

СВЧ-метод изучения кристаллизации аморфных металлических сплавов

Д. П. Белозоров, З. А. Спольник, С. И. Тарапов*

Национальный научный центр

Харьковский физико-технический институт

Украина, 310108, Харьков, ул. Академическая, 1

*Институт радиофизики и электроники НАН Украины

Украина, 310108, Харьков, ул. Ак. Проскуры, 12

Статья поступила в редакцию 23 июля 1998 г., после переработки 19 октября 1998 г.

СВЧ резонансный метод (метод ферромагнитного резонанса) используется для изучения влияния отжига на магнитные свойства аморфных металлических сплавов на базе железа (Fe-B-Si-C) с содержанием железа около 70 %.

Изучено поведение намагниченности и g -фактора при отжиге в широком диапазоне температур (от 200 °С до 400 °С, время отжига составляло 50 минут). Делается вывод, что переход намагниченности и g -фактора к насыщению при высоких температурах отжига свидетельствует о процессах кристаллизации, которые имеют место при отжиге в области температур выше 300 °С. Эти данные согласуются с приводимыми в литературе данными о температурах отжига, при которых наблюдалась кристаллизация аналогичных аморфных сплавов на базе железа.

НВЧ резонансный метод (метод ферромагнитного резонанса) используется для исследования влияния отжига на магнитные свойства аморфных металлических сплавов на базе железа (Fe-B-Si-C) с содержанием железа 70 %.

Була вивчена поведінка намагніченості та g -фактора при відпалі у широкому діапазоні температур (від 200 °С до 400 °С, час відпалу 50 хвилин). Робиться висновок, що перехід цих величин до насичення при високих температурах відпалу свідчить про процеси кристалізації, що відбуваються при відпалі в області температур понад 300 °С. Ці дані узгоджуються з наведеними у літературі даними про температури відпалу, при яких спостерігається кристалізація аналогічних аморфних сплавів.

1. Введение

Изучение физических свойств аморфных магнитных материалов представляет большой интерес как благодаря возможным широким техническим приложениям этих материалов, так и в связи с целым рядом принципиальных вопросов, возникающих при описании физических свойств этих веществ [1,2].

Действительно, благодаря малой коэрцитивной силе и высокой магнитной проницаемости, аморфные магнитные материалы превосходят кристаллические магнито-мягкие материалы и могут быть использованы для изготовления сердечников трансформаторов, элементов электронных устройств и др. Некоторые аморфные ферромагнетики обладают очень хорошими инвариантными и элинвариантными свойствами.

Вплоть до начала семидесятых годов считалось, что ферромагнетизм и связанный с ним дальний магнитный порядок могут существовать исключительно в кристаллах, при наличии дальнего пространственного порядка в расположении

атомов. В настоящее время установлено, что ферромагнетизм возможен и в аморфных металлических сплавах, причем связано это не с существованием малых кристаллических областей, а с имеющим место в аморфных сплавах ближним порядком, который несильно отличается от ближнего порядка, наблюдаемого в жидкостях и в кристаллических материалах. В связи с этим, для изучения химического и позиционного порядка в образцах металлических стекол, наряду с использованием таких традиционных методов, как ядерный магнитный резонанс, эффект Мёссбауэра и ряд других, используется метод электронного магнитного резонанса, в частности, метод ферромагнитного резонанса (ФМР) [3,4].

Поскольку аморфное состояние является метастабильным, оно имеет возможность переходить в более стабильное кристаллическое состояние. Однако кинетика кристаллизации зависит от множества параметров, таких как способ кристаллизации, число "замороженных" центров кристаллизации, энергия активации диффузии и разность свободных энергий аморфной и кристаллической фаз.

Большое влияние на термическую стабильность аморфных металлических стекол оказывает их состав, в частности, тип аморфизатора. Так, даже частичная замена бора углеродом в металлических стеклах на основе железа приводит к значительному уменьшению их термической стабильности.

В настоящей работе с помощью СВЧ резонансного метода изучается влияние отжига, проведенного при различных температурах, на магнитные характеристики (g -фактор – фактор спектроскопического расщепления, намагниченность насыщения) аморфного металлического сплава Fe-B-Si. Показано, что под воздействием длительного отжига происходит насыщение намагниченности и рост величины g -фактора. Делается вывод о том, что такое изменение g -фактора свидетельствует о процессах кристаллизации, происходящих при отжиге.

2. Техника и методика СВЧ-эксперимента

Использование СВЧ резонансных методов для изучения магнитных характеристик показало свою эффективность при изучении температурной и частотной зависимости намагниченности, а также температурной зависимости поля анизотропии целого ряда аморфных сплавов, претерпевающих возвратный переход (переход парамагнетик – ферромагнетик – спиновое стекло при понижении температуры) [5,6]. Наряду с высокой чувствительностью к наличию различного вида дефектов, особенностью резонансных методов является возможность изучения непосредственного отклика разупорядоченной магнитной системы на электромагнитное возмущение.

Метод ФМР позволяет находить два очень важных параметра, характеризующих магнетик: величину g -фактора, характеризующего локальные электрические поля в образце, а также намагниченность насыщения. Последняя является интегральной характеристикой, зависящей от особенностей структуры, ее однородности, локальных (ферро- и антиферромагнитных) обменных взаимодействий между магнитными атомами. Целью настоящей работы является изучение влияния отжига на g -фактор и намагниченность насыщения аморфного ферромагнетика.

Наши эксперименты проводились на радиофизическом комплексе “БУРАН” [5] при температурах порядка гелиевых ($T = 4,2$ К) в 4-миллиметровом диапазоне длин волн. Комплекс работал в режиме спектрометра электронного спинового резонанса. Сущность применяемого метода СВЧ-резонанса заключается в следующем.

В качестве измерительной ячейки спектрометра был применен квазиоптический двухзеркальный открытый резонатор (ОР), обладающий добротностью $Q \approx (5+8) \cdot 10^3$.

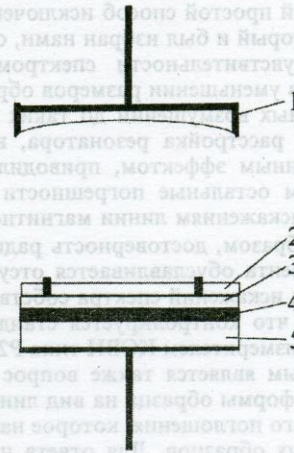


Рис. 1. Квазиоптический резонатор для исследования спинового резонанса в аморфных металлах

Верхний отражатель (1) резонатора (рис. 1) выполнен в виде медного зеркала со сферической поверхностью ($R_{кр} = 80$ мм) с апертурой равной 40 мм. Нижний отражатель (5) – плоское медное зеркало того же диаметра. На нем установлена кольцевая ювета (2) с тонким кварцевым окном (3), где закреплен исследуемый образец (4) толщиной $d \approx 20$ мкм. Образец, таким образом, расположен вблизи максимума магнитной компоненты СВЧ-поля резонатора, что соответствует требованиям магниторезонансного возбуждения. Предусмотрена возможность вращения юветы вокруг оси резонатора с целью изменения ориентации образца относительно плоскости поляризации СВЧ-поля, H_{ac} . Резонатор возбуждают посредством элементов связи щелевого типа, расположенных в центре каждого из зеркал, и настраивают механическим способом на основной тип собственных колебаний. При применении высокодобротного ОР в качестве измерительной магниторезонансной ячейки возникает проблема исключения погрешностей, характерных для такого рода радиофизического эксперимента.

В процессе прохождения линии резонанса абсолютные величины динамической восприимчивости образца могут изменяться в сотни раз, что может явиться источником большой погрешности. Экспериментально измеряемой величиной является коэффициент передачи ОР – K_p . При малых значениях восприимчивости он пропорционален величине ее мнимой части, которая и является анализируемой величиной. При больших значениях восприимчивости в силу расстройки резонанса коэффициент передачи K_p уже не будет пропор-

ционален мнимой части восприимчивости. Это и является источником погрешности.

Самый простой способ исключения погрешностей, который и был избран нами, основан на высокой чувствительности спектрометра. Способ состоит в уменьшении размеров образца, а значит и вносимых возмущений до таких значений, при которых расстройка резонатора, вызванная вышеописанным эффектом, приводила бы к меньшим, чем остальные погрешности эксперимента (3÷5%) искажениям линии магнитного резонанса. Таким образом, достоверность радиофизического эксперимента обуславливается отсутствием существенных искажений спектра собственных колебаний ОР, что контролируется стандартным панорамным измерителем КСВН типа Р2-69.

Важным является также вопрос о возможном влиянии формы образца на вид линии магниторезонансного поглощения, которое наблюдается для массивных образцов. Для ответа на этот вопрос были проведены эксперименты по регистрации линий ФМР в образцах одного и того же материала, но имеющих различную форму. В результате измерения линий поглощения для образцов в виде дисков (диаметром около 25 мм), прямоугольников (25×25 мм²), узких полосок (25×2 мм²) при различных ориентациях их относительно поля H_{ac} обнаружено отсутствие влияния формфактора образца на вид и структуру линии поглощения. Это позволило убедиться в отсутствии каких-либо топологических или магнитных преимущественных направлений в изучаемом объекте.

Измерение и анализ линии магнитного резонанса был проведен для аморфного металлического соединения Fe-B-Si-C с содержанием Fe ≈ 70% [7]¹.

Образцы (7 шт.) были отожжены в течение 50 минут в вакууме при температурах T_{an} , соответственно равных 200 °С, 250 °С, 270 °С, 300 °С, 350 °С, 400 °С. Отметим, что по мере возрастания температур отжига возрастает также хрупкость образца, что, по-видимому, так же, как и результаты резонансных экспериментов, свидетельствует о структурных изменениях, произошедших в результате процесса отжига.

Рефрижератор типа "top-loading" вышеупомянутого исследовательского комплекса позволяет производить смену образца за время около 40 минут без вывода установки из рабочего режима. В результате было набрано достаточное количество данных, чтобы на приведенных ниже зависимостях указать усредненные значения измеряемых величин, для которых погрешность не превышает 3÷5%. Форма линии резонанса является близкой к лоренцовой, симметричной и типичной для аморфных металлических соединений [6], находя-

щихся в ферромагнитной фазе. Ширина линии $\Gamma \approx 0,02$ Тл практически не изменяется от образца к образцу.

3. Результаты эксперимента

Основные результаты эксперимента представлены на рис. 2 и 3. На рис. 2 приведены частотно-полевые зависимости центра резонансной линии для неотожженного образца и для образцов, отожженных при различных температурах. Намагниченность и g-фактор как функция температуры отжига представлены соответственно на рис. 3.

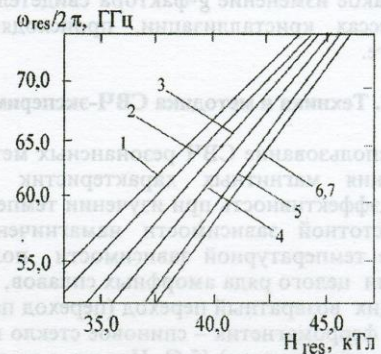


Рис. 2. Частотно-полевая зависимость центра резонансной линии ФМР:

- 1 – образец неотожжен,
- 2 – $T_{an}=200$ °С, 3 – $T_{an}=250$ °С, 4 – $T_{an}=270$ °С,
- 5 – $T_{an}=300$ °С, 6 – $T_{an}=350$ °С, 7 – $T_{an}=400$ °С

Остановимся прежде всего на зависимости резонансной частоты от величины статического магнитного поля $H_{st}=H_{res}$, соответствующего центру резонансной линии (рис. 2). Как видно из графика, угол наклона прямой $\omega_{res}(H_{res})$ монотонно изменяется с ростом температуры отжига T_{an} .

Для используемой нами в эксперименте ориентации магнитного поля ортогонально плоскости образца резонансная частота связана с величиной внешнего статического магнитного поля H_{st} и намагниченностью M_s известным соотношением (см., например, [4]):

$$\hbar\omega_{res} = g\beta(H_{res} - 4\pi M_s), \quad (1)$$

где \hbar – постоянная Планка, β – магнетон Бора.

¹ Образцы предоставлены кафедрой металлофизики Харьковского государственного политехнического университета.

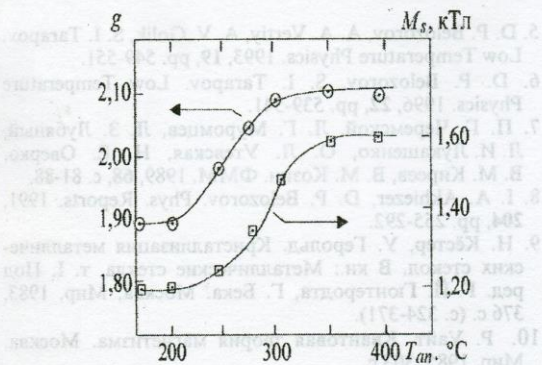


Рис. 3. Намагниченность насыщения и g -фактор как функция температуры отжига образца

Значения g -фактора, а также величина намагниченности M_s , рассчитанные с использованием соотношения (1), представлены на рис. 3. Как видно из рисунка, обе эти величины растут монотонно с ростом температуры отжига и выходят на насыщение при температуре приблизительно 320 °C. Интересной особенностью изучаемых аморфных магнетиков является, как видно из рис. 3, сравнительно малые значения фактора спектроскопического расщепления в неотожженном образце и при низкотемпературном отжиге.

4. Обсуждение результатов

Приведенные в предыдущем разделе данные свидетельствуют о высокой чувствительности метода ФМР к изменениям магнитных параметров металлических стекол под влиянием отжига в различных температурных диапазонах. Таким образом, наряду с другими методами (такими, как ядерный магнитный резонанс, эффект Мёссбауэра и др.), СВЧ резонансный метод позволяет получить информацию о структурных изменениях, сопровождающих отжиг. Представляет интерес, в частности, наблюдаемое изменение фактора спектроскопического расщепления, малая величина которого в неотожженных образцах, по видимому, связана с большим вкладом орбитальных моментов в намагниченность. Как видно из рис. 3, по мере роста температуры отжига величина g приближается к значению, характерному для спинового момента.

Металлические стекла, представляющие собой метастабильное состояние вещества, переходят в результате отжига в более устойчивое состояние. При этом имеют место процессы двух типов: структурная релаксация и кристаллизация. Остановимся кратко на каждом из них. Структурная релаксация связана с напряжениями, «вмороженными» при образовании стекла из расплава. В

этом случае, при отжиге материал релаксирует к внутреннему равновесному состоянию жидкости, из которой он был получен, а доминирующим процессом является атомная диффузия. Вещество же в результате структурной релаксации остается в аморфном состоянии.

Важной особенностью аморфных металлических систем является то, что имеющие место в них позиционный и химический ближний порядки хорошо описываются с помощью модели плотной статистической упаковки жестких шаров, а среднее число ближайших соседей (среднее между 11 и 13) очень близко к координационному числу для кубической гранцентрированной решетки [2]. Для сплавов на основе железа это приводит к появлению двух типов связей между атомами железа (ферро- и антиферромагнитные связи), которые и определяют результирующую намагниченность кластеров атомов железа в таком магнетике. Процесс структурной релаксации ведет в этом случае лишь к уменьшению флуктуации среднего расстояния между атомами среды, а, следовательно, к уменьшению флуктуации среднего значения обменного интеграла. Модель аморфного ферромагнетика на базе железа с двумя типами связей и влияние на него процесса структурной релаксации были частично рассмотрены в [8]. Важной особенностью при этом является сравнительно слабое влияние отжига на g -фактор.

Вторым процессом, имеющим место при отжиге аморфных систем, является процесс кристаллизации. При этом, в отличие от структурной релаксации, аморфное вещество переходит в термодинамически устойчивое кристаллическое состояние. Процесс кристаллизации зависит от целого ряда кинетических и термодинамических факторов, важнейшим из которых является плотность ядер кристаллизации, небольшое количество которых неизбежно присутствует в материалах, полученных закалкой из расплава. Наличие таких центров и приводит к возникновению при отжиге так называемой полиморфной кристаллизации в аморфной системе, причем скорость кристаллизации очень сильно зависит от температуры отжига. Например, для аморфного сплава $Fe_{80}V_{20}$ при отжиге в течение 100 мин при температуре 360 °C кристаллизуется 5 % сплава, а при температуре 400 °C эта доля составляет уже 50 % (при этом термическая стабильность тройных сплавов Fe-B-C меньше, чем двойных) [9].

Как известно (см., например, [10]), появление в результате кристаллизации кристаллических полей низкой симметрии приводит к «замораживанию» орбитального момента. При этом фактор спектроскопического расщепления после кристаллизации будет обусловлен в основном спином, что и объясняет его рост при отжиге. Таким образом, поведение g -фактора изучаемого нами аморфного сплава на базе железа позволяет сде-

лать качественный вывод о частичной кристаллизации этого сплава при высоких температурах отжига.

Этот вывод согласуется с тем фактом, что для аморфных сплавов близкого состава в рассматриваемом нами диапазоне температур отжига (400 °С) в [9] также имеет место полиморфная кристаллизация.

5. Выводы

1. В работе были продемонстрированы возможности СВЧ-методов для изучения процессов, происходящих при отжиге в условиях различного температурного режима. Указаны условия проведения эксперимента и результаты исследований.

2. На основании полученных данных о величине намагниченности и g -фактора сделан вывод об имеющей место кристаллизации аморфного сплава. Эти данные согласуются с приводимыми в литературе данными о кристаллизации близких по составу сплавов на основе железа, которая имеет место при отжиге в том же температурном диапазоне. Однако для окончательных выводов, касающихся количественных результатов (в частности, процента кристаллизовавшейся фазы), желательно одновременное проведение наряду с СВЧ также и корреляционных структурных исследований изучаемых аморфных сплавов.

Литература

1. T. Egami. Rep. Prog. Phys. 1984, 47, pp. 1601-1725.
2. К. Хандрих, С. Кобе. Аморфные ферро- и ферромагнетики. Москва, Мир, 1982, 283 с.
3. S. V. Bhagat, H. A. Sayadian. JMMM. 1986, 61, pp. 151-161.
4. E. M. Jackson, S. B. Liao, S. M. Bhagat, M. A. Manheimer. JMMM. 1989, 80, pp. 229-240.

5. D. P. Belozorov, A. A. Vertiy, A. V. Golik, S. I. Tarapov. Low Temperature Physics. 1993, 19, pp. 549-551.
6. D. P. Belozorov, S. I. Tarapov. Low Temperature Physics. 1996, 22, pp. 539-541.
7. П. Г. Черемской, Л. Г. Муромцев, Л. З. Лубяный, Л. И. Лукашенко, О. Л. Утевская, Н. Е. Оверко, В. М. Киреев, В. М. Козин. ФММ. 1989, 68, с. 81-88.
8. I. A. Akhiezer, D. P. Belozorov. Phys. Reports. 1991, 204, pp. 255-292.
9. Н. Кёстер, У. Герольд. Кристаллизация металлических стекол. В кн.: Металлические стекла, т. I. Под ред. Г.-Й. Гюнтеродта, Г. Бека. Москва, Мир, 1983, 376 с. (с. 324-371).
10. Р. Уайт. Квантовая теория магнетизма. Москва, Мир, 1985, 303 с.

Microwave Resonance Study of Crystallization of Amorphous Metallic Alloys

D. P. Belozorov, Z. A. Spolnik, S. I. Tarapov

The microwave resonance method (ferromagnetic resonance method) was applied to study the annealing effect on magnetic properties of amorphous metallic iron-based materials (Fe-B-Si-C) with the Fe-content near 70 %.

The magnetization and the spectroscopic splitting factor (g -factor) were studied in specimens being annealed in the wide temperature range (annealing temperatures varied from 200 °C to 400 °C, the annealing time was 50 min). It is concluded that the observed saturation of the magnetization and g -factor are caused by crystallization processes taking place at the annealing temperature above 300 °C. The conclusion agrees with the fact that the annealing temperatures corresponding to crystallization of similar amorphous iron-based alloys are in the same temperature interval according to the literature.