

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.213.2

СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ ЛЕНТ $\text{Co}_{62}\text{Fe}_5\text{Ni}_4\text{Si}_{15}\text{B}_{14}$

© 2022 г. Г. Кират*

Университет им. Инёню, Научно-технический исследовательский центр, Малатья, 44280 Турция

*e-mail: gokhan.kirat@inonu.edu.tr

Поступила в редакцию 26.08.2021 г.

После доработки 14.12.2021 г.

Принята к публикации 14.12.2021 г.

Ленты на основе кобальта (Co) изготовлены методом быстрой закалки из расплава и отожжены при различных температурах. Рентгенодифракционный анализ (XRD) показал, что ленты, полученные быстрой закалкой из расплава, являются аморфными, тогда как отжиг при 600°C приводит к их кристаллизации. Оптимальные магнитные свойства получены для образца, отожженного при 340°C . Подробно обсуждаются результаты измерения удельного электросопротивления в зависимости от температуры и магнитного поля.

Ключевые слова: магнитные свойства, магниторезистивность, аморфные ленты на основе Co, биосенсорный материал

DOI: 10.31857/S0015323022030044

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные сплавы (АС), в которых отсутствует трансляционная симметрия дальнего порядка и структурные дефекты, обладают хорошей стойкостью к коррозионному износу, большим пределом упругости, высокой прочностью и очень хорошей пластичностью [1]. Помимо этих уникальных механических свойств многие АС являются магнитомягкими материалами. Магнитомягкие АС, обладающие эффектом гигантского магнитного импеданса (ГМИ), широко применяют в различных областях, таких как магнитопорошковая дефектоскопия, магнитные датчики и энергоберегающие устройства [2–4].

Ленты из АС, используемые в магнитных биосенсорах на основе эффекта ГМИ, имеют большое значение как коммерческий продукт [3]. Для практических применений предпочтительнее чаще всего отдается АС на основе кобальта (Co), благодаря исключительным магнитомягким свойствам, а именно, малой коэрцитивной силе (H_c), высокой магнитной проницаемости, высокой намагниченности насыщения (M_s), а также нулевой магнитострикции. Уже известно, что наибольший эффект ГМИ проявляется в материалах с отрицательной магнитострикцией, близкой к нулю [5]. Для получения магнитомягких материалов с высокими характеристиками необходимо увеличить M_s и термостабильность [6]. Магнитомягкая аморфная система Co–Si–B была модифицирована Fe и Cr для улучшения

перспективных характеристик, таких как стойкость к коррозии и магнитострикция. Кроме того, при добавлении Fe и Cr возможно формирование наведенной одноосевой магнитной анизотропии [7, 8].

Целью настоящей работы является исследование структуры, магнитомягких характеристик и магнитосопротивления аморфных лент $\text{Co}_{62}\text{Fe}_5\text{Ni}_4\text{Si}_{15}\text{B}_{14}$ как в состоянии после изготовления, так и после отжига в различных режимах. Для этого методом быстрой закалки из расплава изготавливали ленты на основе Co с добавлением Fe, которые затем отжигали при различных температурах. В настоящей работе также приведены магниторезистивные свойства лент на основе кобальта при различных температурах и различной величине магнитного поля.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплав с номинальным составом $\text{Co}_{62}\text{Fe}_5\text{Ni}_4\text{Si}_{15}\text{B}_{14}$ изготовлен в электродуговой печи в атмосфере аргона. Полученный сплав несколько раз перемешивали для получения однородных слитков. Из слитка изготавливали ленты методом быстрой закалки из расплава. Полученные ленты имели ширину ~ 10 мм и толщину ~ 15 мкм. Затем различные образцы ленты отжигали под вакуумом в кварцевой трубке при температурах 340°C и 600°C в течение 1 ч. Такие условия отжига были выбраны исходя из литературных данных [9, 10]

для получения образцов в аморфном и кристаллическом состояниях. Ленты маркировали как C0 (закалка из расплава), C1 (отжиг при 340°C) и C2 (отжиг при 600°C).

Рентгенодифракционный анализ (XRD) для определения изменения структурных характеристик лент на основе кобальта выполнен в CuK α -излучении на дифрактометре Rigaku Miniflex 600. Морфология поверхности отожженных образцов исследована на сканирующем электронном микроскопе JEО-Evo 40. Кроме того, состав и элементная карта материалов определяли на энергодисперсионном рентгеновском спектрометре Bruker XFlash Detector-4010.

Магнитные измерения выполнены на вибромагнитометре измерительного комплекса Quantum Design PPMS-9T. Зависимость намагниченности от температуры измеряли в стандартных режимах: охлаждение в нулевом магнитном поле и охлаждение в магнитном поле. Зависимость магнитного момента от магнитного поля определяли при температурах 5 и 300 К при значении поля до 9 Тл.

Для измерения магнитосопротивления при различных полях и температурах использовали блок АСТ измерительного комплекса Quantum Design PPMS-9T. Величину магниторезистивного эффекта (магниторезистивность – MR) рассчитывали исходя из данных $R-T$ по формуле

$$MR = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)}, \quad (1)$$

где $R(H)$ – сопротивление в магнитном поле H и $R(0)$ – сопротивление в отсутствие магнитного поля.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1. приведены дифрактограммы при комнатной температуре для образцов ленты, полученных быстрой закалкой из расплава (C0), отожженных при 340°C в течение 1 ч (C1) и отожженных при 600°C в течение 1 ч (C2). Образец C0 имеет широкое гало вблизи $2\theta \sim 20^\circ$, что свидетельствует об аморфности материала. Для образца C1 также наблюдается широкий пик вблизи $2\theta \sim 20^\circ$, как и для образца C0, несмотря на наличие небольшого пика между $2\theta = 45^\circ-47^\circ$. Полученные результаты показывают, что образцы C0 и C1 имеют аморфную структуру и, следовательно, дальний порядок отсутствует. При увеличении температуры отжига до 600°C, для образца C2 широкий пик, обычно характерный для аморфной структуры, не наблюдается и, кроме того, появляются дифракционные пики фаз α Co (Si), Co₃B and Co₂Si, отмеченные на рисунке. Эти результаты показывают, что образец C2 имеет кристаллическую структуру, в отличие от C0 и C1.

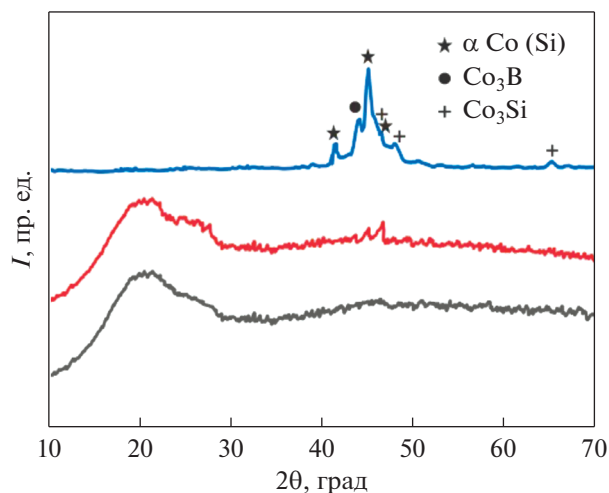


Рис. 1. Дифрактограммы образцов C0, C1 и C2.

На рис. 2 приведены изображения микроstructures и элементная карта образцов, полученные на электронном сканирующем микроскопе (SEM-изображения). На вставке показана свободная поверхность ленты, более светлая по сравнению с поверхностью, контактирующей с барабаном. SEM-изображения ленты, полученной быстрой закалкой из расплава, имеют стеклоподобный вид без кристаллитов с ямками на поверхности (рис. 2а), что согласуется с результатами рентгенодифракционного анализа (XRD). В отличие от образцов C0 и C1, в образце C2 наблюдаются мелкие зерна и множественные ямки из-за повышения температуры отжига до 600°C (рис. 2в). Кроме того, в образце C2, в отличие от других образцов, микроструктура обеих поверхностей ленты почти одинакова. Элементная карта, изображенная на рис. 3, показывает, что распределение атомов на поверхности равномерно для всех образцов. Окончательный состав, определенный по результатам энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDX), приведен в табл. 1.

На рис. 4а, 4б показана зависимость удельного сопротивления изготовленных образцов от температуры в отсутствие магнитного поля и в магнитном поле 50 кЭ, соответственно. Видно, что аморфная лента C0 имеет большее удельное электрическое сопротивление по сравнению с ее кристаллическим аналогом (рис. 4а). Увели-

Таблица 1. Окончательный состав образцов, полученный при энергодисперсионном рентгеновском анализе

Образец	Co	Fe	Ni	Si	B
C0	61.24	5.32	5.97	15.05	12.42
C1	61.09	4.96	6.19	15.42	12.34
C2	59.55	4.37	5.24	15.39	15.45

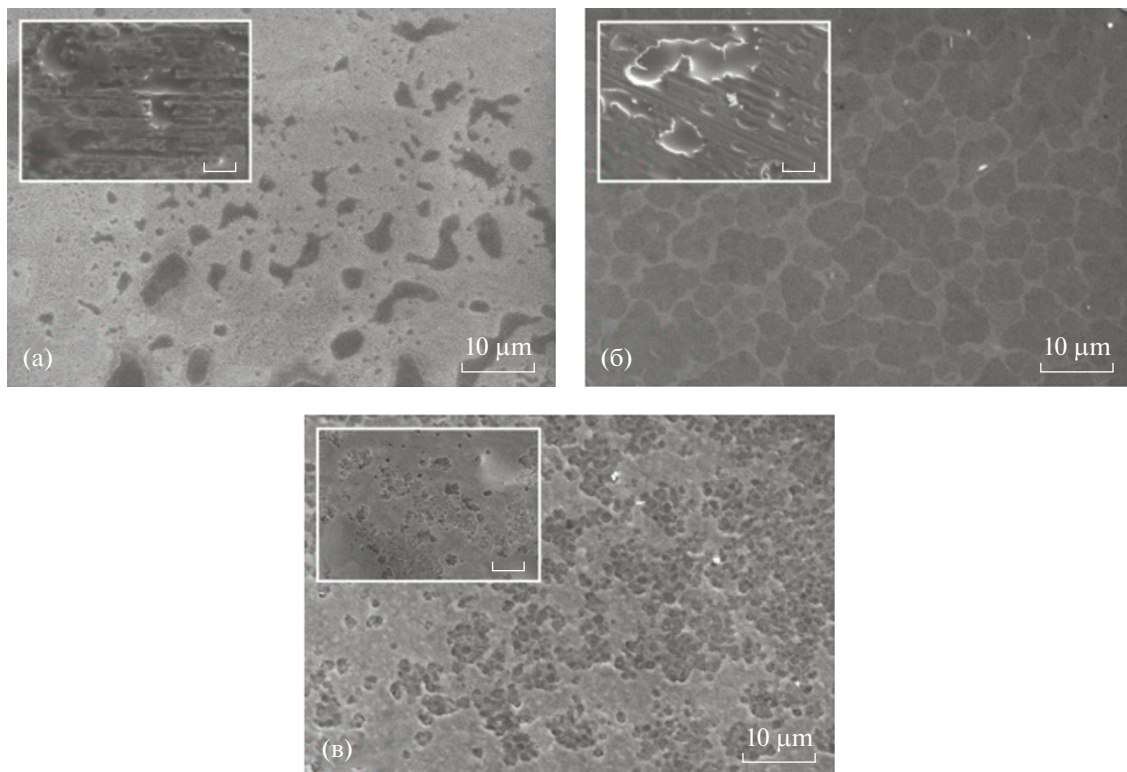


Рис. 2. SEM-изображения микроструктуры образцов: (а) C0, (б) C1 и (в) C2.

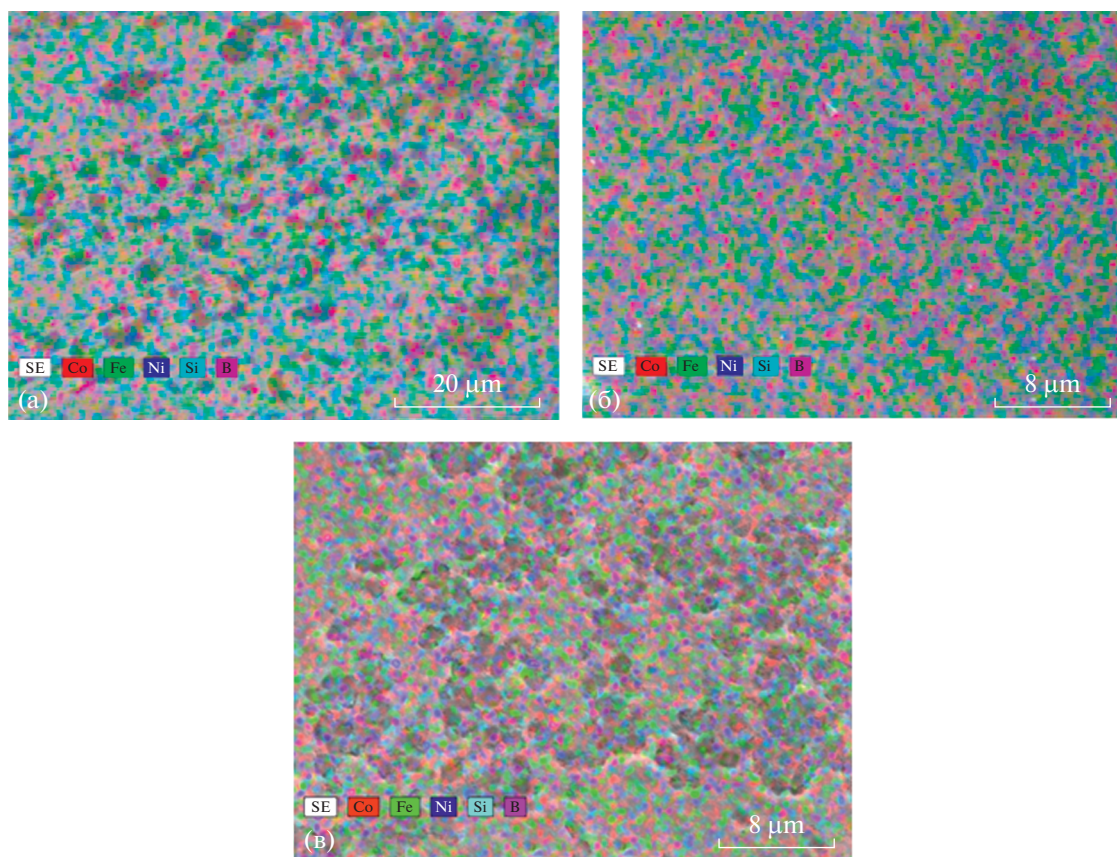


Рис. 3. Элементная карта образцов: (а) C0, (б) C1 и (в) C2. (На рисунке приведено распределение цветов, обозначающих различные атомы.)

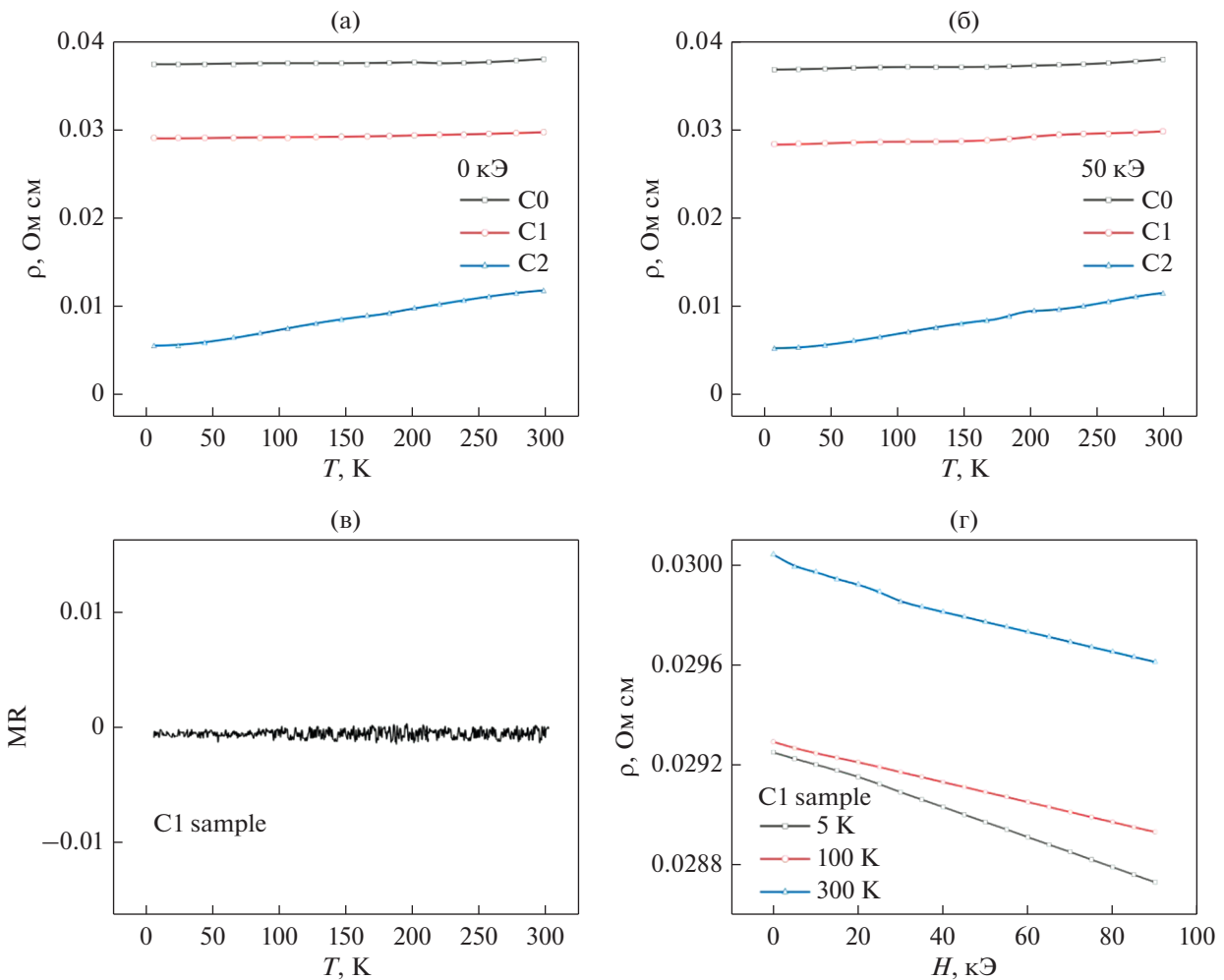


Рис. 4. Кривые $\rho-T$ для всех изготовленных лент: (а) без магнитного поля, (б) в магнитном поле 50 кЭ, (в) магниторезистивность образца C1, (г) зависимость удельного сопротивления образца C1 от магнитного поля.

чение удельного электрического сопротивления при кристаллизации является типичным поведением аморфных сплавов [7].

По причине случайного распределения атомов аморфные сплавы имеют более высокое удельное сопротивление, чем кристаллические сплавы [11]. Кривые $\rho-T$, полученные в магнитном поле 50 кЭ, почти аналогичны кривым, полученным без магнитного поля. Однако наблюдается очень незначительное уменьшение удельного электро-сопротивления в магнитном поле 50 кЭ. При приложении магнитного поля растет упорядочение магнитных моментов, что приводит к уменьшению рассеяния электронов проводимости. Поэтому происходит снижение удельного электро-сопротивления [12]. В настоящей статье, кривая $MR-T$ (рис. 4в) и результаты измерения зависимости $\rho-H$ (рис. 4г) приведены для образца C1 в качестве примера. Удельное электро-сопротивление других образцов (C0 и C2) изменяется анало-

гичным образом. Кривая магниторезистивности MR , рассчитанная с использованием уравнения 1, оказывается почти линейной, так как кривые $\rho-T$ при 0 и 50 кЭ имеют очень похожую форму. Кроме того, магниторезистивность MR отрицательна из-за увеличения удельного сопротивления при приложении магнитного поля, как объясняли выше (рис. 4в). Измерения зависимости $\rho-T$, выполненные при различных температурах (5, 100 и 300 К), показали, что удельное сопротивление уменьшается при увеличении магнитного поля (рис. 4г) Уменьшение удельного электро-сопротивления ферромагнитных материалов при приложении магнитного поля было рассчитано Катаокой с использованием $s-d$ -модели. Эта модель основана на принципе рассеяния s -электронов проводимости за счет локализации d -спинов [13].

Зависимость намагниченности от температуры ($M-T$) для всех образцов в магнитном поле 100 Э и 10 кЭ при охлаждении в нулевом магнит-

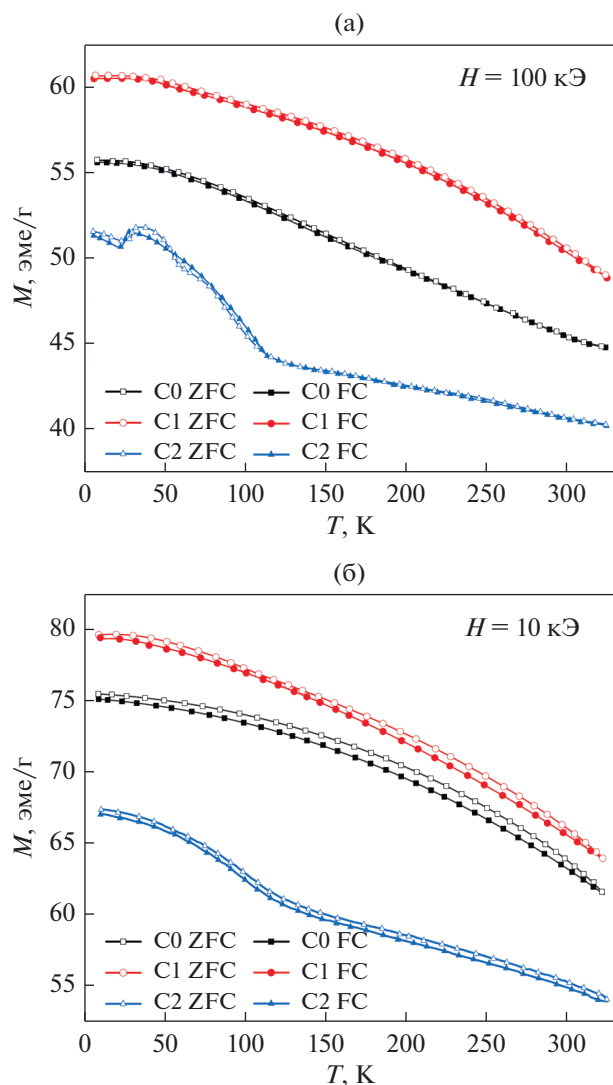


Рис. 5. Зависимость намагниченности от температуры ($M-T$) для всех образцов: (а) при 100, (б) при 10 кЭ.

ном поле (ZFC) и охлаждения в магнитном поле (FC) приведена на рис. 5а и 5б соответственно. Как для ZFC, так и для FC получены похожие кривые. Магнитный момент увеличивается при уменьшении температуры в измеряемом диапазоне температур (5–325 К). Однако резкого измене-

Таблица 2. Коэрцитивная сила (H_c), остаточная намагниченность (M_r) и намагниченность насыщения (M_s) при 300 К

	H_c , Э	M_r , эме/г	M_s , ме/г
C0	93.9	17.93	66.06
C1	10.8	0.33	68.02
C2	79.5	6.54	60.09

ния, которое можно было связать с температурой Кюри, не наблюдали. При ~ 30 К на кривых $M-T$ для образца С2 при 100 кЭ (рис. 5а) наблюдается резкий спад, который может возникать из-за антиферромагнитного взаимодействия. Другим примечательным фактом является то, что наибольшее значение магнитного момента было получено для образца С1. Другими словами, кристаллический образец С2 имеет меньший магнитный момент, чем аморфный образец С1. Это может быть связано с увеличением антиферромагнитного взаимодействия между атомами вследствие уменьшения расстояния между атомами и/или возрастания атомного упорядочения.

В настоящей работе также выполнено построение петель гистерезиса (рис. 6) для определения оптимальных условий для достижения магнитных свойств. Значения коэрцитивной силы (H_c), остаточной намагниченности (M_r) и намагниченности насыщения (M_s) при комнатной температуре приведены в табл. 2. M_s имеет немонотонный характер и увеличивается для образца С1, а затем снова уменьшается для кристаллического образца С2. Аналогичное поведение наблюдали в [14], где было указано, что M_s достигает максимального значения на ранней стадии нанокристаллизации и снова уменьшается после полной кристаллизации. Кроме того, увеличение M_s , по-видимому, связано с необратимой релаксацией [14]. Видно, что образец С1 имеет наилучшие магнитомягкие свойства. Кроме того, для образца С1 достигается максимальное намагничивание. В работе [15] сообщали, что низкотемпературный отжиг (при 300–400°C) способствует улучшению магнитомягких свойств аморфных материалов. Кристаллический образец С2 обладает худшими магнитомягкими свойствами по сравнению с другими образцами.

Значение M_s определяли из закона приближения намагниченности к насыщению (ЗПН) с использованием следующего уравнения: [16]:

$$M = M_s \left[1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} \right] + \chi_p H, \quad (2)$$

где a – константа, отражающая вклад напряжения в сильном магнитном поле, константа b характеризует магнитокристаллическую анизотропию и χ_p – дифференциальная восприимчивость в сильном магнитном поле. Ниже температуры Кюри и особенно в сильном магнитном поле значения a и χ_p пренебрежимо малы. В этом случае уравнение 2 упрощается до следующего уравнения:

$$M = M_s \left[1 - \frac{b}{H^2} \right]. \quad (3)$$

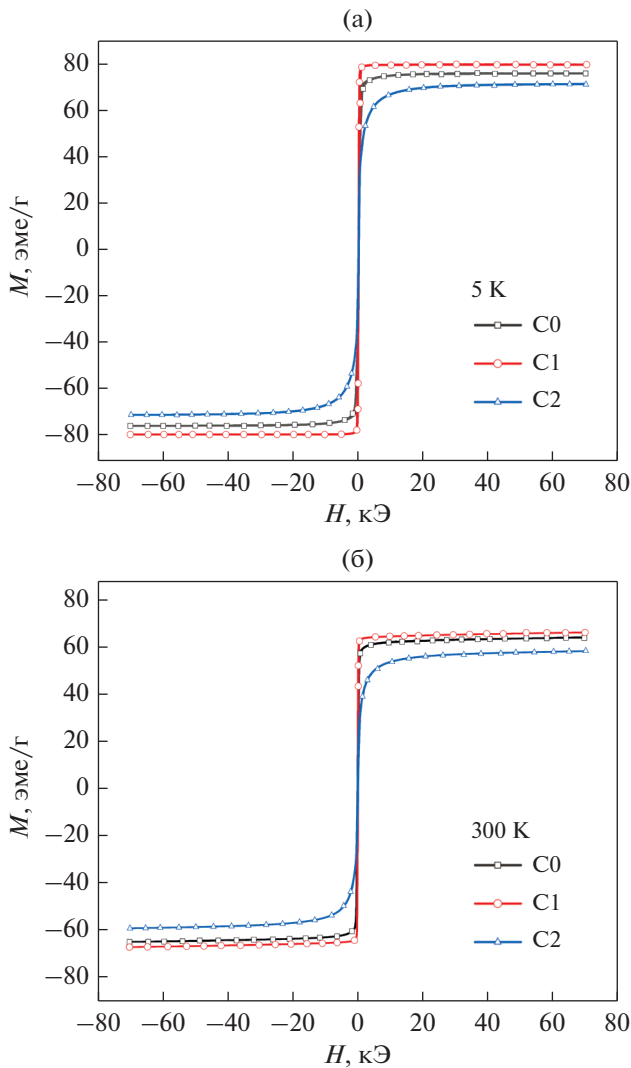


Рис. 6. Кривые $M-H$ для всех образцов: (а) при 5, (б) при 300 К.

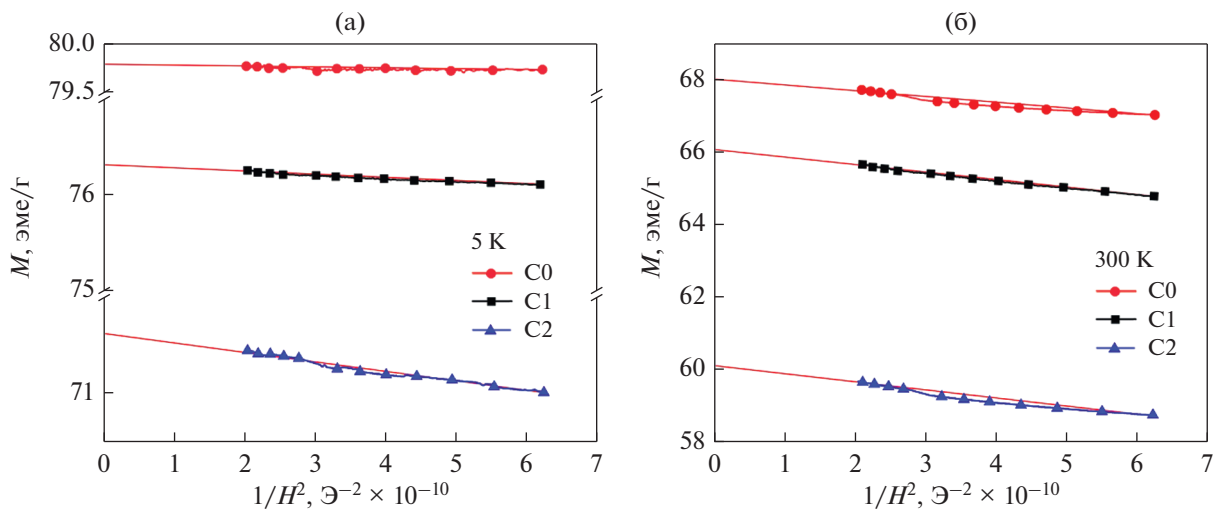


Рис. 7. График зависимости M от $1/H^2$, построенный при: (а) 5, (б) 300 К.

Таким образом, M_s соответствует значению намагниченности, когда $1/H^2$ приближается к нулю. График зависимости M от $1/H^2$ представлен на рис. 7. На этом графике для кривой $1/H^2$ выполнено линейное приближение. Значение намагниченности, соответствующее величине $1/H^2$, равной нулю (точка пересечения оси y и линии, полученной при линейном приближении), будет являться намагниченностью насыщения.

Кривая изменения производной от намагниченности в зависимости от магнитного поля представляет эффективный инструмент для исследования обменного взаимодействия. В то время как наличие единственного пика на кривой зависимости dM/dH от H свидетельствует о сильном обменном взаимодействии между мягкой и твердой фазами, возникновение двух отдельных пиков говорит о том, что взаимодействие слабое [17]. На рис. 8. показана зависимость dM/dH от H , полученная при 5 и 300 К. Наиболее сильный пик при 5 К наблюдается в образце C0. Кроме того, в образце C0 также наблюдается небольшой второй пик. Как указывали выше, наличие этих двух пиков свидетельствует о слабом обменном взаимодействии между магнитными фазами в образце C0. Образец с продольной эффективной анизотропией имеет слабую чувствительность к прилагаемому магнитному полю и вполне вероятно, что второй пик в низких полях обусловлен поверхностной анизотропией. При 300 К в образце C1 наблюдается наиболее сильный и узкий пик по сравнению с другими образцами. Это может быть связано с улучшением магнитомягких свойств образца C1 при комнатной температуре.

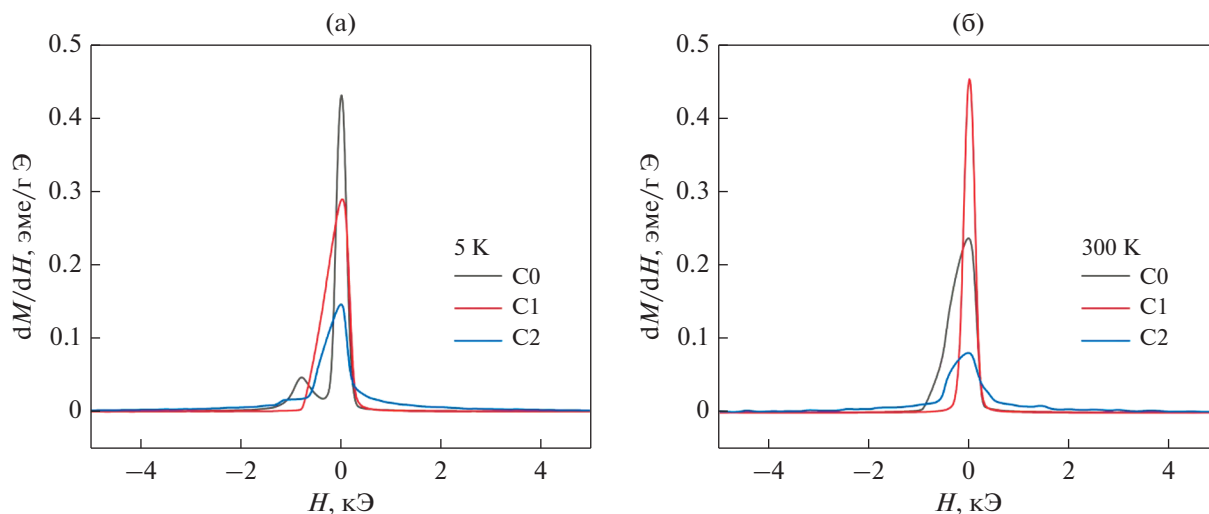


Рис. 8. График зависимости dM/dH от H , построенный при: (а) 5, (б) 300 К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе были подробно исследованы электрические и магнитные свойства лент $\text{Co}_{62}\text{Fe}_5\text{Ni}_4\text{Si}_{15}\text{B}_{14}$. Рентгенодифракционный анализ (XRD) показал, что изготовленные ленты являются аморфными. После отжига при 340°C существенных изменений структуры не наблюдали, в то время как при отжиге при температуре до 600°C появляется несколько дифракционных пиков. Зерна наблюдали только в кристаллическом образце. Элементная карта показывает, что распределение атомов на поверхности образцов является равномерным. Обнаружено, что отожженные аморфные ленты, соответствующие образцу C1, при комнатной температуре имеют высокую намагниченность насыщения M_s (68.02 эме/г), а также малую коэрцитивную силу H_c (10.80 Э) и остаточную намагниченность M_r (0.33 эме/г). Удельное электросопротивление уменьшается при возрастании атомного упорядочения. Кроме того, увеличение магнитного поля приводит к уменьшению удельного сопротивления ферромагнитных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li F.C., Liu T., Zhang J.Y., Shuang S., Wang Q., Wang A.D., Wang J.G., Yang Y. Amorphous–nanocrystalline alloys: fabrication, properties, and applications // *Mater. Today Adv.* 2019. V. 4. P. 100027. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2019.100027>
2. Beato-López J.J., Urdániz-Villanueva J.G., Pérez-Landazábal J.I., Gómez-Polo C. Giant stress impedance magnetoelastic sensors employing soft magnetic amorphous ribbons // *Materials (Basel)*. 2020. V. 13(9). P. 2175. <https://doi.org/10.3390/ma13092175>
3. Kurlyandskaya G., Levit V. Magnetic Dynabeads® detection by sensitive element based on giant magneto-impedance // *Biosens. Bioelectron.* 2005. V. 20. P. 1611–1616. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2004.04.027>
4. Mansourian S., Bakhshayeshi A., Taghavi mendi R. Giant magneto-impedance variation in amorphous CoFeSiB ribbons as a function of tensile stress and frequency // *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.* 2020. V. 384. P. 126657. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2020.126657>
5. Beach R.S., Berkowitz A.E. Giant magnetic field dependent impedance of amorphous FeCoSiB wire // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 64. P. 3652–3654. <https://doi.org/10.1063/1.111170>
6. Wang F., Inoue A., Han Y., Kong F.L., Zhu S.L., Shalaaan E., Al-Marzouki F., Obaid A. Excellent soft magnetic Fe–Co–B-based amorphous alloys with extremely high saturation magnetization above 1.85 T and low coercivity below 3 A/m // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 711. P. 132–142. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.341>
7. Nosenko A.V., Kyrylchuk V.V., Semen'ko M.P., Nowicki M., Marusenkov A., Mika T.M., Semyrka O.M., Zelinska G.M., Nosenko V.K. Soft magnetic cobalt based amorphous alloys with low saturation induction // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 515. P. 167328. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167328>
8. Bukreev D.A., Derevyanko M.S., Moiseev A.A., Semirov A.V. Effect of tensile stress on cobalt-based amorphous wires impedance near the magnetostriction compensation temperature // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 500. P. 166436. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166436>
9. Stepanova E.A., Volchkov S.O., Lukshina V.A., Khudyakova D.M., Larrañaga A., Neznaikin D.S. Magnetic and magnetoimpedance properties of rapidly quenched ribbons of modified alloys based on FINEMET // *J. Phys. Conf. Ser.* 2019. V. 1389. P. 1–8. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1389/1/012123>

10. *Kurlyandskaya, G.V. Sánchez M.L., Hernando B., Prida V.M., Gorria P., Tejedor M.* Giant-magnetoimpedance-based sensitive element as a model for biosensors // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 82. P. 3053–3055. <https://doi.org/10.1063/1.1571957>
11. *Drăgănescu D., Codrean C., Buzdugan D., Șerban V.-A., Mitelea I.* Processing and characterization of $\text{Ni}_{63}\text{Cr}_{12}\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{13}$ amorphous alloy for the manufacturing of electrical resistances // *Mater. Today Proc.* 2021. V. 45. P. 4367–4370. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.764>
12. *Mannari I.* Electrical Resistance of Ferromagnetic Metals // *Prog. Theor. Phys.* 1959. V. 22. P. 335–343. <https://doi.org/10.1143/ptp.22.335>
13. *Kataoka M.* Resistivity and magnetoresistance of ferromagnetic metals with localized spins // *Phys. Rev. B.* 2001. V. 63. P. 134435(13). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.134435>
14. *Lovas A., Kiss L.F., Balogh I.* Saturation magnetization and amorphous Curie point changes during the early stage of amorphous-nanocrystalline transformation of a FINEMET-type alloy // *J. Magn. Magn. Mater.* 2000. V. 215. P. 463–465. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)00189-X](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00189-X)
15. *Tho N.D., Chau N., Yu S.C., Lee H.B., The N.D., Tuan L.A.* Annealing effect on soft magnetic properties and magnetoimpedance of Finemet $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Au}_1$ alloy // *J. Magn. Magn. Mater.* 2006. V. 304. P. 195–197. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.01.159>
16. *Algarou N.A., Slimani Y., Almessiere M.A., Baykal A., Guner S., Manikandan A., Ercan I.* Enhancement on the exchange coupling behavior of $\text{SrCo}_{0.02}\text{Zr}_{0.02}\text{Fe}_{11.96}\text{O}_{19}/\text{MFe}_2\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}$ and Zn) as hard/soft magnetic nanocomposites // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 499. P. 166308. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166308>
17. *Vázquez M., Kurlyandskaya G.V., Garcia-Beneytez J.M., Sinnecker J.P.* Frequency dependence of the magnetoimpedance in nanocrystalline FeCuNiSiB with high transverse stress-induced magnetic anisotropy // *IEEE Trans. Magn.* 1999. V. 35. P. 3358–3360. <https://doi.org/10.1109/20.800523>