

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ НА ПРИМЕРЕ ИЗУЧЕНИЯ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ЛИТОГО АМОРФНОГО МИКРОПРОВОДА

*Институт прикладной физики АН Республики Молдова,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-20028, Республика Молдова*

Введение

Известно, что теория нуклеации и теория возникновения магнитной фазы имеют много общего, поэтому изучение магнитных явлений может быть дополнением к решению проблем кристаллизации наночастиц. С другой стороны, как будет показано далее, из общих представлений теории нуклеации можно получить общие закономерности и для теории магнетизма.

Литой аморфный микропровод в стеклянной оболочке (ЛАМСО) с положительной магнетострикцией обладает прямоугольной петлей гистерезиса, которая характеризуется стабильной величиной коэрцитивной силы H_s . В данном случае коэрцитивная сила характеризует поле старта образования зародыша новой фазы и имеет (как уже было отмечено) прямую аналогию с изучением процессов зарождения наночастиц. Представляет теоретический и практический интерес изменение величины коэрцитивной силы (или поля старта образования зародыша) и флуктуации этой величины от температуры и условий термообработки.

Температурная зависимость поля старта в области низких температур определяется остаточными напряжениями, подробно рассмотренными в [1]. При высоких температурах идут процессы терморелаксации, которые будут изучены в данной статье. Вначале остановимся на температурной зависимости без учета процессов релаксации структуры, но с учетом изменения остаточных напряжений. Эти изменения поля старта носят обратимый характер, то есть после возвращения начальной температуры все параметры поля старта восстанавливаются. Это может быть актуально как при достаточно низких температурах, так и при больших скоростях нагрева. Термообработка (или отжиг), то есть выдержка образца при определенной температуре определенное время, за которое происходит релаксация структуры, является необратимым процессом. Поэтому результат термообработки можно измерять, вернувшись к исходной температуре, но учитывая и обратимые температурные процессы. Реально же в аморфных материалах оба процесса идут одновременно, о чем будет сказано ниже и в выводах.

Отметим также, что основная сложность исследования указанных явлений возникает из-за того, что аморфные состояния метастабильны и квазивыврождены. Поэтому в данной работе ограничимся только первыми принципами возможности построения теории.

В отличие от магнитных фаз, в фазах нуклеации нас обычно интересует только необратимый продукт нуклеации. Однако, как станет ясно ниже, необратимость этих процессов может быть изучена с единых позиций.

1. Температурная зависимость поля старта в ЛАМСО при низких температурах

Для температур от начала кристаллизации ($T_1 \sim 500$ К) до низких температур (близких к азотным) экспериментальная зависимость для поля старта (или коэрцитивной силы) H_s от температуры (если не учитывать процессов температурной релаксации) может быть аппроксимирована линейной функцией

$$H_s/H_{s0} \sim (T^* - T)/(T^* - T_0), \quad (1.1)$$

где температура T^* определяется как температура спая стекла и металла в микропроводе (более 1000 К).

В качестве T_0 и H_{s0} можно взять произвольную точку. Для определенности возьмем максимально низкую температуру T_0 , для которой еще существует линейная зависимость (1.1), и соответст-

вующее этой температуре максимально большое H_{s0} . При низких температурах ($T_0 \sim 100$ К) эта зависимость превращается в близкую к экспоненциальной зависимости. Мы будем использовать простейшую теорию, предложенную в [1], поэтому повторим некоторые аргументы указанной работы.

На поверхности микропровода возникают напряжения (см. [1]):

$$P = C(T^* - T), \quad (1.2)$$

где

$$C \sim (1-10) \text{ Дж/град м}^3. \quad (1.3)$$

Остаточные напряжения в центре микропровода, где зарождается новый домен, будем считать на порядок меньшими. Поэтому для разности энергии $E_{1,2}$, которую преодолевает доменная стенка, можно записать формулу согласно [1]:

$$E_{1,2} \sim CV(T^* - T), \quad (1.4)$$

где V – объем зародыша нового домена, его оценим ниже.

Рассмотрим теорию ([1]), где относительная вероятность перехода между двумя (1 и 2) противоположно направленными магнитными состояниями $w(1, 2)$ определяется следующим образом:

$$w(1,2) \sim \exp\{-E_{1,2}/kT\}, \quad (1.5)$$

где k – константа Больцмана.

Формула (1.5) – приближение Аррениуса. Она определяет вероятность квантового перехода частицы из нижнего состояния в верхнее состояние под действием температуры. Относительная величина H_{sw}/H_{s0} будет обратно пропорциональна $w(1,2)$.

Экспериментально зависимость коэрцитивной силы от температуры изучалась в работе [2]. Теоретическая кривая рассчитана в работе [3] (с применением теории, которая использует (1.5) [1, 3]) и полностью соответствует экспериментам из [2].

Отметим, что в предложенной теории не рассматривается проблема термической релаксации структуры, которая представляется очень актуальной для аморфных материалов при высоких температурах. Любой аморфный материал является метастабильным состоянием и, следовательно, термически нестабилен. При нагревании он может переходить также в метастабильное состояние. При этом должна изменяться и коэрцитивная сила. В следующих параграфах рассмотрим данные процессы.

2. Влияние температуры отжига на поле старта и его флуктуации

В сплавах с достаточно высокой магнитострикцией при отжиге происходит релаксация напряжений, приводящая к снижению поля старта H_s . В случае ЛАМСО представляет интерес отжиг до температуры, при которой начинается процесс образования микрокристаллов ($\sim 300^\circ\text{C}$), поскольку при температуре выше 300°C ЛАМСО теряет аморфность и наблюдаются образование и рост микрокристаллической фазы [4, 5].

По результатам наблюдения двухсот циклов перемагничивания построен график зависимости среднего значения коэрцитивной силы H_s и ее флуктуации σ_{H_s} от температуры [4, 5]. Данные величины измерялись для образцов из сплава на основе $(\text{Co Fe Ni})_{73}\text{B}_{16}\text{Si}_{11}$ с положительной магнитострикцией до и после отжига. Отжиг производился до $T = 350^\circ\text{C}$ без воздействия каких-либо дополнительных внешних полей и напряжений. Как и для других аморфных сплавов, было обнаружено, что при повышении температуры происходит заметное уменьшение средних значений H_s . Коэрцитивная сила при нормальных условиях, когда $T = 0^\circ\text{C}$, оказалась равной $H_s = 130$ А/м, а при $T = 250^\circ\text{C}$ $H_s = 115$ А/м [5].

Кроме того, замечено, что изменение H_s имеет необратимый характер. Так, при охлаждении отожженных образцов до комнатной температуры поле старта не возвращается к своему первоначальному значению. Отметим также, что H_s , измеренное непосредственно при температуре отжига, имеет меньшее значение, чем измеренное после охлаждения.

Как видно (рис. 1), дальнейшее увеличение температуры приводит к увеличению H_s , которое можно связать с появлением кристаллической микроструктуры [4]. При $T = 350^\circ\text{C}$ ($H_s = 133$ А/м) происходит превышение первоначального значения поля старта.

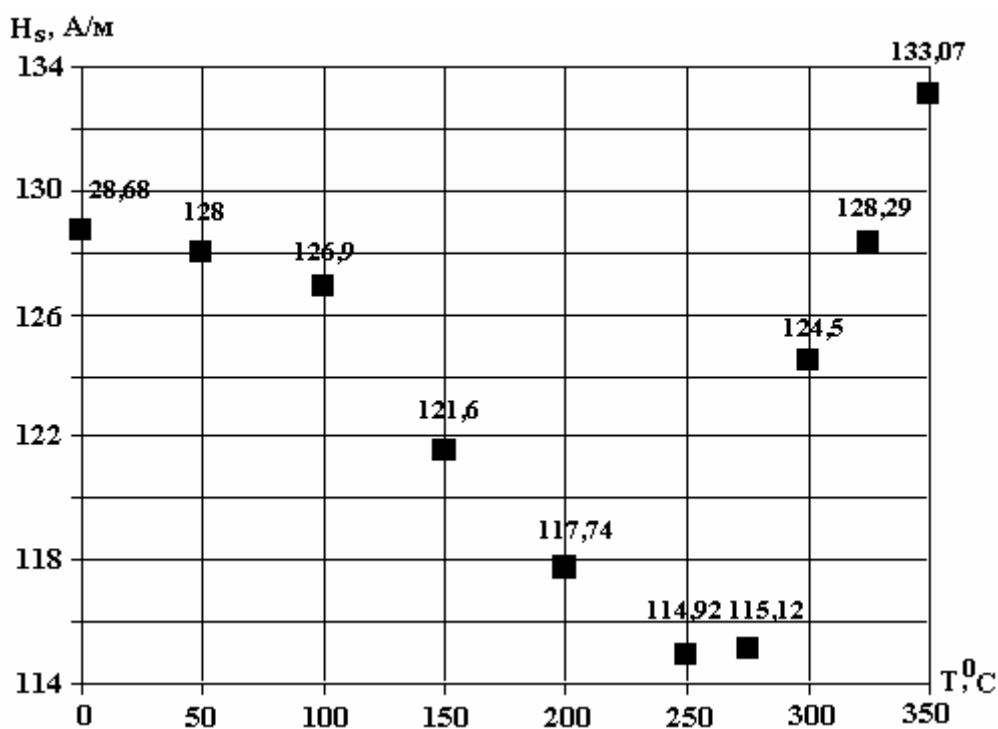


Рис. 1. Зависимость поля старта H_s от температуры (согласно [5])

Выделяют три фактора, объясняющих влияние отжига на изменение магнитных свойств аморфных материалов: релаксацию остаточных напряжений; стабилизацию доменных стенок; предкристаллизационные эффекты и кристаллизация ([4]).

Для ЛАМСО изменения H_s , происходящие в диапазоне температур $0 \leq T \leq 250^\circ\text{C}$, можно объяснить релаксацией остаточных напряжений.

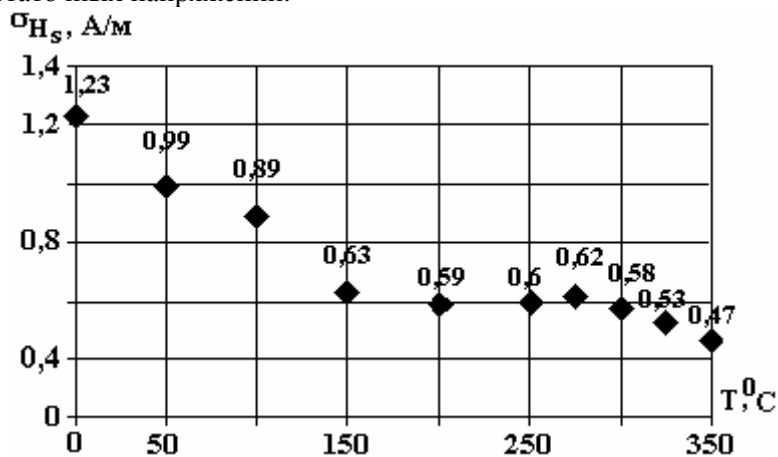


Рис. 2. Зависимость флуктуаций поля старта σ_{H_s} от температуры (согласно [5])

Очевидна тенденция снижения флуктуаций поля старта σ_{H_s} с увеличением температуры отжига, которая сохраняется и после точки образования микрокристаллов ($T \sim 300^\circ\text{C}$). Флуктуации при комнатной температуре (рис. 2) $\sigma_{H_s} = 1,23$ А/м (0,96%), а при $T = 250^\circ\text{C}$ $\sigma_{H_s} = 0,6$ А/м (0,52 %) и при $T = 350^\circ\text{C}$ $\sigma_{H_s} = 0,47$ А/м (0,35%). Можно утверждать, что идет процесс релаксации системы к более устойчивому состоянию, в котором магнитные флуктуации системы менее выражены.

3. Теория температурной зависимости образования фазовых зародышей на примере изучения поля старта

Для теоретического описания рассмотренных выше явлений обобщим формулу (1.5) на случай изменения структуры. Тогда, основываясь на теории, предложенной в [1, 2 и 6], с экспоненциальной точностью запишем:

$$H_s/H_{s0} \sim \exp(E_{1,2}/kT) / \{1 + \exp(-G/kT)\}, \quad (3.1)$$

где первый множитель формулы описывает низкотемпературные процессы с энергией активации $E_{1,2}$ (см. (1.5)), а второй отвечает за высокотемпературные процессы, для которых G – изменение энергии Гиббса вследствие процессов необратимых фазовых переходов, связанных с кристаллизацией аморфного состояния. В классической теории зародышеобразования (Беккера – Вольмера) обычно используется обратная величина, которая определяет скорость зародышеобразования.

При низких температурах величина $\exp(-G/kT)$ малая, поэтому достаточно формулы (1.5). При высоких температурах представим формулу (3.1) в виде

$$H_s/H_{s0} \sim \exp(E_{1,2}/kT) \exp(G/kT). \quad (3.2)$$

Теперь главная зависимость определяется множителем $\exp(G/kT)$, который и определяет необратимую релаксацию. Отметим, что в предложенной модели можно предположить, что

$$G(T) \sim T \Delta(S_1 + S_2), \quad (3.3)$$

где S_1 – энтропия, которая убывает при релаксации аморфного состояния в более стабильное аморфное состояние, а S_2 – энтропия, которая возрастает при переходе аморфного состояния в стабильное поликристаллическое состояние [7]. Так как при возрастании энтропии система переходит в более стабильное состояние, уменьшается флуктуация поля старта (рис. 2).

Приведем окончательные выводы. Предложенная теория может позволить из экспериментальных данных оценивать термодинамическую функцию состояния системы (вычисляя величины $\Delta(S_1 + S_2)$), что представляется очень важным как альтернативный подход изучения свойств метастабильных состояний. Магнитные фазовые переходы представляют собой более простую модель изучения нуклеации, поэтому идея построения общей теории, которая описывает данные процессы, может оказаться плодотворной для изучения физики указанных явлений.

Авторы выражают благодарность профессору А.И. Дикусару за руководство работой, обсуждение, ценные дискуссии и замечания.

Работа частично поддержана Программой *RFFI – Moldova, grant No 06.11CRF*.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баранов С.А., Баскес М., Гарсиа К.Л., Усенко В.П. Магнитные свойства аморфных микропроводов // Электронная обработка материалов. 2004. № 6. С. 81–87.
2. Varga R., Garcia K.L., Luna C., et. al. Distribution and Temperature Dependence of Switching Field in Bieatable Magnetic Amorphous Microwires // Non-Crystalline Solids. 2003. V 3. P. 85–91.
3. Baranov S.A., Laroze D., Vargas P., Vazquez M. Domain Structure of Fe-based Microwires // Physica. B 372 (2006). P. 324–327.
4. Баранов С.А., Башев В.Ф., Бойко Л.С., Зотов С.К., Ларин В.С., Торкунов А.В. Структура и свойства быстрозакаленного микропровода на основе Fe (Co, Ni, Mn)-B-Si-C // Сборник научных трудов «Структура и свойства быстроохлажденных сплавов». Днепропетровск, 1988. С. 67–69.
5. Каримова Г.В. Бистабильный литой аморфный микропровод из Fe, Fe Co – сплавов в стеклянной оболочке и его применение в магнитометрии. Автореф. канд. дис. Ижевск, 2006. 20 с.
6. Керстер У., Герольд У. Кристаллизация металлических стекол // Сборник статей «Металлические стекла». М.: Мир, 1983. С. 325–371.
7. Бальмаков М.Д., Блинов Л.Н., Почепцова Н.С. Энтропия стеклования и полиморфизм // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. № 3. С. 12–17.

Поступила 01.11.06

Summary

We presented the results investigation switching field in cast glass coated amorphous microwires. The theoretical representations about temperature dependence of switching field and its dependence on heat treatment are given.