

07,01

## Структурные изменения в ферромагнитных микропроводах (PrDy)(FeCo)B под действием вакуумного отжига

© Е.В. Дворецкая, Р.Б. Моргунов

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: Dvoretzkaya95@yandex.ru

Поступила в Редакцию 7 октября 2024 г.

В окончательной редакции 7 ноября 2024 г.

Принята к публикации 9 ноября 2024 г.

Вакуумный отжиг аморфных микропроводов (PrDy)(FeCo)B вызывает перераспределение химических элементов в областях с разным типом кристаллической решетки. Объемная часть отожженного микропровода имеет тетрагональную структуру и соответствует сплаву (PrDy)<sub>2</sub>(FeCo)<sub>14</sub>B. В отожженном микропроводе формируются неравновесные включения с объемно-центрированной кубической решеткой. В этих включениях имеется избыток Fe и Co и обеднение редкоземельными элементами Dy и Pr по сравнению с материалом окружающей тетрагональной матрицы. Термическая регулировка химического, фазового и структурного состава микропроводов позволяет получать неравновесные метастабильные состояния сплава с магнитными свойствами.

**Ключевые слова:** микроструктуры, фазовый состав, термообработка, фазовые включения.

DOI: 10.61011/FTT.2024.11.59339.256

### 1. Введение

Сплавы семейства *RE-TM-B* (*RE* — редкоземельный металл, *TM* — переходный металл, *B* — бор), такие как NdFeB [1–5], являются основой индустрии магнитов. Химическая модификация подрешеток *RE* и *TM* путем замены атомов металла обеспечивает желаемые свойства этих твердых магнитов. В микроструктурах условия формирования фаз сильно отличаются от условий в объемных сплавах *RE-TM-B*. По этой причине в микроструктурах могут быть достигнуты экзотические магнитные состояния.

В последнее время активное изучение электрических и магнитных свойств многокомпонентных ферромагнитных микропроводов обусловлено расширением области их применения в качестве устройств энергонезависимой магнитной памяти [6,7]. Предложены магнитные пинцеты и микроманипуляторы на основе сплавов *RE-TM-B* [8,9]. В микропроводах Co<sub>27.4</sub>Fe<sub>5</sub>B<sub>12.26</sub>Si<sub>12.26</sub>Ni<sub>43.08</sub> и Co<sub>64.82</sub>Fe<sub>3.9</sub>B<sub>10.2</sub>Si<sub>12</sub>Cr<sub>9</sub>Mo<sub>0.08</sub> [10] обнаружено сильное изменение магнитного импеданса (МИ) (140–300%) при вариациях температуры, что позволяет использовать такие микропровода в качестве миниатюрных температурных сенсоров. Поскольку для использования МИ-эффекта в сенсорах и датчиках требуются устойчивые температурные МИ-характеристики [10–12], в [13] рассмотрена возможность модификации магнитных свойств микропроводов FeSiBCuNb и FeSiB путем локальной поверхностной кристаллизации методами термической обработки и химического травления. В [14] сообщается о доменах с радиальной намагниченностью,

периодически чередующейся вдоль ферромагнитного микропровода. Подобная доменная структура была обнаружена в микропроводах (PrDy)(FeCo)B [15]. Однако условия возникновения периодической магнитной структуры не до конца ясны, хотя установлено, что формирование радиальных доменов зависит от фазового состава и распределения химических элементов в микропроводе. Таким образом, объяснение формирования магнитных свойств микроструктур требует обязательного знания особенностей химического и фазового состава. В микропроводах имеется множество факторов, которые изменяют фазообразование в них. Исходное аморфное состояние микропроводов сильно неравновесно. Инициализация релаксации этого состояния путем отжига ведет к прохождению системы через множественные промежуточные метастабильные или лабильные состояния, которые не встречаются в объемном материале.

Цель настоящей работы заключалась в определении стехиометрических отклонений и присутствия различных фаз в аморфном ферромагнитном микропроводе (PrDy)(FeCo)B, а также в установлении закономерностей формирования и преобразования фаз в результате термического отжига микропровода.

### 2. Образцы и методика экспериментов

Аморфные микропровода Pr<sub>3.5</sub>Dy<sub>6</sub>Fe<sub>49</sub>Co<sub>40</sub>B<sub>2.5</sub> длиной ~ 0.5 см и диаметром 30–120 μm получены методом экстракции висящей капли расплава (ЭВКР), нагретой высокоэнергетическим электронным пучком, с последующим быстрым охлаждением со скоростью ~ 10<sup>6</sup> K/s [8,15–18]. В ходе эксперимента

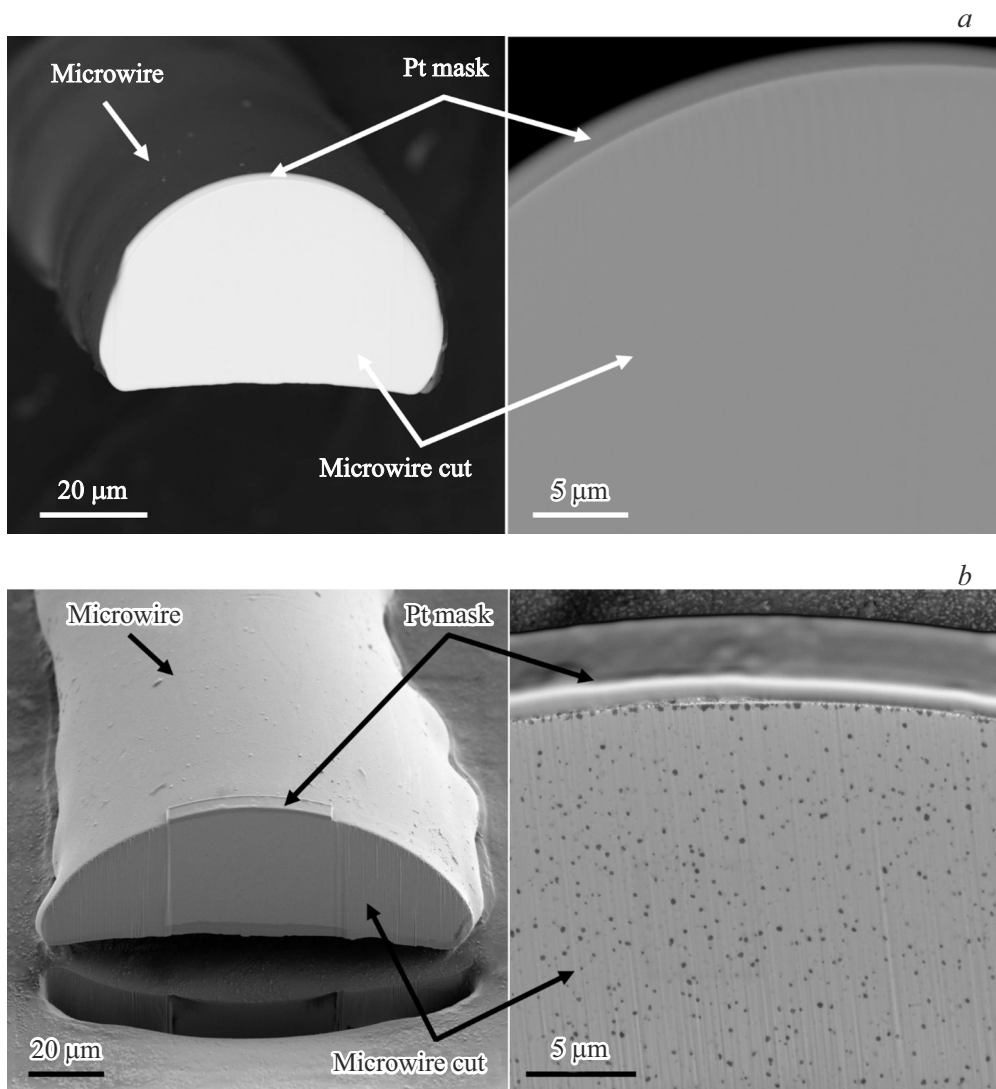


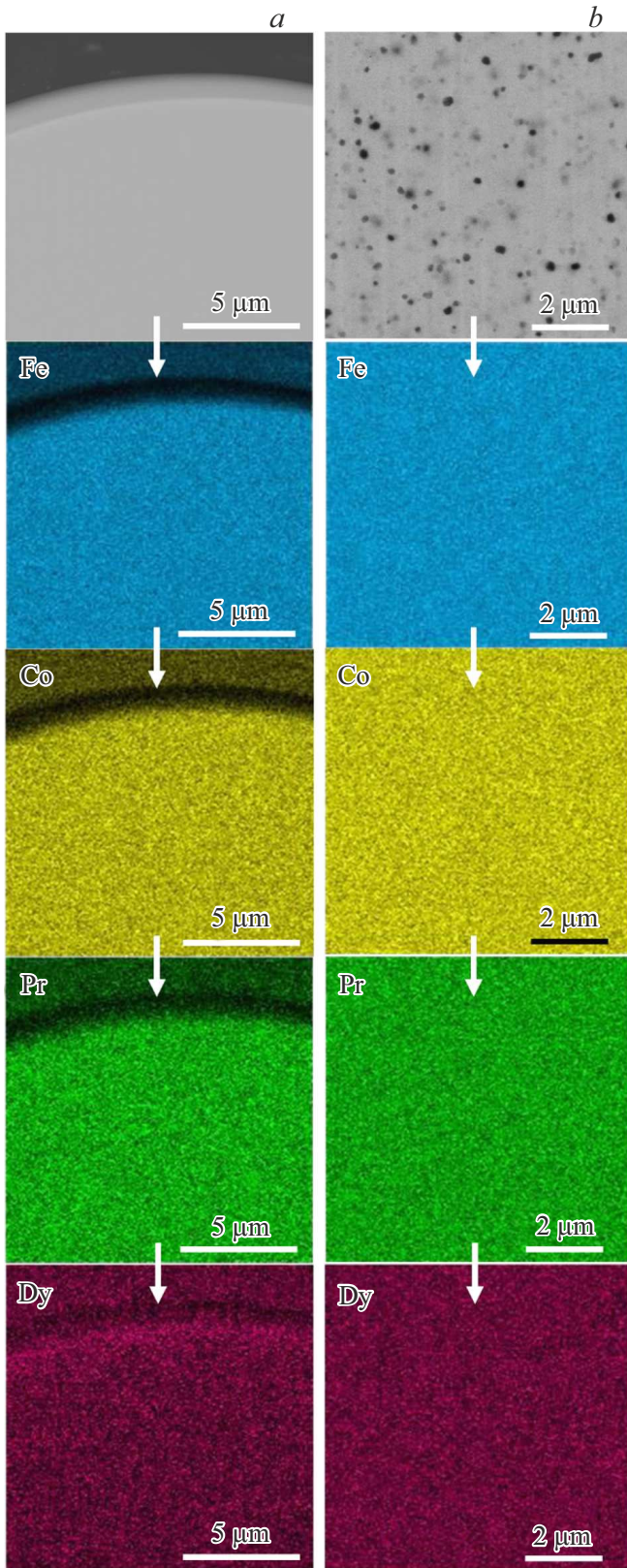
Рис. 1. SEM-изображения микрошлифов поперечных сечений *a*) микропровода 1 и *b*) микропровода 2.

исходно аморфные микропровода (микропровод 1, рис. 1, *a*) подвергались вакуумному ( $10^{-5}$  Torr) отжигу в течение 2h при  $900^{\circ}$  (микропровод 2, рис. 1, *b*). До отжига структура выглядит однородной (микропровод 1, рис. 1, *a*), после отжига наблюдается хаотичное распределение включений по всему объему микропровода (микропровод 2, рис. 1, *b*).

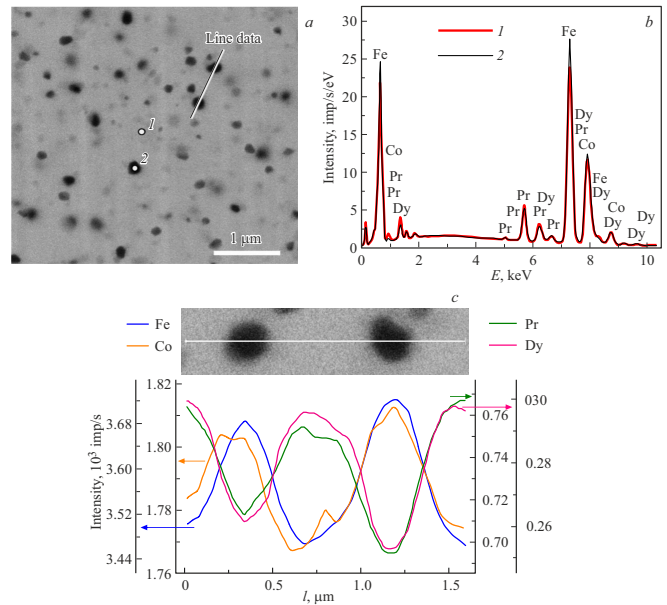
Образцы анализировались с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN AMBER FIB-SEM (FIB — focused ion beam, SEM — scanning electron microscopy). В микроскопе FIB-SEM ионная колонна позволяет изготавливать микросрезы (рис. 1) и ламели образцов (рис. 2) образцов с помощью сфокусированного высокоэнергетического нанометрового пучка положительно заряженных ионов Ga, которые разрушают заданные области образца. Затем вакуумная система откачивает отколовшиеся части образца. Микроскоп FIB-SEM позволяет получать изображения обратно рас-

сеянных электронов (BSE — back scattered electrons). Отраженный электронный сигнал чувствителен к композиционному контрасту, т.е. компоненты образца разного состава имеют разные оттенки в градациях серого на изображениях BSE. Это позволяет визуализировать различия в составе между компонентами образца. Для проведения фазового анализа FIB-SEM оснащен энергодисперсионным спектрометром Oxford Ultim и детектором Oxford EBSD (EBSD — дифракция обратного рассеяния электронов).

Для исследования структуры микропроводов 1 и 2 были изготовлены микрошлифы их поверхности с помощью FIB-SEM микроскопа (рис. 1). Для создания микрошлифа поверхность образца облучается ионным пучком, падающим на нее перпендикулярно. Анализ поверхности микрошлифа позволяет выяснить структуру внутренних слоев образца, которые недоступны при анализе поверхности методом классической сканирующей электронной



**Рис. 2.** BSE-изображения (серые фигуры сверху) поперечных сечений микропроводов и соответствующее им EDX-картирование химических элементов в а) микропроводе 1 и б) микропроводе 2.



**Рис. 3.** а) SEM-изображение и б) спектр EDX в точках 1 и 2 среза микропровода 2. с) Распределение химических элементов вдоль линии в микропроводе 2.

микроскопии. Типичный размер микрошлифа составляет около 15 μm в ширину и около 10 μm в глубину.

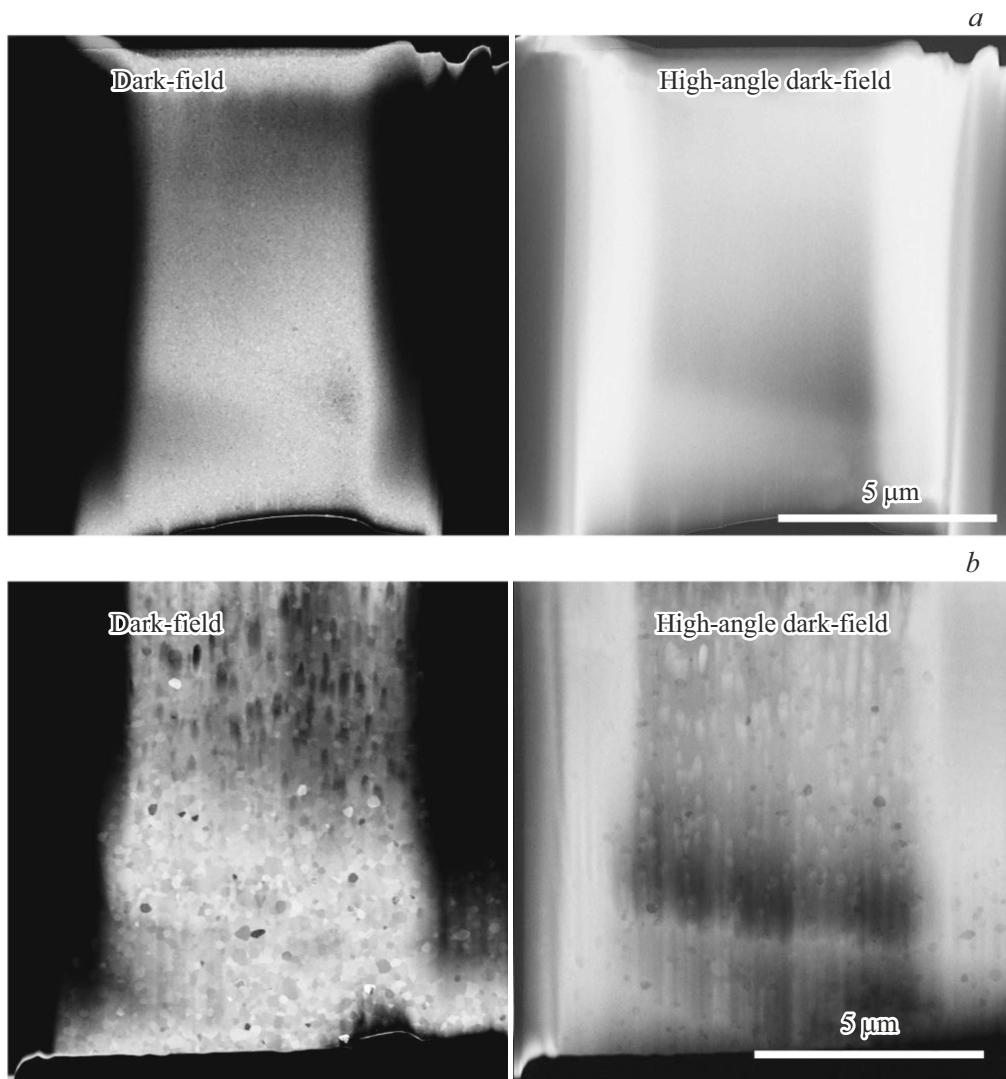
### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 2, а и б представлены BSE-изображения поперечных сечений и карты распределения химических элементов на поверхностях среза микропроводов 1 и 2 соответственно. На BSE-изображениях поверхности среза микропровода 2 видно большое количество темных участков, которые соответствуют включениям фазы, отличающейся от основной фазы (рис. 2, б). На поверхности среза микропровода 1 (рис. 2, а) подобных особенностей не наблюдается.

Распределение химических элементов в торцах микропроводов 1 и 2 относительно равномерное. Для анализа различий в химическом составе области микропровода вне включений и включений были сделаны сканы химического состава вдоль линии, показанной на SEM-изображении (рис. 3, а). Видно, что в области включений наблюдается обеднение атомами Dy и Pr и обогащение атомами Fe и Co (рис. 3, б и с). Области включений на изображениях BSE выглядят темнее окружающего материала, поскольку они состоят из более легких элементов.

Для получения дополнительной информации о структуре образцов мы провели анализ EDX, SEM и трансмиссионной дифракции Кикучи (TKD) для ламелей из микропроводов 1 и 2. TKD — это метод, который позволяет идентифицировать фазы в тонких образцах





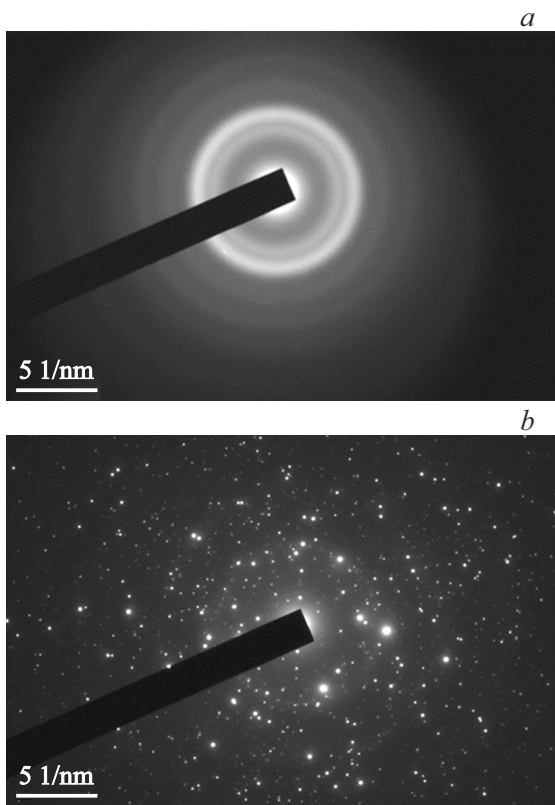
**Рис. 4.** SEM-изображения *a*) микропровода 1 и *b*) микропровода 2 в режимах темнопольного изображения (DF — dark-field) и темнопольного изображения под большим углом (HADF — high-angle dark-field).

(ламели/фольги) с высоким разрешением. Пространственное разрешение рентгеновского сигнала для образца в форме тонкой ламели заметно лучше, чем в случае объемного образца, поскольку отсутствуют искажения, генерирующие рентгеновский сигнал с большой площади в глубину образца и в боковом направлении вблизи точки падения электронного пучка.

Получение изображений свежеприготовленной ламели в режиме прошедших электронов с датчиков светлого поля, темного поля и темного поля под большим углом осуществлялось с помощью выдвижного детектора прошедших электронов (R-STEM) без перемещения ламели в другой держатель. Прошедшие электроны, рассеянные под разными углами, несут следующую информацию об исследуемом образце: 1) светлопольное изображение (BF — bright-field) передает контраст, вызванный различной способностью к поглощению электронов компонентами, образующими тонкую ламель,

а также контраст дифракции Брэгга; 2) темнопольное изображение (DF — dark-field) частично содержит ориентационный контраст, характеризующий ориентацию включений, и частично контраст рассеяния от легких элементов; 3) темнопольные изображения под большим углом (HADF — high-angle dark-field) характеризуют контраст, связанный с изменением типа материала, при минимальном контрасте дифракции Брэгга. На рис. 4 представлены изображения микропроводов в режимах DF и HADF, поскольку разница между микропроводами 1 и 2 в этих режимах наиболее сильна.

На рис. 5 представлены электронограмма макропровода до отжига (рис. 5, *a*), обладающая характерным для аморфного сплава гало, и электронограмма микропровода после вакуумного отжига (рис. 5, *b*), где большое количество точечных рефлексов и отсутствие гало свидетельствуют о формировании поликристаллической структуры в аморфных микропроводах (рис. 5, *b*)

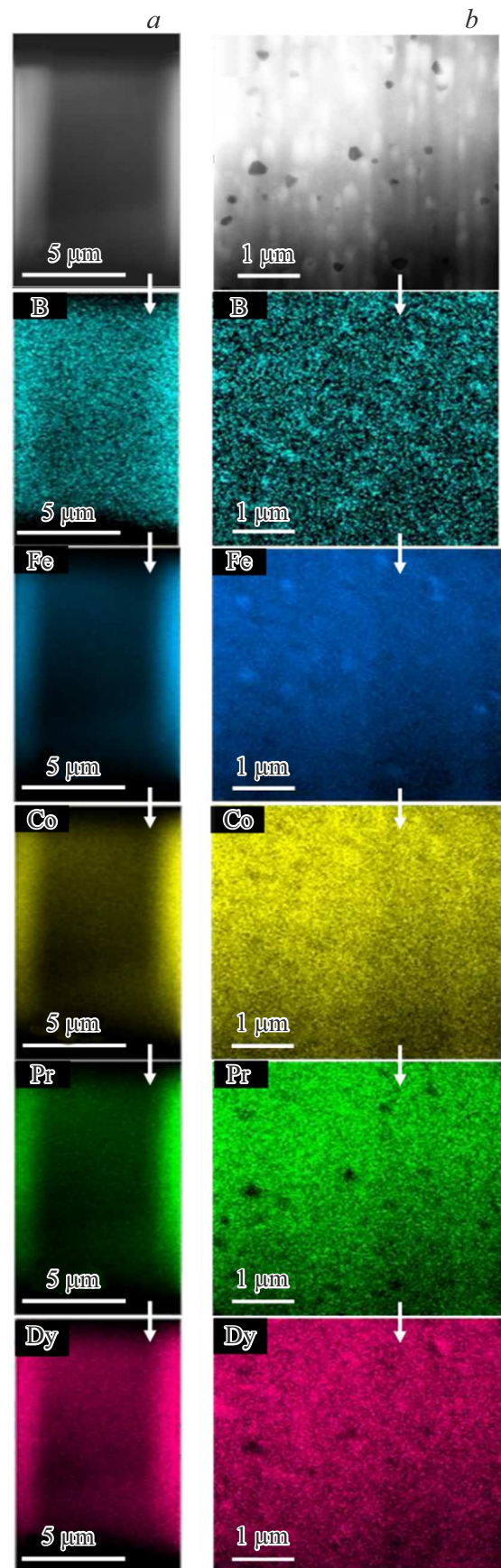


**Рис. 5.** Электронограммы для ламелей аморфного микропровода (а) и микропровода после вакуумного отжига (b).

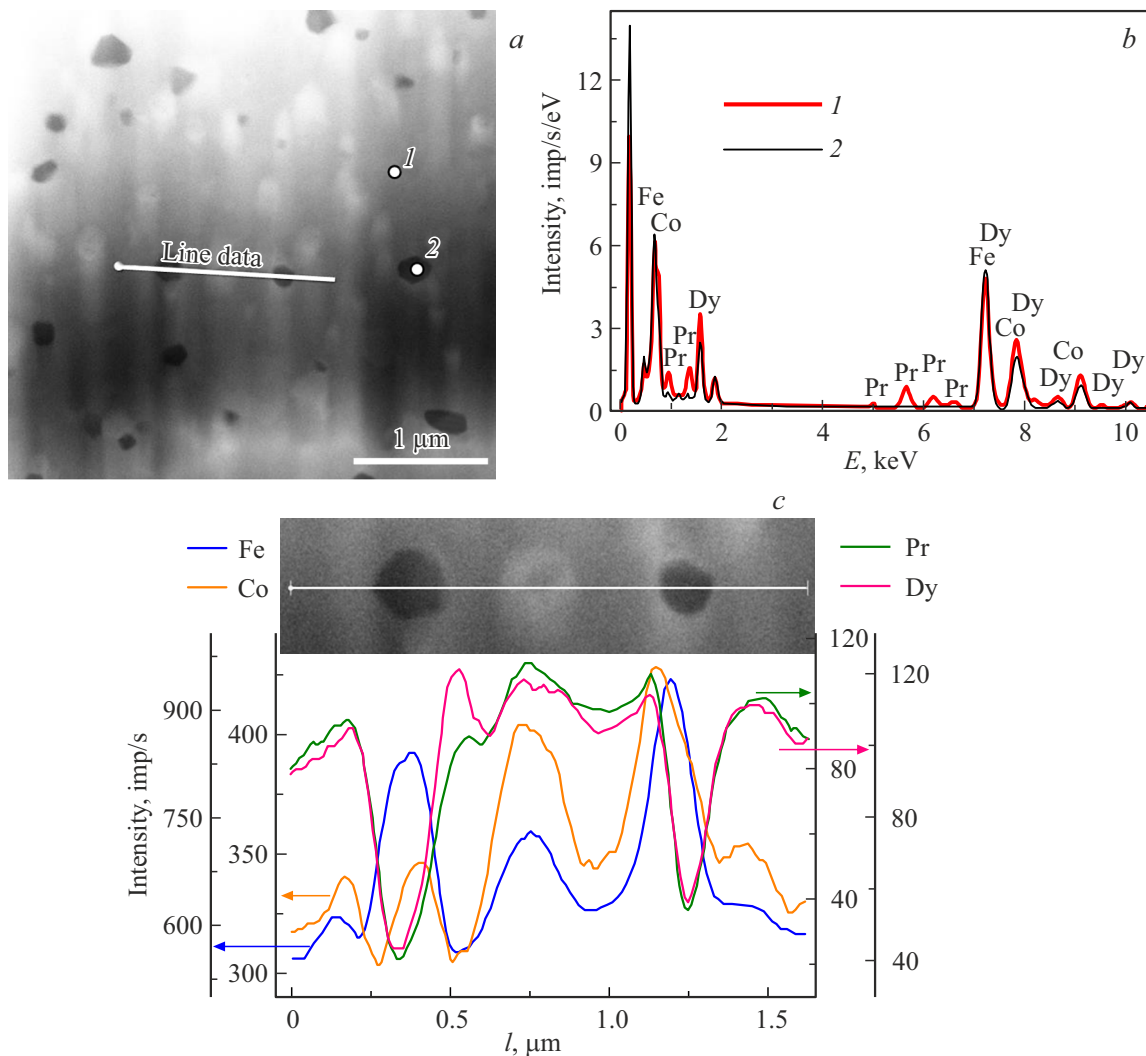
Распределение химических элементов в ламелях микропроводов 1 и 2 представлено на рис. 6, а и b соответственно.

На картах химических элементов, полученных для ламели из микропровода 1 (рис. 6, а), распределение химических элементов равномерное, а в микропроводе 2 (рис. 6, b) в области включений наблюдается повышенное содержание Fe и пониженное содержание Pr и Dy, что подтверждается рентгеноспектральным микроанализом ламели микропровода 2 (рис. 7). В отличие от спектра, зарегистрированного в точке 1, спектр, зарегистрированный в точке 2 (включение), показывает, что содержание Fe выше, а содержание Pr и Dy ниже. На рис. 7, с показано распределение элементов вдоль линии, обозначенной на изображении как „line data“.

Анализ TKD выполняется с использованием детектора EBSD, который регистрирует и расшифровывает картину Кикучи (картину дифракции отраженных/прошедших электронов) с каждой точки на поверхности образца, когда пучок электронов от сканирующего электронного микроскопа попадает в эту точку. Большинство исследований, описанных в литературе, используют TKD для анализа относительно небольших областей образца, где обычная EBSD (картина дифракции отраженных, а не прошедших электронов) не может обеспечить требуемое разрешение. Эти образцы,



**Рис. 6.** Картирование химических элементов в ламелях а) микропровода 1 и б) микропровода 2.



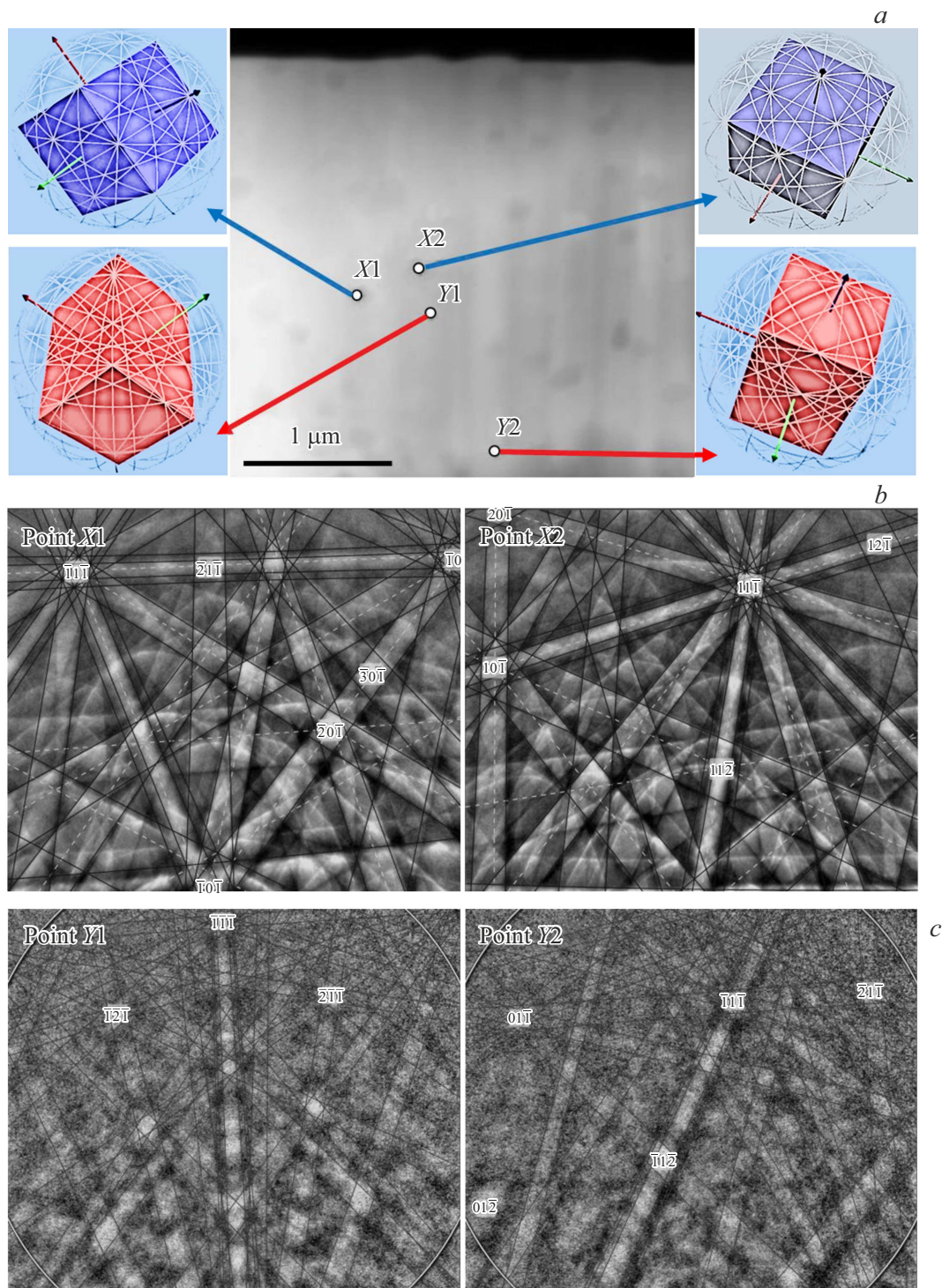
**Рис. 7.** а) SEM-изображение ламели и б) соответствующий анализ EDX микропровода 2. в) Распределение химических элементов вдоль линии в микропроводе 2.

как правило, представляют собой нанокристаллические металлы и сплавы.

Для идентификации фаз одновременно использовались EDS- и EBSD-детекторы в микроскопе FIB-SEM TESCAN AMBER. EBSD-детектор позволяет установить кристаллографическую группу локального участка, определить ее ориентацию в каждой точке поверхности образца, выявить наличие дефектов и границ зерен. Для идентификации фазы в выбранных точках с помощью EBSD-детектора регистрируются картины Кикучи, а с помощью EDX-детектора регистрируются рентгеновские спектры. Дифракционные картины отраженных электронов были получены в разных областях образцов ламелей до и после отжига. Падающий электронный пучок был направлен под углом  $70^\circ$  к горизонтали. При выполнении условия Вульфа–Брэгга ( $2d \sin \theta = n\lambda$ , где  $d$  — межплоскостное расстояние,  $\theta$  — угол между отражающей плоскостью и падающим пучком,  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения,  $n$  — порядок

отражения) для каждого семейства атомных плоскостей изображение формируется путем дифракции двух конусообразных электронных пучков. Для визуализации конусообразных электронных пучков перед детектором (высокочувствительной камерой) помещался фосфоресцирующий экран, на котором конусообразные электронные пучки проявляются в виде множества тонких полос (полос Кикучи), соответствующих определенным семействам кристаллических плоскостей. Трехмерная кристаллографическая ориентация исследуемой области ламели определяется по положению и относительной ориентации полос Кикучи автоматически с помощью специализированных компьютерных программ путем сравнения полученной картины Кикучи с теоретическими данными о соответствующей кристаллической фазе. Затем на основе данных о химическом составе и на основе кристаллографических данных осуществляется процесс идентификации фаз. Наличие полос, углы их взаимного пересечения и ширина полос зависят от на-





**Рис. 8.** *a)* SEM-изображение микропровода 2 с указанием точек, в которых были зарегистрированы картины Кикучи и соответствующие им ориентации кристаллических фаз. *b)* Картины Кикучи, полученные в области включений — точки X1 и X2. *c)* Картины Кикучи, полученные вне области включений — точки Y1 и Y2.

блюдаемой пространственной группы кристаллической структуры и ориентации кристаллической структуры. Небольшой участок ламели отожженного микропровода 2 был использован для получения нескольких картин Кикучи, зарегистрированных в областях включений

(точки X1, X2), и нескольких картин Кикучи вне включений (точки Y1, Y2) (рис. 8).

В точках X1 и X2 структура решетки определяется как объемно-центрированная кубическая (BCC). В узлах этой решетки помимо атомов железа могут быть

атомы кобальта. В точках Y1 и Y2 структура решетки определяется как тетрагональная Pr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B<sub>1</sub> 2-14-1. Возможно, что в этой решетки часть атомов празеодима замещена атомами диспрозия. Параметры элементарных ячеек получены с помощью встроенных баз данных HKL phases (HKL) (J. Appl. Phys. [JAPIAU], об. 42, страницы 4290–4295) и Inorganic crystal Structure Database (ICSD) (J. Appl. Phys. [JAPIAU], (1985) об. 57, страницы 2343–2345).

Возникновение включений с обедненным составом редкоземельных металлов, очевидно, лимитируется диффузионными процессами при отжиге. Появление таких неоднородностей с кубической симметрией в тетрагональной структуре является энергетически невыгодным. Это указывает на то, что неравновесное аморфное состояние в исходном состоянии микропровода при быстрой конвертации в кристаллическую фазу порождает новые термодинамически неравновесные состояния. Известно, что избыток свободной энергии Гиббса не релаксирует к самому нижнему по энергии состоянию (тетрагональная фаза), а приводит к генерации промежуточных метастабильных состояний (включения). При этом обеднение кластеров (включений) редкоземельными атомами можно объяснить тем, что их диффузионная подвижность значительно (на два порядка величины) ниже, чем подвижность атомов переходных металлов.

Отметим также, что согласно [18] магнитные свойства кристаллизованного отжигом микропровода хотя и приближаются к ожидаемым свойствам магнитоупорядоченной фазы 2-14-1, оказываются все же иными, чем в этой фазе. Это объясняется как наличием включений, которые занимают значительную объемную долю микропровода (~ 10%), так и влиянием этих включений на доменную структуру и перемагничивание образца в магнитном поле. Таким образом, специфика микромагнитов связана с наличием в них неравновесных включений.

#### 4. Заключение

В изначально аморфном микропроводе вакуумный отжиг приводит к образованию включений с повышенным содержанием железа и кобальта и пониженным содержанием празеодима и диспрозия. После отжига в ламелях присутствуют ~ 10% включений с объемноцентрированной кристаллической решеткой с недостатком редкоземельных атомов. Вне включений кристаллическая структура становится тетрагональной 2-14-1 после отжига. Микропровода с включениями представляют собой неравновесную метастабильную или лабильную среду. Включения возникают в результате самоорганизации материала в условиях сильной неравновесности исходного аморфного состояния.

#### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках гос. задания ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН 124020700089-3.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] A. Khosla, S. Kassegne. *Microsyst. Technol.* **21**, 11, 2315 (2015).
- [2] H. Li, T.J. Flynn, J.C. Nation, J. Kershaw, L. Scott Stephens, C.A. Trinkle. *J. Micromech. Microeng.* **23**, 6, 065002 (2013).
- [3] J. Töpfer, V. Christoph. *Sens. Actuator A: Phys.* **113**, 2, 257 (2004).
- [4] N. Wang, B.J. Bowers, D.P. Arnold. *J. Appl. Phys.* **103**, 7, 07E109 (2008).
- [5] A. Walther, C. Marcoux, B. Desloges, R. Grechishkin, D. Givord, N.M. Dempsey. *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 6, 590 (2009).
- [6] P. Corte-León, J.M. Blanco, V. Zhukova, M. Ipatov, J. Gonzalez, M. Churyukanova, S. Taskaev, A. Zhukov. *Sci. Rep.* **9**, 1, 12427 (2019).
- [7] K.-W. Moon, D.-H. Kim, C. Kim, D.-Y. Kim, S.-B. Choe, C. Hwang. *J. Phys. D* **50**, 12, 125003 (2017).
- [8] О.В. Коплак, Е.В. Дворецкая, В.Л. Сидоров, Н.Н. Дремова, И.В. Шашков, Д.В. Королев, Р.А. Валеев, В.П. Пискорский, Р.Б. Моргунов. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* **3**, 94 (2021). [O.V. Koplak, E.V. Dvoretzkaya, V.L. Sidorov, N.N. Dremova, I.V. Shashkov, D.V. Korolev, R.A. Valeev, V.P. Piskorski, R.B. Morgunov. *J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.* **15**, 2, 292 (2021).]
- [9] V. Vieille, R. Pétrot, O. Stéphan, G. Delattre, F. Marchi, M. Verdier, O. Cugat, T. Devillers. *Adv. Mater. Technol.* **5**, 10, 2000535 (2020).
- [10] Дж. Алам, А.Х.Х. Зедан, М.Г. Неъматов, Н.А. Юданов, А.С. Курочка, А.В. Нуриев, Л.В. Панина, В.Г. Костишин. *Физ. мет. металловед.* **124**, 1, 3 (2023). [J. Alam, A.Kh.Kh. Zedan, M.G. Nematov, N.A. Yudanov, A.S. Kurochka, A.V. Nuriev, L.V. Panina, V.G. Kostishin. *Phys. Met. Metallogr.* **124**, 1, 1 (2023).]
- [11] J. Nabias, A. Asfour, J.-P. Yonnet. *IEEE Trans. Magn.* **53**, 4, 4001005 (2017).
- [12] M. Malátek, P. Ripka, L. Kraus. *Sens. Actuator A: Phys.* **147**, 2, 415 (2008).
- [13] А.А. Фукс, Г.Е. Абросимова, О.И. Аксенов, А.С. Аронин. *ФТТ* **65**, 1, 35 (2023). [A.A. Fuks, G.E. Abrosimova, O.I. Aksenov, A.S. Aronin. *Phys. Solid State* **65**, 1, 34 (2023).]
- [14] M. Takezawa, Y. Harada, Y. Honkura, S. Honkura. *Sensors* **23**, 7, 3506 (2023).
- [15] О.В. Коплак, В.Л. Сидоров, Е.В. Дворецкая, И.В. Шашков, Р.А. Валеев, Д.В. Королев, Р.Б. Моргунов. *ФТТ* **63**, 2, 242 (2021). [O.V. Koplak, V.L. Sidorov, E.V. Dvoretzkaya, I.V. Shashkov, R.A. Valeev, D.V. Korolev, R.B. Morgunov. *Phys. Solid State* **63**, 2, 266 (2021).]
- [16] О.В. Коплак, Е.В. Дворецкая, Д.В. Королев, Р.А. Валеев, В.П. Пискорский, М.В. Гапанович, Ю.С. Погорелец, Р.Б. Моргунов. *ФТТ* **63**, 10, 1522 (2021). [O.V. Koplak, E.V. Dvoretzkaya, D.V. Korolev, R.A. Valeev, V.P. Piskorski, M.V. Gapanovich, Yu.S. Pogorelets, R.B. Morgunov. *Phys. Solid State* **63**, 10, 1675 (2021).]



- [17] О.В. Коплак, Е.В. Дворецкая, Д.В. Королев, Р.А. Валеев, В.П. Пискорский, А.С. Денисова, Р.Б. Моргунов. ФТТ **62**, 8, 1187 (2020). [O.V. Koplak, E.V. Dvoretzkaya, D.V. Korolev, R.A. Valeev, V.P. Piskorskii, A.S. Denisova, R.B. Morgunov. Phys. Solid State **62**, 8, 1333 (2020).]
- [18] E.V. Dvoretzkaya, R.B. Morgunov, A.I. Chernov. Mater. Lett. **377**, 137408 (2024).
- [19] Д.В. Королев, В.П. Пискорский, Р.А. Валеев, О.В. Коплак, Р.Б. Моргунов. ФТТ **63**, 8, 1105 (2021). [D.V. Korolev, V.P. Piskorskii, R.A. Valeev, O.V. Koplak, R.B. Morgunov. Phys. Solid State **63**, 8, 1218 (2021).]

*Редактор Е.В. Толстякова*