

# Магнитная структура и свойства массивного сплава $\text{Fe}_{72}\text{Al}_5\text{P}_{10}\text{Ga}_2\text{C}_6\text{B}_4\text{Si}_1$ в аморфном и нанокристаллическом состоянии

© Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, Ю.П. Кабанов, Д.В. Матвеев, В.В. Молоканов\*

Институт физики твердого тела Российской академии наук,  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

\* Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,  
117911 Москва, Россия

E-mail: matveev@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 16 сентября 2003 г.)

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии, просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции исследована структура, образующаяся при контролируемой кристаллизации массивного аморфного сплава  $\text{Fe}_{72}\text{Al}_5\text{P}_{10}\text{Ga}_2\text{C}_6\text{B}_4\text{Si}_1$ . Установлено, что кристаллизация сплава приводит к образованию нанокристаллической структуры, состоящей из трех фаз. С помощью техники магнитооптических индикаторных пленок и на вибрационном магнитометре изучены доменная структура и магнитные свойства аморфных и нанокристаллических образцов. Обнаружено, что коэрцитивная сила и намагниченность насыщения аморфных образцов составляют 1 Ое и 130 emu/g соответственно. Показано, что при образовании нанокристаллической структуры происходит резкое уменьшение размеров доменов (до 1–4  $\mu\text{m}$ ) по сравнению с аморфным образцом ( $\sim 1 \text{ mm}$ ). При этом происходит уменьшение намагниченности насыщения и резкое увеличение коэрцитивной силы образцов.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (проект № 03-02-17227), программу Президиума РАН „Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов“ и программу ОФН РАН „Новые материалы и структуры“ за финансовую поддержку работы.

Аморфные и нанокристаллические сплавы обладают высокими механическими и магнитными свойствами и представляют значительный интерес, в том числе с точки зрения практического использования. Большинство из ранее известных сплавов получают методом закалки расплава на быстро вращающийся диск. Скорость охлаждения расплава при этом составляет  $10^5$ – $10^6$  K/s, и образцы получают в виде лент толщиной 30–50  $\mu\text{m}$ . Появление и синтез массивных металлических стекол [1–3] вновь привлекли внимание к аморфным металлическим материалам. Создание новых сплавов, обладающих высокой вязкостью в расплавленном виде, сделало возможным их получение в аморфном состоянии при скорости охлаждения меньше 100 K/s [1–5]. Для некоторых металлических стекол критическая скорость охлаждения для получения их в аморфном состоянии настолько мала, что, например, сплав состава  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  был получен в объемной форме в виде шарика диаметром  $\sim 25 \text{ mm}$  [6]. Массивные аморфные сплавы были синтезированы в ряде систем [1,4,5]. Они обладают уникальными свойствами, например, некоторые сплавы на основе циркония имеют большой предел текучести, равный 840–2100 МПа, величину упругой деформации  $\sim 4\%$ , большую пластичность и хорошую коррозионную стойкость [7].

После 1995 года, когда впервые методом закалки расплава были синтезированы массивные металлические стекла, получен ряд ферромагнитных массивных аморфных сплавов различных составов, таких как  $\text{Fe}-(\text{Al}, \text{Ga})-(\text{P}, \text{C}, \text{B})$  [8],  $\text{Fe}-\text{Ga}-(\text{P}, \text{C}, \text{B})$  [9],  $(\text{Nb}, \text{Pr})-\text{Fe}-(\text{Al}, \text{Si})$  [10,11],  $\text{Fe}-(\text{Cr}, \text{Mo})-\text{B}-\text{C}$  [12] и дру-

гие. Кристаллизация бинарных сплавов на основе Fe исследована достаточно подробно [13,14]. Для многокомпонентных металлических стекол на основе Fe при нагреве до кристаллизации характерна большая область существования переохлажденной жидкости, величина этой температурной области превышает 50 К. Массивные аморфные сплавы на основе железа обладают хорошими магнитомягкими свойствами с максимальной намагниченностью насыщения 1.3 Т и коэрцитивной силой менее 5 А/м. Известно, что нанокристаллические сплавы на основе железа (например, Finemet), полученные кристаллизацией аморфных сплавов, обладают очень высокими магнитными свойствами [15], но имеют форму ленты толщиной  $\sim 30 \mu\text{m}$ , что ограничивает их применение. Максимальная толщина полученных образцов массивных сплавов на основе железа составляет  $\sim 3 \text{ mm}$  для  $\text{Fe}-(\text{Al}, \text{Ga})-(\text{P}, \text{C}, \text{B})$ ,  $\text{Fe}-\text{Ga}-(\text{P}, \text{C}, \text{B})$ ,  $\text{Fe}-(\text{Cr}, \text{Mo})-\text{B}-\text{C}$  и  $\sim 12 \text{ mm}$  для  $(\text{Nb}, \text{Pr})-\text{Fe}-(\text{Al}, \text{Si})$ . Эти системы сплавов так же удобны для исследования благодаря возможности синтеза образцов в виде ленты толщиной от 0.2 mm, при этом фазовые превращения при нагреве и изменение свойств проходят одинаково как в образцах в виде слитков, так и в образцах, имеющих форму ленты.

Цель настоящей работы — изучение структуры, магнитных свойств и процессов перемагничивания массивного сплава  $\text{Fe}_{72}\text{Al}_5\text{P}_{10}\text{Ga}_2\text{C}_6\text{B}_4\text{Si}_1$  в аморфном состоянии, возможности формирования нанокристаллической структуры при его нагреве и изучение магнитной структуры и свойств в этом состоянии.

## 1. Методика эксперимента

Массивные образцы и толстые ленты аморфного сплава  $Fe_{72}Al_5P_{10}Ga_2C_6B_4Si_1$  были приготовлены методом закалки расплава. Чистота исходных материалов составляла более 99.8%. Основные исследования проводились на образцах в виде ленты сечением  $\sim 0.2 \times 2 \text{ mm}^2$ . Температуры стеклования ( $T_g$ ), начала кристаллизации ( $T_x$ ) и энтальпия кристаллизации ( $\Delta H$ ) сплава определялись методом ДСК с использованием дифференциального сканирующего калориметра SETARAM при скорости нагрева 10 K/min.

Отжиг осуществлялся погружением образцов в оловянную ванну, разогретую до нужной температуры. Намагниченность насыщения в плоскости отожженных и исходных образцов и их коэрцитивная сила измерялась на вибрационном магнитометре при комнатной температуре.

Структура и фазовый состав исходных и отожженных образцов исследовались методами рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии. Рентгенографические исследования проводились на дифрактометрах SIEMENS D-500 и ДРОН 4.0 с использованием излучения  $CuK_\alpha$  и  $CoK_\alpha$ . Электронно-микроскопические исследования — на электронном микроскопе JEOL-100 CX II.

Доменная структура исследовалась с помощью техники магнитооптических индикаторных пленок (МОИП) [16]. В качестве индикатора использовалась феррогранатовая монокристаллическая пленка с намагниченностью, лежащей в ее плоскости. Пленка располагалась непосредственно на исследуемом образце. Поля рассеяния на его краях, доменах и других магнитных дефектах вызывали локальные отклонения направления намагниченности из плоскости индикаторной пленки. Они выявлялись за счет двойного эффекта Фарадея в поляризованном свете, отраженном от нижней поверхности пленки, покрытой алюминиевым зеркалом. Для изучения магнитной структуры предварительно механически утоньшенные до толщины нескольких микрон образцы полировались „на зеркало“.

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

По кривой ДСК исходного сплава, которая показана на рис. 1, определены температуры стеклования ( $T_g$ ), начала кристаллизации ( $T_x$ ) и энтальпия кристаллизации ( $\Delta H$ ):  $T_g = 748 \text{ K}$ ,  $T_x = 771 \text{ K}$  и  $\Delta H = 103.3 \text{ J/g}$ . Полученное значение  $\Delta H$  и вид кривых ДСК сплава являются типичными для кристаллизации металлических стекол. На соответствующей дифрактограмме исходного сплава присутствуют только широкие диффузные максимумы, характерные для аморфной структуры.

На рис. 2 представлена кривая гистерезиса исходного (аморфного) образца при приложении магнитного поля

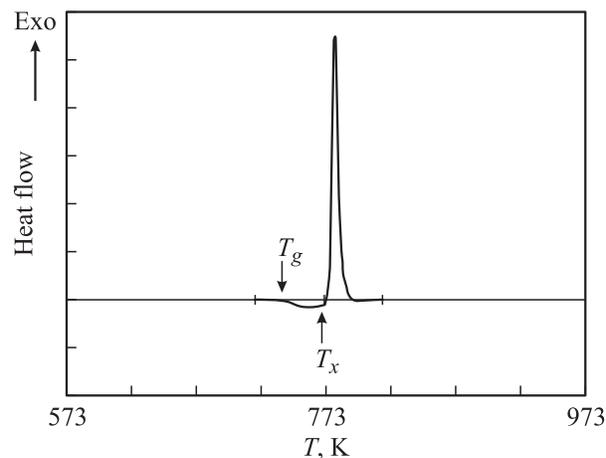


Рис. 1. Термограмма массивного аморфного сплава  $Fe_{72}Al_5P_{10}Ga_2C_6B_4Si_1$ .

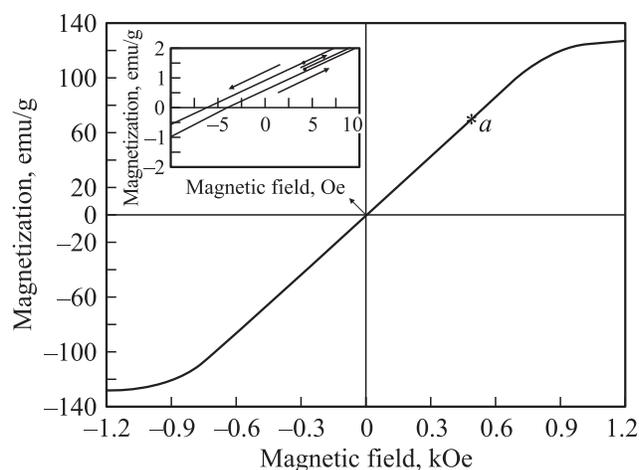


Рис. 2. Кривая намагничивания аморфного сплава  $Fe_{72}Al_5P_{10}Ga_2C_6B_4Si_1$ .

в плоскости образца. Коэрцитивная сила и намагниченность насыщения образца, определенные из этой кривой, составляют 1 Oe и 130 emu/g соответственно. Отклонение этой кривой от нуля (вставка) объясняется размагничивающим фактором, который связан с формой образца. Значения коэрцитивной силы, намагниченности насыщения и форма кривой гистерезиса являются типичными для массивных аморфных магнитомягких материалов на основе железа [17].

На рис. 3, *a* представлено магнитооптическое изображение исходного образца при приложении магнитного поля (на рис. 2 величине магнитного поля, приложенного к образцу, приблизительно соответствует точка *a*). На этом рисунке хорошо видны области с различными направлениями намагниченности, разделенные доменными границами, имеющими вид ярких светлых и темных ломаных линий. Размер доменов при этом составляет  $\sim 1 \text{ mm}$ . Доменные стенки имеют криволинейную форму, что, по-видимому, обусловлено их пиннингом на неод-

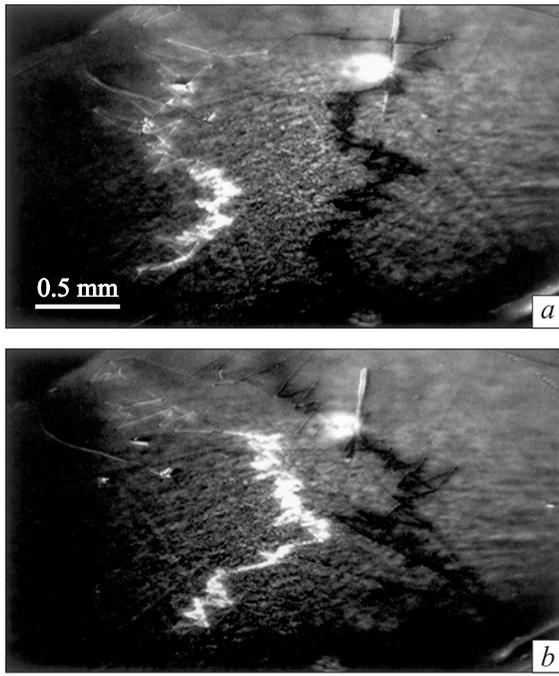


Рис. 3. Доменная структура, возникающая при перемагничивании аморфного сплава  $\text{Fe}_{72}\text{Al}_5\text{P}_{10}\text{Ga}_2\text{C}_6\text{B}_4\text{Si}_1$ .

нородностях в образце. „Пилообразность“ изображений доменных стенок объясняется возникновением в малых полях собственных доменных стенок в индикаторной пленке, которым энергетически выгодно задерживаться на границах доменов исследуемого образца, и не связана с его магнитной структурой. Из рис. 3, *b* видно, что при изменении магнитного поля произошло смещение границ доменов. При дальнейшем намагничивании образца эти доменные стенки аннигилируют и магнитная структура образца становится однородной.

Доменная структура аморфных металлических стекол наблюдалась в [18,19]. Как правило, она состоит из лабиринтообразных доменов размером  $10\ \mu\text{m} - \sim 1\ \text{mm}$  и зависит от состава сплава и других условий. Как отмечалось в [20], наличие напряжений в образце приводит к изменению доменной структуры и, в частности, к уменьшению размеров и изменению формы доменов. В нашем случае размер доменов был большой ( $\sim 1\ \text{mm}$ ) и никакой закономерности в форме доменов обнаружено не было. Это свидетельствует об относительной однородности структуры и ее малой анизотропии в плоскости образца.

В соответствии с проведенными структурными исследованиями кристаллизация образца приводит к образованию трех кристаллических фаз: ОЦК фазы с параметром решетки  $a = 0.286\ \text{nm}$ , фазы типа  $\text{Fe}_3\text{P}$ , имеющей тетрагональную решетку пространственной группы  $I\bar{4}$  с параметрами  $a = 0.9035$  и  $c = 0.4415\ \text{nm}$  и ГЦК фазы с параметром решетки  $a = 0.379\ \text{nm}$ . На рис. 4 показана микроструктура и электронограмма

образца (вставка), отожженного при температуре 783 К в течение 5 часов. При этих условиях термообработки, а также при ее большей длительности образуется нанокристаллическая структура. На электронограмме такого образца видно множество отдельных рефлексов. На темнопольном изображении (рис. 4, *b*), полученном в рефлексе, указанном стрелкой (вставка на рис. 4, *a*), видны многочисленные кристаллические неравноосные выделения размером 10–20 нм и несколько зерен размером до 50 нм.

При образовании нанокристаллической структуры происходит изменение магнитных свойств. Во-первых, уменьшается намагниченность насыщения и, во-вторых, увеличивается коэрцитивная сила. На рис. 5 представле-

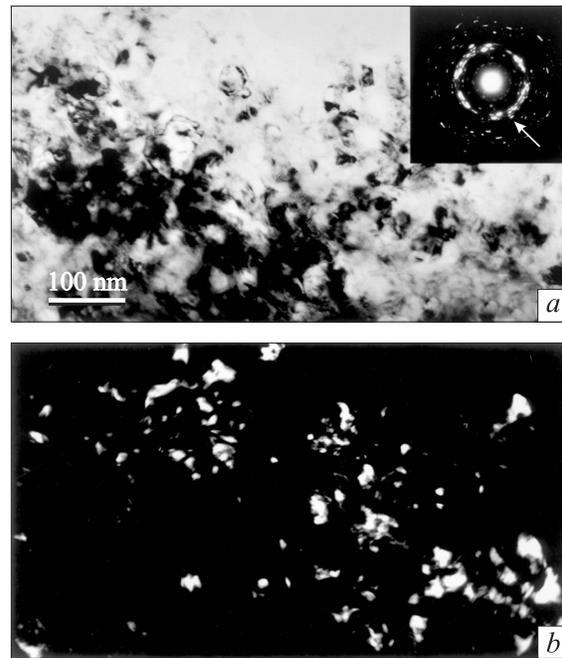


Рис. 4. Микроструктура сплава  $\text{Fe}_{72}\text{Al}_5\text{P}_{10}\text{Ga}_2\text{C}_6\text{B}_4\text{Si}_1$ , отожженного при температуре 783 К в течение 5 часов. *a* — светлопольное изображение, *b* — темнопольное изображение.

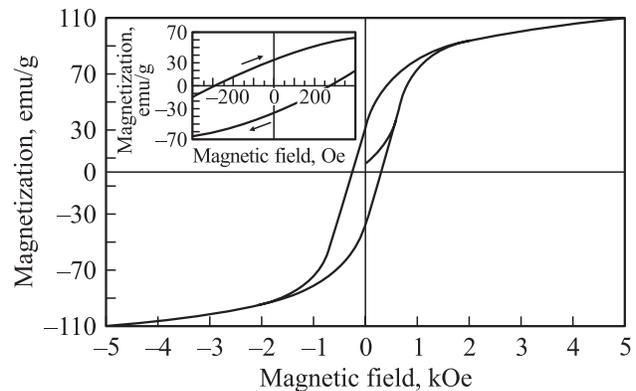
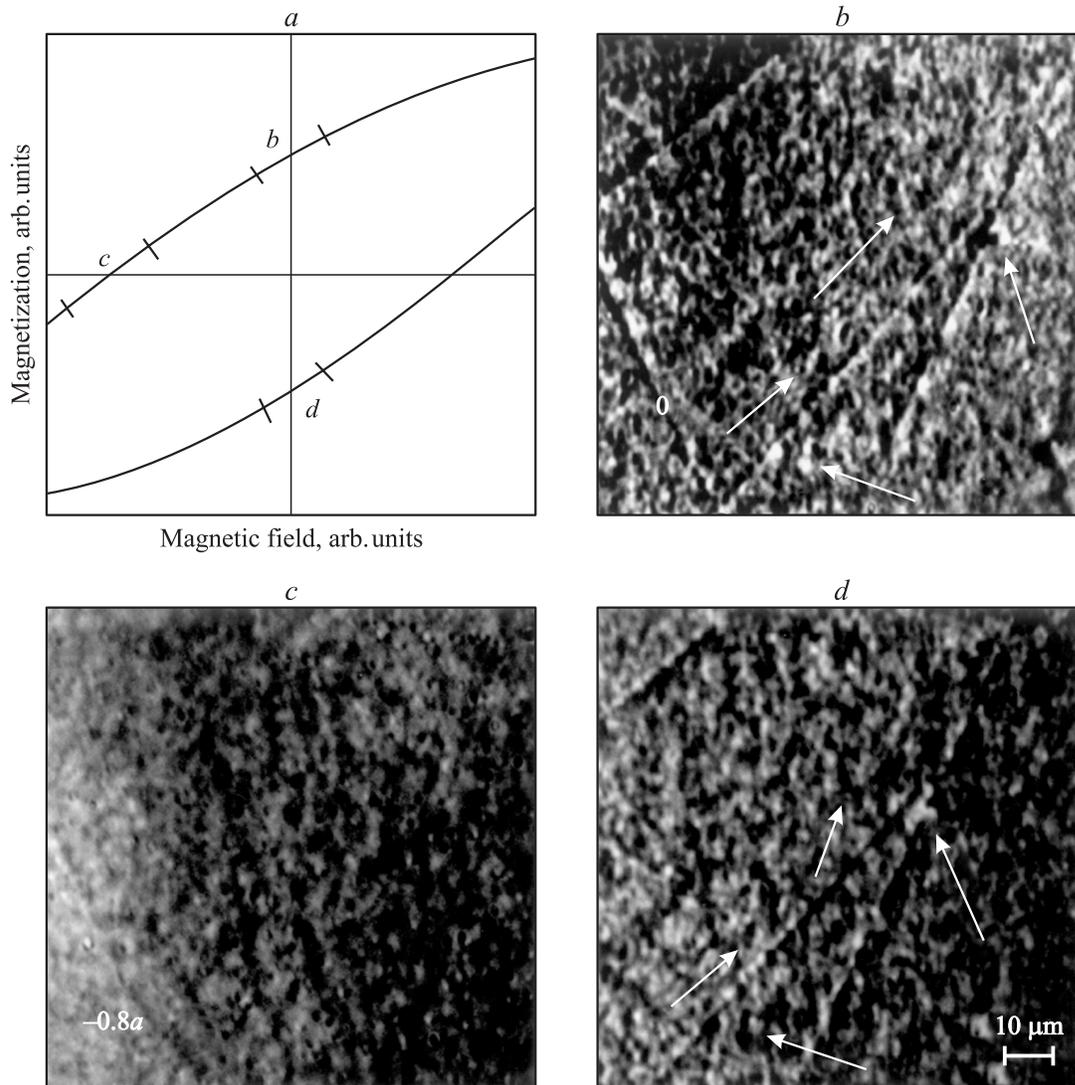


Рис. 5. Кривая гистерезиса образца аморфного сплава  $\text{Fe}_{72}\text{Al}_5\text{P}_{10}\text{Ga}_2\text{C}_6\text{B}_4\text{Si}_1$  после отжига при 783 К в течение 10 часов.



**Рис. 6.** Магнитооптическое изображение образца аморфного сплава  $Fe_{72}Al_5P_{10}Ga_2C_6B_4Si_1...$ , отожженного в течение 5 часов при 783 К. *a* — условная кривая гистерезиса; *b* — магнитооптическое изображение образца, предварительно намагниченного до насыщения, после выключения магнитного поля (фотография); *c* — фотография, полученная при приложении к образцу поля отрицательного знака  $H \approx H_c$ ; *d* — фотография, полученная после снятия с образца магнитного поля отрицательной полярности.

на кривая гистерезиса образца после отжига при 783 К в течение 10 часов. Коэрцитивная сила и намагниченность насыщения образца, определенные по этой кривой, составляют 275 Ое и 110 emu/g соответственно. Соответствующим образом изменялась и доменная структура.

На рис. 6 показано магнитооптическое изображение отожженного в течение 5 часов при 783 К образца при приложении магнитного поля различной величины. Образец был предварительно отполирован (несколько царапин было оставлено специально для того, чтобы более четко можно было наблюдать изменение направления намагниченности). Изображения магнитной структуры (рис. 6, *b, c, d*) соответствуют участкам *b, c* и *d* на кривой намагничивания (рис. 6, *a*). Магнитооптическое изображение образца, предварительно намагниченного

в плоскости до насыщения, после снятия магнитного поля ( $H = 0$ ) показано на рис. 6, *b*. На данной фотографии можно различить мелкомагнитные области с различной ориентацией направления магнитного момента (светлые области означают, что магнитный момент имеет большую компоненту вектора намагниченности, направленную перпендикулярно плоскости образца в сторону индикаторной пленки, темные — в противоположную). Размер таких областей варьируется в пределах 1–4  $\mu\text{m}$ , они хаотично распределены по всему образцу (некоторые из них показаны стрелками). При последующем увеличении поля отрицательной полярности наблюдается постепенное исчезновение неоднородности контраста. На рис. 6, *c* показана магнитооптическая картина, полученная при приложении к образцу поля

отрицательного знака  $H \approx H_c$ . Как видно, на данной фотографии магнитный контраст существенно уменьшился и стал более однородным, что означает, что средняя намагниченность образца в плоскости близка к нулю. Магнитооптическое изображение образца после снятия магнитного поля отрицательной полярности представлено на рис. 6, *d*. Видно, что произошло изменение направления намагниченности микродоменов (стрелками отмечены некоторые микродомены, которые изменили направление намагниченности по сравнению с рис. 6, *b*). При дальнейшем увеличении поля опять наблюдается постепенное исчезновение неоднородностей контраста изображения, отражающее изменение направления намагниченности микродоменов при увеличении магнитного поля выше  $H_c$ .

Характер изменения контраста изображения магнитостатических полей в центральных участках образца при изменении магнитного поля свидетельствует о том, что перемагничивание образцов с такой нанокристаллической структурой происходит путем некогерентного вращения векторов магнитного поля. При этом размер микродоменов во много раз больше нанокристаллов, размер которых, как указывалось ранее, составляет 10–50 nm. Из предыдущих исследований нанокристаллических сплавов [21] известно, что минимальный размер областей, в пределах которых магнитные моменты при приложении поля выстраиваются параллельно друг другу благодаря обменному взаимодействию, определяется длиной ферромагнитного взаимодействия  $L_{ex}^0$ , величина которого задается формулой

$$L_{ex}^0 = (A/K_1)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $K_1$  — константа магнито-кристаллической анизотропии,  $A$  — параметр обменного взаимодействия. Величина  $L_{ex}^0$  гораздо больше размера нанокристаллов, поэтому перемагничивание нанокристаллических образцов не может проходить путем перемагничивания каждого отдельного нанокристалла. В одном домене содержится множество зерен. И как следствие эффективная анизотропия усредняется по нескольким нанокристаллам, уменьшая таким образом свою величину. Степень усреднения магнито-кристаллической анизотропии может быть определена с помощью так называемой модели произвольной анизотропии, первоначально разработанной для аморфных систем [22]. В результате при размере зерна  $D$  меньше, чем длина ферромагнитного взаимодействия, усредненная анизотропия  $\langle K \rangle$ , влияющая на процесс перемагничивания, определяется формулой [23]

$$\langle K \rangle = K_1^4 D^6 / A^3. \quad (2)$$

Таким образом, в соответствии с нашими результатами можно полагать, что в данном случае величина  $L_{ex}^0$  достигает нескольких микрон.

Ранее изображение доменной структуры в нанокристаллических сплавах было получено в [24–26]. При этом исследовались магнитомягкие сплавы типа Finemet.

Исследования методом Керра [25] показали, что, например, магнитная структура образцов нанокристаллического сплава  $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$  состоит из криволинейных доменов размером до  $300 \mu m$ , разделенных  $180^\circ$  стенками, при этом на высококонтрастном изображении, полученном методом Керра, присутствовали доменные стенки с резко выраженной субструктурой и шириной  $\sim 2 \mu m$ , что свидетельствует о низкой эффективной анизотропии материала. Исследования с помощью магнитносиловой микроскопии [26] нанокристаллического сплава  $Fe_{91}Zr_7B_2$  также показали, что ширина  $180^\circ$  доменной стенки составляет  $\sim 2 \mu m$ . В нашем случае при образовании нанокристаллов происходило резкое уменьшение размеров доменов по сравнению с аморфным образцом. Это, по-видимому, свидетельствует о возрастании анизотропии при образовании многофазного состояния. Уменьшение намагниченности насыщения при нанокристаллизации тоже, скорее всего, связано с изменением фазового состава. Как уже отмечалось, образующаяся наноструктура состоит из трех фаз: ОЦК фазы (типа  $\alpha$ -Fe), фазы типа  $Fe_3P$  и ГЦК. Фаза  $\alpha$ -Fe не является преобладающей (в то время как в Finemet'e количество  $Fe(Si)$  может достигать до 70–80%). В нашем случае при кристаллизации образование небольшого количества фазы с наибольшей намагниченностью приводит к падению намагниченности насыщения всего сплава. Для заключения о природе наблюдаемых явлений необходимо более подробное исследование химического состава фаз.

Таким образом, исследованы магнитная структура и свойства массивного аморфного сплава  $Fe_{72}Al_5P_{10}Ga_2C_6B_4Si_1$ , их изменение при нагреве и корреляция с образующейся структурой. Показано, что сплав в аморфном состоянии имеет магнитную структуру, состоящую из доменов размером порядка величины образца, и обладает магнитомягкими свойствами. Обнаружено, что при нагреве сплава образуется нанокристаллическая структура с размером зерен 10–50 nm. При этом происходит уменьшение размеров доменов до нескольких микрон, что, по-видимому, свидетельствует о возрастании анизотропии при образовании многофазного состояния, возрастание коэрцитивной силы и уменьшении намагниченности насыщения. Наблюдаемое изменение структуры и свойств коррелирует с фазовым составом образующейся нанокристаллической структуры.

## Список литературы

- [1] A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoti. Mater. Trans. JIM **33**, 177 (1990).
- [2] A. Inoue, T. Zhang, N. Nishiyama, K. Ohba, T. Masumoti. Mater. Trans. JIM **34**, 1234 (1993).
- [3] A. Peker, W.L. Johnson. Appl. Phys. Lett. **63**, 2342 (1993).
- [4] A. Inoue. Mater. Trans. JIM **36**, 866 (1995).
- [5] A. Inoue, T. Zhang, T. Itoi. Mater. Trans. JIM **38**, 359 (1997).

- [6] A.J. Drehman, A.L. Greer, D. Turnbull. *Appl. Phys. Lett.* **41**, 716 (1982).
- [7] L.Q. Xing, D.M. Herlach, M. Cornet, C. Bertrand, J.-P. Dallas, M.-H. Trichet, J.-P. Chevalier. *Mater. Sci. Eng.* **A226–228**, 874 (1997).
- [8] A. Inoue, G.S. Gook. *Mater. Trans. JIM* **36**, 1180 (1995).
- [9] B. Shen, A. Inoue. *Mater. Trans. JIM* **41**, 873 (2000).
- [10] A. Inoue, T. Zhang, A. Takeuchi. *Mater. Trans. JIM* **37**, 1731 (1996).
- [11] A. Inoue, T. Zhang, W. Zhang, A. Takeuchi. *Mater. Trans. JIM* **37**, 99 (1996).
- [12] S. Pang, T. Zhang, K. Asami, A. Inoue. *Acta Mater.* **50**, 489 (2002).
- [13] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин. *ФТТ* **32**, 1742 (1990).
- [14] Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, В.А. Стельмух. *ФТТ* **33**, 3570 (1991).
- [15] Y. Yoshizawa, K. Yamauchi, T. Yamane, H. Sugihara. *J. Appl. Phys.* **64**, 6047 (1988).
- [16] Л.М. Дедух, В.С. Горнаков, Ю.П. Кабанов, В.И. Никитенко. *Письма в ЖЭТФ* **64**, 778 (1996).
- [17] A. Inoue, A. Takeuchi, B. Shen. *Mater. Trans. JIM* **42**, 970 (2001).
- [18] R. Smith, G. Jones, D. Lord. *IEEE Trans. Magn.* **24**, 1868 (1988).
- [19] H. Kronmüller. *J. Phys. (Paris)* **41-C8**, 618 (1981).
- [20] G. Brown, M. Hawley, D. Markiewicz, F. Spaepen, E. Barth. *J. Appl. Phys.* **85**, 4415 (1999).
- [21] G. Herzer. *J. Magn. Magn. Mater.* **112**, 258 (1992).
- [22] R. Alben, J. Becker, M. Chi. *J. Appl. Phys.* **49**, 1653 (1978).
- [23] G. Herzer. *Mater. Sci. Eng.* **A133**, 1 (1990).
- [24] O. Kohmoto, N. Uchida, E. Aoagi, T. Chon, K. Higara. *Mater. Trans. JIM* **31**, 820 (1990).
- [25] R. Schäfer, A. Hubert, G. Herzer. *J. Appl. Phys.* **69**, 5325 (1991).
- [26] K. Suzuki, D. Wexler, J. Cadogan, V. Sahajwalla, A. Inoue, T. Masumoto. *Mater. Sci. Eng.* **A226–228**, 586 (1997).