Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

КОЗЛОВ Илья Владимирович

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ФОРМИРОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ АМОРФНЫХ МИКРОПРОВОДОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЙ В МАГНИТНЫХ СЕНСОРАХ НА ОСНОВЕ ЭФФЕКТА ГИГАНТСКОГО МАГНИТОИМПЕДАНСА

Специальность 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук, доцент НИТУ МИСИС
Гудошников Сергей Александрович

Москва – 2025

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В центре внимания исследователей аморфных материалов и сплавов остается изучение их атомного строения. Хотя аморфные сплавы не имеют трансляционной симметрии в расположении атомов, в последние годы сделаны шаги по изучению их структуры с применением аналитических методов исследования, в том числе с привлечением машинного обучения для интерпретации и обработки данных. Исследования атомной структуры, термодинамики и кинетики превращений аморфных и нанокристаллических сплавов имеют большую актуальность, так как фундаментальные знания приводят к отработке технологий изготовления аморфных сплавов, развитию новых прикладных направлений и совершенствованию аморфных материалов в целом. Так, в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСИС» отрабатывается технология литья аморфных ферромагнитных микропроводов по методу закалки из расплава Улитовского – Тейлора. Метод широко известен, а изготавливаемые аморфные микропровода представляют собой перспективный материал для широкого круга технических приложений от радиоэкранирования и высокоомных элементов микроэлектроники до высокотехнологичных устройств: сканеров, томографов слабомагнитных материалов и биотканей, а также миниатюрных устройств, обеспечивающих ориентацию объектов в пространстве. Однако аморфные сплавы для таких устройств должны иметь высокие характеристики и параметры, предъявляемые к аморфным сплавам.

Все аморфные сплавы представляют собой однофазную систему имеющую высокую структурную однородность, которую обеспечивает метод изготовления закалкой из расплава с высокими скоростями охлаждения порядка 10^5 К/с, за счет этого сплавы обладают высокими механическими и магнитомягкими свойствами. Не исключение и аморфные микропровода, состоящие из аморфной металлической жилы (сердцевины), покрытые тонким слоем стекла. Однако высокие скорости охлаждения приводят и к формированию «дефектной» аморфной структуры при изготовлении из-за возникающих областей с неоднородным распределением напряжений в сплаве [1]. Такое неоднородное распределение напряжений формирует локальную магнитную анизотропию, которая существенным образом влияет на магнитные свойства. Кроме этого, аморфные сплавы обладают существенным недостатком – они ведут себя нестабильно, то есть с течением времени может происходить деградация их отличительных свойств, что серьезным образом сказывается на эксплуатационных характеристиках высокотехнологичных устройств. Для нивелирования вышеизложенных недостатков аморфные сплавы термически обрабатывают и переводят в стабильное, или квазистабильное состояние. Важно, что особенности свойств аморфных сплавов главным образом связаны с их атомной структурой. Формирование и контроль определенной атомной структуры могут быть существенно ограничены из-за особенностей локального детектирования в аморфном материале, а также из-за геометрических параметров объектов исследования. Аморфные микропровода с металлической сердцевиной, покрытые стеклянной оболочкой, имеют диаметр всего несколько десятков микрометров. Микропровода с сердцевиной из сплава системы Co-Fe-Si-B и оболочкой из боросиликатного стекла используются для разработки миниатюрных высокочувствительных магнитных сенсоров для измерения локальных магнитных полей слабомагнитных материалов и

биотканей, магнитного поля планеты Земля, такие сенсоры работают на основе эффекта гигантского магнитоимпеданса (ГМИ-сенсоры). Однако наибольший интерес представляют сплавы легированные хромом системы Co-Fe-Cr-Si-B, который влияет на температурный коэффициент сопротивления сплава и переводит его к отрицательным значениям. Для применений аморфных микропроводов на основе кобальта в миниатюрных высокочувствительных магнитных ГМИ-сенсорах необходимо разработать методы формирования и контроля структурно-фазового состояния аморфного сплава системы Co-Fe-Cr-Si-B. Чтобы обеспечить формирование такого структурно-фазового состояния аморфного сплава, которое будет приводить к высокой воспроизводимости характеристик и параметров ГМИ-сенсора. Кроме того, такой сенсор должен иметь высокую чувствительность к слабому магнитному полю, низкий уровень входного шума и температурную стабильность при эксплуатации.

Широко известны методы формирования и контроля структурно-фазового состояния для магнитомягких аморфных сплавов на основе железа, легированных Nb и Cu. Одним из перспективных направлений считается термическая обработка аморфного сплава и перевод его в нанокристаллическое структурно-фазовое состояние с образованием нанокристаллов 10 – 20 нм. При этом, как отмечается, образование нанокристаллической структуры способствует существенно лучшим сочетаниям магнитных свойств по сравнению с исходным (аморфным) состоянием: высокая магнитная проницаемость и низкая коэрцитивная сила, повышенная магнитная индукция. Образованию нанокристаллической структуры в аморфных материалах предшествует формирование кластеров 1 – 8 нм и зародышей кристаллических фаз порядка 10 нм. Кластерное или нанокристаллическое состояние в аморфных сплавах термодинамически неустойчиво и его необходимо стабилизировать. Один из способов стабилизации заключается во введении в систему таких элементов как B, Nb, Mo и других, а также, как будет показано – Cr. Эти элементы на первой стадии кристаллизации вытесняются из кристаллических фаз на границу и повышают температуру кристаллизации аморфной фазы образуя барьерный слой у поверхности кристаллических фаз, ограничивающий, тем самым, их рост [2].

Для аморфного сплава на основе кобальта системы Co-Fe-Cr-Si-B в рамках данной работы было предпринято формирование кластерного и нанокристаллического состояния за счет комплексных исследований с применением передовых аналитических методов структурных исследований совместно с использованием методов для изучения электромагнитных характеристик. Такой современный подход призван создать условия для формирования такого термически стабильного структурно-фазового состояния, у перспективного микропровода из аморфного сплава $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$ с диаметром металлической сердцевины 18 мкм, которое обеспечит высокий уровень электромагнитных свойств в сочетании с термической стабильностью для применения в миниатюрных высокочувствительных магнитных ГМИ-сенсорах.

Цель диссертационной работы

Целью работы являлось установление закономерностей термически-индуцированной эволюции структурно-фазового состояния и ее влияния на магнитные и электрические характеристики микропроводов из аморфных сплавов системы Co-Fe-Cr-Si-B, а также

формирование термически стабильного состояния сплава, в котором структура и физические свойства существенно не меняются в коммерческом диапазоне температур.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- определить режимы термической обработки постоянным током с одновременным контролем электрического сопротивления в реальном времени, приводящие к увеличению эффекта гигантского магнитоимпеданса микропроводов и обеспечивающие термическую устойчивость физических свойств;
- изучить эволюцию структурно-фазового состояния аморфных сплавов системы Co-Fe-Cr-Si-B в процессах структурной релаксации, кластеризации и кристаллизации путем комплексного контроля состояния и идентифицирования фаз;
- определить влияние структурно-фазовых изменений образцов на отклик индуктивной компоненты тензора магнитоимпеданса, коэрцитивную силу, поле анизотропии и константу магнитострикции;
- изучить влияние хрома на процессы структурной релаксации, образования кластеров и кристаллических фаз, а также характеристики электросопротивления и ТКС аморфных сплавов системы Co-Fe-Cr-Si-B;
- изучить термическую устойчивость и ТКС микропроводов из сплавов системы Co-Fe-Cr-Si-B с разным структурно-фазовым состоянием.

Научная новизна

Впервые для аморфного микропровода состава $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$:

- разработана методика контролируемого формирования термически-индуцированных кластерных структур за счет прецизионной термической обработки постоянным током с одновременном контролем электрического сопротивления в реальном времени. Применённый подход позволил обеспечить формирование заданной структуры в аморфном сплаве;
- показано, что кластерная структура сплава, вплоть до образования в нем наноразмерных зародышей кристаллических фаз, приводит к существенному увеличению (более чем в 3 раза) значений отклика индуктивной компоненты тензора магнитоимпеданса (ГМИ-эффекта), при этом образцы микропровода с высокотемпературными кластерами, сформированными при температуре ~ 400 °C, показывает самую низкую температурную зависимость из всех образцов и обладают повторяемостью снимаемого сигнала;
- подтверждено формирование кластерных структур двух типов: типа 1, низкотемпературные (300 – 350 °C); типа 2, высокотемпературные (360 – 410 °C);
- впервые на основании анализа динамики изменения намагниченности в процессе кристаллизации и с учетом результатов микроструктурных исследований установлены механизмы зарождения и роста кристаллических фаз. Для начальной стадии кристаллизации определены кинетические характеристики процесса кристаллизации (параметр Аврами для поверхностной и объемной кристаллизации, а также энергии активации);
- дано объяснение аномального характера температурной зависимости электрического сопротивления аморфных сплавов $Co_{73-x}Fe_4Cr_xSi_{12}B_{11}$ при $x = 4 – 6$ (малого ТКС и существования минимума электрического сопротивления при высоких температурах), основанного на возникновении квантовых интерференционных эффектов;

- показано, что интерференция электронных волн приводит к возникновению аномально сильного электрон-электронного взаимодействия и / или эффекта слабой локализации электронов;
- установлено, что на первой стадии кристаллизации атомы хрома вытесняются из фаз α–Co (ГПУ) и Co_2Si (ОЦК) в аморфную матрицу образуя на границе с кристаллическими фазами сильно обогащенный хромом барьерный слой, лимитирующий их рост;
- обнаружено, что формирование кристаллических фаз α–Co (ГПУ) и Co_2Si (ОЦК) в объеме сплава в основном происходит совместно по принципу совместной индукции, с чередованием слоев кристаллических фаз;
- показана работоспособность для применений в качестве чувствительного элемента ГМИ-сенсора магнитных полей, при этом образцы с оптимизированным структурно-фазовым состоянием имеющие высокотемпературные кластеры типа 2 проявляют термическую устойчивость и ГМИ-эффект от 300 до 375 %, имеют квазилинейную петлю магнитного гистерезиса в области нулевого поля с коэрцитивной силой H_c менее 0,05 Э.

Практическая значимость

- широкое применение аморфных микропроводов системы Co-Fe-Cr-Si-B в сенсорах ограничено из-за слабой воспроизводимости их характеристик и существенной температурной нестабильности; для нивелирования этих недостатков предложен подход, обеспечивающий формирование нового структурно-фазового состояния в аморфных сплавах, который заключается в создании условий для максимальной релаксации и формирования определенной кластерной структуры в сплаве. Такой подход приводит к оптимизации аморфного состояния, в результате повышается термическая стабильность и сохраняется высокая чувствительность микропроводов к магнитному полю;
- микропровод с оптимизированным структурно-фазовым состоянием может быть использован в качестве чувствительного элемента магнитного поля при изготовлении рабочих прототипов ГМИ-сенсоров для измерения однородного магнитного поля, что и было реализовано в настоящей работе;
- тестовые измерения вариаций D-компоненты магнитного поля Земли продемонстрировали хорошее соответствие данных с полученными данными в магнитной обсерватории от кварцевого вариометра, данное обстоятельство открывает путь к созданию коммерческих миниатюрных высокочувствительных магнитных ГМИ-сенсоров для измерения слабых магнитных полей;
- сравнительный анализ основных параметров рабочих прототипов ГМИ-сенсоров показывают их конкурентоспособность с мировыми аналогами сенсоров магнитных полей;
- показана возможность использования однокомпонентного ГМИ-сенсора с оптимизированным чувствительным элементом для измерения неоднородных магнитных полей, при этом чувствительным элементом выступает незначительная часть микропровода длиной несколько миллиметров. Данный прототип сенсора использовался в сканирующем ГМИ-магнитометре для измерения магнитных полей вблизи напечатанных на поверхности с помощью лазерного принтера полосок тонера содержащие наночастицы оксида железа массой несколько микрограмм. Полученные сканированием магнитные изображения продемонстрировали

возможность измерений локальных магнитных полей с чувствительностью на уровне порядка 10 нТл и пространственным разрешением порядка 1,3 мм.

Основные положения, выносимые на защиту

- особенности прецизионной термической обработки отлитого аморфного микропровода и мониторинга его микроструктуры и характеристик в режиме реального времени;
- влияние контролируемого перехода аморфного микропровода в новое структурно-фазовое состояние с образованием кластерной и нанокристаллической упорядоченных структур на электрические и магнитные характеристики при термообработке с контролем электросопротивления в реальном времени;
- определяющее влияние легирования хромом сплавов $Co_{73-x}Fe_4Cr_xSi_{12}B_{11}$ (x = 0, 2, 4, 6 ат.%) на характер температурных зависимостей электросопротивления, а также существенный вклад хрома в процессы структурной релаксации, кластеризации и формирование кристаллических фаз в микропроводах;
- Влияние структурной релаксации и кристаллизации на электромагнитные характеристики и термическую стабильность. Использование высококачественных термически стабильных образцов микропровода $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$ с оптимизированным структурно-фазовым состоянием в качестве чувствительного элемента ГМИ-сенсора магнитного поля, регистрирующего вариации геомагнитного поля планеты Земля.

Достоверность и обоснованность полученных научных результатов

Достоверность научных результатов подтверждается и обеспечивается использованием в работе специализированных уникальных научных установок, в том числе класса «мегасайенс», использованием передового аналитического оборудования для исследования структурно-фазового состояния вещества при использовании взаимодополняющих друг друга экспериментальных методов и методик, таких как высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия, атомно-зондовая томография, их согласованностью с расчетными моделями позволяющими установить механизмы зарождения и роста кристаллических фаз и согласованностью с аттестованными методами исследования физических свойств материалов. Публикации в рецензируемых высокорейтинговых научных журналах подтверждают достоверность и обоснованность полученных научных результатов.

Личный вклад автора

Автор лично проводил построение плана эксперимента, разрабатывал методы по формированию кластерной и нанокристаллической структур в аморфных микропроводах применяя передовые методы исследования; непосредственно участвовал в проведении исследований связанных с изучением структурно-фазовых состояний и физических свойств микропроводов; непосредственно участвовал в проведении комплексных исследований микропроводов с разными структурно-фазовыми состояниями, определении кинетических закономерностей кристаллизации. При непосредственном участии автора проводилась: разработка высокочувствительного магнитного ГМИ-сенсора на базе микропровода с оптимизированным структурно-фазовым состоянием; подготовка образцов, обработка и

интерпретация полученных данных; оформление и подготовка докладов на научных конференциях, а также научных статей в высокорейтинговые научные журналы.

Апробация работы

Основные положения и результаты работы были представлены на следующих научных семинарах и конференциях:

XIII Международный семинар «Структурные основы модифицирования материалов МНТ-XIII», г. Обнинск, 30 июня – 2 июля 2015 г.

V Международная молодежная научная школа-конференция «Современные проблемы физики и технологий», г. Москва, 18 – 23 апреля 2016 г.

Международная научно-техническая конференция «Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'16)», г. Санкт-Петербург, 21 – 25 июня 2016 г.

XIV Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа, г. Москва, 8 – 11 ноября 2016 г.

15-я Международная школа-конференция для молодых ученых и специалистов «Новые материалы: Материалы инновационной энергетики: разработка, методы исследования и применение», г. Москва, 23 – 27 октября 2017 г.

19-я Международная школа-конференция для молодых ученых и специалистов «Новые материалы: Перспективные технологии получения и обработки материалов», г. Москва, 14 – 16 декабря 2021 г.

IX Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2022», г. Екатеринбург, 16 – 20 мая 2022 г.

VIII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism», г. Казань, 22 – 26 августа 2022 г.

20-я Международная on-line школа-конференция имени Б.А. Калина «Новые материалы: Перспективные технологии получения и методы исследования», г. Москва, 14 – 16 ноября 2022 г.

21-я Международная школа-конференция имени Б.А. Калина «Новые материалы: Перспективные технологии получения материалов и методы их исследования», г. Москва, 17 – 19 октября 2023 г.

22-я Международная школа-конференция имени Б.А. Калина «Новые материалы: Перспективные технологии и методы исследования материалов», г. Москва, 15 – 17 октября 2024 г.

Публикации

По теме диссертации опубликована 21 работа, из которых: 5 научных статей в высокорейтинговых научных журналах категории Q1 зарубежных изданий индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, 2 научные статьи журналов других категорий, 12 материалов научных конференций и семинаров в виде тезисов докладов, 2 свидетельства о регистрации ноу-хау. Перечень основных научных статей приводится в конце автореферата.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка используемых литературных источников из 106 наименований. Работа изложена на 161 странице машинописного текста, содержит 64 рисунка, 7 таблиц и 3 приложения.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сформулирована актуальность темы диссертационной работы, поставлена цель и приведены решаемые задачи, сформулирована научная новизна, отмечена практическая значимость полученных научных результатов, дано представление о структуре работы и указаны положения, выносимые на защиту.

В первой главе «Аналитический литературный обзор» приводится аналитический обзор литературы по влиянию термической обработки на структуру и свойства аморфных сплавов систем Co-Si-B, Co-Fe-Si-B, Co-Fe-Cr-Si-B. Проведенные исследования структурно-фазовых превращений при релаксации и кристаллизации аморфных сплавов указанных выше систем, в том числе и сплава $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$, выполнены в основном при изучении аморфных лент, а не микропроводов. Зачастую индицирование фаз и информация о протекающих процессах при кристаллизации в близких по составу сплавах отлична для разных литературных источников. При этом комплексных исследований, связанных с изучением кинетики зарождения и роста кристаллических фаз, перераспределением компонентов, структурно-фазовым анализом в процессе кристаллизации, а также ее влияния на электромагнитные свойства микропровода состава $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$ недостаточно, а детальных исследований процессов кластеризации и зародышеобразования не существует вообще. Поэтому сформулированы задачи связанные с: разработкой методик детектирования наноразмерных структур в аморфном сплаве с применением современных аналитических методов исследования; определением температурных зон образования кластеров и нанокристаллов; установлением влияния кластерной и нанокристаллической структуры на магнитоимпедансные и гистерезисные характеристики образцов микропровода, их термическую стабильность.

Во второй главе «Материалы, методы их обработки и исследования» приведена и описана используемая технология литья по методу Улитовского – Тейлора аморфных микропроводов системы Co-Fe-Cr-Si-B с покрытием из стеклянной боросиликатной тонкой оболочки, дано краткое описание технологических параметров изготовления. В главе приведены и описаны методы для изучения структурно-фазовых состояний, электромагнитных характеристик, а также кинетических закономерностей и механизмов зарождения и роста кристаллических фаз. Для установления закономерностей между электромагнитными характеристиками, изменением структурно-фазового состояния при температурных воздействиях и дальнейшим выбором оптимальных режимов термической обработки использовались следующие основные методы:

- Порошковая рентгеновская дифракция (ПРД) на источнике синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов» использовалась для проведения качественных рентгеноструктурных измерений без использования разрушающих методов пробоподготовки с нескольких миллиметров микропровода и впервые для измерений во время нагрева микропровода in situ. Измерения проводились в геометрии Дебая – Шеррера, на просвет [3]. Для измерения

дифракционных картин использовалось монохроматическое излучение с длиной волны λ = 0,74 Å и 0,79 Å. Микропровод устанавливался в держатель перпендикулярно к оси пучка синхротронного излучения, фокусированного на образец. Регистрация дифракционных картин осуществлялась двумерным позиционно-чувствительным детектором «SX165» фирмы «Rayonix» [3]. Полученные с временем экспозиции 1 – 2 минуты двумерные дифракционные картины приводились с помощью программного обеспечения к одномерному виду $I(2\theta)$. Калибровка угловой шкалы детектора и определение аппаратного уширения дифракционных рефлексов проводилась с помощью измерения поликристаллического стандарта LaB_6 (NIST SRM 660a) [3].

- Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) высокого разрешения использовалась для детектирования и идентификации кластерной и нанокристаллической упорядоченных структур в образцах. Образцы представляли собой тонкие круглые диски, вырезанные методом фокусированного ионного пучка (ФИП) из микропровода перпендикулярно к его оси. Светлопольные картины высокого разрешения снимались на микроскопе «Technai G2 F20» фирмы «FEI» с ускоряющим напряжением 200 кВ. Для идентификации упорядоченных структур выполнялось преобразование Фурье в лицензионном программном обеспечении «Digital Micrograph».
- Атомно-зондовая томография (АЗТ) использовалась для анализа структурных изменений в аморфном сплаве, метод позволил наблюдать динамику роста и растворения кластеров, изменение распределения элементов, а затем и образование нанокристаллических фаз в объеме 2×10^5 нм^3 исследуемых образцов. На установке «APPLE-3D» приборной базы ЦКП «КАМИКС» изучались образцы, предварительно электрохимически полированные «в капле» электролита, при этом конец микропровода заострялся до достижения необходимого диаметра острия. Во время эксперимента поверхность острия образцов послойно испарялась фемтосекундными лазерными импульсами с частотой 25 кГц и длиной волны ~ 515 нм, при этом химическая идентификация вылетевших с поверхности атомов осуществлялась методом времяпролетной масс-спектрометрии. Вакуум в камере анализа поддерживался на уровне $(5 – 7) \times 10^{-10}$ Торр, а температура образца на уровне 50 К. 3D-реконструкция данных производилась в программе «КВАНТМ-3D» с использованием общепринятых алгоритмов и воссоздавалась химическая 3D-карта атомов. Для воссоздания карты кластеров производился анализ распределений ближайших соседей и специальный метод поиска кластеров по парно-корреляционной функции (ПКФ).
- Автоматизированная система отжига и контроля сопротивления «АКС-2» применялась для термообработки и формирования разных структурно-фазовых состояний у образцов микропровода длиной 10 см, сконструирована фирмой «Макриэл Системс». В основе метода – прецизионная термическая обработка постоянным током (резистивный, или Джоулев нагрев) с программным управлением режимов нагрева и измерительная система на основе моста Уитстона с контролем в реальном времени электрических параметров. Для обработки задавались значения приложенной мощности постоянного тока, так мощность при нагреве порядка 2,3 Вт соответствует точке начала объемной кристаллизации образца, а мощность порядка 4,5 Вт соответствует полностью кристаллическому состоянию. Такие кристаллизованные образцы характеризовались стабильным температурным коэффициентом сопротивления (ТКС), данное свойство было использовано для определения температуры нагрева в зависимости от

приложенной мощности постоянного тока для нанокристаллических образцов. Таким образом, с учетом значений ТКС все измеренные значения электрического сопротивления были пересчитаны и получены температурные зависимости от приложенной мощности, которые аппроксимировались степенным полиномом третьего порядка [4].

Для исследования кинетики процесса кристаллизации аморфного сплава, определения характеристик и механизмов этого процесса были впервые получены данные о изменении намагниченности сплава во время термо-магнитного измерения в реальном времени:

- Вибрационная магнитометрия in situ применялась для измерения магнитных характеристик (H_c, M_s) образцов в интервале температур от комнатной и до 600 °C. Получение данных об изменении намагниченности образцов проходило на уникальном вибрационном измерителе магнитных свойств материалов с программируемым нагревом – вибромагнитометре с химическим проточным микрореактором, который был сконструирован на химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова. Внутри микрореактора размещался образец в виде керамического контейнера с материалом, через который прокачивался предварительно очищенный инертный газ аргона. При этом в динамике могут наблюдаться любые процессы ведущие к изменению намагниченности, а малая инерционность вибромагнитометра позволяет проводить исследования с высокими скоростями нагрева и охлаждения до порядка 100 °C / мин. За счет того, что величина намагниченности насыщения кристаллизующегося образца прямо пропорциональна степени кристаллизации были изучены кинетические закономерности процесса кристаллизации аморфных сплавов на основе кобальта.

Определение электромагнитных характеристик микропроводов выполнялось с использованием методов: измерения петель гистерезиса индукционным методом; измерения ГМИ-характеристик (определение индуктивной компоненты ГМИ); определения константы магнитострикции малоугловым вращением вектора намагниченности.

В третьей главе «Эволюция структурно-фазового состояния аморфного сплава $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$, влияние термообработки на намагниченность микропроводов» представлены результаты комплексных исследований процессов структурной релаксации и кристаллизации, протекающих в аморфном сплаве при термической обработке в реальном времени. Показаны результаты исследований кинетики процессов кристаллизации аморфного сплава используя данные измерений намагниченности насыщения, полученные при магнито-термической обработке.

Чтобы добиться высокого и необходимого уровня качества микропроводов, используемых как чувствительный элемент в высокочувствительных магнитных сенсорах необходимо контролировать изменения температуры и сопротивления при термической обработке аморфного сплава. При этом, термическая обработка способна как улучшить, так и ухудшить свойства чувствительных элементов магнитных сенсоров на базе аморфных сплавов. При нагреве в аморфных сплавах образуются кристаллические фазы, размер и форма которых определяется составом сплава и режимами термической обработки. Так, при режиме нагрева микропровода из сплава $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$ со скоростью 15 °C / мин. до 480 °C и выдержкой 30 минут, выделяются кристаллические фазы разного размера и форм в объеме сплава. Что приводит, как будет показано в главе 4, к существенному увеличению коэрцитивной силы и поля анизотропии, а

также к деградации гигантского магнитоимпедансного эффекта, на котором работают магнитные ГМИ-сенсоры.

При термообработке с помощью резистивного нагрева в аморфных сплавах системы Co-Fe-Cr-Si-B наблюдаются изменения на зависимости электросопротивления от времени, а также экстремумы (см. рисунок 1). По изменению электрического сопротивления становится возможным косвенно судить о структуре аморфного сплава на основании проведенного структурно-фазового анализа, который будет представлен далее. После идентификации процессов, происходящих при нагреве аморфного микропровода в диапазоне температур от комнатных до 550 °C, то есть вплоть до полной кристаллизации, можно выделить VI стадий эволюции структурно-фазового состояния. Для наглядности, основываясь на полученных в работе данных, все VI стадий эволюции структурно-фазового состояния связанные с изменением температуры и соответствующим изменением электросопротивления нанесены на зависимости рисунка 1. Так, во время нагрева в режиме реального времени при 466 °C микропровод перестает быть рентгеноаморфным судя по зависимости с оцененной степенью кристаллизации и этот момент соответствует IV стадии. А при нагреве выше 488 °C в микропроводе из сплава $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$ происходит объемная кристаллизация с образованием ГЦК фазы $Co_{23}B_6$ (τ-фаза) в металлической сердцевине. В конце VI стадии эволюции такие образцы характеризуются стабильными значениями температурного коэффициента сопротивления, что является перспективным для применения данных образцов в качестве датчиков температуры.

Наибольший интерес представляют первые три стадии, на которых происходят мельчайшие изменения в аморфной структуре сплава с протеканием процесса кластерообразования (на первых двух) и дальнейшим формированием зародышей кристаллических фаз на III стадии. Последняя может сопровождаться поверхностной кристаллизацией в виде IV стадии, на которой происходит образование поликристаллического слоя на поверхности аморфной металлической сердцевины, диаметр отдельных кристаллов составляет порядка 10 нм, на IV стадии толщина такого слоя может составлять порядка 50 нм и с увеличением температуры происходит его дальнейший рост до 100 нм и далее до 200 нм.

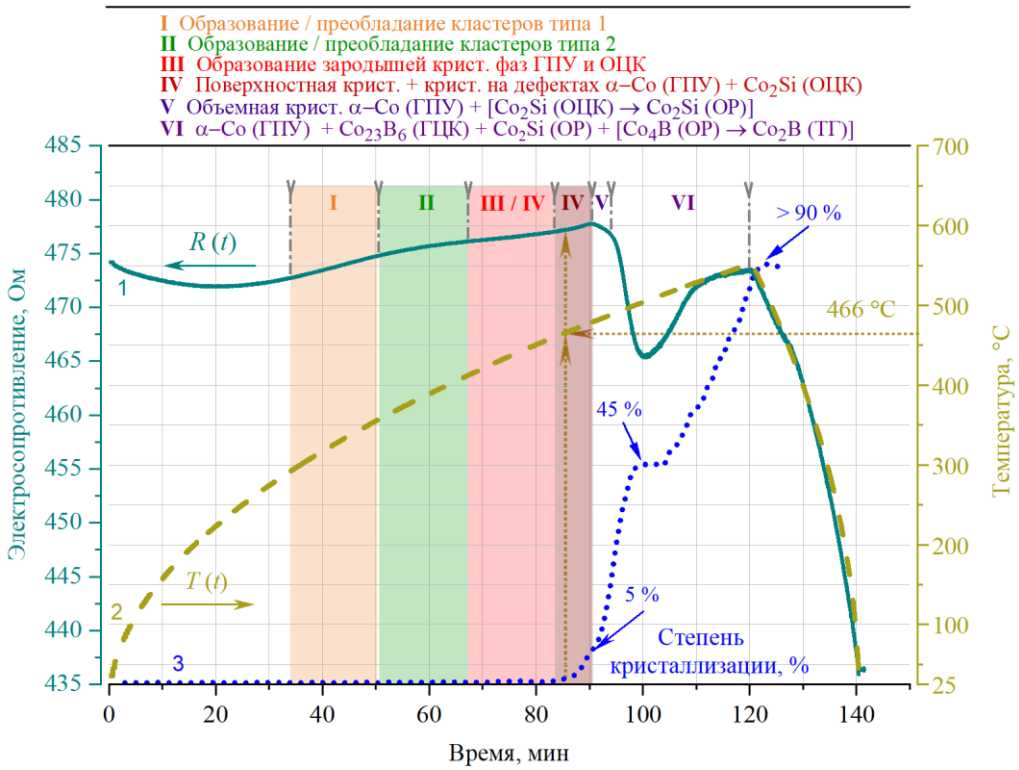

Рисунок 1 – Зависимость изменения электросопротивления от времени при термообработке (1), соответствующая термограмма (2) и зависимость с оцененной степенью кристаллизации в процессе нагрева (3). Нагрев единичного отрезка проводился до максимальной мощности 3,55 Вт (или 550 °C) со скоростью нагрева 2,5 °C / мин.

Для достижения высокой степени структурной релаксации микропровода из сплава $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$ и в тоже время обеспечения необходимого контроля структурно-фазового состояния на первых трех стадиях, применялась длительная термическая обработка существенно ниже температуры кристаллизации. Благодаря этому было определено влияние термообработок по режимам 396 °C / 12 часов и 396 °C / 40 часов со скоростью нагрева 45 °C / мин на структурную релаксацию сплава и образующиеся термически-индуцированные упорядоченные атомные области в виде кластеров и нанокристаллических фаз. Так, термическая обработка микропровода при 396 °C и выдержка 40 часов приводит к формированию кластерного контраста при исследовании методом ПЭМ (см. рисунок 2а), происходит формирование в аморфной фазе высокотемпературных кластеров (типа 2) с достаточно высокой локальной плотностью, она может варьироваться от 115×10^{23} м$^{-3}$ до 1×10^{23} м$^{-3}$ в зависимости от режима обработки и вида кластеров, оценка плотности происходила по АЗТ-данным. Дальнейшее увеличение температуры обработки без длительной выдержки по режиму 480 °C / 30 минут со скоростью нагрева 15 °C / мин (что соответствует V стадии), приводит к формированию и росту в объеме сплава нескольких кристаллических фаз со структурой ГПУ и ОЦК, последняя претерпевает полиморфное превращение при нагреве в орторомбическую (ОР), причем кристаллизация происходит с чередованием этих фаз (см. рисунок 2б). При росте фаз формируются двухфазные слоистые (ламеллярные) 2D-субструктуры из чередующихся α–Co (ГПУ) и Co_2Si (ОЦК→ОР) фаз, общая длина которых составляет порядка 250 нм, а ширина порядка 75 нм. Данное обстоятельство, связанное с образованием ламеллярной субструктуры для аморфных сплавов на основе кобальта,

отмечается впервые. В зарубежных научных трудах такие структуры называют lamellar long period stacking ordered (LPSO).

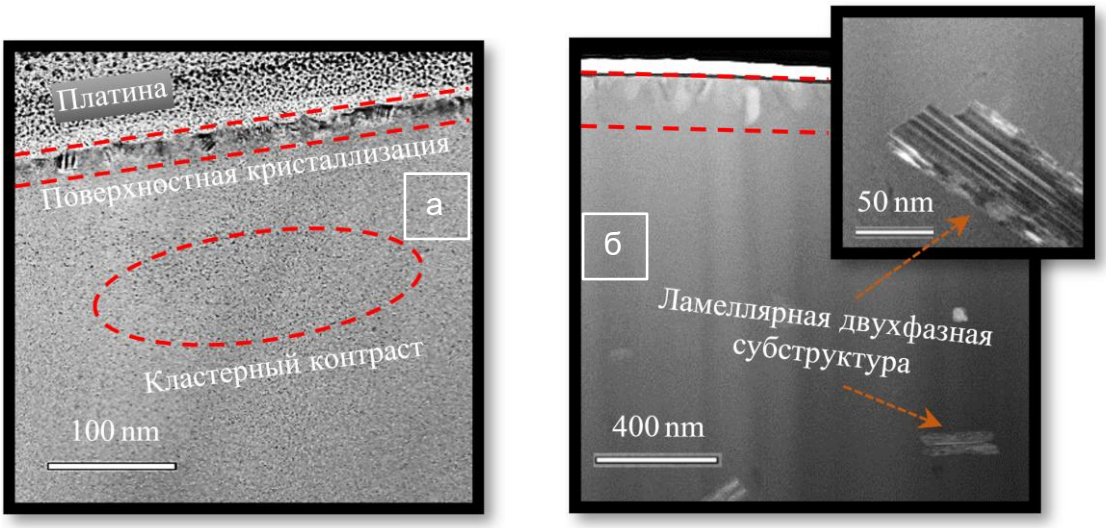

Рисунок 2 – Изображения микроструктуры поперечного среза образцов состава $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$: (а) ПЭМ-изображение в светлом поле, присутствует кластерный контраст и слой из нанокристаллов на поверхности порядка 10 нм; (б) ПРЭМ-изображения в темном поле, на поверхности виден слой из кристаллов порядка 100 нм, а в аморфной матрице присутствую слоистые (ламеллярные) субструктуры.

Для детального изучения сформированного кластерного контраста, показанного на рисунке 2а, применялись высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия, обработка изображений проводилась с помощью преобразования Фурье для образцов после длительных термообработок по режимам 396 °C / 12 часов и 396 °C / 40 часов. Как показано на рисунке 3г в объеме образца (396 °C / 40 часов) сформированы и отчетливо различимы упорядоченные структуры в виде кластеров размером 2 – 4 нм и зародышей кристаллических фаз размером порядка 8 нм, кроме того, дифракция электронов выбранной области дает незначительные рефлексы, наложенная маска для формирования обратного преобразования Фурье показана на рисунке 3б. В то время как в объеме образца, обработанного по режиму 396 °C / 12 часов зародышей кристаллических фаз не наблюдается (см. рисунок 3а, в), а наблюдаются лишь кластеры типа 2 с размером 1 – 2 нм. Такое кластерное, или оптимизированное аморфное структурно-фазовое состояние связывается с увеличением отклика индуктивной компоненты магнитоимпеданса (ГМИ-эффекта) микропровода, детали исследования показаны далее.

Важно отметить, что развитие процесса кластеризации приводит к образованию зародышей кристаллической фазы, а затем и нанокристаллов. Такое изменение структурно-фазового состояния сопровождается изменением макроскопических свойств, а значит и магнитных свойств, что связано в первую очередь с изменением локальных атомных конфигураций. В то же время фрактографическое исследование таких образцов демонстрирует образование специфической сетчатой структуры (наблюдаются участки различной плотности из-за изменения характера излома микропровода), но такое структурно-фазовое состояние все еще остается рентгеноаморфным.

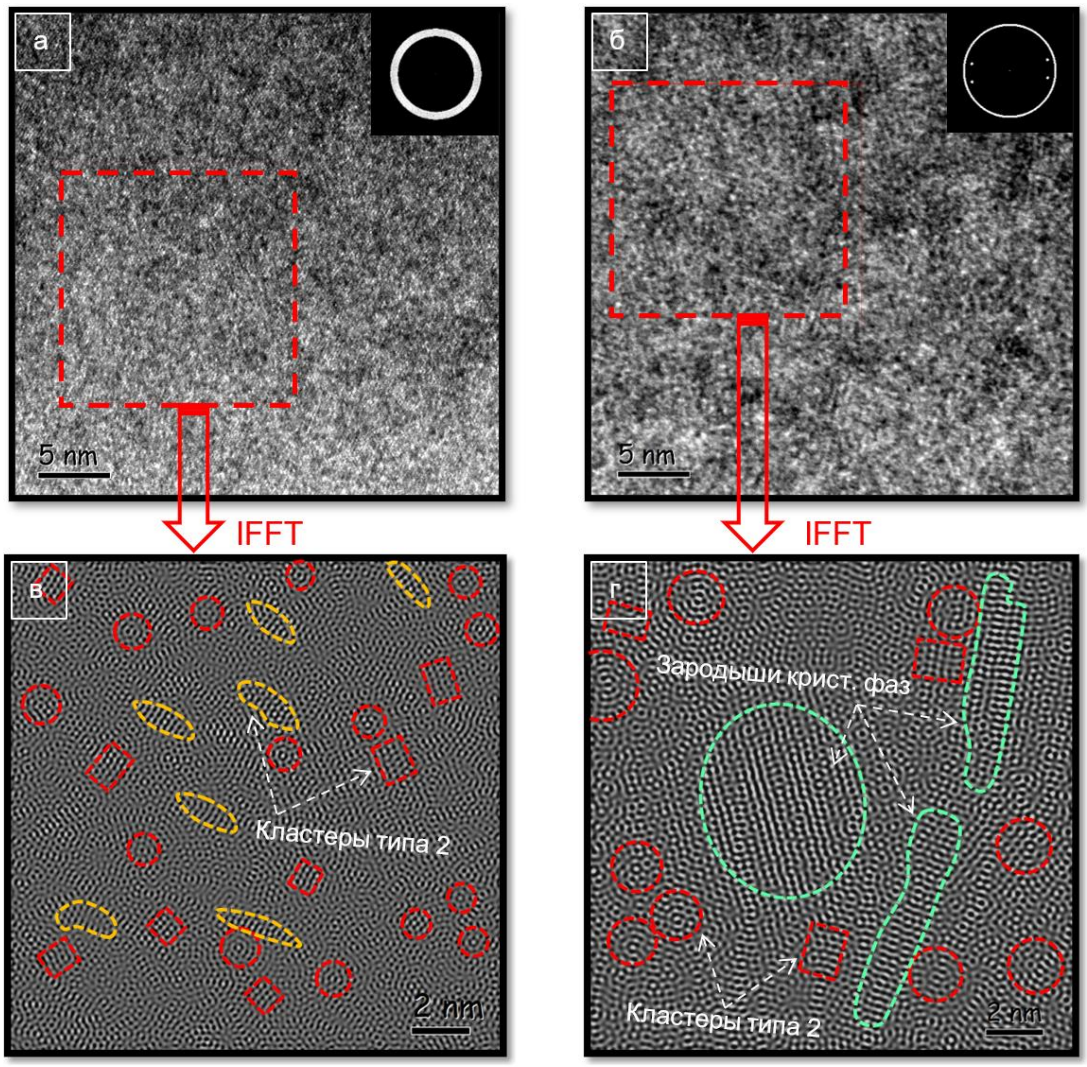

Рисунок 3 – ПЭМ-изображения высокого разрешения в светлом поле участков образцов, состоящих из кластеров и зародышей кристаллических фаз. Обработка интересующей области проводилась с применением прямого и обратного преобразования Фурье, или inverse fast Fourier transform (IFFT) в программе Digital Micrograph. Образцы: (а, в) – режим 396 °С, 12 часов, (б, г) – режим 396 °С, 40 часов.

Аналитическими методами исследования, с применением высокоразрешающей ПЭМ, АЗТ и порошковой рентгеновской дифракции на источнике синхротронного излучения определялись стадии эволюции структурно-фазового состояния. Также определялись и уточнялись механизмы зарождения и роста кластеров, зародышей фаз, сформированных кристаллических фаз. Метод АЗТ позволил не только определить вид кластеров (металлический или силицидный), но и с высокой точностью определить перераспределение химических элементов во время образования кристаллических фаз. Образующиеся на IV и V стадиях эволюции структурно-фазового состояния кристаллические фазы исследовались методом АЗТ, он позволил определить химический состав фаз и характер перераспределения компонентов в образце, обработанном по режиму 480 °С / 30 минут, скорость нагрева составляла 15 °С / мин. Реконструированная атомная карта, построенная на основании данных полученных при послойном распылении образца-иглы, показана на рисунке 4а. Для лучшей визуализации на рисунке приведен тонкий сегмент толщиной 30 нм, плоскость которого располагается в центре реконструированного образца-иглы,

Карта построена с использованием метода формирования изоповерхностей, который заключается в разбиение пространства на трехмерные ячейки – воксели (voxels volume pixels) и построении поверхностей равных концентраций.

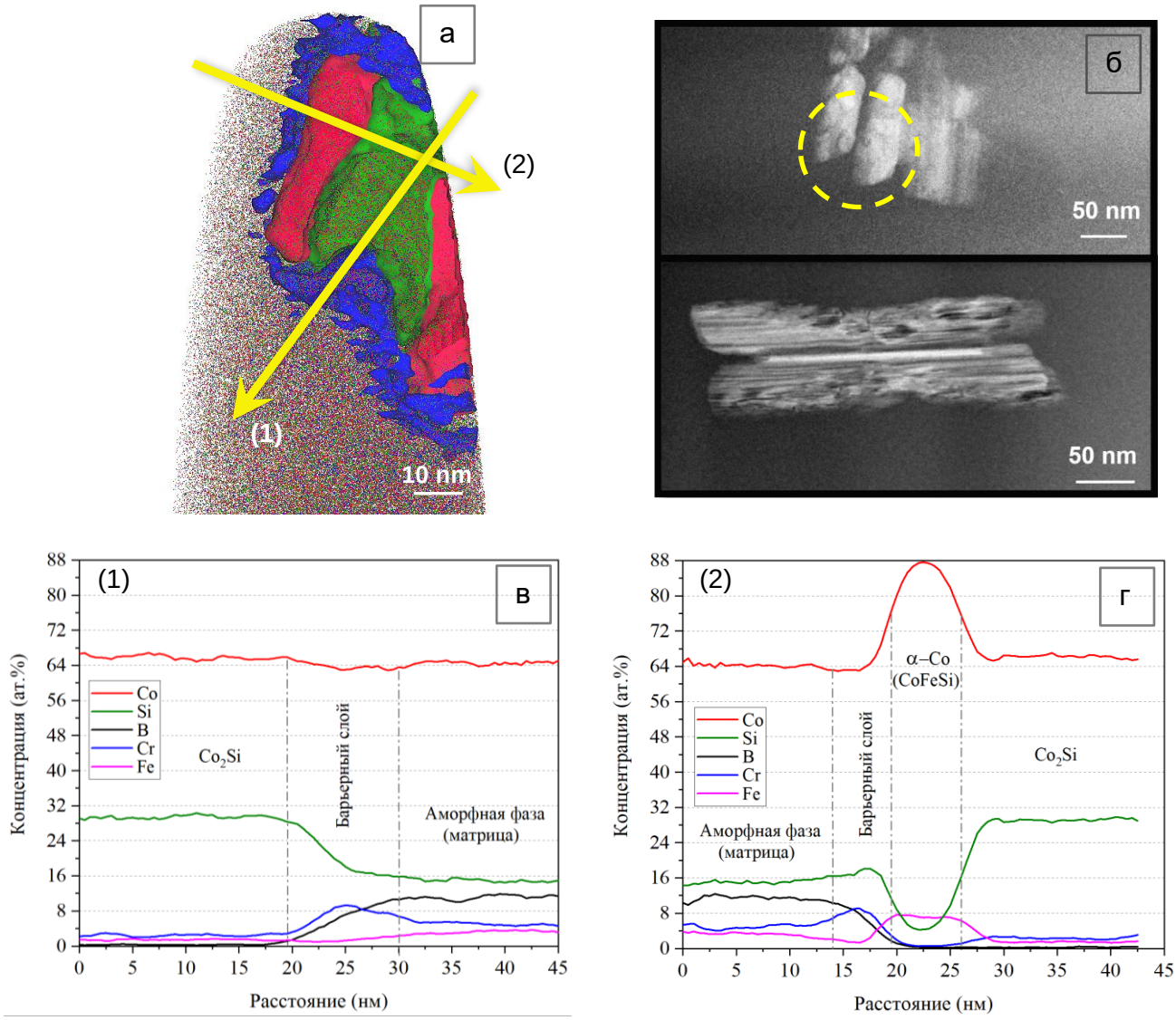

Рисунок 4 – Атомная карта с концентрационными изоповерхностями образующейся двухфазной субструктуры в аморфной матрице, образец микропровода обрабатывался по режиму 480 °C / 30 минут (а). Желтые стрелки указывают направления соответствующих профилей распределения элементов (в, г) для различных переходов между фазами. Приведены темнопольные СТЭМ-изображения микроструктуры этого образца с предполагаемой областью исследования (б).

Область исследованного образца включает аморфную матрицу и субструктуру совместного образования двух кристаллических фаз, причем кристаллизация происходит с чередованием этих фаз. При этом химический состав фаз соответствует полученным стехиометрическим соотношениям индицированных фаз по результатам ПРД (см. рисунок 5). В одной кристаллической фазе содержится примерно 30 ат.% Si, что соответствует структуре типа Co_2Si, вторая фаза – твердый раствор (Fe, Cr, Si) в ГПУ Co. Обе кристаллические фазы практически не содержат бора. На рисунке 4а фаза с Si окрашена в зеленый цвет, а металлическая – в красный. Желтыми стрелками с номерами указаны направления построения профилей распределения

химических элементов, показанных ниже на рисунке 4в, г. Как отмечалось выше, эти фазы, по-видимому, образуются в результате фазового расслоения и растут одновременно. На рисунке 4б показаны изображения структуры образца, обработанного по режиму 480 °С / 30 минут, полученных методом ПРЭМ. Сверху, предположительно, показана образующаяся ламеллярная двухфазная субструктура, при этом желтым кругом выделена похожая область, показанная на рисунке 4а, но структура уже более сформирована. На рисунке 4б (в нижней части), показана уже достаточно сформированная слоистая кристаллическая субструктура, как и на рисунке 2б.

Для более детального изучения первичной кристаллизации было сделано in situ исследование, при котором единичных отрезок микропровода нагревался постоянным током по неизотермическому режиму со скоростью 2,5 ºС / мин до 550 ºС, синхронно с этим проводилась запись рентгеноструктурных данных в режиме реального времени с применением синхротронного излучения по методу порошковой рентгеновской дифракции, результаты представлены на рисунке 5.

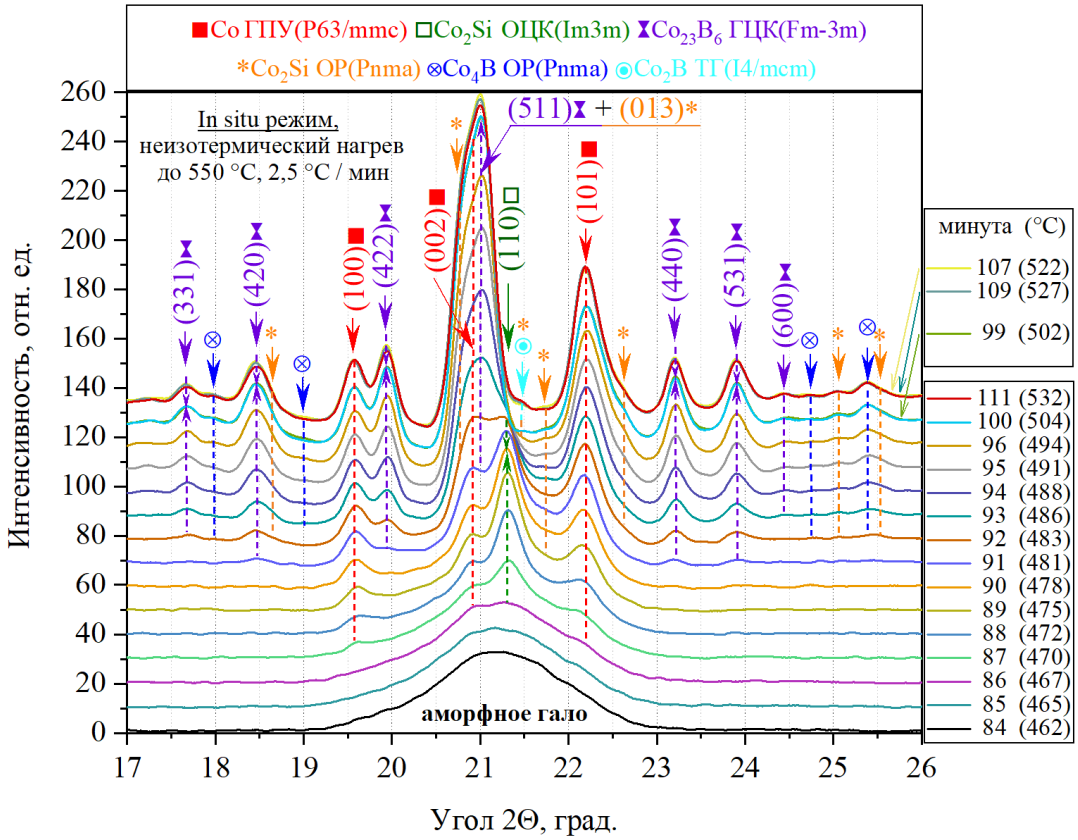

Рисунок 5 – Фазовый анализ микропровода состава $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$. Длина волны λ = 0,74 Å, сделана поправка на рассеяние синхротронного излучения на воздухе. Термообработка проводилась по режиму представленному на рисунке 1, синхронно производилась запись рентгеноструктурных данных в реальном времени используя метод порошковой рентгеновской дифракции на источнике синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов».

Интенсивность синхротронного излучения превышает интенсивность традиционных методов рентгеновского анализа более чем в 8 раз, что позволило задетектировать формирование первых кристаллических фаз при температурах существенно ниже температуры кристаллизации T_x, которая соответствует согласно ДСК-исследованию температуре порядка 500 ºС. Так, на IV, V и VI стадиях (см. рисунок 1) эволюции структурно-фазового состояния сплава порошковая

рентгеновская дифракция способствовала выявлению кристаллических фаз, после идентификации которых используя базу данных ICDD PDF–4+ в сплаве совместно формируются две фазы: гексагональный α–Co P63/mmc и ОЦК силицид Co_2Si Im-3m, а на VI стадии дополнительно формируются четыре фазы: метастабильная ГЦК τ-фаза $Co_{23}B_6$ Fm-3m, орторомбический силицид Co_2Si Pnma после полиморфного превращения из ОЦК силицида Co_2Si Im-3m, орторомбический борид Co_4B Pnma, тетрагональный борид Co_2B I4/mcm в процессе распада τ-фазы после 500 ºС. В связи с тем, что на IV и V стадиях (до 475 ºС) формируются одновременно две фазы, можно предположить, что предшествующие образованию кристаллов зародыши и кластеры формируются по типу металлической и силицидной фаз.

На рисунке 5 показан фазовый анализ микропровода состава $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$, съемка в режиме реального времени проводилась каждую минуту по режиму представленному на рисунке 1, для лучшего восприятия по оси ординат было выполнено смещение набора данных на 10 относительных единиц. Изначально, отлитый микропровод имеет аморфное гало, никаких линий не наблюдается. На 86 минуте при температуре порядка 467 °С совместно формируются две фазы ГПУ α–Co и ОЦК Co_2Si. Видно, что на 90 минуте при 478 °С происходит окончание роста силицида Co_2Si Im-3m (линия при 21,3 град.) и начинается его постепенное полиморфное превращение в орторомбический силицид Co_2Si Pnma (которое полностью заканчивается на 98 минуте при 500 °С). Следом, на 91 минуте при 481 °С из аморфной фазы образуется метастабильная ГЦК τ-фаза $Co_{23}B_6$ Fm-3m, а затем и орторомбический борид Co_4B Pnma при 483 °С. Рост кристаллических фаз продолжается вплоть до 502 °С (99 минута), после чего рост останавливается до 105 минуты (516 °С), то есть никаких изменений не наблюдается. Затем начинает происходить распад метастабильной τ-фазы на α–Co P63/mmc и тетрагональный борид Co_2B I4/mcm в связи с чем наблюдается уменьшение интенсивности всех линий от τ-фазы и увеличение интенсивности линий α–Co, а также появляются линии от Co_2B, на рисунке 5 линия обнаруживается с соответствующим углом при 21,4 град. Такое исследование в режиме in situ дает полную картину происходящих при эволюции аморфного сплава процессах. Динамика процессов зачастую не позволяет делать верные выводы о всех стадиях эволюции структурно-фазового состояния по отдельным температурным точкам (режимам).

Существенный вклад в процессы кристаллизации и образования кластеров оказывает легирование сплава хромом, так как он уменьшает коэффициент диффузии компонентов сплава и увеличивает эффективную энергию активации диффузии. Это связывается с тем, что атомы хрома имеют наибольший радиус среди других металлических добавок в составе и препятствуют диффузии бора и других элементов за счет образования барьерного слоя как показано на рисунке 4. То есть диффузия хрома определяет скорость роста зародышей и нанокристаллов. Это подтверждается в том числе и полученным значением эффективного энергетического барьера процесса неизотермической кристаллизации (энергии активации) для процесса первичной кристаллизации сплава состава $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$, которая по оценкам составила 460 ± 20 кДж / моль по данным измерения намагниченности. Значения энергий активации совпали при оценке по трем разным методам, предложенным Киссинжером, Озавой и Матуситой. Определение энергии активации проводилось впервые с использованием данных термо-магнитных измерений (температурных и временных зависимостей намагниченности), обычно для этого используются данные дифференциальной калориметрии. Важно, что измеряемая с помощью

вибромагнитометра величина намагниченности насыщения кристаллизующегося образца прямо пропорциональна степени кристаллизации на ранних стадиях, что и позволяет использовать эту магнитную характеристику для изучения кинетических закономерностей процесса кристаллизации аморфных сплавов на основе кобальта. Измерения намагниченности проводились как в изотермических, так и неизотермических условиях нагрева с помощью вибромагнитометра с химическим проточным микрореактором. Режимы обработки образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Режимы магнито-термической обработки образцов

Номер образца, №	Максимальная температура, °С	Скорость нагрева, °С / мин	Время выдержки, мин
Изотермические режимы			
3	478	50	25
5	486	75	90
6	490	75	30
7	492	75	24
8	498	75	24
9	508	75	60
Неизотермические режимы			
10	555	1,8	–
11	602	18,6	–
12	598	75,0	–
13	520	15,0	–

На рисунке 6 построены полученные зависимости изменения относительной намагниченности $M = M(T) / M_0$ (M_0 – намагниченность образца в исходном аморфном состоянии при комнатной температуре) во времени при изотермических отжигах образцов в диапазоне температур 478 – 508 °С, а также сформировавшийся фазовый состав отожженных образцов, установленный методом рентгеноструктурного анализа. Буквой «Х» на рисунке обозначено наличие неферромагнитных фаз, таких как Co_2Si со структурой ОЦК и Co_2Si со структурой ОР, которые также индицируются (см. рисунок 5).

В пределах чувствительности вибромагнитометра кристаллизация при температуре 478 °С становится заметной с выдержкой 10 минут после выхода на температурный режим. При температуре 508 °С индукционный (инкубационный) период длится всего несколько секунд, а выделение кристаллов α–Co завершается через 10 минут после начала процесса. Концентрация бора и хрома в аморфной фазе при этом увеличивается, и на VI стадии кристаллизации из аморфной фазы начинается выделение метастабильной ГЦК τ-фазы (структура типа $Co_{23}B_6$). Небольшое количество которой после выделения начинает распадаться на α–Co P63/mmc и тетрагональный борид Co_2B I4/mcm согласно рентгеноструктурным исследованиям. За счет такого процесса количество α–Co в аморфной фазе вырастает, а на зависимостях (см. рисунок 7) при нагреве наблюдается некоторое максимальное значение M^{max}, которое варьируется в

зависимости от температурного режима, кроме того, на зависимостях наблюдается температура Кюри борида при охлаждении с температурой порядка 160 °С.

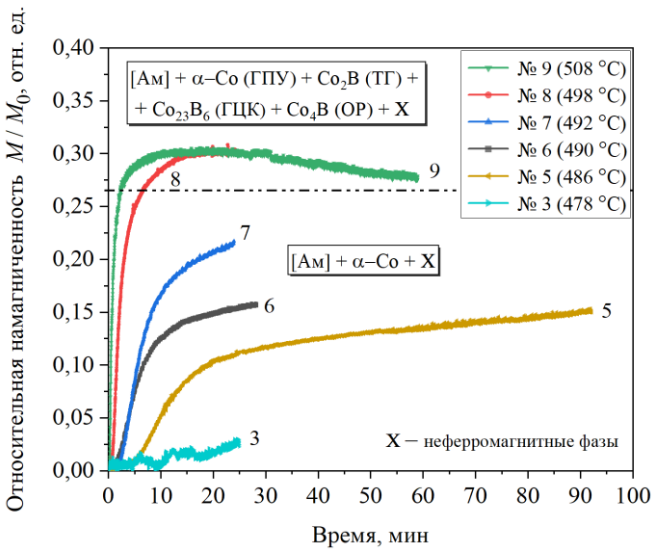

Рисунок 6 – Временные зависимости относительной намагниченности $M(T) / M_0$ образцов при нагреве и выдержке в процессе магнито-термической обработки. Приведен фазовый состав образцов по окончании процесса: [Ам] – аморфная фаза; Co_4B (ОР) – фаза с орторомбической структурой; Co_2B (ТГ) – фаза с тетрагональной структурой; $Co_{23}B_6$ (ГЦК) – τ-фаза; X – другие неферромагнитные фазы.

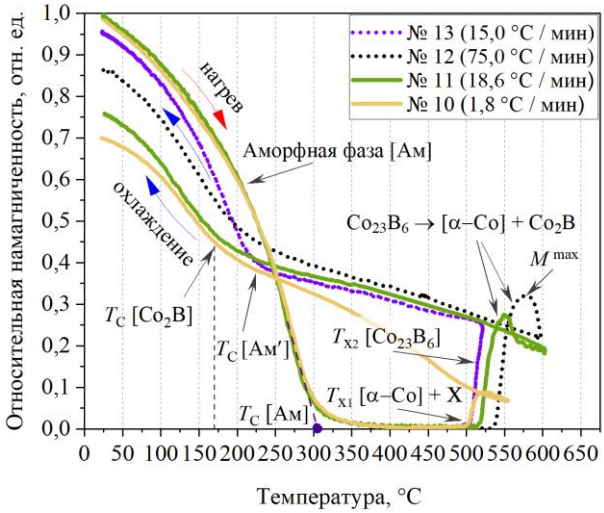

Рисунок 7 – Изменение относительной намагниченности образцов №№ 10 – 13 при нагревах с различными скоростями и свободных охлаждениях. Отмечены участки изменения намагниченности сплава, которые соответствуют ферромагнитным фазам с различными температурами Кюри: [Ам] – аморфная фаза, α–Co, Co_2B, X – неферромагнитная фаза.

Согласно синхротронным рентгеноструктурным исследованиям при кристаллизации вторые фазы (бориды и силициды) выделяются в небольшом количестве. А из рисунка 7 и литературных данных следует, что вблизи температуры начала кристаллизации они не проявляют ферромагнитных свойств. Сделанное ранее предположение, что измеряемая с помощью вибромагнитометра величина намагниченности образца на начальной стадии кристаллизации пропорциональна степени кристаллизации (т.е. количеству α–Co), является достаточно справедливым при определенных условиях. Эти условия можно оценить исходя из рисунков 6 и 7. При температуре, представляющей для данного исследования интерес (т.е. порядка 500 °С) такими условиями являются: 1) время процесса не более 10 – 20 мин; 2) скорость нагрева не менее 15 – 20 °С / мин. В противном случае из-за появления в достаточном количестве боридных и силицидных фаз температура Кюри α–Co заметно снижается и ее намагниченность уменьшается. Относительное изменение намагниченности фазы α–Co не превышало 6 % в диапазоне температур 478 – 508 °С в случае быстрого процесса кристаллизации, по данным из рисунка 7 (зеленая кривая, образец № 11). А при дальнейшей обработке данных с целью определения кинетических характеристик начальной стадии кристаллизации можно считать, что измеряемая в вибромагнитометре величина намагниченности образца пропорциональна степени кристаллизации. На рисунке 7 можно выделить участки кривых, соответствующих различным ферромагнитным фазам с заметно отличающимися температурами Кюри: аморфной фазы Ам, α–

Co, Co_2B, остаточной аморфной фазы Ам′. Для аморфной фазы Ам температура Кюри составляет порядка 300 °С. Перегиб кривой намагниченности при температуре ~ 160 °С можно связать с соединением Co_2B [5, 6]. Температура Кюри α–Co во всех случаях термообработки превышала 700 °С. Таким образом, термо-магнитные измерения могут являться эффективным методом исследования фазовых превращений при кристаллизации аморфных сплавов на основе кобальта. При этом основными параметрами процессов фазовых превращений, в том числе и кристаллизации, является параметр Аврами, который зависит от механизма превращения. Определение параметра Аврами, а по его значению и механизмов зарождения и роста кристаллов при изотермическом отжиге, проводилось с использованием обобщенного соотношения JMAYK (Johnson – Mehl – Avrami – Yerofeeyev – Kolmogorov).

Согласно работе [7], а также обработке результатов рентгеноструктурных исследований максимальное значение объемного содержания кристаллической фазы α–Co в сплаве оценивается как x_{max} = 0,4. Этому количеству α–Co согласно рисунку 6 соответствует максимальное значение относительной намагниченности образца $M^{max} \approx 0{,}3$. Считая, что на начальной стадии кристаллизации объемная доля кристаллической фазы x_i для i-го режима магнито-термической обработки в достаточной мере пропорциональна величине относительной намагниченности M_i, то для большинства начальных участков кинетических кривых, приведенных на рисунке 6 можно считать:

$$x_i(t) = \frac{0{,}4}{0{,}3} \times \frac{M_i}{M_{i0}}.$$

Эта формула справедлива для данных по намагниченности, измеренных вблизи температуры 500 °С. Важно, что выбор значения параметра x_{max} на величину рассчитываемого показателя Аврами согласно проведенному нами анализу практически не влияет. На рисунке 8 приведены результаты обработки кривых рисунка 6. Обработанные кинетические кривые свидетельствуют о том, что первичная кристаллизация с выделением кристаллов α–Co протекает как минимум в две последовательные стадии. Для всех образцов, обработанных при разных температурах, для начальной стадии кристаллизации получено значение показателя Аврами $n \approx 1$. С учетом того, что $n = p + qm = 1$ это означает, что образование поверхностного кристаллического слоя происходит без образования новых центров зародышеобразования ($p = 0$) – происходит поверхностная кристаллизация. В этом случае параметр $q = 0{,}5$, т.е. рост кристаллов контролируется диффузией, а размерность роста $m = 2$.

Вблизи значения $x \approx 0{,}02$ наблюдается перелом на всех кинетических кривых на рисунке 8а: начинается следующий этап первичной кристаллизации – зарождение и рост кристаллов α–Co в объеме. Для корректного определения параметра Аврами n в этом случае необходимо выбрать для каждой температуры отжига значение индукционного периода t_0. Даже небольшая погрешность в выборе t_0 очень сильно влияет на определяемое значение n, а значит и вывод о механизме кристаллизации. Для температур изотермических отжигов (486 – 508) °С, образцы №№ 5 – 7, индукционный период для стадии объемной кристаллизации составляет t_0 = (250 – 15) с. Полученные таким образом кинетические кривые для объемной кристаллизации приведены на рисунке 8б. Из этого рисунка можно заключить, что во всем исследованном диапазоне температур объемная кристаллизация характеризуется параметром Аврами $n \approx 1{,}5$, что совпадает с результатами, полученными для лент из аморфных сплавов близкого химического состава [8,

9]. Следует отметить, что наблюдаемые в системе Co-Fe-Cr-Si-B значения параметра Аврами n ≈ 1,5 являются наименьшими из наблюдаемых в подавляющем большинстве аморфных сплавов, что отмечалось и в работе [9]. Это свидетельствует об особенном характере механизмов кристаллизации в данной системе.

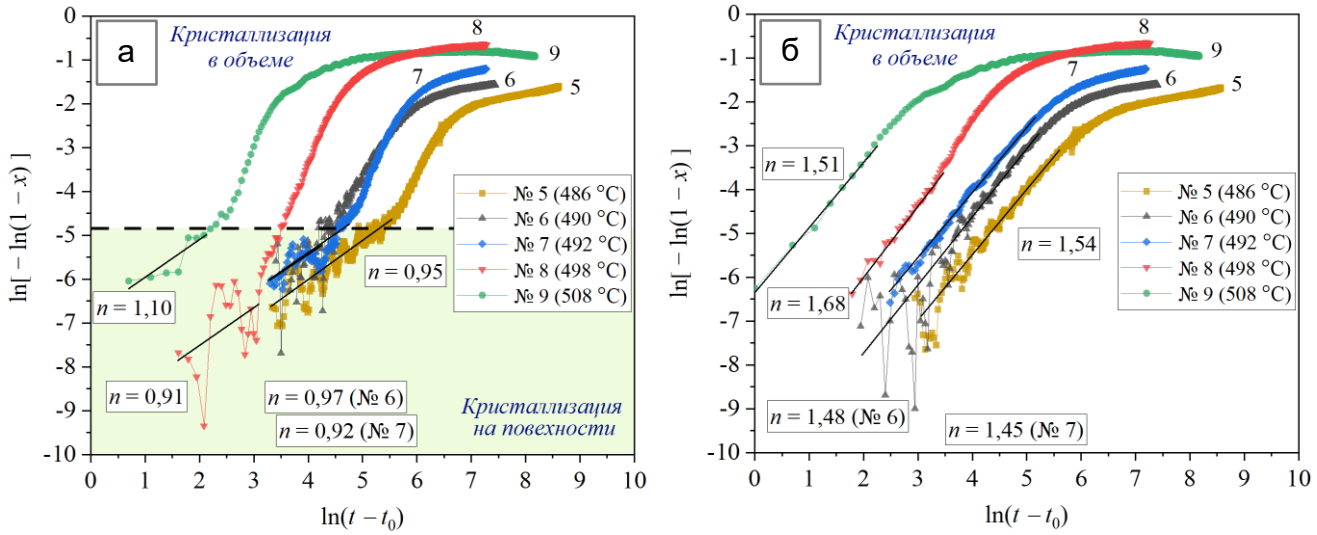

Рисунок 8 – Кинетические кривые зависимости $\ln[-\ln(1-x) = f[\ln(t - t_0)$, соответствующие трем этапам первичной кристаллизации. Показаны значения параметра Аврами n соответствующие первому (а) и второму этапу (б) первичной кристаллизации, или IV и V стадиям эволюции структурно-фазового состояния соответственно.

Параметр Аврами $n = p + qm = 1{,}5$ для объемной кристаллизации означает, что, как и в случае поверхностной кристаллизации, параметры $p = 0$ и $q = 0{,}5$, но параметр m, характеризующий размерность роста кристаллов в объеме, отличается ($m = 3$). В работах [8, 9] предполагается, что параметр $p = 0$ означает, что скорость зарождения кристаллов в аморфной фазе практически равна нулю и происходит рост кристаллов, уже имеющихся в объеме – «замороженных» кристаллов). Однако было предположено, что образование зародышей все-таки происходит, но только на самых ранних стадиях превращения, быстро и в случае с длительной выдержкой – с высокой плотностью. Электронно-микроскопические исследования (см. рисунки 2а и 3г) начальной стадии кристаллизации показали, что еще до начала образования кристаллов закритических размеров большая часть объема состоит из кластеров и зародышей (областей среднего и ближнего порядка) докритических размеров, которые и являются центрами кристаллизации. Кроме того, практически независимо от температуры при достижении степени кристаллизации $x \approx 0{,}02$ поверхностная кристаллизация прекращается. Если считать, что эта величина x обусловлена только поверхностной кристаллизацией, толщина поверхностного кристаллического слоя должна быть порядка 100 нм, что также соответствует результатам электронно-микроскопических исследований.

Проводя термические обработки по разным режимам, становится возможным формирование определенного (оптимизированного) атомного упорядочения в аморфной фазе. Важно отметить, что чем выше достигается степень структурной релаксации для аморфного материала, тем более устойчивее становится система при эксплуатационных условиях, а на примере сплава на основе кобальта (легированного хромом) еще и более высоких величин ГМИ-эффекта и связанного с ним комплекса электромагнитных свойств.

В четвертой главе «Влияние эволюции структурно-фазового состояния сплава на физические свойства микропровода» определено влияние структурно-фазовых изменений образцов на соответствующие электромагнитные характеристики в виде отклика индуктивной компоненты тензора магнитоимпеданса, коэрцитивной силы, поля анизотропии и константы магнитострикции. Показана работоспособность ГМИ-сенсоров магнитных полей с чувствительным элементом в виде микропровода из сплава $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$ с оптимизированным структурно-фазовым состоянием.

Отмечается, что изменение структурно-фазового состояния, вызванное формированием кластеров типа 2 связывается с увеличением отклика индуктивной компоненты магнитоимпеданса, по сравнению с исходным (литым) состоянием более чем в 3 раза (с 125 % до 385 %). А образование зародышей кристаллической фазы и нанокристаллов в объеме металлической сердцевины сопровождается изменением макроскопических свойств, что вызвано в первую очередь с изменением локальных атомных конфигураций. Изменение макроскопических свойств отражается на величине ГМИ-эффекта, что приводит к его уменьшению в зависимости от развитости структуры. При размере отдельных наноструктур в объеме материала более 10 нм отклик индуктивной компоненты магнитоимпеданса (ГМИ-эффект) составляет 305 % и продолжает уменьшаться как показано на рисунке 9.

На рисунке 9 представлены зависимости для исходного (литого) образца и термически обработанных при температуре 396 °С, 1 час, 12 и 40 часов. А также для образца, обработанного при температуре 480 °С, время выдержи которого составляло 0,5 часа. Данный образец, с кристаллическими фазами в объеме имеет отклик индуктивной компоненты магнитоимпеданса порядка 50 % (см. рисунок 9) и существенно изменяется характер кривой относительно кривой исходного (литого) образца. Характер сигнала исходного образца микропровода имеет форму трапеции, при этом высота трапеции определяет амплитуду отклика индуктивной компоненты магнитоимпеданса $\Delta Z / Z$, а ширина трапеции косвенно определяет величину поля анизотропии H_a микропровода, измерения проводились в продольных магнитных полях ± 8 Э на частоте возбуждения 4 МГц.

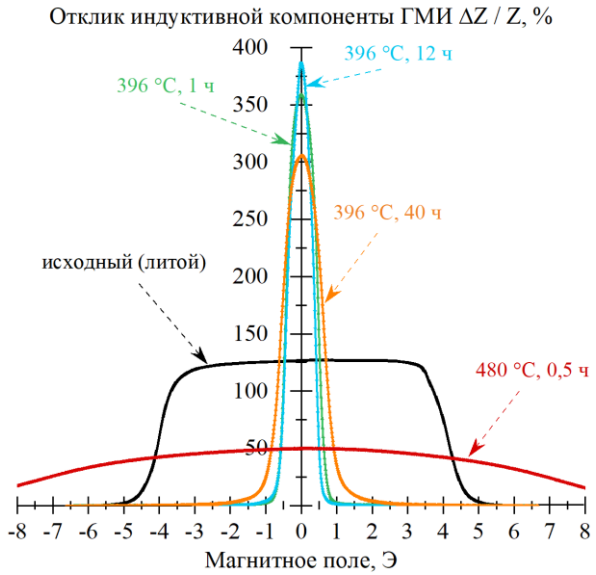

Рисунок 9 – Зависимости отклика индуктивной компоненты тензора

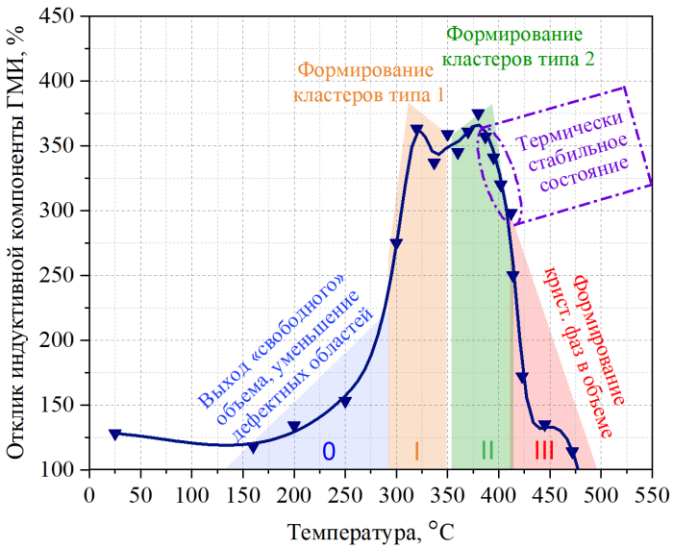

Рисунок 10 – Зависимость отклика индуктивной компоненты тензора магнитоимпеданса образцов

магнитоимпеданса образцов от внешнего магнитного поля.

от температуры для различных режимов термической обработки с выдержкой 1 час.

На основе зависимостей отклика индуктивной компоненты тензора магнитоимпеданса образцов от внешнего магнитного поля для образцов, прошедших термообработку с выдержкой 1 час построена общая зависимость влияния температуры термообработки с выдержкой 1 час на отклик индуктивной компоненты тензора магнитоимпеданса образцов (см. рисунок 10). Зависимость представлена в виде сводной диаграммы, на которой выделены области соответствующие разным стадиям эволюции структурно-фазового состояния. Кроме того, отмечена область термически стабильного состояния сплава, в которой структура и свойства не изменяются на протяжении длительного времени. Согласно анализу литературных данных, как правило, формированию кластеров типа 1 и 2 предшествует выход «свободного» объема, во время которого происходит уменьшение дефектных областей в сплавах [1, 10], такую область на диаграмме также можно выделить. После уменьшения таких дефектных областей в сплаве, отклик индуктивной компоненты магнитоимпеданса вырастает в ~ 1,5 раза по сравнению с исходным (литым) состоянием.

Изменение структурно-фазового состояния также коррелирует с трансформацией петель гистерезиса, которые были получены индукционным методом измерения на частоте 30 Гц, для исходного (литого) образца и термически обработанных при температуре 396 °С, 1 час, 12 и 40 часов. А также для образца, обработанного при температуре 480 °С, время выдержи которого составляло 0,5 часа. Петля гистерезиса до термообработки характеризуется квазилинейным участком в области нулевого поля с коэрцитивной силой H_c менее 0,05 Э, а H_a ~ 6,00 Э. После нагрева петля гистерезиса увеличивает наклон (см. рисунок 11), а значение H_a уменьшается до 1,40 Э, при этом H_c не изменилась.

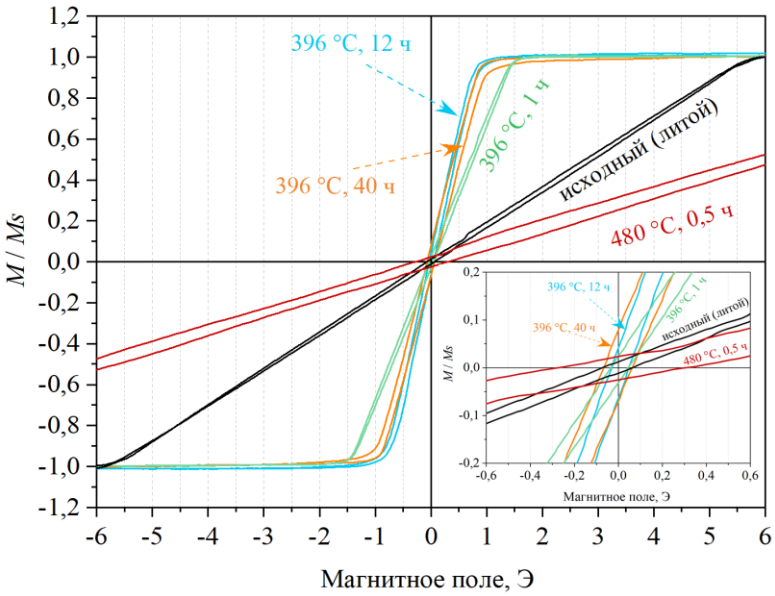

Рисунок 11 – Петли гистерезиса образцов микропровода с разными структурными состояниями.

Увеличение времени выдержки при нагреве до 12 часов привело к дальнейшему уменьшению поля анизотропии до значения ~ 0,70 Э. При этом увеличение времени отжига до 40 часов приводит к увеличению H_a, а также увеличению H_c до 0,10 Э, в этот момент размер отдельных

наноструктур в объеме материала составляет 8 – 10 нм, то есть образуются зародыши кристаллических фаз и нанокристаллы, что приводит к увеличению коэрцитивной силы. При дальнейшем увеличении температуры увеличивается и скорость кристаллизации. Петля гистерезиса при этом изменяет свой наклон из-за увеличения поля анизотропии до значения ~ 9,50 Э.

Наиболее перспективные образцы микропроводов проверялись на работоспособность, для этого были изготовлены миниатюрные ГМИ-сенсоры на базе микропровода $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$ с аморфной, оптимизированной (кластерной) и нанокристаллической структурой. Оптимизированный микропровод с кластерами типа 2 продемонстрировал существенный эффект гигантского магнитоимпеданса, индуктивная компонента которого увеличивается в 3 раза (до 375 %). Работоспособность и надежность сенсоров определенно связывается с максимальной степенью релаксации и образованием из аморфной фазы кластеров типа 2. ГМИ-сенсор с таким чувствительным элементом имеет низкий уровень шума (35 пТл / √Гц) на частоте 1 Гц, квазилинейную петлю магнитного гистерезиса, проявляет надежность в реальных условиях во время непрерывной работы на протяжении более чем 500 часов, при сопоставлении с вариациями геомагнитного поля планеты Земля имеет минимальные отклонения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы аморфные микропровода, изготовленные из сплавов на основе кобальта, в которых содержание кобальта и хрома варьировалось с целью изучения влияния добавки хрома на температурную зависимость электросопротивления, связанную с проявлением отрицательно значения ТКС в области низких температур и минимума электросопротивления, в результате выбран наиболее оптимальный сплав состава $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$ с отрицательным значением ТКС, для которого выполнено следующее.

- продемонстрировано, что высокотемпературные кластеры (типа 2), преобладающие в диапазоне температур от 360 до 410 °С, способствуют термической стабилизации сплава, а индуктивная компонента тензора магнитоимпеданса (ГМИ-эффект) остается на достаточно высоком уровне (более 300 %);
- разработана методика контролируемого формирования термически-индуцированных кластерных структур двух типов (низкотемпературных и высокотемпературных);
- показано, что образованию зародышей кристаллических фаз предшествуют три этапа трансформации кластерных структур, сопровождающиеся: образованием кластеров для каждого химического элемента, с композиционным (химическим) упорядочением в пределах 2-ой координационной сферы; их ростом до диаметра более 2,0 нм, коагуляцией, заканчивающейся формированием преимущественно силицидных и металлических кластеров размером более 2,0 нм; ростом до среднего диаметра 4,5 нм и сохранением преобладания металлических и силицидных кластеров из которых происходит вытеснение атомов хрома. В дальнейшем из них будут сформированы зародыши двух кристаллических фаз α–Co и Co_2Si размером порядка 10,0 нм;
- установлено, что при кристаллизации атомы хрома вытесняются из растущих фаз α–Co (ГПУ) и Co_2Si (ОЦК) в аморфную фазу образуя на границе с формирующимися фазами сильно обогащенный хромом барьерный слой, который совместно с увеличивающимися

концентрациями металлоидов в аморфной фазе повышает температуру начала кристаллизации и препятствует дальнейшему росту фаз;

- установлено, что эволюция аморфного состояния протекает в VI стадий и сопровождается образованием: кластеров двух типов (низкотемпературных и высокотемпературных) на I и II стадиях; зародышей кристаллических фаз α–Co (ГПУ) и Co_2Si (ОЦК) на III, которая переходит в IV стадию с поверхностной кристаллизацией и формированием поликристаллического слоя на поверхности аморфной металлической сердцевины при этом образуются кристаллические фазы на дефектных областях; двух кристаллических фаз в объеме α–Co (ГПУ) и Co_2Si (ОЦК) на V стадии, причем по принципу совместной индукции с чередованием слоев, а фаза Co_2Si (ОЦК) претерпевает полное полиморфное превращение в Co_2Si (ОР) из-за возникающих в материале напряжений высокого порядка; на VI стадии детектируются пять фаз α–Co (ГПУ), Co_2Si (ОР), $Co_{23}B_6$ (ГЦК метастабильная τ-фаза) и Co_4B (ОР) претерпевающая полиморфное превращение в Co_2B (ТГ);
- показано влияние эволюции аморфного состояния микропроводов на их электромагнитные характеристики: отклик индуктивной компоненты тензора магнитоимпеданса, коэрцитивную силу, поле анизотропии и константу магнитострикции, по поведению которых были отобраны перспективные образцы имеющие высокие значения ГМИ-эффекта и обладающие временной и температурной стабильностью, повторяемостью снимаемого сигнала;
- исследования использовались в разработке рабочего прототипа высокочувствительного ГМИ-сенсора магнитных полей с чувствительным элементом проявляющим ГМИ-эффект на уровне 375 %, термическую устойчивость физических свойств и квазилинейную петлю магнитного гистерезиса, такой прототип имеет пониженный уровень шума, порядка 35 пТл / √Гц на частоте 1 Гц и надежен при непрерывной работе на протяжении более чем 500 часов.

Список используемых литературных источников

1. Кекало И.Б., Лубяный Л.З., Могильников П.С., Чичибаба И.А. Процессы структурной релаксации в аморфном сплаве $Co_{69}Fe_{3.7}Cr_{3.8}Si_{12.5}B_{11}$ с близкой к нулю магнитострикцией и их влияние на магнитные свойства и характеристики магнитных шумов, обусловленных скачками Баркгаузена // Физика металлов и металловедение. – 2015. – Т. 116, № 7. https://doi.org/10.7868/S0015323015070098

2. Gorshenkov M.V., Glezer A.M., Korchuganova O.A., Aleev A.A., and Shurygina N.A. Effect of γ–(Fe,Ni) crystal–size stabilization in Fe-Ni-B amorphous ribbon // Physics of Metals and Metallography. – 2017. – Vol. 118, – P. 176–182. https://doi.org/10.1134/S0031918X1702003X

3. Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. Belok / XSA diffraction beamline for studying crystalline samples at Kurchatov Synchrotron Radiation Source // Crystal Research and Technologies. – 2020. – Vol. 55, № 1900184. https://doi.org/10.1002/crat.201900184

4. Gudoshnikov S.A., Odintsov V.I., Liubimov B.Ya., Menshov S.A., Churukanova M.N., Kaloshkin S.D., Elmanov G.N., Method for evaluating the temperature of amorphous ferromagnetic microwires under Joule heating // Measurement. – 2021. Vol. 182, № 109783. https://doi.org/10.1016/j.measurement.2021.109783

5. Wijn H.P.J., Magnetic Properties of Metals: d-Elements, Alloys and Compounds / H.P.J. Wijn. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 1991. – 120 p. – ISBN 978-3-540-53485-3. https://doi.org/10.1007/978-3-642-58218-9

6. Bormio-Nunes C., Nunes C.A., Coelho A.A., Faria M.I.S.T., Suzuki P.A., Coelho G.C., Magnetization studies of binary and ternary Co-rich phases of the Co-Si-B system // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 508, – P. 5–8. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.08.019

7. Elmanov G.N., Kozlov I.V., Irmagambetova S.M., Prikhodko K.E., Svetogorov R.D., Chernavskii P.A., Lukyanchuk A.A., Shutov A.M., Raznitsyn O.A., Tarasov V.P., Gudoshnikov S.A. Advanced structure research methods of amorphous $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$ microwires with giant magnetoimpedance effect: Part 1 – Crystallization kinetics and crystal growth // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Vol. 872, № 159710. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159710

8. Hasheminezhad S.A., Haddad-Sabzevar M., Sahebian S. Non-isothermal crystallization kinetics of $Co_{67}Fe_4Cr_7Si_8B_{14}$ amorphous alloy // Materials Science Forum. – 2012. – Vol. 706–709, – P. 1311–1317. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.706-709.1311

9. Rho I.C., Yoon C.S., Kim C.K., Byun T.Y., Hong K.S. Crystallization of amorphous alloy $Co_{68}Fe_4Cr_4Si_{13}B_{12}$ // Materials Science and Engineering. – 2002. – Vol. 96 – P. 48–52. https://doi.org/10.1016/S0921-5107(02)00339-2

10. Kekalo I.B., Mogil'nikov P.S. Effect of bending stresses on the high-frequency magnetic properties and their time stability in a cobalt-based amorphous alloy with an extremely low magnetostriction // Technical Physics. – 2015. – Vol. 60, – P. 1815–1822. https://doi.org/10.1134/S1063784215120075

Список основных публикаций автора по теме диссертации

1) **Kozlov I.V.**, Elmanov G.N., Lukyanchuk A.A., Shutov A.S., Raznitsyn O.A., Prikhodko K.E., Saltykov M.A., Svetogorov R.D., Gudoshnikov S.A. Advanced structure research methods of amorphous $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$ microwires with giant magnetoimpedance effect: Part 3 – Cluster growth and crystal nucleation // Journal of Alloys and Compounds. – 2024. – Vol. 997, № 174953. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.174953

2) Elmanov G.N., **Kozlov I.V.**, Kutuzov L.V., Mashera V.S., Sarakueva A.E., Churyukanova M.N., Odintsov V.I., Gudoshnikov S.A. Nature of anomalous electrical resistance in $Co_{73-x}Fe_4Cr_xSi_{12}B_{11}$ amorphous microwires // Intermetallics. – 2024. – Vol. 165, № 108151. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2023.108151

3) **Kozlov I.V.**, Elmanov G.N., Irmagambetova S.M., Prikhodko K.E., Svetogorov R.D., Odintsov V.I., Petrov V.G., Popova A.V., Gudoshnikov S.A. Advanced structure research methods of amorphous $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$ microwires with giant magnetoimpedance effect: Part 2 – Microstructural evolution and electrical resistivity change during DC Joule heating // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – Vol. 918, № 165707. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165707

4) Elmanov G.N., **Kozlov I.V.**, Irmagambetova S.M., Prikhodko K.E., Svetogorov R.D., Chernavskii P.A., Lukyanchuk A.A., Shutov A.M., Raznitsyn O.A., Tarasov V.P., Gudoshnikov S.A. Advanced structure research methods of amorphous $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$ microwires with giant magnetoimpedance effect: Part 1 – Crystallization kinetics and crystal growth // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Vol. 872, № 159710. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159710

5) **Kozlov I.V.**, Elmanov G.N., Prikhodko K.E., Kutuzov L.V., Tarasov B.A., Mikhalchik V.V., Svetogorov R.D., Mashera V.S., Gorelikov E.S., Gudoshnikov S.A. The evolution of structure and magnetoimpedance characteristics of amorphous $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$ microwires under heat treatment // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – Vol. 493, № 165681. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165681

6) Popova A.V., Odintsov V.I., **Kozlov I.V.**, Elmanov G.N., Kostitsyna E.V., Gorelikov E.S., Gudoshnikov S.A. Influence of Technological Parameters on Magnetic Properties of Co-Rich Amorphous Ferromagnetic Microwires // KnE Materials Science. – 2018. – P. 323–331. https://doi.org/10.18502/kms.v4i1.2157

7) Elmanov G.N., Chernavskii P.A., **Kozlov I.V.**, Dzhumaev P.S., Kostitsyna E.V., Tarasov V.P., Ignatov A.S., Gudoshnikov S.A. Effect of heat treatment on phase transformations and magnetization of amorphous $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$ microwires // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 741, – P. 648–655. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.114