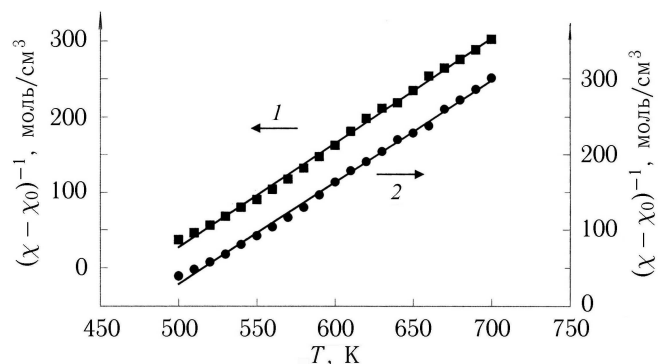


Рис. 5. Температурная зависимость  $(\chi - \chi_0)^{-1}$  в парамагнитной области АМС  $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_5\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$ : 1 — НТО, 2 — свежезакаленный

### Заклучение

Проведенные исследования влияния низкотемпературной обработки на термомагнитное поведение аморфных сплавов на основе Fe и Co показали постоянное снижение температуры Кюри и изменение температуры кристаллизации фаз, обогащенных атомами металлоидов. Эти эффекты связаны с увеличением доли металлоидов в пределах ближнего порядка за счет разрыва ковалентных связей ассоциатов, вызываемого термоупругими напряжениями. Дрейф атомов металлоидов происходит вследствие действия напряжений, возникающих за счет колебаний образцов АМС на собственных частотах в ходе НТО. Результаты проведенных исследований находятся в хорошем согласии с физической моделью низкотемпературного  $\Delta T$ -эффекта.

Авторы выражают благодарность за частичную материальную поддержку работы РФФИ (гранты 04-2-16266 и 03-02-17164) и фонду ИНТЕЛС.

### Литература

1. Amorphous metallic alloys / Ed. F. E. Luborsky. London; Boston; Durban; Singapore; Sydney; Toronto; Wellington, 1983.
2. Zaichenko S.G., Perov N.S., Glezer A.M. et al. // JMMM. 2000. **215–216**. P. 297.
3. Зайченко С.Г., Глезер А.М. // Докл. РАН. 2002. **387**. С. 617.
4. Глезер А.М., Зайченко С.Г. // Изв. РАН. Сер. физ. 2003. **67**. С. 823.
5. Zaichenko S., Radkovskaya A. et al. // JMMM. 2003. **258–259**. P. 567.
6. Zhukov A.P., Stangeev B.I. // J. Appl. Phys. 1993. **73**. P. 5716.
7. Maslov V., Nakonechna O., Nosenko V. // Functional Materials. 2000. **7**. P. 822.
8. Glassy metals: magnetic, chemical and structural properties / Ed. R. Hasegawa. Boca Raton, 1983.
9. Тукадзуми С. // Физика ферромагнетизма. М., 1983.
10. Zaichenko S., Glezer A., Calvo-Dalborg M. et al. // Proc. 10th Int. conf. «Rapidly quenched and metastable materials». Bangalore (India), 1999. **1**. P. 58.
11. Зайченко С.Г., Глезер А.М., Качалов В.М. и др. // Тр. 18 Междунар. школы-семинара «Новые магнитные материалы микроэлектроники». М., 2000.

Поступила в редакцию  
26.09.05