

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики твердого тела Российской академии наук**

На правах рукописи

ОРЛОВА Надежда Николаевна

**ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА СТРУКТУРУ,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И СВОЙСТВА АМОРФНЫХ СПЛАВОВ**

01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор **Аронин А.С.**

Черноголовка – 2014

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Литературный обзор.....	13
1.1. Получение литого аморфного микропровода в стеклянной изоляции.....	13
1.2. Ферромагнетизм аморфных сплавов.....	17
1.2.1. Магнитная анизотропия.....	17
1.2.2. Доменная структура аморфных ферромагнетиков.....	19
1.2.3. Температура Кюри аморфных ферромагнетиков.....	19
1.3. Свойства ферромагнитных аморфных микропроводов в стеклянной изоляции.....	20
1.4. Термообработка аморфных сплавов и процессы, происходящие в процессе термообработки.....	22
1.5. Напряжения в аморфном микропроводе.....	24
1.6. Магнитная структура ферромагнитного микропровода.....	29
1.7. Постановка задачи исследования.....	33
Глава 2. Материалы, методы их обработки и исследования.....	35
2.1. Метод магнитооптических индикаторных пленок.....	35
2.2. Метод вибрационной магнитометрии.....	38
2.3. Метод магнитно-силовой сканирующей микроскопии.....	42
2.4. Рентгеноструктурный анализ.....	44
2.5. Электронная микроскопия.....	46
2.5.1. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).....	47
2.5.2. Приготовление образцов для ПЭМ.....	49
2.5.3. Сканирующая электронная микроскопия.....	50
Глава 3. Эволюция структуры аморфных микропроводов в стеклянной изоляции на основе Fe, Co и Ni при нагреве.....	52
3.1. Особенности структурных исследований микропроводов.....	52
3.2. Определение доли кристаллической фазы в аморфно-кристаллических сплавах.....	53

3.2.1. Проблема определения интенсивности.....	61
3.2.2. Проблема фона в случае рентгенограмм от образцов с аморфно-кристаллической структурой.....	62
3.3. Кристаллизация микропровода на основе Fe.....	65
3.4. Кристаллизация микропровода на основе Co.....	72
3.5. Кристаллизация микропровода на основе Ni.....	77
3.6. Сравнение полученных результатов исследования структуры, фазового состава и характерных температур микропроводов с аморфными лентами идентичного состава.....	80
3.7. Выводы по главе 3.....	83
Глава 4. Влияние напряжений на эволюцию структуры и фазовые превращения в аморфных микропроводах.....	85
4.1. Исследование влияние напряжений на фазовые превращения при отжиге.....	85
4.2. Исследование влияния напряжений на морфологию структуры микропроводов при отжиге.....	90
4.3. Выводы по главе 4.....	93
Глава 5. Роль напряжений в формировании магнитной структуры микропровода и их влияние на магнитные свойства.....	94
5.1. Магнитная структура микропровода с положительной магнитострикцией.....	94
5.2. Исследование магнитных свойств и магнитной (доменной) структуры микропровода с положительной магнитострикцией при изменении уровня напряжений.....	109
5.3. Влияние низкотемпературного отжига на магнитные свойства и структуру микропровода с положительной магнитострикцией.....	112
5.4. Выводы по главе 5.....	120
Заключение.....	121
Список литературы.....	123

Введение

Аморфные и нанокристаллические сплавы являются относительно новым классом материалов, демонстрирующим высокий комплекс физических свойств. Важной задачей по совершенствованию существующих и созданию новых материалов является определение физических закономерностей получения новых материалов и определение корреляции структуры со свойствами. Структура аморфных сплавов, полученных методом быстрой закалки из жидкого состояния, является неравновесной. При получении в них возникают области, имеющие различные типы ближнего порядка, и механические напряжения. Такие особенности структуры оказывают значительное влияние на их свойства. Так, внутренние напряжения в аморфных ферромагнетиках приводят к образованию локальной магнитной анизотропии и служат стопорами движению границ доменов. Из-за магнитострикции неоднородное распределение внутренних напряжений может приводить к формированию сложной магнитной (доменной) структуры.

Особый интерес для исследования представляют аморфные сплавы, изготовленные в виде микропровода в стеклянной изоляции. Особенностью этих материалов является наличие сравнительно большого неоднородного поля остаточных напряжений внутри металлической сердцевины, возникающего в процессе их получения. Такие композиционные материалы получают методом Улитовского-Тейлора. Суть метода состоит в непрерывном заполнении жидким металлом стеклянного капилляра, который вытягивается из вертикально расположенной стеклянной трубки вместе с заполняющим ее расплавом, а затем быстро охлаждается (закаляется) и сматывается на бобину. В процессе такого изготовления высокий уровень механических напряжений внутри металлической сердцевины микропровода возникает за счет трех основных источников – это закалка, вытягивание и смотка, а также при охлаждении за счет разницы коэффициентов

термического расширения металлической сердцевины и стеклянной оболочки.

Особенностью аморфных микропроводов является их уникальные магнитные свойства, такие как магнитная бистабильность [1],[2],[3],[4], эффект гигантского магнетосопротивления (ГМИ) [5],[6],[7],[8], естественный ферромагнитный резонанс (ЕФМР) [9],[10],[11],[12], благодаря чему микропровода представляют большой интерес для исследования. На сегодняшний день исследованию свойств ферромагнитных микропроводов посвящена большая часть работ. Однако работ по исследованию их структуры практически нет, в особенности это касается экспериментальных исследований атомной и магнитной структуры. Это, в первую очередь, связано с методическими трудностями в приготовлении образцов для исследования из-за малых размеров микропроводов, их формы и наличия стеклянной оболочки. Необходимость структурных исследований является очевидной, поскольку свойства материала, в первую очередь, определяются их структурой. Знание корреляции структуры и свойств дает как понимание известных свойств микропроводов, так и возможность их совершенствования, получения микропроводов с заданными характеристиками, а также создания новых материалов и устройств на их основе. В данной работе исследуются ферромагнитные провода трех составов металлической сердцевины $\text{Fe}_{73.9}\text{B}_{13.2}\text{Si}_{10.9}\text{C}_2$, $\text{Co}_{73.6}\text{B}_{11.2}\text{Si}_{13}\text{C}_2$, $\text{Ni}_{73.1}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{11.4}\text{C}_2$. Эти сплавы имеют типичный для аморфных сплавов химический состав, разные значения константы магнитострикции и являются хорошими объектами для установления зависимости структура-свойства.

Таким образом, исследование структуры и свойств ферромагнитных микропроводов в стеклянной изоляции, а также их эволюции в процессе последующей (после получения) обработки является актуальной задачей.

Цель работы – исследование влияния механических напряжений на атомную и магнитную структуру, фазовые превращений и свойства

аморфных ферромагнитных микропроводов $\text{Fe}_{73.9}\text{B}_{13.2}\text{Si}_{10.9}\text{C}_2$, $\text{Co}_{73.6}\text{B}_{11.2}\text{Si}_{13}\text{C}_2$, $\text{Ni}_{73.1}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{11.4}\text{C}_2$ в стеклянной изоляции:

- установление роли напряжений в формировании структуры, свойств и их изменении в процессе термической обработки.
- определение корреляции между структурой и свойствами.

Для реализации поставленных целей были решены следующие **задачи**:

1. Создание и отработка методик исследования структуры микропровода с помощью методов рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии, а также магнитной структуры и свойств методами магнито-оптических индикаторных пленок (МОИП), магнито-силовой сканирующей микроскопии и вибрационной магнитометрии;
2. Исследование фазовых превращений и морфологических особенностей кристаллизации в металлической сердцевине аморфного микропровода при изотермических отжигах образцов микропровода трех составов $\text{Fe}_{73.9}\text{B}_{13.2}\text{Si}_{10.9}\text{C}_2$, $\text{Co}_{73.6}\text{B}_{11.2}\text{Si}_{13}\text{C}_2$, $\text{Ni}_{73.1}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{11.4}\text{C}_2$ методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии;
3. Исследование влияния напряжений, наведенных стеклянной оболочкой, на фазовые превращения и морфологию структуры металлической сердцевины микропровода;
4. Исследование магнитной структуры микропровода и причин ее формирования с помощью метода вибрационной магнитометрии, метода магнитооптических индикаторных пленок, магнитно-силовой сканирующей микроскопии;
5. Исследование изменения магнитной структуры и свойств микропровода при понижении уровня механических напряжений с помощью изотермического отжига и удаления стеклянной оболочки.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, в котором приводятся общие выводы по полученным результатам исследования, проведенного в работе, и списка литературы.

В главе один представлен обзор литературы, посвященной получению литых аморфных микропроводов в стеклянной изоляции, исследованиям их свойств и современным представлениям о магнитной структуре. В заключении представлены выводы и постановка задачи исследования.

В главе два описаны исследуемые образцы, методики их обработки и подготовки для исследования, основные методы исследования. Главы 3-5 содержат основные результаты.

В главе три представлены результаты исследования структуры и фазовых превращений микропроводов, проведенное методами рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии.

В главе четыре методами рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии исследовано влияния напряжений на структуру и фазовые превращения микропроводов при нагреве.

В главе пять методами магнитооптических индикаторных пленок, магнито-силовой сканирующей микроскопии, методом вибрационной магнетометрии исследована магнитная структура и свойства микропровода с положительной магнитострикцией, влияние напряжений, наведенных стеклянной оболочкой на доменную структуру и свойства, а также изменение магнитной структуры и свойств при снижении уровня остаточных напряжений.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Результаты исследования влияния механических напряжений на термическую стабильность аморфных сплавов, полученных путем изучения кристаллизации аморфных микропроводов в стеклянной оболочке составов $\text{Fe}_{73.9}\text{B}_{13.2}\text{Si}_{10.9}\text{C}_2$, $\text{Co}_{73.6}\text{B}_{11.2}\text{Si}_{13}\text{C}_2$, $\text{Ni}_{73.1}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{11.4}\text{C}_2$.

2. Установление фазовых превращений при распаде аморфного состояния в микропроводах, определение температурных интервалов существования фаз и морфологических особенностей образующихся кристаллов.
3. Определение магнитной (доменной) структуры, гистерезисных свойств аморфного микропровода с положительной магнитострикцией и их зависимости от механических напряжений.
4. Модель магнитного (доменного) строения аморфного микропровода с положительной магнитострикцией

Научная новизна

1. На основании полученных данных о фазовых превращениях при нагреве аморфных микропроводов $\text{Fe}_{73.9}\text{B}_{13.2}\text{Si}_{10.9}\text{C}_2$, $\text{Co}_{73.6}\text{B}_{11.2}\text{Si}_{13}\text{C}_2$, $\text{Ni}_{73.1}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{11.4}\text{C}_2$ предложена методика определения доли кристаллической фазы в частично-кристаллических микропроводах по данным рентгенографии. Построена градуировочная кривая для определения доли кристаллической фазы в случае преимущественного образования при кристаллизации одной фазы.
2. Экспериментально установлено влияние уровня напряжений, наведенных стеклянной изоляцией, на структуру и фазовые превращения в аморфных микропроводах $\text{Fe}_{73.9}\text{B}_{13.2}\text{Si}_{10.9}\text{C}_2$, $\text{Co}_{73.6}\text{B}_{11.2}\text{Si}_{13}\text{C}_2$, $\text{Ni}_{73.1}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{11.4}\text{C}_2$:
 - Установлено, что в микропроводах кристаллизация начинается при более низких температурах, чем в аморфных лентах идентичного состава;
 - Обнаружено, что понижение уровня напряжений (путем удаления стеклянной оболочки), приводит к замедлению процесса кристаллизации в микропроводах на основе Fe и Co, проявляющееся в образовании меньшего количества кристаллических выделений и их меньшего размера;
 - Обнаружено наличие полос сдвига в микроструктуре микропроводов, аналогичных полосам сдвига, возникающим в аморфных сплавах при

деформационном воздействии. Образование полос сдвига свидетельствует о деформации аморфной жилы под действием напряжений, наведенных стеклянной оболочкой.

3. Впервые методами магнитооптических индикаторных пленок и магнито-силовой сканирующей микроскопии экспериментально исследована и визуализирована магнитная структура аморфного микропровода на основе Fe с положительной магнитострикцией. Показано, что магнитная (доменная) структура микропровода состоит из протяженных центральных цилиндрических доменов с намагниченностью вдоль оси провода и поверхностного слоя радиально намагниченных кольцевых доменов. Кольцевые домены в поверхностном слое с радиальной намагниченностью по направлению от оси и к оси провода располагаются поочередно. Ширина доменов поверхностного магнитного слоя около 5 мкм. Толщина поверхностного магнитного слоя – 1,5-2 мкм. На основании полученных экспериментальных результатов предложена модель магнитной структуры микропровода с положительной магнитострикцией.

4. Экспериментально установлено влияние напряжений, наведенных стеклянной изоляцией, на магнитные свойства и структуру микропровода с положительной магнитострикцией. Обнаружено, что уменьшение уровня напряжений (при снятии оболочки) приводит к уменьшению коэрцитивной силы в отожженных и неотожженных образцах.

Практическая значимость

Полученные в настоящей работе результаты позволяют расширить представление о структуре и свойствах исследованных составов магнитомягких микропроводов. Проведенные исследования дают понимание причин формирования атомной и магнитной структуры и ее изменения в условиях повышения температуры, действия напряжений, в процессе намагничивания при различных условиях, а также влияния данных факторов на их свойства. Это позволяет в одних случаях улучшить свойства материалов с помощью соответствующе подобранных режимах

последующей обработки, в других – получать материалы с заданными характеристиками, либо разработать новые на их основе.

Личный вклад автора состоит в разработке методик препарирования и подготовке образцов для исследования, получение экспериментальных результатов, их обработка и анализ, участие в обсуждении и интерпретации полученных результатов, написании статей и подготовке докладов на научных конференциях.

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях:

IV Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур ПРОСТ-2008», Москва, МИСиС, 2008 г.;

XXII Российская конференция по электронной микроскопии ЭМ-2008», г. Черноголовка, 2008 г.;

VI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов, Москва, ИМЕТ, 2009 г.;

XXIII Российская конференция по электронной микроскопии РКЭМ-2010. г. Черноголовка, 2010 г.;

Санкт-Петербургская международная научно-техническая конференция «Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ-2010)», г. Санкт-Петербург 2010 г.

VII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов. «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва, ИМЕТ 2010 г.;

Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем. Материалы IX Всероссийской конференции. – ГОУВПО «Удмуртский государственный университет», Ижевск, 2010;

XXIII Российская конференция по электронной микроскопии РКЭМ-2010. г. Черноголовка, 2010 г;

IV Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО 2011, Москва, 2011;

XXIV Российская конференция по электронной микроскопии (РЭКМ-2012) г. Черноголовка, 2012г.;

«Soft Magnetic Materials 19» – Torino, Italy, 2009;

«XXI Conference on Applied Crystallography» - Poland 2009;

11-ая Международная конференция «Высокие давления – 2010. Фундаментальные и прикладные аспекты». г. Судак, Крым, Украина, 2010 г.

Публикации

1. Об определении доли кристаллической фазы в аморфно-кристаллических сплавах / Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, Н.Н. Холстинина // Физика твердого тела – Том 52, Вып. 3, 2010. – с.417-423.
2. Влияние стеклянной оболочки на кристаллизацию аморфных микропроводов на основе железа и кобальта / Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин, Н. Н. Холстинина // Физика металлов и металловедение. – Том 110, № 1, 2010. – с. 1–7.
3. Magnetic structure and magnetization process of the glass-coated Fe-based amorphous microwire / N. N. Orlova, A. S. Aronin, S. I. Bozhko, Yu. P. Kabanov, and V. S. Gornakov // Journal of Applied Physics. – Vol. 111, 2012. – pp. 073906-1 – 073906-7.
4. Структура микропроводов на основе Fe и Co и ее эволюция с температурой / Холстинина Н. Н. // VI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов. Сборник статей. – 2009, с. 82.
5. Атомная и магнитная структура и свойства ферромагнитных микропроводов / Орлова Н.Н. // VII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов. «Физико-химия и

технология неорганических материалов». Сборник статей под редакцией академика РАН Ю.В. Цветкова и др. – М: Интерконтакт Наука, 2010, с. 50-52.

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю Аронину Александру Семеновичу за всестороннюю поддержку, внимание и помощь при подготовке и проведении экспериментальной работы, плодотворное обсуждение полученных результатов, Галине Евгеньевне Абросимовой за помощь в рентгеноструктурных исследованиях, обсуждении результатов и многочисленные советы и консультации в ходе проведения исследований и при оформлении работы. Хочу поблагодарить Матвеева Данилу Викторовича за помощь в электронно-микроскопических и магнитометрических исследованиях и советы по методической работе при подготовке образцов для исследования. Выражаю благодарность за помощь в работе Постновой Евгении Юрьевне, Рыбченко Оксане Геннадьевне, и техническое содействие Бубнову Ивану Васильевичу. Хотелось бы поблагодарить Божко Сергея Ивановича, Кабанова Юрия Петровича и Горнакова Владимира Степановича за неоценимую помощь в проведении исследований и обсуждении результатов, полученных с помощью магнитно-силовой сканирующей микроскопии, магнитометрии и метода магнитооптических индикаторных пленок. Автор признателен всему коллективу лаборатории структурных исследований за внимательное отношение, содействие и поддержку в работе.

Литературный обзор

Работа посвящена исследованию влияния механических напряжений на особенности атомной, магнитной структуры и свойств аморфных микропроводов в стеклянной изоляции. Аморфный микропровод в стеклянной изоляции представляет собой сверхтонкий провод с внутренней аморфной металлической жилой, покрытой стеклянной оболочкой (рисунок 1.1).

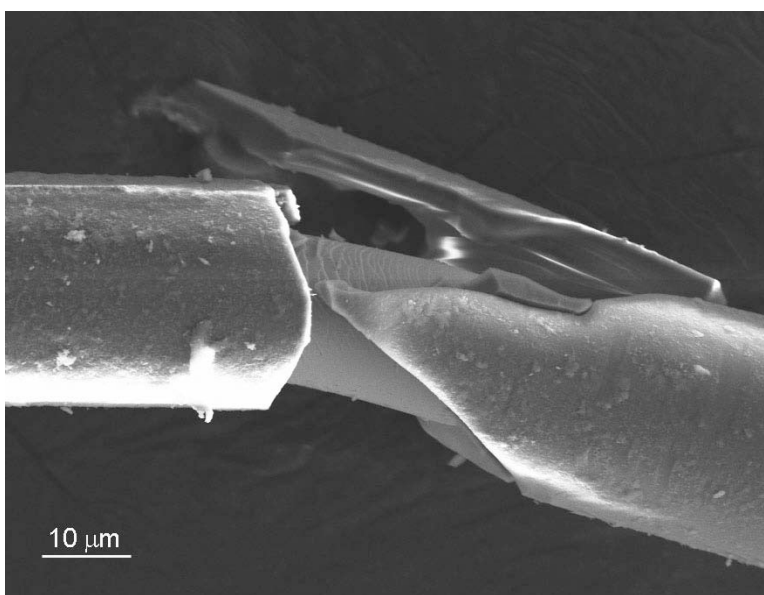


Рисунок 1.1. Электронная микрофотография микропровода в стеклянной оболочке.

Диаметр жилы колеблется в пределах 1-20 мкм, толщина стеклянной оболочки – 1-30 мкм. Общий диаметр микропровода в стеклянной изоляции обычно составляет 10-60 μm.

1.1. Получение литого аморфного микропровода в стеклянной изоляции

Литой аморфный микропровод в стеклянной оболочке (ЛАМСО) изготавливается методом «Улитовского-Тэйлора» [13]. Суть метода состоит в непрерывном заполнении жидким металлом стеклянного капилляра,

который вытягивается из вертикально расположенной стеклянной трубки (рисунок 1.2) [14].

Стеклянная трубка и заплавленная в нее навеска металла находятся в микropечи-индукторе. Под действием магнитного поля микropечи-индуктора, питаемого от высокочастотного генератора, навеска металла плавится и размягчает примыкающие к ней стенки стеклянной трубки. Магнитное поле также обеспечивает поддержание во взвешенном состоянии расплавленного металла в средней части микropечи-индуктора.[15]

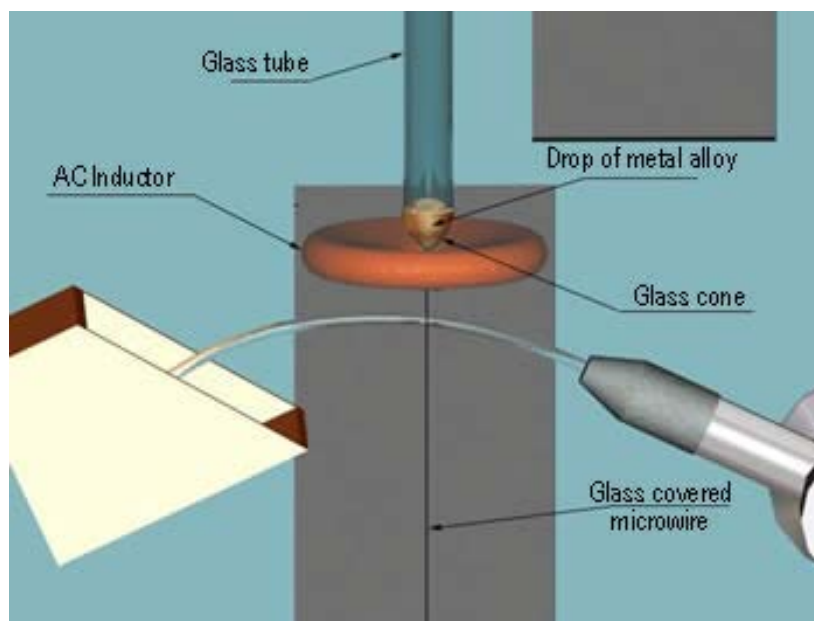


Рисунок 1.2. Принципиальная схема изготовления аморфного микропровода в стеклянной оболочке методом Улитовского-Тэйлора. [14]

Расплавленный металл и обволакивающая его вязкая стеклянная оболочка образуют микрованну, состоящую из первичного и вторичного конусов растягивания (рисунок 1.3).

Микропровод формируется из вторичного конуса растягивания в виде заполненного токопроводящей жилой стеклянного капилляра, который под действием растягивающих усилий деформируется в зоне растягивания (расстояние между основанием вторичного конуса растягивания и верхней границей кристаллизатора).

Пройдя через кристаллизатор – струю охлаждающего агента, МЛС поступает на бобину приемного механизма. В качестве охладителя используют струю воды либо масла. Формирование стеклянного капилляра осуществляется непрерывно из стягиваемого с поверхности микрованны стекла, при этом убыль стекла компенсируется подачей трубки подающим механизмом в зону микропечи-индуктора.[16]

Впервые тонкие металлические нити в стеклянной изоляции (из жидкой фазы металлов) были получены в 1924 г. Тейлором. Позднее, в 1940 г. метод усовершенствовал Ф.А. Маковский. Однако метод не получил широкого распространения из-за ограниченной длины микропровода и неконтролируемости его параметров.

В 1948 г. профессором А.В. Улитовским был предложен новый способ. Под его руководством впервые в мире в НИИ "ELIRI" S. A. г. Кишинева в шестидесятых годах были разработаны промышленная технология и оборудование для производства литых микропроводов в стеклянной изоляции из жидкой фазы металлов и резистивных сплавов. В конце

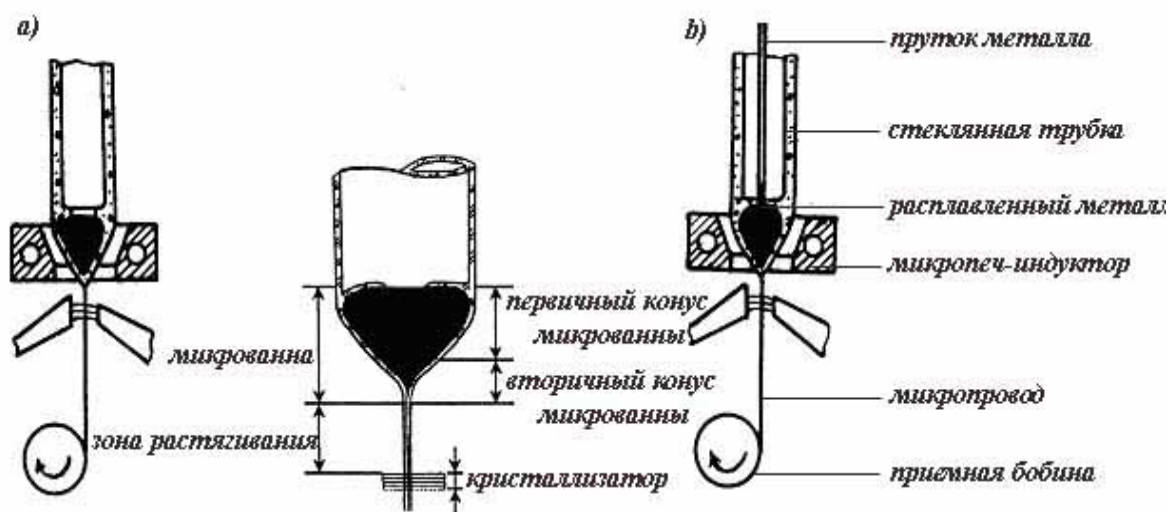


Рисунок 1.3. Получение микропровода в стеклянной изоляции из жидкой фазы металлов-сплавов по методу проф. А.Улитовского. а) капельный способ; б) непрерывный способ.

семидесятых начале восьмидесятых освоено производство литых магнитных микропроводов с естественным ферромагнитным резонансом, аморфной

структурой, магнитной бистабильностью, с жилой из полупроводников и полуметаллов, которые сегодня нашли широкое применение. [17]

Благодаря своей композиционной структуре аморфные микропровода имеют преимущества по сравнению с ленточными аморфными материалами. Сверхтонкий диаметр микропровода обеспечивает существенное снижение массы и габаритов изделий без значительного ухудшения свойств по сравнению с ленточными аморфными сплавами, а сплошная стеклянная изоляция расширяет их эксплуатационные возможности и повышает стабильность.

Метод позволяет изготавливать микропровода диаметром до 1 мкм из различных металлов, сплавов, а также полуметаллов и полупроводников. Кроме того, метод позволяет варьировать соотношение диаметра металлической жилы и толщины стеклянной оболочки. На сегодняшний день с помощью данного метода изготавливаются микропровода достаточно разнообразных составов и свойств. Однако до сих пор метод совершенствуется, осваиваются новые составы сплавов. В частности, ведутся исследования по получению наноструктурных [18][19][20] микропроводов и нанопроводов (т.е. проводов диаметром менее 1 мкм) [21][22]. Особый интерес для исследования представляют ферромагнитные микропровода, металлическая сердцевина которых изготавливается из сплавов на основе Fe, Co и Ni. Такие микропровода обладают хорошими магнитомягкими свойствами, имеют преимущества для применения в приборостроении благодаря своей форме и наличию изоляции, а также показывают такие уникальные магнитные свойства как магнитная бистабильность, естественный ферромагнитный резонанс в диапазоне частот 1-10 Гц и гигантское магнетосопротивление. [23]

1.2. Ферромагнетизм аморфных сплавов

Ферромагнетизм аморфных металлических сплавов обусловлен наличием в них Fe, Co, Ni, т.е. типичных ферромагнетиков – элементов с незаполненной d-оболочкой. В атомах этих элементов носителями локальных магнитных моментов являются 3d-электроны, которые в энергетическом спектре образуют узкую 3d-зону. Когда локальные магнитные моменты атомов удалены друг от друга на достаточно большое расстояние (как в случае например «разбавленных» сплавов), тогда между ними отсутствует взаимодействие, поэтому такой сплав будет парамагнитным. При достаточно больших концентрациях железа и никеля, превышающих 40-50 % (ат.), между 3d-электронами возникает обменное взаимодействие, которое приводит к упорядоченному расположению магнитных моментов атомов, т.е. ферромагнетизму.[24]

Для всех трех металлов Fe, Co, Ni температура Кюри в аморфном состоянии ниже, чем в кристаллическом [27].

Предполагается, что намагничивание аморфных сплавов происходит путем перемещения границ магнитных доменов и вращения вектора спонтанной намагниченности.

1.2.1. Магнитная анизотропия. Причины магнитной анизотропии аморфных сплавов могут быть разными. В электроосажденных аморфных сплавах основной причиной магнитной анизотропии является химическая негомогенность. В аморфных сплавах, полученных закалкой из расплава, магнитная анизотропия является следствием закалочных напряжений, возникающих при неравномерном охлаждении лент. Часто не малый вклад вносит магнитострикционная деформация, которая обуславливает локальную магнитную анизотропию. Полная физическая картина макроскопической анизотропии магнитных свойств пока не установлена, в связи с чем природа ферромагнетизма неупорядоченных систем остается актуальной темой для исследования. Эксперименты показывают, что основной вклад в магнитную

анизотропию аморфных ферромагнетиков вносит магнито-упругая анизотропия и анизотропия упорядоченных по ориентации пар (так называемое направленное упорядочение).[25]

Макроскопические эффекты магнитной анизотропии позволяет уменьшить или даже совсем исключить химическая гомогенизация или отжиг с выравниванием структуры и уменьшением напряжений.[27]

Анизотропия является структурно-чувствительным свойством. С ее помощью можно изучать структурно-чувствительные характеристики аморфных ферромагнетиков: коэрцитивная сила, температура Кюри. Для ферромагнетиков справедливы следующие соотношения:

$$H_c \sim \frac{k_z}{J_s}, \quad (1.1)$$

где k_z эффективная константа магнитной анизотропии, J_s – спонтанная намагниченность. Если известно k_z , то ширина доменной стенки определяется из соотношения Ландау:

$$\delta_{д.с.} = \pi(E_{обм}/k_z a)^{1/2}, \quad (1.2)$$

где $E_{обм}$ – обменная энергия; a – среднее расстояние между соседними магнитными атомами. Для аморфных ферромагнетиков характерна одноосная анизотропия, энергия которой определяется выражением

$$E_a = -k_a \cos \varphi, \quad (1.3)$$

а поле анизотропии – выражением

$$H_a = 2k_a/J_s, \quad (1.4)$$

где k_a – константа одноосной магнитной анизотропии; φ – угол между вектором намагничивания и осью легкого намагничивания.

Из многих причин, определяющих магнитную анизотропию, для аморфных структур рассматривают две наиболее важные: магнитоупругую анизотропию и так называемую индуцированную анизотропию (анизотропия магнитного отжига).

Магнитоупругая анизотропия возникает в аморфных ферромагнетиках, имеющих ненулевую магнитострикцию, если в процессе аморфизации в

структуре возникают внутренние напряжения или оказывают действие внешние напряжения σ . [24]

1.2.2. Доменная структура аморфных ферромагнетиков. Большинство аморфных ферромагнитных сплавов имеют очень низкую коэрцитивную силу, что связывают с гомогенностью структуры металлических стекол. Отсутствие границ зерен и каких-либо выделений, действующих как стопоры на границы доменов, приводит к тому, что H_c может уменьшаться до значений 0,08 А/м и менее.

Магнитострикционную энергию, взаимодействующую с напряжениями, можно записать в виде

$$\Phi_m = -3/2\lambda_s \sum_i \sigma_{ii} \gamma_i^2, \quad (1.5)$$

где σ_{ii} – внутренние напряжения, соответствующие i -той компоненте диагонального тензора напряжений, γ_i – направляющие косинусы между B_s и i -той координатой. [26] В случае положительной магнитострикции, растягивающие напряжения приводят к возникновению доменов с легкой осью, направленной параллельно оси растягивающих напряжений. Таким образом, на участках растягивающих напряжений образуются домены с ориентацией, параллельной плоскости ленты, а на участках сжатия – перпендикулярной. [24]

1.2.3. Температура Кюри (T_c) аморфных сплавов на основе переходных металлов располагается значительно ниже чистых кристаллических переходных металлов. Уменьшение T_c определяется во многом химическим составом и химическим беспорядком. Степень зависимости T_c от содержания металлоида изменяется при переходе от сплавов на основе Со к сплавам на основе Fe. Для первого наблюдается новое, почти линейное снижение T_c при увеличении содержания металлоида. Аморфные сплавы металл металлоид на основе железа имеют значительно более слабую зависимость T_c от содержания металлоида, и температуры Кюри для этих сплавов лежат значительно ниже, чем, например, для кристаллических сплавов Fe-Al и Fe-Si.

На температуру Кюри некоторых аморфных сплавов переходный металл-металлоид заметное влияние оказывает отжиг ниже температуры начала кристаллизации. Рост T_c при отжиге приписывают влиянию структурной релаксации, хотя фактическое влияние этих отжигов на химическое и структурное упорядочение еще не установлено.[27]

1.3. Свойства ферромагнитных аморфных микропроводов в стеклянной изоляции

Ферромагнитные микропровода изготавливаются из сплавов на основе Fe, Co, Ni. Для стеклянной изоляции используется, как правило, стекло «нонекс», «пирекс» и др.[28]

Микропровода с металлической жилой из сплавов на основе Fe, Co, Ni являются магнитомягкими материалами. Коэрцитивная сила H_c 10-300 А/м. Константа магнитострикции для микропроводов на основе Fe – положительная, порядка $10^{-5} - 10^{-6}$ [29]; для микропроводов на основе Co – отрицательная. [30] В аморфных микропроводах из сплавов на основе Ni, а также Co-Fe в соотношении Co/Fe $\approx 70/5$ [31] [32] – практически нулевая. В таблице 1.1 представлены литературные данные значений магнитострикции для некоторых составов микропроводов.

Таблица 1.1. Магнитострикция некоторых составов микропроводов: литературные данные [29, 32, 33, 34, 35, 36]

Состав микропровода, (ат.%)	Магнитострикция, λ_s ($\times 10^{-6}$)
Fe _{77.5} Si _{7.5} B ₁₅	25
Fe ₃₆ Co ₄₀ Si ₁₃ B ₁₁	15
(Fe _{0.06} Co _{0.94}) _{72.5} Si _{12.5} B ₁₅	-0,1
Fe ₇₄ B ₁₀ Si ₁₁ C ₅	32
Co ₇₄ B ₁₃ Si ₁₁ C ₂	-1
Co _{70.4} Fe _{4.6} Si ₁₅ B ₁₀	0
Co _{72.5} Si _{12.5} B ₁₅	-2
Co ₈₀ Si ₁₀ B ₁₀	-4
Ni ₇₅ Si ₁₅ B ₁₀	0

В зависимости от состава металлической жилы, соответствующей обработки данные микропровода могут обладать свойством магнитной бистабильности.

Магнитная бистабильность – специфическое магнитное состояние, при котором существует только два устойчивых состояния намагниченности. Для микропроводов – это два противоположных направления вдоль его оси. Особенностью магнитобистабильных микропроводов является их способность перемагничиваться одним большим скачком Баркгаузена. [37] Соответственно, характерная гистерезисная петля имеет практически прямоугольную форму. Предполагается что магнитная структура таких микропроводов состоит из внутренних протяженных цилиндрических доменов намагниченность которых направлена вдоль оси провода и тонкого кольцевого слоя доменов на поверхности а также небольших замыкающих доменов на концах. [35, 37]

Магнитная бистабильность наблюдается в микропроводах с положительной, нулевой и небольшой отрицательной магнитострикцией ($\lambda > -1 \times 10^{-6}$). [38] Существует минимальная (критическая) длина микропровода, меньше которой бистабильность не проявляется. Согласно [38] критическая длина может быть снижена посредством термообработки, что дает возможность практического совершенствования и миниатюризации устройств, основанных на данном эффекте.

В магнитомягких микропроводах из сплавов на основе Co-Fe-, Ni наблюдается эффект гигантского магнетосопротивления. Эффект гигантского магнитоимпеданса (ГМИ) заключается в сильной зависимости электрического импеданса ферромагнитного проводника в приложенном осевом магнитном поле H_z , когда высокочастотный электрический ток частоты f течёт по образцу. Хотя ГМИ эффект наблюдался в различных материалах с близкими к нулю магнитострикциями, микропровода проявляют лучшие характеристики эффекта ГМИ.

$$\Delta Z/Z = [Z(H) - Z(H_{max})]/Z(H_{max}), \quad (1.6)$$

где H_{max} – максимальное продольное магнитное поле.

Одним из свойств некоторых составов аморфных ферромагнитных микропроводов является резонансный характер зависимости магнитной проницаемости от частоты в СВЧ диапазоне (1-10 ГГц), так называемое явление естественного ферромагнитного резонанса (ЕФМР). Комплексная магнитная проницаемость таких микропроводов может достигать 1000 Гс/Э. Как правило, это микропровода с аморфной или микро-(нано-) кристаллической структурой и положительной магнитострикцией. Это дает возможность создания радиопоглощающих композитных материалов на их основе.[23]

Преимуществами микропроводов из ферромагнитных сплавов по сравнению с аморфными лентами является высокая магнитомягкость, гигантский магнитоимпеданс, магнитная бистабильность, гигантское магнитосопротивление, а также наличие естественного ферромагнитного резонанса в области сверхвысоких частот. Кроме того, как показывают современные исследования, применение различных видов термообработки позволяет еще более улучшить некоторые их свойства.

1.4. Термообработка аморфных сплавов и процессы, происходящие в процессе термообработки

Очевидно, что свойства аморфных сплавов и, в частности, аморфных микропроводов, определяются их структурой. Известно, что, не смотря на имеющееся изотропное атомное распределение, в аморфных сплавах наблюдается локальная анизотропия структуры и свойств. Анизотропия возникает из-за того, что в процессе затвердевания при быстром охлаждении жидкости движение атомов неоднородно. Поэтому характеристики атомного распределения в аморфном сплаве, его плотность, химический состав, внутренние напряжения имеют локальные различия в зависимости от способа и условий производства.[24]

Для улучшения термической стабильности и свойств аморфных сплавов применяют различные виды термообработки, такие как, изотермический отжиг, отжиг в магнитном поле, отжиг под механическим напряжением.

Структура аморфных сплавов после получения неравновесна. При нагреве в аморфной фазе происходят структурные изменения. Обычно сюда относят: значительное изменение свободных промежутков в структуре (свободного объема); изменение геометрического (топологического) ближнего порядка; химического ближнего порядка. Процессы изменения свободного объема и релаксации остаточных напряжений обычно называют структурной релаксацией.[39]

Изменение топологического ближнего порядка и химического ближнего порядка предшествуют процессу кристаллизации. Однако данные процессы часто протекают накладываясь друг на друга и их характерные параметры (температура, время) зависят от состава сплава. Рассмотрим данные процессы подробнее.

На первом этапе при нагреве с малой скоростью в области температур ниже T_g (рисунок 1.4) – температуры стеклования, структура аморфного сплава переходит в более стабильное состояние. Посредством небольших атомных смещений происходит изменение нестабильных атомных конфигураций. За счет этого уменьшается свободный объем, соответственно уменьшается и общий объем. В процессе структурной релаксации атомные смещения меньше межатомных, и происходят они в локальных областях.

При повышении температуры нагрева появляется возможность для перемещения атомов на большие расстояния (диффузия). С этого момента начинается кристаллизация (на рисунке температура T_x). При этом, как видно из рисунка, объем резко снижается. В большинстве аморфных сплавов кристаллизация начинается ниже температуры стеклования, но аморфное состояние еще стабильно т.к. заканчивается кристаллизация выше T_g (линия H_A).

При увеличении продолжительности релаксационного отжига аморфных сплавов в них начинается фазовое расслоение и кристаллизация. Протекание этих процессов зависит не только от химического состава, но и от скорости нагрева при отжиге. При достаточно быстром нагреве кристаллизация заканчивается еще до T_g .

Аморфные сплавы кристаллизуются с помощью процесса зарождения и роста. Движущей силой является различие свободных энергий между аморфной фазой и соответствующей кристаллической фазой (или несколькими фазами).[24]

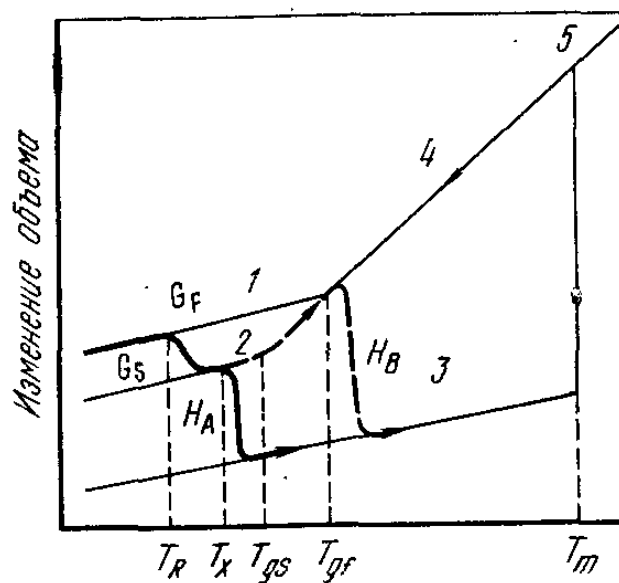


Рисунок 1.4. Изменение объема при нагреве аморфной фазы:

- 1-быстроохлажденная фаза;
- 2-медленноохлажденная фаза;
- 3-кристаллическая фаза;
- 4-переохлажденная жидкость;
- 5-жидкость. [39]

1.5. Напряжения в аморфном микропроводе

При изготовлении микропроводов при затвердевании создаются остаточные напряжения. Остаточные напряжения возникают в результате следующих процессов: закалки (закалочные (термоупругие) напряжения, наведенные в процессе изготовления за счет быстрого охлаждения, закалки); вытягивания и смотки на бобину; и при затвердевании за счет разницы

коэффициентов термического расширения металла и стекла [40][41]. Соответственно величина их и характер распределения внутри металлической сердцевины и стеклянной оболочки после получения зависят от параметров процесса вытяжки и закалки (соотношения диаметра металлической сердцевины и толщины стеклянной оболочки, скорости охлаждения и смотки на бобину); химического состава, коэффициентов термического расширения металла и стекла [42].

Считается, что внутри металлической сердцевины основной вклад составляют растягивающие напряжения, направленные вдоль оси провода. На поверхности металлической сердцевины, за счет контакта металла со стеклянной оболочкой существует переходный слой, где основную роль играют напряжения, наведенные за счет разницы коэффициентов термического расширения металла и стекла. Здесь результирующая остаточных напряжений направлена перпендикулярно оси провода.

В работах [43, 44, 45, 46] проведены теоретические исследования поля остаточных напряжений по сечению провода и сделана оценка их величин для нескольких примеров микропроводов с разным соотношением геометрических параметров (Таблица 1.2).

Таблица 1.2. Максимальные величины компонент внутренних напряжений.[43]

Wire No.	Dimensional characteristics [μm]	Stresses [MPa]												$r(\sigma_{rr}=\sigma_{zz})/R_m$ [%]
		Induced at the solidification of the metal					Induced at the cooling from T_g to RT		Total stresses					
		$\sigma_{rr}^{\max}$	$\sigma_{zz}^{\max}$	$\sigma_{zz}^{\text{surface}}$	$\sigma_{\theta\theta}^{\max}$	$\sigma_{\theta\theta}^{\text{surface}}$	$\sigma_{rr}=\sigma_{\theta\theta}$	σ_{zz}	$\sigma_{rr}^{\max}$	$\sigma_{zz}^{\max}$	$\sigma_{zz}^{\text{surface}}$	$\sigma_{\theta\theta}^{\max}$	$\sigma_{\theta\theta}^{\text{surface}}$	
1	$\Phi_{\text{metal}}=5.00$ $d_{\text{glass}}=10.00$ $\Phi_{\text{total}}=25.00$	354	793	-1680	486	-1752	309	903	663	1696	-777	796	-1442	83.3
2	$\Phi_{\text{metal}}=5.00$ $d_{\text{glass}}=15.00$ $\Phi_{\text{total}}=35.00$	345	783	-1658	487	-1727	316	937	662	1720	-721	803	-1410	83.7
3	$\Phi_{\text{metal}}=7.30$ $d_{\text{glass}}=7.50$ $\Phi_{\text{total}}=22.30$	266	693	-2164	440	-2195	287	807	553	1500	-1357	727	-1907	84.6
4	$\Phi_{\text{metal}}=15.30$ $d_{\text{glass}}=4.75$ $\Phi_{\text{total}}=24.80$	133	338	-2047	212	-2089	190	465	323	803	-1582	402	-1899	86.3
5	$\Phi_{\text{metal}}=20.00$ $d_{\text{glass}}=5.00$ $\Phi_{\text{total}}=30.00$	100	245	-1516	159	-1592	170	404	270	649	-1112	328	-1423	90.1
6	$\Phi_{\text{metal}}=4.00$ $d_{\text{glass}}=4.50$ $\Phi_{\text{total}}=13.00$	188	443	-728	310	-934	286	804	474	1246	-150	596	-648	83.4

Так в работах [43] [44] показано, что по сечению провода составляющие напряжений (в цилиндрических координатах – радиальная, тангенциальная и осевая (рисунок 1.5)) внутри металлической сердцевины положительны (рисунок 1.6), и их величины возрастают от центра провода к

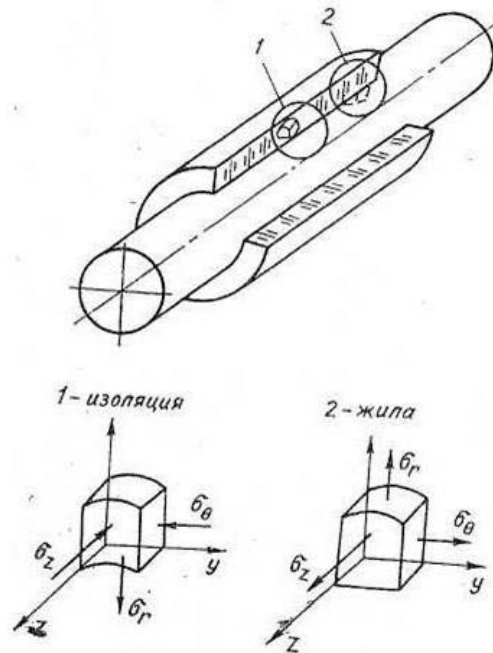


Рисунок 1.5. Обозначение направлений компонент остаточных напряжений в цилиндрической системе координат.[42]

поверхности по радиусу. Однако у поверхности провода есть переходная область для значений компонент остаточных напряжений, где наблюдается максимумы значений, а затем резкое снижение.

Кроме того в этой переходной области тангенциальная (касательная) и осевая компоненты могут менять знак.

Как было упомянуто выше, внутренние напряжения в аморфных металлических сплавах, в свою очередь, в совокупности с магнитострикционным эффектом приводят к возникновению сильной магнитоупругой анизотропии. Для магнитоупругой анизотропии величина плотности энергии E , как известно, может быть записана:

$$E = -\frac{3}{2}\lambda\sigma \sin^2\theta, \quad (1.7)$$

где θ – угол между напряжением и направлением намагничивания. Магнитострикция зависит, главным образом, от состава металлической сердцевины. Соответственно естественно ожидать, что магнитная анизотропия внутри металлической сердцевины микропроводов будет определяться характером распределения остаточных напряжений.

На основании расчетов уровня остаточных напряжений и минимизации магнитоупругой энергии выделяют три области внутри металлической сердцевины микропровода [43]:

- 1) $r \in [0, R_c)$, где сильная магнитострикция в совокупности с большим положительным значением осевой компоненты остаточных напряжений $\sigma_{zz}(r)$ по отношению к тангенциальной и радиальной приводят к одноосной магнитной анизотропии с осью легкого намагничивания вдоль оси провода;
- 2) $r \in (R_c, R_{oz})$, где, в зависимости от знака магнитострикции компоненты $\sigma_{rr}(r)$ (положительная) и $\sigma_{\theta\theta}(r)$ (отрицательная) приводят к появлению радиальной либо тангенциальной магнитной анизотропии, т.е. возникают оси трудного намагничивания радиальная или тангенциальная соответственно;
- 3) $r \in (R_{oz}, R_m]$, где две отрицательные компоненты $\sigma_{zz}(r)$ и $\sigma_{\theta\theta}(r)$ дают две оси трудного намагничивания вдоль оси провода и в направлении вращения; а также положительная компонента $\sigma_{rr}(r)$ в совокупности с магнитострикцией дает третью ось легкого намагничивания вдоль радиуса.

Магнитная анизотропия, а в случае аморфного материала – магнитоупругая анизотропия, формирует неоднородную магнитную структуру микропровода, которая определяет его магнитные свойства.

Очевидно, при изменении структуры при нагреве изменяются их свойства. В большей степени это относится к магнитным и механическим свойствам, поскольку большинство из них являются структурно-чувствительными. В частности в магнитомягких аморфных ферромагнетиках,

где остаточные напряжения формируют магнитную анизотропию, а также являются стопорами при движении границ доменов, соответственно подобранный режим термической обработки позволяет улучшить их магнитные свойства.

Так наблюдается снижение коэрцитивной силы H_c , остаточной намагниченности и др. Для улучшения свойств магнитомягких сплавов обычно применяют изотермический отжиг либо отжиг в магнитном поле. При обычном отжиге ниже температуры кристаллизации (характерной для каждого состава сплава) значительно уменьшается магнитная анизотропия и закрепление границ доменов. Однако не для всех аморфных сплавов этот способ является эффективным. Отжиг (или охлаждение) в магнитном поле дает возможность оказывать влияние на характер магнитной анизотропии в

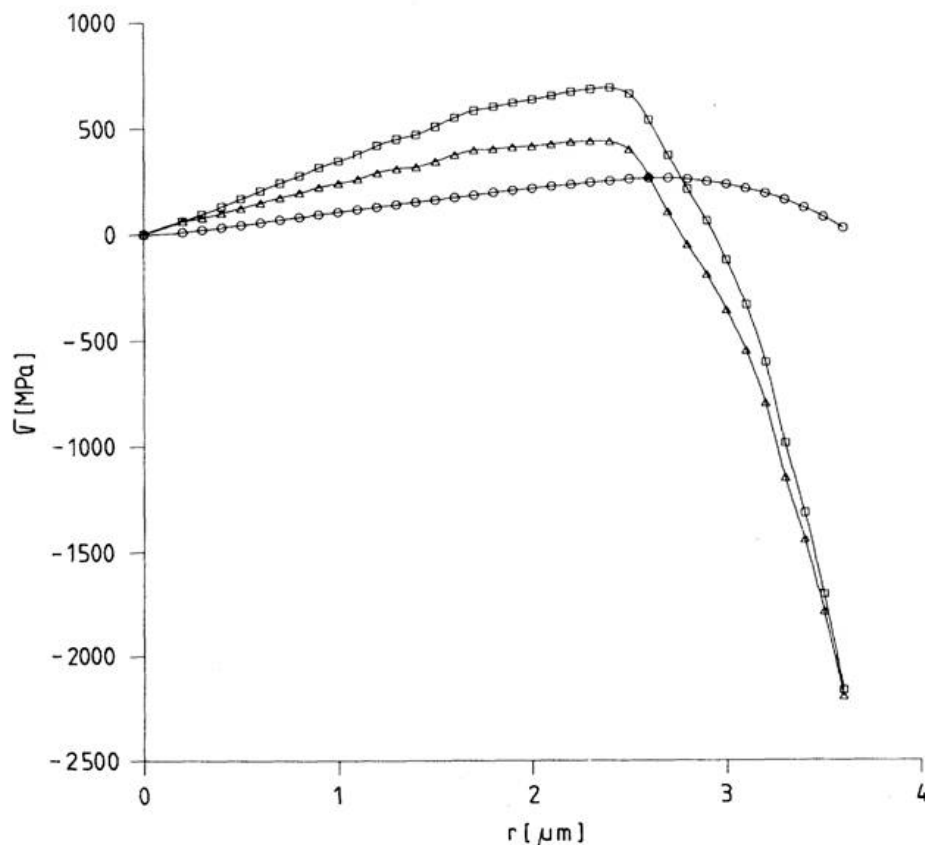


Рисунок 1.6. Распределение остаточных напряжений в металлической сердцевине микропровода после получения: $\sigma_{\pi}(o)$, $\sigma_{\theta\theta}(\Delta)$, $\sigma_{zz}(\square)$. [43]

направлении прикладываемого магнитного поля. Это является эффективным для образцов сплавов с одноосной магнитной анизотропией. Такой отжиг как в магнитомягких, так и в магнито жестких материалах приближает форму петли гистерезиса к прямоугольной. [39]

В последние десятилетие особый интерес для многих исследователей представляют нанокристаллические ферромагнитные сплавы, которые в ряде случаев показывают уникальные свойства, как например сплавы FINEMET [47] [48]. Одним из способов их получения также является термообработка аморфных сплавов, но приводящая к частичной их кристаллизации [49].

Для ферромагнитных микропроводов на сегодняшний день удается также с помощью термообработки влиять на их магнитные свойства. Например, для бистабильных микропроводов в некоторых случаях может быть уменьшена критическая длина, на которой сохраняется бистабильность, уменьшена коэрцитивная сила (поле старта) [50][51][52].

1.6. Магнитная структура ферромагнитного микропровода

Согласно существующим представлениям, основанным на экспериментальных исследованиях процессов перемагничивания микропровода [46], [53], [37], [54], ферромагнитный микропровод имеет композиционную магнитную структуру. Внутри микропровода имеются протяженные цилиндрические домены, так называемый «core», намагниченность которых направлена вдоль оси микропровода (рисунок 1.7a и 1.7б). На поверхности металлической сердцевины микропровода образуется тонкий цилиндрический слой, состоящий из более мелких, по сравнению с внутренними, доменов, направление магнитного момента которых зависит от магнитострикции [37]. Длина и диаметр внутренних доменов, а также толщина поверхностного слоя зависит от нескольких параметров: состава металлической сердцевины, геометрии образца или анизотропии формы (диаметра провода D , диаметра металлической

сердцевины и толщины стеклянной оболочки) и магнитоупругой анизотропии [55]. Как описано выше, последующие теоретические оценки [43], [56], [44] находят соответствие данным представлениям. Считается, что в случае микропровода, имеющего отрицательную магнитострикцию насыщения, поверхностная магнитная структура состоит из кольцевых доменов с циркулярной ориентацией намагниченности (рисунок 1.7а, 1.7б).[35]

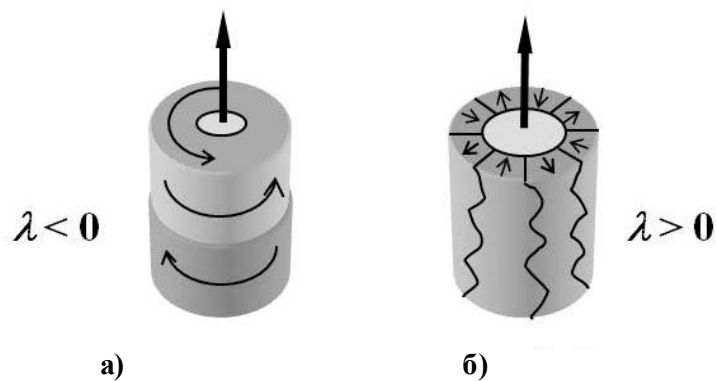


Рисунок 1.7. Модели магнитной структуры аморфного микропровода в стеклянной изоляции для случая: **а)** микропровода с положительной магнитострикцией **б)** микропровода с отрицательной магнитострикцией.

В случае микропровода с положительной магнитострикцией образуются поверхностные магнитные домены с радиальным направлением намагниченности (рисунок 1.7б). Экспериментально на сегодняшний день удалось наблюдать только поверхностную магнитную структуру и лишь на проводах диаметром 100-120 мкм без оболочки. Размеры внутренних цилиндрических доменов и доменов поверхностного магнитного слоя оцениваются лишь косвенно и только для бистабильных микропроводов. Согласно литературным данным [57] относительный радиус магнитной сердцевины по данным петли гистерезиса (рисунок 1.8) может быть оценен с помощью следующего соотношения:

$$\frac{R_c}{R_m} = \left(\frac{M_r}{M_s} \right)^{1/2}, \quad (1.8)$$

где R_c – радиус магнитной сердцевины (так называемый «core»), R_m – радиус металлической сердцевины (жилы), M_r – остаточная намагниченность, M_s –

намагниченность насыщения. Однако соответствие теоретических исследований характера магнитной анизотропии и экспериментальных наблюдений процессов перемангничивания имеется лишь относительно вопроса о существовании внутренних цилиндрических доменов, «core». Особенно это касается бистабильных микропроводов. Относительно же поверхностного слоя доменов, их формы и характера распределения в литературе на сегодняшний день существует неопределенность. Одни из авторов [58] считают, что такой слой существует только в микропроводах фирмы «UNITIKA» (метод их изготовления еще называют “in rotating water quenching”). Однако в работах [54, 59, 53] и др., на основании ранних экспериментальных работ [37, 35] для толстых микропроводов, а также наличия остаточной намагниченности, авторы придерживаются представления о том, что такая композиционная доменная структура характерна и для микропроводов, изготовленных методом Улитовского-Тейлора. Также, для толстых микропроводов, изготовленных без изоляции методом Улитовского-Тейлора в работе [60] удалось наблюдать поверхностные домены экспериментально. Характерные размеры доменов, как внутренних, так и внешних, также не определены. Существует несоответствие в моделях поверхностного магнитного слоя. На рисунках 1.8, 1.9, 1.10 приведены предлагаемые модели магнитной структуры из работ [37, 53, 50].

В работе [53] предполагается, что для микропровода с положительной магнитострикцией поверхностный слой состоит из кольцевых слоев доменов, каждое кольцо которого содержит мелкие чередующиеся противоположно намагниченные по радиусу домены. В работах же [37, 50] предполагается, что кольца представляют собой один кольцевой домен, где магнитные моменты распределяются по радиусу непрерывно. А поверхностный слой состоит из чередующихся противоположно намагниченных вдоль радиуса кольцевых доменов.

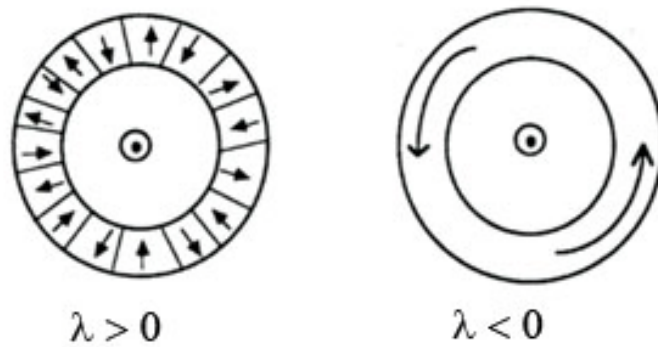


Рисунок 1.8. Схематическое изображение модели доменной структуры с торца микропровода, изготовленного методом Улитовского-Тейлора, для случая положительной и отрицательной константы магнитострикции (λ) [53].

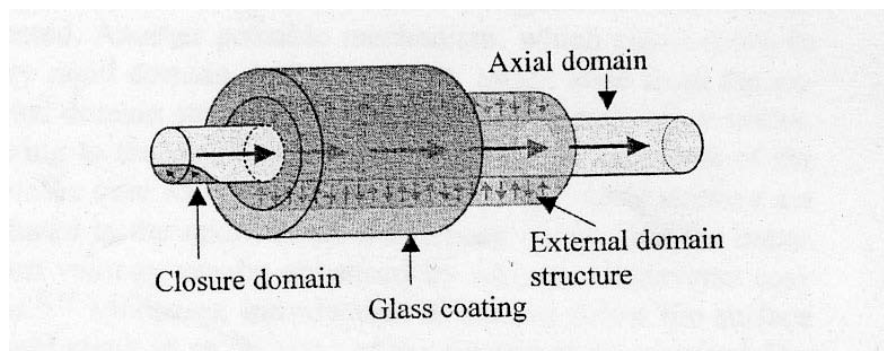


Рисунок 1.9. Схематическое изображение доменной структуры микропровода с положительной константой магнитострикции, изготовленного методом Улитовского-Тейлора [50].

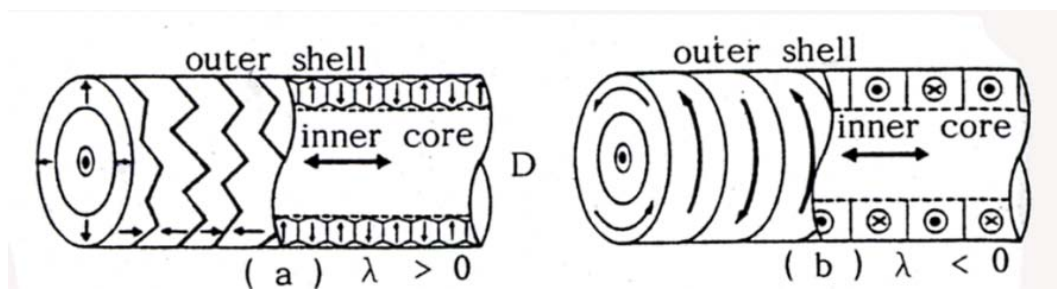


Рисунок 1.10. Схематическое изображение доменной структуры микропровода, изготовленного методом Улитовского-Тейлора, в случае положительной и отрицательной константы магнитострикции (λ) [35].

1.7. Постановка задачи исследования

Из проведенного анализа литературы следует, что задача исследования взаимосвязи структуры и свойств микропроводов является значимой для дальнейшего совершенствования данного вида материалов и их практического применения. Особый интерес представляет исследование зависимости магнитных свойств ферромагнитных микропроводов от их структуры. Основной вклад в формировании магнитной структуры вносят остаточные напряжения, которые создаются в процессе получения микропровода стеклянной оболочкой (из-за разницы коэффициентов термического расширения металла и стекла), а также при их закалке и вытягивании. В процессе изготовления микропроводов в стеклянной изоляции за счет особенности метода получения, в металлической сердцевине микропровода создается неоднородное поле остаточных напряжений, которое может достигать значений 1-2 ГПа, и имеет область обращения знака компонент напряжений вблизи граничащей со стеклом поверхности. Из-за магнитострикции такое поле остаточных напряжений приводит к магнитной анизотропии и формированию неоднородной доменной структуры, а также может оказывать влияние на термическую стабильность, процессы кристаллизации, в том числе температуру кристаллизации и характер фазовых превращений при нагреве [61]. Кроме того, значительное влияние напряжения оказывают и на магнитные характеристики микропроводов, в частности, это относится к структурно-чувствительным характеристикам, таким как температура Кюри, коэрцитивная сила, намагниченность и др. [62]

Исходя из проведенного анализа литературы была поставлена **цель** – исследовать структуру, особенности фазовых превращений, магнитную структуру и свойства аморфных ферромагнитных микропроводов в стеклянной изоляции трех составов – $\text{Fe}_{73.9}\text{B}_{13.2}\text{Si}_{10.9}\text{C}_2$, $\text{Co}_{73.6}\text{B}_{11.2}\text{Si}_{13}\text{C}_2$, $\text{Ni}_{73.1}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{11.4}\text{C}_2$; определить корреляцию между структурой и свойствами

данных материалов; а также установить роль напряжений в формировании структуры, свойств и их изменении в процессе термической обработки.

Для выполнения цели работы, были поставлены следующие задачи исследования:

1. Создание и отработка методик исследования структуры микропровода с помощью методов рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии, а также магнитной структуры и свойств методами магнито-опических индикаторных пленок (МОИП), магнито-силовой сканирующей микроскопии и вибрационной магнитометрии;

2. Исследование фазовых превращений и морфологических особенностей кристаллизации в металлической сердцевине аморфного микропровода при изотермических отжигах образцов микропровода трех составов $\text{Fe}_{73.9}\text{B}_{13.2}\text{Si}_{10.9}\text{C}_2$, $\text{Co}_{73.6}\text{B}_{11.2}\text{Si}_{13}\text{C}_2$, $\text{Ni}_{73.1}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{11.4}\text{C}_2$ методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии;

3. Исследование влияния напряжений, наведенных стеклянной оболочкой на фазовые превращения и морфологию структуры металлической сердцевины микропровода методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии;

4. Исследование магнитной структуры микропровода и причин ее формирования с помощью метода вибрационной магнитометрии, метода магнитоопических индикаторных пленок, магнито-силовой сканирующей микроскопии;

5. Исследование изменения магнитной структуры и свойств микропровода при пониженном уровне напряжений в результате изотермического отжига и удаления стеклянной оболочки.

Материалы, методы их обработки и исследования

В качестве объектов исследования выбраны аморфные микропровода в стеклянной изоляции трех составов $\text{Fe}_{73.9}\text{B}_{13.2}\text{Si}_{10.9}\text{C}_2$, $\text{Co}_{73.6}\text{B}_{11.2}\text{Si}_{13}\text{C}_{2.2}$, $\text{Ni}_{73.1}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{11.4}\text{C}_2$ диаметром 25 мкм. Основные характеристики данных образцов микропроводов приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 Основные характеристики исследуемых образцов микропроводов

Состав металлической сердцевины микропровода, ат. %	Общий диаметр провода, мкм	Диаметр металлической сердцевины, мкм	Магнитострикция, λ_s
$\text{Fe}_{73.9}\text{B}_{13.2}\text{Si}_{10.9}\text{C}_2$	25	19	$2-2,5 \times 10^{-5}$
$\text{Co}_{73.6}\text{B}_{11.2}\text{Si}_{13}\text{C}_{2.2}$	25	22	-1×10^{-6}
$\text{Ni}_{73.1}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{11.4}\text{C}_2$	25	23	~ 0

Выбранные составы металлической жилы отличаются значениями константы магнитострикции. Для аморфных микропроводов на основе Fe константа магнитострикции положительная, для микропроводов на основе Co – небольшая отрицательная, для микропроводов с металлической сердцевиной из сплавов на основе Ni – близка к 0.

Исследование атомной структуры и фазового состава проводились методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии. Магнитные свойства и структура исследованы с помощью вибрационного магнитометра, метода магнитооптических индикаторных пленок и магнито-силовой сканирующей микроскопии. Для данных методов были разработаны методики приготовления образцов.

2.1. Метод магнитооптических индикаторных пленок

Метод магнитооптических индикаторных пленок основан на магнитооптическом эффекте Фарадея [63]. Визуализация магнитной

структуры проводится в отраженном линейно поляризованном свете с помощью поляризационного микроскопа [64]. Главным элементом в методе служит висмут содержащая феррит-гранатовая магнитная пленка. Феррит-гранатовая пленка выращивается с помощью метода жидкофазной эпитаксии на подложках из монокристалла гадолиний-галлиевого граната.

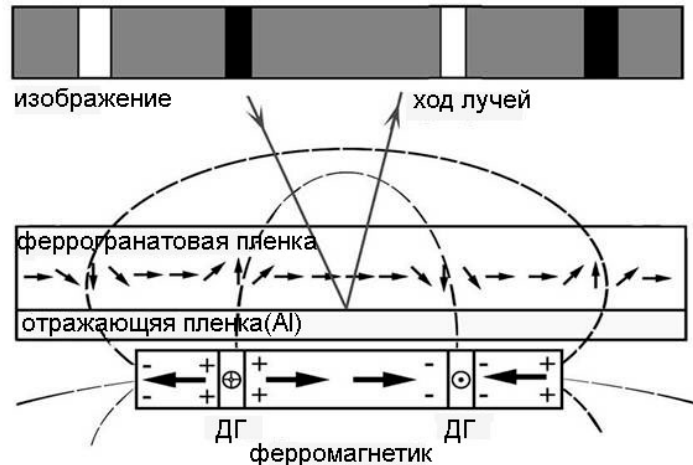


Рисунок 2.1 Принципиальная схема метода магнитооптических индикаторных пленок.

На поверхности пленки нанесен слой Al, служащий в качестве зеркала. Принципиальная схема метода представлена на рисунке 2.1. Намагниченность такой пленки, в отсутствие внешнего магнитного поля, лежит в плоскости пленки. При нахождении пленки во внешних полях рассеяния от ферромагнитного образца, нормальные компоненты локальных магнитных полей рассеяния вызывают локальные изменения направления векторов намагниченности пленки в зависимости от их величины и знака. Через пленку проходит пучок линейно-поляризованного света, перпендикулярно плоскости пленки. Направление поляризации света ориентировано параллельно плоскости пленки. Проходя через пленку и отражаясь от нижнего зеркального слоя под действием возникающих в пленке локальных нормальных компонент вектора намагниченности, происходит двойной Фарадеевский поворот направления поляризации светового пучка на угол

$$\alpha_F = k_V * l * M_{pr}, \quad (2.1)$$

где k_V – постоянная Верде, характерная для данной магнитной среды с намагниченностью I_r , l – толщина пленки, M_{pr} – компонента магнитного момента, параллельная направлению прохождения луча света. Далее световой пучок попадает на анализатор. Если поляризатор и анализатор микроскопа несколько раскрещены, то после прохождения отраженного пучка через анализатор, мы наблюдаем контраст, соответствующий распределению нормальных компонент магнитных полей рассеяния в образце. При этом черный и белый участки на МОИП-изображении будут соответствовать противоположным направлениям полей рассеяния. [65].

В наших экспериментах индикаторная пленка накладывалась на поверхность отрезка микропровода. Отрезок микропровода помещался на специально изготовленный держатель. С исследуемого образца микропровода с помощью химического травления предварительно снималась изоляция. Держатель состоял из подставки для двух магнитных катушек, установленных как показано на рисунке 2.2, и бруска, на поверхности которого закреплялся образец микропровода. Брусок (столик) с закрепленным в центре образцом помещался между катушками на подставки, так чтобы поверхность столика с микропроводом располагалась вдоль оси катушек симметрично. Т.е. отрезок микропровода должен располагаться в центре вдоль оси катушек индуктивности. Длина отрезка микропровода составляла 7-10 см. Диаметр катушек – 67 мм, расстояние между катушками – 46 мм. При подаче напряжения на катушки между ними устанавливалось постоянное магнитное поле, с помощью которого проводилось намагничивание микропровода вдоль оси. При этом область плато установившегося магнитного поля между катушками составляла ~ 2 см. В пределах области плато на поверхность микропровода накладывалась индикаторная пленка и проводилось исследование магнитной структуры.

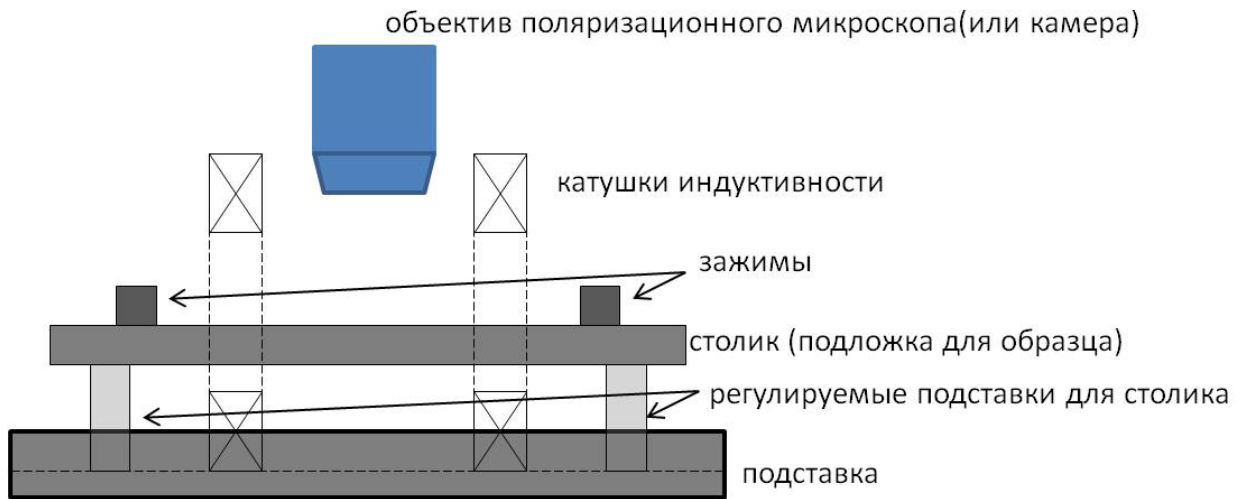


Рисунок 2.2. Держатель для МОИП исследования микропровода при намагничивании.

2.2. Метод вибрационной магнитометрии

Принцип действия вибрационного магнитометра основан на индукционном методе измерения магнитных моментов. Когда исследуемый образец помещается в однородное магнитное поле, в нем возникает бипольный момент, пропорциональный произведению магнитной восприимчивости образца на напряженность поля. Если заставить образец синусоидально перемещаться, можно с помощью соответственно расположенных неподвижных измерительных катушек получить электрический сигнал. Этот сигнал, имеющий частоту равную частоте вибрации, будет пропорционален магнитному моменту, амплитуде вибрации и частоте вибрации.[66]

Величину э.д.с. в измерительных катушках магнитометра при достаточно малой амплитуде колебаний образца можно представить как

$$E = M \cdot A \cdot f \cdot G, \quad (2.2)$$

где M , A , f - магнитный момент, амплитуда и частота колебаний образца соответственно; G - коэффициент пропорциональности, зависящий от геометрии измерительной схемы [67].

Принципиальная схема метода представлена на рисунке 2.3.

Обычно намагниченный образец S (рисунок 2.3), помещенный в воздушный зазор магнита колеблется с низкой частотой (около 80 Гц) вверх вниз с незначительной амплитудой примерно 0,1- 0,2 мм. Вибрирующий образец, имеющий поле рассеяния, обусловленное его намагниченностью, создает осциллирующий магнитный поток в измерительной катушке, расположенной рядом. Этот сигнал и служит мерой намагниченности. На рисунке 2.3 видно, что опорный сигнал переменного тока сравнивается с опорным сигналом, генерируемым эталонным магнитом M . [66] Одним из первых вибрационных магнетометров данной конфигурации был создан в пятидесятых годах С. Фонером [68]. На рисунке 2.4 представлена его упрощенная схема.

В данной работе исследования проводились с помощью вибрационного магнетометра модели P.A.R. (Princeton Applied Research) Model 155 Vibrating Sample Magnetometer. Данная модель создана на базе модели С. Фонера [69].

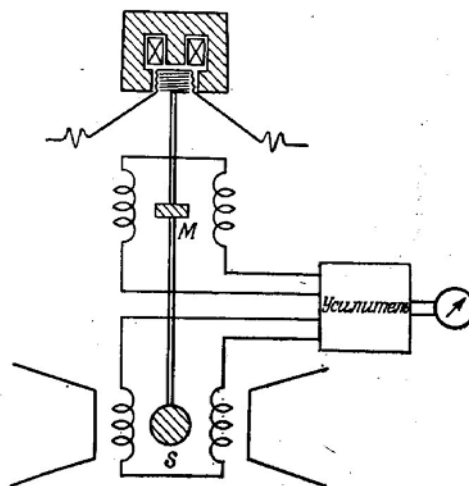


Рисунок 2.3. Принципиальная схема магнетометра с вибрирующим образцом. [66]

Исследуемый образец 5 (рисунок 2.4) помещается в держатель образца, который находится в центре зоны, расположенной между двумя полюсными наконечниками лабораторного магнита 8. Тонкий вертикальный стержень 3 держателя соединяет держатель с узлом преобразователя, расположенным

выше магнита, который в свою очередь создает опору для узла преобразователя посредством жестких регулируемых опорных стержней.

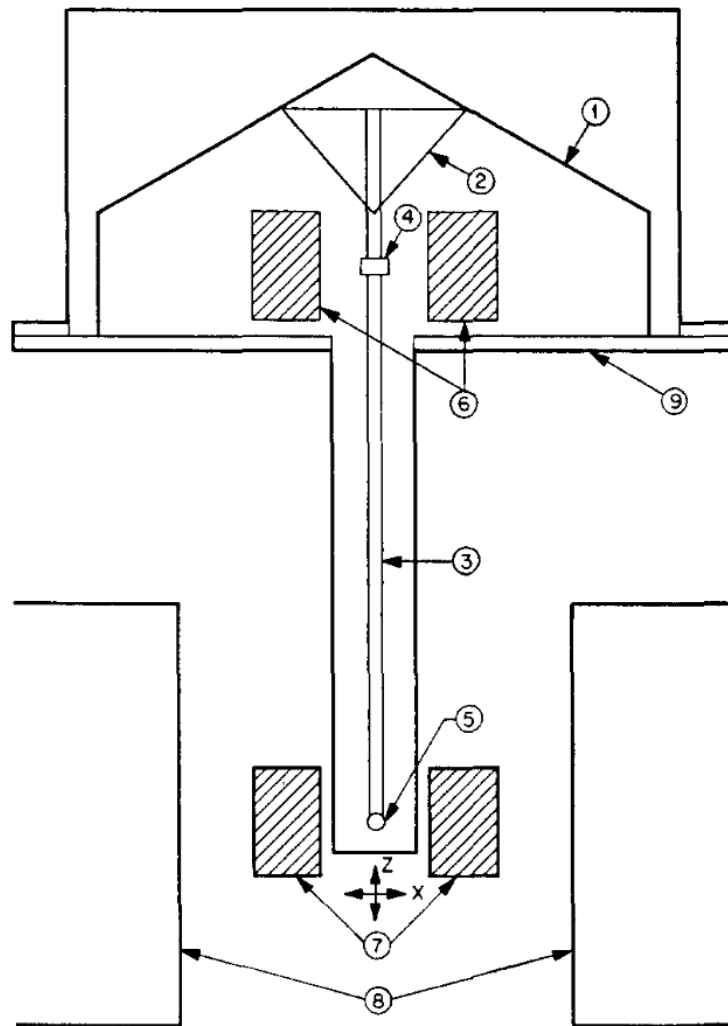


Рисунок 2.4. Упрощенная схема вибрационного магнетометра [68]: 1 – узел преобразователя, 2 – коническая чашеобразная опора, 3 – тонкий стержень, 4 – эталонный (калибровочный)(контрольный) образец, 5 – образец, 6 – калибровочные катушки (создающие опорный сигнал), 7 – измерительные катушки, 8 – полюсы магнита, 9 – металлический контейнер

Преобразователь преобразует синусоидальный возбуждающий сигнал переменного тока, поступающий с расположенной в панели схемы, генератора/усилителя в синусоидальную вертикальную вибрацию стержня держателя образца и таким образом образцу передается синусоидальная вибрация в однородном магнитном поле. Катушки 7, установленные на полюсах магнита, снимают электрический сигнал, возникающий в результате вибрации образца. Переменный сигнал, имеющий частоту вибрации, пропорционален величине момента, наводимого в образце. Однако он также

пропорционален частоте и амплитуде вибрации. Поэтому значения момента, получаемые путем простого измерения амплитуды сигнала, искажены вследствие влияния варьирования амплитуды и частоты вибрации. Для решения этой проблемы в вибромагнетометре PAR VSM Model 155, в отличие от выше описанных схем, применяется оригинальная методика коррекции, с помощью которой получаемые значения освобождаются от погрешностей указанного типа. Эта методика основана на использовании вибрационного конденсатора, генерирующего электрический сигнал, характеристики которого зависят от момента, амплитуды и частоты вибрации точно так же, как характеристики сигнала, снимаемого измерительными катушками. Т.е. полезный сигнал, снимаемый с измерительной катушки сравнивается с переменным напряжением, возникающим на обкладках подзаряжаемого постоянным током конденсатора, когда одна из его обкладок колеблется синхронно с образцом. Схема подобного узла преобразователя представлена на рисунке 2.5. Путем соответствующей обработки этих двух сигналов сдвиг значения момента вследствие влияния частоты и амплитуды компенсируется, и мы получаем значения, которые изменяются только в зависимости от величины момента, т.е. той характеристики, которая представляет интерес.

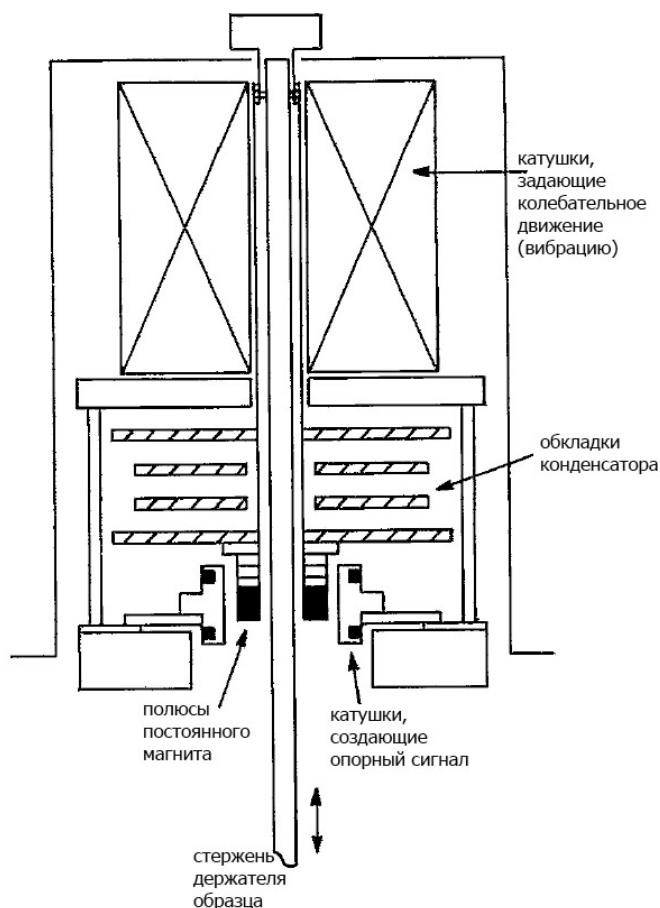


Рисунок 2.5. Схема узла преобразователя с коррекцией сигнала с помощью вибрационного конденсатора.

2.3. Метод магнитно-силовой сканирующей микроскопии

В методе магнитно-силовой микроскопии визуализация распределения намагниченности в магнитных структурах осуществляется с помощью зонда покрытого тонкой ферромагнитной пленкой. Магнитно-силовой контраст формируется в результате взаимодействия зонда с магнитным полем поверхности образца (рисунок 2.6).

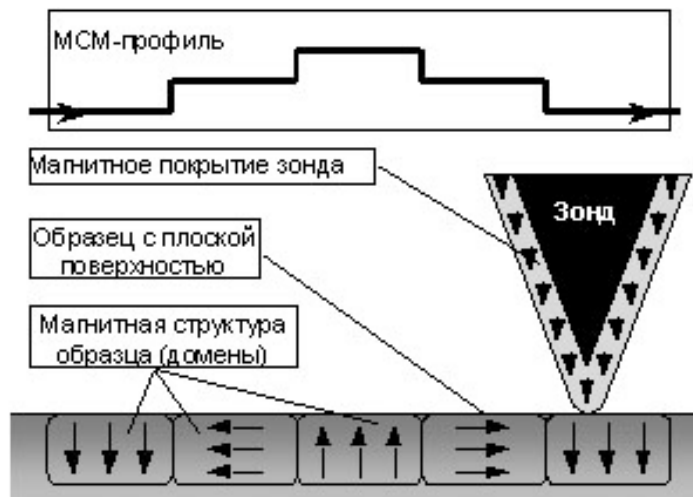


Рисунок 2.6. Принципиальная схема получения магнитно-силового контраста.

Здесь существует несколько методик [70]. Наиболее чувствительным, как известно, является колебательный режим. В этом режиме возбуждаются вынужденные колебания зонда на частоте близкой к резонансной. При приближении зонда к поверхности образца из-за наличия неоднородного магнитного поля вблизи поверхности образца возникает градиент силы взаимодействия зонда и образца, что приводит к изменению фазы и амплитуды вынужденных колебаний. Магнитно-силовые изображения снимались по двухпроходной методике. Использовались кантилеверы, NSG10 покрытые ферромагнитной пленкой Co. Магнитный кантилевер имел как нормальную, так и тангенциальную составляющие магнитного момента по отношению к поверхности образца, что позволяло получать информацию о градиентах полей рассеяния от образца как нормальных к плоскости поверхности компонентах, так и касательных. Для исследования магнитной структуры образцов методом магнитно-силовой микроскопии были изготовлены шлифы торца микропровода. Отрезок микропровода длиной 1 см заплавлялся в цилиндрический держатель, а затем готовился шлиф. Качество шлифов контролировалось с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss Supra 50 VP.

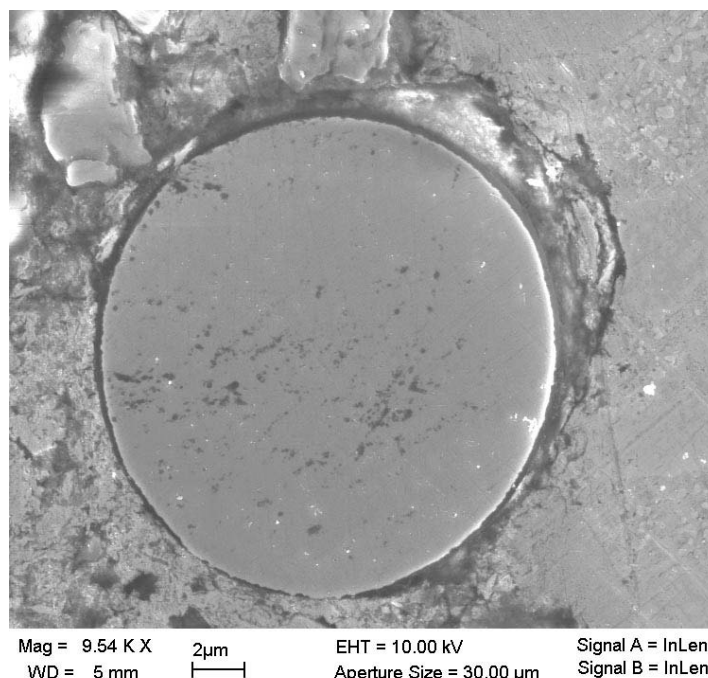


Рисунок 2.7 Электронно-микроскопическое изображение шлифа поперечного сечения микропровода на основе Fe.

На рисунке 2.7 приведено электронно-микроскопическое изображение одного из изготовленных шлифов микропровода на основе Fe.

2.4. Рентгеноструктурный анализ

Метод рентгеноструктурного анализа на протяжении нескольких десятилетий является основным методом исследования структуры как кристаллических, так и аморфных материалов. В случае аморфных материалов анализ спектров рассеяния рентгеновских лучей позволяет определять их атомную структуру. Экспериментально метод состоит в измерении интенсивности рассеяния в зависимости от длины дифракционного вектора K , т.е.

$$K = \left(\frac{4\pi}{\lambda} \right) \sin \theta = \left(\frac{4\pi}{hc} \sin \theta \right), \quad (2.3)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, h – постоянная Планка, c – скорость фотонов. Существует возможность использования двух режимов съемки спектра:

1. Метод сканирования по углу. Вектор K изменяется при изменении угла 2θ между первичным и рассеянным пучком с использованием монохроматического рентгеновского излучения.
2. Метод сканирования по λ . K изменяется при использовании полихроматического излучения рентгеновских лучей путем изменения энергии фотонов при постоянном угле 2θ . [71]

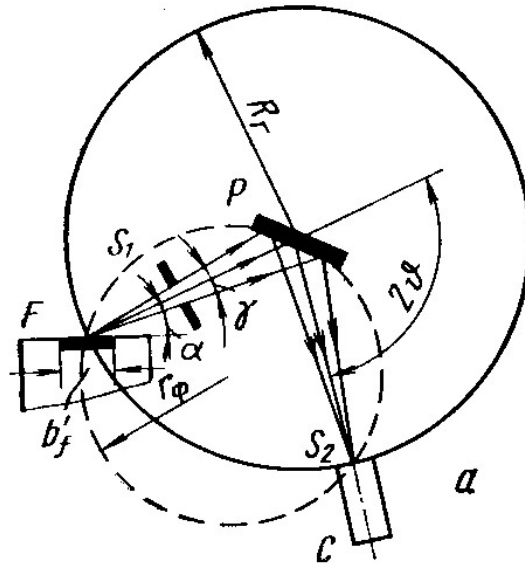


Рисунок 2.8. Схема фокусировки по Бреггу – Брентано: F- рентгеновская трубка; P – образец, C – детектор.

Рентгеновские исследования микропроводов были проведены на дифрактометре SIEMENS D-500. Съёмка спектра проводилась в режиме сканирования по углу 2θ с использованием $\text{FeK}_{\alpha 1}$ – излучения. Длина волны $\lambda_{\text{FeK}_{\alpha 1}} = 1.93597 \text{ \AA}$. Использовалась фокусирующая схема съёмки по Бреггу - Брентано, которая представлена на рисунке 2.8.

При этом способе фокусировки источник излучения F и приемная щель детектора C располагаются на окружности радиусом R, в центре которой находится плоский образец P. Радиус фокусирующей окружности $r_f = R/2\sin\theta$ меняется при изменении угла отражения θ . Плоскость образца касается фокусирующей окружности; при изменении положения образца на угол θ детектор поворачивается на 2θ что обеспечивает выполнение условия фокусировки. На гониометре устанавливают также сменные щели,

ограничивающие расходимость первичного и дифрагированного пучков в плоскости фокусировки и перпендикулярной ей плоскости. Для монохроматизации используемого излучения (выделения FeK_α) использовался асимметричный фокусирующий монохроматор Иогансона на первичном пучке.

Для идентификации выделяющихся при отжиге кристаллических фаз использовалась стандартная методика. Каждой кристаллической фазе, присутствующей в образце, соответствует характерный набор пиков на рентгенограмме, которые подчиняются уравнению Вульфа-Бреггов:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad (2.4)$$

где d_{hkl} – межплоскостное расстояние, θ – угол падения первичного рентгеновского пучка, $2\pi n$ есть разность фаз для лучей, отраженных от двух последовательных атомных плоскостей кристалла, λ – длина волны падающего рентгеновского излучения. [72] Относительная интенсивность этих линий зависит от структуры фазы и ее количества в образце. Определив набор значений d/n по рентгенограмме исследуемого образца, и сопоставив его с известными данными, можно установить фазовый состав материала. Для идентификации фаз использовался банк эталонов дифракционных спектров JCPDS (прежнее название ASTM). Шаг сканирования во всех экспериментах – $0,5^\circ$, время экспозиции – 32 с.

2.5 Электронная микроскопия

Методы электронной микроскопии позволяют проводить исследования твердых тел с высоким (вплоть до атомного) пространственным разрешением. Изображения объекта формируется в результате взаимодействия пучка ускоренных электронов с образцом. Для исследования структуры микропроводов были использованы методы просвечивающей и сканирующей (растровой) электронной микроскопии.

2.5.1. Просвечивающая электронная микроскопия

В методе просвечивающей электронной микроскопии изображение микроструктуры материалов формируется с помощью прошедшего через образец пучка электронов. Для этого исследуемые объекты должны иметь сравнительно небольшую толщину (менее ~~1000~~ ¹⁰⁰ нм). Применяются так называемые быстрые электроны, для получения которых в электронной пушке используют ускоряющие напряжения порядка 100 кВ и более. При изучении материалов с помощью просвечивающей микроскопии используется, как правило, три основных режима: получение микроскопического изображения в режиме светлого поля и темного поля, получение дифракционной картины. На рисунке 2.9 представлена схема формирования изображения в режимах микроскопического изображения и электронной дифракции. В случае аморфного вещества контраст изображения формируется в результате диффузного рассеяния электронов. Чем толще слой вещества, чем больше рассеивающая способность его атомов или его плотность, тем в большем диапазоне углов происходит рассеяние электронов. Если на пути электронов установлена диафрагма, то, через нее пройдет различное число электронов от различных по толщине или плотности участков. Эти электроны и составляют микроскопическое изображение. В случае кристаллической структуры, кроме диффузного рассеяния на контраст изображения влияет еще дифракционное рассеяние. Углы дифракции в общем случае превышают апертурный угол объектива, поэтому кристаллические участки в светлопольном изображении при прочих равных условиях отображаются более темными, чем аморфные. [72]

Получение светлопольного и темнопольного изображений осуществляется с помощью диафрагмы выделением прямого либо дифрагированного пучка соответственно.

Для перехода в режим наблюдения дифракции электронов используется проекционная линза.

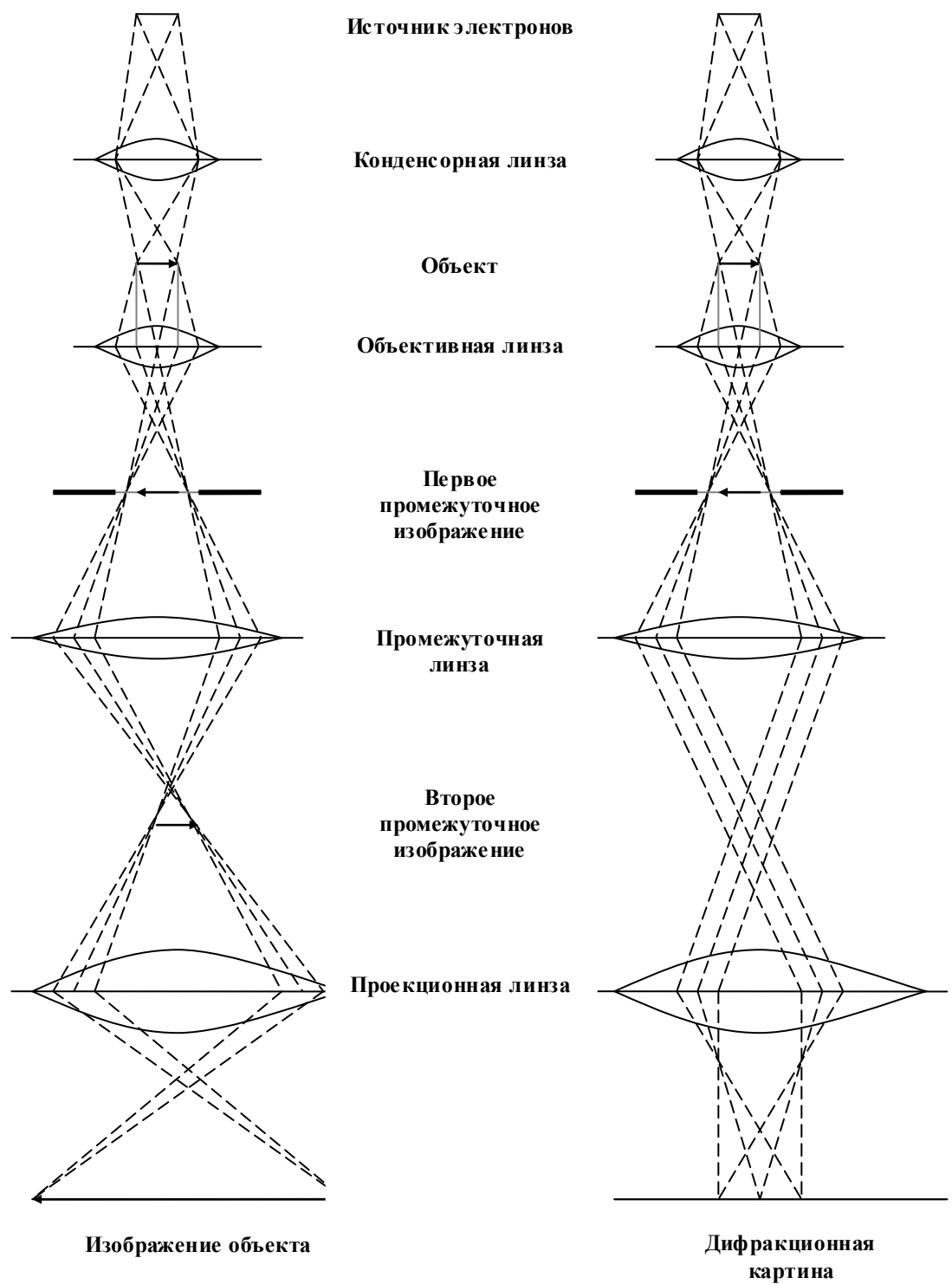


Рисунок 2.9. Схема формирования микроскопического изображения и электронной дифракции в просвечивающем электронном микроскопе.

Дифракция электронов, также как и дифракция рентгеновских лучей, описывается уравнением Вульфа-Бреггов. Однако, учитывая малость длины волны, и, следовательно, малость углов θ , это уравнение можно записать в виде:

$$r = \frac{\lambda L}{d_{hkl}}, \quad (2.5)$$

где r – расстояние от рефлекса до следа первичного пучка, L – расстояние от образца до экрана, мм. Величина $C = \lambda L$ мм·Å называется *постоянной прибора*. Калибровка микроскопа сводится к определению C . [73] Таким образом, расчет электронограмм заключается в определении межплоскостного расстояния d_{hkl} исследуемых фаз по формуле:

$$d_{hkl} = \frac{C}{r} \quad (2.6)$$

Исследования микроструктуры микропроводов проводилось на просвечивающем электронном микроскопе JEM-100CX II с ускоряющим напряжении 100 кВ. (длина волны $\lambda = 0.037$ Å) Постоянная прибора определялась при помощи образца-эталоны (золото), при этом фиксировалось значение тока объективной линзы. Съемка микродифракции образцов проводилась при постоянном токе объективной линзы $I = 3,1$ мА.

2.5.2. Приготовление образцов для ПЭМ

Для исследования структуры микропроводов методом просвечивающей электронной микроскопии была разработана методика приготовления образцов. Исследуемый микропровод с предварительно снятой стеклянной оболочкой нарезался на отрезки длиной порядка 3 мм. Полученные отрезки укладывались между двумя медными сеточками, склеенными по краю. Далее образец утонялся механически с помощью установки DIMPLE Grinder поочередно с двух сторон, до получения разорванного края микропровода. Последующее утонение и очистка проводилась ионной полировкой с помощью установки GATAN при малых углах наклона пушек в течение 3-4 часов.

2.5.3. Сканирующая электронная микроскопия

В сканирующей (растровой) электронной микроскопии поверхность исследуемых объектов облучается тонко сфокусированным пучком электронов – зондом. В результате взаимодействия электронов с образцом (веществом) генерируются различные сигналы. Основными из них являются поток электронов: отраженных, вторичных, Оже-электронов, поглощенных, прошедших через образец, а также излучений: катодолуминесцентного и рентгеновского [74]. Для получения изображения поверхности образца используются вторичные, отраженные и поглощённые электроны. Остальные излучения применяются в РЭМ как дополнительные источники информации. В качестве детектора вторичных электронов используется детектор Эверхарта-Торнли. Схема детектора представлена на рисунке 2.10. [75]

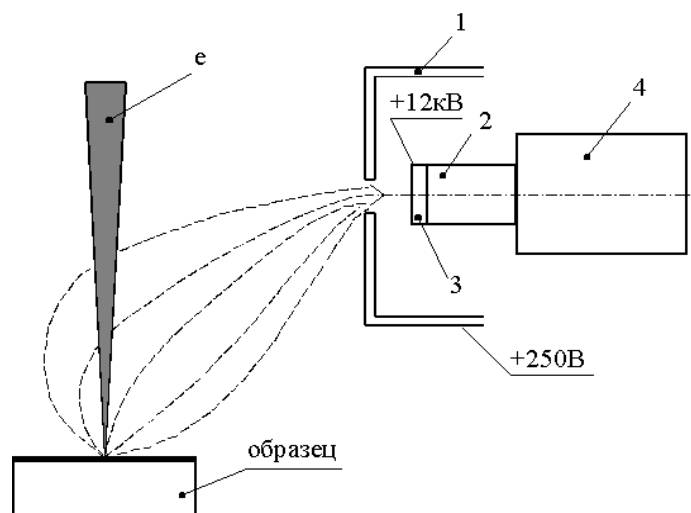


Рисунок 2.10. Схема детектора эмитированных электронов Эверхарта-Торнли 1 – коллектор, 2 – световод, 3 – сцинтиллятор, 4 – фотоумножитель.

Коллектор 1 имеет положительный потенциал, приблизительно +250 В, благодаря чему траектории вторичных электронов искривляются и они попадают в коллектор. На первичные и отраженные электроны, имеющие высокие значения энергии, этот потенциал существенного влияния не оказывает.

Внутри коллектора электроны ускоряются. Вследствие ускорения вторичные электроны получают достаточную энергию, чтобы вызвать

световое излучение материала сцинтиллятора, которое по световоду 2 попадает на фотоумножитель 4, где преобразуется в электрический сигнал. Мощность этого сигнала и, следовательно, яркость соответствующей точки на экране при использовании вторичных электронов определяется топографическим контрастом. Характерная особенность топографического контраста в РЭМ – повышенная яркость изображения острых вершин и выступов рельефа поверхности образца, вызывается увеличением выхода электронов с этих участков. Большая разрешающая способность РЭМ при работе в режиме регистрации вторичных электронов служит причиной того, что именно он используется при изучении топографии поверхности (поверхность излома, протравленного шлифа и др.). [76][77]

В данной работе исследование микропроводов проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss Supra 50VP. Это современный сканирующий микроскоп высокого разрешения (1,3 нм при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 2 мм). Ускоряющее напряжение от 100 В до 30 кВ, максимальное увеличение от 20 до 900000. Микроскоп оснащен несколькими детекторами вторичных электронов: стандартным детектором вторичных электронов Эверхарта-Торнли, детектором вторичных электронов низкого вакуума (VPSE) для исследования непроводящих образцов которые расположены в камере сбоку от исследуемых объектов и детектором вторичных электронов (In-lens), встроенным непосредственно в пушку микроскопа над объективной линзой. In-lens детектор регистрирует вторичные электроны, которые при выходе из образца не отклоняются от траектории падающего пучка, при этом размер области, из которой испускаются вторичные электроны имеет размер порядка 1 нм, что позволяет получать изображение с высоким разрешением. Данная методика использовалась для контроля снятия изоляции микропроводов, контроля качества изготовленных шлифов торца микропроводов для МСМ исследования, а также состава микропровода.

Эволюция структуры аморфных микропроводов в стеклянной изоляции на основе Fe, Co и Ni при нагреве

3.1. Особенности структурных исследований микропроводов

Исследование атомной структуры и фазового состава исходных и отожженных образцов микропровода проводились с помощью методов рентгенографии и электронной микроскопии. Особенностью микропровода является его цилиндрическая форма, малые размеры и наличие стеклянной изоляции. При съемке рентгеновских спектров важно оценить, с какой части микропроводов мы получаем информацию о структуре и фазовом составе. Как уже описывалось выше, учитывая малые размеры микропровода и их форму, для получения достаточной интенсивности спектров рассеяния, подготавливались пучки микропроводов. Для съемки использовалось излучение Fe K_α и Co K_α . Для оценки возможного влияния стеклянной оболочки на рентгеновские спектры оценивалась глубина проникновения рентгеновского излучения в стекло и металл – основу микропровода. Оценки

проводились по формуле:

$$h = t \sin \vartheta, \quad (3.1)$$

где h – глубина проникновения, t – путь лучей сквозь образец, $t = 1/\mu$, μ – массовый коэффициент поглощения. Значения массового коэффициента поглощения для элементов данных составов сплавов приведены в таблице 3.1.[78]

Было получено, что глубина проникновения h излучения Fe K_α и Co K_α для сплавов данных составов составляет 5-9 мкм (Таблица 3.2). Поскольку поглощение

Таблица 3.1. Массовый коэффициент поглощения μ/ρ для составляющих элементов сплавов для излучений Fe K_α и Co K_α .		
Массовый коэффициент поглощения μ/ρ	Fe K_α	Co K_α
Fe	66,4	52,8
Si	117	93,3
B	4,55	3,63
C	8,9	7,07
Co	76,8	45,8
Ni	88,6	70,5

рентгеновского излучения в стекле меньше, чем в Fe, Co и Ni, составляющих основу микропроводов, и толщина стеклянной оболочки микропроводов составляла только 3 мкм, то стеклянная изоляция не

оказывала значительного влияния на рентгеновские спектры, и приводила

Таблица 3.2. Рассчитанные значения глубины проникновения h излучения Fe K_{α} и Co K_{α} в сплавах микропроводов данного состава, мкм.

Состав сплава	$h_{Fe\ K\alpha}$ (мкм)	$h_{Co\ K\alpha}$
$Fe_{73.9}B_{13.2}Si_{10.9}C_2$	6,8	5,8
$Co_{73.6}B_{11.2}Si_{13}C_2$	5,9	8,8
$Ni_{73.1}B_{13.5}Si_{11.4}C_2$	5,5	6,7

лишь к незначительной потере в интенсивности.

Для электронно-микроскопических исследований с образцов микропровода предварительно снималась стеклянная изоляция. Далее образцы микропровода утонялись по

разработанной методике их препарирования, как описано в главе 2.

3.2. Определение доли кристаллической фазы в аморфно-кристаллических сплавах

Еще одна трудность при анализе кристаллизации в микропроводе состоит в определении доли кристаллической фазы в аморфно-кристаллических образцах.

Существует несколько методов оценки доли фаз в многофазных системах. В случае кристаллических сплавов можно использовать различные компьютерные программы (например, PCW23 [79]), основанные на сравнении экспериментальной и рассчитанных дифракционных картин. Для вычисления интенсивности дифрагированных рентгеновских лучей используется известная формула [80]

$$I = I_0 A(\mu, \theta) L(\theta) P(\theta) F^2(hkl) \exp(-2M) pV \quad (3.2),$$

где I_0 – интенсивность падающего пучка, $A(\mu, \theta)$ – фактор поглощения, $L(\theta)$ $P(\theta)$ – комбинированный угловой фактор, $\exp(-2M)$ – температурный фактор, p – фактор повторяемости плоскостей, V – облучаемый объем образца и,

наконец, $F^2(hkl)$ - структурный фактор, зависящий от положения атомов в кристаллической решетке. При использовании этого метода, естественно, необходимо знать положения атомов в той или иной структуре. В кристаллической структуре положения атомов в решетке обычно известны, что позволяет корректно рассчитывать рентгеновскую интенсивность, и подобные программы используются довольно широко.

К сожалению, подобные методы неприемлемы для исследования аморфных материалов. Как известно, интенсивность рассеяния аморфной фазой определяется формулой [81]

$$I(S) = NF^2(S) \left[1 + \int_0^{\infty} 4\pi R^2 (\rho(R) - \rho_0) \frac{\sin SR}{SR} dR \right] \quad (3.3),$$

где N – общее число атомов в единице объема, $F(S)$ – амплитуда рассеяния, $\rho(R)$ – число атомов в единице объема, находящихся на расстоянии R от выбранного атома (функция радиального распределения атомов), ρ_0 – среднее число атомов в единице объема, S – волновой вектор. На ранних этапах исследований структуры аморфных сплавов для определения $(\rho(R) - \rho_0)$ было предложено несколько моделей их структуры. Первой моделью была модель хаотической плотной упаковки жестких сфер [82]. Позже эта модель была усовершенствована путем введения межатомных потенциалов (модель мягких сфер), что позволило строить парные функции распределения атомов [83,84] с более реалистическими значениями положения и интенсивности основной части и плеча второго максимума функции распределения. Однако, определяемая в рамках этих моделей плотность аморфной структуры оставалась весьма далека от реальных значений. Помимо моделей хаотической упаковки сфер и микрокристаллической модели, предполагавшей, что структуры состоит из экстремально мелких кристаллов, обсуждался целый ряд промежуточных или комбинированных вариантов. Однако исследования показали, что, с одной стороны, ни одна из предложенных моделей не позволяет полностью адекватно описать эволюцию аморфной структуры при различных воздействиях. С другой

стороны, использование большого количества подгоночных параметров в моделях приводят к парадоксальной ситуации, когда одну и ту же рентгенограмму можно описать на базе противоположных моделей (микрокристаллической и хаотической плотной упаковки). Поэтому существуют серьезные трудности моделирования кривой рассеяния аморфной структурой. Кроме того, необходимо отметить, что в случае аморфно-кристаллических образцов происходит неизбежное сравнение рассеяния от аморфной фазы с дифракцией от фазы кристаллической. По этим причинам прямое использование соотношения интенсивности от кристаллических и рентгеновских пиков для определения доли кристаллической фазы представляется затруднительным.

Часто долю кристаллической (и аморфной) фазы в аморфно-кристаллических образцах определяют по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) или измерения электросопротивления [85]. При определении доли кристаллической фазы методом калориметрии предполагается, что площадь экзотермического пика на термограмме пропорциональна доле кристаллической фазы, сформировавшейся в аморфной матрице на стадии кристаллизации, соответствующей данному пику. Объемная доля кристаллической фазы (V_{cr}), образовавшейся в процессе фазового превращения при нагреве, может быть вычислена по уменьшению энтальпии первичной кристаллизации, измеренной по площади первого пика при последующем нагревании. Аналогичный подход используется и при вычислении доли кристаллизующейся фазы при измерениях электросопротивления. Определение доли кристаллической фазы при ДСК измерениях основывается на следующих предположениях: (а) объемная доля кристаллической части материала пропорциональна теплоте, выделяющейся при фазовом превращении, и (б) теплоты образования разных фаз одинаковы. Первое условие справедливо только в том случае, если в сплаве при этом не протекает больше никаких процессов. В ряде случаев такой подход оправдан, поскольку теплоты образования разных фаз, действительно, бывают

близкими, однако первичная кристаллизация может сопровождаться эволюцией структуры аморфной фазы, изменением ее состава, образованием новых аморфных фаз и т.д. и тогда такие методы определения доли фаз оказываются неприемлемыми. Еще одним слабым местом указанного подхода является возможное увеличение доли кристаллической фазы в процессе охлаждения образца.

В работе [86] было показано, что объемная доля кристаллической фазы, определенная разными методами, может заметно различаться.

Для определения доли кристаллической фазы в частично-кристаллических образцах по данным рентгеноструктурного анализа S. Huang [87] предложил использовать сравнение интегральных интенсивностей пиков от аморфной и кристаллической фаз. В этом случае объемная доля кристаллической фазы, V_{cr} , может быть определена из простого соотношения:

$$V_{cr} = I_{cr} / (I_{cr} + \alpha I_a) \quad (3.4),$$

где I_{cr} и I_a - интегральные интенсивности отражений от кристаллической и аморфной фазы, соответственно, а α - некая константа (параметр Хуанга), которая может быть разной в разных системах. Так величина $\alpha = 1.05$ для сплава Finemet [88] и $\alpha = 0.37$ для сплава $Al_{88}Ni_4Sm_8$ [86].

Для использования предложенного Хуангом метода встает задача определения параметра α , характерного для исследуемых нами образцов. Самым простым способом решить эту проблему может быть экспериментальное исследование образцов с заранее известной долей аморфной и кристаллической фазы. В этом случае можно сравнить рентгенограммы таких образцов и использовать полученные результаты для анализа структуры с неизвестным соотношением кристаллической и аморфной фаз. Этот способ был использован в данной работе. Для этого, после отжига, обеспечивающего полную кристаллизацию микропровода, кристаллические микропровода использовались для приготовления серии комбинированных образцов для рентгеноструктурного анализа с заданной долей кристаллической и аморфной фазы. Образцы, состояли из пучка

отрезков аморфного и закристаллизованного микропровода. Со всех образцов (и аморфных, и кристаллических) была предварительно снята изоляция. Каждый образец в серии состоял из N_1 штук кристаллических отрезков и N_2 штук аморфных отрезков (исходного микропровода) одного и того же размера. Так, например, из 2-х кристаллических и 18-ти аморфных отрезков составлялся образец, содержащий 10% кристаллической фазы ($V_{cr}=10\%$), из 4-х кристаллических и 16 аморфных – образец, содержащий 20%

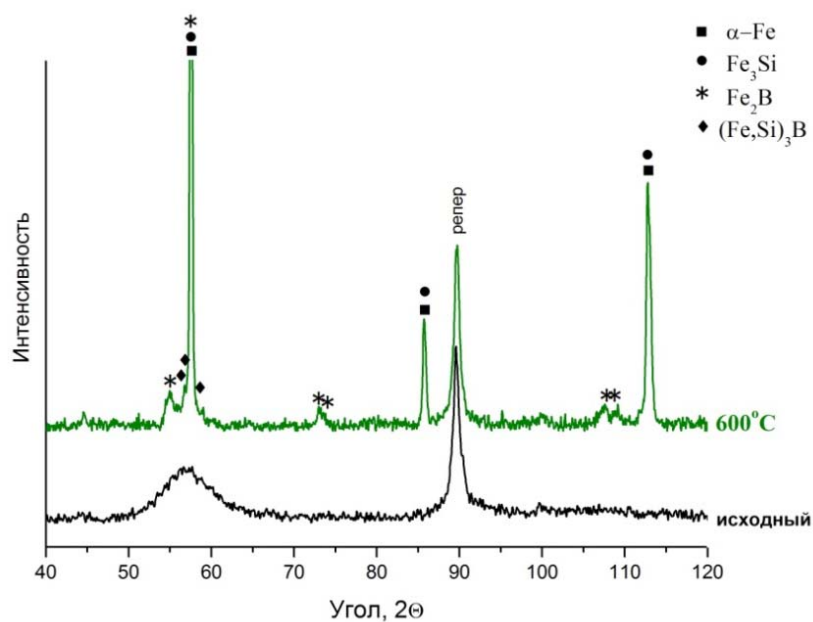


Рисунок 3.1. Рентгенограммы исходного (черная кривая) и отожженного при 600°C (зеленая) микропровода.

кристаллической фазы ($V_{cr}=20\%$) и т.д. В качестве кристаллических отрезков микропровода использовались образцы, отожженные при 600°C. На рисунке 3.1 представлены рентгенограммы образцов микропровода исходного аморфного и отожженного при 600°C. На полученной рентгенограммы микропровода, отожженного при 600°C, видно, что структура микропровода полностью кристаллическая, – на рентгенограмме присутствуют только отражения от кристаллической фазы в виде дифракционных пиков.

Для определения величины α была снята серия рентгенограмм образцов из набора аморфных и кристаллических микропроводов. Полученные рентгенограммы представлены на рисунке 3.2. На этом рисунке кривая 1 соответствует аморфной фазе – 100% (а), кривая 2 – образцу,

содержащему 90% (a) + 10% кристаллической (cr) фазы, кривая 3 – 80% (a) + 20% (cr), кривая 4 – 60% (a) + 40% (cr), кривая 5 – 40% (a) + 60% (cr), кривая 6 – 20% (a) + 80% (cr) и, наконец, кривая 7 – полностью кристаллическому образцу 100% (cr).

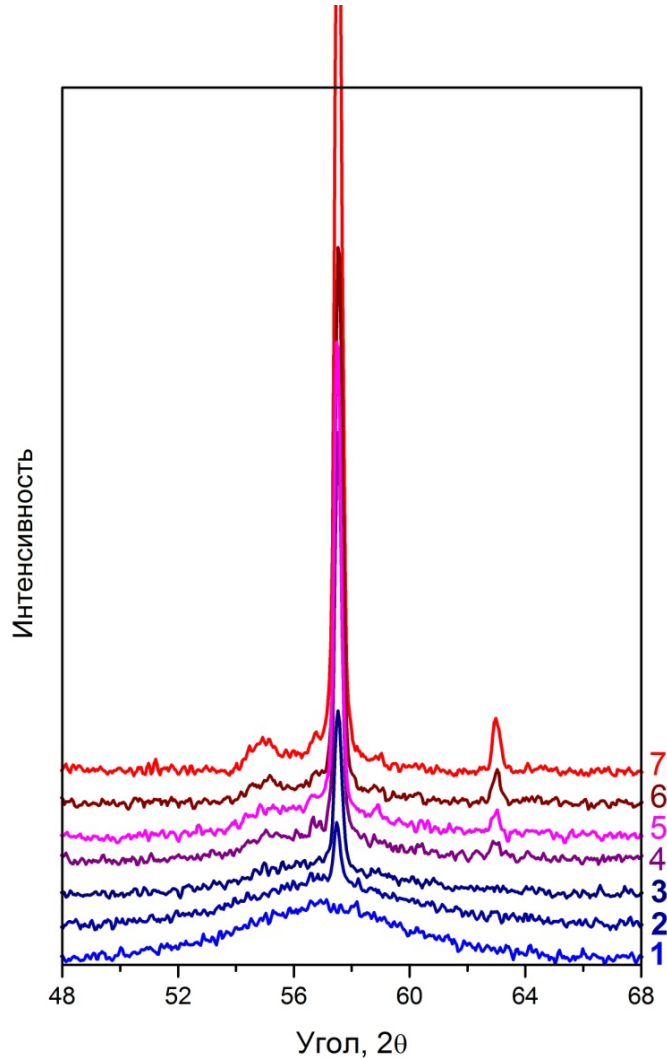


Рисунок 3.2. Рентгенограммы пучков микропроводов с различным количеством кристаллических и аморфных отрезков микропровода: кривая 1 – 100% (a), 2 – 10% (cr), 3 – 20% (cr), 4 – 40% (cr), 5 – 60% (cr), 6 – 80% (cr) и 100% (7).

Целью этих измерений было вычисление соотношения $I_{cr} / (I_{cr} + I_a)$ для ряда образцов с известным значением величины V_{cr} . После вычитания фона дифракционные кривые с помощью специальной компьютерной программы раскладывались на составляющие от аморфной и кристаллической фазы. На рисунке 3.3 показан пример такого разложения для образца микропровода на основе Fe, отожженного при 450°C. По данным разложения дифракционных

кривых определялась интегральная интенсивность отражения от каждой из фаз. На рисунке 3.4 приведена зависимость отношения интегральных интенсивностей от реальной концентрации C_1 кристаллической фазы в образце. I_a и I_{cr} - интегральные интенсивности аморфной и кристаллической части, соответственно, полученные по экспериментальным данным, а C_1 - реальная концентрация кристаллической фазы (доля кристаллических

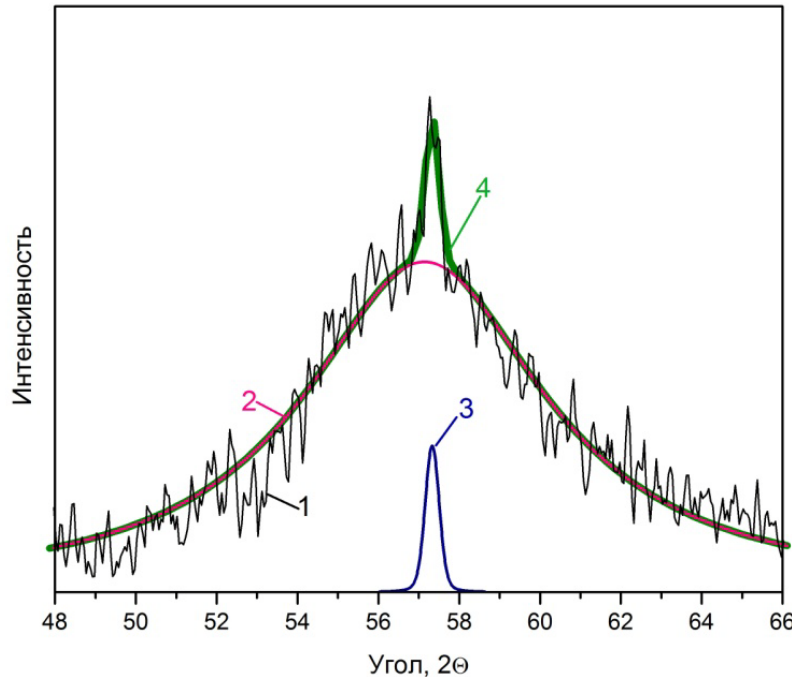


Рисунок 3.3. Рентгенограмма образца микропровода на основе железа, отожженного при 450°C. Экспериментальная кривая (1) и рассчитанные кривые: аморфная фаза (2), кристаллическая фаза (3) и суммарная (аморфная + кристаллическая) (4).

отрезков в образце). Следует отметить, что особенностью рентгенограмм от металлических аморфных сплавов является очень интенсивный первый диффузный максимум и существенно более слабые максимумы на больших углах. Поэтому можно с достаточной степенью точности анализировать только область первого пика.

Результаты, представленные на рисунке 3.4, были получены при условии рассмотрения только области первого диффузного максимума на рентгенограммах. Казалось бы, для оценки доли фаз более корректно использовать максимально большой угловой интервал.

На рисунке 3.5 наряду с расчетами, выполненными с учетом области только первого пика (кривая 1), показана соответствующая зависимость, основанная на вычислении площади всех наблюдаемых отражений (кривая 2). Зависимость 2 не является линейной. Причина такой формы зависимости может быть связана с изменением соотношения сигнал/шум.

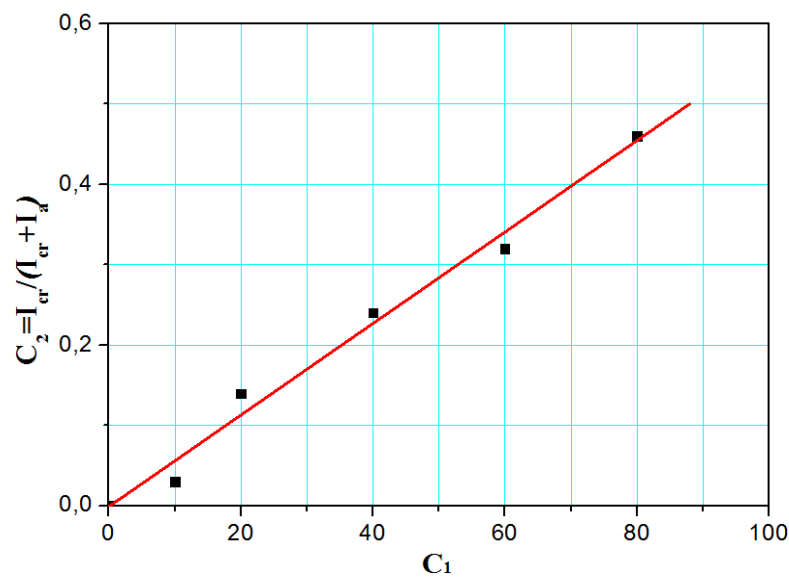


Рисунок 3.4. Зависимость соотношения интегральных интенсивностей от реальной концентрации C_1 кристаллической фазы.

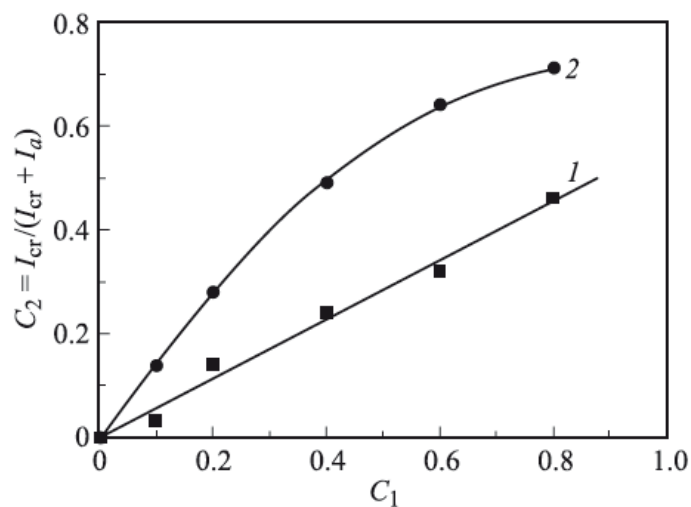


Рисунок 3.5. Зависимости отношения интенсивностей от реальной концентрации C_1 кристаллической фазы, рассчитанные по одному (1) и всем (2) отражениям.

3.2.1. Проблема определения интенсивности

На рисунке 3.6 представлена часть рисунка 3.2, где приведены только

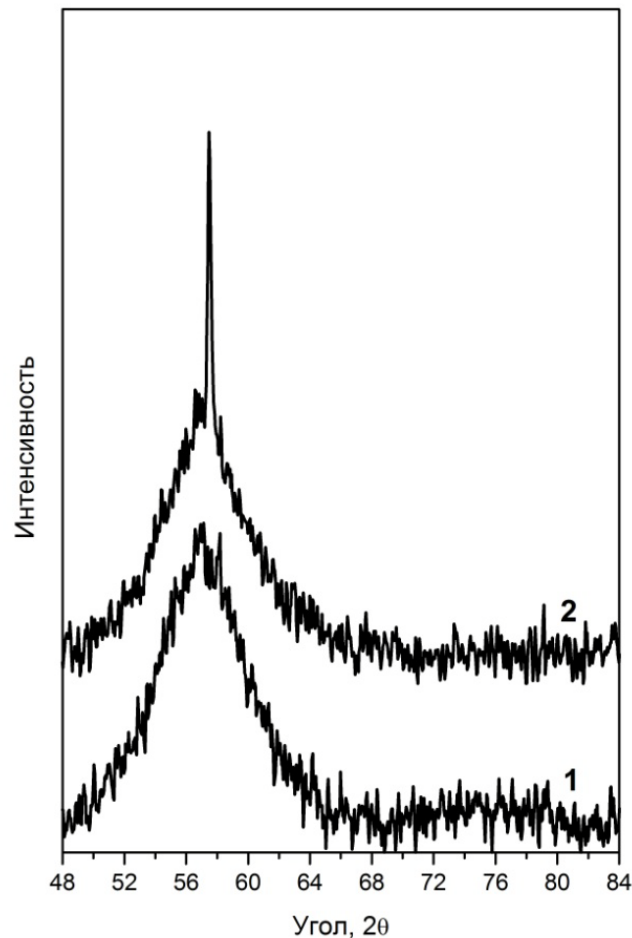


Рисунок 3.6. Рентгенограммы аморфного образца (1) и образца, содержащего 10% кристаллической фазы (2).

рентгенограммы аморфного образца (кривая 1) и образца, содержащего 10% кристаллической фазы (кривая 2). В исследованном угловом интервале рентгенограмма аморфной фазы содержит интенсивный первый пик и слабый второй пик с плечом. Однако добавление всего 10% кристаллической фазы приводит к значительному уменьшению интенсивности второго максимума, поэтому интенсивность отражения аморфной фазы может быть определена с большой ошибкой. Точность определения интегральной интенсивности аморфной фазы еще больше ухудшается при дальнейшем уменьшении доли аморфной фазы. С другой стороны, слабые отражения от кристаллической фазы тоже не видны на рентгенограмме 2 (рисунок 3.6), и реально можно

определять интенсивность только самого сильного отражения (110) от кристаллической фазы. Поэтому представляется оправданным анализировать только область первого диффузного гало.

3.2.2. Проблема фона в случае рентгенограмм от образцов с аморфно-кристаллической структурой

Как было отмечено выше, до начала разложения пиков на составляющие проводилось вычитание фона. Этот момент важен для последующего анализа. Величина фона на рентгенограммах от аморфных металлических сплавов высока, и она значительно уменьшается при увеличении доли кристаллической фазы. В принципе для вычислений следовало бы использовать полный угловой интервал (от 0 до 180°), однако это затруднительно в реальном эксперименте. Попробуем оценить возможные ошибки, связанные с вычитанием фона. Пусть полными интенсивностями рассеяния (в полном угловом интервале) аморфным и кристаллическим образцами одного и того же состава будут J_a и J_{cr} соответственно. Согласно закону сохранения интенсивности, во всем угловом интервале эти интенсивности должны быть равны: $J_a = J_{cr}$. Предположим, что интенсивность фона для кристаллической фазы пренебрежимо мала, а для аморфной фазы она пропорциональна количеству аморфной фазы и составляет kJ_a , где k — коэффициент. Последнее предположение кажется вполне разумным, поскольку при уменьшении доли аморфной фазы фон падает. Тогда в случае аморфно-кристаллического образца интенсивность будет представлять собой сумму вкладов $C_1 J_{cr} + (1 - C_1) J_a$, где C_1 — доля кристаллической фазы в образце (например, $C_1 = 0,4$). Если фон был вычтен, рассчитанный вклад кристаллической фазы в полную интенсивность будет выглядеть следующим образом:

$$C_2 = \frac{C_1 J_{cr}}{C_1 J_{cr} + (1 - C_1) J_a - k(1 - C_1) J_a} \quad (3.5)$$

Последний член в знаменателе представляет собой вычитаемый фон и, естественно, зависит от доли аморфной фазы в образце. Строго говоря, кристаллическая фаза тоже вносит свой вклад в фон, однако он много слабее

и при расчете им можно пренебречь. В формуле (3.5) $C_1 J_{\text{кр}}$ является интенсивностью рассеяния кристаллической фазой $I_{\text{кр}}$, определяемой из эксперимента, а $(1 - C_1) J_a$ – определяемой экспериментально интенсивностью рассеяния аморфной фазой I_a . Если учитывать, что $J_a = J_{\text{кр}}$, то отношение (3.5) легко упрощается до соотношения:

$$C_2 = \frac{C_1}{1 - k(1 - C_1)} \quad (3.6)$$

В идеальном случае, когда фон практически отсутствует и $k = 0$, зависимость C_2 является линейной. На рисунке 3.7 показано несколько зависимостей C_2 для различных значений коэффициента k : $k = 0$ (кривая 1); 0,2 (кривая 2); 0,5 (кривая 3) и 0,8 (кривая 4). Видно, что отклонение от линейной зависимости увеличивается при увеличении коэффициента k (увеличении доли фона). Это означает, что несоответствие между

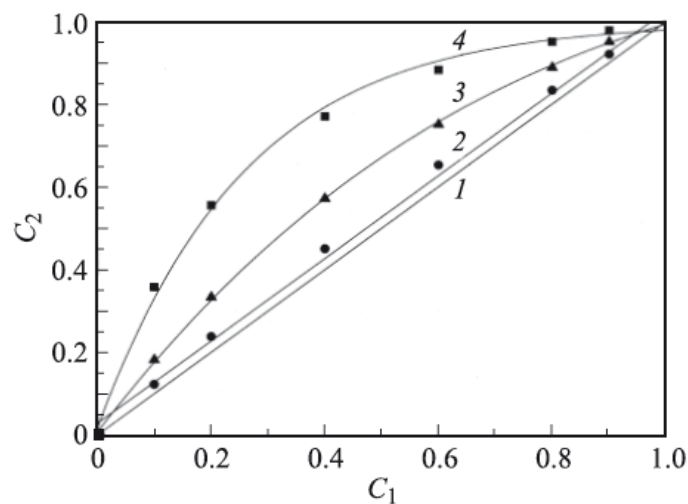


Рисунок 3.7. Зависимость расчетной доли кристаллической фазы от реальной для величины вклада неучитываемого фона: $k = 0$ (кривая 1), $k = 0,2$ (кривая 2), $k = 0,5$ (кривая 3) и $k = 0,8$ (кривая 4).

вычисленной и реальной концентрациями растет при увеличении доли неучтенного фона. Поэтому более корректные результаты могут быть получены в угловом интервале с минимальной частью неучтенного фона, т. е. в области первого диффузного гало. Влияние параметра k на зависимость $C_2(C_1)$ (рисунок 3.7) проявляется и в отклонении от линейной зависимости, показанной кривой 2 на рисунке 3.5. При ее построении учитывались все отражения от кристаллической фазы. Поэтому наиболее точные значения

могут быть получены при расчете интенсивностей в угловом интервале с минимальным вкладом фона, и именно, зависимость, представленную на рисунке 3.4, можно использовать в качестве градуировочного графика для определения долей кристаллической и аморфной фаз в частично кристаллических (аморфно-кристаллических) образцах. График зависимости отношения интегральных интенсивностей от реальной концентрации кристаллической фазы в образце, приведенный на рисунке 3.4, показывает, что расчет просто отношений площадей пиков на рентгенограммах (без учета коэффициента α) не позволяет определить долю кристаллической или аморфной фазы. Однако построенная зависимость дает возможность оценить количество аморфной (или кристаллической) фазы. Например, отношение интегральных интенсивностей кристаллической и аморфной составляющих пика рентгенограммы образца, отожженного при 450°C в течение 1 часа, составляет 4 %. Эта величина соответствует доле кристаллической фазы ~ 7 % (рисунок 3.4). Линейная зависимость (рисунок 3.4) может быть использована для определения коэффициента α (параметра Хуанга) в формуле (3.4). Если обсуждаемый подход верен, то реальная концентрация C_1 связана с рассчитанным соотношением площадей под пиками C_2

$$C_2 = \frac{I_{cr}}{I_{cr} + I_a} \quad (3.7)$$

коэффициентом b , который может быть легко определен по рисунку 3.4. Тогда, используя соотношение

$$b = \frac{C_2}{C_1} = \left[\frac{I_{cr}}{I_{cr} + I_a} \right] / \left[\frac{I_{cr}}{I_{cr} + \alpha I_a} \right] \quad (3.8),$$

легко вычислить значения параметра α

$$\alpha = \frac{(b - 1)I_{cr}}{I_a} + b \quad (3.9)$$

Результаты вычислений приведены в таблице 3.3. Видно, что значения α являются примерно одинаковыми в интервале $0,2 \leq C_1 \leq 0,6$, но они заметно различаются для $C_1 = 0,8$ и $C_1 = 0,1$. Особенности этих двух точек связаны с малой долей одной из фаз, что уже обсуждалось ранее.

Таблица 3.3. Результаты расчета параметра Хуанга α .

C_1	C_2	I_{cr}/I_a	α
0,1	0,04	0,04	0,42
0,2	0,14	0,16	0,75
0,4	0,24	0,31	0,75
0,6	0,33	0,48	0,77
0,8	0,46	0,84	0,93

В случае $C_1 = 0,1$ доля кристаллической фазы очень мала, и значительная часть первого дифракционного пика вычитается вместе с фоном. При этом ошибка определения интегральной интенсивности пика велика. В случае преобладания кристаллической фазы интегральная интенсивность

диффузного гало резко уменьшается. Поэтому коэффициент α можно считать постоянным только при сравнимом количестве обеих фаз.

Таким образом, величина коэффициента α , определенная выше, и градуировочный график, приведенный на рисунке 3.4, могут быть использованы для определения доли кристаллической (и аморфной) фазы в ряде частично кристаллических сплавов на основе железа. В случае преобладания доли одной из фаз более корректно использовать градуировочный график. Результаты, полученные по данным обработки серии рентгенограмм с разной объемной долей (или концентрацией) кристаллической фазы, были использованы для определения доли кристаллической (и аморфной) фазы в образцах, отожженных при разных температурах.

3.3. Кристаллизация микропровода на основе Fe

Методами рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии исследовалась эволюция структуры аморфного микропровода в стеклянной изоляции состава $Fe_{73.9}B_{13.2}Si_{10.9}C_2$ при отжиге.

На рисунке 3.8 приведены рентгенограммы образцов микропровода на основе Fe: исходный микропровод (аморфный) – нижняя кривая (черная), далее выше отожженный при 420°C микропровод (синяя кривая),

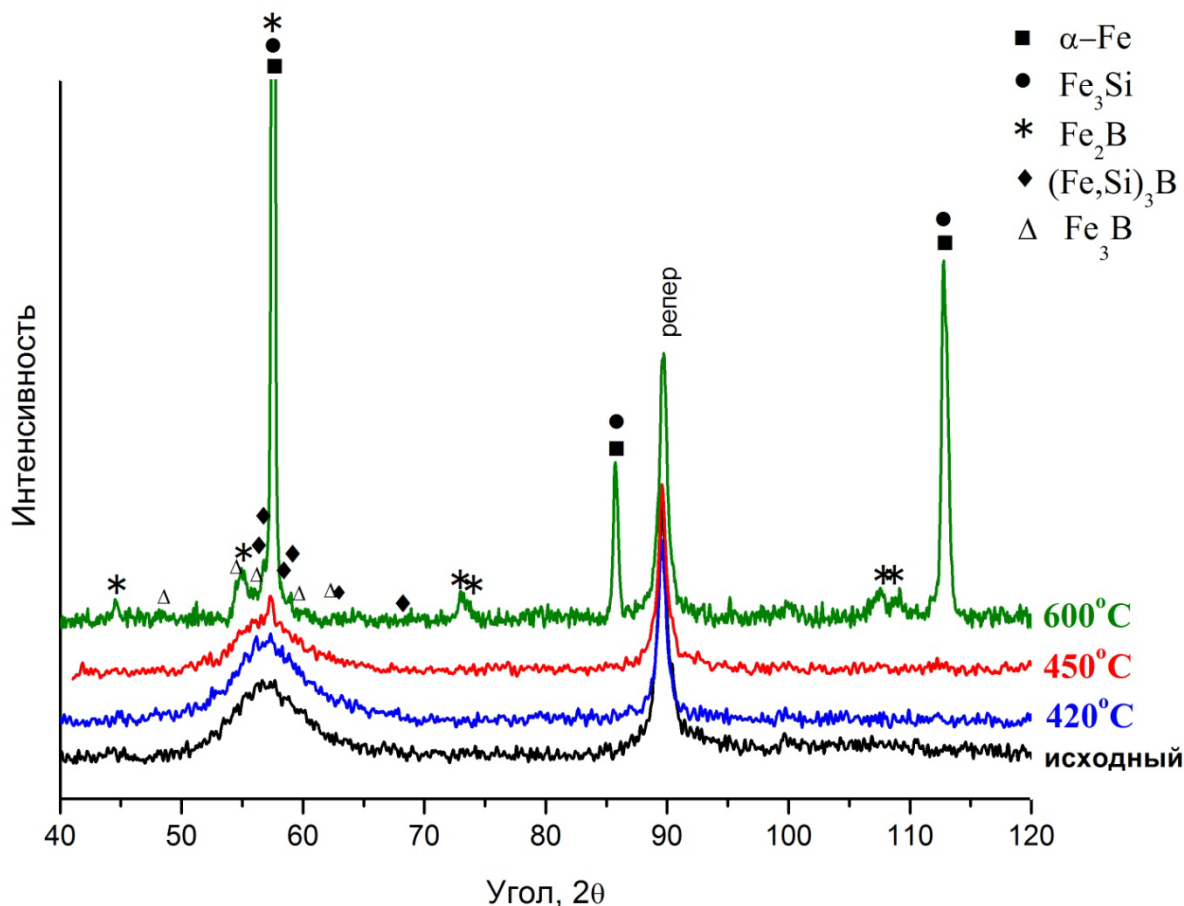


Рисунок 3.8. Рентгенограммы исходных и отожженных при различных температурах образцов микропровода на основе железа.

отожженный при 450°C микропровод (красная кривая) и отожженный при 600°C (зеленая кривая). Все образцы микропровода отжигались в вакууме в течение 1 часа. Изотермический отжиг при температурах ниже 420°C не приводил к кристаллизации. При температуре отжига 420°C (синяя кривая) на дифрактограммах микропровода состава $\text{Fe}_{73.9}\text{B}_{13.2}\text{Si}_{10.9}\text{C}_2$ на фоне диффузного гало появляются дифракционные пики небольшой интенсивности, соответствующие кристаллической фазе. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, на этой начальной стадии кристаллизации из аморфной матрицы начинают выделяться кристаллы α -Fe ($\text{Im}\bar{3}\text{m}$, $a = 2.0092 \text{ \AA}$, ASTM 6-696) и твердого раствора α -Fe(Si) ($\text{Im}\bar{3}\text{m}$, $a = 2.0092 \text{ \AA}$, ASTM 35-

519). Поскольку решетки α -Fe и твердого раствора α -Fe(Si) имеют близкие параметры, то на дифрактограмме отражения от этих двух фаз практически совпадают.

При увеличении температуры отжига доля кристаллической фазы растет. По оценкам, в образце, отожженном при 450°C в течение часа, она составляет приблизительно 7 %. Оценка доли кристаллической фазы в частично закристаллизованных микропроводах была сделана в соответствии с подходом, описанном в пункте 3.1. Пик, отмеченный на рисунке 3.8 как «репер» принадлежит подложке и использовался в качестве репера.

После часового отжига при температуре 600°C (зеленая кривая на рисунке 3.8) микропровод на основе Fe становится полностью закристаллизованным. На рентгенограмме наблюдаются только дифракционные пики, при этом ОЦК фаза остается преобладающей. Результаты фазового анализа рентгенограммы представлены в таблице 3.4.

Кроме отражений от ОЦК фазы на рентгенограмме присутствуют также отражения от боридных фаз $(\text{Fe,Si})_3\text{B}$ (Pnma), Fe_3B ($\text{P4}_2/\text{n}$) и Fe_2B (I4/mcm). Результаты анализа фазового состава микропроводов при различной температуре отжига собраны в таблице 3.11.

Морфология кристаллических выделений на начальной стадии кристаллизации исследовалась методом электронной микроскопии. Полученное электронно-микроскопическое изображение микроструктуры приведены на рисунке 3.9. Изображение 3.9а соответствует структуре исходного образца микропровода. Видно, что исходный образец имеет аморфную структуру: контраст на светлом изображении однородный, характерная дифракционная картина (во врезке) в виде размытых широких колец (гало).

На рисунке 3.9б, в, г приведены электронно-микроскопические изображения отожженного при 420°C микропровода. На рисунке 3.9а представлено изображение структуры образца в режиме светлого поля, во врезке приведена электронограмма.

Таблица 3.4. Результаты фазового анализа рентгенограммы микропровода $\text{Fe}_{73,9}\text{B}_{13,2}\text{Si}_{10,9}\text{C}_2$, отожженного при температуре 600°C.						
№ пика	d, Å (экспериментальные значения)	hkl (d(Å)), (табличные данные)				
		$\alpha\text{-Fe}$ (Im3m)	$\alpha\text{-Fe}_3\text{Si}$ (Im3m)	(Fe,Si) $_3\text{B}$ (Pnma)	Fe_3B (P4 $_2$ /n)	Fe_2B (I)
1	2,547					200(2,568)
2	2,322			121(2,388)	311(2,318)	
3	2,112			211(2,166)	321(2,105)	
4	2,107					004(2,133)
5	2,039				112(2,037)	
6	2,083			220(2,081)		
7	2,042			102(2,058)		
8	2,014	110(2,026)	100(2,005)			212(2,020)
9	1,986			031(1,989)		
10	1,960			112(1,967)		
11	1,950				420(1,943)	
12	1,906				411(1,894)	
13	1,878			221(1,886)		
14	1,739			122(1,751)		
15	1,627					204(1,641)
16	1,610					310(1,621)
17	1,422	200(1,433)	200(1,420)			
18	1,205					114(1,210)
19	1,198					220(1,189)
20	1,161	211(1,170)	211(1,160)			

На светлопольном изображении отожженного микропровода на фоне однородного контраста от аморфной матрицы наблюдаются включения кристаллической фазы. Размер кристаллов составляет 5-10 нм. На картине электронной дифракции также кроме пиков от аморфной матрицы (гало) присутствуют точечные рефлексы, соответствующие кристаллической фазе. Согласно анализу картины электронной дифракции, наблюдаемые рефлексы от кристаллической фазы соответствуют плоскостям отражения фаз $\alpha\text{-Fe}$, $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$, Fe_3B (P4 $_2$ /n), Fe_2B , как отмечено на рисунке 3.9г и в таблице 3.5. На рис. 3.9б представлено темнопольное изображение в участке первого кольца электронограммы. Это отражение соответствует кристаллам $\alpha\text{-Fe}$ и $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$. Видно, что данная фаза является преобладающей, т.е. основная часть кристаллических выделений на наблюдаемом участке принадлежит ОЦК фазе. Однако наблюдаемый участок образца с наличием кристаллической

фазы занимает небольшую область. Основная часть образца имеет аморфную структуру. Наблюдаются лишь локализованные области зарождения кристаллической фазы в аморфной матрице.

Таблица 3.5. Результаты расчета электронограммы микропровода на основе Fe, отожженного при 420°C			
№ кольца	2R	C/2R	
1	21,4	2,03	(110) α -Fe Im3m, (211) Fe ₃ Si Im3m, (112) Fe ₃ B (P4 ₂ /n), (220) Fe ₃ Si Fm3m
2	24	1,81	(331) Fe ₃ B P4 ₂ /n
3	34,8	1,25	(331) Fe ₃ Si Fm3m
4	37,3	1,17	(211) α -Fe, Fe ₃ Si Im3m
5	40,3	1,07	(511) Fe ₃ Si Fm3m

На некоторых электронно-микроскопических изображениях структуры исследованных образцов в режиме светлого поля, как можно видеть на рисунке 3.9б, также наблюдаются полосы, имеющие более светлый контраст. По типу контраста они аналогичны полосам сдвига, наблюдаемым в аморфных сплавах после пластической деформации [89] [90].

Для сравнения на рисунке 3.10 приведено изображение аморфного сплава после деформации, в структуре которого наблюдаются полосы сдвига [89]. Видно, что наблюдаемые светлые полосы в образце микропровода очень похожи, но менее протяженные. Если полосы на рисунке 3.9б действительно являются полосами сдвига, то их появление свидетельствует о больших механических напряжениях [91], возникающих в образце, приводящих к деформации аморфной матрицы и образованию полос сдвига.

Эти напряжения, обусловленные разницей в коэффициентах термического расширения металлической сердцевинки и стеклянной оболочки, могут определять также отличия морфологии выделений при кристаллизации микропровода и аморфного сплава в виде ленты. На рисунке 3.11 показана частично кристаллическая структура, образующаяся на начальной стадии кристаллизации при отжиге ленты при температуре 450 С° аморфного сплава близкого по составу, что и сердцевина микропровода. На изображении микроструктуры видно, что средний размер кристаллов составляет около 100 нм.

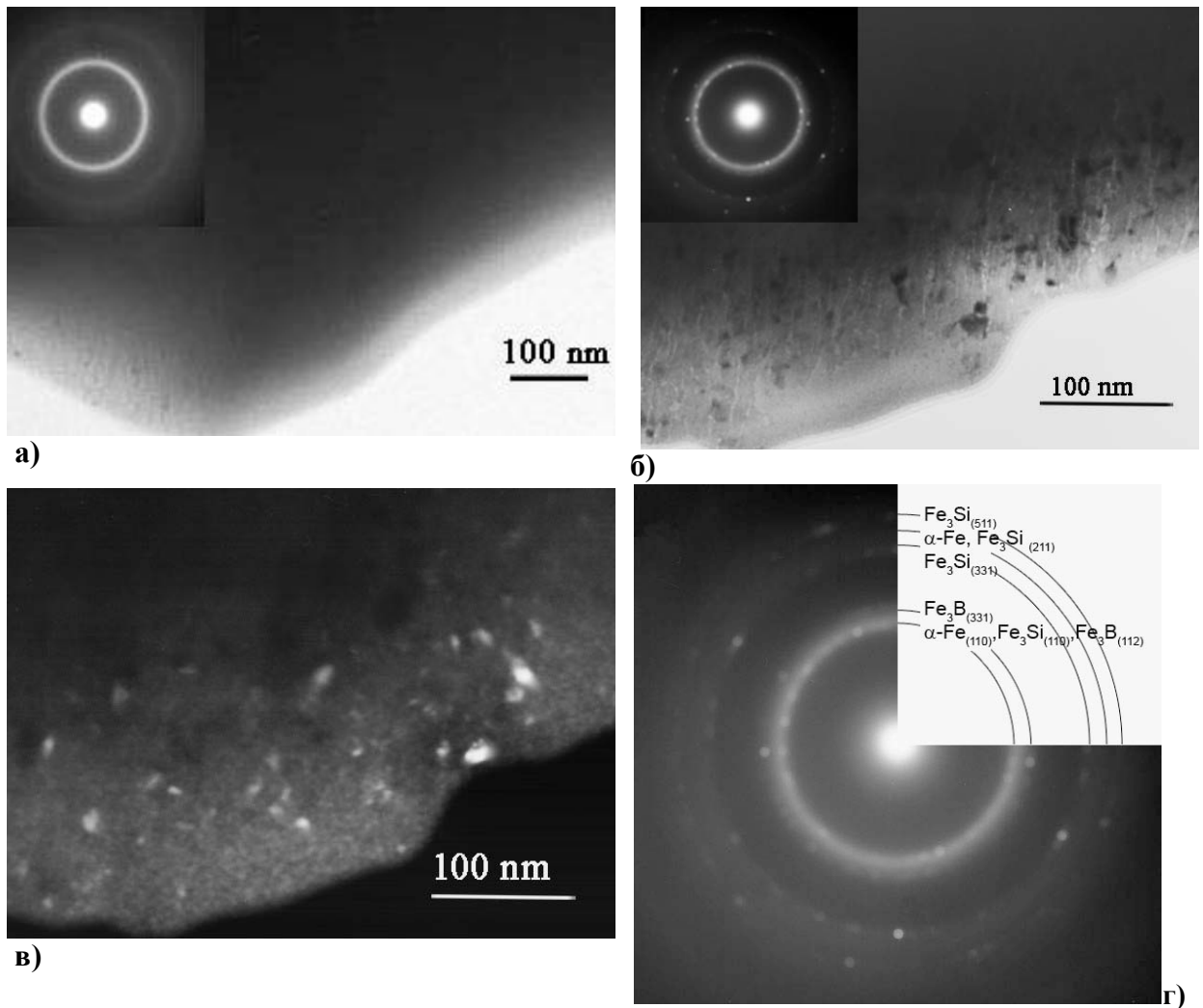


Рисунок 3.9. Электронно-микроскопические изображения структуры микропровода на основе Fe:

- а)** исходный (аморфный) микропровод – светлопольное изображение и дифракция (во врезке);
- б)** микропровод, отожженный при температуре 420°C в течение 1 часа – светлопольное изображение и дифракция (во врезке);
- в)** микропровод, отожженный при температуре 420°C в течение 1 часа – темнопольное изображение, полученное от рефлекса первого кольца;
- г)** электронная дифракция с расшифровкой.

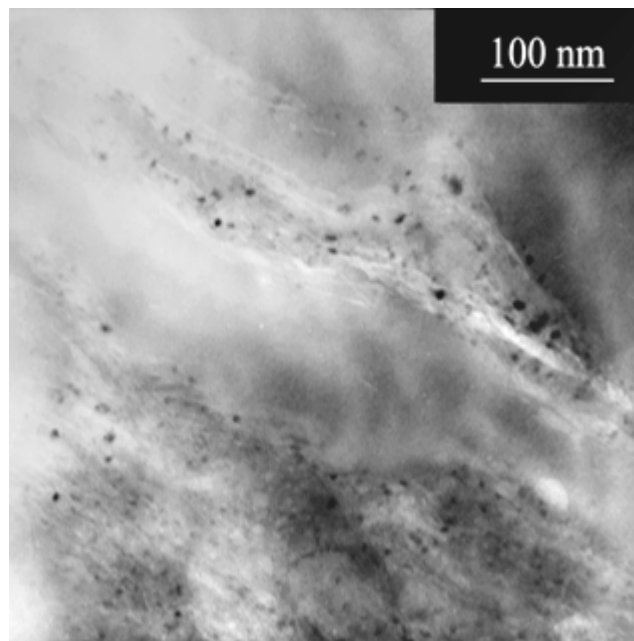
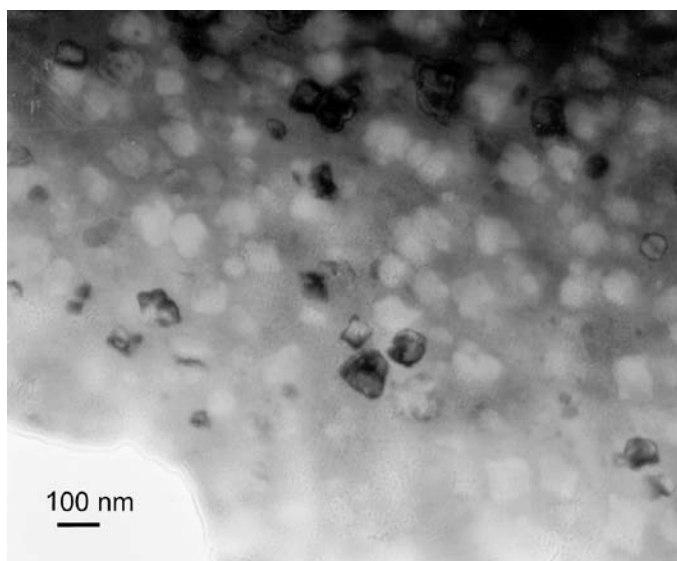
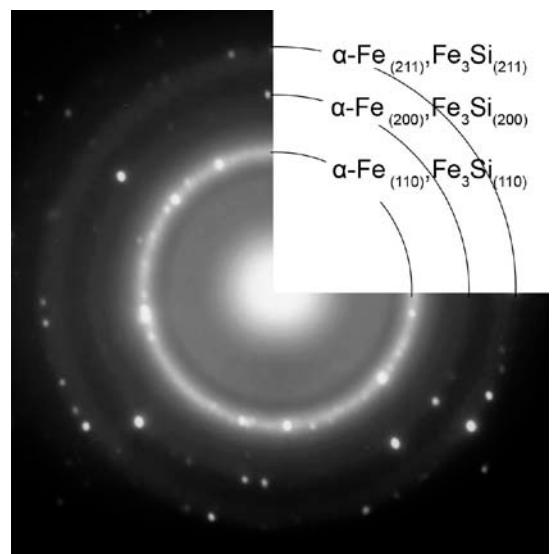


Рисунок 3.10. Микроструктура сплава $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, деформированного при температуре 200°C . Светлопольное электронно-микроскопическое изображение.



а)



б)

Рисунок 3.11. Микроструктура сплава $\text{Fe}_{74,9}\text{B}_{9,5}\text{Si}_{10,6}\text{C}_5$, отожженного при температуре 450°C в течение 1 часа: а) светлопольное электронно-микроскопическое изображение б) электронная дифракция с расшифровкой.

3.4. Кристаллизация микропровода на основе Co

На рисунке 3.12 представлены рентгенограммы образцов микропровода состава $\text{Co}_{73.6}\text{B}_{11.2}\text{Si}_{13}\text{C}_2$: аморфного (черная кривая), отожженного при 400°C (красная кривая), при 450°C (зеленая кривая) и при 600°C (синяя кривая). Время отжига составляло 1 час.

В соответствии с полученными рентгенограммами кристаллизация микропровода состава $\text{Co}_{73.6}\text{B}_{11.2}\text{Si}_{13}\text{C}_2$ начинается при температуре отжига, равной 400°C .

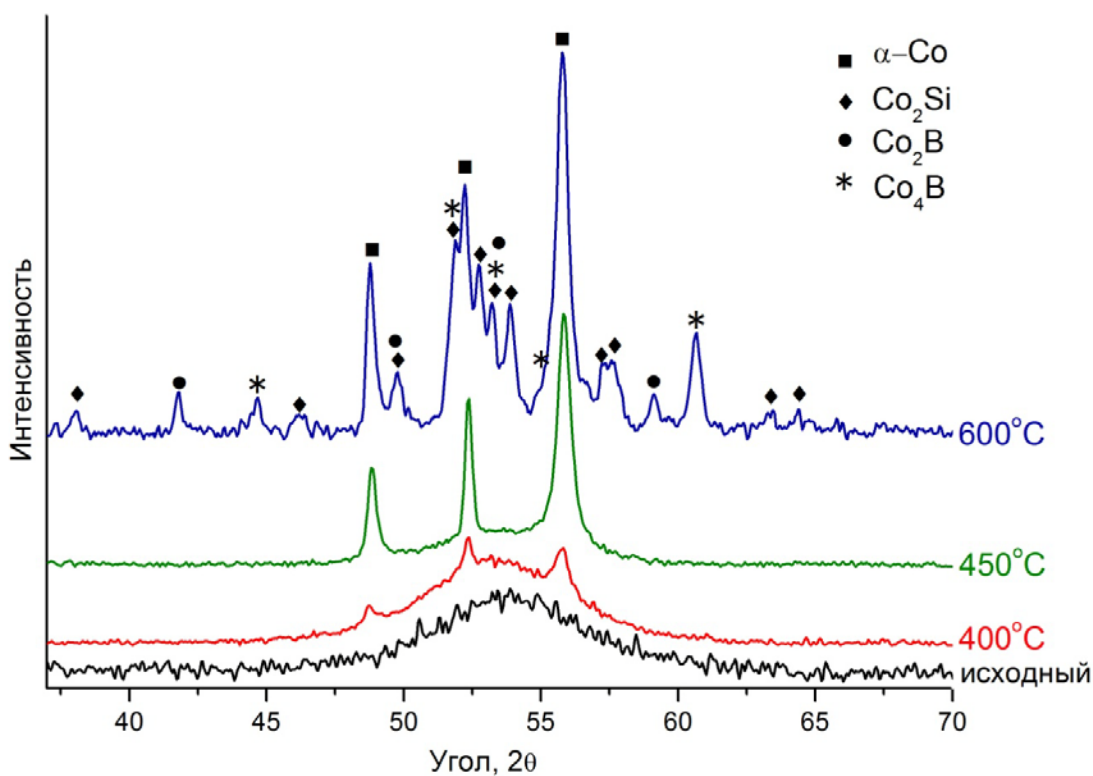


Рисунок 3.12. Рентгенограммы исходного и отожженного при различных температурах образцов микропровода на основе кобальта.

На рентгенограмме образца микропровода, отожженного при 400°C (рисунок 3.12, красная кривая), кроме пиков от аморфной фазы, наблюдаются характерные дифракционные отражения кристаллической фазы, соответствующие кристаллической фазе $\alpha\text{-Co}$ ($P6_3/mmc$, $a = 2.5031 \text{ \AA}$, ASTM 05-0727). При повышении температуры отжига доля кристаллов $\alpha\text{-Co}$ растет, однако в отличие от микропровода на основе Fe на рентгенограммах кроме отражений от $\alpha\text{-Co}$ отражений от других фаз не наблюдается. После отжига

при температуре 600°C микропровод на основе Co становится полностью закристаллизованным но многофазным (рисунок 3.12). По полученным рентгеновским спектрам, было определено (как представлено в таблице 3.6), что отожженные при 600°C образцы состоят из кристаллов следующих фаз: α -Co, Co_2Si , Co_2B и Co_4B . Результаты расшифровки рентгенограмм представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6. Результаты фазового анализа рентгенограммы микропровода $\text{Co}_{73.6}\text{B}_{11.2}\text{Si}_{13}\text{C}_2$, отожженного при температуре 600°C.					
№ пик а	d, Å (экспериментальные значения)	hkl (d(Å)), (табличные данные)			
		α -Co (P6 ₃ /mmc)	Co_2Si (Pbnm)	Co_2B (I4/mcm)	Co_4B (орторомбическая)
1	2,741		111(2,75)		
2	2,509			200(2,51)	
3	2,351				112(2,358)
4	2,276		211(2,28)		
5	2,164	100(2,165)			
6	2,129		310(2,13)		
7	2,118			002(2,113)	
8	2,043		021(2,05)		022(2,050)
9	2,027	002(2,023)			
10	2,012		220(2,02)		
11	1,997		301(2,00)	211(1,983)	
12	1,983				103(1,979)
13	1,973		121(1,97)		
14	1,940				211(1,938)
15	1,908	101(1,91)			
16	1,865		002(1,87)		
17	1,849		311(1,85)		
18	1,812			112(1,815)	
19	1,770				212(1,728)
20	1,702		320(1,71)		
21	1,676		112(1,70)		

Следует здесь отметить, что при анализе рентгенограммы, согласно картотеке ASTM, отражения, отмеченные на рисунке 3.12, мы идентифицируем как отражения от Co_2B (I4/mcm, ASTM 25-0241), хотя по соотношению интенсивностей характерных для этой фазы отражений полученная нами экспериментальная дифракционная картина несколько отличается от данных (также экспериментальных) в картотеке. В картотеке указаны также фазы Co_3B_2 и Co_{13}B_7 с той же симметрией I4/mcm и

параметрами решетки ($a = 5.015 \text{ \AA}$ $b = 5.015 \text{ \AA}$ и $c = 4.22 \text{ \AA}$). Дифракционные картины данных фаз Co_3B_2 , Co_{13}B_7 и Co_2B отличаются только по соотношению интенсивностей характерных отражений. Поэтому можно предположить, что идентифицируемая нами фаза Co_2B может иметь отклонения по соотношению Co и B. Это может быть достигнуто, например, в результате того, что в структуре образующихся кристаллов упорядоченного твердого раствора Co_2B имеются не полностью заполненные собственные позиции атомов бора или кобальта, либо в результате заполнения части собственных позиций одного из компонентов атомами другого компонента.

Результаты электронно-микроскопического исследования структуры исходного и отожженного образцов микропровода представлены на рисунке 3.13. Видно, что исходный образец имеет аморфную структуру (рисунок 3.13а) – контраст на светлопольном изображении однородный, характерная электронограмма в виде размытых колец. На рисунке 3.13б приведены электронно-микроскопические изображения отожженного при 400°C микропровода: рисунок 3.13б – светлопольное изображение большого участка образца, рисунок 3.13в – светлопольное изображение участка образца с кристаллическими включениями в виде островка и электронная дифракция (во врезке), 3.13г – темнопольное изображение участка образца с кристаллическими включениями, полученное от рефлекса первого кольца, указанного стрелкой на рисунке 3.13в во врезке; электронная дифракция 3.13е – светлопольное изображение участка образца с одиночным кристаллом в аморфной матрице. На электронно-микроскопических изображениях микроструктуры отожженного при 400°C микропровода (рисунок 3.13а) в аморфной матрице наблюдаются включения кристаллической фазы. На микрофотографиях на рисунке 3.13б кристаллические выделения представляют собой островки или скопления мелких кристаллов. В большем масштабе участок образца со скоплением кристаллов показан на рисунке 3.13в в режиме светлого поля, и 3.13г – в режиме темного поля. Средний размер кристаллов составляет 17 нм.

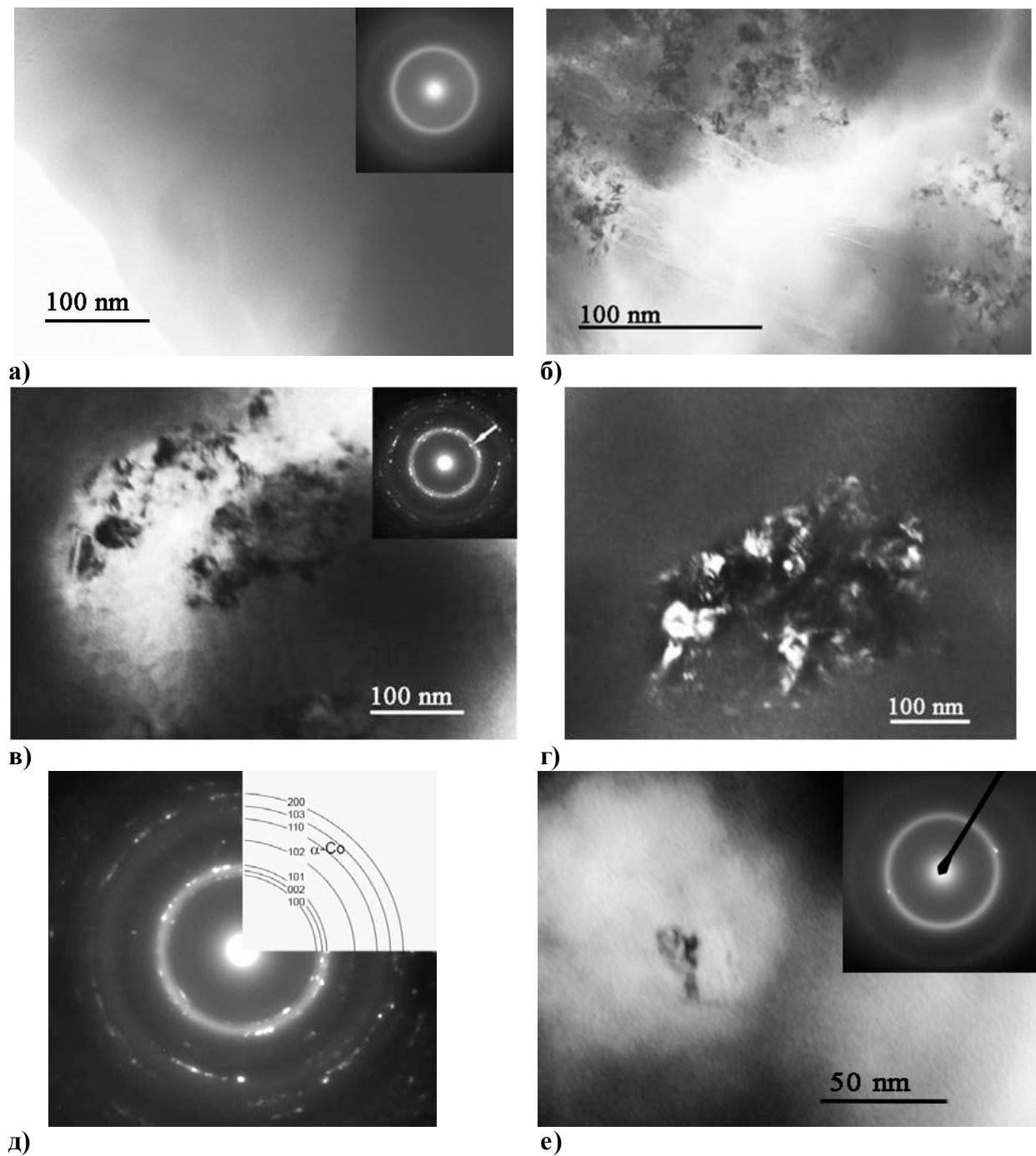


Рисунок 3.13. Электронно-микроскопическое изображение микропровода на основе кобальта:

- а) исходный (аморфный) микропровод – светлопольное изображение и дифракция (во врезке);
- б) отожженный при 400°C микропровод на основе кобальта – светлопольное изображение;
- в) отожженный при 400°C микропровод на основе кобальта – участок микропровода со скоплением кристаллических выделений (светлопольное изображение и электронная дифракция (во врезке))
- г) отожженный при 400°C микропровод на основе кобальта – темнопольное изображение, полученное от рефлекса первого кольца, указанного стрелкой во врезке рисунка 3.13в;
- д) электронограмма отожженного при 400°C микропровода на основе кобальта с расшифровкой;
- е) участок с одиночным кристаллом в аморфной матрице – светлопольное изображение и электронная дифракция (во врезке)).

Размер скоплений (островков) кристаллов – 200-300 нм. Как и в случае микропровода на основе Fe, распределение выделений кристаллической фазы неоднородно по образцу. Скопления кристаллов расположены на отдельных участках аморфной матрицы. Кроме скоплений мелких кристаллов наблюдаются отдельные кристаллы размером 12-15 нм. На рисунок 3.13е представлено светлопольное изображение такого участка микропровода с одиночным кристаллом в аморфной матрице.

Идентификация электронограммы, представленной на рисунке 3.13в во врезке, приведена на рисунке 3.13д. В таблице 3.5 приведены данные расчета электронограммы. Проведенный анализ показывает, что кристаллические выделения в виде скоплений кристаллов и одиночные кристаллы являются кристаллами α -Co.

Таблица 3.7. Результаты расчета электронограммы микропровода на основе Co, отожженного при 400°C			
№ кольца	2R	C/2R	α-Co (P6₃/mmc)
1	20,5	2,16	(100) 2,165
2	22	2,01	(002) 2,023
3	23,2	1,91	(101) 1,91
4	30	1,47	(102) 1,48
5	35,5	1,25	(110) 1,252
6	38,9	1,14	(103) 1,149
7	42,1	1,05	(200) 1,083

На светлопольных изображениях также наблюдаются полосы, имеющие более светлый контраст. Размер (толщина) полос составляет 3-5 нм. Так же как и в случае микропровода на основе Fe, в микропроводе на основе Co полосы располагаются в областях локализации кристаллических выделений, как видно на рисунке 3.13б. По типу контраста они также аналогичны полосам сдвига, образующимся в аморфных сплавах при деформации [89][90]. Если это действительно полосы сдвига, то их появление вполне логично, поскольку фазовое превращение идет в поле напряжений, обусловленных наличием стеклянной оболочки.

3.5. Кристаллизация микропровода на основе Ni

На рисунке 3.14 представлены рентгенограммы образцов микропровода состава $\text{Ni}_{73.1}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{11.4}\text{C}_2$ исходный (черная кривая), и отожженные при температуре 400°C (красная кривая), 450°C (зеленая кривая), 600°C (синяя кривая). Кристаллизация микропровода на основе Ni начинается при температуре отжига около 400°C.

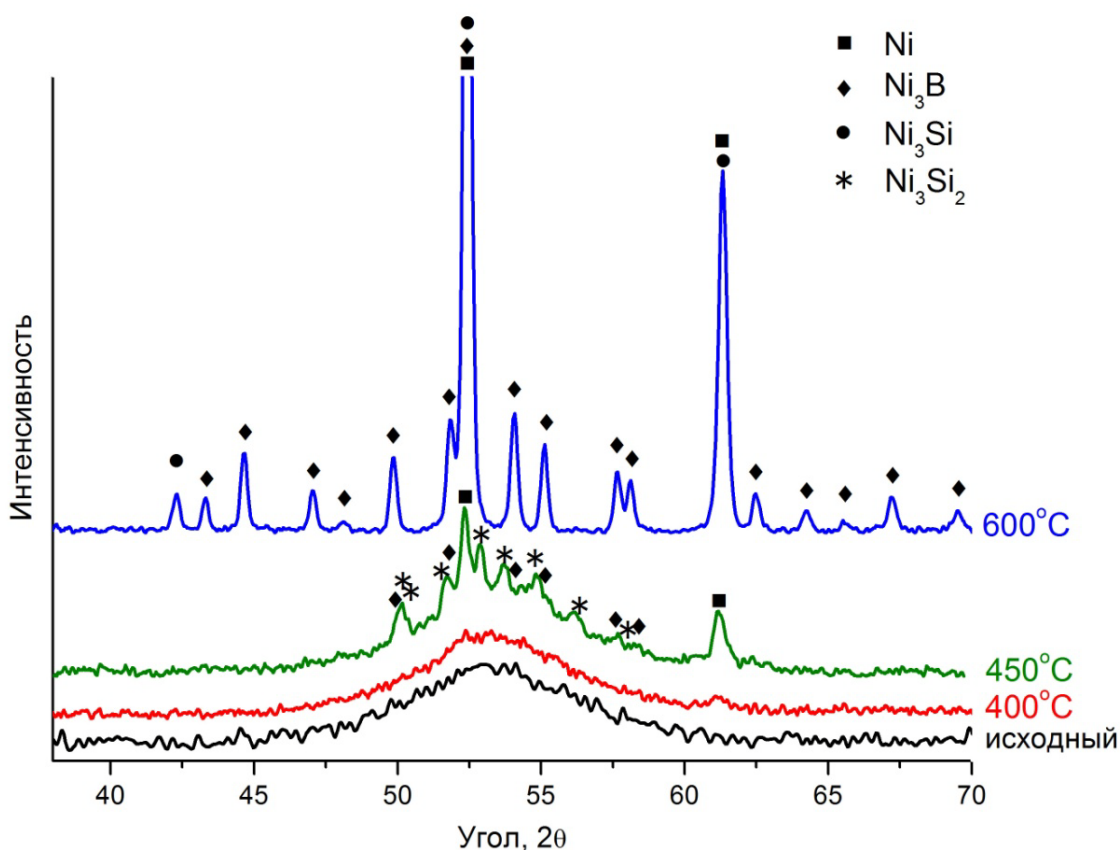


Рисунок 3.14. Рентгенограммы исходного и отожженных при различных температурах образцов микропровода на основе никеля.

Здесь на начальной стадии образуются кристаллы сразу нескольких фаз. В частности, можно точно сказать о наличии отдельных кристаллов Ni, а также предположить присутствие кристаллов силицида и борида. При повышении температуры отжига до 450°C доля кристаллической фазы также растет. На полученной рентгенограмме (рисунок 3.14, зеленая кривая) можно идентифицировать отражения 3-х основных фаз: Ni (Fm3m, $a = 3,5238 \text{ \AA}$, ASTM 04-850), Ni_3Si_2 (Cmc2₁, $a = 12,229 \text{ \AA}$, $b = 10.805 \text{ \AA}$, $c = 6.924 \text{ \AA}$, ASTM

17-0881), Ni_3B (Pnma, $a = 5.211 \text{ \AA}$, $b = 6.619 \text{ \AA}$, $c = 4.389 \text{ \AA}$ ASTM 19-0834). После отжига при температуре 600°C микропровод на основе Ni также становятся полностью закристаллизованными. Однако здесь достаточно точно идентифицируются отражения 3-х кристаллических фаз: Ni (Fm3m, $a = 3,5238 \text{ \AA}$, ASTM 04-850), Ni_3Si (Pm3m, $a = 3,5056 \text{ \AA}$, ASTM 06-690), Ni_3B (Pnma, $a = 5.211 \text{ \AA}$, $b = 6.619 \text{ \AA}$, $c = 4.389 \text{ \AA}$ ASTM 19-834). Т.е. при повышении температуры отжига до 600°C силицид Ni_3Si_2 , который образовывался в образце, отожженном при 450°C , исчезает, однако появляется фаза Ni_3Si . Результаты расшифровки рентгенограмм образцов, отожженных при температуре 600°C и 450°C представлены в таблицах 3.8 и 3.9.

Таблица 3.8. Результаты фазового анализа рентгенограмм микропровода $\text{Ni}_{73.1}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{11.4}\text{C}_2$, отожженного при температуре 600°C .

№ пика	$d, \text{ \AA}$ экспериментальные значения	$hkl (d(\text{\AA})),$ (табличные данные)		
		Ni (Fm3m)	Ni_3B (Pnma)	Ni_3Si (Pm3m)
1	2,477			110(2,493)
2	2,423		210(2,424)	
3	2,351		121(2,348)	
4	2,237		201(2,239)	
5	2,188		002(2,193)	
6	2,118		211(2,121)	
7	2,043		220(2,047)	
8	2,022	111(2,034)	102(2,021)	
9	1,968		031(1,972)	111(2,02)
10	1,931		112(1,933)	
11	1,853		221(1,855)	
12	1,840		131(1,844)	
13	1,752	200(1,762)	122(1,725)	
14	1,723			200(1,751)
15	1,679		230(1,684)	
16	1,653		040(1,655)	
17	1,616		301(1,614)	
18	1,567		311(1,568)	

Таблица 3.9. Результаты фазового анализа рентгенограммы микропровода $\text{Ni}_{73.1}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{11.4}\text{C}_2$, отожженного при температуре 450°C .				
№ пика	d, Å экспериментальные значения	hkl d(Å), (табличные данные)		
		Ni (Fm3m)	Ni_3B (Pnma)	Ni_3Si_2 (Cmc2₁)
1	2,121		211(2,121)	150(2,127)
2	2,050		220(2,047)	
3	2,024	111(2,034)	1,02(2,021)	600(2,038)
4	2,009			242(2,011)
5	1,983		031(1,972)	313(1,975)
6	1,959			512(1,965)
7	1,941			531(1,942)
8	1,928		112(1,933)	
9	1,900			350(1,910)
10	1,856		221(1,855)	
11	1,840		131(1,844)	
12	1,757	200(1,762)		532(1,747)
13	1,727			004(1,730)
14	1,686			352(1,672)

На рисунке 3.15 представлено электронно-микроскопическое изображение и электронная дифракция (во врезке) микропровода на основе Ni, отожженного при 400°C . На данном участке образца в аморфной матрице

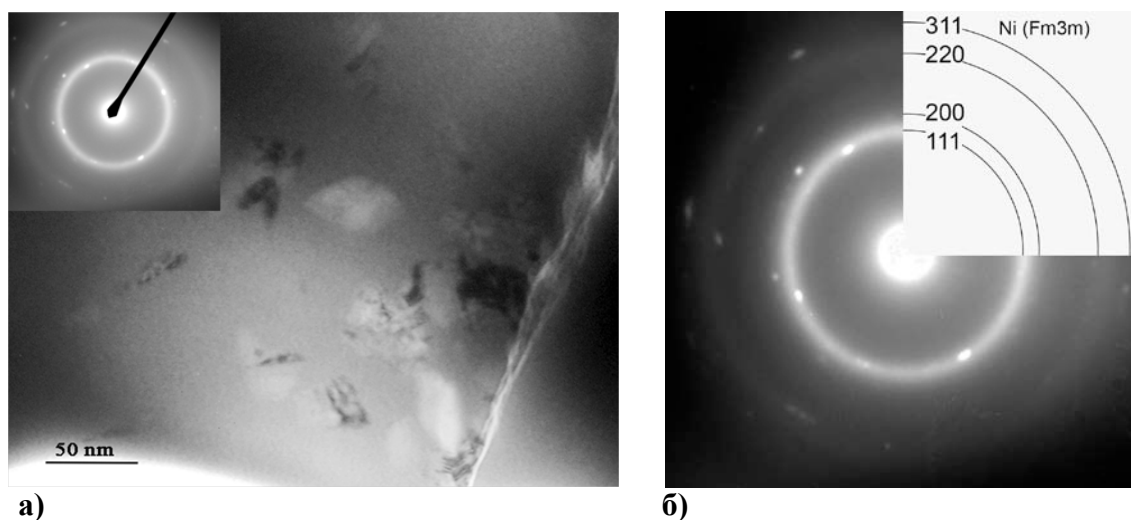


Рисунок 3.15. Электронно-микроскопическое изображение структуры отожженного микропровода на основе никеля: **а)** светлопольное изображение и электронограмма (во врезке), **б)** расшифровка электронограммы.

наблюдаются кристаллические включения размером 25-28 нм. Некоторые из них имеют дендритную форму.

По расчетам электронной дифракции (Таблица 3.10), наблюдаемые кристаллы соответствуют кристаллической фазе Ni (Fm3m). Расшифровка электронограммы представлена на рисунке 3.15б.

Таблица 3.10. Результаты расчета электронограммы микропровода на основе Ni, отожженного при 400°C.

№ кольца	2R	C/2R	Ni (Fm3m)
1	21,3	2,01	(111) 2,032
2	25	1,771	(200) 1,767
3	35,5	1,24	(220) 1,246
4	41	1,08	(311) 1,062

Аналогично образцам микропровода на основе Fe и Co, микроструктура микропровода на основе Ni на начальной стадии кристаллизации состоит из локализованных областей с выделениями кристаллической фазы в аморфной матрице.

Как видно, из рисунка 3.15а на наблюдаемом участке образца также имеются полосы деформации.

3.6. Сравнение полученных результатов исследования структуры, фазового состава и характерных температур микропроводов с аморфными лентами идентичного состава

Проведем сравнение полученных результатов исследования структуры микропроводов на основе Fe, Co и Ni при отжиге с лентами идентичного состава. В работах [92][93][94][95] методами ДСК, рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии проведены исследования кристаллизации аморфных лент для сплавов на основе Fe, Co, Ni с добавками металлоидов Si, В. Фазовый состав микропроводов на начальной стадии кристаллизации соответствует составу аморфных лент идентичного состава. Наблюдается различие в размерах кристаллов. Размер кристаллических выделений в случае лент после начальной стадии кристаллизации составляет в пределах 100 нм. Кроме того, как было выше описано, во всех трех образцах микропровода на электронно-микроскопических изображениях после обычных изотермических отжигов на начальной стадии кристаллизации в структуре наблюдаются полосы деформации, что удается наблюдать в случае лент только после их деформирования.

Для систем сплавов $(X, Y)_{78}Si_{10}B_{12}$ ($X, Y: Fe, Ni, Co$) в работе [92] получены зависимости температуры кристаллизации от состава. Так температура начала кристаллизации α -Fe в сплаве $Fe_{78}Si_{10}B_{12}$ составляет около $510^{\circ}C$ (по результатам ДСК, скорость нагрева $8,33 \times 10^{-2} K/s$), для $Fe_{73}Si_{12}B_{15}$ – $540^{\circ}C$ (по результатам ДСК). В работе [93] для сплава $Fe_{78}Si_9B_{13}$ получено, что, при изотермических отжигах (в течение 4 часов), кристаллизация начинается при температуре $450^{\circ}C$. Аналогично по данным ДСК для сплавов $Co_{78}Si_{10}B_{12}$ кристаллизация α -Co начинается при температуре $410^{\circ}C$ (скорость нагрева $8,33 \times 10^{-2} K/s$). При изотермических отжигах в течение 1 часа для сплава $Co_{77}Si_{11,5}B_{11,5}$ получено [94], что начало кристаллизации происходит при температуре $500^{\circ}C$. В случае сплава $Ni_{78}Si_{10}B_{12}$ кристаллизация Ni (Fm3m) начинается при $565^{\circ}C$. Приведенные значения температур начала кристаллизации для аморфных лент близкого состава выше, чем полученные в настоящей работе для микропроводов. Т.е. микропровода начинают кристаллизоваться при температурах ниже температур кристаллизации лент идентичного состава. В случае микропровода на основе Fe значение температуры начала кристаллизации меньше на $30^{\circ}C$ по сравнению с данными, полученными при изотермических отжигах, и на $90-120^{\circ}C$ по сравнению с данными, полученными по результатам ДСК. Для микропровода на основе Co – на $10^{\circ}C$ по данным изотермических отжигов и на $100^{\circ}C$ при сравнении с данными ДСК. Для микропровода на основе Ni – $160^{\circ}C$ (при сравнении с данными ДСК). Ускорение процесса кристаллизации в микропроводах в сравнении с аморфными лентами идентичного состава очевидно связано с наличием высокого уровня напряжений в металлической сердцевине микропроводов, а также небольшое влияние может оказывать эффект магнитострикции.

Таблица 3.11. Фазовый состав микропроводов на основе Fe, Co, Ni

Температура отжига °C	Фазовый состав микропровода после отжига			
	Состав металли- ческой сердцев- ины микроп- ровода	$\text{Fe}_{73.9}\text{B}_{13.2}\text{Si}_{10.9}\text{C}_2$	$\text{Co}_{73.6}\text{B}_{11.2}\text{Si}_{13}\text{C}_2$	$\text{Ni}_{73.1}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{11.4}\text{C}_2$
400		A	A + ГПУ Co	A + Ni(ГЦК)
420		A + ОЦК(a = 2.0092 A)	—	—
450		A + ОЦК (a= 2.0092 A [α -Fe + α -Fe(Si)])	A + ГПУ Co	A + Ni(ГЦК) + Ni ₃ Si ₂ _cub + Ni ₃ B_ort
600		ОЦК[α -Fe + α -Fe(Si)](a = 2.0092 A) + (Fe,Si) ₃ B + Fe ₂ B+Fe ₃ B	ГПУ Co + Co ₂ Si + Co ₂ B + Co ₄ B	Ni(ГЦК) + Ni ₃ Si_cub + Ni ₃ B_ort

3.7. Выводы по главе 3

1. Методами рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии исследована кристаллизация микропроводов в стеклянной изоляции трех составов $\text{Fe}_{73.9}\text{B}_{13.2}\text{Si}_{10.9}\text{C}_2$, $\text{Co}_{73.6}\text{B}_{11.2}\text{Si}_{13}\text{C}_2$, $\text{Ni}_{73.1}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{11.4}\text{C}_2$ при отжиге. Показано, что кристаллизация микропроводов начинается при температуре 400-420°C. При температуре 600°C образцы микропроводов становятся полностью кристаллическими.

2. Предложена методика определения доли кристаллической фазы в случае аморфно-кристаллических микропроводов по рентгенодифракционным спектрам. Построен градуировочный график для определения доли кристаллической фазы по зависимости отношения интегральных интенсивностей от кристаллической и аморфной фазы. Определено значение параметра Хуанга. Полученные результаты использованы для определения доли кристаллической фазы при исследовании особенностей кристаллизации микропроводов при отжиге.

3. Исследованы фазовые превращения микропроводов при температурах отжига 400-600°C. Показано, что кристаллизация микропровода на основе Fe начинается при 420°C образования кристаллов $\alpha\text{-Fe}$ ($\text{Im}\bar{3}\text{m}$) и твердого раствора $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ ($\text{Im}\bar{3}\text{m}$, $a = 2.0092 \text{ \AA}$). При температуре 600°C микропровод становится полностью кристаллическим и многофазным. Преобладающей фазой является фаза Fe(Si). Кристаллизация микропровода на основе Co начинается при температуре 400°C с выделения кристаллова -Co ($\text{P6}_3/\text{mmc}$). При температуре 600°C микропровод также становится полностью кристаллическим и многофазным. Микропровод на основе Ni начинает кристаллизоваться также при температуре 400°C с выделения сразу нескольких фаз: Ni ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$), Ni_3Si_2 ($\text{Cmc}2_1$), Ni_3B (Pnma). При температуре 600°C микропровод становится полностью кристаллическим и многофазным. Обнаружено, что метастабильная кристаллическая фаза Ni_3Si_2 существует в

температурном интервале от 450°C и ниже 600°C и не наблюдается в составе полностью кристаллических образцов.

4. Исследована морфология структуры микропроводов составов $\text{Fe}_{73.9}\text{B}_{13.2}\text{Si}_{10.9}\text{C}_2$, $\text{Co}_{73.6}\text{B}_{11.2}\text{Si}_{13}\text{C}_2$, $\text{Ni}_{73.1}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{11.4}\text{C}_2$ на начальной стадии кристаллизации. Показано, что при температурах отжига 400-420°C структура микропроводов аморфно-кристаллическая. Размер кристаллов составляет 5-30 нм. Также на электронно-микроскопических изображениях всех трех составов микропроводов обнаружены полосы деформации, свидетельствующие о наличии достаточно высокого уровня напряжений в микропроводе.

5. Проведено сравнение температуры кристаллизации, фазового состава на начальной стадии кристаллизации, морфологии структуры выделяющихся фаз микропроводов с лентами идентичного состава. Обнаружено, что кристаллизация микропроводов всех трех составов начинается при более низких температурах, чем в лентах идентичного состава. Существенных отличий в морфологии выделяющихся фаз и фазовом составе микропроводов на начальной стадии кристаллизации от лент идентичного состава не обнаружено.

Влияние напряжений на эволюцию структуры и фазовые превращения в аморфных микропроводах

4.1. Исследование влияние напряжений на фазовые превращения при отжиге

Было исследовано влияние напряжений, наведенных стеклянной изоляцией в процессе получения, на кинетику кристаллизации микропровода. Для этого проводился отжиг образцов микропровода в оболочке и образцов с предварительно снятой оболочкой. Исследовались рентгенограммы полученных образцов. На рисунках 4.1, 4.2, 4.3 представлены рентгенограммы образцов микропроводов на начальной стадии кристаллизации на основе Co, Fe и Ni соответственно. На каждом рисунке приведены спектры микропровода, отожженного в оболочке (красный) и без оболочки (синий).

Видно, что в случае микропроводов на основе Fe и Co рентгенограммы образцов, отожженных в изоляции и без изоляции, различаются. На рентгенограммах образцов, отожженных в изоляции, интенсивность дифракционных отражений (от кристаллической фазы) выше, чем на рентгенограмме образцов, отожженных без изоляции. В случае микропровода на основе Ni такого различия не наблюдается.

Была проведена оценка доли кристаллической фазы в отожженных образцах микропроводов на основе Fe и Co. При разложении наблюдаемых экспериментальных кривых на составляющие (как описано в главе 3): диффузные гало от аморфной фазы и дифракционные пики, соответствующие кристаллической фазе, максимумы описывались гауссианами. При этом использовались параметры гауссиана, полученные для исходного аморфного микропровода.

Результаты разложения спектров представлены на рисунках 4.4 и 4.5. В таблице 4.1 приведены значения интегральной интенсивности отражений, соответствующих аморфной (I_{am}) и кристаллической (I_c) фазам, а также рассчитанные соотношения интенсивностей, отражающие долю фаз. Из полученных данных следует, что после часового отжига при 420°C в образце микропровода на основе Fe, отожженном в изоляции доля кристаллической фазы в 1.5 раза больше, чем в образце, отожженном без изоляции. В случае микропровода на основе Co при отжиге при 400°C в образце, отожженном в изоляции, доля кристаллической фазы в 1.7 раза больше, чем в образце, отожженном без изоляции.

Таблица 4.1. Результаты разложения дифрактограмм сплавов $Co_{73.6}B_{11.2}Si_{13}C_2$ и $Fe_{73.9}B_{13.2}Si_{10.9}C_2$, представленных на рисунках 4.4 и 4.5.

	$Co_{73.6}B_{11.2}Si_{13}C_2$		$Fe_{73.9}B_{13.2}Si_{10.9}C_2$	
	В оболочке	Без оболочки	В оболочке	Без оболочки
I_{cr} (abstract unit (a.u.))	2095	1302	1217	724
I_{am} (a.u.)	22227	24251	13435	12456
$\frac{I_{cr}}{I_{cr} + I_a}$	0.086	0.05	0.083	0.055

Таким образом, наличие стеклянной оболочки при отжиге на начальной стадии кристаллизации ускоряет процесс кристаллизации. Проанализируем полученный результат. Стеклянная оболочка за счет разницы КТР создает значительные упругие напряжения. Упругие напряжения вносят вклад в величину свободной энергии системы. Этот вклад, как известно, пропорционален квадрату величины упругой деформации. Кристаллизация аморфной сердцевины приводит к понижению свободной энергии системы. Поэтому выигрыш в свободной энергии будет зависеть, в частности, и от уровня компенсации упругой деформации. При этом величина этого выигрыша будет влиять на кинетику процесса кристаллизации.

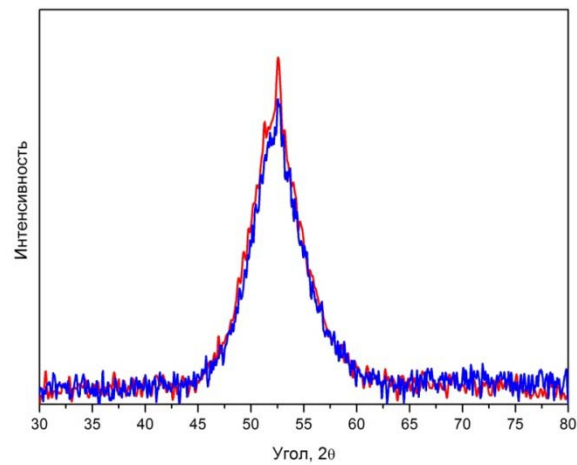


Рисунок 4.1. Рентгенограммы микропровода на основе Fe, отожженного при 420°C в оболочке (красная кривая) и без оболочки (синяя кривая).

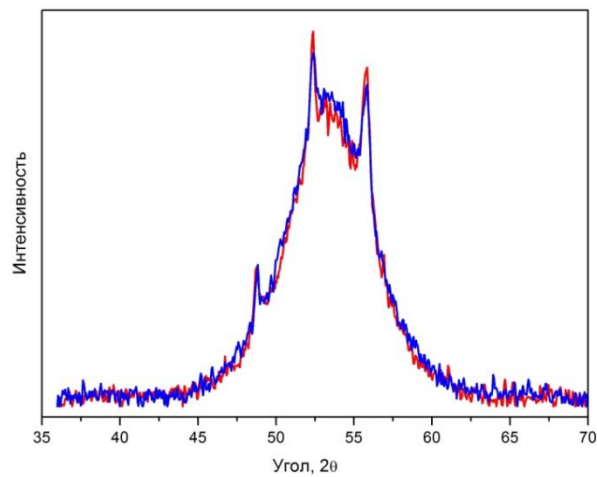


Рисунок 4.2. Рентгенограммы микропровода на основе Co, отожженного при 400°C в оболочке (красная кривая) и без оболочки (синяя кривая).

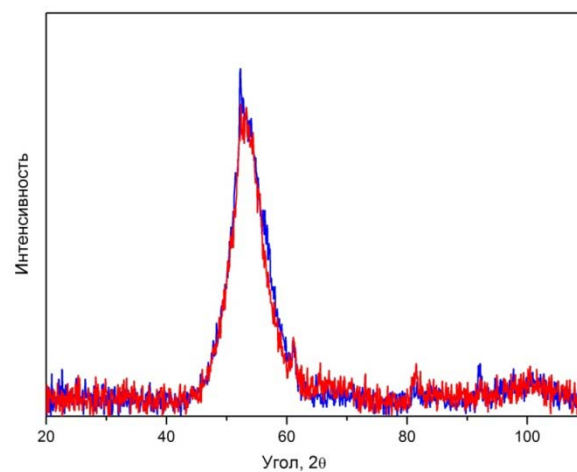
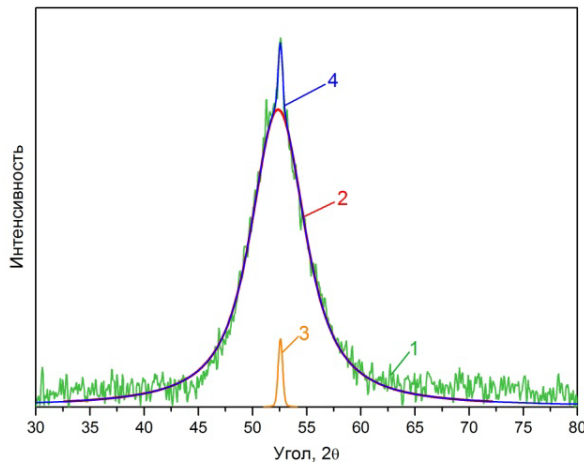
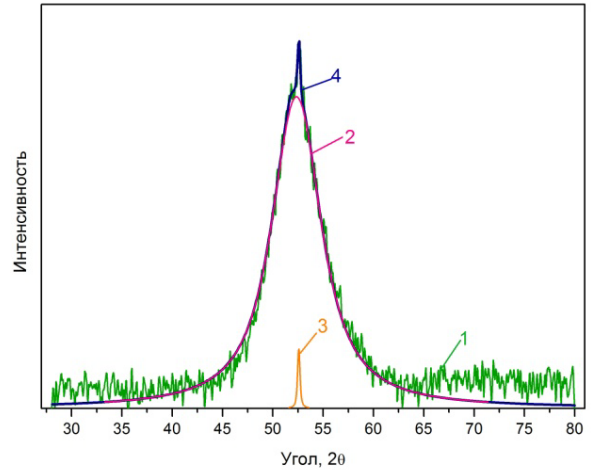


Рисунок 4.3. Рентгенограммы микропровода на основе Ni, отожженного при 400°C в оболочке (красная кривая) и без оболочки (синяя кривая).



а)

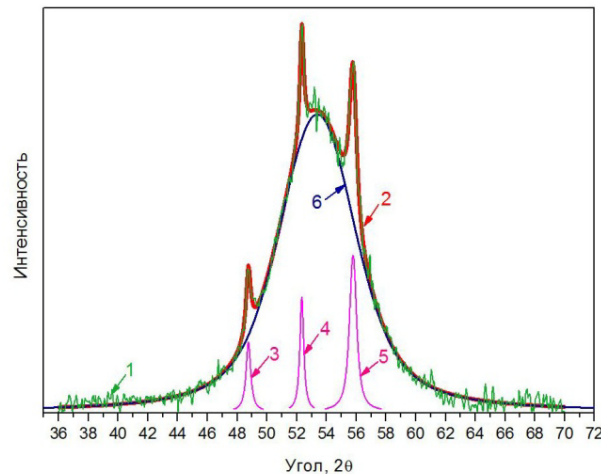


б)

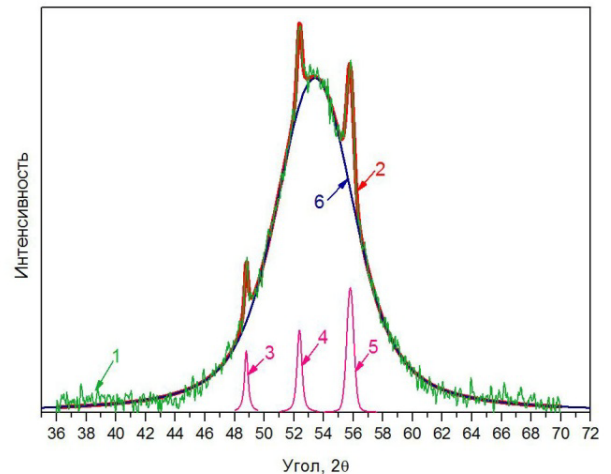
Рисунок 4.4. Рентгенограмма образца микропровода на основе железа, отожженного при 420°C. Экспериментальная кривая (1) и рассчитанные кривые: аморфная фаза (2), кристаллическая фаза (3) и суммарная (аморфная + кристаллическая) (4):

(а) микропровод, отожженный в стеклянной оболочке

(б) микропровод, отожженный без оболочки



а)



б)

Рисунок 4.5. Рентгенограмма образца микропровода на основе кобальта, отожженного при 400°C. Экспериментальная кривая (1) и рассчитанные кривые: аморфная фаза (6), кристаллическая фаза (3, 4, 5) и суммарная (аморфная + кристаллическая) (2).

в стеклянной оболочке.

(а) микропровод, отожженный в стеклянной оболочке

(б) микропровод, отожженный без оболочки

Если после образования аморфного микропровода в нем существуют растягивающие напряжения, то при кристаллизации они будут способствовать образованию той фазы, которая будет вызывать уменьшение напряжений. Т.е., в данном случае, растягивающие напряжения будут способствовать образованию фазы, имеющей максимальный объем, приходящийся на один атом в ее кристаллической решетке.

Проведем оценку объемного эффекта кристаллизации для данного случая. Аморфный сплав на основе кобальта имеет химический состав $\text{Co}_{73.6}\text{B}_{11.2}\text{Si}_{13}\text{C}_2$. Средний объем на атом в аморфном сплаве такого состава составляет $5,09 \text{ \AA}^3/\text{ат}$ (это значение было получено экстраполяцией литературных данных по плотности аморфных сплавов [96, 97] для данного состава сплава). При кристаллизации этого микропровода первоначально происходит выделение кристаллов кобальта с ГПУ структурой. Объем элементарной ячейки ГПУ-Со составляет $21.87 \text{ \AA}^3$. В элементарной ячейке содержится 4 атома. Таким образом, объем, приходящийся на один атом, равен $5.47 \text{ \AA}^3/\text{ат}$ (он больше, чем в аморфном сплаве) и величина объемного эффекта при начале кристаллизации и образовании этой фазы составляет около 7%.

При кристаллизации микропровода $\text{Fe}_{73.9}\text{B}_{13.2}\text{Si}_{10.9}\text{C}_2$ образуется α -Fe или, точнее, твердый раствор кремния в железе состава Fe_3Si . Объем элементарной ячейки Fe_3Si составляет $22.42 \text{ \AA}^3$, в элементарной ячейке ОЦК фазы содержится 2 атома. Таким образом, объем, приходящийся на один атом, равен $11.21 \text{ \AA}^3/\text{ат}$. Объем, приходящийся на один атом в аморфной фазе такого состава, составляет $10.7 \text{ \AA}^3/\text{ат}$. То есть при кристаллизации аморфного микропровода на основе железа (образовании Fe_3Si) величина объемного эффекта составляет 4,7%.

Приведенные оценки объемного эффекта при начальных стадиях кристаллизации сплавов на основе железа и кобальта показывают, что на начальной стадии кристаллизации образуются менее плотные по сравнению с аморфной матрицей кристаллические фазы. Т.е. образование наблюдаемых кристаллических фаз как в сплаве на основе Fe, так и в сплаве на основе Со дает выигрыш в свободной энергии, который связан с уменьшением упругой деформации за счет образования меньшей по объемной плотности кристаллической фазы по отношению к аморфной матрице. Растягивающие напряжения, создаваемые стеклянной оболочкой, являются дополнительными локальными источниками упругих деформаций. Уменьшая

среднюю плотность аморфной матрицы, они увеличивают неравновесность аморфной фазы относительно кристаллической и способствуют, таким образом, понижению ее температуры кристаллизации.

Следует также отметить, что температура Кюри исследуемых аморфных сплавов близка к 400°С, а температуры Кюри образующихся фаз (железа и кобальта) – выше. Следовательно, при указанных выше температурах кристаллизации (400 и 420°С), из парамагнитной аморфной фазы образуются ферромагнитные фазы. Образование ферромагнитной фазы (в случае железа или кобальта) будет сопровождаться дополнительным увеличением объема, обусловленного объемной магнитострикцией. Величина магнитострикции составляет 10^{-5} - 10^{-6} [98]. Она, очевидно, на несколько порядков меньше объемного эффекта кристаллизации, при которой из аморфной фазы образуются кристаллы железа или кобальта (несколько процентов). И хотя оба этих эффекта направлены в одну сторону, их величины несоизмеримы. Поэтому в данном случае при анализе образующейся структуры влиянием магнитострикции на последовательность фазовых переходов можно пренебречь.

В аморфно-кристаллических образцах, полученных при отжиге при более высокой температуре 450°С, различия по количеству кристаллической фазы в образцах, отожженных в оболочке и без оболочки не наблюдалось. В этом случае из-за повышенной кинетики процесса кристаллизации (температура отжига более высокая, чем в предыдущем случае) эффекты могут проявляться не столь ярко.

4.2. Исследование влияния напряжений на морфологию структуры микропроводов при отжиге

Исследование влияния напряжений проводилось путем сравнения кристаллизации микропроводов с разным уровнем остаточных напряжений. Для этого проводилось исследование кристаллизации образцов

микропровода в оболочке и без оболочки. При снятии оболочки происходит понижение уровня напряжений, которое, в соответствии с литературными данными [43], может быть (для разных компонент остаточных напряжений) на 200-700 МПа. Нами проводилось электронно-микроскопическое исследование структуры микропроводов, отоженных в оболочке и без оболочки, на начальной стадии кристаллизации. Изображения микроструктуры образцов микропроводов представлены на рисунках 4.6 и 4.7. В образце микропровода на основе Fe, отоженном в оболочке, размер кристаллических выделений составляет 5 нм в случае микропровода, отоженного без оболочки – 8 нм. На изображении микроструктуры видны также полосы, имеющие светлый контраст. Он может быть обусловлен несколькими причинами. Одной из этих причин является то, что они могут иметь менее плотную и более разупорядоченную, чем аморфная матрица структуру и представлять собой полосы сдвига, образующиеся при деформации. Деформация происходит при кристаллизации для компенсации объемного эффекта. Наличие растягивающих напряжений от оболочки повышает уровень напряжений в матрице, который и может вызывать деформацию матрицы.

На рисунках 4.8 и 4.9 представлены электронно-микроскопические изображения отоженных при 400°C в оболочке и без оболочки образцов микропровода на основе Co соответственно. На полученных изображениях не наблюдается разницы в морфологии выделений кристаллической фазы, но различаются размеры наблюдаемых скоплений (островков) мелких кристаллов. В случае микропровода, отоженного в оболочке, островки имеют размер 150-200 нм, тогда как в микропроводе, отоженном без оболочки, размер островков составляет 200-300 нм.

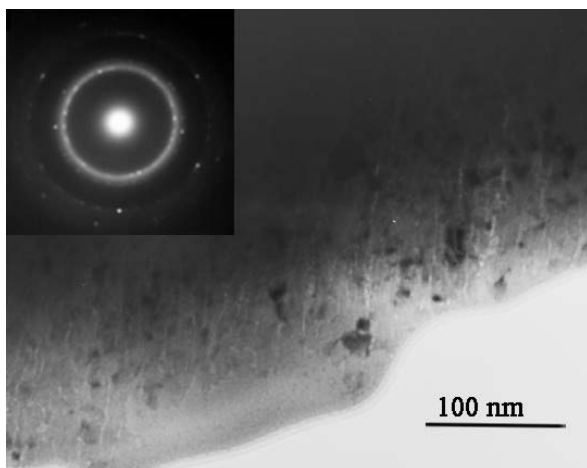


Рисунок 4.6. Микропровод на основе Fe, отожженный без оболочки при температуре 420°C.

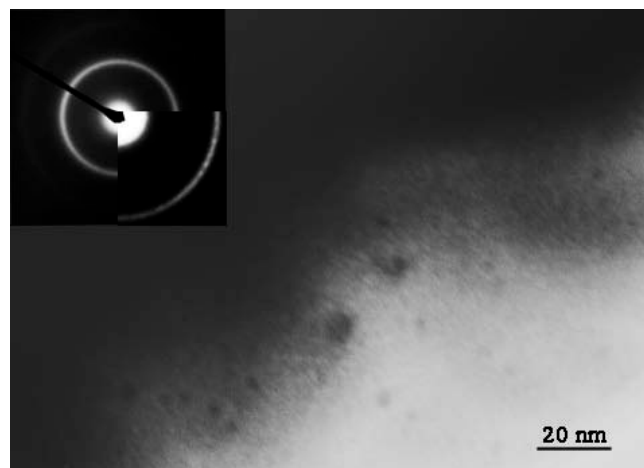


Рисунок 4.7. Микропровод на основе Fe, отожженный в оболочке при температуре 420°C.

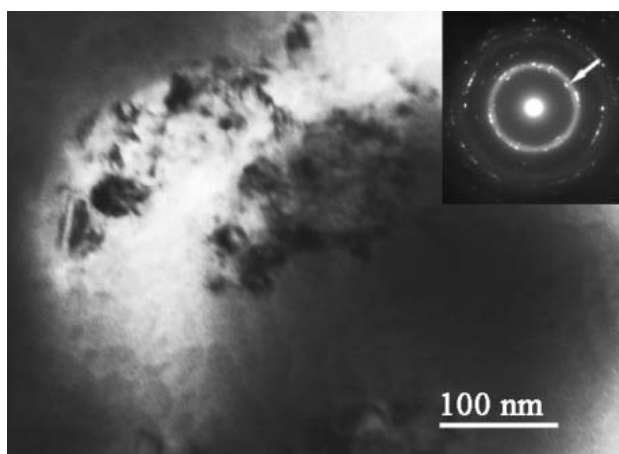


Рисунок 4.8. Микропровод на основе Co. Отжиг 400°C без оболочки.

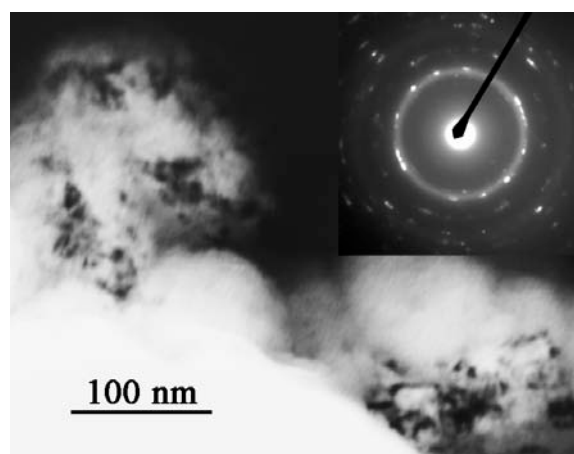


Рисунок 4.9. Микропровод на основе Co. Отжиг 400°C без оболочки.

4.3. Выводы по главе 4

1. Проведено рентгеноструктурное исследование кристаллизации образцов микропровода с разным уровнем остаточных напряжений. Показано, что напряжения, наведенные стеклянной оболочкой, в случае микропроводов на основе Fe и Co, ускоряют процесс кристаллизации на начальной стадии. В случае микропровода на основе Co ускорение процесса кристаллизации на начальной стадии проявляется более выражено по сравнению с микропроводом на основе Fe. Показано, что влияние напряжений на термическую стабильность аморфной фазы коррелирует с объемным эффектом кристаллизации.
2. Проведено электронно-микроскопическое исследование структуры образцов микропроводов с разным уровнем остаточных напряжений, наведенных стеклянной оболочкой, на начальной стадии кристаллизации. Показано, что разницы в морфологии выделений кристаллической фазы не наблюдается, но имеется различие размеров наблюдаемых кристаллических включений. В случае микропроводов, отожженных в стеклянной оболочке, размер кристаллических включений больше, чем в микропроводах, отожженных без оболочки.

Роль напряжений в формировании магнитной структуры микропровода и их влияние на магнитные свойства

В данной работе методами магнито-силовой сканирующей микроскопии, вибрационной магнитометрии и методом магнитооптических индикаторных пленок, экспериментально исследована магнитная структура микропровода на основе Fe и влияние напряжений на его магнитную структуру и свойства. Исходный образец микропровода имеет положительную магнитострикцию $\lambda_s \approx 2-2,5 \times 10^{-5}$. Микропровод данного состава проявляет свойство магнитной бистабильности, т.е. может перемагничиваться одним скачком Баркгаузена [99][100]. Исследовано влияние напряжений, наведенных стеклянной изоляцией на магнитные характеристики микропровода и свойство магнитной бистабильности, а также температурная зависимость намагниченности микропровода.

5.1. Магнитная структура микропровода с положительной магнитострикцией

Методом магнитооптических индикаторных пленок и методом магнито-силовой микроскопии было проведено экспериментальное исследование магнитной структуры ферромагнитного микропровода состава $\text{Fe}_{73,9}\text{B}_{13,2}\text{Si}_{10,9}\text{C}_2$.

На рисунке 5.1a приведено полученное магнитооптическое изображение (МОИП изображение) исходного микропровода без приложения внешнего магнитного поля. На МОИП-изображении (в центре фотографии) можно различить два типа контраста. По всей длине отрезка микропровода наблюдается мелкий периодический контраст в виде темных и светлых поперечных полос (как видно при увеличении участка фотографии во врезке). Их период составляет около 5 мкм.

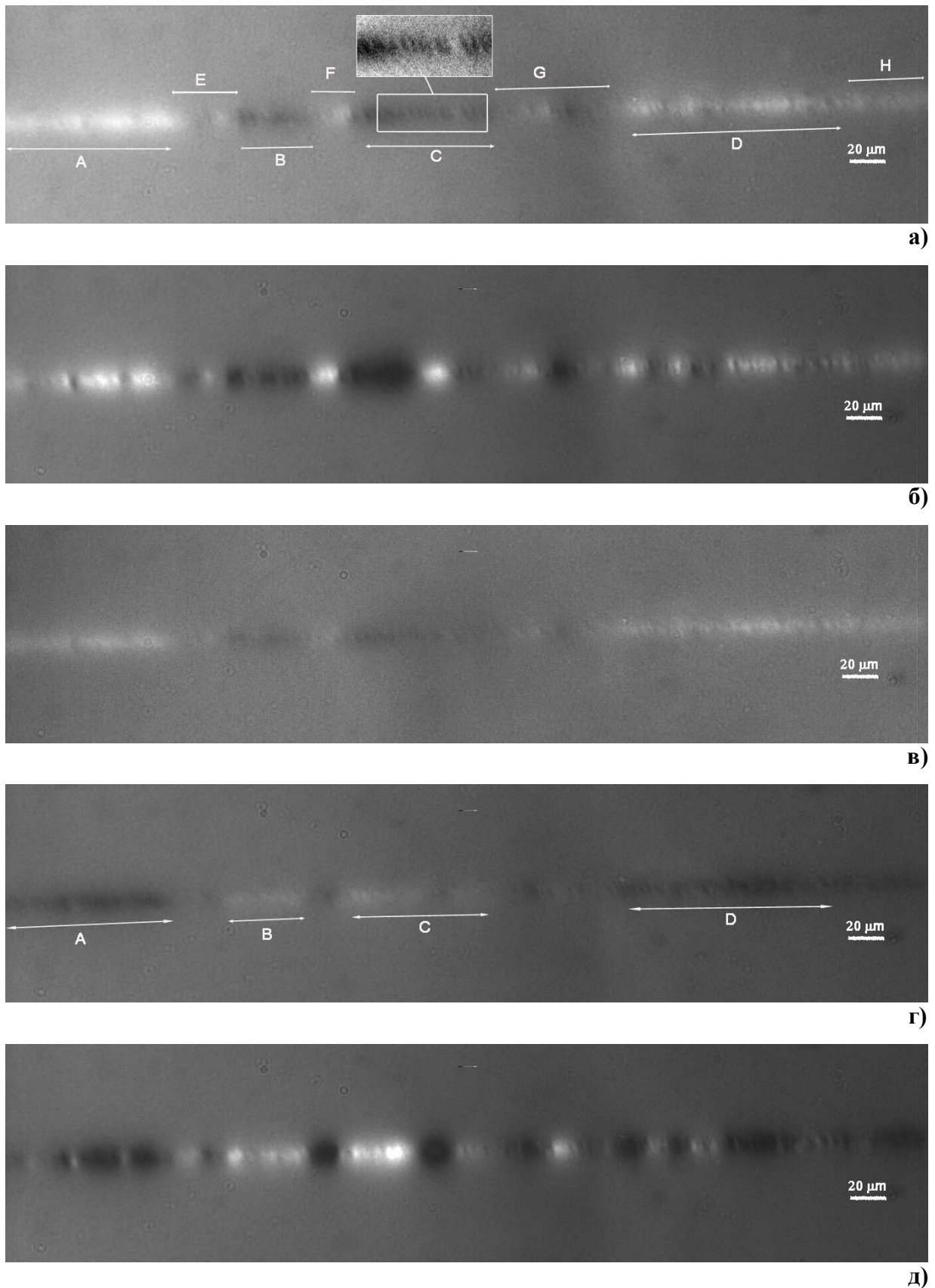


Рисунок 5.1 Магнитооптическое изображение магнитной структуры исходного микропровода на основе железа: **а)** без приложенного внешнего магнитного поля ($H_{\text{вн}} = 0$), **б)** в приложенном внешнем магнитном поле $H_{\text{вн}} = 0,5 \text{ Э в}$ в приложенном внешнем магнитном поле $H_{\text{вн}} = 76 \text{ Э}$ **г)** в приложенном внешнем магнитном поле $H_{\text{вн}} = 1,3 \text{ Э}$, **д)** в приложенном внешнем магнитном поле $H_{\text{вн}} = 110 \text{ Э}$

Кроме того, на изображении вдоль микропровода присутствуют также протяженные темные и светлые области размером от 50-ти до 120 мкм, и менее интенсивные переходные области. На рисунке 5.1а они отмечены стрелками: темные – области В, С, светлые – области А, D, переходные – области Е, F, G, H.

Контраст от протяженных областей менее отчетливый и накладывается на мелкий периодический контраст, усиливая или ослабляя его. Для понимания природы наблюдаемой МО-картины были получены МОИП-изображения данного отрезка микропровода в приложенном вдоль оси провода внешнем магнитном поле. Величина внешнего поля, необходимого для наблюдения процесса перемагничивания микропровода, оценивалась по петле гистерезиса, приведенной на рисунке 5.2.

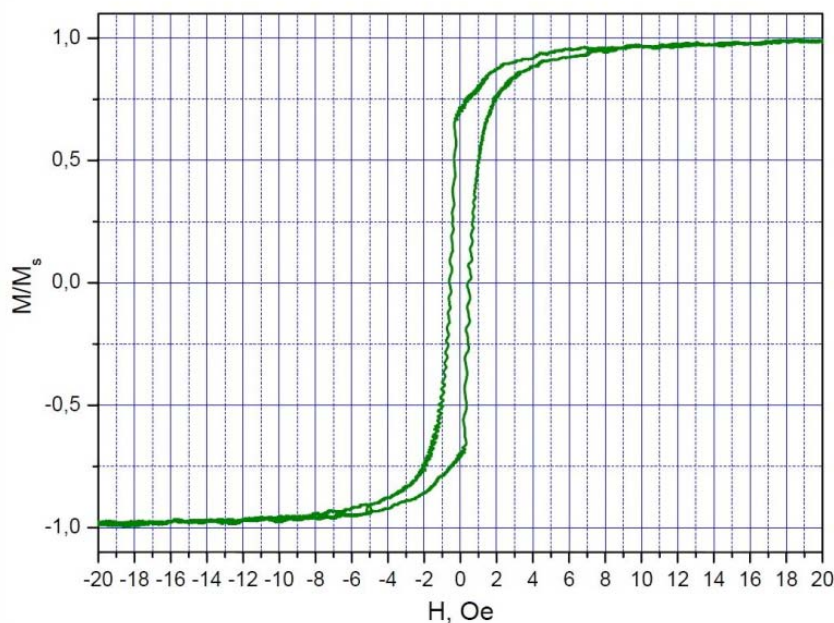


Рисунок 5.2. Магнитная петля гистерезиса микропровода на основе Fe без стеклянной изоляции (длина образца 17 мм).

Петля получена с отрезка микропровода длиной 17 мм. Видно, что перемагничивание исследуемого образца происходит в сравнительно небольших полях. Коэрцитивная сила составляет 0,6 Э. Полное намагничивание образца достигается при поле 15 Э.

Для изучения изменения магнитной структуры микропровода были получены МОИП изображения при приложенном внешнем поле разной

величины. Полученные изображения представлены на рисунке 5.1. Изображения 5.1б и 5.1в – МОИП-изображения микропровода во внешнем поле 0,5 Э и 76 Э. Данные изображения были получены при последовательном намагничивании, здесь мы приводим только снимки при малых и больших значениях приложенного поля. Видно, что при увеличении поля наблюдается усиление мелкого периодического контраста. На рисунках 5.1г и 5.1д приведены МОИП-изображения того же отрезка микропровода, полученные при смене полярности приложенного поля. При достижении величины поля 1,3 Э (рисунок 5.1г) контраст изменился на противоположный. Видно, что области А, Д теперь имеют темный контраст, а области В, С – светлый. При внешних полях около 110 Э (рисунок 5.1д) также усиливается мелкий периодический контраст.

С помощью метода магнитно-силовой микроскопии исследовалась доменная структура микропровода на торце. Для этого отрезок микропровода заправлялся в цилиндрический держатель и готовился шлиф торца микропровода. Предполагалось, что из-за подобной конфигурации образца магнитостатическое взаимодействие не приводит к существенному изменению доменной структуры на торце микропровода и замыкающие домены не образуются. На первом этапе шлиф готовился с помощью механической шлифовки с использованием абразивных материалов (бумага, пасты, суспензии) с размером зерна от 10-0.25 мкм и специальных тканей для полировки.

На рисунке 5.3 приведено атомно-силовое микроскопическое изображение (АСМ изображение) – топография поверхности образца (а), и магнитно-силовое микроскопическое изображение (МСМ изображение) – магнитный контраст (б), исходного поперечного сечения микропровода после механической полировки (шлифования) с использованием абразивных материалов. На МСМ – изображении микропровода наблюдается доменная структура, похожая на лабиринтную доменную структуру. Такой контраст может быть обусловлен напряжениями, наведенными в процессе шлифовки

образца. Напряжения могут существенно изменять магнитную структуру и вызывать появление новых доменов. Такое образование «лабиринтных» доменов (рисунок 5.3) может быть обусловлено магнитострикционным взаимодействием в сильнодеформированном (в процессе шлифовки) напряженном поверхностном слое. Для проверки этого предположения после шлифовки была проведена полировка образца без применения абразивных материалов. После окончательной полировки без применения абразивных материалов (ионным пучком) магнитная структура в виде лабиринтных доменов исчезает. В результате после снятия деформированного слоя с помощью ионной полировки, мы смогли наблюдать магнитный контраст, обусловленный образцом (рисунок 5.4 а, б). Таким образом, механическая полировка образцов вызывает появление магнитострикционных доменов и искажает магнитную структуру микропровода. Приведенные изображения являются экспериментальной иллюстрацией непосредственной зависимости магнитной структуры от уровня и распределения напряжений. Поэтому приготовление образцов для магнито-силовой микроскопии осуществлялось с помощью дополнительной ионной полировки.

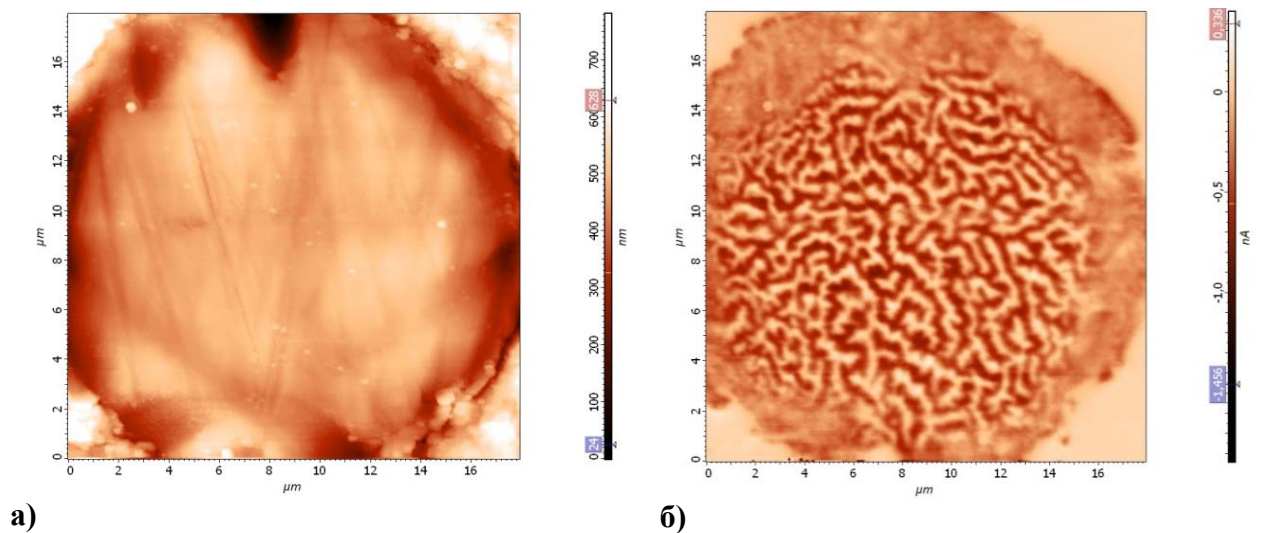


Рисунок 5.3. а) Атомно-силовое изображение торца микропровода после шлифовки, б) магнитно-силовое изображение (фазовый контраст) исходного микропровода после шлифовки.

На рисунках 5.4а и 5.4б приведены полученные АСМ изображение поверхности торца микропровода и МСМ изображение магнитного контраста на торце после окончательной полировки. Видно, что магнитный контраст на МСМ изображении принципиально отличается от приведенного выше (рисунок 5.3). Контраст на МСМ изображении состоит из внутренней области торца провода и опоясывающего кольца или кольцевого слоя по краю (поверхности) провода. При этом половина слоя темная, другая половина – светлая, а также есть небольшая переходная область между темной и светлой частями кольцевого слоя. Толщина наблюдаемого кольцевого слоя находится в интервале 1,5-2 μm (рисунок 5.4б).

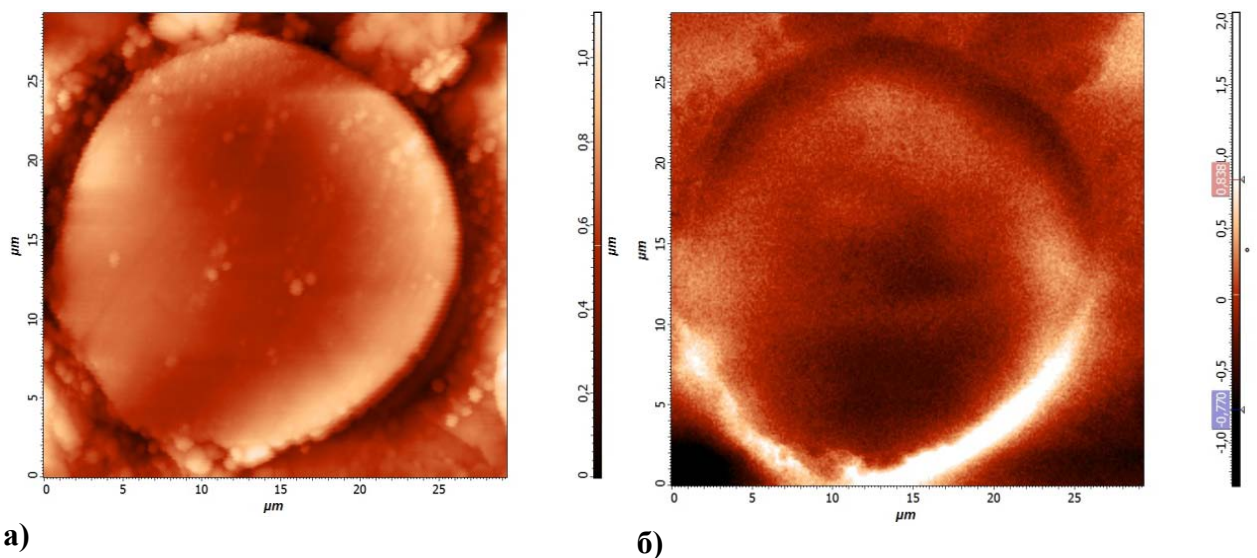


Рисунок 5.4 а) Атомно-силовое изображение торца микропровода, **б)** магнитно-силовое изображение (фазовый контраст).

Как уже обсуждалось, метод магнитно-силовой микроскопии дает информацию о градиенте магнитных полей рассеяния от образца. На рисунке 5.4б видно, что ориентация магнитного момента в сердцевине микропровода и по его поверхности (в опоясывающем слое) различна. В самом поверхностном магнитном слое наблюдается непрерывная смена ориентации намагниченности от одного направления к противоположному, что соответствует смене контраста по краю торца провода от светлого к темному с переходной областью между ними. Интересно то, что здесь не наблюдается разбиения поверхностного слоя на несколько доменов. Такое разбиение

предполагалось, например, в [50] (рисунок 1.8) для радиальной ориентации поверхностных доменов. В данном случае контраст меняется постепенно от светлой половины кольцевого слоя к темной. Изменение контраста, в свою очередь, свидетельствует об изменении взаимной ориентации составляющей магнитного момента кантилевера и образца. Поскольку у кантилевера она постоянна, то такое изменение есть непрерывное изменение магнитного момента в образце.

Следовательно, поверхностный кольцевой слой представляет собой один кольцевой домен с радиальным направлением намагниченности, например, от оси провода. Данный контраст характерен и для кольцевого домена с циркулярным направлением намагниченности. Однако это не соответствует МОИП-изображениям (рисунок 5.1a): в случае циркулярной ориентации намагниченности у поверхности микропровода, на которую накладывается индикаторная пленка, нет нормальных по отношению к плоскости пленки компонент магнитных полей рассеяния и соответственно, нет контраста. В данном случае контраст наблюдался. Поэтому наблюдаемый поверхностный слой составляют домены с радиальной ориентацией магнитного момента. Это отражено на предложенной схеме на рисунке 5.8. Согласно полученному МСМ-изображению (рисунок 5.4б) толщина поверхностного слоя составляет 1,5-2 мкм. Исследование магнитной структуры микропровода с помощью магнитно-силовой микроскопии провода позволило впервые экспериментально наблюдать структуру поверхностного кольцевого слоя доменов с торца микропровода и определить его толщину.

Если обратиться к полученным результатам исследования магнитной структуры, то, как уже было отмечено выше, на МОИП изображениях мы наблюдаем два типа контраста. Это мелкий периодический контраст, в виде темных и светлых полос размером около 5 мкм (см. на врезке рисунок 5.1a), и протяженные темные и светлые области длиной около 50 – 120 мкм (указаны стрелками на рисунке 5.1a). Для формирования магнитооптического

контраста в методе магнитооптических индикаторных пленок необходимо, чтобы поля рассеяния от исследуемого образца имели нормальную к поверхности индикаторной пленки компоненту. В данном случае это радиальная составляющая магнитных полей рассеяния по отношению к оси провода. Следовательно, наличие периодического контраста в виде темных и светлых полос свидетельствует о присутствии в образце (или, по крайней мере, на поверхности) магнитных доменов с радиальным направлением намагниченности размером 5 мкм. Контраст от протяженных областей провода длиной 50 – 120 мкм также обусловлен радиальными компонентами вектора магнитного момента. Возможны несколько причин, вызывающих его появление.

Во-первых, он может быть обусловлен флуктуациями напряжений по длине провода. Эти флуктуации, вследствие магнитострикции приводят к усилению или ослаблению радиальных компонент векторов намагниченности поверхностных доменов.

Во-вторых, он может быть обусловлен доменами сердцевины. Действительно, при намагничивании провода вдоль оси при достижении поля 1,3 Э наблюдается смена контраста на противоположный (рисунок 5.1г), что соответствует перемагничиванию сердцевины микропровода. Следует отметить, что согласно существующей модели магнитной структуры намагниченность сердцевины микропровода направлена вдоль его оси, тогда поля рассеяния от нее имеют нормальные компоненты по отношению к поверхности только на границах между цилиндрическими доменами. Следовательно, на магнитооптических изображениях должен наблюдаться только контраст от границ доменов. Однако наблюдаемый контраст представляет собой протяженные темные и светлые области, которые меняют контраст в небольших полях (0,6 Э) т.е. домены перемагничиваются – меняют направление магнитного момента). При этом при перемагничивании движения доменных границ мы не наблюдали. Наличие такого контраста свидетельствует о присутствии радиальной составляющей вектора

магнитного момента доменов магнитной сердцевины. То есть, на наблюдаемом с помощью метода МОИП отрезке микропровода ось легкого намагничивания доменов магнитной сердцевины ориентирована под некоторым углом к оси провода (аналогично аморфным лентам, в которых вектор намагниченности выходит из плоскости ленты). А наличие разных по протяженности крупномасштабных темных и светлых областей различной интенсивности свидетельствует о том, что здесь магнитный момент образует некоторый телесный угол относительно оси провода. Неоднородное распределением напряжений в металлической сердцевине микропровода, возникающее при его изготовлении хорошо иллюстрируется, например, в работе [43]. На рисунке 5.5 приведены полученные в данной работе

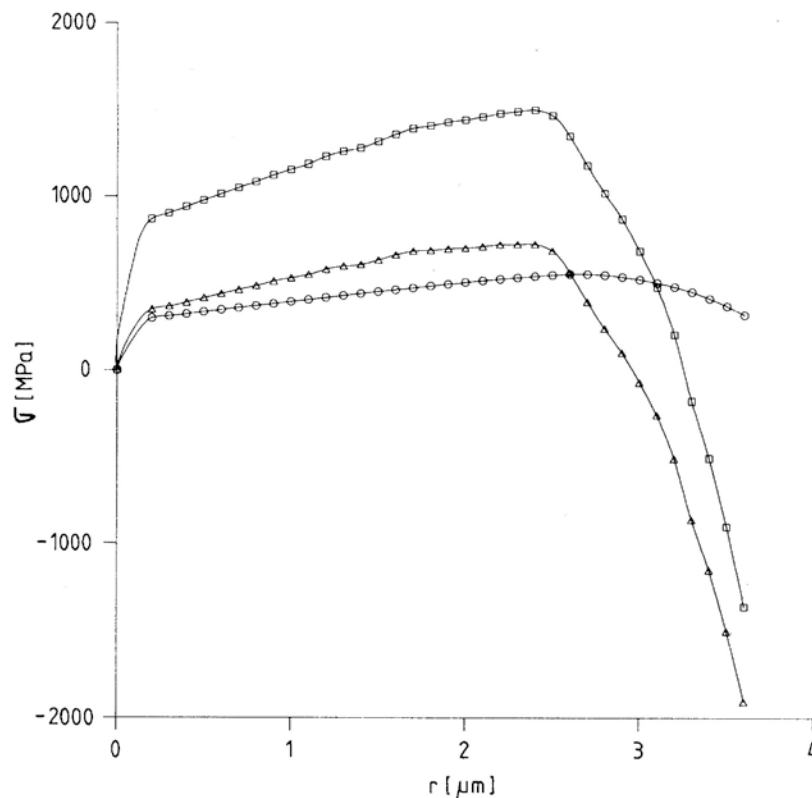


Рисунок 5.5. Распределение компонент остаточных напряжений в металлической сердцевине микропровода, полученные в работе [43] (σ_π (○) $\sigma_{\theta\theta}$ (Δ) σ_{zz} (■)).

распределения трех компонент поля остаточных напряжений по сечению провода.

Видно, что внутри металлической сердцевины преобладают осевые растягивающие напряжения. Эти осевые растягивающие напряжения приводят к образованию протяженных доменов с преимущественно ориентированным вдоль оси провода магнитным моментом. По мере удаления от оси провода возрастает доля растягивающих напряжений, направленных перпендикулярно к оси провода (компонента $\sigma_{\text{т}}$). Кроме того, при $R \approx 0.8 R_0$ осевые напряжения (компонента σ_{zz}) меняют знак и при приближении к поверхности становятся сжимающими. Такое распределение напряжений приводит к появлению поверхностных доменов в аморфных микропроводах из сплавов на основе железа, у которых положительная константа магнитострикции.

На основании полученных результатов нами была предложена модель строения микропровода с положительной магнитострикцией, адекватно описывающая наблюдаемые особенности магнитной структуры. Схема предполагаемой нами модели магнитной структуры микропровода с положительной магнитострикцией и ее изменение в процессе намагничивания представлена на рисунке 5.6. Выше было показано, что на МОИП изображениях перемагничивание магнитной сердцевины наблюдается лишь в случае обращения полярности приложенного поля. Противоположные полярности поля соответствуют двум противоположным направлениям намагничивания провода вдоль оси. Предположим, что наблюдаемый в кадре отрезок образца состоит из одного домена, вдоль которого магнитный момент отклоняется на небольшой угол от оси. Тогда при намагничивании образца вдоль результирующего направления намагниченности домена перемагничивание не происходит и изменение контраста на изображении не наблюдается. Это иллюстрируют МОИП изображения на рисунках 5.1б и 5.1в.

При смене полярности прикладываемого поля намагничивание домена происходит в противоположном направлении по отношению к его

результатирующей намагниченности, что иллюстрируется изменением контраста на рисунке 5.1г.

Можно также отметить, что длина домена магнитной сердцевины в данном случае составляет не менее 500 мкм, т.е. не менее длины кадра, в пределах которого мы наблюдаем отрезок микропровода. Интересно также то, что независимо от полярности при увеличении внешнего поля происходит усиление мелкого контраста от поверхностных доменов (рисунок 5.1 б, д).

Данное явление связано с вращением магнитных моментов поверхностных доменов при намагничивании. Это экспериментальное наблюдение позволило однозначно определить ориентацию намагниченности поверхностных доменов по отношению к намагниченности доменов магнитной сердцевины (рисунок 5.6) А именно, осевая компонента вектора магнитного момента поверхностных доменов должна быть противоположно ориентирована относительно осевой компоненты вектора магнитного момента домена магнитной сердцевины. Только в случае такой взаимной ориентации намагниченности поверхностных и внутренних доменов возможно наблюдение усиления интенсивности контраста от поверхностных доменов в данных условиях намагничивания. Это отражено на предложенной нами схеме магнитной структуры на рисунке 5.6.

На рисунке 5.7 а и б показаны линейные профили интенсивности полученных МОИП изображений микропровода при разных полярностях приложенного поля (приведенных на рисунке 5.1в и 5.1д, соответственно).

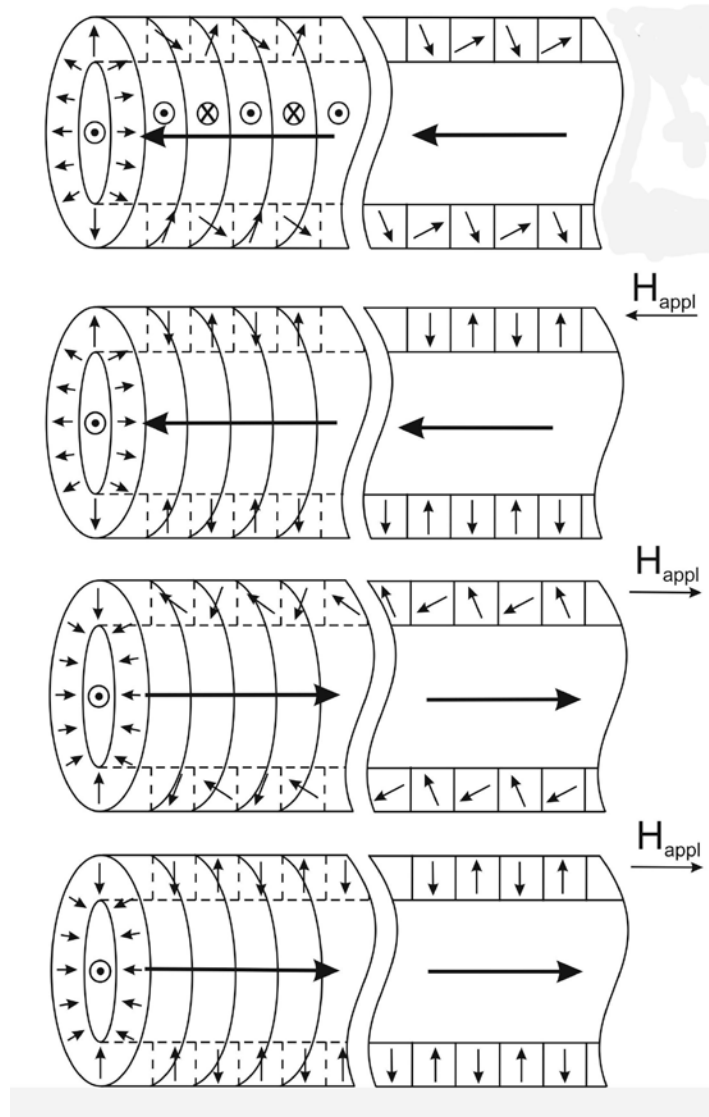


Рисунок 5.6. Предложенная нами модель магнитной структуры микропровода на основе Fe с положительной магнитострикцией: исходного и в процессе намагничивания.

Видно, что при противоположных направлениях прикладываемого поля изображения магнитной структуры микропровода противоположны по контрасту. Так, светлой вытянутой области А на изображении 5.7а соответствует темная область на изображении 5.7b и т.д. Также меняется и мелкий периодический контраст.

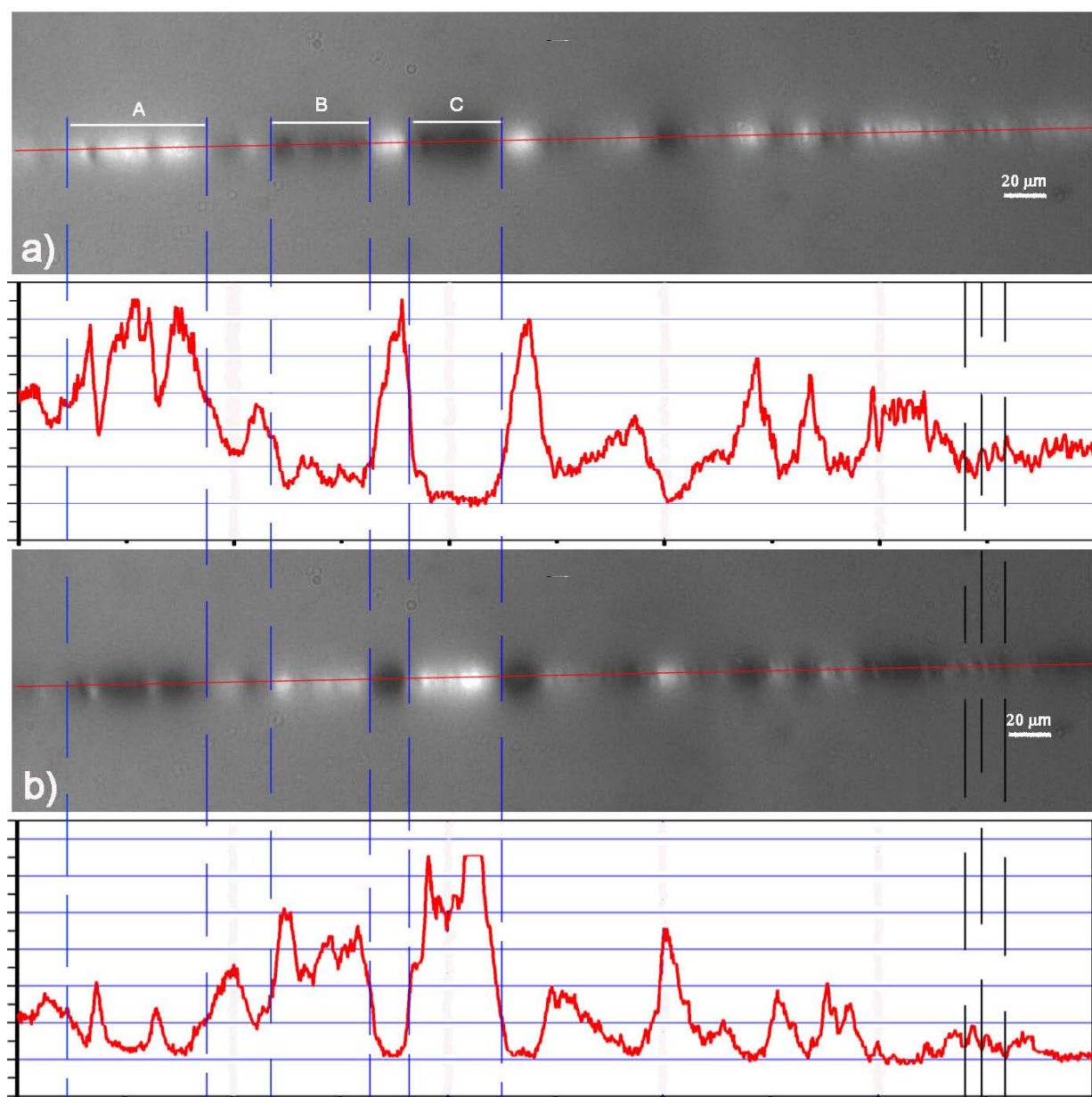


Рисунок 5.7. Линейные профили МОИП изображений **a), b)**, представленных на рисунках 5.2 в и 5.2 д соответственно.

На профиле изображений обозначены маркеры (черными пунктирными линиями), по которым можно видеть, что максимум мелкого периодического контраста до перемагничивания соответствует минимуму мелкого периодического контраста от поверхностного магнитного слоя микропровода после перемагничивания. То есть на изображении 5.7b светлые мелкие полосы соответствуют темным на изображении 5.7a. Это означает, что одновременно с перемагничиванием сердцевины происходит и перемагничивание поверхностных доменов. На основании полученных результатов предложена схема доменной структуры исходного микропровода с положительной магнитострикцией, представленная на рисунке 5.8.

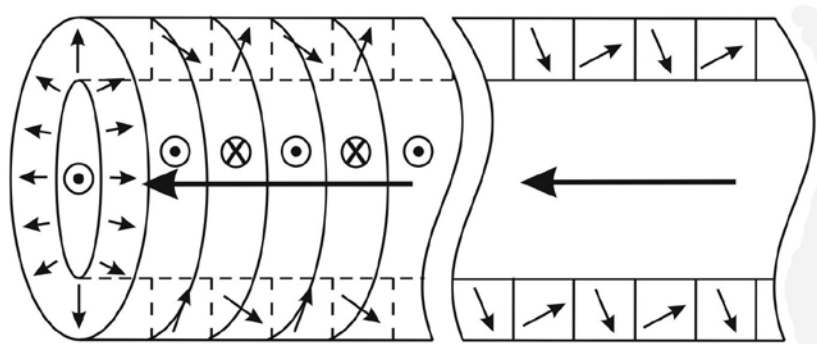


Рисунок 5.8. Схема предложенной модели магнитной структуры микропровода на основе Fe с положительной магнитострикцией.

Сравним полученные экспериментальные данные по размеру поверхностных доменов с оценкой по петле гистерезиса. На рисунке 5.2 показана петля гистерезиса для отрезка микропровода 17 мм. Величина M_r/M_s составляет 0,7. Тогда, в соответствии с (1.8), относительный радиус магнитной сердцевины составляет

$$\frac{R_c}{R_m} = \sqrt{M_r/M_s} = \sqrt{0,7} = 0,84.$$

То есть толщина поверхностного слоя для металлической сердцевины диаметром 19 мкм должна составлять 1,5 мкм. Полученное значение хорошо соответствует определенной экспериментально толщине поверхностного слоя. Кроме того, данное значение хорошо коррелирует также с величиной R_c ,

при которой происходит смена знака осевых напряжений (компонента σ_{zz} на рисунке 5.5).

Необходимо обсудить еще один наблюдаемый эффект. На магнитооптических изображениях (рисунок 5.1) при намагничивании даже при величине намагничивающего поля 110 Э, приложенного вдоль оси провода, наблюдается контраст от доменов поверхностного магнитного слоя. То есть домены поверхностного слоя в данном случае имеют радиальную составляющую магнитного момента при полях 110 Э. При этом, согласно петле гистерезиса, полное намагничивание сердцевинки микропровода вдоль оси наблюдается уже при полях 20 Э. Для выяснения причины данного наблюдения была снята петля гистерезиса в диапазоне полей намагничивания до 1200 Э. Результат представлен на рисунке 5.9. Во врезке приведен в увеличенном масштабе участок петли, где кривая выходит на насыщение.

На врезке видно, что вплоть до величины поля 300 Э (как указано пунктиром) наблюдается намагничивание, поскольку кривая имеет наклон. При достижении поля 300 Э кривая выходит на насыщение. Таким образом, полное намагничивание микропровода происходит при приложении внешнего магнитного поля 300 Э. А перенамагничивание происходит уже при значениях 0,6 Э. Полученная кривая объясняет наблюдение магнитооптического контраста от поверхностных магнитных доменов на изображениях, представленных на рисунке 5.1. То есть при приложении внешнего поля намагничивания в диапазоне 0-110 Э, используемых в данном эксперименте, величины внешнего поля недостаточно для полного ориентирования магнитных моментов поверхностных доменов вдоль оси провода. И их ориентация вдоль направления намагничивания (вдоль оси провода) происходит в существенно больших полях (более 300Э).

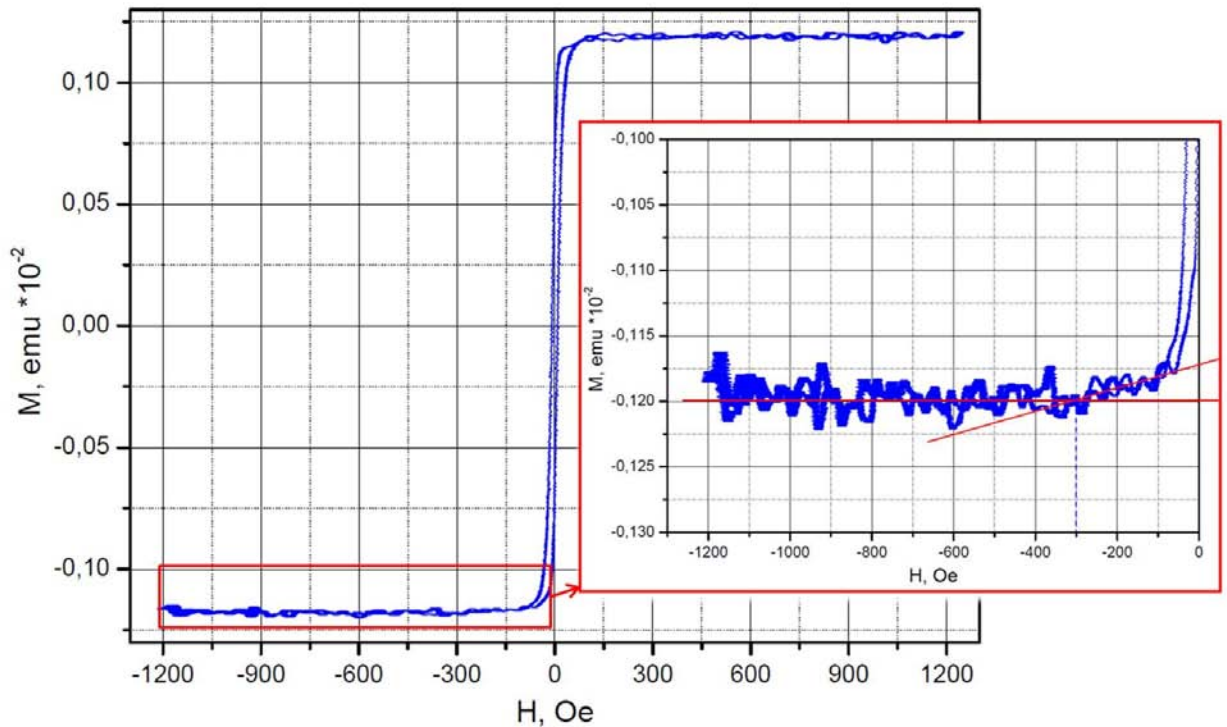


Рисунок 5.9. Магнитная петля гистерезиса микропровода на основе Fe, снятая в больших полях намагничивания.

5.2. Исследование магнитных свойств и магнитной (доменной) структуры микропровода с положительной магнитострикцией при изменении уровня напряжений

Методом вибрационной магнитометрии исследовалось влияние напряжений, наведенных стеклянной оболочкой на магнитные свойства и структуру с положительной константой магнитострикции. Теоретический расчет [43] показывает, что напряжения, наведенные стеклянной оболочкой за счет разницы коэффициентов термического расширения металла и стекла в процессе охлаждения провода не зависят от координат и дают вклад как в радиальную $\sigma_{rr}^{\text{glass}}$ и касательную $\sigma_{\theta\theta}^{\text{glass}}$ компоненты, так и осевую $\sigma_{zz}^{\text{glass}}$ компоненту напряжений. Причем $\sigma_{rr}^{\text{glass}} = \sigma_{\theta\theta}^{\text{glass}} < \sigma_{zz}^{\text{glass}}$ и величины $\sigma_{rr}^{\text{glass}}$, $\sigma_{\theta\theta}^{\text{glass}}$, $\sigma_{zz}^{\text{glass}}$ положительны. Таким образом, согласно расчетам, за счет

разницы КТР металла и стекла стеклянной оболочка в процессе охлаждения вносит растягивающие напряжения во все три компоненты напряжений. Причем вклад этот в компоненту σ_{zz} значительно больше, чем для $\sigma_{\pi\pi}$ и $\sigma_{\theta\theta}$.

Были сняты магнитные петли гистерезиса для образцов микропровода в оболочке и с предварительно снятой оболочкой. На рисунке 5.10 представлены магнитные петли гистерезиса образцов исходного микропровода на основе железа в оболочке (синяя кривая) и со снятой оболочкой (зеленая кривая). При сравнении полученных кривых видно, что после снятия оболочки наблюдается уменьшение значения коэрцитивной силы: в образце в оболочке $H_c = 1,3$ Э, в образце без оболочки $H_c = 0,6$ Э. Также в микропроводе после снятия оболочки наблюдается уменьшение остаточной намагниченности M_r : в образце в оболочке значение $M_r/M_s = 0,9$, в образце без оболочки $M_r/M_s = 0,7$.

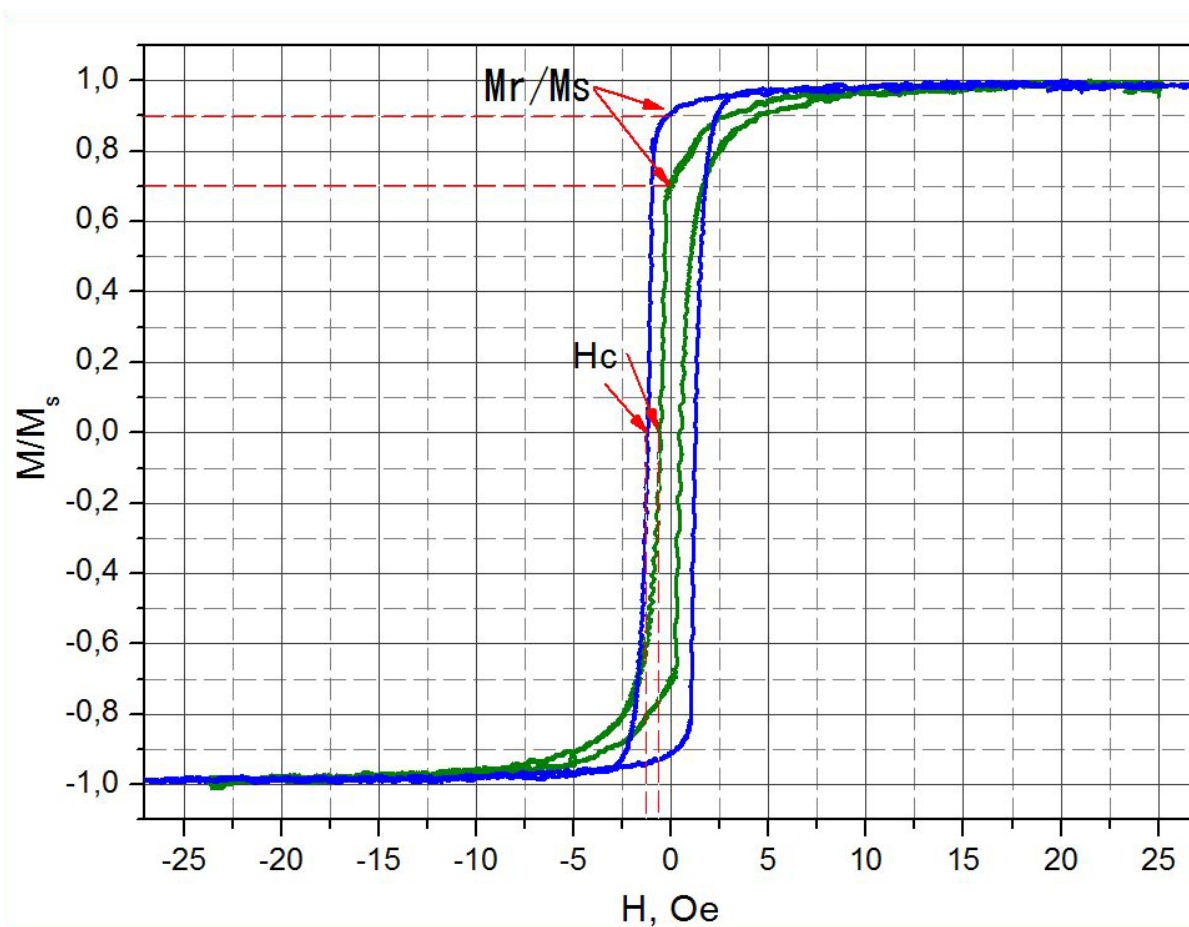


Рисунок 5.10. Магнитные петли гистерезиса микропровода на основе Fe: синяя кривая – исходный микропровод в стеклянной оболочке, зеленая кривая – микропровод после снятия стеклянной оболочки.

Как известно в случае аморфных материалов магнитные свойства и структура в большей степени определяются магнитоупругой анизотропией. Энергию магнитоупругой анизотропии можно записать:

$$F_{\sigma} = -\frac{3}{2}\lambda_s \sigma \cos^2 \varphi, [101] \quad (5.1)$$

где φ угол между вектором намагниченности насыщения $\mathbf{I}_s$ и направлением однородного напряжения.

Коэрцитивная сила за счет анизотропии напряжений пропорциональна величине напряжения и по порядку величины

$$H_c \sim \frac{\lambda_s \sigma}{I_s}, [101] \quad (5.2)$$

Видно, что значение коэрцитивной силы прямо пропорционально величине напряжений. Это означает, что уменьшение напряжений при стравливании стеклянной оболочки должно приводить к уменьшению величины коэрцитивной силы, как наблюдается в эксперименте.

В п.5.1. настоящей главы была исследована магнитная структура микропровода с положительной магнитострикцией и показано, что предложенная оценка толщины поверхностного магнитного слоя по данным M_r/M_s из петли гистерезиса вполне корректна. Если оценить по полученным значениям M_r/M_s толщину поверхностного слоя доменов в образце в оболочке и без оболочки, то получаем, что в случае исходного образца микропровода в оболочке

$$\frac{R_c}{R_m} = \sqrt{M_r/M_s} = \sqrt{0,9} = 0,94$$

Тогда толщина поверхностного слоя доменов в образце в оболочке составляет 0,5 мкм. В образце микропровода без оболочки

$$\frac{R_c}{R_m} = \sqrt{M_r/M_s} = \sqrt{0,7} = 0,84$$

Соответственно толщина поверхностного слоя доменов в образце без оболочки составляет 1,5 мкм. Таким образом, после снятия стеклянной

оболочки уменьшается коэрцитивная сила, а также наблюдается увеличение толщины поверхностного магнитного слоя доменов. Можно предположить, что снятие стеклянной оболочки дает перераспределение компонент напряжений. Значительно уменьшается величина растягивающих напряжений, наведенных стеклянной оболочкой, в особенности компонента zz по отношению к значениям радиальных и касательных компонент тензора напряжений. Это приводит к перераспределению ориентации магнитных моментов, изменению размера поверхностных доменов по радиальному направлению в соответствие с соотношением величин компонент напряжений σ_{zz} , σ_{rr} и $\sigma_{\theta\theta}$.

Т.е. при снятии стеклянной оболочки значительно уменьшается величина σ_{zz} , так что, по-видимому, в поверхностном слое металлической сердцевины микропровода σ_{zz} становится значительно меньше σ_{rr} и $\sigma_{\theta\theta}$, что может приводить к уменьшению размеров поверхностных доменов вдоль оси провода и увеличению их в поперечном направлении. Это и приводит к тому, что отношение M_r/M_s микропровода со снятой оболочкой, меньше, чем M_r/M_s микропровода в оболочке.

5.3. Влияние низкотемпературного отжига на магнитные свойства и структуру микропровода с положительной магнитострикцией

Отжиг аморфных сплавов при температуре ниже температуры кристаллизации позволяет снять остаточные напряжения, наведенные в процессе получения. При отжиге микропровода возможно уменьшить как закалочные напряжения, напряжения, наведенные в процессе растяжения и смотки микропровода на бобину, так и вклад напряжений наведенных стеклянной оболочкой.

Целью данного исследования было изучить роль напряжений, наведенных в процессе изготовления, в формировании магнитной структуры аморфного микропровода и их влияние на магнитные свойства. Режим

низкотемпературного отжига микропровода с целью релаксации остаточных напряжений подбирался в соответствие с результатами исследований эволюции структуры микропровода при отжиге и данных о значении температуры Кюри. Согласно проведенным исследованиям главы 3 микропровод данного состава начинает кристаллизоваться при температуре около 420°C . Температура отжига выбиралась таким образом, чтобы не происходила кристаллизация, а также была ниже температуры Кюри. Для этого было проведено исследование зависимости намагниченности от температуры. По полученной зависимости (рисунок 5.11) была определена температура Кюри. Она составила 415°C .

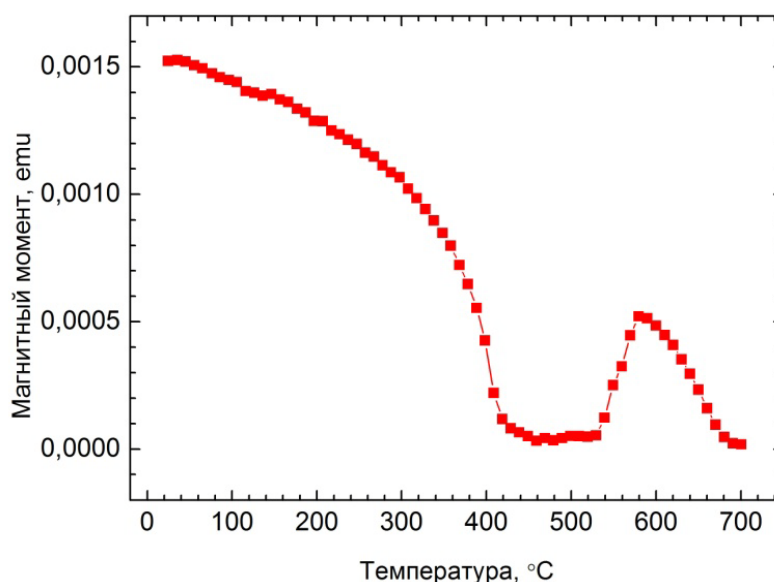


Рисунок 5.11. Температурная зависимость магнитного момента микропровода на основе Fe.

В соответствие с этим данными отжиг проводился при температуре 380°C ($T < T_c$) в течение 1 часа. Был проведен отжиг образцов микропровода в оболочке и с предварительно снятой оболочкой. Исследовались петли гистерезиса полученных образцов. Петли гистерезиса отожженных образцов микропровода приведены на рисунке 5.12.

Зеленая кривая соответствует петле гистерезиса микропровода, отожженного без изоляции, синяя кривая – микропровода, отожженного в

изоляции. Также для сравнения приведена петля гистерезиса исходного микропровода в оболочке (красная кривая).

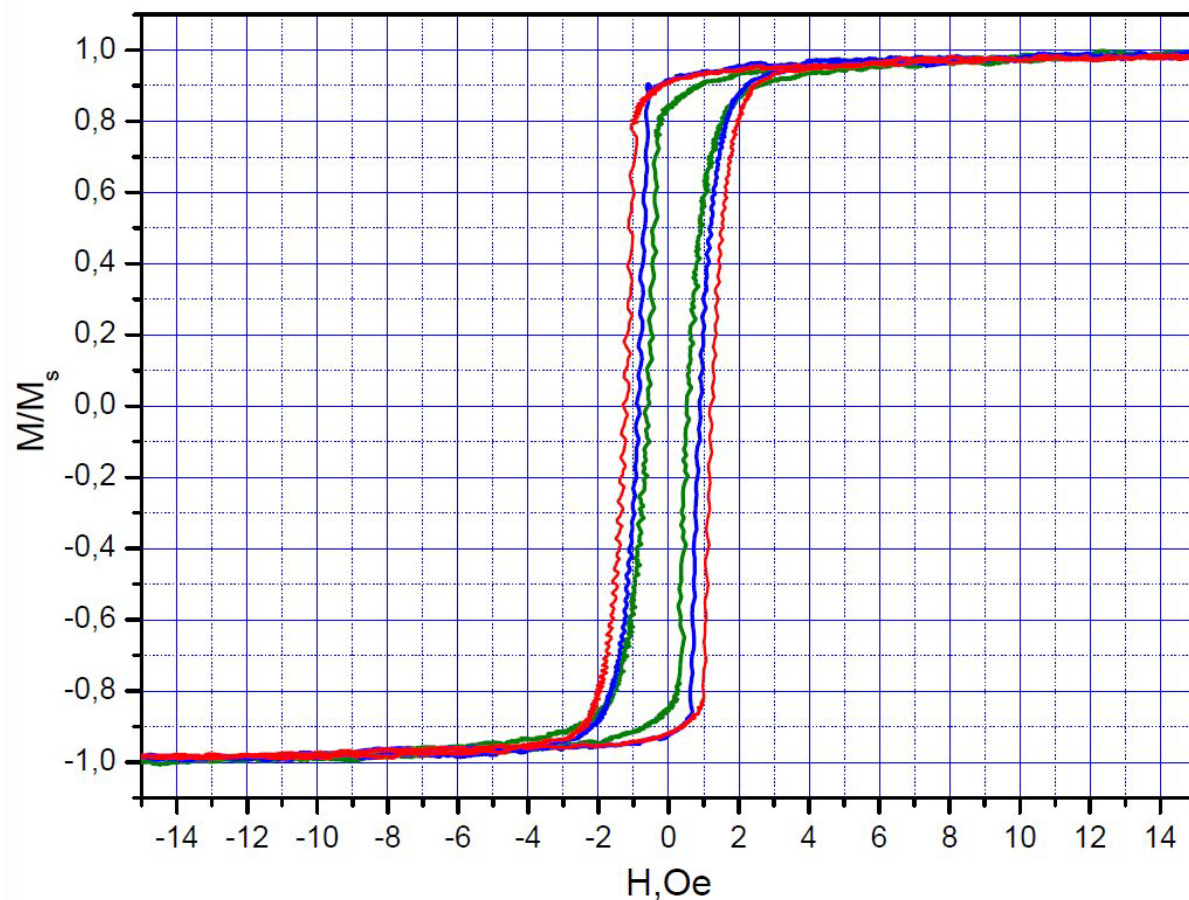


Рисунок 5.12. Петли гистерезиса микропровода на основе Fe: микропровод, отожженный без оболочки при температуре 380°C – зеленая кривая, микропровод, отожженный в оболочке при температуре 380°C – синяя кривая, исходный микропровод (в оболочке) – красная кривая.

В микропроводе, отожженном без оболочки, $H_c = 0.6$ Э, при этом $M_r/M_s = 0,82$. В микропроводе, отожженном в оболочке, $H_c = 0,9$ Э, $M_r/M_s = 0,9$. Видно, что в отожженных как в оболочке, так и без оболочки образцах микропровода после отжига наблюдается снижение значения коэрцитивной силы. Это, как обсуждалось выше, является следствием уменьшения общей величины остаточных напряжений при отжиге.

При сравнении величин остаточной намагниченности видно, что отжиг в оболочке не изменяет величину остаточной намагниченности и в образце, отожженном в оболочке, M_r/M_s остается таким же, как в исходном микропроводе. При отжиге микропровода без стеклянной оболочки величина

M_r/M_s уменьшается относительно исходного образца, однако данная величина больше чем, в образце только после снятия оболочки. Тогда в микропроводе, отожженном без оболочки,

$$\frac{R_c}{R_m} = \sqrt{M_r/M_s} = \sqrt{0,82} = 0,9$$

Отсюда толщина поверхностного магнитного слоя в образце, отожженном без оболочки, составляет около 1 мкм.

Таким образом, наибольший радиус магнитной сердцевины наблюдается в исходном и отожженном в оболочке микропроводе. Однако в микропроводе, отожженном в оболочке, после отжига (при отсутствие изменений относительных размеров доменов) наблюдается уменьшение значения коэрцитивной силы почти в 1,5 раза по сравнению с исходным микропроводом.

Снятие стеклянной изоляции способствует незначительному уменьшению радиуса доменов магнитной сердцевины и, соответственно, увеличению толщины поверхностного магнитного слоя доменов. При этом коэрцитивная сила микропровода без оболочки после отжига не меняется, но в 2 раза меньше чем в образцах в изоляции.

Таким образом, стеклянная оболочка вносит большой вклад в поле напряжений, как в направлении оси провода, так и в поперечном направлении. Напряжения, наводимые стеклянной оболочкой вдоль оси провода, являются растягивающими, имеют сравнимый по значению вклад в формировании поверхностной магнитной структуры, и способствует ориентированию магнитных моментов доменов поверхностного слоя вдоль оси. За счет положительной магнитострикции такой вклад напряжений приводит к меньшей толщине поверхностного магнитного слоя доменов и, соответственно, большему радиусу магнитной сердцевины в образцах в оболочке, чем в образцах без оболочки.

Вклад растягивающих напряжений, наведенных стеклянной оболочкой, в касательную и радиальную составляющие, напротив, способствует

некоторой разориентации магнитных моментов относительно оси провода. Это объясняет большее значение коэрцитивной силы в образцах в оболочке, по сравнению с образцами без оболочки.

Низкотемпературный отжиг также позволяет уменьшить остаточные напряжения. При этом в данном случае мы можем уменьшить общую величину поля остаточных напряжений. Отжиг микропровода в оболочке приводит к уменьшению закалочных напряжений, релаксации структуры. При этом наблюдается уменьшение коэрцитивной силы при сохранении величины остаточной намагниченности. Это показывает, что закалочные напряжения также в большей степени дают разориентацию магнитных моментов относительно оси провода. Их уменьшение способствует облегчению намагничивания. Это наблюдение подтверждают и магнитооптические исследования магнитной структуры образца микропровода после отжига.

Магнитооптические изображения отожженного при 380°C микропровода без оболочки представлено на рисунке 5.14. Для сравнения на рисунке 5.13 приведено также магнитооптическое изображение исходного микропровода без оболочки. Напомним, магнитооптический контраст исходного микропровода (в центре микрофотографии 5.13) представляет собой отрезок провода, вдоль которого наблюдается чередующиеся поперечные темные и светлые полосы. Согласно проведенным исследованиям (пункт 5.1), данный периодический контраст соответствует поверхностным кольцевым доменам. Ширина доменов составляет около 5 мкм. Также на МО изображениях исходного микропровода мы наблюдали фоновый контраст в виде протяженных темных и светлых областей, соответствующий доменам магнитной сердцевины.

Как обсуждалось, контраст от цилиндрических доменов магнитной сердцевины наблюдался на МО изображениях из-за наличия вдоль внутреннего домена участков с отклонениями векторов спонтанной намагниченности относительно оси провода.

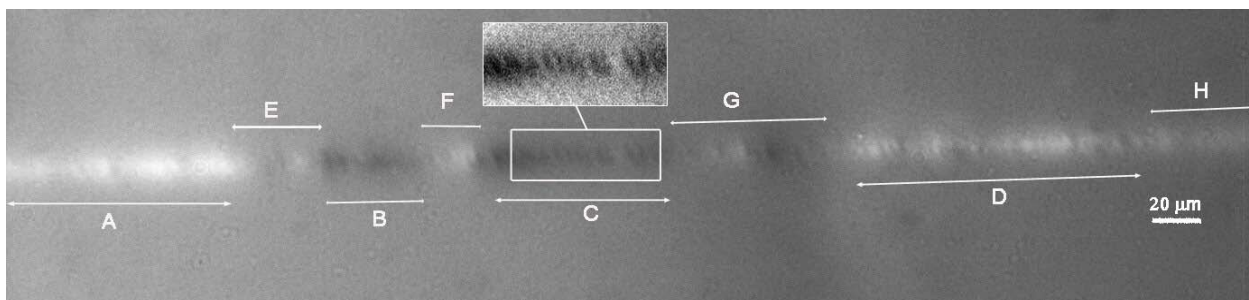
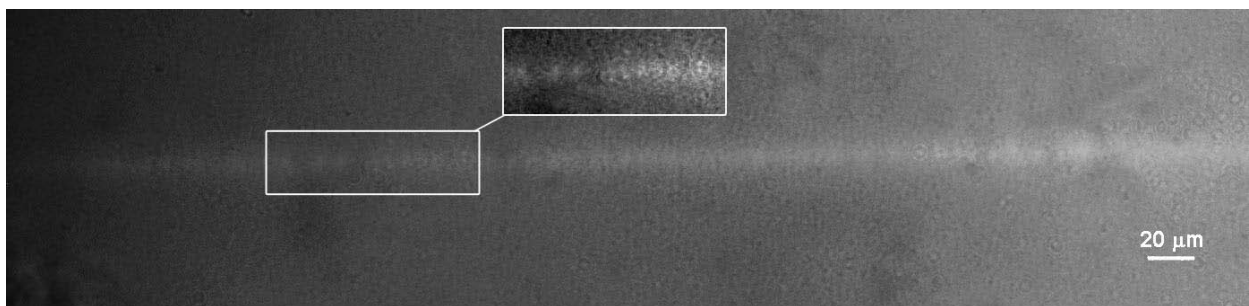
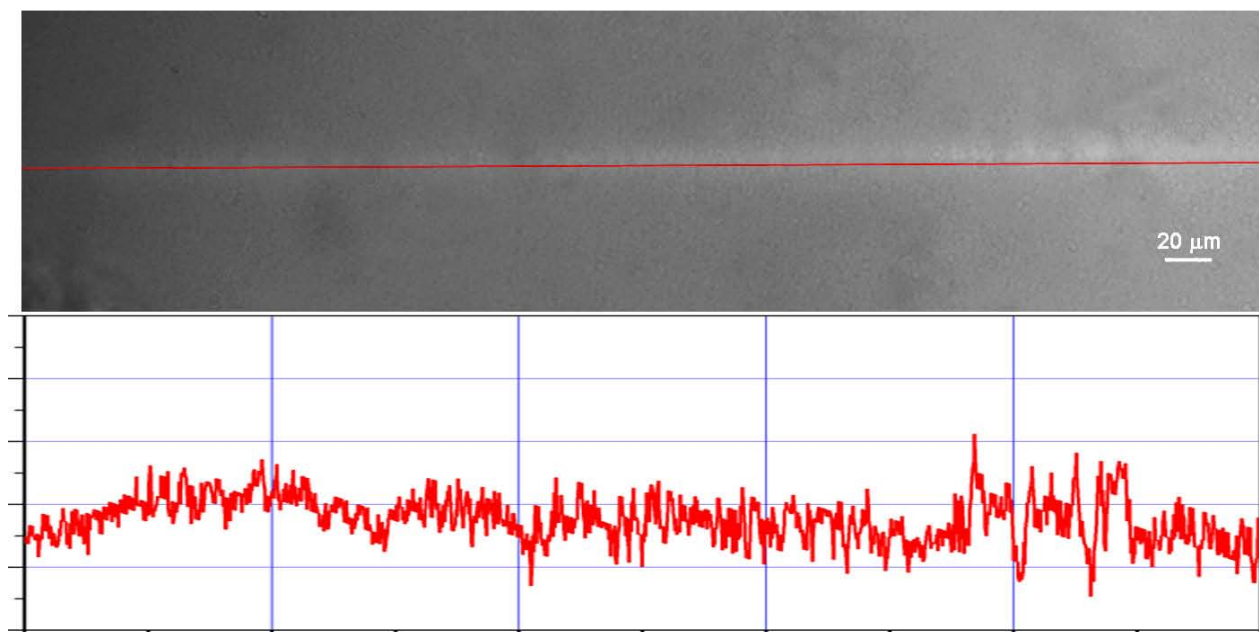


Рисунок 5.13. Магнитооптическое изображение поверхностной магнитной структуры исходного микропровода на основе Fe.



а)



б)

Рисунок 5.14. Магнитооптическое изображение магнитной структуры отожженного при 380°C микропровода на основе Fe: **а)** магнитооптическое изображение, **б)** линейный профиль.

За счет такого отклонения на данных участках появляется радиальная составляющая вектора спонтанной намагниченности, контраст от которых мы и наблюдаем на магнитооптических изображениях в виде протяженных темных и светлых областей размером 50-120 мкм на фоне мелкого

периодического контраста от поверхностных доменов. МО контраст отожденного микропровода (рисунок 5.14а) менее интенсивный. Вдоль всего участка провода контраст однородный, протяженных областей с противоположным контрастом, соответствующий доменам магнитной сердцевины не наблюдается. Можно различить только слабый периодический контраст от поверхностных доменов на некоторых участках образца. Ширина поверхностных доменов отожденного образца микропровода также составляет около 5 мкм. Таким образом, в образце микропровода после отжига без оболочки наблюдается отсутствие неоднородности намагниченности вдоль доменов магнитной сердцевины по сравнению с исходным микропроводом. При намагничивании отожденного микропровода, также как в случае исходного микропровода, наблюдается усиление мелкого периодического контраста от поверхностных доменов (Рисунок 5.15а,б), что, как обсуждалось выше, связано с вращением магнитных моментов поверхностных доменов при намагничивании.

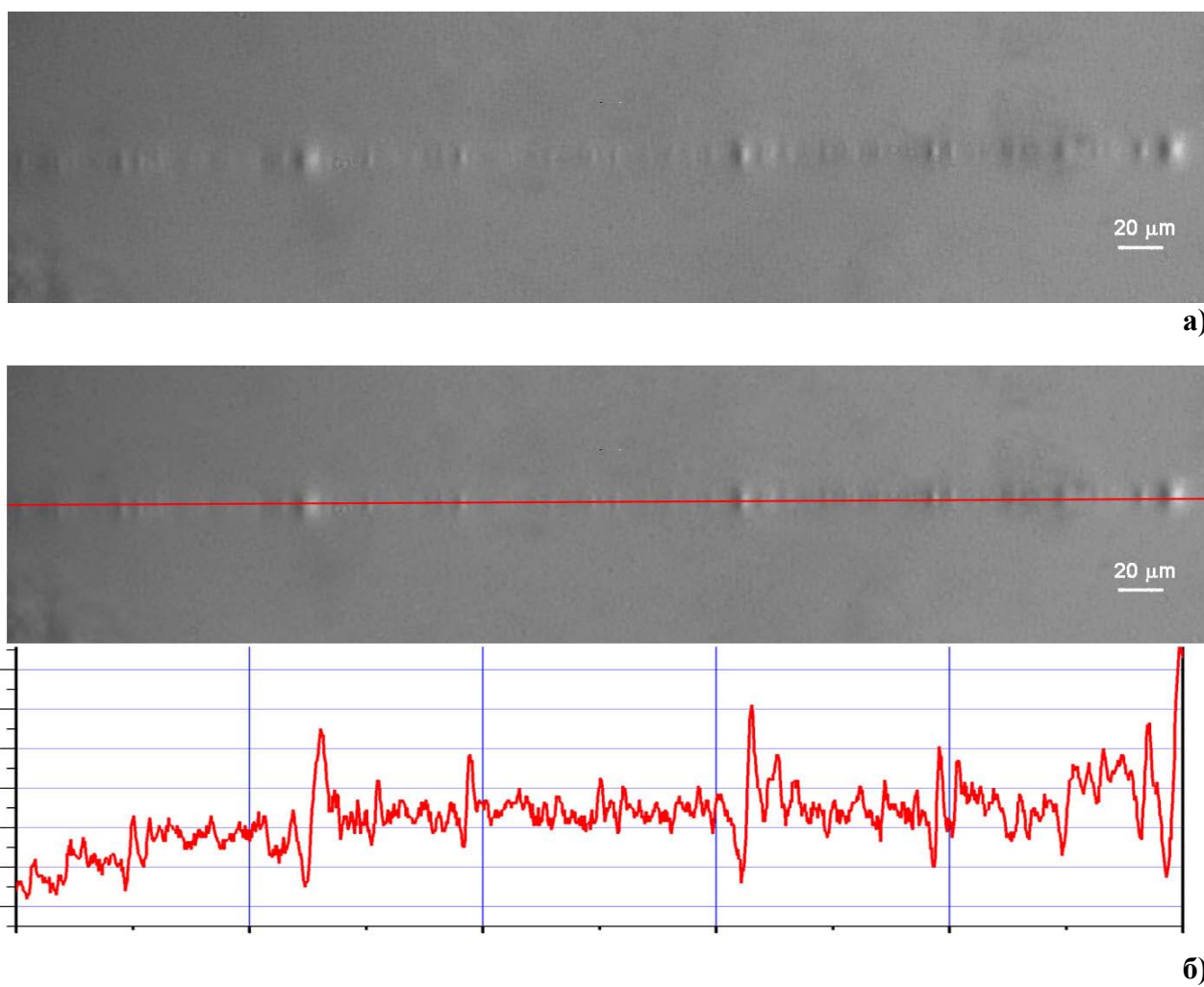


Рисунок 5.15. Магнитооптическое изображение магнитной структуры отожденного при 380°C микропровода на основе Fe в приложенном внешнем магнитном поле $H_{\text{вн}} = 110 \text{ Э}$: **а)** магнитооптическое изображение, **б)** линейный профиль.

5.4. Выводы по главе 5

1. Методами магнито-силовой сканирующей микроскопии, вибрационной магнитометрии и методом магнитооптических индикаторных пленок, экспериментально исследована магнитная структура микропровода в стеклянной оболочке из аморфного сплава с положительной константой магнитострикции. Показано, что магнитная структура микропровода с положительной магнитострикцией состоит из магнитной сердцевины с намагниченностью вдоль оси провода и поверхностного магнитного слоя с радиально-намагниченными кольцевыми доменами. Ширина доменов поверхностного магнитного слоя составляет 5 мкм. Глубина поверхностного магнитного слоя – 1,5-2 мкм.
2. Исследовано влияние уровня напряжений, наведенных стеклянной изоляцией, на магнитную структуру и свойства микропровода с положительной магнитострикцией. Показано, что в исходных образцах после снятия стеклянной оболочки наблюдается уменьшение коэрцитивной силы. В случае исходного микропровода в оболочке $H_c = 1,3$ Э, в образце без оболочки $H_c = 0,6$ Э. В микропроводе после снятия оболочки наблюдается уменьшение остаточной намагниченности M_r : в образце в оболочке значение $M_r/M_s = 0,9$, в образце без оболочки $M_r/M_s = 0,7$.
3. Исследовано влияние термообработки на магнитные свойства микропровода. Показано, что после релаксационного низкотемпературного отжига, магнитные свойства изменяются: уменьшается коэрцитивная сила и остаточная намагниченность. В микропроводе, отожженном без оболочки, $H_c = 0,6$ Э, при этом $M_r/M_s = 0,82$. В микропроводе, отожженном в оболочке, $H_c = 0,9$ Э, $M_r/M_s = 0,9$.

Заключение

1. Исследована кристаллизация аморфных ферромагнитных микропроводов составов $\text{Fe}_{73.9}\text{B}_{13.2}\text{Si}_{10.9}\text{C}_2$, $\text{Co}_{73.6}\text{B}_{11.2}\text{Si}_{13}\text{C}_2$, $\text{Ni}_{73.1}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{11.4}\text{C}_2$ в условиях высокого уровня механических напряжений, создаваемых при получении микропроводов в процессе закалки, вытягивания и смотки, а также разница коэффициентов термического расширения металлической сердцевины и стеклянной оболочки. Показано, что напряжения приводят к понижению температуры кристаллизации аморфных микропроводов по сравнению с быстрозакаленными лентами сплавов того же состава, при часовом изотермическом отжиге температура кристаллизации микропроводов составляет 400°C для микропроводов на основе Co и Ni и 420°C – для микропровода на основе Fe. Полученные значения на 10 – 100°C ниже по сравнению с известными значениями для аморфных лент идентичного состава.
2. Исследованы фазовые превращения в микропроводах в интервале температур от 400°C (температуры начала кристаллизации) до 600°C . Показано, что микропровод на основе Fe начинает кристаллизоваться при температуре 420°C с выделения кристаллов $\alpha\text{-Fe}$ ($\text{Im}\bar{3}\text{m}$) и твердого раствора $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ ($\text{Im}\bar{3}\text{m}$). При температуре 600°C микропровод становится полностью кристаллическим и многофазным. Преобладающей фазой является фаза Fe(Si). Кристаллизация микропровода на основе Co начинается при температуре 400°C с выделения кристаллов $\gamma\text{-Co}$ ($\text{P6}_3/\text{mmc}$). При температуре 600°C микропровод становится полностью кристаллическим и многофазным. Микропровод на основе Ni начинает кристаллизоваться при температуре 400°C с выделения нескольких фаз: Ni ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$), Ni_3Si_2 ($\text{Cmc}2_1$), Ni_3B (Pnma). При температуре 600°C микропровод становится полностью кристаллическим и многофазным. Обнаружено, что метастабильная кристаллическая фаза Ni_3Si_2 существует в температурном интервале от 450°C до 600°C .

3. Проведенные исследования структуры микропроводов на начальной стадии кристаллизации показали наличие кристаллов размером 5-30 нм., неравномерно распределенных в аморфной матрице. Обнаружены полосы деформации в аморфной фазе, вызванные высоким уровнем напряжений в микропроводе.
4. Исследована зависимость стабильности аморфной фазы от уровня внутренних напряжений. Показано, что напряжения, наведенные стеклянной оболочкой, ускоряют процесс кристаллизации на начальной стадии в случае микропроводов на основе Fe и Co, причем в микропроводе на основе Co ускорение процесса кристаллизации на начальной стадии проявляется более выражено. Обнаружено, что различия в кинетике кристаллизации коррелируют с различными по величине объемными эффектами образования соответствующих кристаллических фаз.
5. Впервые методами магнито-силовой сканирующей микроскопии, магнитооптических индикаторных пленок и вибрационной магнитометрии исследована магнитная структура и свойства микропровода на основе аморфного сплава с положительной константой магнитострикции. Доменная структура микропровода состоит из центральных цилиндрических доменов с намагниченностью вдоль оси провода и поверхностного слоя радиально намагниченных кольцевых доменов. Кольцевые домены в поверхностном слое с радиальной намагниченностью по направлению от оси и к оси провода располагаются поочередно. Ширина доменов поверхностного магнитного слоя составляет 5 мкм. Толщина поверхностного магнитного слоя – 1,5-2 мкм.
6. Исследовано влияние уровня напряжений на магнитную структуру и магнитные свойства микропровода с положительной магнитострикцией. Показано, что коэрцитивная сила исходных аморфных микропроводов при понижении напряжений за счет снятия оболочки и низкотемпературного отжига уменьшается в 1,5-2 раза (с 1,3 Э до 0,9-0,6 Э).

Список литературы

- [1] Matteucci and inverse Wiedemann effects in amorphous wires with enhanced circumferential domains / J. J. Freijo, M. Vazquez, and A. Hernando, A. Mendez and V. R. Ramanan // *Journal of Applied Physics*. – Vol. 85, No. 8, 1999. – pp. 5450-5452.
- [2] Magnetic bistability of amorphous wires and sensor applications / Vazquez M., Gomez-Polo C., Chen D.-X., Hernando A. // *Magnetics, IEEE Transactions on*. – Vol. 30, 1994. – pp. 907-912.
- [3] Temperature dependence of remagnetization process in bistable magnetic microwires / M. Vazquez, A. Zhukov, K.R. Pirota, R. Varga, K.L. Garcia, C. Luna, M. Provencio, D. Navas, J.L. Martinez, M. Hernández-Vélez // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – Vol. 329, 2003. – pp.123–130.
- [4] Switching-field distribution in amorphous magnetic bistable microwires / R. Varga, K. L. García, M. Vázquez, A. Zhukov, and P. Vojtanik // *Physical Review B. Condensed matter and materials physics*. – Vol. 70, 2004. –pp. 024402(1-5).
- [5] Microwire array for giant magneto-impedance detection of magnetic particles for biosensor prototype / H. Chiriac, D.D Herea, S. Corodeanu // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – Vol. 311, 2007. – pp. 425–428,
- [6] High –frequency GMI effect in glass-coated amorphous wires / C. García, A. Zhukov, J. Gonzalez, V. Zhukova, J.M. Blanco // *Proceedings of the Third Moscow International Symposium on Magnetism*. – 2005, pp. 50-54.
- [7] Magnetoimpedance in amorphous wires and multifunctional applications: From sensors to tunable artificial microwave materials / Panina L.V., Makhnovskiy D. P., Mohri K. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – Vol. 272/276(2), 2004. – pp. 1452–1459.
- [8] Magneto-impedance of glass-coated Fe–Ni–Cu microwires / J. Wiggins, H. Srikanth, K.-Y. Wang, L. Spinu, and J. Tang // *Journal of Applied Physics*. – Vol. 87, No. 9, 2000. – pp. 4810-4812.

-
- [9] Magnetic and microwave properties of glass-coated amorphous ferromagnetic microwires / DI Yong-jiang, JIANG Jian-jun, DU Gang, TIAN Bin, BIE Shao-wei, HE Hua-hui // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – Vol. 17, 2007. – pp. 1352-1357.
- [10] Use of a microconductor with natural ferromagnetic resonance for radio-absorbing materials / Baranov S. A. // Technical Physics Letters, Vol. 24, No. 7, 1998. – pp. 549–550.
- [11] High-frequency behavior of amorphous microwires and its applications / Marin P., Cortina D., Hernando A. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – Vol. 290/291(2), 2005. – pp. 1597–1600.
- [12] Glass-coated amorphous ferromagnetic microwires at microwave frequencies / M. Vazquez, A.-L. Andenote-Engelvin // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – Vol. 321, 2009. – pp. 2066–2073.
- [13] Литой микропровод и его свойства / Е. Я. Бадинтер, Н. Р. Берман, И. Ф. Драбенко и др. — Кишинев: Штиинца, 1973. — 320 с.
- [14] Preparation and properties of glass-coated microwires / V.S. Larina, A.V. Torcunova, A.Zhukov, J.Gonzalez, M.Vazquez, L.Panina // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – Vol. 249, 2002. – pp. 39–45
- [15] A.V.Ulitovski. Method of Continuous Fabrication of Microwires Coated by Glass. Author Certification (USSR patent) № 128427, 3.9.1950.
- [16] Литой микропровод в приборостроении / Е. Я. Бадинтер. – Кишинёв: ELIRI, S. A., 2002.
- [17] Литой микропровод в стеклянной изоляции / Е. Бадинтер// Приборы. – №5, 2005. – стр. 35.
- [18] Stable and fast domain wall dynamics in nanocrystalline magnetic microwire / P. Klein, R. Varga, M. Vázquez // Journal of Alloys and Compounds. – Vol. 550, 2013. – pp. 31–34.

-
- [19] Giant magneto-impedance effect in thin Finemet nanocrystalline microwires / A. Talaat, M. Ipatov, V. Zhukova, J. M. Blanco, M. Churyukanova, S. Kaloshkin and A. Zhukov // *Physics Status Solidi C*. – 2014. – pp. 1-5.
- [20] Influence of Magnetoelastic Anisotropy on Properties of Nanostructured Microwires / A. Zhukov, M. Churyukanova, L. Gonzalez-Legarreta, A. Talaat, V. Zhukova, B. Hernando, M. Ilyn, J. González, S. Kaloshkin // *Advanced Materials Research*. – Vol. 646, 2013. – pp. 59-66.
- [21] Rapidly solidified amorphous nanowires / H. Chiriac, S. Corodeanu, M. Lostun, G. Stoian, G. Ababei, and T.-A. Ovari // *Journal of Applied Physics*. – Vol. 109, 2011. – pp. 063902-1 - 063902-4.
- [22] Controlling domain walls velocities in ferromagnetic ring-shaped nanowires // M. Negoita, T. J. Hayward, and D. A. Allwood // *Applied Physics Letters*. – Vol. 100, 2012. – pp. 072405-1 – 072405-5.
- [23] Использование микропровода с естественным ферромагнитным резонансом для радиопоглощающих материалов / С.А. Баранов // *Письма в ЖТФ*. – 1998, том 24, № 14. – стр. 21-23.
- [24] Физические свойства аморфных металлических материалов / Золотухин И.В.– М.: «Металлургия», 1986. – 176 с.
- [25] Аморфные и нанокристаллические структуры : сходства, различия, взаимные переходы / А.М. Глезер // *Российский химический журнал (Ж. Рос. Хим. Об-ва им. Д.И. Менделеева)*. – Т. XLVI, №5, 2002. – стр. 57-63)
- [26] Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения. Пер. с японского. / С. Тикадзуми – М.: Мир, 1987. – 419 с.
- [27] Металлические стекла / Под ред. Гильмана Дж.Дж. и Лими Х.Дж., США, 1978: Пер. с англ. – М.: Metallurgia, 1984. – 264 с.
- [28] Прочность литого микропровода в стеклянной изоляции диаметром до 30 мкм. / Бадинтер Е.Я., Лысько Е.М. // *Микропровод и приборы сопротивления*. – Кишинев «Картя Молдовеняскэ», Вып.1, 1962. – с. 52-62.

-
- [29] Bi-magnetic microwires: a novel family of materials with controlled magnetic behavior / K. R. Pirota, M. Provencio, K. L. Garcia, R. Escobar-Galindo, P. Mendoza Zelis, M. Hernández-Vélez, and M. Vázquez // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – Vol. 290, pp. 68-73.
- [30] A model for magnetization reversal in positive magnetostrictive amorphous microwires / H. Chiriac, T. A. Óvári // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. – Vol. 4, No. 2, 2002, pp. 367 – 371.
- [31] Development of Thin Soft Magnetic Amorphous Microwires for High Frequency Magnetic Sensors Applications / A. Zhukov, M. Ipatov, C. Garcia, J. Gonzalez, L. Panina J. M. Blanco, and V. Zhukova // *Progress In Electromagnetics Research Symposium*. – Hangzhou, China, 2008. – pp. 650-657.
- [32] Magnetic properties and applications of ferromagnetic microwires with amorphous and nanocrystalline structure / Arcady Zhukov and Valentina Zhukova // *Nova Science Publishers*. – New York, 2009. – pp. 163.
- [33] Magnetic properties of short amorphous microwires / N.S. Perov, A.A. Radkovskaya, A.S. Antonov, N.A. Usov, S.A. Baranov, V.S. Larin, A.V. Torcunov // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1999, pp. 385-387.
- [34] Giant magnetoimpedance in glass-covered amorphous microwires at microwave frequencies / R. B. da Silva, A. M. H. de Andrade, A. M. Severino, L. F. Schelp, and R. L. Sommer // *Journal of Applied Physics*. – Vol. 91, No.10, 2002. – pp. 7436-7438.
- [35] Large Barkhausen discontinuities in Co-based amorphous wires with negative magnetostriction / J. Yamasaki, F. B. Humphrey, K. Mohri, H. Kawamura, and H. Takamura, R. Mälmhäll // *Journal of Applied Physics*. – Vol. 63, No.8, 1988. – pp. 3949-3951.
- [36] Low-field microwave magnetoimpedance in amorphous microwires / S. E. Lofland and S. M. Bhagat, M. Dominguez, J. M. Garcia-Beneytez, F. Guerrero, and M. Vazquez // *Journal of Applied Physics*. – Vol. 85, No.8, 1999. – pp. 4442-4444.

-
- [37] Large Barkhausen and Matteucci effects in FeCoSiB, FeCrSiB and FeNiSiB amorphous wires / K. Mohry, F.B. Humphrey, K. Kawashima, K. Kimura and M. Mizutani // IEEE Transactions on Magnetics. – Vol. 26, No. 5, 1990. – pp. 1789-1791.
- [38] Magnetic properties of glass-coated amorphous and nanocrystalline microwires / M. Vazquez, A.P. Zhukov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – Vol. 160, 1996. – pp. 223-228.
- [39] Аморфные металлические сплавы / Под редакцией Люборского Ф.Е. – М.: Металлургия, 1987. – 584 с.
- [40] Magnetoelastic anisotropy distribution in glass-coated microwires / J. Velazquez, M. Vazquez, and A. P. Zhukov // Journal of Materials Research. – Vol. 11, No. 10, 1996. – pp. 2499-2505.
- [41] Magnetic, mechanical properties and structure of amorphous glass coated microwires / Khandogina E. N., Petelin A. L. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – Vol. 249, 2002. – pp. 55-59.
- [42] Спай металла со стеклом Любимов М.Л. М.: Энергия. 1968. 280 с
- [43] Internal stress distribution in glass-covered amorphous magnetic wires / H. Chiriac, T. A. Ovari, and Gh. Pop // Physical Review B. – Vol. 52, № 14, 1995. – pp. 104-113.
- [44] Internal stress distribution in DC joule-heated amorphous glass-covered microwires / Iordana Astefanoaei, Daniel Radu and Horia Chiriac // Journal of Physics: Condensed Matter. – Vol. 18, 2006. – pp. 2689–2716.
- [45] Изучение электрохимических и термопластических процессов, участвующих в формировании магнитной структуры микропровода / Баранов С.А. // Электронная обработка материалов. – № 3, 2002. – стр. 84–86.
- [46] Magnetoelastic anisotropy distribution in glass-coated microwire / J. Velazquez, M. Vazquez, and A. P. Zhukov // Journal of Materials Research. – Vol. 11, No. 10, 1996. – pp. 2499-2505.

-
- [47] Magnetic and structural properties and crystallization behavior of Si-rich FINEMET materials / H. Okumura, D.E. Laughlin, M.E. McHenry // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – Vol. 267, 2003. – pp. 347–356.
- [48] Механическое поведение аморфных сплавов / Глезер А.М., Пермякова И.Е., Громов В.Е., Коваленко В.В. // Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2006. – 414 с.
- [49] Нанокристаллические материалы / Гусев А.И., Ремпель А.А. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001 – 224 с.
- [50] Fast magnetic domain wall in magnetic microwires / R. Varga, A. Zhukov, J.M. Blanco, and M. Ipatov // *Physical Review B*. – Vol. 74, 2006. – pp. 212405-1 – 212405-4.
- [51] Development of Thin Soft Magnetic Amorphous Microwires for High Frequency Magnetic Sensors Applications / A. Zhukov, M. Ipatov, C. Garcia, J. Gonzalez, L. Panina, J. M. Blanco, and V. Zhukova // *Progress In Electromagnetics Research Symposium*. – 2008. – pp. 650-657.
- [52] Design of the Magnetic Properties of Fe-Rich, Glass-Coated Microwires for Technical Applications / Arcady Zhukov // *Advanced Functional Materials*. – Vol. 16, 2006, pp. 675–680.
- [53] A soft magnetic wire for sensor applications / M. Vazquez and A. Hernando // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – Vol. 29, 1996. – pp. 939-949.
- [54] Domain Wall Dynamics in Amorphous Microwires / K. Richter, Y.Kostyk, R. Varga // *Acta Physica Polonica A*. – Vol. 113, No. 1, 2008. – pp. 7-10.
- [55] Структура и свойства аморфного микропровода / С.А. Баранов, С.К. Зотов, В.С. Ларин, А.В. Торкунов // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – № 9, 1992. – стр. 26-28.
- [56] Оценка распределения остаточных напряжений в жиле аморфного микропровода / С.А. Баранов // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – № 4, 2001. – стр. 34-35.

-
- [57] Magnetic properties of glass-coated amorphous and nanocrystalline microwires / M Vazquez, A.P. Zhukov // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – Vol. 160, 1996. – pp. 223-228.
- [58] Ферромагнитный резонанс в аморфных магнитных проводах / Баранов С.А., Бержанский В.Н., Зотов С.К., Ларин В.С., Торкунов А.В. // *Физика металлов и металловедение*. № 67, Том 1, 1989. – стр. 73–78.
- [59] Domain wall propagation in bistable amorphous wires / H. Garcin-Miquel, D.-X. Chen, M. Vazquez // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – Vol. 212, 2000. – pp. 101-106.
- [60] Magnetic domain structure of wires studied by using the magneto-optical indicator film method / Yu. Kabanov, A. Zhukov, V. Zhukova, J. Gonzalez // *Applied Physics Letters*, Vol. 87, 2005. – pp. 142507-1 – 142507-3.
- [61] The effect of mechanical stress on $\text{Ni}_{63.8}\text{Mn}_{11.1}\text{Ga}_{25.1}$ microwire crystalline structure and properties / A.S. Aronin, G.E. Abrosimova, A.P. Kiselev, V. Zhukova, R. Varga, A. Zhukov // *Intermetallics*. – Vol. 43, 2013. – pp. 60-64.
- [62] Effect of magnetoelastic anisotropy on properties of Finemet-type microwires M. Churyukanova, V. Zhukova, S. Kaloshkin, A. Zhukov // *Journal of Alloys and Compounds*. – Vol. 536S, 2012. – pp. S291–S295.
- [63] Физика магнитных явлений / Кринчик Г.С. – М.: Изд-во Московского ун-та, 1976. – 365 с.
- [64] Особенности процесса перемагничивания нанокompозитных гетерофазных постоянных магнитов / Ю.П. Кабанов, В.С. Горнаков // *Письма в ЖТФ*. – Том 29, вып. 5, 2003. – стр. 8-14.
- [65] Magneto-optical indicator film observation of domain structure in magnetic multilayers / L.H. Bennett, R.D. McMichael, L.J. Swartzendruber, S. Hua, D.S. Lashmore and A.J. Shapiro, V.S. Gornakov, L.M. Dedukh, and V.I. Nikitenko // *Applied Physics Letters*/ – Vol. 66, Issue 7, No. 13, 1995. – pp. 888-890.
- [66] Физика ферромагнетизма. Магнитные свойства вещества. / С. Тикадзуми // Пер. с японского. – М.: Мир, 1983. – 304 с.

-
- [67] Установка с вибрационным магнитометром для определения статических характеристик ферромагнитных материалов / Лаврухин А.М. // Измерительная техника. – №10, 1967. – стр. 53-57.
- [68] Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer / Simon Foner // The Review of Science Instruments. – Vol. 30, No. 7, 1959. – pp. 548-557.
- [69] Versatile sample holder assembly for P.A.R. Fonertype vibrating sample magnetometer mated with Janis supervaritemp cryostat / Gary C. DeFotis // The Review of Scientific Instruments. – Vol. 54, No. 2, 1983. – pp. 248-249.
- [70] Основы сканирующей зондовой микроскопии. Учебное пособие. / В.Л. Миронов. – Российская академия наук. Институт Физики Микроструктур. – Г. Нижний–Новгород. 2004.
- [71] Аморфные металлические сплавы/ Под редакцией Люборского Ф.Е. – М.: Металлургия, 1987, 584 с.
- [72] Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. – М.: Металлургия, 1982. – 632с.
- [73] Электронная микроскопия тонких кристаллов. П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пэшли, М. Уэлан / Под редакцией Л. М. Утевского. – М.: Мир, 1968, 574 с.
- [74] Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: В 2-х книга. Книга 1. Пер. с англ. / Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э. – М.: Мир, 1984. – 303 с.
- [75] Manual for the SUPRA (VP) and ULTRA Scanning Electron Microscopes. / J.Ackermann // Smart SEM V. 05.00. Carl Zeiss SMT Ltd.– 2005, pp. 326.
- [76] Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный анализ. Аппаратура, принцип работы, применение / Ю. А. Быков, С. Д. Карпухин, М. К. Бойченко, В. О. Чепцов. – М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2003.

-
- [77] Микроанализ и растровая электронная микроскопия. / Под ред. Морис Ф., Мени Л., Тиксье Р. – Франция, 1978: Пер. с франц.: М.: Металлургия, 1985. – 392с.
- [78] International Tables for Crystallography. Volum A Space-Group Symmetry / Edited by Theo Hahn // The International Union of Crystallography by Kluwer Academic Publishers. – Dordrecht / Boston / London, 1989. – pp. 162-169.
- [79] POWDER CELL - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns / W. Kraus and G. Nolze // Journal of Applied Crystallography. - Volume 29, Part 3, 1996, pp. 301-303.
- [80] Theorie et technique de la radiocristallographie / A.Guinier // Dumond, Paris. – 1956. – p.237.
- [81] Структурный анализ жидкостей и аморфных тел / А.Ф.Скрышевский // Высшая школа. М.: 1980. – 328 с.
- [82] The assembly of hard spheres as a structural model of amorphous iron / T. Ichikawa // Physica Status Solidi. – A29, 1975. – pp. 293-302.
- [83] Relaxed Bernal structure as a model of amorphous iron / R Yamamoto, H Matsuoka and M Doyama // Journal of Physics F: Metal Physics. – Volume 7, 1977, – pp. L243-L246.
- [84] A realistic structural model of glassy iron / R. Yamamoto, H. Matsuoka, M. Doyama // Physics Letters A. – Volume 64, 1978. – pp. 457-459.
- [85] Mechanical properties of ductile Fe-Ni-Zr and Fe-Ni-Zr (Nb or Ta) amorphous alloys containing fine crustalline particles / A. Inoue, H. Tomioke, T. Masumoto // Journal of Materials Science. – Volume 18, 1983. – pp. 153-160.
- [86] Glass forming ability and crystallisation processes within the Al-Ni-Sm system / M. Gich, T. Gloriant, S. Suriñach, A. L. Greer, M. D. Baró // Journal of Non-crystalline Solids. – Vol. 289, No. 1, 2001. – pp. 214-220.
- [87] Structure and Structure Analysis of Amorphous Materials / S. Huang. – Claredon, Oxford, 1984. – p.48.

-
- [88] Influence of pressures on the crystallization process of an amorphous Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ alloy / X. Y. Zhang, F. X. Zhang, J. W. Zhang, W. Yu, M. Zhang, J. H. Zhao, R. P. Liu, Y. F. Xu and W. K. Wang // Journal of Applied Physics. – Vol. 84, No. 4, 1998. – pp. 1918-1923.
- [89] Нанокристаллизация аморфного сплава Fe₈₀B₂₀ под действием интенсивной пластической деформации / Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, С.В. Добаткин, И.И. Зверькова, Д.В. Матвеев, О.Г. Рыбченко, Е.В. Татьянин // Физика твердого тела, Том 49, выпуск 6, 2007. – стр. 983-989.
- [90] Структура и механические свойства аморфных сплавов / Глезер А.М., Молотилов Б.В. – М.: Металлургия. 1992. – 208 с.
- [91] Физическое металловедение: В 3-х т., 3-е изд., перераб. И доп. / Под. ред. Кана Р.У. Хаазена П. Т. 2: Фазовые превращения в металлических сплавах и сплавы с особыми физическими свойствами: Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1987. – 624 с.
- [92] Effect of Compositions on the Crystallization of (Fe, Ni, Co)-Si-B Amorphous Alloys / Akihisa Inoue, Tsuyoshi Masumoto, Michio Kikuchi and Tetsuroh Minemura // Physics, chemistry and metallurgy/ – Ser. A, Vol. 27, 1979. – pp. 127-146.
- [93] Phase transitions in Co₇₈Si₉B₁₃ and Fe₇₈Si₉B₁₃ metallic glasses induced by isochronal annealing / E. Jakubczyk // Materials Science-Poland. – Vol. 24, No. 4, 2006. – pp.1027-1036.
- [94] Crystallization kinetics of an amorphous Co₇₇Si_{11.5}B_{11.5} alloy / R. Nowosielski, A. Zajdel, S. Lesz, B. Kostrubiec, Z. Stokłosa // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. – Vol. 17, 2006. – pp. 121-124.
- [95] Crystallization-nitriding process of FeSiB and FeSiBCuNb ribbons: influence of additive (Cu, Nb) pair and nitrogen on structure, magnetic and magnetostrictive parameterse / H. Atmani, S. Grognet, J. Teilett // Journal of Non-Crystalline Solids. – Vol. 290, 2001. – pp. 194-207.

-
- [96] Mechanical properties of Co-Si-B amorphous alloys / Bakzewski L.T., Lipinski E. // *Applied Physics A.* – Vol. 30, No. 4, 1983. – pp. 213-216.
- [97] Density of Fe-Si-B metallic glasses / Malkinski L., Konczos G. // *Acta Physica Polonica A.* – Vol. 72, 1987. – pp. 177-180.
- [98] Упругие, тепловые и электрические явления в ферромагнетиках / Белов К.П. – М.: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1957. – 279 с
- [99] The remagnetization process in thin and ultra-thin Fe-rich amorphous wires / A.P. Zhukov, M. Vazquez, J. Velazquez, H. Chiriac, V. Larin // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – Vol. 151, 1995. – pp. 132-138.
- [100] Microwires coated by glass: a new family of soft and hard magnetic materials / Zhukov A., González J., Blanco J.M., Vázquez M., Larin V. // *Journal of Materials Research.* – Vol. 15, 2000. – pp. 2107–2113.
- [101] Магнетизм / С.В. Вонсовский, монография. – М: Главная редакция физико-математической литературы изд-ва «Наука», 1981. – 1032 с.