

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Национальный исследовательский технологический
университет «МИСИС»

На правах рукописи

КОЗЛОВ Илья Владимирович

**РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ФОРМИРОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ
СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ АМОРФНЫХ
МИКРОПРОВОДОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЙ В МАГНИТНЫХ СЕНСОРАХ
НА ОСНОВЕ ЭФФЕКТА ГИГАНТСКОГО МАГНИТОИМПЕДАНСА**

Специальность 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических
наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук, доцент НИТУ МИСИС
Гудошников Сергей Александрович

Москва – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	15
1.1 Актуальные проблемы использования аморфных микропроводов.....	15
1.2 Современное состояние в области исследования структурных превращений и магнитных свойств аморфных сплавов системы Co-Si-B	16
1.2.1 Процессы, происходящие при термической обработке аморфных сплавов на основе кобальта, в том числе легированных хромом и железом.....	17
1.2.2 Влияние механических напряжений, магнитной анизотропии и магнитострикции на свойства и магнитную структуру аморфного сплава	26
1.2.3 Влияние структурно-фазового состояния сплава на свойства и эффект гигантского магнитного импеданса (ГМИ)	28
1.3 Состояние разработки сенсоров магнитных полей в мире	28
1.4 Выводы по главе 1 и постановка цели исследования.....	33
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДЫ ИХ ОБРАБОТКИ И ИССЛЕДОВАНИЯ	34
2.1 Способ изготовления, составы и общие характеристики исследуемых аморфных микропроводов.....	34
2.2 Общий принцип проведения исследований.....	36
2.3 Термообработка аморфного микропровода с помощью автоматизированной системы отжига и контроля сопротивления «АКС-2».....	38
2.4 Методы изучения структурно-фазовых состояний микропроводов	44
2.4.1 Порошковая (на просвет) рентгеновская дифракция (ПРД) с применением источника синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов».....	44
2.4.2 Атомно-зондовая томография (АЗТ).....	47
2.4.2.1 Реконструкция трехмерной структуры образцов и методики поиска кластеров	49
2.4.2.2 Построение распределений и функций, краткое описание особенностей используемых методов.....	52
2.4.3 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), в том числе высокоразрешающая микроскопия (ВР-ПЭМ).....	54
2.4.4 Просвечивающая растровая электронная микроскопия (ПРЭМ)	61

2.5	Измерение намагниченности микропроводов в процессе магнито-термической обработки в вибромагнитометре с химическим микрореактором	64
2.6	Определение кинетических характеристик и механизмов процесса кристаллизации аморфных сплавов	68
2.7	Методы изучения электромагнитных характеристик микропроводов..	71
2.7.1	Измерения индуктивной и недиагональной компонент ГМИ с помощью измерителя ГМИ-характеристик «ГМИ-2А».....	71
2.7.2	Измерение константы магнитострикции с помощью малоуглового вращения вектора намагниченности	74
2.8	Измерение электросопротивления микропроводов в криогенном диапазоне температур и определение остаточного удельного электросопротивления	76
2.9	Выводы по главе 2.....	76
ГЛАВА 3. ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ АМОРФНОГО СПЛАВА $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$, ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА НАМАГНИЧЕННОСТЬ МИКРОПРОВОДОВ		78
3.1	Рентгеноструктурные исследования эволюции фазового состава аморфного сплава с использованием синхротронного излучения и одновременным контролем электросопротивления в процессе нагрева	78
3.2	Исследование процессов структурной релаксации аморфной фазы и образования кристаллических фаз методом атомно-зондовой томографии.....	82
3.3	Вклад хрома в процессы формирования кластеров и кристаллических фаз в аморфном сплаве $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$	89
3.4	Исследование процессов зародышеобразования и роста кристаллических фаз методами электронной микроскопии.....	93
3.5	Фрактографические исследования поверхностей излома с разными структурно-фазовыми состояниями.....	96
3.6	Кинетика процессов кристаллизации аморфного сплава.....	97
3.6.1	Влияние кристаллизации, фазового состава и температуры на намагниченность насыщения сплавов	97
3.6.2	Механизмы зарождения и роста на начальной стадии поверхностной и объемной кристаллизации	101
3.6.3	Энергия активации процесса кристаллизации.....	104

3.7	Выводы по главе 3.....	106
ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ СПЛАВА НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИКРОПРОВОДА.....		108
4.1	Влияние структурной релаксации и кристаллизации на электромагнитные характеристики микропроводов $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$	108
4.1.1	Характеристики и величина ГМИ сигнала, крутизна преобразования.....	108
4.1.2	Коэрцитивная сила и намагниченность насыщения.....	110
4.1.3	Константа магнитострикции.....	111
4.1.4	Термическая стабильность электромагнитных свойств.....	113
4.2	Влияние структурно-фазового состояния на электрическое сопротивление сплавов системы Co-Cr-Fe-Si-B.....	115
4.2.1	Вклад хрома в процессы структурной релаксации и кластеризации аморфной фазы.....	115
4.2.2	Влияние хрома на температурный коэффициент сопротивления микропроводов в различных структурно-фазовых состояниях.....	124
4.3	Микропровод состава $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$ как чувствительный элемент ГМИ-сенсора магнитного поля	131
4.4	Регистрация вариаций геомагнитного поля планеты Земля при работе ГМИ-сенсоров в реальных условиях	135
4.5	Выводы по главе 4.....	137
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		140
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ		142
БЛАГОДАРНОСТИ		143
СПИСКИ ЛИТЕРАТУРЫ.....		144
Список используемых литературных источников		144
Список основных публикаций автора по теме диссертации		156
ПРИЛОЖЕНИЕ А Акт внедрения ГМИ-сенсоров на базе микропроводов.....		157
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Сертификат калибровки магнитометра с ГМИ-сенсором ..		158
ПРИЛОЖЕНИЕ В Свидетельства о регистрации ноу-хау.....		160

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

В центре внимания исследователей аморфных материалов и сплавов остается изучение их атомного строения. Хотя аморфные сплавы не имеют трансляционной симметрии в расположении атомов, в последние годы сделаны шаги по изучению их структуры с применением аналитических методов исследования, в том числе с привлечением машинного обучения для интерпретации и обработки данных. Исследования атомной структуры, термодинамики и кинетики превращений аморфных и нанокристаллических сплавов имеют большую актуальность, так как фундаментальные знания приводят к отработке технологий изготовления аморфных сплавов, развитию новых прикладных направлений и совершенствованию аморфных материалов в целом. Так, в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСИС» отрабатывается технология литья аморфных ферромагнитных микропроводов по методу закалки из расплава Улитовского – Тейлора. Метод широко известен, а изготавливаемые аморфные микропровода представляют собой перспективный материал для широкого круга технических приложений от радиоэкранирования и высокоомных элементов микроэлектроники до высокотехнологичных устройств: сканеров, томографов слабомагнитных материалов и биотканей, а также миниатюрных устройств, обеспечивающих ориентацию объектов в пространстве. Однако аморфные сплавы для таких устройств должны иметь высокие характеристики и параметры, предъявляемые к аморфным сплавам.

Все аморфные сплавы представляют собой однофазную систему имеющую высокую структурную однородность, которую обеспечивает метод изготовления закалкой из расплава с высокими скоростями охлаждения порядка 10^5 К/с, за счет этого сплавы обладают высокими механическими и магнитомягкими свойствами. Не исключение и аморфные микропровода, состоящие из аморфной металлической жилы (сердцевины), покрытые тонким слоем стекла. Однако высокие скорости охлаждения приводят и к формированию «дефектной» аморфной структуры при изготовлении из-за возникающих областей с неоднородным распределением

напряжений в сплаве [1]. Такое неоднородное распределение напряжений формирует локальную магнитную анизотропию, которая существенным образом влияет на магнитные свойства. Кроме этого, аморфные сплавы обладают существенным недостатком – они ведут себя нестабильно, то есть с течением времени может происходить деградация их отличительных свойств, что серьезным образом сказывается на эксплуатационных характеристиках высокотехнологичных устройств. Для нивелирования вышеизложенных недостатков аморфные сплавы термически обрабатывают и переводят в стабильное, или квазистабильное состояние. Важно, что особенности свойств аморфных сплавов главным образом связаны с их атомной структурой. Формирование и контроль определенной атомной структуры могут быть существенно ограничены из-за особенностей локального детектирования в аморфном материале, а также из-за геометрических параметров объектов исследования. Аморфные микропровода с металлической сердцевиной, покрытые стеклянной оболочкой, имеют диаметр всего несколько десятков микрометров. Микропровода с сердцевиной из сплава системы Co-Fe-Si-B и оболочкой из боросиликатного стекла используются для разработки миниатюрных высокочувствительных магнитных сенсоров для измерения локальных магнитных полей слабомагнитных материалов и биотканей, магнитного поля планеты Земля, такие сенсоры работают на основе эффекта гигантского магнитоимпеданса (ГМИ-сенсоры). Однако наибольший интерес представляют сплавы легированные хромом системы Co-Fe-Cr-Si-B, который влияет на температурный коэффициент сопротивления (ТКС) сплава и переводит его к отрицательным значениям. Для применений аморфных микропроводов на основе кобальта в миниатюрных высокочувствительных магнитных ГМИ-сенсорах необходимо разработать методы формирования и контроля структурно-фазового состояния аморфного сплава системы Co-Fe-Cr-Si-B. Чтобы обеспечить формирование такого структурно-фазового состояния аморфного сплава, которое будет приводить к высокой воспроизводимости характеристик и параметров ГМИ-сенсора. Кроме того, такой сенсор должен иметь высокую чувствительность к

слабому магнитному полю, низкий уровень входного шума и температурную стабильность при эксплуатации.

Широко известны методы формирования и контроля структурно-фазового состояния для магнитомягких аморфных сплавов на основе железа, легированных Nb и Cu. Одним из перспективных направлений считается термическая обработка аморфного сплава и перевод его в нанокристаллическое структурно-фазовое состояние с образованием нанокристаллов 10 – 20 нм. При этом, как отмечается, образование нанокристаллической структуры способствует существенно лучшим сочетаниям магнитных свойств по сравнению с исходным (аморфным) состоянием: высокая магнитная проницаемость и низкая коэрцитивная сила, повышенная магнитная индукция. Образованию нанокристаллической структуры в аморфных материалах предшествует формирование кластеров 1 – 8 нм и зародышей кристаллических фаз порядка 10 нм. Кластерное или нанокристаллическое состояние в аморфных сплавах может быть термодинамически неустойчиво. Для стабилизации в систему вводят такие элементы как В, Nb, Мо и другие, а также, как будет показано – Cr. Эти элементы на первой стадии кристаллизации вытесняются из кристаллических фаз на границу и повышают температуру кристаллизации аморфной фазы образуя барьерный слой у поверхности кристаллических фаз, ограничивающий, тем самым, их рост [2].

Для аморфного сплава на основе кобальта системы Co-Fe-Cr-Si-B в рамках данной работы было предпринято формирование кластерного и нанокристаллического состояния за счет комплексных исследований с применением передовых аналитических методов структурных исследований совместно с использованием методов для изучения электромагнитных характеристик. Такой современный подход призван создать условия для формирования такого термически стабильного структурно-фазового состояния, у перспективного микропровода из аморфного сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ с диаметром металлической сердцевины 18 мкм, которое обеспечит высокий уровень электромагнитных свойств в сочетании с термической стабильностью для применения в миниатюрных высокочувствительных магнитных ГМИ-сенсорах.

Цель диссертационной работы

Целью работы являлось установление закономерностей термически-индуцированной эволюции структурно-фазового состояния и ее влияния на магнитные и электрические характеристики микропроводов из аморфных сплавов системы Co-Fe-Cr-Si-B, а также формирование термически стабильного состояния сплава, в котором структура и физические свойства существенно не меняются в коммерческом диапазоне температур.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- определить режимы термической обработки постоянным током с одновременным контролем электрического сопротивления в реальном времени, приводящие к увеличению эффекта гигантского магнитоимпеданса микропроводов и обеспечивающие термическую устойчивость физических свойств;
- изучить эволюцию структурно-фазового состояния аморфных сплавов системы Co-Fe-Cr-Si-B в процессах структурной релаксации, кластеризации и кристаллизации путем комплексного контроля состояния и идентификации фаз;
- определить влияние структурно-фазовых изменений образцов на отклик индуктивной компоненты тензора магнитоимпеданса, коэрцитивную силу, поле анизотропии и константу магнитострикции;
- изучить влияние хрома на процессы структурной релаксации, образования кластеров и кристаллических фаз, а также характеристики электросопротивления и ТКС аморфных сплавов системы Co-Fe-Cr-Si-B;
- изучить термическую устойчивость и ТКС микропроводов из сплавов системы Co-Fe-Cr-Si-B с разным структурно-фазовым состоянием.

Научная новизна

Впервые для аморфного микропровода состава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$:

- разработана методика контролируемого формирования термически-индуцированных кластерных структур за счет прецизионной термической обработки постоянным током с одновременным контролем электрического сопротивления в реальном времени. Применённый подход позволил обеспечить формирование заданной структуры в аморфном сплаве;
- показано, что кластерная структура сплава, вплоть до образования в нем наноразмерных зародышей кристаллических фаз, приводит к существенному увеличению (более чем в 3 раза) значений отклика индуктивной компоненты тензора магнитоимпеданса (ГМИ-эффекта), при этом образцы микропровода с высокотемпературными кластерами, сформированными при температуре ~ 400 °С, показывает самую низкую температурную зависимость из всех образцов и обладают повторяемостью снимаемого сигнала;
- подтверждено формирование кластерных структур двух типов: типа 1, низкотемпературные (300 – 350 °С); типа 2, высокотемпературные (360 – 410 °С);
- впервые на основании анализа динамики изменения намагниченности в процессе кристаллизации и с учетом результатов микроструктурных исследований установлены механизмы зарождения и роста кристаллических фаз. Для начальной стадии кристаллизации определены кинетические характеристики процесса кристаллизации (параметр Аврами для поверхностной и объемной кристаллизации, а также энергии активации);
- дано объяснение аномального характера температурной зависимости электрического сопротивления аморфных сплавов $\text{Co}_{73-x}\text{Fe}_4\text{Cr}_x\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ при $x = 4 - 6$ (малого ТКС и существования минимума электрического сопротивления при высоких температурах), основанного на возникновении квантовых интерференционных эффектов;

- показано, что интерференция электронных волн приводит к возникновению аномально сильного электрон-электронного взаимодействия и / или эффекта слабой локализации электронов;
- установлено, что на первой стадии кристаллизации атомы хрома вытесняются из фаз α -Co (ГПУ) и Co_2Si (ОЦК) в аморфную матрицу образуя на границе с кристаллическими фазами сильно обогащенный хромом барьерный слой, лимитирующий их рост;
- обнаружено, что формирование кристаллических фаз α -Co (ГПУ) и Co_2Si (ОЦК) в объеме сплава в основном происходит совместно по принципу совместной индукции, с чередованием слоев кристаллических фаз;
- показана работоспособность для применений в качестве чувствительного элемента ГМИ-сенсора магнитных полей, при этом образцы с оптимизированным структурно-фазовым состоянием имеющие высокотемпературные кластеры типа 2 проявляют термическую устойчивость и ГМИ-эффект от 300 до 375 %, имеют квазилинейную петлю магнитного гистерезиса в области нулевого поля с коэрцитивной силой H_c менее 0,05 Э.

Практическая значимость

- широкое применение аморфных микропроводов системы Co-Fe-Cr-Si-B в сенсорах ограничено из-за слабой воспроизводимости их характеристик и существенной температурной нестабильности; для нивелирования этих недостатков предложен подход, обеспечивающий формирование нового структурно-фазового состояния в аморфных сплавах, который заключается в создании условий для максимальной релаксации и формирования определенной кластерной структуры в сплаве. Такой подход приводит к оптимизации аморфного состояния, в результате повышается термическая стабильность и сохраняется высокая чувствительность микропроводов к магнитному полю;
- микропровод с оптимизированным структурно-фазовым состоянием может быть использован в качестве чувствительного элемента магнитного поля при

изготовлении рабочих прототипов ГМИ-сенсоров для измерения однородного магнитного поля, что и было реализовано в настоящей работе;

- тестовые измерения вариаций D-компоненты магнитного поля Земли продемонстрировали хорошее соответствие данных с полученными данными в магнитной обсерватории от кварцевого вариометра, данное обстоятельство открывает путь к созданию коммерческих миниатюрных высокочувствительных магнитных ГМИ-сенсоров для измерения слабых магнитных полей;

- сравнительный анализ основных параметров рабочих прототипов ГМИ-сенсоров показывают их конкурентоспособность с мировыми аналогами сенсоров магнитных полей;

- показана возможность использования однокомпонентного ГМИ-сенсора с оптимизированным чувствительным элементом для измерения неоднородных магнитных полей, при этом чувствительным элементом выступает незначительная часть микропровода длиной несколько миллиметров. Данный прототип сенсора использовался в сканирующем ГМИ-магнитометре для измерения магнитных полей вблизи напечатанных на поверхности с помощью лазерного принтера полосок тонера содержащие наночастицы оксида железа массой несколько микрограмм. Полученные сканированием магнитные изображения продемонстрировали возможность измерений локальных магнитных полей с чувствительностью на уровне порядка 10 нТл и пространственным разрешением порядка 1,3 мм.

Основные положения, выносимые на защиту

- особенности прецизионной термической обработки отлитого аморфного микропровода и мониторинга его микроструктуры и характеристик в режиме реального времени;

- влияние контролируемого перехода аморфного микропровода в новое структурно-фазовое состояние с образованием кластерной и нанокристаллической упорядоченных структур на электрические и магнитные характеристики при термообработке с контролем электросопротивления в реальном времени;

- определяющее влияние легирования хромом сплавов $\text{Co}_{73-x}\text{Fe}_4\text{Cr}_x\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ ($x = 0, 2, 4, 6$ ат.%) на характер температурных зависимостей электросопротивления, а также существенный вклад хрома в процессы структурной релаксации, кластеризации и формирование кристаллических фаз в микропроводах;
- Влияние структурной релаксации и кристаллизации на электромагнитные характеристики и термическую стабильность. Использование высококачественных термически стабильных образцов микропровода $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ с оптимизированным структурно-фазовым состоянием в качестве чувствительного элемента ГМИ-сенсора магнитного поля, регистрирующего вариации геомагнитного поля планеты Земля.

Достоверность и обоснованность полученных научных результатов

Достоверность научных результатов подтверждается и обеспечивается использованием в работе специализированных уникальных научных установок, в том числе класса «мегасайенс», использованием передового аналитического оборудования для исследования структурно-фазового состояния вещества при использовании взаимодополняющих друг друга экспериментальных методов и методик, таких как высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия, атомно-зондовая томография, их согласованностью с расчетными моделями позволяющими установить механизмы зарождения и роста кристаллических фаз и согласованностью с аттестованными методами исследования физических свойств материалов. Публикации в рецензируемых высокорейтинговых научных журналах подтверждают достоверность и обоснованность полученных научных результатов.

Личный вклад автора

Автор лично проводил построение плана эксперимента, разрабатывал методы по формированию кластерной и нанокристаллической структур в аморфных микропроводах применяя передовые методы исследования; непосредственно участвовал в проведении исследований связанных с изучением структурно-фазовых состояний и физических свойств микропроводов; непосредственно

участвовал в проведении комплексных исследований микропроводов с разными структурно-фазовыми состояниями, определении кинетических закономерностей кристаллизации. При непосредственном участии автора проводилась: разработка высокочувствительного магнитного ГМИ-сенсора на базе микропровода с оптимизированным структурно-фазовым состоянием; подготовка образцов, обработка и интерпретация полученных данных; оформление и подготовка докладов на научных конференциях, а также научных статей в высокорейтинговые научные журналы.

Апробация работы

Основные положения и результаты работы были представлены на следующих научных семинарах и конференциях:

XIII Международный семинар «Структурные основы модифицирования материалов МНТ-ХИИ», г. Обнинск, 30 июня – 2 июля 2015 г.

V Международная молодежная научная школа-конференция «Современные проблемы физики и технологий», г. Москва, 18 – 23 апреля 2016 г.

Международная научно-техническая конференция «Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'16)», г. Санкт-Петербург, 21 – 25 июня 2016 г.

XIV Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа, г. Москва, 8 – 11 ноября 2016 г.

15-я Международная школа-конференция для молодых ученых и специалистов «Новые материалы: Материалы инновационной энергетики: разработка, методы исследования и применение», г. Москва, 23 – 27 октября 2017 г.

19-я Международная школа-конференция для молодых ученых и специалистов «Новые материалы: Перспективные технологии получения и обработки материалов», г. Москва, 14 – 16 декабря 2021 г.

IX Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2022», г. Екатеринбург, 16 – 20 мая 2022 г.

VIII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism», г. Казань, 22 – 26 августа 2022 г.

20-я Международная on-line школа-конференция имени Б.А. Калина «Новые материалы: Перспективные технологии получения и методы исследования», г. Москва, 14 – 16 ноября 2022 г.

21-я Международная школа-конференция имени Б.А. Калина «Новые материалы: Перспективные технологии получения материалов и методы их исследования», г. Москва, 17 – 19 октября 2023 г.

22-я Международная школа-конференция имени Б.А. Калина «Новые материалы: Перспективные технологии и методы исследования материалов», г. Москва, 15 – 17 октября 2024 г.

Публикации

По теме диссертации опубликована 21 работа, из которых: 5 научных статей в высокорейтинговых научных журналах категории Q1 зарубежных изданий индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, 2 научные статьи журналов других категорий, 12 материалов научных конференций и семинаров в виде тезисов докладов, 2 свидетельства о регистрации ноу-хау. Перечень основных научных статей приводится в конце работы.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка используемых литературных источников из 106 наименований. Работа изложена на 161 странице машинописного текста, содержит 64 рисунка, 7 таблиц и 3 приложения.

ГЛАВА 1.

АНАЛИТИЧЕСКИЙ ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Актуальные проблемы использования аморфных микропроводов

Аморфные микропровода состоят из аморфной металлической сердцевины и стеклянной оболочки. Наличие оболочки в тонких (порядка нескольких десятков микрометров) микропроводах обусловлено технологией их изготовления. Аморфная металлическая сердцевина отливается из сплавов на основе железа, никеля, кобальта и позиционируется как однофазная система, которая имеет атомную структуру переохлажденного расплава. То есть подразумевается, что сплав имеет фазовую однородность, но в тоже время сплав может не иметь концентрационную однородность. В некоторых сплавах возможно формирование среднего порядка, или области среднего порядка в виде упорядоченных структур – кластеров или зародышей кристаллических фаз [3, 4]. Разработаны также нанокристаллические сплавы, структура которых состоит из равномерно распределенных по объему материала нанокристаллических фаз порядка 10 – 15 нм. Такие выделения в аморфных сплавах могут способствовать улучшению свойств, а могут приводить к их деградации [5].

Последнее время особо вызывает интерес улучшение физических и электромагнитных свойств в аморфных сплавах с использованием различных термических обработок, в том числе многоступенчатых, в комбинации с магнитными воздействиями, или с приложением растягивающих нагрузок. Важно, что такие воздействия способны приводить к изменению локальной атомной структуры, что приводит к изменению и магнитной структуры. Это обусловлено тем, что при любой технологии изготовления аморфных сплавов, в них формируются механические напряжения порядка сотен МПа из-за используемой технологии изготовления закалки из расплава. Связано данное явление с формированием неоднородного распределения механических напряжений в сплавах, что существенно влияет на их магнитные свойства за счет формирования локальной магнитной анизотропии [5]. То есть любое изменение механических

напряжений при эксплуатации неотвратно приведет к изменению всех магнитных свойств микропровода и серьезным образом скажется на электромагнитных характеристиках высокотехнологичных устройств, что недопустимо.

На изменение механических напряжений могут повлиять любые факторы связанные с: неправильным хранением материалов и сплавов; колебаниями температуры окружающей среды; деформацией образца в следствии непреднамеренного повреждения стеклянной оболочки. Указанные факторы приводят к нестабильности характеристик микропроводов, высокой температурной зависимости в индустриальном диапазоне температур, а также деградации свойств со временем. На сплавы с разными составами факторы, приводящие к изменению механических напряжений, влияют по-разному [5, 6].

Чтобы свести к минимуму влияние указанных выше факторов на конечное изделие (сенсор), необходимо проводить термическую обработку микропровода по предварительно отработанному режиму, а также соблюдать высокий уровень контроля качества на протяжении всего процесса изготовления сенсора.

1.2 Современное состояние в области исследования структурных превращений и магнитных свойств аморфных сплавов системы Co-Si-B

В настоящий момент ученые из разных стран стремятся оптимизировать аморфные сплавы, сделать их более конкурентоспособными по сравнению с существующими аналогами. Для решения задачи проводят формирование нанокристаллических фаз в объеме аморфной фазы (матрицы) проводя термическую обработку или подбирая технологические параметры изготовления. Для сплавов системы Co-Si-B исследования, связанные с изучением формируемых нанокристаллических фаз проведены в меньшей степени по сравнению со сплавами системы Fe-Si-B. Принципиальным при исследовании сплавов на основе кобальта становится влияние концентраций легирующих добавок на тип формируемых фаз, а также зависимость от соотношения аморфизирующих добавок кремния и бора.

1.2.1 Процессы, происходящие при термической обработке аморфных сплавов на основе кобальта, в том числе легированных хромом и железом

При нагреве в аморфных сплавах формируются кристаллические фазы, зачастую в многокомпонентных системах происходит образование фаз с разными типами кристаллических решеток из-за наличия концентрационной неоднородности, дефектов, напряжений. При этом, в начале кристаллизации сплавов возможно формирование метастабильных фаз или фаз, претерпевающих полиморфное превращение, что необходимо учитывать при описании процесса кристаллизации. В конечном итоге, при полной кристаллизации сплава формируется стабильное равновесное состояние. Длительный отжиг при низких температурах способствует образованию нанокристаллической фазы (пересыщенный раствор металлоида в металле). В работе [7] приведена фазовая диаграмма (рисунок 1.1), полученная с помощью анализа светлопольных изображений, полученных на электронном микроскопе (см. рисунки 1.2 – 1.4).

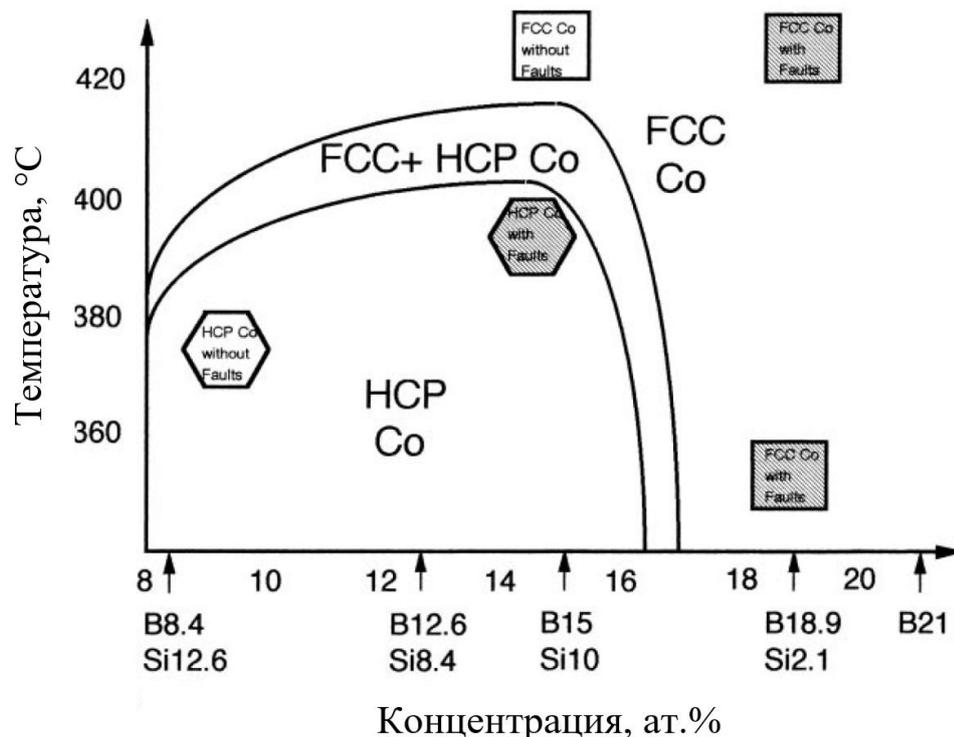


Рисунок 1.1 – Фазовая диаграмма для лент системы Co-Si-B, термообработанных на воздухе, в присутствии продольного магнитного поля (образцы находятся в насыщении) [7].

Эта диаграмма относится к тройной системе Co-Si-B. Добавление железа и хрома в данную систему, по-видимому, увеличивают термическую стабильность α -Co, так как при кристаллизации аморфных сплавов с добавками железа и хрома при температуре порядка 500 °С в большинстве случаев образуется кобальт с ГПУ структурой.

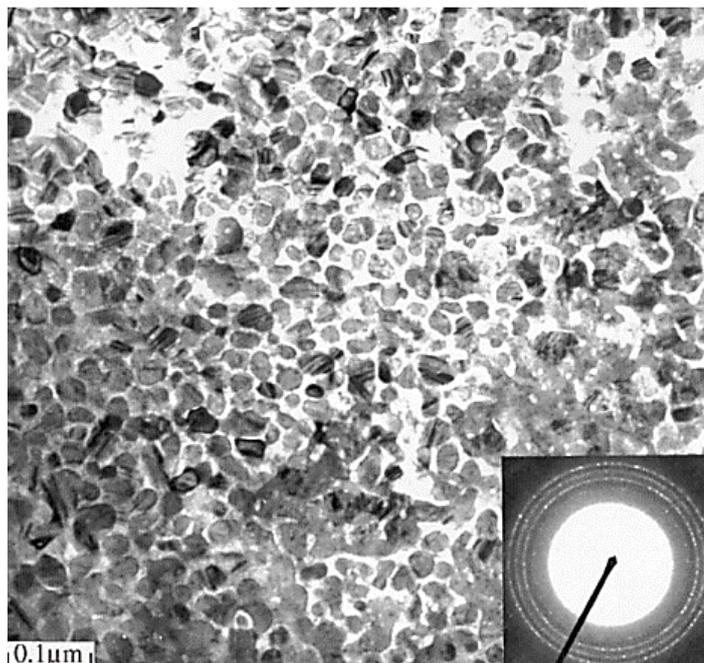


Рисунок 1.2 – Электронно-микроскопическое светлопольное изображение образца $\text{Co}_{74.26}\text{Fe}_{4.74}\text{Si}_{12.6}\text{B}_{8.4}$, термообработанного при 380 °С 30 мин. Распознан ГПУ Co [7].

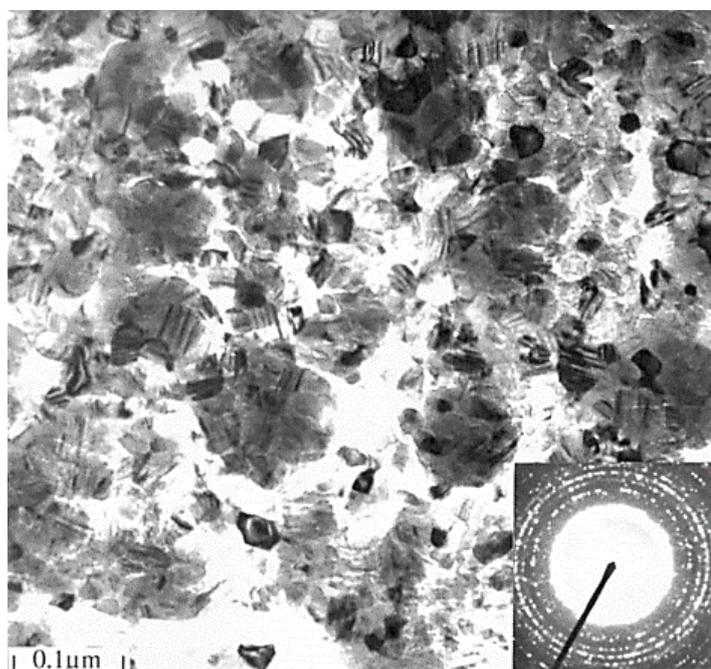


Рисунок 1.3 – Изображение образца $\text{Co}_{74.26}\text{Fe}_{4.74}\text{Si}_{8.4}\text{B}_{12.6}$, термообработанного при 400 °С на протяжении 90 минут. Распознан ГПУ и ГЦК Co [7].

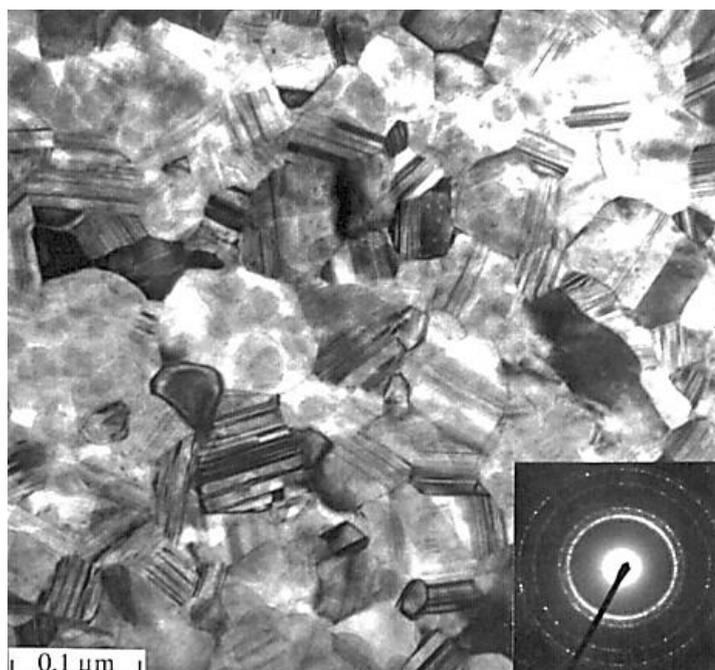


Рисунок 1.4 – Изображение образца $\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{4.7}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$, термообработанного при 420°C на протяжении 30 мин. Распознан ГЦК Co [7].

Часто отмечается, что при первичной кристаллизации аморфных сплавов на основе Co-Si-B происходит выделение α -Co и борида Co_3B по эвтектическому механизму [8]. В результате образуется слоистая структура (см. рисунок 1.5). Следует отметить, что слоистость кристаллических фаз наблюдалась в большинстве исследований [8, 9].

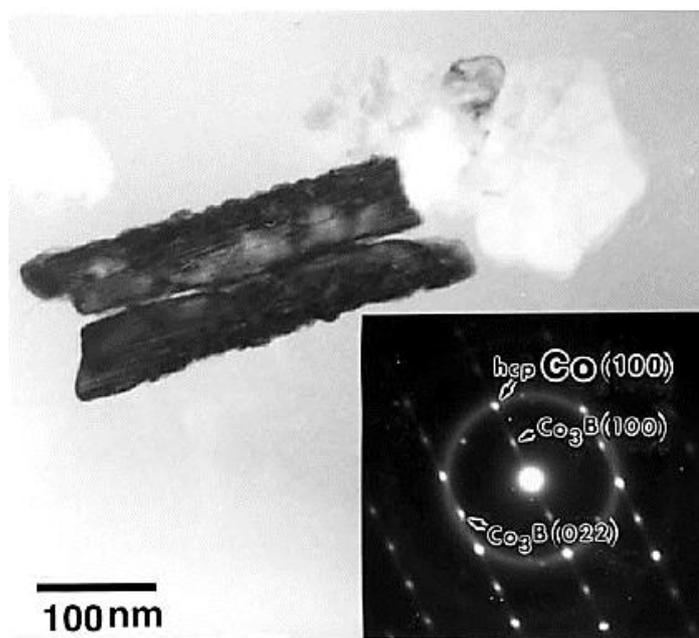


Рисунок 1.5 – Изображение и дифракционная картина от выделения в аморфном сплаве $\text{Co}_{68}\text{Fe}_5\text{Cr}_4\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$ в виде ленты [8].

Рентгенограммы образцов микропровода состава $\text{Co}_{67,7}\text{Fe}_{4,3}\text{Cr}_3\text{Si}_{11}\text{B}_{14}$ приведены в работе [10] (см. рисунок 1.6). После изготовления микропроводов образцы характеризуются наличием, предположительно, нанокристаллитов ГЦК кобальта. После применения направленной кристаллизации появляется дополнительно фаза CoSi_2 и ОЦК фаза Fe-Co.

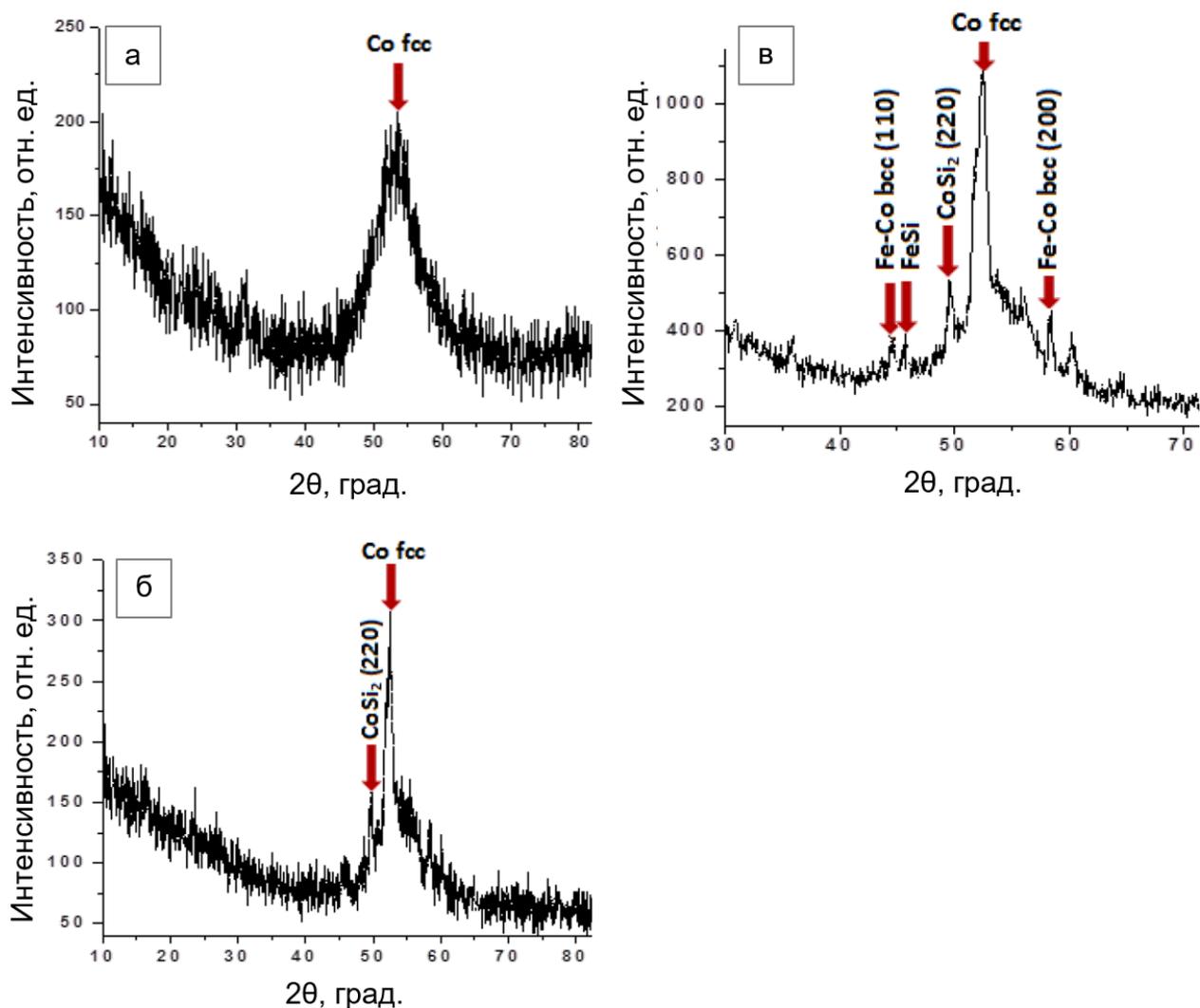


Рисунок 1.6 – Сравнение фазового состава микропроводов $\text{Co}_{67,7}\text{Fe}_{4,3}\text{Cr}_3\text{Si}_{11}\text{B}_{14}$, для образцов с разным структурно-фазовым состоянием, излучение CoK_α : исходное состояние после закалки (а); после направленной кристаллизации без магнитного поля (б); после направленной кристаллизации в присутствии магнитного поля (в) [10].

Проведенный в исследовании [11] рентгенофазовый анализ микропроводов состава $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{Cr}_3\text{Si}_{10}\text{B}_{11}$ (рисунок 1.7) способствовал обнаружению ГПУ Co в микропроводе при формировании после резистивного нагрева электрическим

током. На рисунке наблюдаются дифракционные отражения кристаллических фаз ГПУ Co и ГЦК Co, а также фазы Co-Si. Проведенные сравнительные эксперименты выявили различия в фазовом составе при термической обработке различными способами с сравнительно одинаковыми режимами. Так, при нагреве в муфельной печи выше температуры кристаллизации формируются следующие кристаллические фазы: ГПУ Co, ГЦК Co и фазы Co-Si, Co-Cr, Co-Fe-Cr [11].

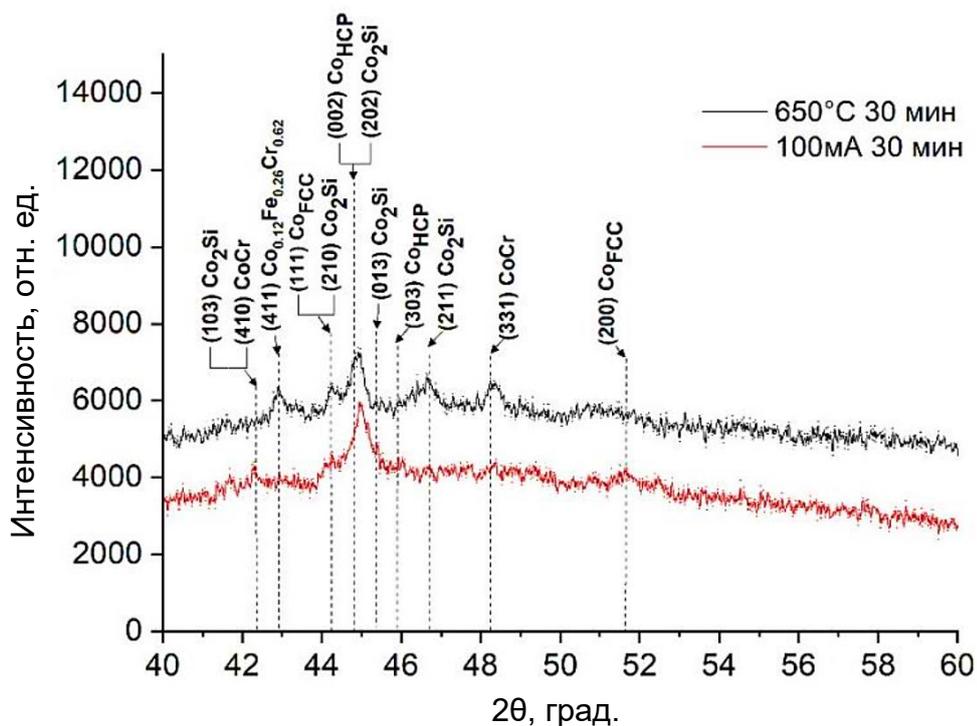


Рисунок 1.7 – Сравнение фазового состава микропроводов $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{Cr}_3\text{Si}_{10}\text{B}_{11}$, монохроматическое излучение CuK_α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), образцы подвергались термической обработке за счет резистивного нагрева электрическим током 100 мА на протяжении 30 минут (красная кривая) и термической обработке в муфельной печи выше температуры кристаллизации, 30 минут (черная кривая) [11].

Подавляющее большинство исследований по кристаллизации сплавов на основе кобальта выполнено на аморфных лентах, а не на микропроводах. А разница между процессами кристаллизации может быть обусловлена геометрическими параметрами и уровнем присутствующих механических напряжений в материале.

Часто при исследовании кристаллизации, в том числе начальных ее этапов, используют рентгеновские методы исследования. Использование хорошо отработанных методик исследования структурно-фазового состояния лент применительно к микропроводам нередко бывает затруднено. Связано это с тем,

что необходимо специальное приготовление образцов в виде сечки из отрезков микропровода, при этом на изготовление одного образца может уходить несколько метров микропровода. Как видно из рисунка 1.8, после завершения первичной стадии кристаллизации аморфных лент состава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$, помимо силицидов и боридов, выделяется τ -фаза ($\text{Co}_{21}\text{Cr}_2\text{B}_6$). Фазовый состав образцов определяли методом рентгеноструктурного анализа (РСА) с использованием монохроматизированного CoK_α -излучения [12].

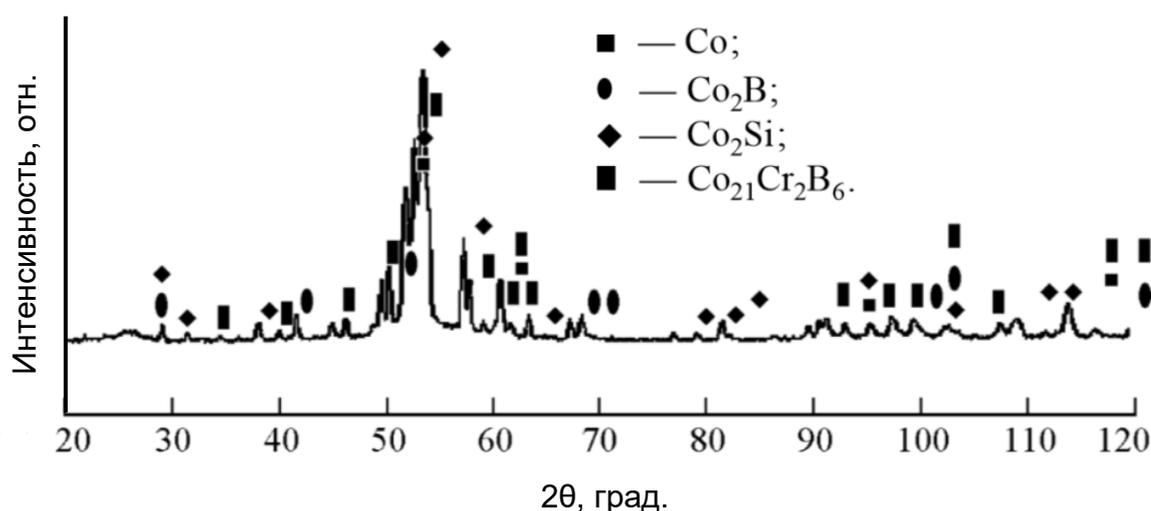


Рисунок 1.8 – Фазовый состав ленты $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ после завершения первичной стадии кристаллизации (620 °С, 1 ч), монохроматическое излучение CoK_α [12].

Для изучения тонкой структуры применяют синхротронные рентгеновские исследования. Использование синхротронного излучения может оказаться очень эффективным из-за чрезвычайно высокой чувствительности, а для измерений микроструктуры достаточно малых отрезков миллиметровых образцов микропровода. Известны проведенные синхротронные исследования на лентах на основе железа [13, 14], а также есть некоторые работы на микропроводах иного состава $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{38}\text{Mo}_4\text{V}_{18}$ и $\text{Fe}_{77}\text{Nb}_7\text{V}_{15}\text{Cu}_1$ [15, 16].

Исследование структурно-фазового состояния особенно важно, так как в исследованиях [8, 10, 17, 18] данные по образующимся фазам заметно различаются, а данных по микропроводам очень мало. Исследованию перераспределения компонентов сплава, в первую очередь хрома, при образовании кристаллических фаз α -Co уделено внимание в работах [17, 19]. Согласно работам именно хром

ответственен за нанокристаллизацию и за высокие магнитомягкие характеристики сплава.

Важной особенностью стехиометрии и кристаллографического типа, образующейся боросилицидной фазы, является зависимость от соотношения Si / B. При соотношении атомов Si / B = 6 / 15 выделяется соединение Co_2B с тетрагональной сингонией [20]. Увеличение содержания кремния изменяет тип соединения на Co_3B , кристаллизующегося в ромбической сингонии. В случае составов, близких к эквиатомному (13 / 13), или более (15 / 12), образуется силицид Co_2Si , кристаллизующийся в ромбической сингонии [6]. Например, из рисунка 1.9 видно, что при этом могут формироваться фазы Co_2B и Co_4B . На рисунке приведен рентгенофазовый анализ образцов состава $\text{Co}_{73.6}\text{B}_{11.2}\text{Si}_{13}\text{C}_2$ для разных структурных состояний: аморфного (черная кривая), нанокристаллического с обработкой при 400 °C (красная кривая), кристаллического, с обработкой при 450 °C (зеленая кривая) и кристаллического с обработкой при 600 °C (синяя кривая). При этом термическая обработка выполнялась на протяжении 1 часа [6]. При этом были исследованы микропровода и ленты идентичного состава и различий в образующихся на начальной стадии кристаллизации фазах не обнаружено.

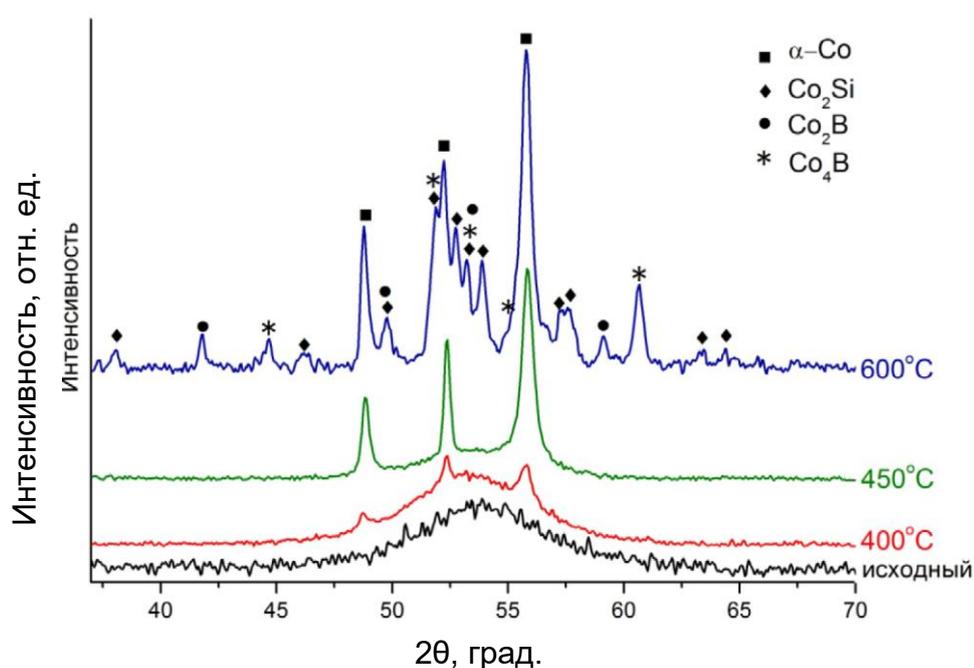


Рисунок 1.9 – Сравнение фазового состава микропроводов $\text{Co}_{73.6}\text{B}_{11.2}\text{Si}_{13}\text{C}_2$ для исходного (черная кривая) и термически обработанных при различных температурах, излучение FeK_α ($\lambda = 1,93 \text{ \AA}$) [6].

Известно, что процесс кристаллизации аморфных сплавов на основе системы Co-Si-B идет в несколько стадий. В исследовании [10] показано, что кристаллизация протекает в две стадии с большим выделением тепла во время второй стадии (см. рисунок 1.10).

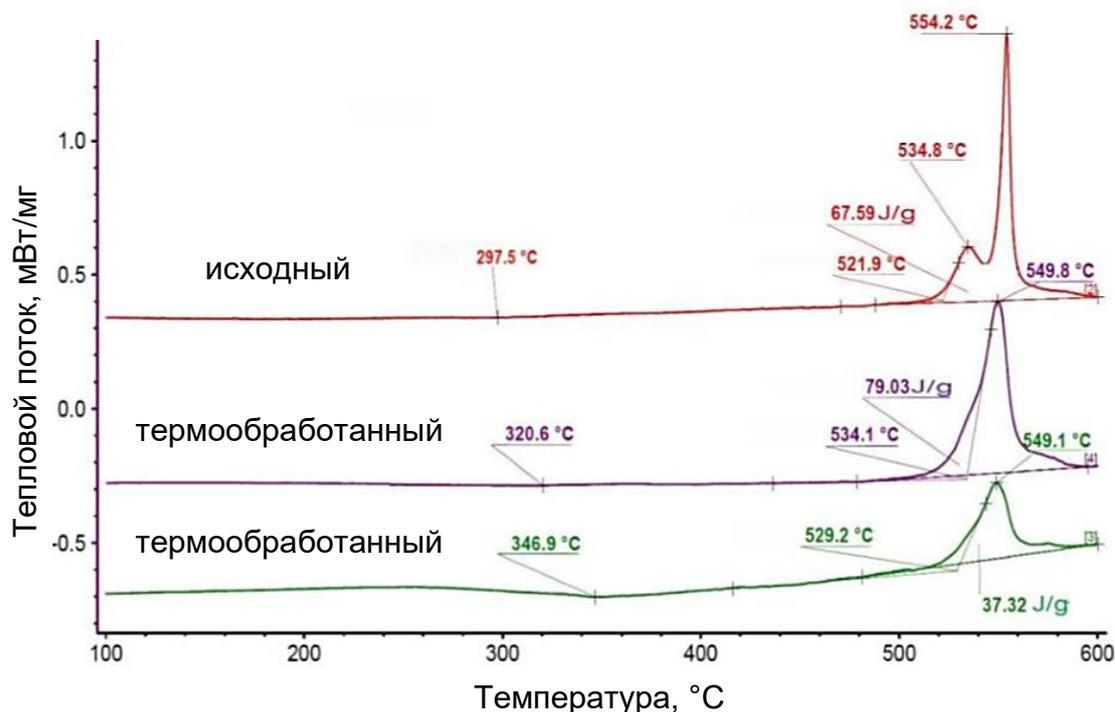


Рисунок 1.10 – Кривые ДСК для исходного и термообработанных проводов [10].

Структурная релаксация аморфных ферромагнитных сплавов является одним из наиболее важных факторов для улучшения магнитомягких характеристик ферромагнитных аморфных микропроводов. Наибольший практический интерес представляют микропровода из аморфных сплавов систем Co-Si-B легированных Cr и Fe. Такие системы, обладают хорошими магнитомягкими свойствами и зачастую имеют квазилинейную петлю гистерезиса и высокую намагниченность насыщения [5, 21]. Например, в аморфном / аморфно-нанокристаллическом состоянии они проявляют свойства гигантского магнитоимпеданса в слабых магнитных полях, а в кристаллическом состоянии они характеризуются стабильным температурным коэффициентом сопротивления [22]. Изучение релаксации и кристаллизации систем на основе кобальта является актуальными и

сегодня, большинство особенностей свойств аморфных сплавов связаны с их атомным строением [5].

Процесс перехода аморфной фазы в свое метастабильное равновесное состояние при температуре порядка температуры стеклования называют структурной релаксацией. При этом существует два типа структурной релаксации. В зависимости от состава сплава некоторые свойства могут меняться и обратимо, и необратимо, поэтому существует как обратимая структурная релаксация, так и необратимая. Первая связана с изменением химического (композиционного) ближнего порядка, к ней можно отнести фазовое расслоение. Вторая – с изменением топологического (геометрического) ближнего порядка, к ней можно отнести формирование кластеров и зародышей кристаллических фаз [5]. Подробнее, разница между химической и топологической релаксацией показана в работах [23, 24, 25]. Зачастую улучшение магнитомягких свойств аморфного ферромагнитного сплава достигается за счет выбора режимов термической обработки. В исследовании [18] было показано, что на самой ранней стадии кристаллизации можно добиться значительного увеличения ГМИ, отражающего поведение магнитомягких свойств. Такой сплав с кластерами, как отмечается, характеризуется специфическими магнитными свойствами, обычно это увеличение магнитной проницаемости сплава, стабилизация границ доменов за счет их пиннинга кластерами, уменьшение шумов [1, 5]. Поэтому так важно проводить исследования структурных превращений и перераспределения химических элементов на атомном уровне в аморфных сплавах. Так как проведя анализ происходящих в аморфном сплаве превращений и выявив закономерности можно добиться существенного улучшения свойств [1, 5].

Обычно кластерное или нанокристаллическое состояние в аморфных сплавах термодинамически неустойчиво. Поэтому исследования направлены на то, чтобы добиться стабилизации нового состояния в сплавах. Например, при введении в систему элементов (В, Nb, Cr и др.), которые на первой стадии кристаллизации вытесняются из кристаллических фаз на границу и стабилизируют нанокристаллические фазы повышая температуру кристаллизации аморфной фазы.

За счет этого образуется барьерный слой у поверхности кристаллических фаз, ограничивающий их рост. Образование барьерного слоя отмечается в магнитомягких аморфных сплавах систем на основе железа: Fe-Si-B-Cu, Fe-Nb-B, Fe-Ni-B [2, 26–28]. Влияние добавления Cr на систему Co-Si-B и структурные превращения в ней отмечалось [29–31]. Обычно, за счет барьерного слоя происходит смещение температуры кристаллизации сплава в сторону увеличения, и появляется возможность выращивать различные по размеру и плотности нанокристаллы в зависимости от режимов обработки. В аморфных сплавах на основе кобальта наличие и состав барьерного слоя на границе растущей кристаллической фазы не фиксировались.

1.2.2 Влияние механических напряжений, магнитной анизотропии и магнитострикции на свойства и магнитную структуру аморфного сплава

Хорошо известно, что в аморфных ферромагнетиках наблюдается магнитная анизотропия [32]. Она связана с наличием магнитоупругой энергии и магнитным диполь-дипольным взаимодействием, к последнему можно отнести анизотропию формы и упорядочения атомов [33]. Магнитоупругая энергия в свою очередь возникает из-за существования в данных классах материалов явления магнитострикции. Микропровода на основе кобальта (с отрицательной магнитострикцией) могут обладать безгистерезисной (линейной) кривой намагничивания [20].

Влияние структурной релаксации на макроскопические свойства материала изучено достаточно хорошо [20]. Известно, что аморфный металлический материал после релаксационного отжига, не переходя в кристаллическое состояние, значительно изменяет свои физические свойства. Наиболее ярким примером такого влияния является известное явление охрупчивания при термообработке [20]. Известно, что при отжиге ниже температуры кристаллизации происходит резкое падение пластичности материала, с сохранением аморфности структуры [5]. Такое поведение, характерное для сплавов металл – металлоид, наблюдалось у сплавов различного состава. Существует несколько мнений по поводу природы

охрупчивания аморфного материала, однако, изучение охрупчивания аморфных материалов остается актуальным вопросом [5].

Структурная релаксация в аморфных материалах сопровождается релаксацией внутренних напряжений, и приводит к улучшению таких магнитных свойств, как коэрцитивная сила H_c , проницаемость μ [5]. Изменения других магнитных свойств, таких как температура Кюри, константа магнитной анизотропии K_a , магнитострикция насыщения λ_s , в процессе отжига носит также релаксационный характер: изменения с течением времени отжига заканчиваются стабилизацией на некотором уровне, зависящем от температуры отжига [5].

Процесс релаксации напряжений связан с локальными перестройками атомов, что может приводить к реализации соответствующих видов магнитной анизотропии. Однако при термообработке кроме релаксации напряжений происходят процессы, связанные с выходом свободного объема из материала [20]. Известно, что аморфный металлический материал после релаксационного отжига, не переходя в кристаллическое состояние, значительно изменяет свои физические свойства. При этом процесс релаксации напряжений связан с локальной перестройкой атомов, что вызывает изменение константы магнитострикции λ_s , которая зависит от взаимодействия магнитных моментов [20].

Кристаллизация является необратимой стадией при отжиге металлических стёкол и сопровождается резким изменением макроскопических свойств, например, таких как объем, электросопротивление и др. Движущей силой процесса кристаллизации является разность свободных энергий аморфной и соответствующих кристаллических фаз [20]. При этом можно выделить, поверхностную кристаллизацию как отдельный вид кристаллизации, которая протекает при более низких температурах [34]. Многие исследования подтверждают тот факт, что при различных воздействиях на материал состав поверхностных слоев изменяется.

Большой интерес представляют сплавы с размерами зерен, порядка нескольких десятков нанометров [20]. Известно, что в частично кристаллизованных сплавах со смешанной аморфно-кристаллической структурой уровень свойств гораздо выше,

чем в аналогичных по назначению лучших аморфных образцах [36]. Таким образом, кристаллизация аморфных сплавов может быть использована для получения аморфно-нанокристаллического состояния, что обеспечит необходимый уровень свойств, который нельзя получить другими методами.

1.2.3 Влияние структурно-фазового состояния сплава на свойства и эффект гигантского магнитного импеданса (ГМИ)

Магнитомягкие свойства аморфных микропроводов существенно зависят от атомной структуры и их свойства могут быть значительно улучшены при термообработке ниже температуры кристаллизации [37]. При этом эффект гигантского магнитоимпеданса (ГМИ), который наблюдается в данном классе материалов может сохраняться в сплавах с невысокой степенью кристаллизации [18, 38].

Аморфные микропровода в стеклянной оболочке отливают по технологии Улитовского – Тейлора и имеют небольшой диаметра порядка нескольких десятков микрометров [39]. Микропровода изготовленные по данной технологии перспективны для широкого круга технических применений, например в магнитных сенсорах и миниатюрных магнитометрах [40, 41]. Аморфные микропровода после изготовления характеризуются практически линейной кривой намагничивания и достаточно высокими свойствами ГМИ. Для изменения их состояния и достижения максимального эффекта ГМИ используют традиционную термическую обработку в печи и резистивный нагрев при пропускании электрического тока через образец [42]. Если термообработка происходит при температуре значительно ниже температуры кристаллизации, усиление эффекта ГМИ реализуется за счет структурной релаксации микропровода [43]. Однако если температура отжига близка к температуре кристаллизации, высокий эффект ГМИ может быть следствием изменения структуры и фазового состояния (нанокристаллизации) микропровода [44].

1.3 Состояние разработки сенсоров магнитных полей в мире

Развитие сенсоров магнитных полей в мире направлено на улучшение функциональности, миниатюризацию и снижение стоимости. Сенсоры магнитных

полей активно применяются в медицине для диагностики и лечения различных заболеваний. Они также находят применение в авиационно-космической отрасли и автомобилестроении для навигации и управления системами безопасности.

Высокая чувствительность является одним из важнейших свойств сенсоров магнитных полей, но не менее важен и низкочастотный шум, который влияет на производительность. Производительность, в свою очередь, определяется стабильностью работы и пределом измерения магнитных сенсоров и магнитометров на их основе. В настоящее время существует большое количество используемых технологий, в основе которых лежит эффект магнитного импеданса. На базе технологий развиваются сенсоры магнитных полей: CMOS IC MI, Multicore MI, Thin film MI, fluxgate и др. [45–47].

Интерес представляют магнитометры на базе феррозондовых сенсоров, которые наиболее близки по свойствам и принципу работы к сенсорам на основе магнитоимпедансного эффекта, или GMI-сенсорам. Феррозондовые, или fluxgate магнитометры пользуются популярностью среди учёных благодаря своей высокой точности и малому шуму, однако феррозондовые магнитометры при использовании имеют недостатки связанные с низким пространственным разрешением из-за большого размера сенсора и высокой остаточной намагниченности [47]. Сравнение параметров для магнитометров на основе технологий GMI, fluxgate и SQUID по принципу приемлемо – неприемлемо для биомедицинских применений приведено в таблице 1.1. Из таблицы видно, что высокая чувствительность СКВИД-магнитометров, в которых чувствительным элементом является сверхпроводящий контур, не обеспечивает необходимый набор параметров из-за высокой стоимости, больших размеров магнитометра, больших размеров чувствительного элемента. В тоже время больший интерес представляют феррозондовые магнитометры, которые имеют невысокий уровень чувствительности, но достаточный набор параметров.

Таблица 1.1 – Сравнение используемых технологий магнитометрии применительно к биомедицине, по принципу приемлемо – неприемлемо [47]

Параметр	ГМИ, GMI	Феррозонд, fluxgate	СКВИД, SQUID
Чувствительность	относительно приемлемая	приемлемая	отличная
Пространственное разрешение	приемлемо	приемлемо	приемлемо
Частота	DC – 10 кГц	DC – 5 кГц	DC – 100 кГц
Миниатюрность	отличная	отличная	неприемлемая
Портативность	отличная	отличная	неприемлемая
Стоимость	отличная	приемлемая	неприемлемая

Однако на смену феррозондовым магнитометрам начинают приходить ГМИ-магнитометры [48]. Так как для более точного обнаружения магнитных полей необходимы магнитометры меньшего размера с более низкой остаточной намагниченностью. Магнитометры на основе эффекта ГМИ показывают более высокую чувствительность при сравнительно невысокой стоимости. Что неоспоримо делает такие магнитометры перспективными для применения в биомедицине и аэрокосмической отрасли. В обзорной статье [48] собраны и оценены шумовые характеристики современных магнитных сенсоров множества различных фирм, на основании которых можно оценить современное состояние разработки магнитных сенсоров в мире. Были измерены спектральные плотности входного шума от частоты, которые представлены на рисунке 1.11. Как видно из рисунка, существует множество магнитометров с сенсорами разного уровня шума. Так, японская фирма «Aichi Steel Co.» в настоящий момент является лидером на рынке, чувствительность их сенсоров на основе эффекта магнитного импеданса достигает 1 В / мкТл. На рисунке 1.11 видно, что спектральные плотности входного шума от частоты самые низкие именно у данной фирмы.

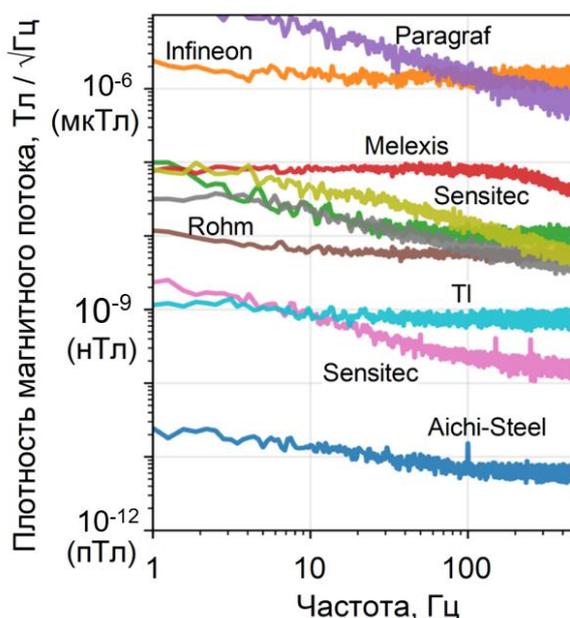


Рисунок 1.11 – Измеренные плотности магнитного потока, или спектральные плотности входного шума от частоты для существующих магнитометров разных фирм, актуально на момент 2023 года [48].

Для сравнения уровня детектируемых магнитных полей различными сенсорами и сигналов от объектов со слабыми магнитными полями была построена эпюра с разными уровнями шума в диапазоне до 1 кГц (см. рисунок 1.12). На эпюру были нанесены сигналы: геомагнитного поля планеты Земля и искусственно созданные (лабораторный шум), показаны пунктирными линиями; эквивалентный входной шум для коммерческого феррозондового магнитометра, магнитометра с кольцевым сердечником (используется NASA, однако технология изготовления утеряна) и СКВИД-магнитометра (работающий на эффекте сверхпроводимости), показаны красными линиями [49]; верхние границы областей биоманнитных сигналов тела человека показаны сине-зелеными линиями [47]; эквивалентный входной шум магнитометра на основе эффекта ГМИ разработанного в 2014 году [41], показан зеленой линией; сигналы других развивающихся технологий и направлений в области эффекта ГМИ – синими линиями [48, 50].

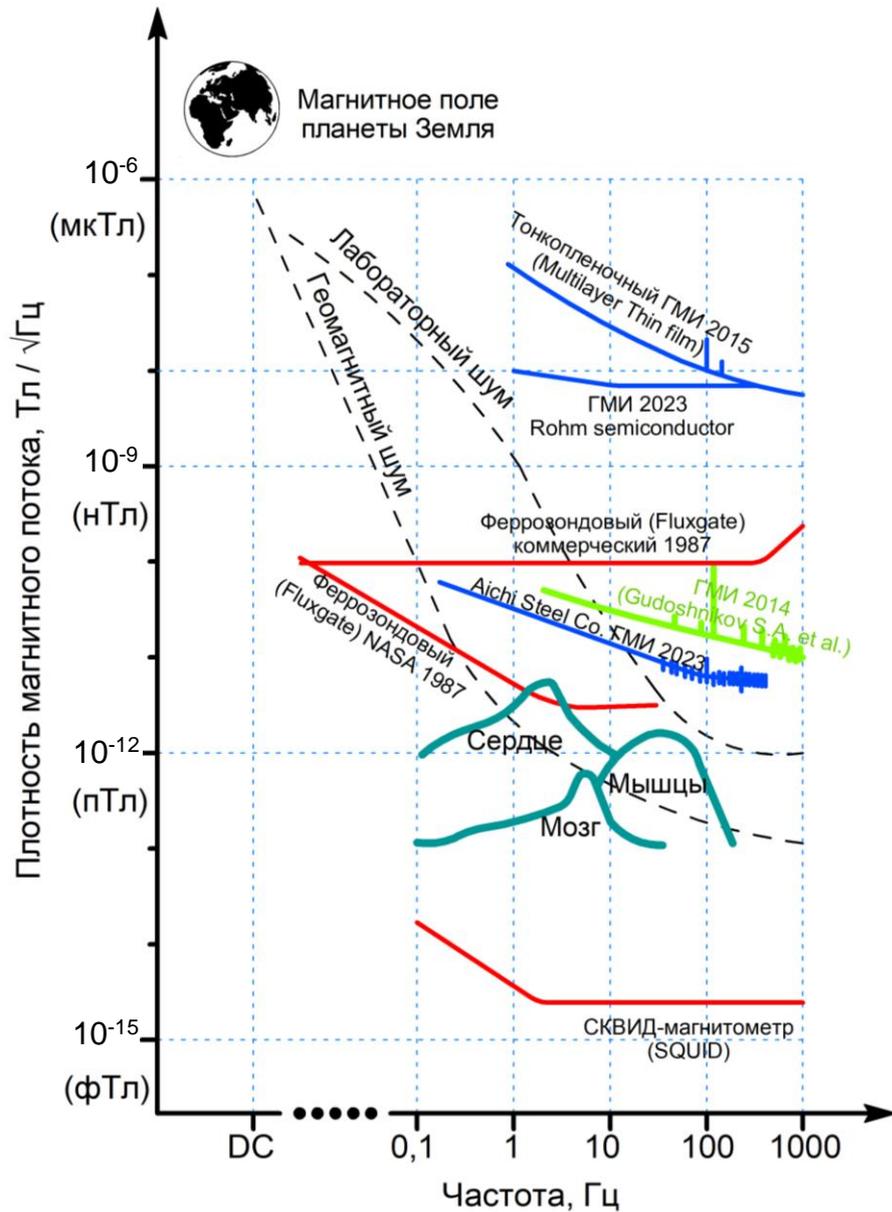


Рисунок 1.12 – Сигналы слабых магнитных полей и соответствующие плотности магнитного потока объектов (эквивалентный входной шум магнитометров) в диапазоне частот до 1 кГц.

Из рисунка 1.12 видно, что эквивалентный входной шум лучших магнитометров находится в диапазоне от 1 до 100 пТл / √Гц. Магнитометры, имеющие эквивалентный входной шум в диапазоне от 1 до 10 пТл / √Гц способны измерять биоманнитные сигналы (сердца и мышц) тела человека. В тоже время, магнитометры японской фирмы «Aichi Steel Co.» являются лидером рынка магнитных сенсоров (см. рисунок 1.11), в том числе за счет использования в устройстве магнитных сенсоров с чувствительным элементом на основе эффекта магнитного импеданса.

1.4 Выводы по главе 1 и постановка цели исследования

Из проведенного анализа литературы следует, что исследование закономерностей термически-индуцированной эволюции структурно-фазового состояния и ее влияния на магнитные и электрические характеристики микропроводов из аморфного сплава системы Co-Si-B является важной задачей для совершенствования микропроводов и их практического применения в качестве сенсоров слабых магнитных полей. Проведенные исследования структурно-фазовых превращений при релаксации и кристаллизации аморфных сплавов системы Co-Si-B, в том числе и сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$, выполнены в основном при изучении аморфных лент, а не микропроводов. Зачастую индицирование фаз и информация о протекающих процессах при кристаллизации в близких по составу сплавах отлична для разных литературных источников. При этом комплексных исследований, связанных с изучением кинетики зарождения и роста кристаллических фаз, перераспределением компонентов, структурно-фазовым анализом в процессе кристаллизации, а также ее влияния на электромагнитные свойства микропровода состава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ недостаточно, а детальных исследований процессов кластеризации и зародышеобразования не существует вообще. Изучение влияния термической и магнито-термической обработки на структурно-фазовое состояние и соответственно на магнитные характеристики (намагниченность, температуру Кюри, петли гистерезиса, магнитострикцию магнитный импеданс) в микропроводе является значимой задачей для оптимизации свойств и совершенствования данного рода материалов.

Исходя из проведенного анализа литературы была поставлена **цель** – установить закономерности термически-индуцированной эволюции структурно-фазового состояния и ее влияния на магнитные и электрические характеристики микропроводов из аморфных сплавов системы Co-Fe-Cr-Si-B, а также сформировать термически стабильное состояние сплава, в котором структура и физические свойства существенно не меняются в коммерческом диапазоне температур.

ГЛАВА 2.

МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДЫ ИХ ОБРАБОТКИ И ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Способ изготовления, составы и общие характеристики исследуемых аморфных микропроводов

В работе используются аморфные микропровода из следующих сплавов: $\text{Co}_{73}\text{Fe}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$, $\text{Co}_{71}\text{Fe}_4\text{Cr}_2\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$, $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$, $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Cr}_6\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$. Однако, как будет показано в главе 4, оптимальным является состав $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$, в связи с чем основная часть исследования выполнена именно для этого сплава.

Объект исследования

Аморфные микропровода с металлической жилой (сердцевинной) состава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ в стеклянной оболочке из боросиликатного стекла марки «пирекс» изготовленные по технологии Улитовского – Тейлора. Диаметр металлической сердцевинки составляет $d = 18,4$ мкм, при этом полный диаметр $D = 32,5$ мкм. Аморфные микропровода в исходном (литом) состоянии обладают квазилинейной кривой намагничения с очень маленькой коэрцитивной силой $H_c \sim 0,05$ Э [20]. Также они характеризуются: намагниченностью насыщения $M_s = 500$ кА/м, значением характерного эффективного поля анизотропии $H_a = 1 - 2$ Э, константой магнитострикции $\lambda_s = -3,2 \times 10^{-7}$, эффективной магнитной проницаемостью μ на умеренных частотах $\sim 10^3 - 10^4$ и механическими напряжениями порядка 300 Мпа [20]. На рисунке 2.1 представлено изображение микропровода со сколотой оболочкой полученное с помощью РЭМ.

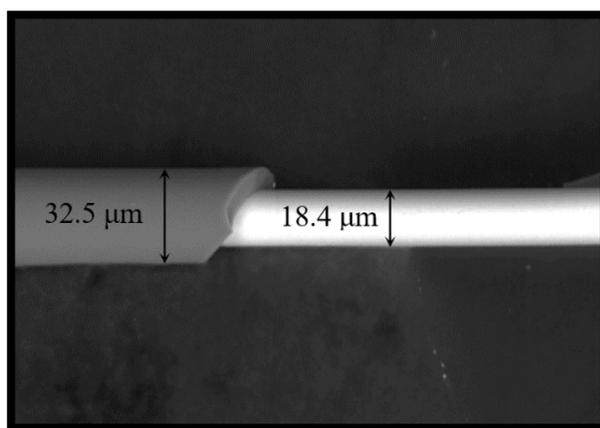


Рисунок 2.1 – РЭМ-изображение микропровода с частично удаленной стеклянной оболочкой [20].

Метод литья по технологии Улитовского – Тейлора

Самым широко используемым методом литья аморфных микропроводов на территории Российской Федерации является технология Улитовского – Тейлора. Ее основа была заложена Г.Ф. Тейлором в 1924 году [51, когда он разработал способ изготовления металлических нитей со стеклянной изоляцией. Значительный вклад в совершенствование технологии внес А.В. Улитовский в 1960 году [52].

Принцип метода хорошо известен, во время разогрева слитка (прутка) размягчается трубка из боросиликатного стекла, в результате вытягивается волокно из стекла, которое увлекает расплавленную каплю металла. Принципиальная схема литья по методу Улитовского – Тейлора для непрерывного изготовления микропроводов представлена на рисунке 2.2.

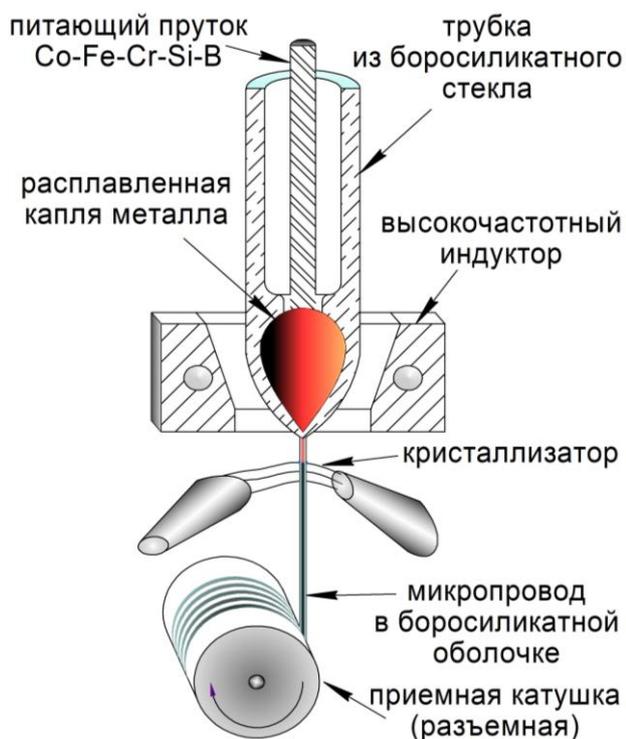


Рисунок 2.2 – Принципиальная схема изготовления микропроводов по технологии Улитовского – Тейлора [20].

Условия и параметры изготовления. Их влияние на свойства

Для получения качественных микропроводов с полностью аморфной структурой должны соблюдаться высокие скорости охлаждения. Скорости охлаждения,

требуемые для того, чтобы обеспечить аморфную микроструктуру жилы провода, составляют $10^5 - 10^6$ К / с. В изготавливаемых микропроводах при таких больших скоростях охлаждения, и в связи с различием механических характеристик, коэффициентов теплового расширения аморфного сплава $((11,5 \pm 1,0) \times 10^{-6} / \text{K}^{-1})$ и боросиликатного стекла $((3,6 \pm 0,1) \times 10^{-6} / \text{K}^{-1})$, формируются напряжения 140 – 370 МПа [52, 53, 54]. Такие высокие напряжения способны влиять на диффузионные процессы в микропроводах. На получение аморфного или нанокристаллического также влияет множество параметров изготовления в процессе литья, зачастую от них в дальнейшем зависит механизм кристаллизации аморфного сплава [55]. Используемые в настоящей работе микропровода отливались с контролем следующих параметров: мощность индуктора (параметр, характеризующий температуру нагрева капли), скорость намотки микропровода, скорость подачи стеклянной трубки [20]. Эти параметры определяют диаметры металлической сердцевины и стеклянной оболочки. Так, для перспективных микропроводов с металлической сердцевиной состава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ были подобраны следующие оптимальные технологические и геометрические параметры: мощность индуктора – 1178 Вт; скорость намотки микропровода – 177 м / мин; скорость подачи стеклянной трубки – 2,7 мм / мин; отношение диаметров $d / D - 0,56$.

2.2 Общий принцип проведения исследований

При исследованиях применялись взаимодополняющие методы и методики, а схема проведения исследования, которая представлена на рисунке 2.3 носит нетривиальный характер, в том числе из-за достаточно сложного объекта исследования. Применение комплексного подхода для получения высококачественных термически стабильных образцов микропровода с оптимизированным структурно-фазовым состоянием из отлитого по методу Улитовского – Тейлора аморфного микропровода $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ было призвано обеспечить успех разработки миниатюрных высокочувствительных ГМИ-сенсоров.

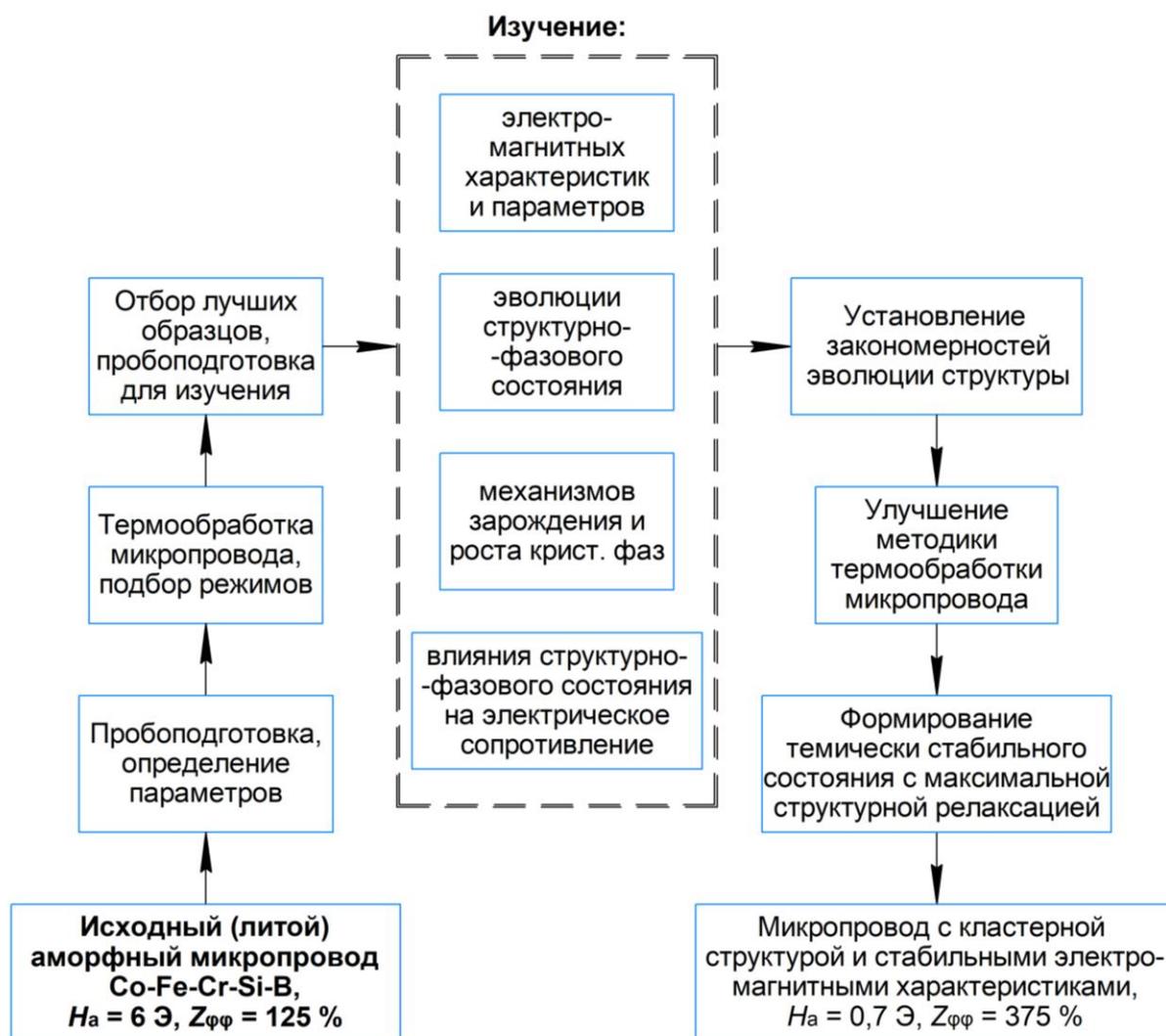


Рисунок 2.3 – Общий принцип проведения исследований и разработки высокочувствительных прототипов ГМИ-сенсоров на базе высококачественных термически стабильных образцов микропровода с оптимизированным структурно-фазовым состоянием.

Для разработки чувствительных элементов миниатюрных высокочувствительных магнитных сенсоров на основе эффекта ГМИ был взят исходный (литой) микропровод. Предварительно проводилась пробоподготовка, микропровод после литья разделялся на отрезки равной длины и проводилась отбраковка некачественных отрезков. Проверялось отсутствие сколов стеклянной оболочки микропровода, измерялись электрическое сопротивление и геометрические параметры. Исследуемые образцы микропровода были промаркированы и проверены на наличие эффекта магнитного импеданса. После пробоподготовки проводилась термическая обработка образцов, выбирались наиболее оптимальные режимы таким образом, чтобы добиться высокой

чувствительности импеданса к внешнему магнитному полю с максимально прошедшей структурной релаксацией микропровода. Термообработка завершалась отбраковкой непригодных для дальнейшего изучения и использования микропроводов, измерялась индуктивная компонента тензора магнитоимпеданса.

Лучшие образцы подвергались комплексному изучению электромагнитных характеристик и параметров, определялись: отклик индуктивной компоненты тензора магнитоимпеданса, коэрцитивная сила, поле анизотропии и константа магнитострикции аморфных микропроводов [20]. Также изучались структурно-фазовые превращения: качественные и количественные изменения фазового состава в процессе кристаллизации, процессы структурной релаксации и механизмы зарождения и роста кристаллов на стадии первичной кристаллизации (проводилась оценка величины энергии активации процесса первичной кристаллизации по данным магнитных измерений), изучалось влияние структурно-фазового состояния на электрическое сопротивление. Такое комплексное изучение позволило получить новые знания о структуре сплава, провести усовершенствование методики обработки и отобрать наиболее перспективные образцы, которые использовались при изготовлении рабочих прототипов ГМИ-сенсоров. Каждый прототип сенсора проходил тестирование для определения чувствительности, низкочастотного шума, работоспособности и надежности в реальных условиях. В конечном итоге были получены высококачественные термически стабильные микропровода с кластерной структурой и стабильными электромагнитными характеристиками.

2.3 Термообработка аморфного микропровода с помощью автоматизированной системы отжига и контроля сопротивления «АКС-2»

Автоматизированная система отжига и контроля сопротивления образцов «АКС-2» предназначена для управления режимами термической обработки аморфных микропроводов или лент [56]. В основе методики лежит резистивный нагрев, возникающий при пропускании через образец постоянного электрического тока заданной величины. В режиме реального времени осуществляется контроль электрического сопротивления используя мостовую схему постоянного тока типа

Уитстона [56]. Функциональная схема измерительной системы представлена на рисунке 2.4. Держатель с микропроводом присоединяется к одному из плеч резистивного моста. На первом плече находился резистор $R_2 = 1941$ Ом, а втором плече находился резистор $R_1 = 24$ Ом и магазин сопротивлений R_M , включенный последовательно для обеспечения балансировки моста. Прецизионные проволочные резисторы мостов R_1 и R_2 были отсортированы таким образом, чтобы максимальный ток протекал через плечо, содержащее образец [56]. Схема моста питалась от программируемого источника постоянного тока типа ТДК-Лямбда 80-20. Приборная погрешность которого составляла 0,1 %. Сопротивление R_M перед началом нагрева настраивалось и в дальнейшем оставалось неизменным.

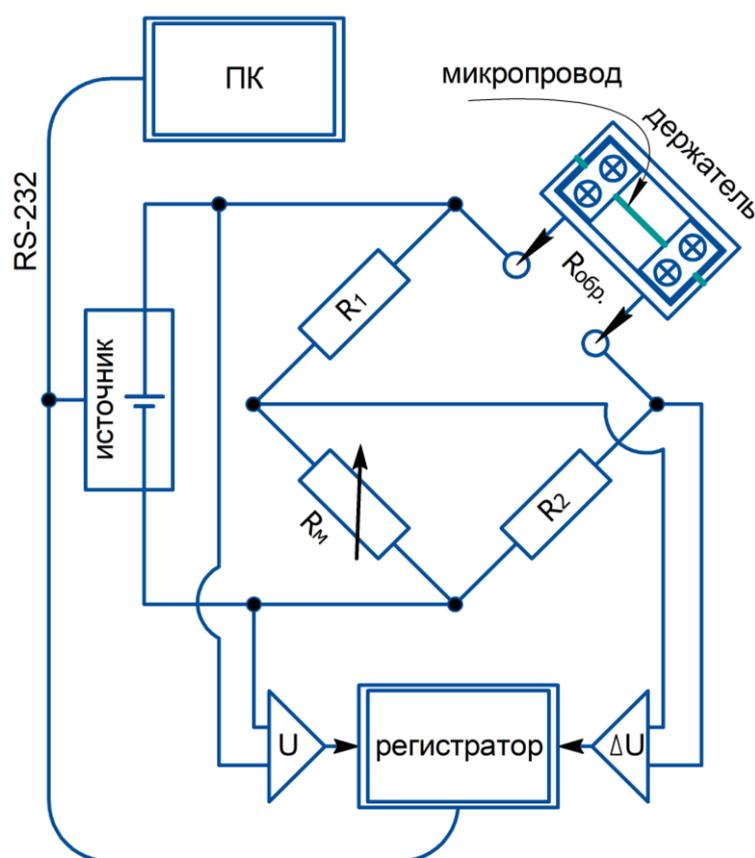


Рисунок 2.4 – Функциональная схема измерительной системы на основе моста Уитстона для нагрева образцов и непрерывного контроля их электрических параметров в реальном времени.

Образцы имели длину 95 мм. Перед проведением обработки и измерений с концов микропровода микропинцетом удалялась стеклянная оболочка, затем образец механически фиксировался токопроводящими зажимами в специальном

держателе с выходным электрическим разъемом [20]. Для того чтобы минимизировать погрешности, закрепление образцов зажимами проводилось под одинаковым натяжением.

В системе «АКС-2» величина пропускаемого постоянного электрического тока через образец задается и формируется программным обеспечением, благодаря чему контролируется скорость нагрева и охлаждения, максимальная мощность нагрева, рассчитывается выдаваемое напряжение [56]. В течение всего режима термической обработки автоматически происходит сбор данных питания и баланса моста. Данные программно обрабатываются и рассчитывается электрическое сопротивление образца в каждый момент времени. По изменению сопротивления возможно косвенно судить о температуре образца и его структурно-фазовом состоянии. Во время нагрева образца электрическое сопротивление изменяется и появляется соответствующее напряжение разбаланса моста ΔU , которое, как и напряжение питания моста U контролируется во время измерений на диагонали моста [56]. Начальное сопротивление образца может быть найдено из следующего уравнения:

$$R = \frac{R_1 \times R_2}{R_M}, \quad (2.1)$$

которое соответствует условию баланса моста. Если сопротивление R изменялось на величину ΔR , текущее значение сопротивления $R(t)$ соответствовало уравнению:

$$R(t) = (R + \Delta R) = \frac{R_M}{R} \left(\frac{U(R_1 + R_M)}{UR_M + \Delta U(R_1 + R_M)} + 1 \right) \quad (2.2)$$

Используя измеренные временные ряды U и ΔU в качестве основы, программное обеспечение [56] определяло значение сопротивления микропровода в соответствии с формулой (2.2). Полученные результаты были представлены в виде графиков на рисунке 2.5.

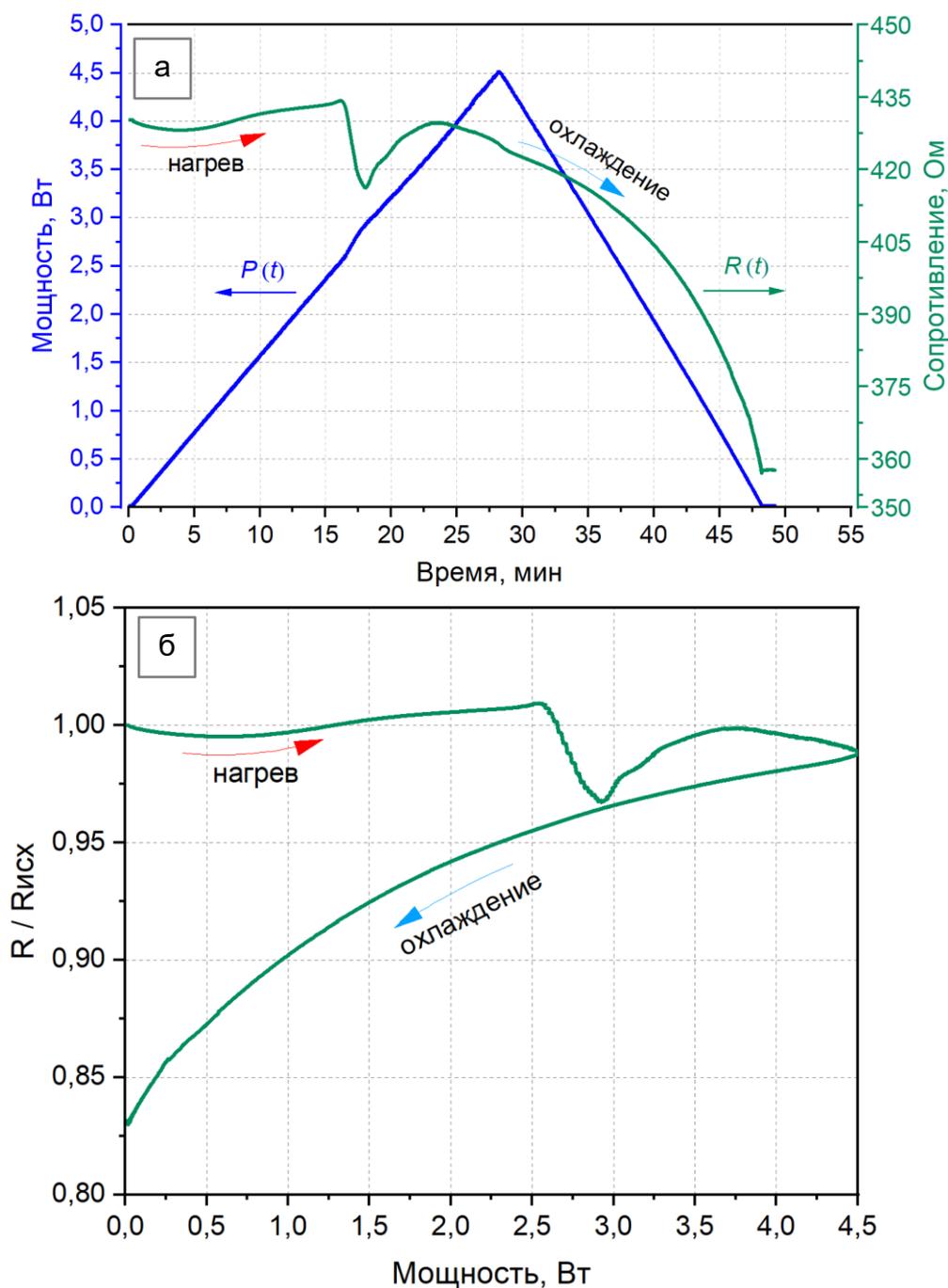


Рисунок 2.5 – Типичные электрические и временные зависимости микропровода $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$, электрического сопротивления образца и приложенной мощности в процессе термической обработки (а); значения относительного электрического сопротивления $R = R(t) / R_{исх.}$ с изменением мощности (б).

Была проведена термическая обработка микропровода до полной кристаллизации. Во время первого этапа образец нагревался под действием приложенной мощности, которая постоянно возрастала с небольшой скоростью до максимального значения 4,5 Вт, а затем уменьшалась до нуля [56]. Соответствующие временные зависимости измеренных данных представлены на

рисунке 2.5а, для удобства восприятия представлена зависимость изменения относительного электрического сопротивления с изменением мощности (см. рисунок 2.5б), где $R_{исх.}$ – сопротивление образца в исходном аморфном состоянии при комнатной температуре. На втором этапе была проведена повторная термическая обработка образца при тех же параметрах нагрева, при этом сопротивление образца не изменилось, что свидетельствует о том, что при предыдущем нагреве произошла полная кристаллизация микропровода. Таким образом была получена зависимость сопротивления полностью кристаллизованного образца от мощности.

Для пересчета относительного изменения электрического сопротивления кристаллизованного образца в температуру T выбирались значения температуры кристаллизации, полученные для микропроводов [22], использовалась формула 2.3.

$$T = \frac{\left(\frac{R}{R_{20}} - 1\right)}{\alpha} + T_0, \quad (2.3)$$

где R – сопротивление кристаллизованного микропровода во время резистивного нагрева; R_{20} – сопротивление микропровода при комнатной температуре; $\alpha = 315 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ – температурный коэффициент сопротивления микропровода, полученное из температурной зависимости отжига в печи; T_0 – комнатная температура ($20 \text{ } ^\circ\text{C}$).

Пересчет мощности нагрева в температуру образца происходил по методу, описанному в работе [22]. Предлагаемый метод основан на том, что если длина, площадь поперечного сечения, заданная мощность и условия нагрева для двух микропроводов одного типа одинаковы, то температура микропровода, используемого в качестве термометра сопротивления, будет равна температуре исследуемого микропровода. График соотношения между температурой и мощностью для трех случайных образцов представлен на рисунке 2.6, видно, что графики имеют хорошую сходимость.

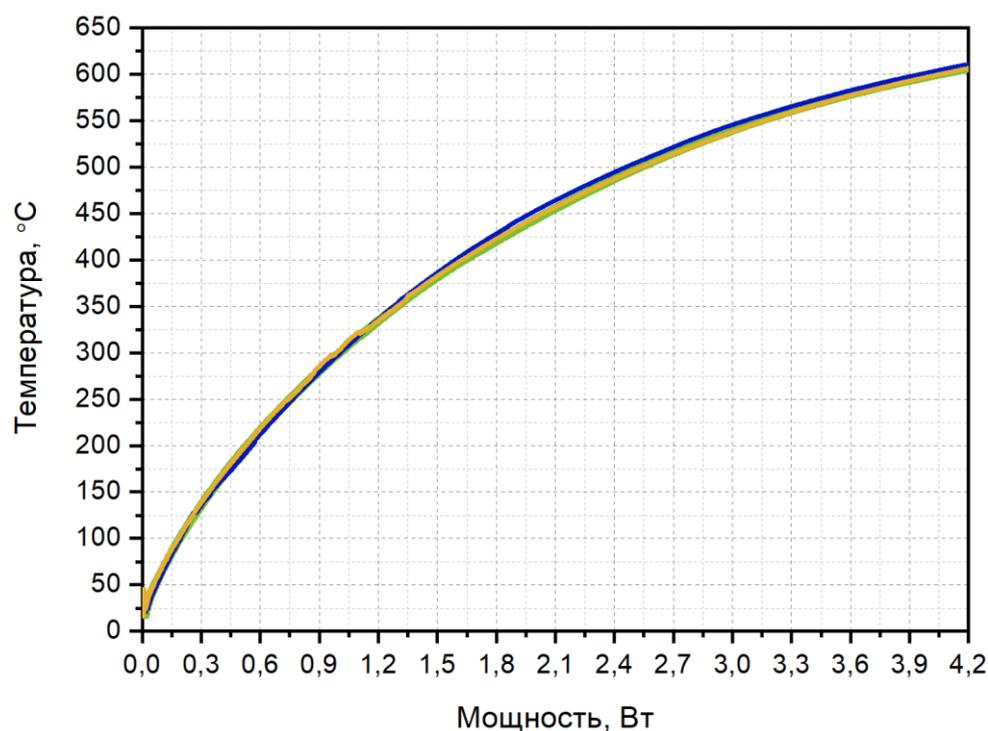


Рисунок 2.6 – График соотношения между температурой и мощностью для трех разных кристаллических образцов.

Графики были аппроксимированы нелинейной регрессией в аналитическое выражение в виде полинома 6-й степени (она же калибровочная характеристика):

$$y = -0,5573x^6 + 8,0212x^5 - 46,282x^4 + 140,01x^3 - 264,57x^2 + 441,72x + 22,121, \quad (2.4)$$

при этом величина достоверной аппроксимации $R^2 = 0,9997$.

Учитывая тот факт, что тепловые потери аморфных и кристаллизованных образцов фактически одинаковы, то можно считать, что полученная зависимость будет одинаковой и для аморфных образцов, и для полностью кристаллизованных [56]. Полученная калибровочная кривая зависимости температуры нагрева от мощности может быть использована для оценки температурных режимов нагрева и связанных с ними эффектов электрических и магнитных превращений в микропроводах.

2.4 Методы изучения структурно-фазовых состояний микропроводов

2.4.1 Порошковая (на просвет) рентгеновская дифракция (ПРД) с применением источника синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов»

Метод порошковой дифракции в настоящее время широко используется во всем мире и является важнейшим методом исследования структурно-фазовых состояний, при этом является относительно простым и быстрым для получения дифракционных картин. Особенность метода заключается в использовании двумерного детектора и получении рассеяния от кристаллитов в виде отдельных точек, лежащих на окружностях [57] в геометрии Дебая – Шеррера, на просвет. Каждая такая окружность при этом описывает ту или иную кристаллическую фазу. При этом дифракция рентгеновских лучей в используемом методе выполняется в соответствии с хорошо известным условием Брэгга – Вульфа [20]:

$$2d \sin\theta = n\lambda, \quad (2.5)$$

Измерения были выполнены по двум методикам. Первая подразумевала измерение образцов непосредственно после термической обработки, а вторая – измерение в режиме *in situ*, то есть во время непрерывного нагрева образца, установленного и выставленного как показано на рисунке 2.7. Для измерения на станции «РСА» использовалось монохроматическое излучение с длинами волн $\lambda = 0,79 \text{ \AA}$ и $\lambda = 0,74 \text{ \AA}$. Образец в виде единичного микропровода устанавливался в специально изготовленный функциональный держатель «ДОТ-1» (упрощенная схема держателя показана на рисунке 2.7), перпендикулярно к оси синхротронного пучка. Для детектирования фаз использовалась лишь небольшая часть пучка излучения на образце, а излучение было сфокусировано на образце до 400 мкм.

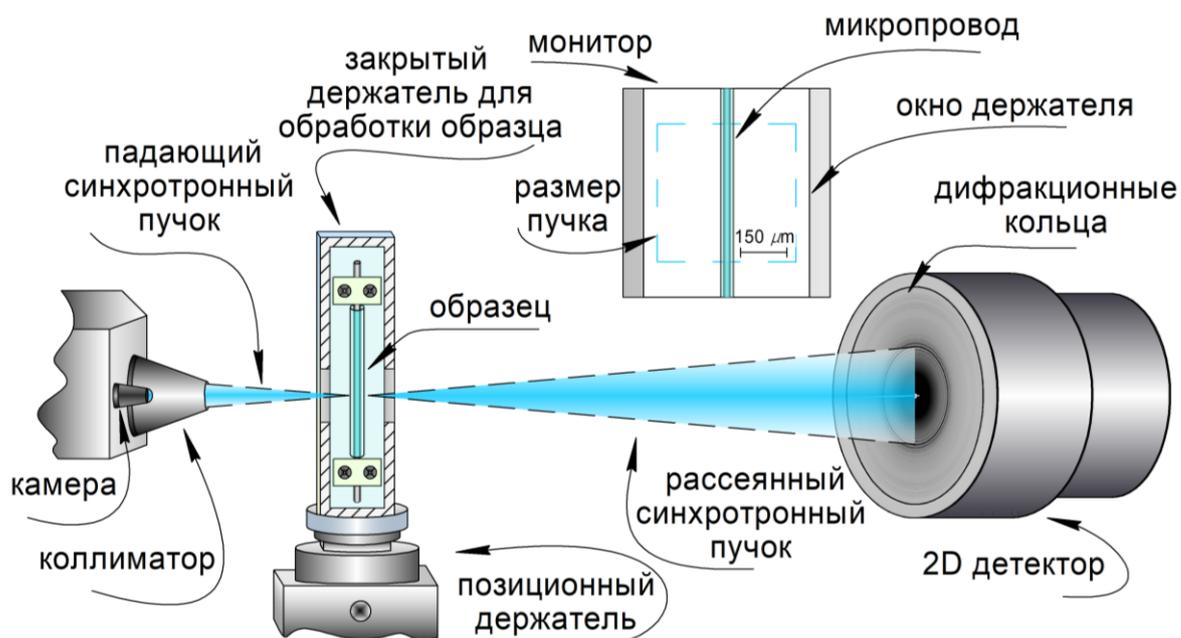


Рисунок 2.7 – Принципиальная схема эксперимента методом ПРД на станции источника «КИСИ-Курчатов».

Регистрация дифракционных картин осуществлялась двумерным позиционно-чувствительным детектором «SX165» фирмы «Rayonix» [57]. ПРД использовалась для проведения качественных рентгеноструктурных измерений без использования разрушающих методов пробоподготовки с нескольких миллиметров микропровода и впервые для измерений во время нагрева микропровода *in situ*. Для измерения дифракционных картин использовалось монохроматическое излучение с длиной волны $\lambda = 0,74 \text{ \AA}$ и $0,79 \text{ \AA}$. Время экспозиции во время изучения структуры составляло 1 – 2 минуты. Подробный процесс обработки полученных данных описан в работе [57].

При *in situ* исследовании, для более детального изучения первичной кристаллизации, единичных отрезков микропровода нагревался постоянным током по неизотермическому режиму со скоростью $2,5 \text{ }^\circ\text{C} / \text{мин}$ до $550 \text{ }^\circ\text{C}$, а запись дифракционных картин происходила с интервалом в 1 минуту. При исследовании в режиме *in situ* падающий синхротронный пучок с длиной волны $\lambda = 0,74 \text{ \AA}$ проходя сквозь держатель рассеивался на микропроводе, а затем фиксировался 2D-детектором «SX165». Держатель «ДОТ-1» был выполнен в закрытом виде для минимизации влияния окружающей среды. Кроме того, во время контролируемой

термообработки *in situ* держатель обеспечивал снятие необходимых электрических параметров и измерение дифракционных картин. Держатель также выполнял функцию преднатяжителя для исключения провисания и отклонения микропровода от своей оси во время термообработки *in situ*. Термообработка образцов проходила с помощью автоматизированной системы отжига и контроля сопротивления образцов «АКС-2». Типичные двумерные дифрактограммы, полученные в геометрии Дебая – Шеррера приведены на рисунке 2.8.

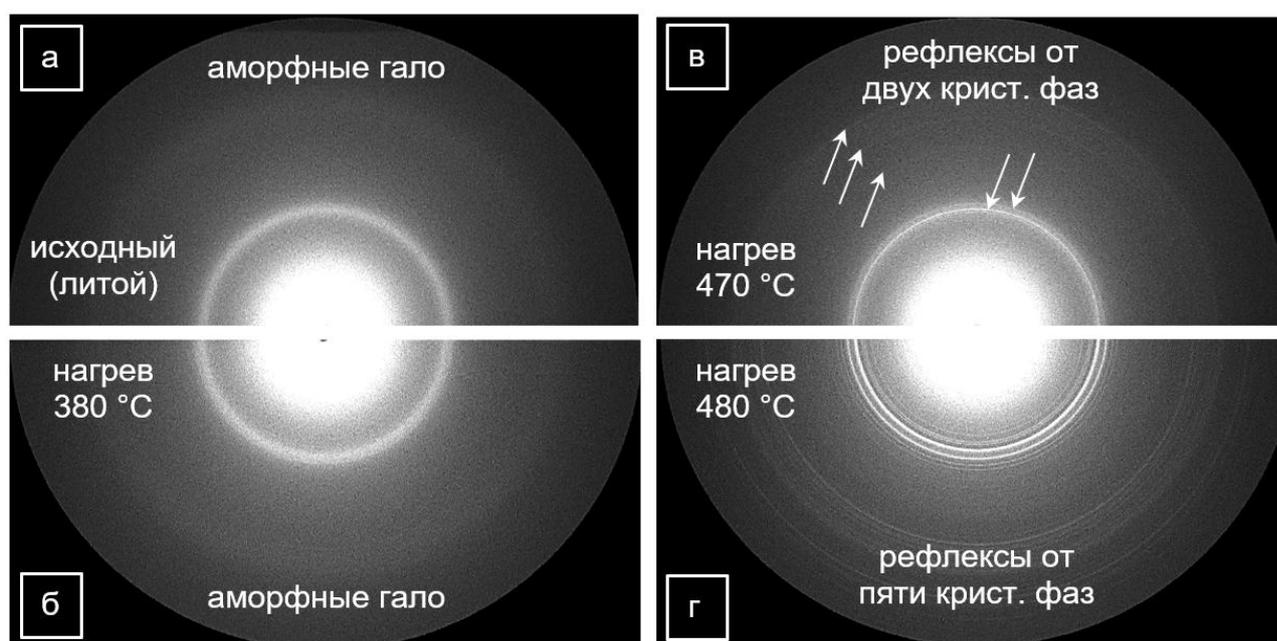


Рисунок 2.8 – Типичные двумерные дифрактограммы получаемые в геометрии Дебая – Шеррера (на просвет) для исходного (литого) микропровода с аморфными гало (а); нагрев до 380 °C, изменения не видны (б); нагрев до 470 °C, наблюдаются первые рефлексы от двух фаз (в); нагрев до 480 °C, наблюдаются множество рефлексов от пяти фаз (г).

Для сравнения на рисунке 2.8а, б представлены двумерные дифрактограммы исходного (литого) микропровода и нагретого до 380 °C. При этом оба они имеют диффузные (аморфные) гало. А на рисунке 2.8в, г приведены дифрактограммы с сформированными дифракционными кольцами (рефлексами) от двух и пяти кристаллических фаз при разной температуре в режиме *in situ*. В дальнейшем они были обработаны и приведены к одномерному виду $I(2\theta)$. Получаемые типичные одномерные дифрактограммы для исследования структурно-фазовых состояний

микропроводов показаны на рисунке 2.9 (представлены без внесения поправки на рассеяние излучения на воздухе).

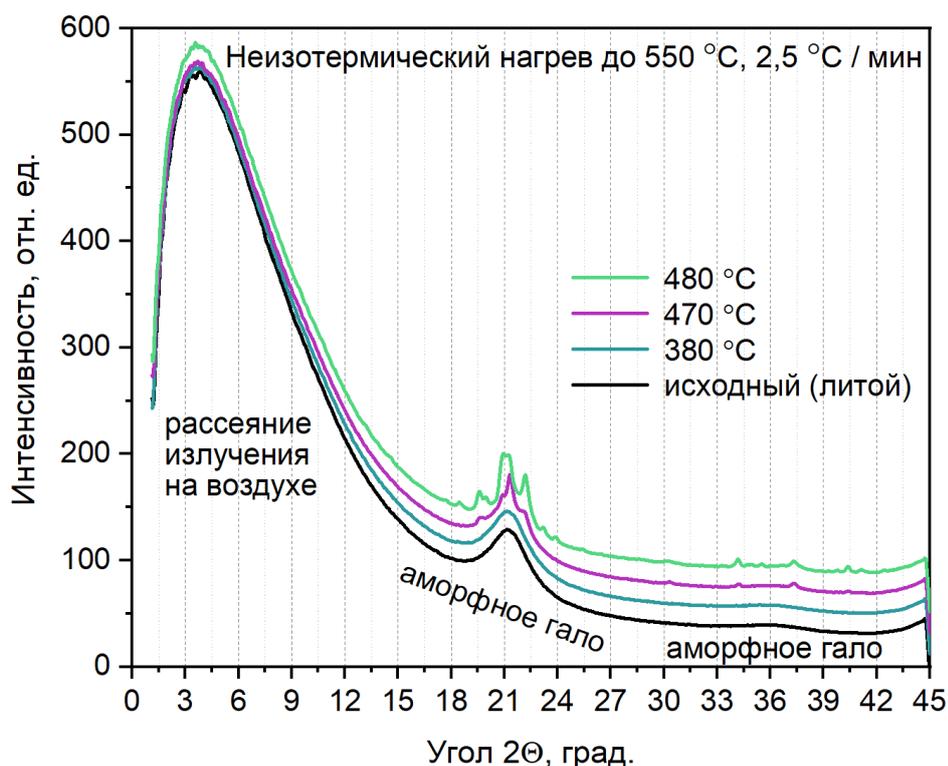


Рисунок 2.9 – Типичные одномерные дифрактограммы получаемые на источнике синхротронного излучения для исходного (литого) микропровода с аморфными галло (а); нагрев до 380 °С, изменения не видны (б); нагрев до 470 °С, появляются первые рефлексы от двух фаз (в); нагрев до 480 °С, появляются множество рефлексов от пяти фаз (г). Представлены дифрактограммы без поправки на рассеяние излучения на воздухе.

2.4.2 Атомно-зондовая томография (АЗТ)

Атомно-зондовая томография использовалась для анализа структурных изменений в аморфном сплаве, метод позволил наблюдать динамику роста и растворения кластеров, изменение распределения элементов, а затем и образование нанокристаллических фаз в объеме $2 \times 10^5 \text{ нм}^3$ исследуемых образцов. Образцы изучались на установке «APPLE-3D» приборной базы ЦКП «КАМИКС» в институте теоретической и экспериментальной физики имени А.И. Алиханова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» [58]. Предварительно образцы электрохимически полировались «в капле» электролита, при этом конец микропровода заострялся до достижения необходимого диаметра острия. Во время эксперимента поверхность острия образцов послойно испарялась

фемтосекундными лазерными импульсами с частотой 25 кГц и длиной волны ~ 515 нм, при этом химическая идентификация вылетевших с поверхности атомов осуществлялась методом времяпролетной масс-спектрометрии. Вакуум в камере анализа поддерживался на уровне $(5 - 7) \times 10^{-10}$ Торр, а температура образца на уровне 50 К [58].

Образец для исследования методом атомно-зондовой томографии представлял из себя тонкий микропровод-иглу с диаметром кончика порядка 50 нм. Микропровод длиной 10 мм был зажат в металлическую гильзу с внутренним диаметром порядка 0,1 мм, после предварительного удаления стеклянной оболочки микропинцетом с обоих концов. Далее свободный конец микропровода электрохимически полировался «в капле» до достижения необходимого радиуса острия. В качестве электролита использовался 2% раствор хлорной кислоты в монобутиловом эфире этиленгликоля, с очисткой при помощи метилового спирта. Для охлаждения образца в АЗТ использовалась криогенная система, основанная на замкнутом цикле Гиффорда – МакМагона, обеспечивающая охлаждение образца до температур 50 К [58]. В качестве испаряющей системы использовался сфокусированный фемтосекундный лазер с длиной волны 515 нм, который локально нагревал кончик образца-иглы.

После подачи лазерных импульсов происходит контролируемое постепенное испарение атомов (ионов) с поверхности исследуемого образца-иглы. Испарение происходит в сильном электрическом поле, в момент которого запускается отсчет времени пролета иона. Каждый ион в зависимости от своей массы, энергии и точки испарения летит по своей траектории и попадает на позиционно-чувствительный детектор [59, 60], где происходит регистрация ионов, принципиальная схема показана на рисунке 2.10. Далее происходит определение времени их пролета, рассчитываются (m / n) и (x, y) , то есть отношение массы к заряду и координаты (точки соударения с детектором) [59, 71]. После чего становится возможным восстановить исходное положение атомов на поверхности образца и определить их химическую природу. Размер исследуемой области составлял порядка $50 \times 50 \times 500$ нм за счет послойного распыления образца.

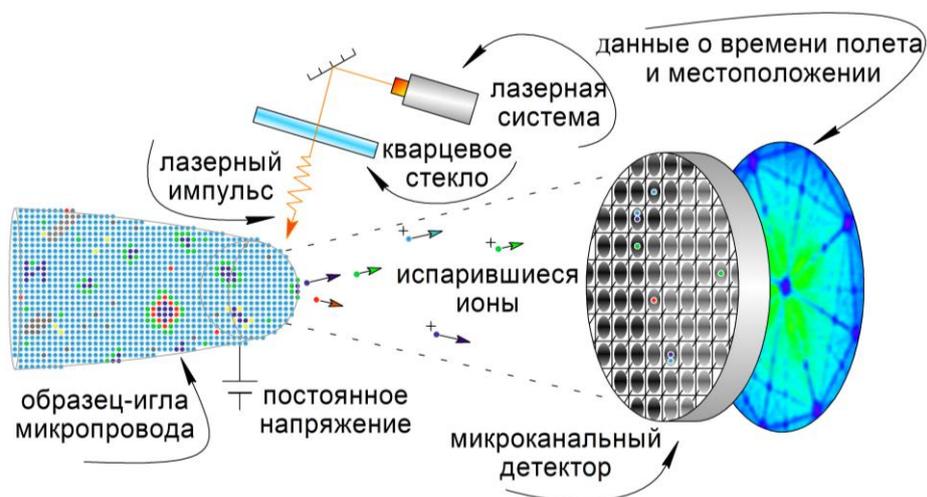


Рисунок 2.10 – Принципиальная схема АЗТ-исследования.

После съемки необходимого объема материала производилось восстановление (реконструкция) положений атомов в исследуемом образце. И в итоге строилась трехмерная химическая карта атомов, проводилась количественная идентификация с высокой аналитической чувствительностью, обычно достигающая 1 атом на миллион. Химическая идентификация атомов осуществлялась методом времяпролетной масс-спектрометрии. Следует уточнить, что распределение химических элементов в локальных областях может отличаться. Так, благодаря применённому методу АЗТ для анализа исходного образца было уточнено, что состав исследуемой области порядка $2 \times 10^5 \text{ нм}^3$ следующий: $\text{Co}_{65}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{14}\text{V}_{13}$. Более того, точность метода позволила дополнительно определить наличие примесей, таких как С ($\sim 0,3 \text{ ат.}\%$) и Мп ($\sim 0,3 \text{ ат.}\%$). В данной работе влияние примесей не рассматривается и в составе сплава не учитывается.

2.4.2.1 Реконструкция трехмерной структуры образцов и методики поиска кластеров

3D-реконструкция данных производилась в программе «КВАНТМ-3D» с использованием общепринятых алгоритмов и воссоздавалась химическая 3D-карта атомов. Для воссоздания карты кластеров производился анализ распределений ближайших соседей и специальный метод поиска кластеров по парно-корреляционной функции (ПКФ). Методика 3D-восстановления основана на методе Баса [61], модифицированном рабочей группой института теоретической и

экспериментальной физики. Параметры 3D-реконструкции были выбраны следующие: коэффициент сжатия изображения, или ICF, находится в диапазоне 1,38 – 1,45; коэффициент поля, или Kf (зависящий от формы образца), порядка 4 – 6. Обработка масс-спектра с помощью программы «КВАНТМ-3D» включала коррекцию данных по времени пролета, положению в системе детектирования, напряжению образца и номеру события.

Обычно метод АЗТ позволяет беспрепятственно обнаружить и проанализировать мельчайшие выделения в материале. Однако, в связи с тем, что размер термически индуцированных кластеров в аморфных образцах, представленных в работе, составляет всего несколько нанометров и они не имеют четких границ с аморфной фазой детектирование их затруднено, проблематика отмечается в статьях [62–64]. Кроме того, разделить неоднородности, возникающие в процессе изготовления аморфного материала, от термически индуцированных кластеров может быть невозможно. Поэтому для анализа были взяты следующие методы и алгоритмы: k-ближайших соседей, или KNN (алгоритм поиска плотностных неоднородностей); локальных химических обогащений, или LCE (метод анализа локальных химических обогащений); распределение вокселей по концентрациям, или Voxel Distribution; парно-корреляционная функция (ПКФ), или PCF; поиск кластеров по парно-корреляционной функции (ПКФ). Самым перспективным оказался последний, метод поиска кластеров по ПКФ.

Используемый в работе метод поиска кластеров основан на частном варианте метода радиального распределения [65–67], а именно методе, позволяющем получить парно-корреляционную функции [68]. В процессе ее получения для каждого атома выбранного сорта (i) определяется концентрация атомов второго выбранного сорта (j) в шаровом слое заданной толщины. В общем случае данная функция выражается как:

$$PCF(r)_{i-j} = \frac{n(r)_{i-j}}{N_i \rho_j 4\pi r^2 dr}, \quad (2.6)$$

где $n(r)_{i-j}$ – число атомов сорта j в шаровом слое вокруг атома сорта i на расстоянии r , N_i – число атомов сорта i , а ρ_j – средняя плотность атомов сорта j в

объеме. Если перейти к атомным концентрациям, то можно отказаться от геометрических компонентов и плотности и тогда функция будет упрощена до:

$$PCF(r)_{i-j} = \frac{1}{N_j} \sum_i \frac{C(r)_j}{C_j}, \quad (2.7)$$

где N_j – число атомов сорта j , $C(r)_j$ – атомная концентрация атомов сорта j в шаровом слое на расстоянии r от атома сорта i , а C_j – средняя атомная концентрация атомов сорта j в объеме. То есть каждая точка зависимости является усредненным отношением концентраций в шаровом слое к среднему значению концентрации во всем объеме. Значения функции выше единицы будут означать обогащение по выбранному сорту атомов, а ниже единицы – обеднение. В частном и наиболее часто рассматриваемом случае данная функция рассматривается для атомов одного сорта и является автокорреляционной. Таким образом, значения функции свидетельствуют о превышении концентрации выбранного сорта атомов относительно него самого и позволяют проще искать области обогащения.

Метод поиска кластеров с помощью ПКФ выполняется следующим образом. Для всех атомов сорта «А» выбираются те атомы, для которых амплитуда ПКФ сорта «Б» (в частном случае сорта могут совпадать) превышает заданное значение для радиусов больших, чем 4 \AA . Такие группы атомов обозначаются кластерами (неоднородностями). Далее число кластеров сокращается путем их объединения по расстоянию друг от друга. Если два разных кластера находятся на расстоянии менее 5 \AA , они объединяются в один. После проведения такого сокращения, оставшиеся слишком маленькие кластеры (те, что содержат менее 10 атомов) отсеиваются как случайные флуктуации. Далее проводятся процедуры включения матричных атомов в кластеры, такие как методы «конверт» или «envelope» и «эрозия» или «erosion» [69, 70]. В результате этого в кластеры включаются все атомы, принадлежащие ему. Полученные таким образом объекты могут быть проанализированы в дальнейшем на предмет химического состава и размера. При этом анализировались только кластеры с обогащением по одному из элементов. Какой-либо значимой зависимости для «смешанных» кластеров не обнаружено,

поэтому они были исключены из атомных и кластерных карт (черные области) и другой статистики.

2.4.2.2 Построение распределений и функций, краткое описание особенностей используемых методов

Характерный вид графика ПКФ представляет собой кривую, которая может иметь резкий рост амплитуды вблизи нуля и дальнейшим ее спад к единице. Высокая амплитуда вначале графика свидетельствует о большой неоднородности атомов выбранного сорта в объеме. То есть отсутствие такой амплитуды на рисунке 2.11а, свидетельствует о высокой однородности раствора. Однако, так как данная кривая является результатом усреднения, остается возможность того, что в объеме присутствует небольшое количество областей локального обогащения, для которых построенные корреляционные функции для отдельных атомов могут сильно различаться от среднего. Для проверки этого предположения необходимо строить гистограмму распределения амплитуд ПКФ для произвольного радиуса. Выбирать нужный радиус стоит из следующих предположений: так как малые радиусы не имеют физического смысла вследствие того, что разрешающая способность методики ограничена, и составляет 1 – 3 Å, а слишком большие радиусы будут подвержены сильному усреднению, то выбирать стоит радиус в диапазоне от 5 Å до 8 Å. На рисунке 2.11б представлена гистограмма амплитуд ПКФ для радиуса 5Å. На гистограмме присутствуют две разделенные области от 0 до 3,2 единиц обогащения и от 3,2 до 6 единиц обогащения. Первая область амплитуд соответствует случаям с высокой однородностью, вторая, напротив, отражает те атомы, рядом с которыми присутствуют зоны неоднородности. Таким образом, необходимо выделять эти атомы из всех и объединять их в кластеры, для их дальнейшего анализа.

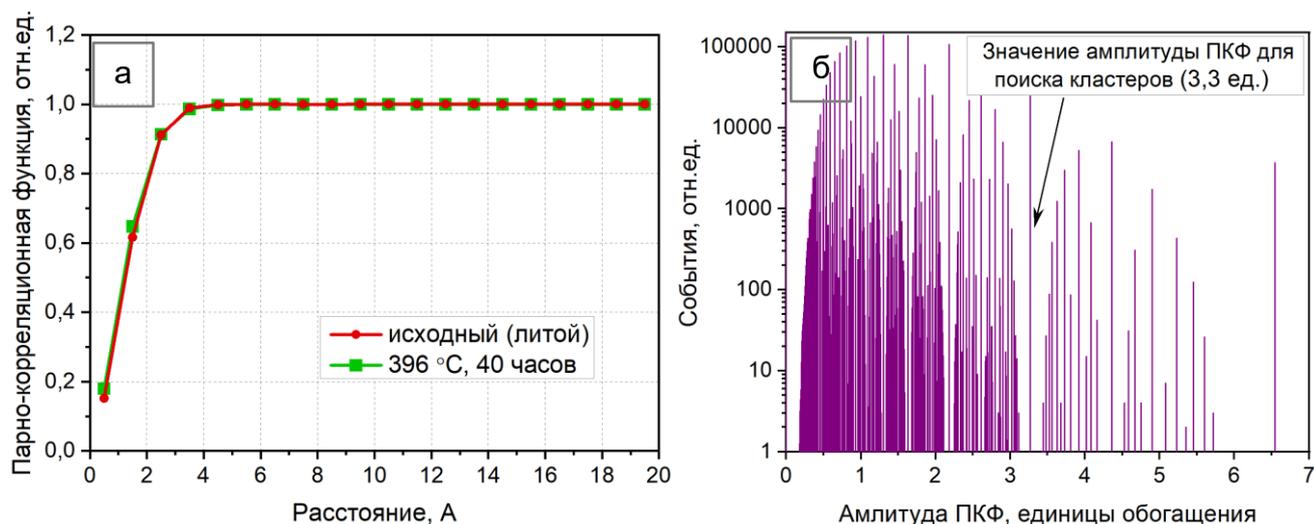


Рисунок 2.11 – Типичные ПКФ (а) и распределение амплитуды ПКФ (б) получаемые для исходного (литого) и обработанного при 396 °С на протяжении 40 часов образцов.

Так как в концентрационном алгоритме ПКФ отсутствуют отклонения, то образцы микропровода имеют низкую неоднородность по всем элементам. Либо присутствующие области неоднородности носят крайне локальный характер, который нивелируется сильным усреднением, производимым в процессе парно-корреляционного анализа. Для проверки этого строятся распределения амплитуд ПКФ. Распределения для фиксированного радиуса 5 Å показано на рисунке 2.11б. На данном рисунке видно присутствие двух мод, что позволило подтвердить предположение о наличии небольших и высоко локализованных областей неоднородности по некоторым элементам, поиск которых было необходимо проводить при помощи метода поиска кластеров по ПКФ. В качестве опорного значения амплитуды ПКФ для соответствующего метода было выбрано значение, разделяющее две наблюдаемые моды распределения.

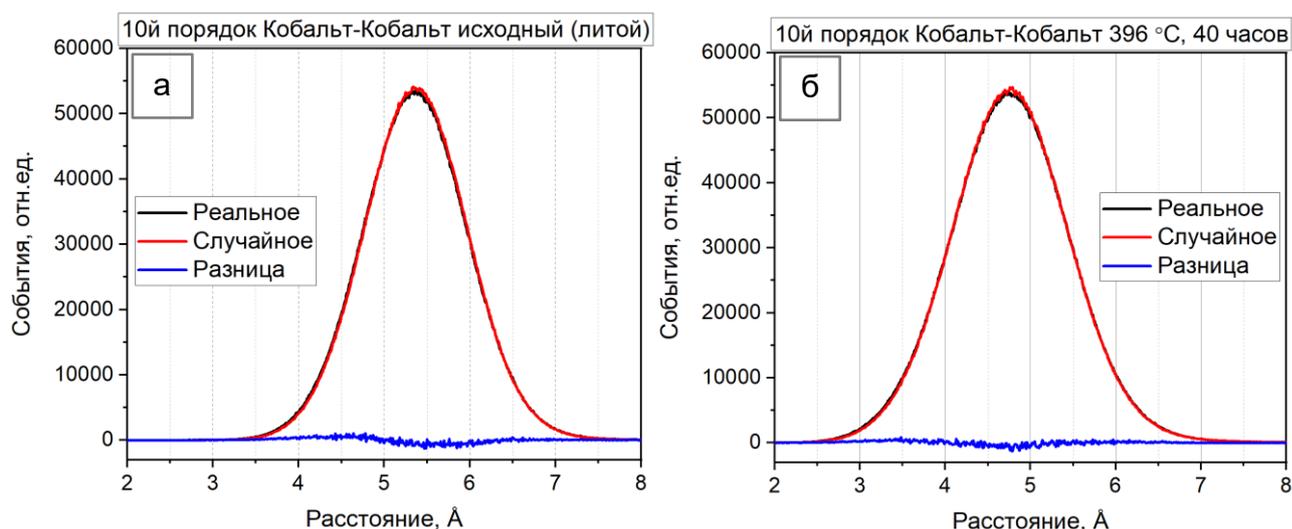


Рисунок 2.12 – Типичные распределения получаемые для образцов микропровода: (а, б) – распределения расстояний между ближайшими соседями 10-го порядка (KNN) образцов исходного (литого) и обработанного при 396 °С на протяжении 40 часов соответственно.

Краткое описание особенностей по каждому из методов. Алгоритм KNN показывает наличие очень слабых неоднородностей по Si, В, а также по Со для некоторых образцов. На рисунке 2.12а, б показано наличие небольшого сдвига распределения 10-го порядка влево относительно теоретического (случайного), где черной линией показано наблюдаемое распределение, красной – теоретическое распределение для однородного раствора и синей – разница между ними. Методы LCE и Voxel Distribution не дали четкого результата и показали, что неоднородность образца зависит скорее от факторов трехмерного восстановления нежели от наличия в нем разных фазовых состояний. Метод поиска кластеров по ПКФ показал наличие большого количества неоднородностей (можно предположить, что это кластеры) в исследуемом объеме. В дальнейшем, при формировании карт распределения наноразмерных структур в микропроводе будет использоваться именно метод поиска кластеров по ПКФ.

2.4.3 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), в том числе высокоразрешающая микроскопия (ВР-ПЭМ)

С помощью методов электронной микроскопии проводились исследования аморфных, кластерных и нанокристаллических структурно-фазовых состояний, причем с высоким, вплоть до атомного, пространственным разрешением.

Как известно в ПЭМ изображение образца выводится при дифракции плоской электронной волны на периодической трехмерной атомной структуре [71]. На рисунке 2.13 приведена схема формирования микроскопического изображения и схема формирования электронной дифракции. После прохождения электронного пучка сквозь образец объективная электромагнитная линза фокусирует все электроны. В случае аморфно-нанокристаллического материала контраст изображения формируется не только в результате дифракции электронов, но и в результате их диффузного рассеяния. Строится изображение путем отбора дифрагированных лучей электронов используя объективной диафрагмы [71]. Прошедшие через образец и диафрагму электроны формируют микроскопическое светлопольное изображение, которое зависит от толщины образца и плотности его участков. Темные области на светлопольном изображении – это области дифракции, а темнопольные изображения в свою очередь позволяют детектировать распределения элементов в фазах [71].

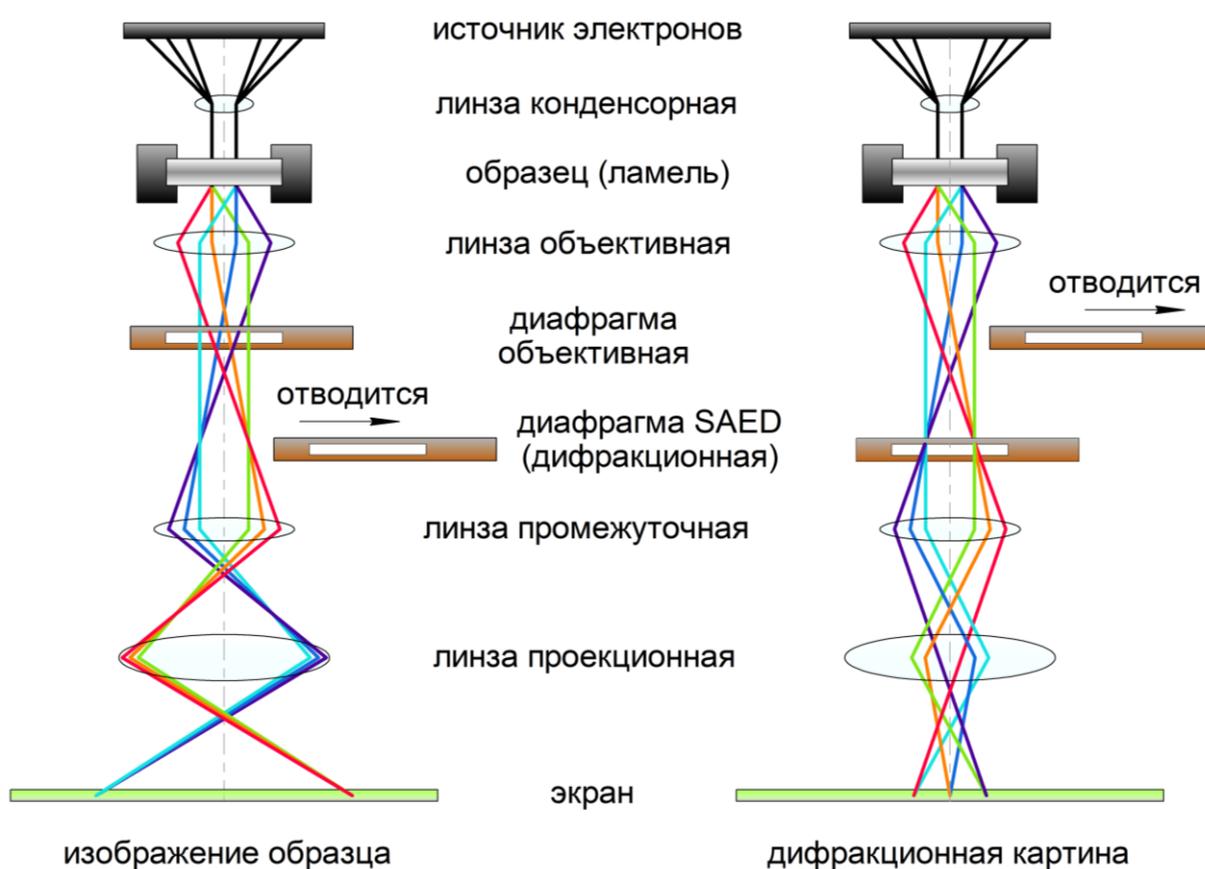


Рисунок 2.13 – Упрощенная схема формирования микроскопического изображения и электронной дифракции.

Образцы изучались методами просвечивающей электронной микроскопии на устройстве «Technai G2 F20» фирмы «FEI». Особое внимание при исследовании методами просвечивающей электронной микроскопии было уделено поверхностной кристаллизации и поверхности металлической сердцевины микропровода. Хорошо известно, что в аморфных сплавах кристаллизация в первую очередь происходит на границе раздела (поверхности). В исследуемых образцах $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ наблюдаются три области зарождения кристаллических фаз: поверхностная (0 – 20 нм), приповерхностная (20 – 40 нм) и объемная (40 нм и более), кроме того, микропровода имеют тонкий интерфейс толщиной ~ 10 нм между стеклянной оболочкой и металлической сердцевиной (см. рисунок 2.14а,б). Показан процесс изучения интересующей области в красном квадрате на рисунке 2.14б. Для этого выполнено прямое преобразование Фурье и получена электронная дифракция (см. рисунок 2.14в), а после наложении маски (фильтра) выполнено обратное преобразование Фурье (картина IFFT показана на рисунке 2.14г).

Важно отметить, что дифракция электронов (SAED) при исследовании аморфных материалов на предмет формирования кластеров и зародышей кристаллических фаз дает не совсем «репрезентативную» информацию. Связанно это с тем, что диаметр зондируемой области обычно составляет 1 – 3 мкм, а минимальная область, которую можно выделить на образце – это окружность диаметром 200 нм, что не позволяет обнаруживать такие мельчайшие объекты как кластеры, зародыши кристаллических фаз.

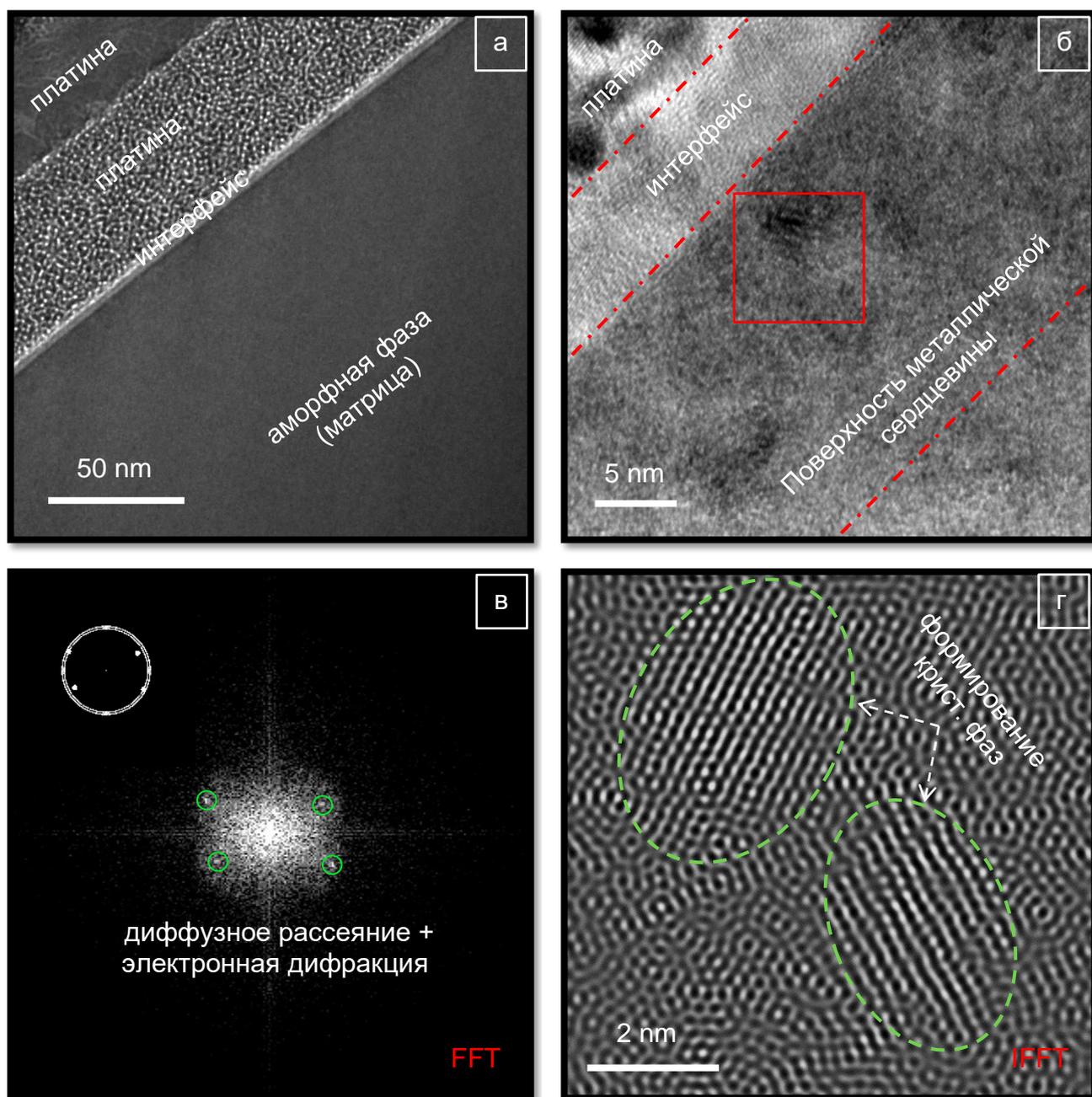


Рисунок 2.14 – Процесс изучения структуры поперечного среза термически обработанного микропровода (при температуре 396 °С и выдержке 1 час): типичное светлопольное ПЭМ изображение поверхности металлической сердцевины микропровода (а), светлопольное ВР-ПЭМ изображение поверхности с большим увеличением (б), картина прямого преобразования Фурье (электронная дифракция) от выбранного в красном квадрате участка (в) и полученные в результате обработки с помощью обратного преобразования Фурье формирующиеся зародыши кристаллических фаз на поверхности (г).

Поэтому в настоящей работе был использован другой подход: для построения дифрактограмм от образцов использовались светлопольные изображения с атомным разрешением полученные с помощью ВР-ПЭМ, которые затем

обрабатывались с помощью программного обеспечения. В лицензионном программном обеспечении «Digital Micrograph» проводилась обработка полученных светопольных изображений. Выбиралась интересующая область и строилось прямое и обратное преобразование Фурье от этой области. Были получены изображения аналогичные картине микродифракции от интересующего участка, в связи с тем, что интенсивность рефлексов пропорциональна квадрату Фурье-преобразования электронной плотности фаз. Построенные с таким подходом дифракционные картины использовались для идентификации кластеров, зародышей и нанокристаллических фаз, а также определения аморфного / кристаллического состояния участка образца. В качестве примера, на рисунке 2.15 приведено ВР-ПЭМ изображение с атомным разрешением границы между металлической сердцевиной и стеклянной оболочкой.

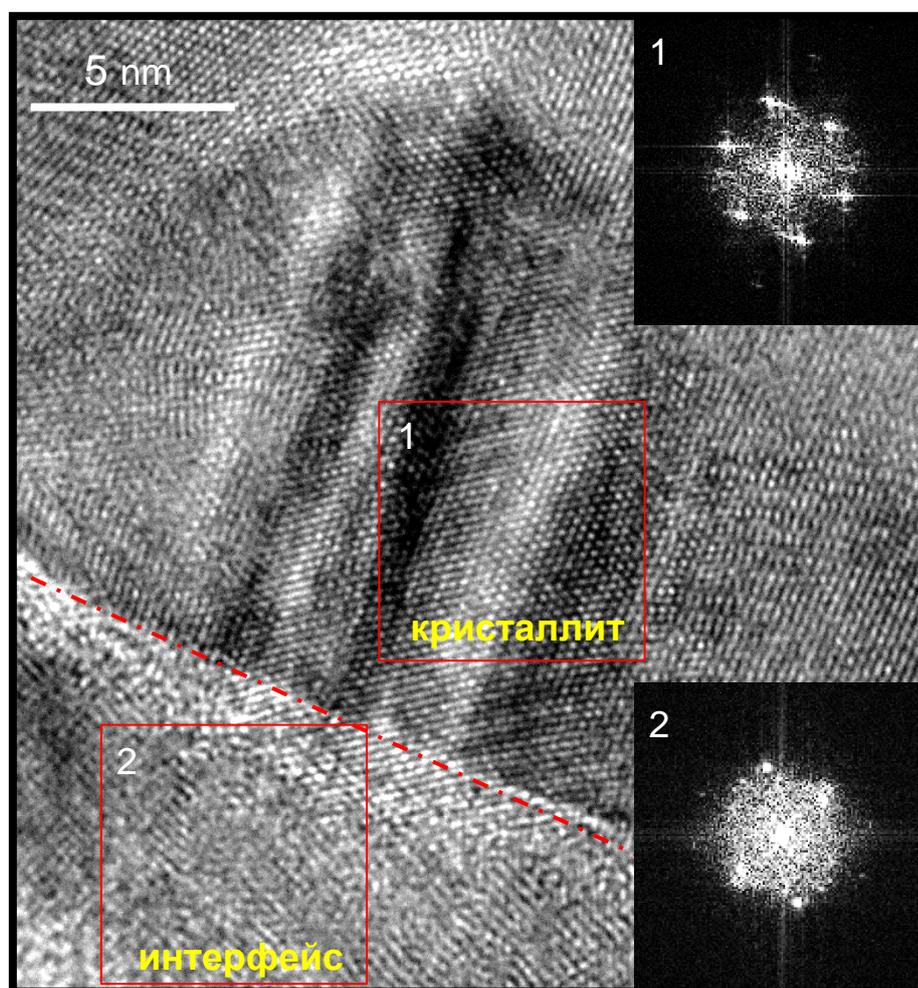


Рисунок 2.15 – Типичное светопольное ВР-ПЭМ изображение с атомным разрешением для поперечного среза термически обработанного микропровода

(480 °С, 0,5 ч). Красной прерывистой линией показана граница между металлической сердцевинной и интерфейсом перед стеклянной оболочкой. Приведены картины преобразования Фурье для кристаллита на поверхности металлической сердцевинной (1) и кристаллического интерфейса толщиной ~ 10 нм между металлом и стеклом (2).

Перед оболочкой (снизу) наблюдается интерфейс толщиной ~ 10 нм, граница между интерфейсом и металлической сердцевинной показана красной прерывистой линией. На изображении выделены квадратные области участка образца, в которых проводилось прямое преобразование Фурье в программном обеспечении.

Приготовление образцов для ПЭМ методом сфокусированного ионного пучка

Метод сфокусированного ионного пучка основан на визуализации изображения с помощью электронного луча во вторичных электронах, а также луча из ионов галлия для осуществления локального ионного травления материала [71]. Основное преимущество метода – это возможность производить операции локального ионно-лучевого травления и ионно-стимулированного осаждения материалов из газовой фазы.

Для изготовления образцов использовался микроскоп «Helios G4 Plasma FIB» фирмы «TFS» с фокусированным ионным пучком (ФИП). Предварительно, образцы укладывались на углеродный токопроводящий скотч и помещались в микроскоп. После чего выбирались наиболее подходящие участки микропровода и вырезалась тонкая пластинка (ламель) как показано на рисунке 2.16. После вырезки ламель прикреплялась к медной сетке и перед травлением производилось напыление защитного слоя из платины в камере микроскопа, затем утонялась сфокусированным ионным пучком до толщины 20 – 40 нм. Финальная полировка проходила при низких напряжениях ионного пучка. В дальнейшем именно эта сетка с ламелью устанавливалась в держатель для исследований методами ПЭМ. При этом образец для исследования методом ПЭМ представлял из себя тонкий диск круглого сечения (см. рисунок 2.17), вырезанный методом сфокусированного ионного пучка перпендикулярно оси микропровода и прикрепленный слоем напыленной платины к сетке.

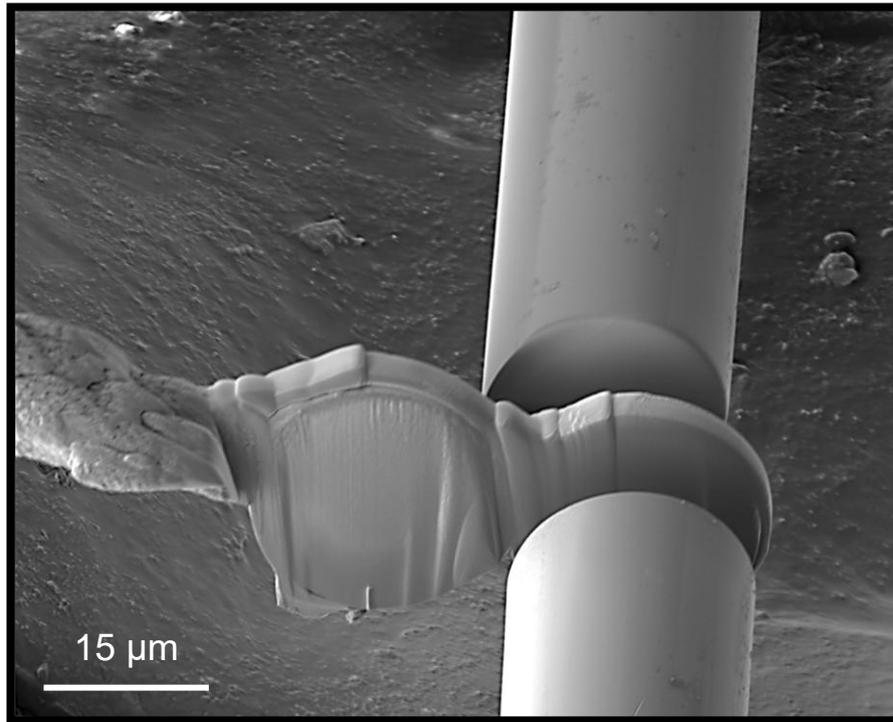


Рисунок 2.16 – Вырезка и выемка ламелей из микропровода методом ФИП.

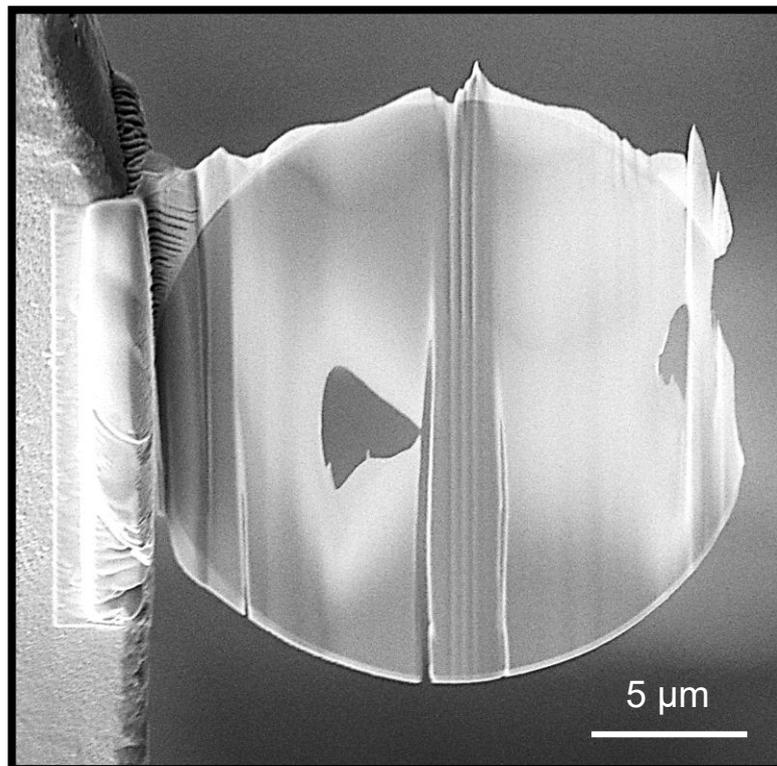


Рисунок 2.17 – Ламель вырезанная из микропровода и прикрепленная к сетке. Выполняется финальное утонение ламели, вырезанной из металлической сердцевины и покрытой защитным слоем платины методом ФИП.

2.4.4 Просвечивающая растровая электронная микроскопия (ПРЭМ)

В настоящей работе использовалась сканирующая трансмиссионная (растровая) электронная микроскопия в темном поле для изучения в объеме достаточно сформированных кристаллических фаз. Изучение проводилось на устройстве «Technai G2 F20» фирмы «FEI» в комплексе с спектроскопией характеристических потерь энергии электронов для изучения распределения элементов в фазах.

Особенности при изучении заключаются в том, что используется сфокусированный луч электронов. Такой луч формирует точку на образце (электронный зонд) [71]. При этом важно обеспечить точность фокусировки луча на образце с минимизацией искажений. Результатом является растровое изображение, в котором интенсивность в каждой точке модулирована сигналом с детектора [71].

Для проведения исследований в ПРЭМ необходимо, чтобы дифракционные диски не перекрывались с центральным диском. Это условие достигается выбором правильного значения угла сходимости пучка. На рисунке 2.18 показан ход электронов в микроскопе в режиме ПРЭМ. Электронная пушка и конденсорная система вместе с электромагнитной объективной линзой формируют на образце точечный электронный зонд.

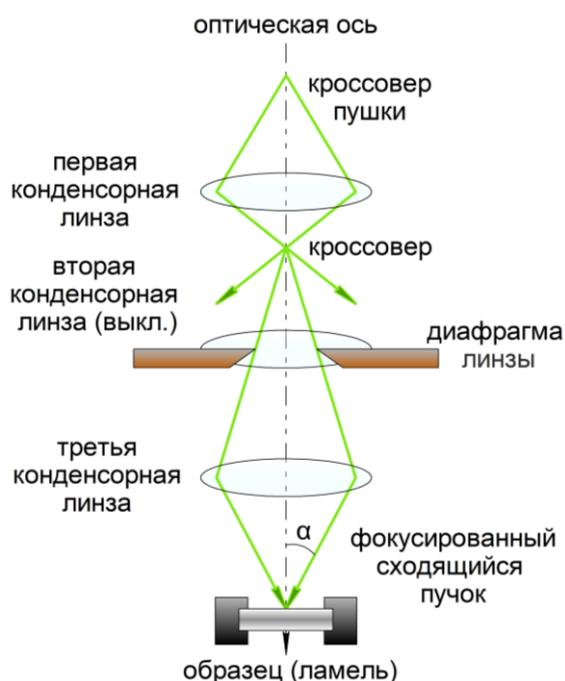


Рисунок 2.18 – Схема движения электронов при использовании ПРЭМ режима [71].

В режиме ПРЭМ микроскоп работает без использования проекционной системы, а работает только темнопольный детектор, при этом происходит регистрация изображения эффективным (за счет формируемого Z-контраста) кольцевым детектором. Важно, что в таком режиме дифракция электронов зависит от атомного номера химического элемента [71].

Благодаря наличию Z-контраста в ПРЭМ возможно наблюдать за двухфазной природой формирующихся субструктур при нагреве микропровода. На рисунке 2.19 показаны типичные ПРЭМ-изображения для поперечно вырезанных ламелей из термически обработанного микропровода. Обработка характеризуется нагревом до температуры 480 °С и наличием выдержки при этой температуре на протяжении 0,5 ч. На рисунке 2.19а видно, что в объеме металлической сердцевины микропровода присутствуют специфической формы образования, которые имеют разную длину от 200 до 400 нм и ширину от 50 до 200 нм. При большем увеличении одной из таких субструктур (см. рисунок 2.19б) можно наблюдать формирующуюся ламеллярность в виде темных продольных полос. То есть формируется Z-контраст. На основании этого можно делать выводы о двухфазной природе данных образований. Эти наблюдаемые субструктуры типичны для термически обработанных микропроводов с сердцевиной из сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$, а также близких составов. Полученные с помощью ПРЭМ картины субструктур коррелируют с данными о распределении элементов по сечению ламеллярных (более сформированных) двухфазных субструктур исследуя их более детально с применением спектроскопии характеристических потерь энергии электронов.

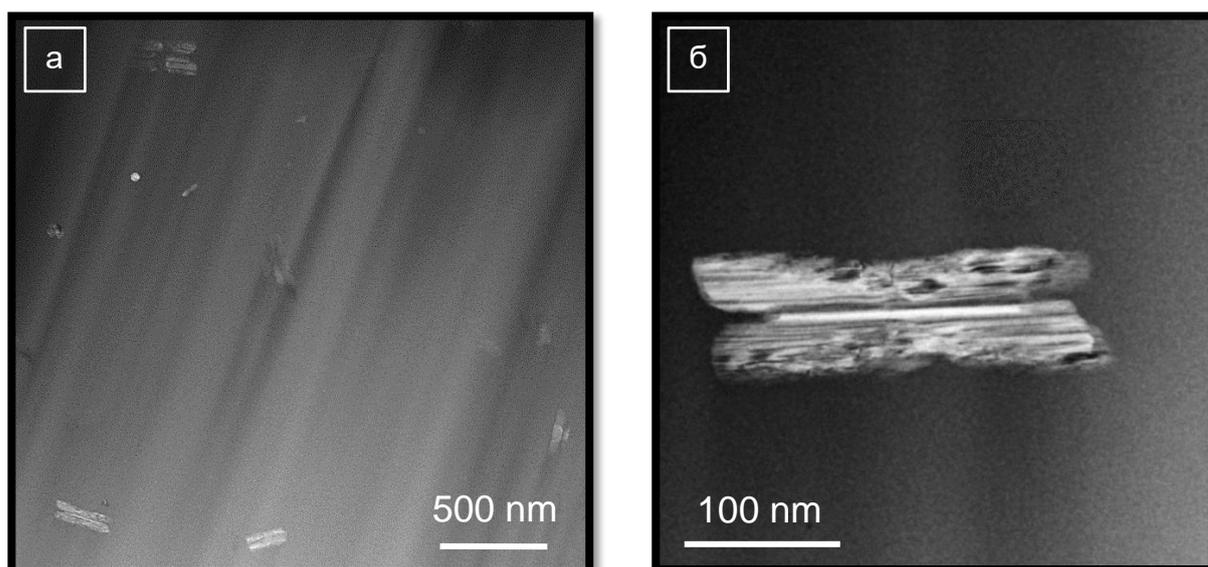


Рисунок 2.19 – Типичные ПРЭМ-изображения в темном поле термически обработанного микропровода (480 °С, 0,5 ч). В аморфной матрице видны ламеллярные двухфазные субструктуры (а), одна из субструктур показана с увеличением (б).

Спектроскопия энергетических потерь электронов в режиме ПРЭМ

Данные об особенностях распределения элементов по толщине кристаллических фаз получались в режиме ПРЭМ в сочетании с спектроскопией характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ). Метод СХПЭЭ основан на анализе спектров неупруго рассеянных электронов на внутренних оболочках атомов и позволяет получать количественные данные о концентрациях химических элементов. Пучок электронов после неупругого взаимодействия с образцом разлагается в спектр по энергиям с помощью поворотной магнитной призмы, которая отклоняет электроны от направления своего первоначального движения [72]. Получается спектр характеристических потерь энергии электронов, который состоит из пика нулевых потерь, пика плазмонных потерь и области характеристических потерь. После соответствующей обработки спектра получают рассчитанные профили распределения элементов по глубине [72].

В настоящей работе исследования проводились на спектрометре с параллельным детектированием «GIF-2001» фирмы «Gatan». В котором локальность получения аналитической информации о составе определялась размером сфокусированного

электронного зонда и составляла $\sim 0,14$ нм. Сканирование при исследовании проводилось с шагом 2 нм.

2.5 Измерение намагниченности микропроводов в процессе магнито-термической обработки в вибромагнитометре с химическим микрореактором

Для сплавов на основе кобальта дополнительную информацию о процессах, происходящих при кристаллизации возможно получить анализом изменения намагниченности с температурой. Так, в сплавах системы Co-Fe-Cr-Si-B образуются ферромагнитные фазы с относительно высокими температурами Кюри T_C , что позволяет анализировать не только качественные, но и количественные изменения выделяющихся при кристаллизации ферромагнитных фаз. Получение данных об изменении намагниченности образцов проходило на уникальном вибрационном измерителе магнитных свойств материалов с программируемым нагревом – вибромагнитометре с химическим проточным микрореактором, который был сконструирован на химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова. В котором измерение намагниченности проводится в реальном времени, а сам метод обладает малой инерционностью, что позволяет проводить исследования при высоких скоростях нагрева и охлаждения в контролируемой атмосфере [73]. С использованием этой методики систематических исследований процесса кристаллизации аморфных сплавов было выполнено не так много работ. В частности, такие исследования были проведены на аморфных лентах сплава тройной системы Co-Si-B [74, 75].

Внутри микрореактора размещался образец в виде керамического контейнера с материалом, через который прокачивался предварительно очищенный инертный газ – аргон. При этом, в динамике могут наблюдаться любые процессы ведущие к изменению намагниченности, а малая инерционность вибромагнитометра позволяет проводить исследования с высокими скоростями нагрева и охлаждения до порядка 100 °C / мин [20]. За счет того, что величина намагниченности насыщения кристаллизующегося образца прямо пропорциональна степени кристаллизации были изучены кинетические закономерности процесса кристаллизации аморфных сплавов на основе кобальта.

Для проведения магнито-термической обработки и одновременного измерения намагниченности микропроводов использовались специально приготовленные образцы в виде контейнеров из керамической трубки, контейнеры закрывались с двух сторон мембранами на основе кварцевых волокон [20]. Контейнер изготавливался из керамической трубки длиной 10 мм с внешним и внутренним диаметрами 3 мм и 2 мм, соответственно. Внутри керамической трубки размещались 100 отрезков микропроводов длиной около 10 мм, остальное пространство трубки заполнялось пористым газопроницаемым теплоизоляционным материалом для фиксации микропроводов [20].

Схематическое изображение измерительной зоны вибромагнитометра приведено на рисунке 2.20. Микрореактор вибромагнитометра располагался в зазоре между полюсами электромагнита 1, создающего поперечное магнитное поле напряженностью в диапазоне $\pm 6,3$ кЭ. В центре микрореактора размещалась кварцевая трубка 2 с подведенной термопарой 3 и установленным внутри керамическим контейнером с микропроводами 3. Трубка 2 соединялась с вибромотором (на рисунке не показан), обеспечивающим возвратно-поступательные движения трубки с образцом частотой f [20]. В процессе измерений через кварцевую трубку 2 пропускаться предварительно очищенный инертный газ (аргон). Активная зона микрореактора 10 помимо кварцевой трубки с керамическим контейнером содержит: нагревательные катушки печи 5, цилиндрическую рубашку проточного водяного охлаждения 6 и измерительные катушки 7 [73].

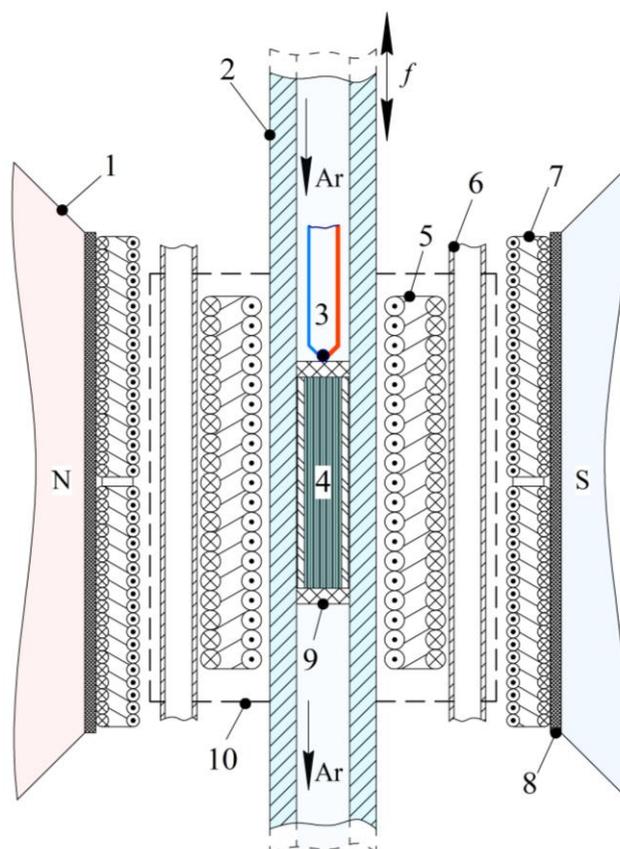


Рисунок 2.20 – Схематичное изображение измерительной зоны вибромагнитометра: источник магнитного поля (электромагнит) (1); трубка газоподводящая, кварцевая (2); термопара, Pt–Pt–Rh (3); контейнер керамический с микропроводами (4); нагревательные катушки печи (5); цилиндрическая рубашка проточного водяного охлаждения (6); измерительные катушки (7); клеевая подложка (8); мембрана на основе кварцевых волокон (9); активная зона микрореактора (10).

Вибромагнитометр с химическим микрореактором позволяет в контролируемой газовой среде измерять магнитные характеристики (H_c , M_s , M_r) образцов на любой стадии их структурно-фазового превращения в диапазоне температур 25 – 600 °С и поперечном магнитном поле более 3 кЭ, наблюдать в динамике любые процессы, ведущие к изменению намагниченности в температурно-программируемом режиме [20]. Особенностью прибора является использование проточного микрореактора, внутри которого размещается исследуемый образец [73]. Малая инерционность вибромагнитометра позволяет проводить исследования с высокими скоростями нагрева и охлаждения до 100 °С / мин.

Типичные зависимости изменения относительной намагниченности со временем магнито-термической обработке образцов показаны на рисунке 2.21 (снизу). Также

приведены термограммы для циклов нагрев-выдержка-охлаждение в верхней части рисунка, в соответствии с температурой которых затем строились зависимости изменения относительной намагниченности с температурой [20]. Все эти зависимости отражают изменение состава и количества ферромагнитных фаз, образующихся при кристаллизации аморфного сплава. На зависимостях указана относительная намагниченность $M(T) / M_0$, где M_0 – намагниченность образца в исходном аморфном состоянии при комнатной температуре.

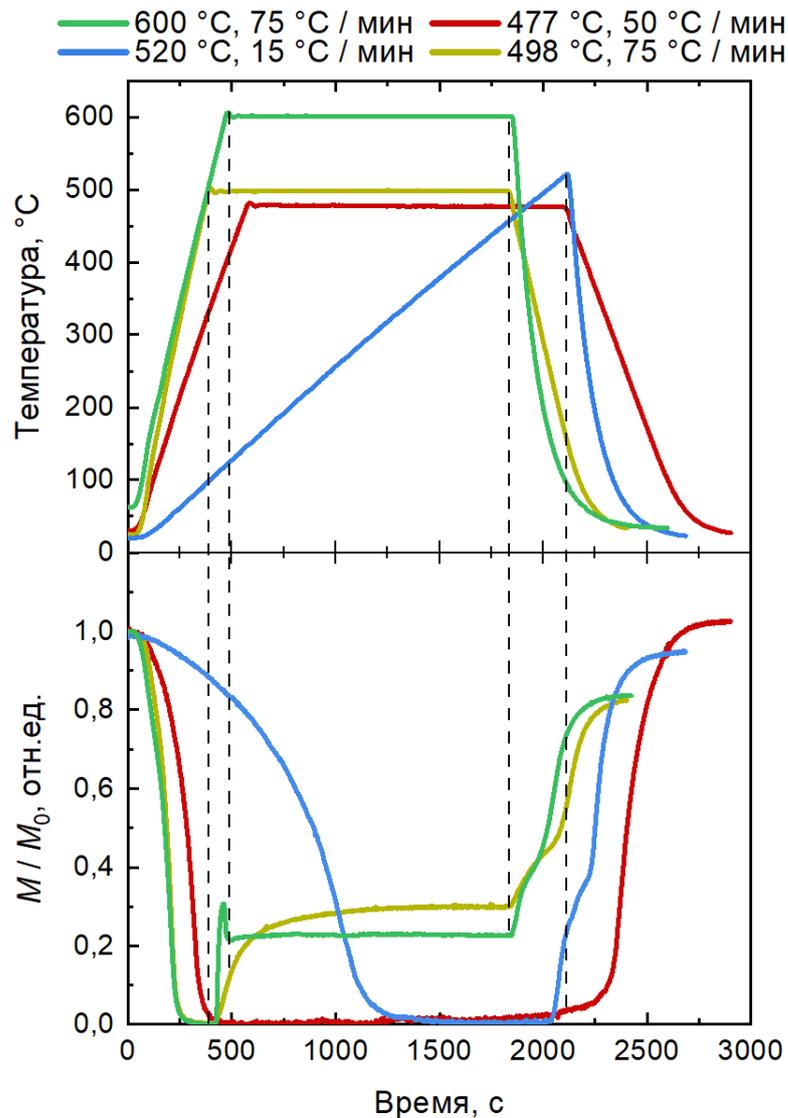


Рисунок 2.21 – Типичные зависимости изменения относительной намагниченности от времени при магнито-термической обработке микропроводов (снизу) и соответствующие термограммы (сверху).

Для количественных оценок фазового состава необходимо знать отношение намагниченностей насыщения при 0 К и комнатной температуре (M_S^0 / M_S^r).

Оцененные значения этих характеристик для некоторых фаз системы Co-Si-B известны [74, 76, 77]. Наличие Fe и Cr в исследуемом сплаве, конечно, несколько изменяет значения магнитного момента μ , а также T_C . Однако если Fe увеличивает значение момента μ для сплава и соединения Co₂B, то Cr уменьшает его [76]: вклады Fe и Cr в μ частично компенсируют друг друга. Силициды кобальта при комнатной температуре парамагнитны.

2.6 Определение кинетических характеристик и механизмов процесса кристаллизации аморфных сплавов

Для исследования кинетики процесса кристаллизации аморфных сплавов, а также определения характеристик и механизмов этого процесса впервые были использованы данные изменения намагниченности насыщения при программируемом нагреве образцов в вибромагнитометре с химическим микрореактором.

Вблизи температуры кристаллизации (~ 500 °C) ферромагнетизмом, а, следовательно, и спонтанной намагниченностью обладает только кристаллическая фаза α -Co (твердый раствор на основе ГПУ Co). Этот факт обуславливает возможность использования измерений намагниченности при магнито-термической обработке для изучения кинетики кристаллизации аморфных сплавов на основе кобальта. ГПУ Co выделяется в парамагнитной аморфной матрице и имеет заметно более высокую температуру Кюри θ_C по сравнению с температурой кристаллизации [20]. Важно, что при используемых режимах изотермического отжига в большинстве случаев существенного изменения намагниченности из-за перераспределения компонентов в кристаллах не происходило. На начальной стадии кристаллизации образования других фаз кроме α -Co не наблюдалось или они не являлись ферромагнитными. Таким образом измеряемая в магнитометре величина намагниченности насыщения кристаллизующегося образца прямо пропорциональна степени кристаллизации, что и позволяет использовать эту магнитную характеристику для изучения кинетических закономерностей процесса кристаллизации аморфных сплавов на основе кобальта [20].

Основными параметрами процессов фазовых превращений, в том числе и кристаллизации, являются параметр Аврами, который зависит от механизма превращения, а также энергия активации этого процесса [20].

Определение параметра Аврами и механизмов зарождения и роста кристаллов

Определение параметра Аврами, а по его значению и механизмов зарождения и роста кристаллов при изотермическом отжиге, проводилось с использованием обобщенного соотношения ЖМАУК (Johnson–Mehl–Avrami–Yerofeeyev–Kolmogorov) [20]:

$$x(t) = 1 - \exp[-(Kt)^n], \quad (2.8)$$

где $x(t)$ – степень превращения (безразмерная объемная доля) за время t ; K – константа скорости, включающая как скорость роста, так и скорость зарождения; n – параметр (часто называемый показателем или экспонентой Аврами), который зависит от механизма кристаллизации [20].

Показатель Аврами может быть выражен в виде:

$$n = p + qt, \quad (2.9)$$

где p отражает вклад зарождения и составляет либо 1 для постоянной скорости зародышеобразования, либо 0 для отсутствия зарождения; q – вклад от механизма роста, равный 1 для контролируемого (лимитированного) скоростью процесса на поверхности раздела и 0,5 для контролируемого диффузией роста; m – размерность роста (1, 2 или 3).

Значения $p > 1$ указывают на возрастающую скорость зарождения и $0 < p < 1$ – уменьшение скорости зародышеобразования.

Согласно уравнению Аррениуса $K = A \exp(-E_c / RT)$, где A – частотный фактор, а E_c – эффективная энергия активации процесса кристаллизации.

Тогда с учетом времени инкубации t_0 (индукционного периода):

$$\ln[-\ln(1 - x)] = n \times \ln K - n \times \ln(t - t_0) \quad (2.10)$$

При постоянном значении n зависимость $(\ln[-\ln(1-x)] = f(\ln(t-t_0)))$ носит линейный характер [20]. Поэтому для получения из эксперимента значения показателя Аврами n достаточно определить наклон участка кривой (3).

В данном исследовании для определения степени кристаллизации x впервые использовались экспериментальные данные по изменению намагниченности насыщения образца со временем при постоянной температуре.

По полученным значениям экспоненты Аврами n для различных участков кинетических кривых зависимости намагниченности от времени уже можно сделать выводы о механизмах процесса кристаллизации [78, 79].

Определение энергии активации процесса кристаллизации

Энергия активации процесса первичной кристаллизации определялась по данным изменения намагниченности литых аморфных образцов в процессе контролируемых неизотермических отжигов в вибромагнитометре с возрастающей до момента завершения процесса первичной кристаллизации температурой, сопровождающегося падением намагниченности [20]. Использовались три различных метода определения этого параметра, основанные на моделях Киссинджера, Озавы и Матуситы, которые широко применяются в дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

1) Наиболее точным и распространенным на практике методом определения энергий активации различных процессов является использование уравнения Киссинджера, связывающего пиковую температуру кристаллизации со скоростью нагрева:

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = -\frac{E_c}{RT_p} + \text{const}, \quad (2.11)$$

где E_c – энергия активации, T_p – пиковая температура кристаллизации (максимум пика на кривой ДСК), β – скорость нагрева. Значение пиковой температуры кристаллизации (т.е. с наибольшей скоростью) оценивалась нами по температуре максимального наклона температурной зависимости намагниченности.

Основную трудность применения данного метода при обработке данных термомагнитных измерений является определение T_p . Если считать, что изменения теплоемкости при кристаллизации не происходит, то точки перегиба на кривых M / M^{\max} (где скорость роста кристаллов максимальна), должны соответствовать температурам пиков T_p на кривых ДСК. Заметим, что точки перегиба близки к значениям, $M / M^{\max} \approx 0,5$. Следовательно, после соответствующей обработки данных, (иногда с учетом изменения формы кривых из-за падения намагниченности при повышении температуры), метод Киссинджера можно применить для определения энергии активации по данным термомагнитных измерений [20].

2) Модель Озавы (Ozawa-Flynn-Wall method) [80]:

$$\ln \beta = -1,0516 \frac{E_c}{RT_c} + \text{const}, \quad (2.12)$$

Этот метод позволяет определить локальную энергию активации $E_c(x)$ при любом значении x .

3) Модель Матуситы:

$$\ln[-\ln(1-x)] = -n \ln \beta - 1,052mE_c / RT + \text{const}, \quad (2.13)$$

где n и m -константы, зависящие от механизмов зарождения и роста. График зависимости $\ln[-\ln(1-x)] = f(1/T)$ дает прямую линию, а наклон кривой дает энергию активации. Заметим, что модель Матуситы связывает между собой величины параметра Аврами, размерности роста и энергии активации, что дает возможность дополнительной проверки определяемых кинетических характеристик. Кроме того, эта методика дает возможность оценки влияния степени кристаллизации на энергию активации процесса [9].

2.7 Методы изучения электромагнитных характеристик микропроводов

2.7.1 Измерения индуктивной компоненты ГМИ с помощью измерителя ГМИ-характеристик «ГМИ-2А»

Эволюция магнитной структуры контролировалось главным образом через изменения компонент ГМИ. Магнитные свойства аморфных ферромагнитных

материалов описываются тензором магнитоимпеданса [20]. Различные компоненты тензора могут быть измерены, используя схемы измерения, представленные на рисунке 2.22. Для измерения индуктивной компоненты ГМИ использовалась измерительная схема магнитного импеданса $Z_{\phi\phi}$. Которая имеет очень важные преимущества по сравнению с другими тремя – это возможность сканирования интересующих участков микропровода длиной до нескольких метров, а также возможность проведения измерения индуктивной компоненты без дополнительных воздействий на микропровод таких как: нагрев во время пайки или случайное повреждение оболочки микропровода при пайке.

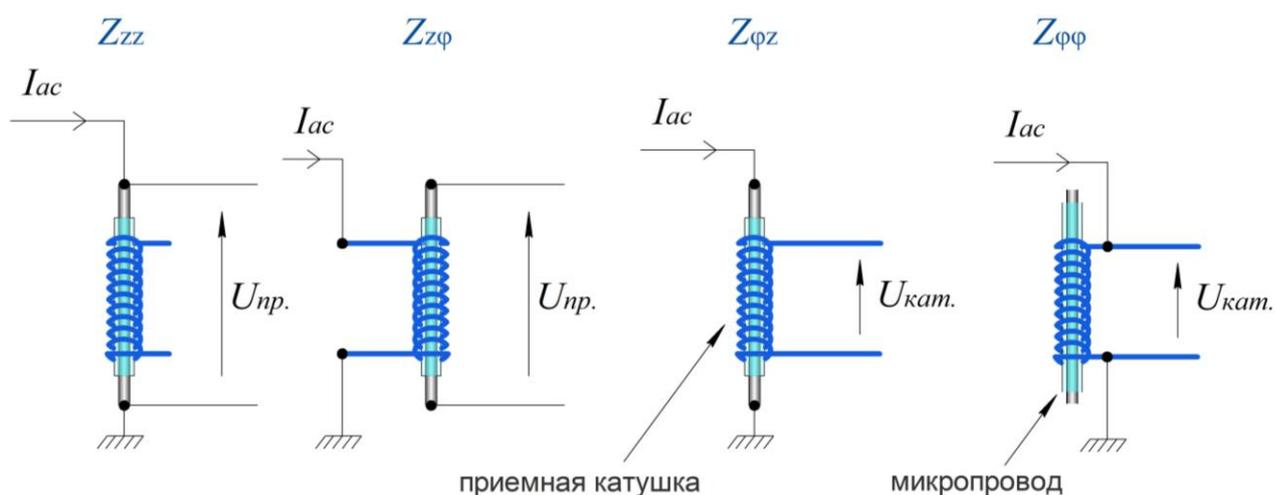


Рисунок 2.22 – Схемы измерения компонент тензора магнитоимпеданса.

Методика измерения индуктивной компоненты ГМИ заключается в следующем: исследуемый образец (микропровод) устанавливается в приемную катушку длиной порядка 7 мм, которая помещается внутрь соленоида, создающего магнитное поле параллельное оси микропровода. Эта конструкция (измерительный модуль) соединяется с блоком управления, который включает в себя блок питания, усилители, каналы для регистрации сигналов и другую электронику. Возбуждающий пилообразный сигнал (см. рисунок 2.23) подается с генератора переменного тока на соленоид, который создает низкочастотное пилообразное магнитное поле, направленное вдоль оси микропровода [20]. Выходное высокочастотное напряжение, возникающее на концах приемной катушки, определяется компонентой импеданса микропровода [20]. Сигнал усиливается,

детектируется с помощью синхронного детектора и подается на соответствующий вход измерительного спектроанализатора «CF-5210» фирмы «Ono Sokki», который позволяет наблюдать изменения сигналов и записывать данные для компоненты импеданса микропровода в реальном времени [20]. Приборная погрешность составляла не более 1 %, а измерения проводились при частоте переменного тока $f = 4$ МГц.

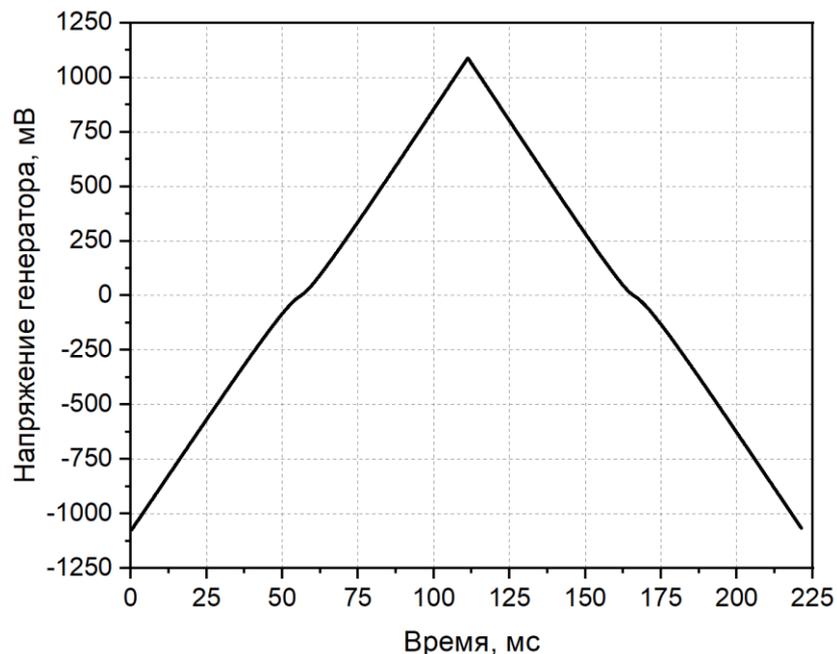


Рисунок 2.23 – Типичный возбуждающий пилообразный сигнал с генератора переменного тока, далее поступающий на соленоид для генерации низкочастотного пилообразного магнитного поля.

Обычно для характеристики эффекта ГМИ в микропроводе исследуют диагональную Z_{zz} или недиагональную $Z_{\phi z}$ компоненты тензора магнитоимпеданса. Для этого, через микропровод необходимо пропускать электрический переменный (см. рисунок 2.22), что требует формирования токовой линии (пайки). Однако наиболее предпочтительным является измерение сигнала, пропорционального индуктивной составляющей $Z_{\phi\phi}$ тензора магнитоимпеданса [18]. Оценка индуктивной компоненты составляющую $Z_{\phi\phi}$ наиболее предпочтительна, так как не требует дополнительного формирования токовой линии при изучении ГМИ-эффекта, что намного ускоряет и облегчает процесс изучения магнитной структуры микропровода. Во время измерений образец помещался внутрь небольшой

приемной катушки, через которую протекал переменный ток амплитудой I_0 . Амплитуда электродвижущей силы U_0 в той же катушке регистрировалась (см. рисунок 2.24) с разверткой по времени, а затем преобразовывалась в амплитуду электродвижущей силы в зависимости от приложенного магнитного поля H , результаты представлены в главе 4. При этом напряжение возникает на концах приемной катушки, а сигналы определяются компонентой магнитного импеданса.

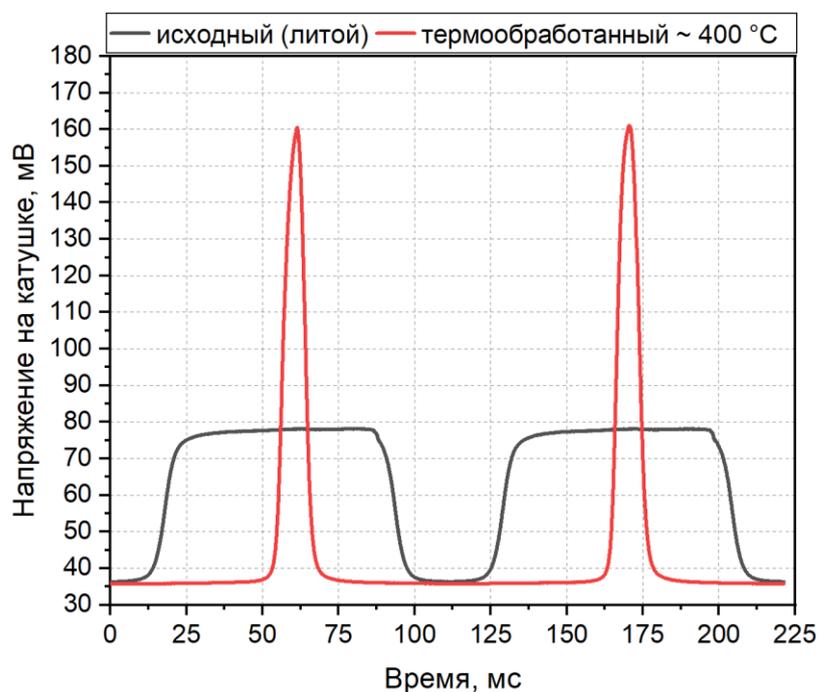


Рисунок 2.24 – Типичные сигналы высокочастотного напряжения.

Для определения в работе относительной величины эффекта ГМИ $\Delta Z / Z$ ($Z = U_0 / I_0$) использовалось известное соотношение:

$$\frac{\Delta Z}{Z} (\%) = \frac{Z(H) - Z(H_{\text{макс}})}{Z(H_{\text{макс}})} \times 100 \%, \quad (2.14)$$

где $Z(H)$ и $Z(H_{\text{макс}})$ – импеданс образца в магнитном поле H и магнитном поле насыщения соответственно [20].

2.7.2 Измерение константы магнитострикции с помощью малоуглового вращения вектора намагниченности

Измерение константы магнитострикции проводилось на устройстве с измерительным индукционным модулем «ИММ-3А» методом малоуглового вращения вектора намагниченности при комнатной температуре, схема

измерительного комплекса показана на рисунке 2.25. Для определения значения константы магнитострикции λ_s микропровода, была рассчитана намагниченность насыщения, а также взяты следующие параметры образца микропровода со стеклянным покрытием: диаметр магнитной сердцевины $d = 18,4$ мкм и полный диаметр $D = 32,5$ мкм.

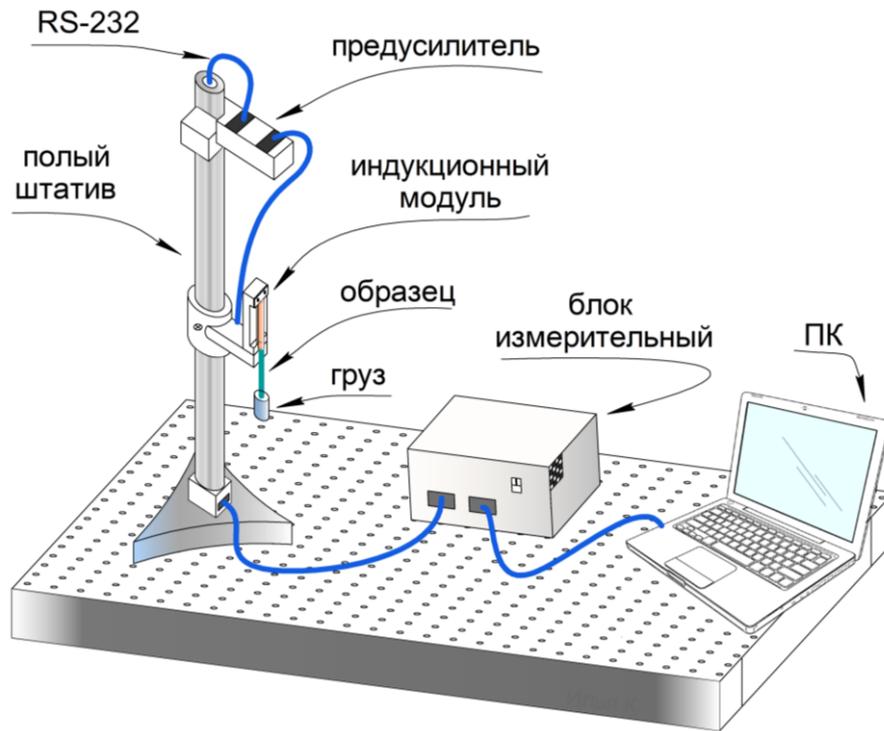


Рисунок 2.25 – Функциональная схема измерительного комплекса ИММ-3А.

Перед измерениями на краях образца была удалена стеклянная оболочка. Затем образцы микропроводов длиной 13 – 15 см устанавливались внутрь капилляра диаметром 0,5 мм с соленоидом и механически фиксировались токопроводящими зажимами, имеющим выходной электрический разъем. Образец микропровода жестко закреплялся с одного конца, а к свободному концу прикладывалось начальное растягивающее напряжение σ_0 , за счет использования грузов известной массы. После чего микропровод намагничивался до насыщения, далее через него пропусклся электрический ток и проводилось измерение зависимости ЭДС измерительной катушки в зависимости от создаваемого соленоидом магнитного поля. Записывалась серия зависимостей с изменяющимися грузами, по которым в дальнейшем определялась величина константы магнитострикции.

2.8 Измерение электросопротивления микропроводов в криогенном диапазоне температур и определение остаточного удельного электросопротивления

В криогенном диапазоне температур для регистрации изменений электросопротивления использовался псевдочетырехточечный метод.

Образец, закрепленный в держателе со штативом, плавно перемещался в трубке гелиевого сосуда Дьюара с азотной рубашкой «СТГ-40». При этом температура образца изменялась от 4,2 К до 300 К со скоростью ~ 1 К / с. Образец длиной 7 мм представлял собой микропровод с оболочкой, который припаивался к индивидуальной текстолитовой пластине с контактными площадками и затем помещался в специальный держатель. Для формирования качественной токовой линии микропровод паялся к контактным площадкам безотмывочной Sn-Ag паяльной пастой с диаметром частиц 25 – 45 мкм. Электрическое сопротивление образцов с разным содержанием хрома $\text{Co}_{73-x}\text{Fe}_4\text{Cr}_x\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ ($x = 0, 2, 4, 6$) составляло $R = (30 - 60)$ Ом. Во время измерений через образец пропусклся небольшой номинальный ток (100 мкА), чтобы избежать неконтролируемых изменений температуры. Для устранения гистерезиса, возникающего в цикле нагрева-охлаждения, за R принималось среднее значение.

2.9 Выводы по главе 2

Контроль структурно-фазового состояния аморфных сплавов может быть существенно ограничен, что связывается с особенностями локального детектирования в аморфных материалах. Кроме того, объект исследования – аморфный микропровод имеет небольшие размеры, диаметр металлической сердцевинки которого всего несколько десятков микрометров. В главе описаны методики и методы исследования, в том числе – уникальные. А некоторые из указанных методов использовались впервые для микропроводов отлитых из сплава системы Co-Fe-Cr-Si-B. Их сочетание и комплексный подход позволили прецизионно проводить оценку изменений в аморфных микропроводах при кластеризации, а затем и кристаллизации, проводить детальные исследования перераспределения компонентов в процессе кристаллизации.

С помощью указанных в настоящей главе аналитических методов исследования структуры, совместно с обработкой по различным теоретическим моделям кинетических кривых процесса кристаллизации проведено комплексное исследование процессов зарождения и начала роста кристаллов в микропроводах, показано влияние этих процессов на электромагнитные характеристики и параметры. Примененные методы раскрывают понимание механизмов зарождения кристаллических фаз, их роста, а также расширяют понимание эволюции аморфного состояния в целом, так как особенности свойств аморфных сплавов главным образом связаны с их атомным строением.

ГЛАВА 3.

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ АМОРФНОГО СПЛАВА $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$, ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА НАМАГНИЧЕННОСТЬ МИКРОПРОВОДОВ

Чтобы добиться высокого и необходимого уровня качества микропроводов, используемых как чувствительный элемент в высокочувствительных магнитных сенсорах необходимо контролировать изменения температуры и сопротивления при термической обработке аморфного сплава. При термической обработке выделяются кристаллические фазы разного размера и форм в объеме сплава. Что приводит, как будет показано в главе 4, к существенному увеличению коэрцитивной силы и поля анизотропии, а также к деградации гигантского магнитоимпедансного эффекта, на котором работают магнитные ГМИ-сенсоры.

3.1 Рентгеноструктурные исследования эволюции фазового состава аморфного сплава с использованием синхротронного излучения и одновременным контролем электросопротивления в процессе нагрева

При термообработке с помощью резистивного нагрева в аморфных сплавах системы Co-Fe-Cr-Si-B наблюдаются изменения на зависимости электросопротивления от времени, а также экстремумы (см. рисунок 3.1). По изменению электрического сопротивления становится возможным косвенно судить о структуре аморфного сплава на основании проведенного структурно-фазового анализа, который представлен далее. После идентификации процессов, происходящих при нагреве аморфного микропровода в диапазоне температур от комнатных до $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, то есть вплоть до полной кристаллизации, можно выделить VI стадий эволюции структурно-фазового состояния.

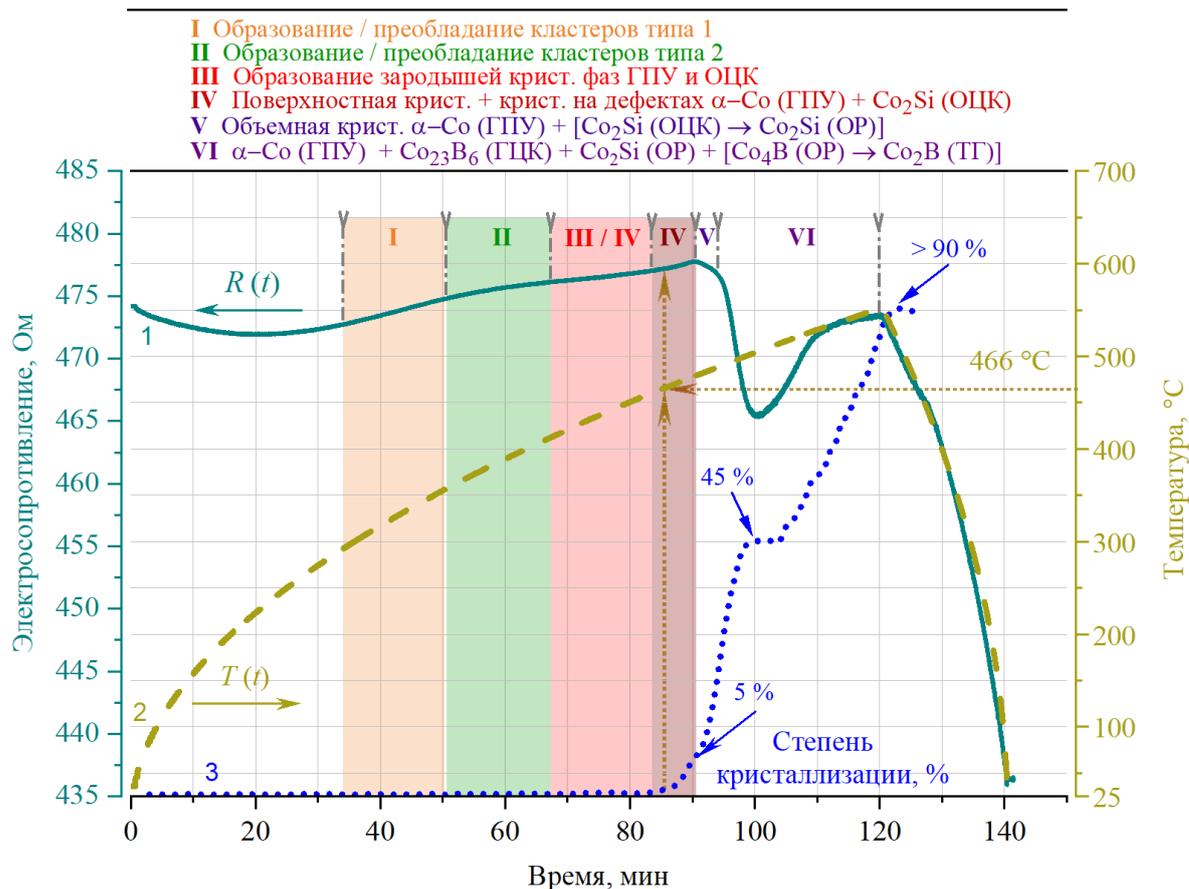


Рисунок 3.1 – Зависимость изменения электросопротивления от времени при термообработке (1), соответствующая термограмма (2) и зависимость с оцененной степенью кристаллизации в процессе нагрева (3). Нагрев единичного отрезка проводился до максимальной мощности 3,55 Вт (или 550 °С) со скоростью нагрева 2,5 °С / мин.

Для наглядности, основываясь на полученных в работе данных, все VI стадий эволюции структурно-фазового состояния связанные с изменением температуры и соответствующим изменением электросопротивления нанесены на зависимости рисунка 3.1. Так, во время нагрева в режиме реального времени при 466 °С микропровод перестает быть рентгеноаморфным судя по зависимости с оцененной степенью кристаллизации и этот момент соответствует IV стадии. А при нагреве выше 488 °С в микропроводе из сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ происходит объемная кристаллизация с образованием ГЦК фазы Co_{23}B_6 (τ -фаза) в металлической сердцевине. В конце VI стадии эволюции такие образцы характеризуются стабильными значениями температурного коэффициента сопротивления, что является перспективным для применения данных образцов в качестве датчиков температуры.

Наибольший интерес представляют первые три стадии, на которых происходят мельчайшие изменения в аморфной структуре сплава с протеканием процесса кластерообразования (на первых двух) и дальнейшим формированием зародышей кристаллических фаз на III стадии. Последняя может сопровождаться поверхностной кристаллизацией в виде IV стадии, на которой происходит образование поликристаллического слоя на поверхности аморфной металлической сердцевины, диаметр отдельных кристаллов составляет порядка 10 нм, на IV стадии толщина такого слоя может составлять порядка 50 нм и с увеличением температуры происходит его дальнейший рост до 100 нм и далее до 200 нм.

Для более детального изучения первичной кристаллизации аморфных микропроводов системы Co-Fe-Cr-Si-B впервые было сделано *in situ* исследование, при котором единичных отрезков микропровода термообработывался резистивным нагревом при пропускании постоянного тока по неизотермическому режиму со скоростью 2,5 °C / мин до 550 °C, синхронно с этим проводилась запись рентгеноструктурных данных в режиме реального времени с применением синхротронного излучения по методу порошковой рентгеновской дифракции, результаты представлены на рисунке 3.2. На рисунке показан фазовый анализ микропровода состава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$, съемка в режиме реального времени проводилась каждую минуту по режиму, представленному на рисунке 3.1, для лучшего восприятия по оси ординат было выполнено смещение набора данных на 10 относительных единиц.

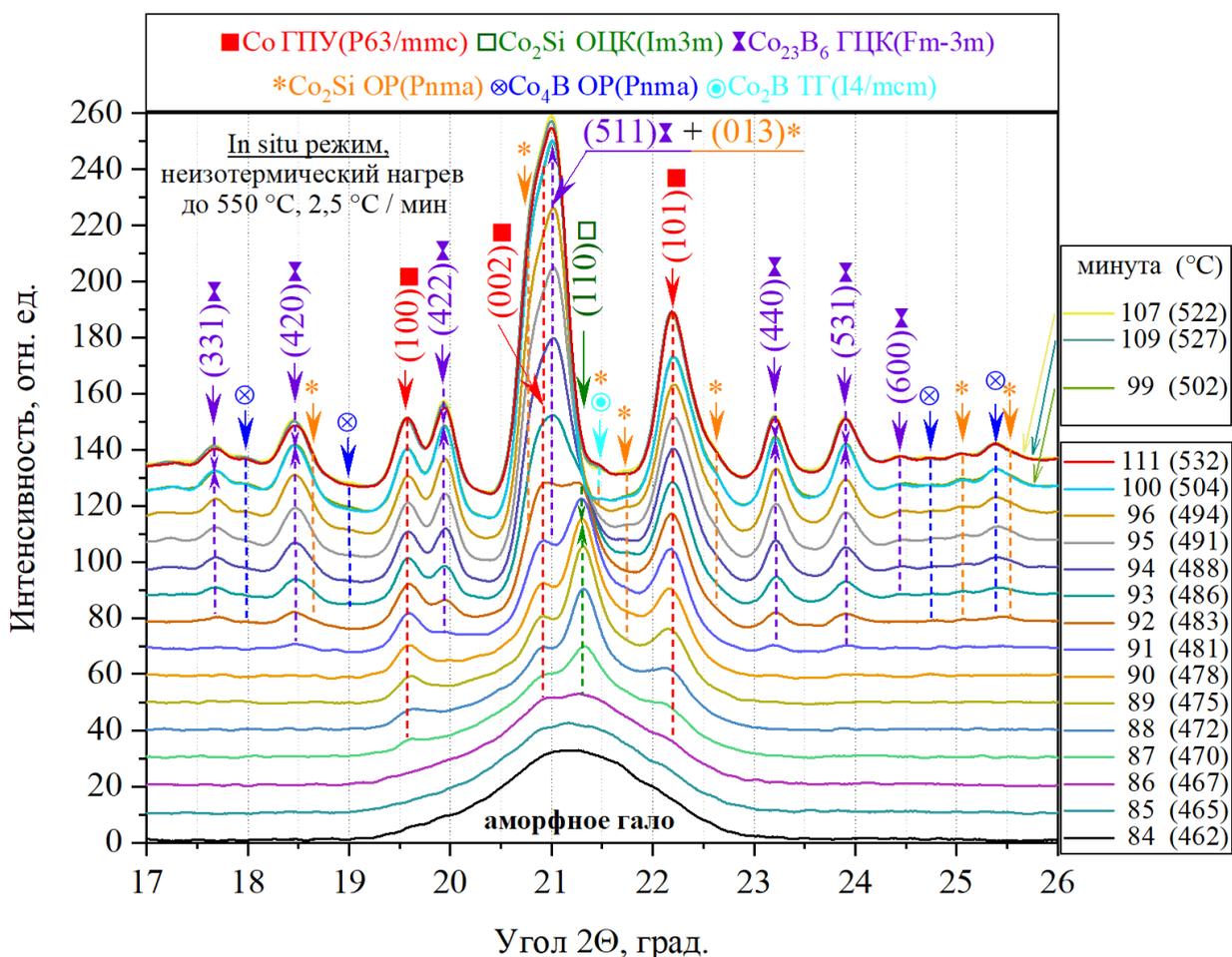


Рисунок 3.2 – Фазовый анализ микропровода состава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$. Длина волны $\lambda = 0,74 \text{ \AA}$, сделана поправка на рассеяние синхротронного излучения на воздухе. Термообработка проводилась по режиму, представленному на рисунке 3.1, синхронно производилась запись рентгеноструктурных данных в реальном времени используя метод порошковой рентгеновской дифракции на источнике синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов».

Интенсивность синхротронного излучения превышает интенсивность традиционных методов рентгеновского анализа более чем в 8 раз, что позволило задетектировать формирование первых кристаллических фаз при температурах существенно ниже температуры кристаллизации T_x , которая соответствует согласно ДСК-исследованиям температуре порядка 500 °C. Так, на IV, V и VI стадиях (см. рисунок 3.1) эволюции структурно-фазового состояния сплава порошковая рентгеновская дифракция способствовала выявлению кристаллических фаз, после идентификации которых используя базу данных ICDD PDF-4+ в сплаве совместно формируются две фазы: гексагональный α -Co P63/mmc и ОЦК силицид Co_2Si Im-3m. На VI стадии дополнительно формируются четыре

фазы: метастабильная ГЦК τ -фаза Co_{23}V_6 $Fm-3m$, орторомбический силицид Co_2Si $Pnma$ после полиморфного превращения из ОЦК силицида Co_2Si $Im-3m$, орторомбический борид Co_4V $Pnma$, тетрагональный борид Co_2V $I4/mcm$ в процессе распада τ -фазы после 500°C . В связи с тем, что на IV и V стадиях (до 475°C) формируются одновременно две фазы, можно предположить, что предшествующие образованию кристаллов зародыши и кластеры формируются по типу металлической и силицидной фаз.

Изначально, отлитый микропровод имеет аморфное гало, никаких линий не наблюдается. На 86 минуте при температуре порядка 467°C совместно формируются две фазы ГПУ $\alpha\text{-Co}$ и ОЦК Co_2Si . Видно, что на 90 минуте при 478°C происходит окончание роста силицида Co_2Si $Im-3m$ (линия при $21,3$ град.) и начинается его постепенное полиморфное превращение в орторомбический силицид Co_2Si $Pnma$ (которое полностью заканчивается на 98 минуте при 500°C). Следом, на 91 минуте при 481°C из аморфной фазы образуется метастабильная ГЦК τ -фаза Co_{23}V_6 $Fm-3m$, а затем и орторомбический борид Co_4V $Pnma$ при 483°C . Рост кристаллических фаз продолжается вплоть до 502°C (99 минута), после чего рост останавливается до 105 минуты (516°C), то есть никаких изменений не наблюдается. Затем начинает происходить распад метастабильной τ -фазы на $\alpha\text{-Co}$ $P63/mmc$ и тетрагональный борид Co_2V $I4/mcm$ в связи с чем наблюдается уменьшение интенсивности всех линий от τ -фазы и увеличение интенсивности линий $\alpha\text{-Co}$, а также появляются линии от Co_2V , на рисунке 3.2 линия обнаруживается с соответствующим углом при $21,4$ град. Такое исследование в режиме *in situ* дает полную картину происходящих при кристаллизации аморфного сплава процессах. Динамика процессов зачастую не позволяет делать верные выводы о всех стадиях эволюции структурно-фазового состояния по отдельным температурным точкам (режимам).

3.2 Исследование процессов структурной релаксации аморфной фазы и образования кристаллических фаз методом атомно-зондовой томографии

Для достижения высокой степени структурной релаксации микропровода из сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{V}_{11}$ и в тоже время обеспечения необходимого контроля

структурно-фазового состояния на первых трех стадиях эволюции структурно-фазового состояния, применялась длительная термическая обработка существенно ниже температуры кристаллизации. Благодаря этому было определено влияние термообработок по режимам 396 °С / 12 часов и 396 °С / 40 часов со скоростью нагрева 45 °С / мин на структурную релаксацию сплава и образующиеся термически-индуцированные упорядоченные атомные области в виде кластеров и нанокристаллических фаз. Так, термическая обработка микропровода при 396 °С и выдержка 40 часов приводит к формированию кластерного контраста, который наблюдается при исследовании методом ПЭМ.

Проводить исследования структурных превращений и перераспределения химических элементов на атомном уровне необходимо для выявления закономерностей эволюции аморфной фазы в процессе ее перехода в состояние равновесия. Для решения задачи, связанной с изучением эволюции аморфной фазы, применяют ограниченное число методов исследования. Больше других находит применение метод атомно-зондовой томографии (АЗТ) с возможностью трехмерной реконструкции атомного строения. Данный метод в отличие от ВР-ПЭМ и метода малоуглового рассеяния (МУР) рентгеновских лучей позволяет анализировать не только распределения атомов в объеме всего в несколько нанометров, но и позволяет проводить химическую идентификацию отдельных атомов в трехмерной структуре.

Процесс реконструкции трехмерной структуры образцов и методики поиска кластеров, а также краткое описание особенностей используемых методов представлены в п. 2.4.2. Основываясь на используемых методах, в объеме материала были обнаружены упорядоченные структуры – кластеры. Полученные кластеры были сгруппированы по размерам и типам (по элементу поиска), в результате чего, были построены соответствующие распределения для образцов термообработанных по режимам 396 °С / 12 часов и 396 °С / 40 часов со скоростью нагрева 45 °С / мин, гистограммы распределения по размерам приведены на рисунке 3.3.

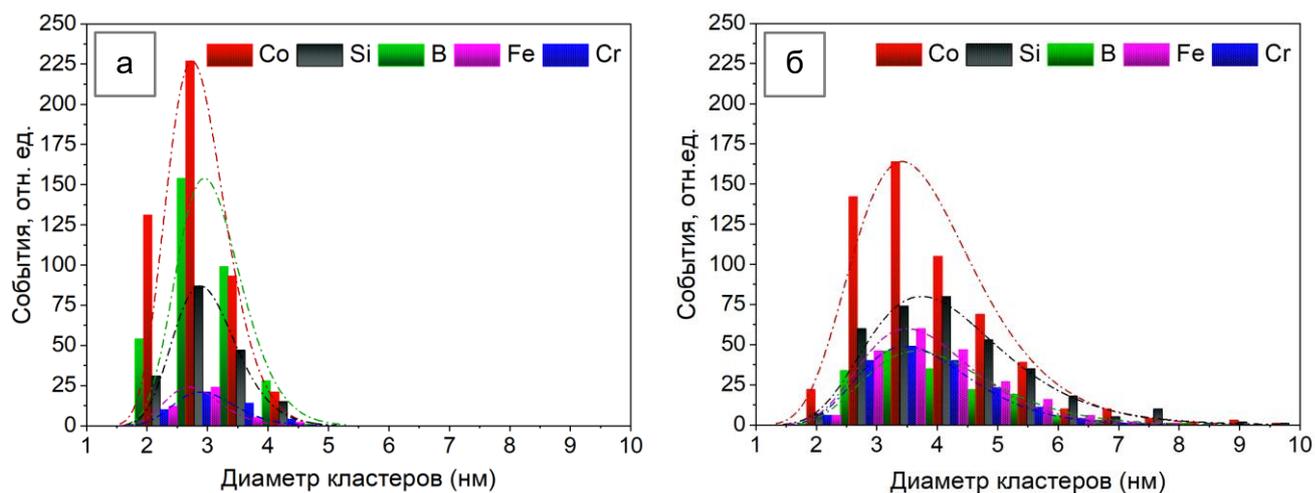


Рисунок 3.3 – Распределение различных видов кластеров (Co, Si, B, Fe, Cr) по размерам для двух образцов микропровода: 396 °C / 12 часов (а); 396 °C / 40 часов (б).

Как видно из гистограмм, средний диаметр кластеров, при более длительной выдержке в 40 часов, возрастает с 2,6 – 3,0 нм до 3,5 – 4,5 нм. Кроме того, появляются кластеры порядка 6,0 – 8,0 нм, что коррелирует с результатами, полученными методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВР-ПЭМ) в п. 3.4. Стоит учитывать тот факт, что при нагреве в образцах формируются зародыши и нанокристаллы двух кристаллических фаз ГПУ α -Co и ОЦК Co_2Si см. рисунок 3.2). Однако, как видно из АЗТ-данных зародыши формируются после смены преобладания боридных кластеров на силицидные. Из рисунка 3.3 видно, что с увеличением времени нагрева до 40 часов, преобладание обогащенных бором (боридных, Me-B) кластеров над обогащенными кремнием (силицидными, Me-Si) изменяется на противоположное, где Me = Co, Fe, Cr. В результате при дальнейшей кристаллизации первоначально будут образовываться кристаллические фазы силицидов и твердого раствора.

В процессе структурной релаксации плотность боридных и силицидных кластеров в образцах 396 °C / 12 часов и 396 °C / 40 часов уменьшается. Для боридных с $68 \times 10^{23} \text{ м}^{-3}$ до $12 \times 10^{23} \text{ м}^{-3}$ и для силицидных с $115 \times 10^{23} \text{ м}^{-3}$ до $23 \times 10^{23} \text{ м}^{-3}$. Такое падение вызывается увеличением диаметров кластеров со временем. Оценка суммарных объемов различных сортов кластеров показала, что объемы, занимаемые как боридными, так и силицидными кластерами со временем

практически не изменяются. Поэтому можно считать, что на данном этапе структурной релаксации происходит коагуляция кластеров без образования новых. В отличие от боридных и силицидных кластеров плотность кластеров (неких неоднородностей) Cr и Fe увеличивается со временем выдержки при 396 °C: с $4 \times 10^{23} \text{ м}^{-3}$ до $17 \times 10^{23} \text{ м}^{-3}$ и с $8 \times 10^{23} \text{ м}^{-3}$ до $23 \times 10^{23} \text{ м}^{-3}$ соответственно. Можно предположить, что это связано с ростом кластеров Cr и Fe одновременно с формированием новых кластеров.

Известно, что атомы металлоидов В и Si имеют в аморфной матрице большую диффузионную подвижность, по сравнению с атомами металлов. Поэтому можно предположить, что в образцах с образовавшимися кристаллическими фазами в объеме химическая релаксация кластеров с металлоидами уже закончилась, а с металлами – нет. В результате, в образце микропровода термообработанном по режиму 480 °C, выдержка 30 минут, скорость нагрева 15 °C / мин. наблюдается непропорционально высокая плотность металлоидных кластеров по сравнению с металлическими кластерами.

Метод АЗТ помог провести анализ исследуемых образцов после термической обработки, наблюдать динамику роста и растворения кластеров, распределения элементов, а затем и образование нанокристаллических фаз. Примененный метод определения состава наноструктурных объектов дает достаточно точные и адекватные значения. Так локальный химический состав аморфной матрицы для исходного (литого) образца, в котором наноструктура еще не сформировалась, был определен как: $\text{Co}_{65}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{14}\text{B}_{13}$. Это значение близко к составу прекурсора $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$, использованного для получения микропровода. Состав аморфной матрицы в образцах, прошедших термическую обработку при 396 °C и 480 °C близок к приведенным выше значениям: $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Cr}_{4,6}\text{Si}_{14,7}\text{B}_{10,7}$ – $\text{Co}_{64}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_4\text{Si}_{15,5}\text{B}_{12,8}$.

Использование классических методов реконструирования данных АЗТ для идентификации кластеров результатов не дает. А визуальной разницы между атомными картами всех образцов микропровода по распределениям атомов Co, Cr, Fe, В и Si не наблюдается. Данная проблематика известна и требует

дополнительной проработки [62–64]. Возможно, это связано с особенностями ближнего порядка материала или метода исследования. Однако при использовании метода поиска кластеров по ПКФ на атомных (кластерных) картах отчетливо наблюдаются неоднородности по Co, Si и В (см. рисунок 3.4а,б).

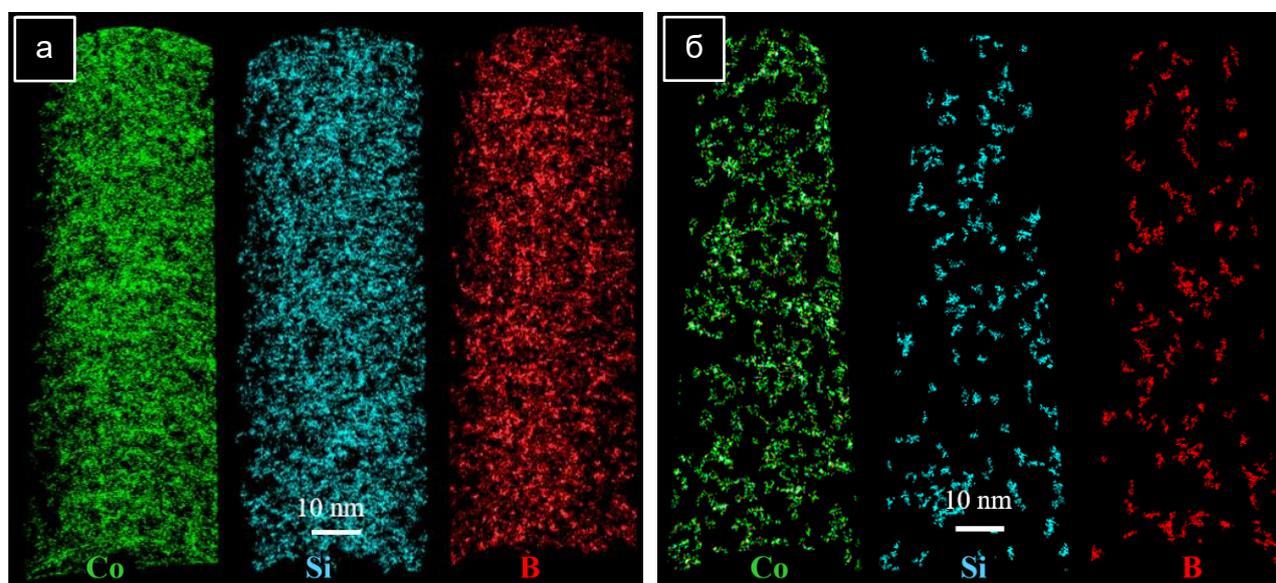


Рисунок 3.4 – Карты распределения наноразмерных структур на основе Co, Si, В в двух образцах микропровода: 396 °С / 12 часов (а); 396 °С / 40 часов (б).

На основе полученных карт можно сделать вывод о составе кластеров. Так, при наложении карт Co, Si, В для образца 396 °С / 40 часов отчетливо наблюдаются разные по размерам области от 2 до 10 нм состоящие преимущественно из Co и Co-Si, а также Co-B выделений (см. рисунок 3.5). Это означает, что происходит локальное расслоение аморфной матрицы в следствие группировки атомов в упорядоченные атомные конфигурации. Для лучшей визуализации на рисунке выключены атомы Fe, Cr и области (10 Å), в которых значимых результатов не обнаружено. Также, следует отметить, что области с упорядоченными структурами на изображении практически не имеют четких атомных плоскостей из-за особенностей метода АЗТ, что связано с детектированием неполного количества событий и потерями части данных. С учетом того, что по данным рентгеновских исследований этот образец является рентгеноаморфным, большинство выделений можно отнести к кластерам. На рисунке 3.5 также хорошо видны более крупные порядка 8 нм выделения, которые возможно отнести к областям среднего порядка

или зародышам кристаллических фаз. С учетом того, что кристаллы кобальта содержат немного кремния, бориды не содержат кремния, а силициды – бора, на карте распределения (см. рисунок 3.5) можно выделить различные наноструктурные объекты, некоторые из которых имеют нечеткие атомные плоскости. Упорядоченные структуры в виде кластеров выделены кругами с прерывистыми линиями желтого и оранжевого цветов, а зародыши кристаллических фаз – фиолетовыми эллипсами с прерывистыми линиями.

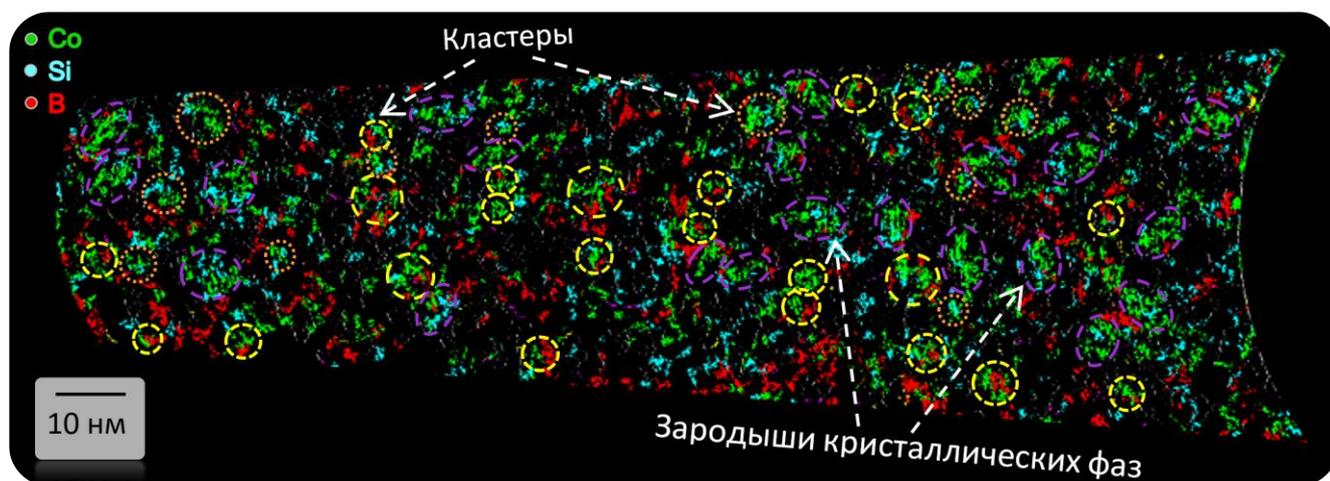


Рисунок 3.5 – Карта распределения наноразмерных структур на основе Co, Si, B в образце микропровода 396 °С / 40 часов. Кругами желтого и оранжевого цветов выделены сформированные упорядоченные структуры, кластеры Me-B и Me-Si соответственно. Области фиолетового цвета выделены зародыши кристаллических фаз.

Черные участки на карте вовсе не означают, что в этих областях атомы отсутствуют: это области, являющиеся случайными флуктуациями (согласно примененным методикам), где какой-либо значимой зависимости для «смешанных» кластеров не обнаружено. Такая неоднородная структура соответствует кластерной модели аморфного состояния, состоящая из двух составляющих: из микрообластей с локальным упорядочением атомов (кластеров) и областей с «истинно» аморфной структурой в виде кластеров с определенной конфигурацией [81]. Это означает, что релаксация структуры аморфного сплава в низкотемпературных областях связывается с формированием, вероятно, «истинно» аморфной структуры, которая состоит из упорядоченных структур по типу полиэдров Вороного с размером порядка 1 – 2 координационных сфер. В процессе

роста кластеры превращаются в зародыши кристаллических фаз при достижении критического размера. Именно этим можно объяснить результаты исследования кинетики процесса кристаллизации изучаемого материала, когда было установлено, что в начале кристаллизации зародыши уже существуют, т.к. формируются уже в процессе нагрева ниже температуры кристаллизации, а не образуются в процессе роста кристаллов металлической фазы [31].

Области содержащие локальные данные о упорядоченности структуры до 10 Å не анализируются в данной работе. Однако, следует отметить, что существует метод позволяющий анализировать подобные структуры [82]. Так как добавка хрома в сплавах на основе кобальта способна создавать аномалии, связанные с интерференцией электронных волн, возникающие при рассеянии электронов за счет потенциала, создаваемого случайно распределенными примесными атомами хрома [82]. Анализируя данные явления, можно делать выводы о локальном упорядочении атомов в низкотемпературных областях, порядка 300 °С в исследуемом сплаве.

Исходя из вышесказанного, стадии образования зародышей кристаллических фаз, формирование которых предшествует начальной стадии кристаллизации, а значит и определяет характер образуемых в дальнейшем кристаллических структур происходят в 3 стадии, переход между которыми происходит при дальнейшем сообщении дополнительной энергии в виде тепла.

(I) При нагревании аморфного сплава до температуры порядка 300 °С усиливаются локальные неоднородности, вызванные релаксацией и выходом так называемого «свободного объема», что связывается, вероятно, с образованием кластеров по типу полиэдров Вороного с размером порядка 1 – 2 координационных сфер, которые были экспериментально детектированы [4].

(II) Формируются не имеющие границ кластеры с упорядоченными атомными конфигурациями, сильно отклоняющимися от кристаллических решеток и имеющие анизотропную трехмерную форму с размерами порядка 2 – 4 нм. В результате становятся хорошо различимыми кластеры нескольких (по химической

природе) типов, существование некоторых из них как отмечалось энергетически невыгодно при дальнейшей эволюции аморфной фазы [1].

(III) Стабильные кластеры продолжают рост до 8 нм, при этом изменяется характер преобладания различных типов на конкретные, Me и Me-Si, с этим связывается локальное расслоение аморфной матрицы с образованием металлической фазы в виде твердого раствора на основе кобальта α -Co (CoFeSi) и силицидной фазы со структурой Co_2Si . Структура таких атомных конфигураций, или уже зародышей кристаллических фаз, слабо отклоняется от кристаллических решеток, и имеет границу аморфная матрица – кристаллическая фаза, что подтверждается наличием рефлексов при анализе дифракции электронов у образца термообработанного по режиму 396 °C / 40 часов. В конечном итоге формируются зародыши кристаллических фаз или области среднего порядка, или MRO. Зародыши формируются с вытесненными атомами хрома и почти полностью бора на границу. В дальнейшем, именно эти зародыши кристаллических фаз будут определять начальный процесс кристаллизации, переход в который описывается далее.

Кластеры могут быть рассмотрены как конфигурации атомов с более сильными внутренними связями и с повышенной упорядоченностью в их взаимном расположении. В связи с этим, можно предположить, что атомы с большим радиусом (Cr и Si) будут постепенно вытесняться из такой компактной упорядоченной структуры. И действительно, как будет показано далее, атомы хрома вытесняются из упорядоченных структур, однако с атомами кремния ситуация неоднозначная. Важно уточнить, что кластеры не имеют физической поверхности раздела, а кристаллические фазы – имеют.

3.3 Вклад хрома в процессы формирования кластеров и кристаллических фаз в аморфном сплаве $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$

Использование метода АЗТ позволило определить химический состав фаз и характер перераспределения компонентов сплава на начальном этапе кристаллизации в частично закристаллизованном образце. Для визуализации использовался метод построения изоповерхностей, который заключается в

разбиение пространства на трехмерные ячейки – воксели, или voxels (volume pixels), а затем построении поверхности равных концентраций. На рисунке 3.6 показан тонкий сегмент размером 30 нм, плоскость которого располагается в центре реконструированного образца-иглы перпендикулярно направлению взгляду читателя, для лучшей визуализации. Область исследованного объема включала аморфную матрицу и структуру совместного образования термообработанного по режиму 396 °C / 40 часов образца микропровода, причем кристаллизация происходит с чередованием двух кристаллических фаз (см. рисунок 3.6а).

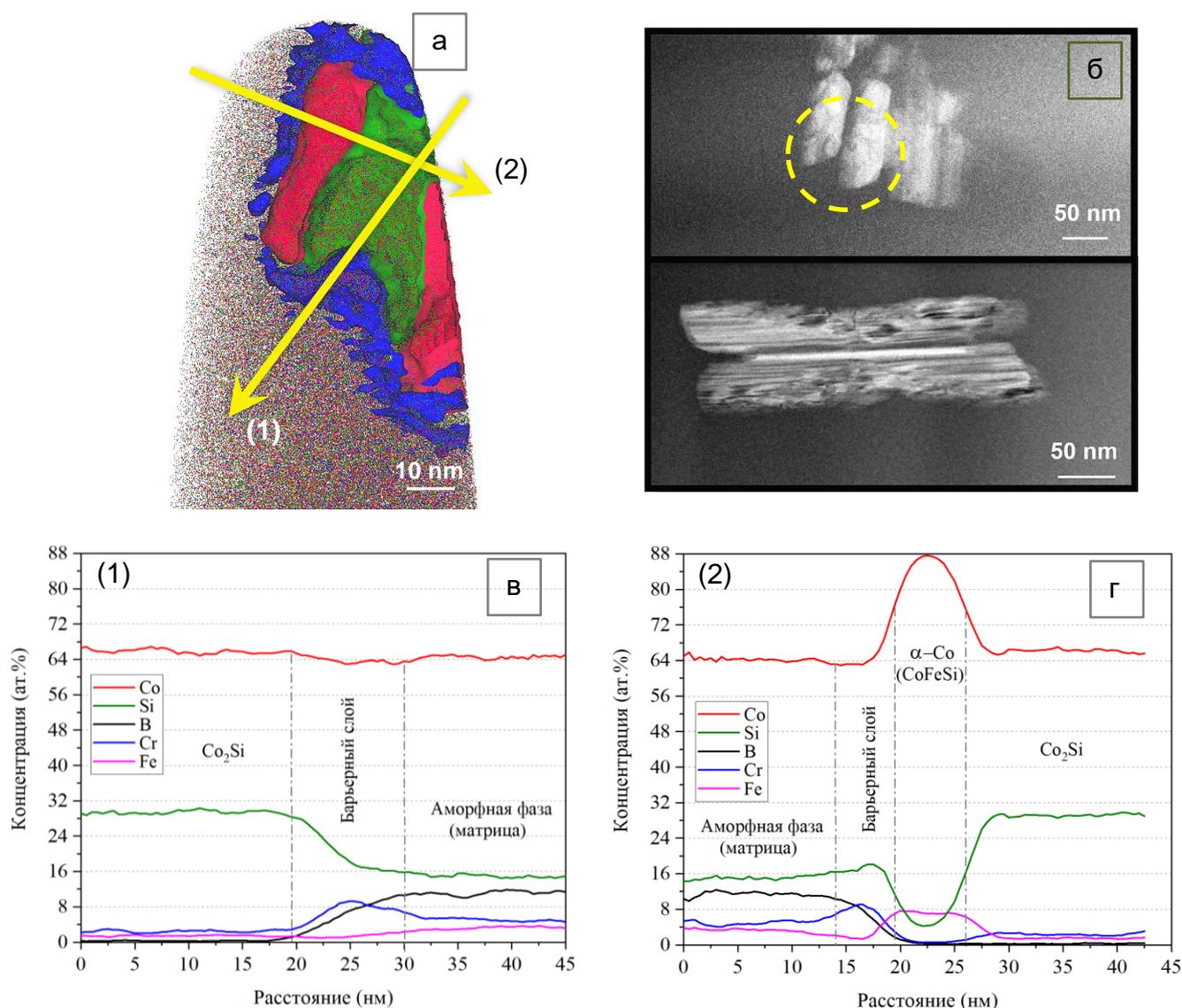


Рисунок 3.6 – Атомная карта с концентрационными изоповерхностями образующейся двухфазной субструктуры в аморфной матрице, образец микропровода с режимом 480 °C / 30 минут (а). Желтые стрелки указывают направления соответствующих профилей распределения элементов (в, г) для

различных переходов между фазами. Приведены темнопольные СТЭМ-изображения микроструктуры этого образца (б).

Химический состав фаз соответствует результатам ПРД и профилям распределения элементов, рассчитанных по данным СХПЭЭ. В одной кристаллической фазе содержится примерно 30 ат.% Si, что соответствует структуре типа Co_2Si , вторая фаза – твердый раствор (Fe, Cr, Si) в ГПУ Co. Обе кристаллические фазы практически не содержат бора. На рисунке 3.6а фаза с Si окрашена в зеленый цвет, а металлическая – в красный. Желтыми стрелками с номерами указаны направления построения профилей распределения химических элементов показанных на рисунке 3.6в, г. Как отмечалось выше эти фазы, по видимому, образуются в результате фазового расслоения и растут одновременно. На рисунке 3.6б показаны ПРЭМ-изображения микроструктуры образца того же образца. На рисунке сверху, предположительно, показана образующаяся ламеллярная двухфазная субструктура. Желтым кругом выделена похожая область, показанная на рисунке 3.6а, но структура уже более сформирована. На рисунке 3.6б снизу показана уже достаточно сформированная слоистая кристаллическая структура.

Из анализа профилей распределения химических элементов между фазами можно сделать следующие выводы:

- в процессе роста силицидной фазы, железо вытесняется в аморфную и металлическую фазу, в результате чего, в последней концентрация железа возрастает в 2 раза по сравнению с исходным аморфным состоянием;
- хром также вытесняется из силицидной фазы в аморфную фазу, но он вытесняется и из металлической фазы;
- на границе раздела кристаллических фаз с аморфной матрицей наблюдается повышенная концентрация хрома (до 9 ат.%) в аморфной матрице;
- металлическая фаза $\alpha\text{-Co}$ сильно обогащена железом и обеднена хромом и кремнием по сравнению с исходным аморфным сплавом.

Поскольку образующиеся кристаллические фазы практически не содержат бора, то в процессе их роста аморфная фаза обогащается бором. Это должно приводить к снижению скорости роста кристаллов, т.к. увеличение количества бора в аморфной фазе увеличивает температуру кристаллизации [2]. В конце концов, первая стадия кристаллизации завершается и требуется дополнительная термическая активация для начала второй стадии кристаллизации, при которой остаточная аморфная фаза распадается с образованием боридных и/или силицидных фаз.

Повышенная концентрация хрома (до 9 ат.%) на границе раздела кристаллических фаз с аморфной матрицей приводит к образованию барьерного слоя, приблизительного состава $\text{Co}_{63}\text{Fe}_2\text{Cr}_9\text{Si}_{18}\text{B}_8$, препятствующего росту кристаллов $\alpha\text{-Co}$. Поскольку в барьерном слое сохраняется заметная концентрация бора, то можно предположить, что барьерный слой является аморфным. Накопление хрома вблизи поверхности кристаллов происходит из-за низкой скорости диффузии хрома по сравнению со скоростью перемещения фронта кристаллизации. Низкий коэффициент диффузии хрома по сравнению с другими металлическими компонентами сплава обусловлен большим диаметром его атомов [20]. Одновременно увеличение концентрации хрома и кремния в аморфной матрице повышает температуру ее кристаллизации и, следовательно, замедляет процесс кристаллизации. Так, по результатам ДСК-анализа процесса кристаллизации сплавов исследуемой системы было установлено, что увеличение содержания хрома в сплаве с 0 до 8 ат.% увеличивает температуру кристаллизации почти на 50 °С [82]. Также, проведенный анализ кинетики процесса кристаллизации исследуемого аморфного сплава, показал, что лимитирующей стадией роста кристаллов является диффузия металлических атомов [31]. Поэтому можно заключить, что рост кристаллов лимитируется диффузией атомов хрома, а энергия активации процесса кристаллизации в исследуемом сплаве должна быть велика по сравнению со сплавами без хрома, что подтверждается результатами определения кинетических характеристик процесса кристаллизации рассматриваемого сплава [31]. Заметим, что в сплаве $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{33}\text{B}_{17}$ тоже наблюдался

барьерный слой на поверхности растущего кристалла [2], но только из бора, который также как и хром повышает температуру кристаллизации.

В последующем, при повышении температуры обработки, аморфная матрица всё больше обогащается бором и хромом, повышая ее температурную стабильность и замедляя процесс роста кристаллов. Однако на заключительной стадии кристаллизации, когда концентрации этих элементов достигнут пороговых значений, обогащенная этими элементами остаточная аморфная фаза кристаллизуется с выделением метастабильной ОЦК τ -фазы со структурным типом Co_{23}B_6 [9].

3.4 Исследование процессов зародышеобразования и роста кристаллических фаз методами электронной микроскопии

Определить влияние термообработок по режимам $396\text{ }^\circ\text{C} / 12$ часов и $396\text{ }^\circ\text{C} / 40$ часов со скоростью нагрева $45\text{ }^\circ\text{C} / \text{мин}$ на структурную релаксацию сплава и кристаллизацию возможно методами электронной микроскопии. Принцип исследования, а также описание метода пробоподготовки приведены в п. 2.4.3. Для наблюдения атомных плоскостей и упорядоченных атомных структур с помощью ВР-ПЭМ, полученные изображения высокого разрешения необходимо обрабатывать применив прямое и обратное преобразование Фурье.

При длительной выдержке в процессе резистивного нагрева микропровода значительно ниже температуры кристаллизации ($396\text{ }^\circ\text{C} / 12$ часов) происходит образование кластеров. Прямое преобразование Фурье из объема образца позволяет получить информацию о рассеянных электронах, наблюдается лишь диффузное гало (см. рисунок 3.7а). При увеличении времени выдержки до 40 часов в объеме образца формируются зародыши кристаллических фаз (см. рисунок 3.7б, г). В этом случае, после прямого преобразования Фурье, помимо диффузного рассеяния электронов наблюдается электронная дифракция от кристаллических фаз. После обратного преобразования Фурье наблюдается увеличение размеров кластеров для образца с большим временем выдержки (см. рисунок 3.7в, г). При температуре порядка $400\text{ }^\circ\text{C}$ в сплавах системы Co-Fe-Cr-Si-B преобладают высокотемпературные кластеры, типа 2.

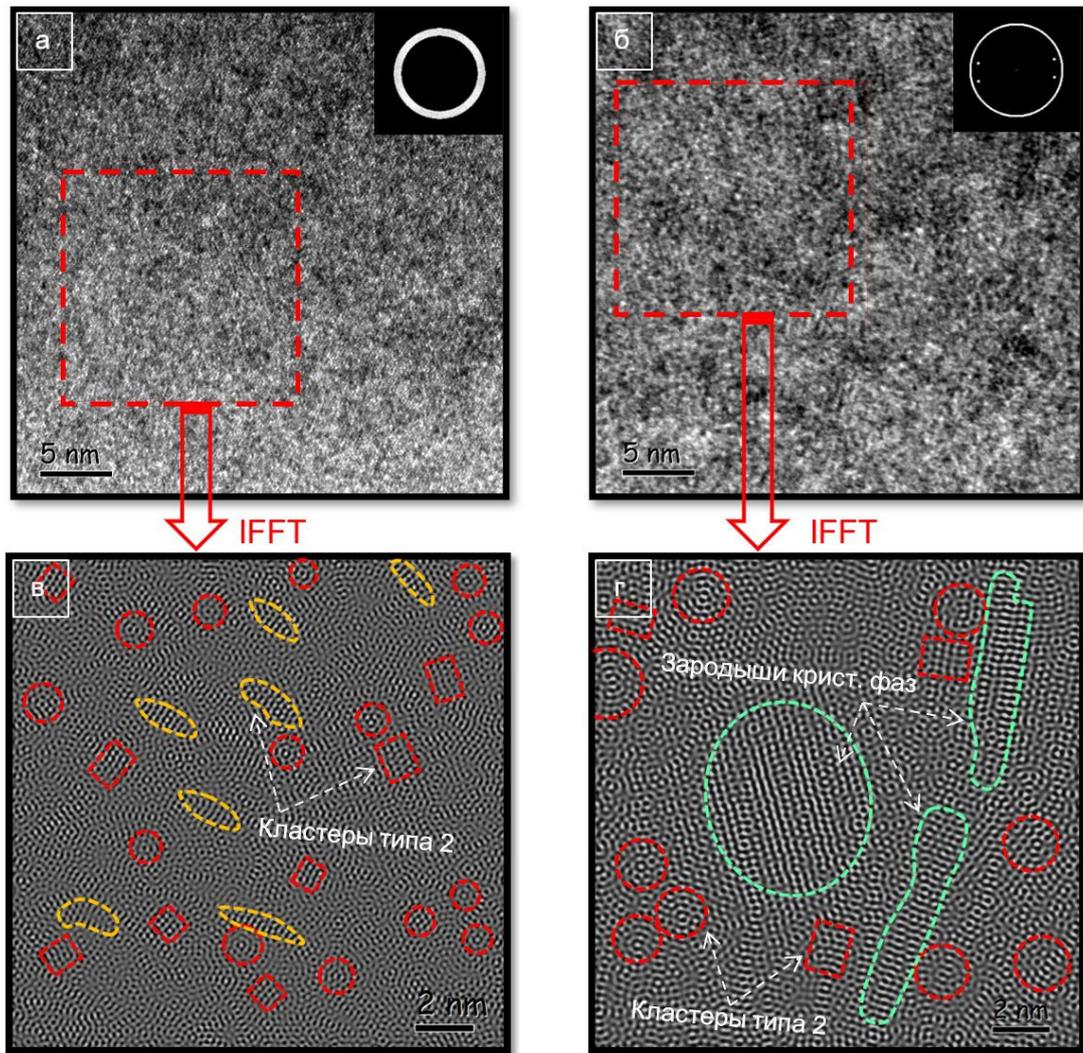


Рисунок 3.7 – ПЭМ-изображения высокого разрешения в светлом поле участков образцов, состоящих из кластеров и зародышей кристаллических фаз. Обработка интересующей области проводилась с применением прямого и обратного преобразования Фурье, или inverse fast Fourier transform (IFFT) в программе Digital Micrograph. Образцы: (а, в) – режим 396 °С / 12 часов, (б, г) – режим 396 °С / 40 часов.

Полученные с помощью АЗТ в п. 3.2 карты распределения наноразмерных структур хорошо согласуются с данными ВР-ПЭМ. При сравнительном анализе (см. рисунки 3.7 и 3.4) видно, что размер получаемых упорядоченных структур сравнительно одинаков.

Для аморфных плавов на ранней стадии кристаллизации характерны механизмы первичной или эвтектической кристаллизации. В первом случае выделяются кристаллы твердого раствора на основе Co с высоким содержанием Si , во втором еще и Co_2Si [21, 83]. Однако исследования показали, что формирование

кристаллических фаз ГПУ и ОЦК в объеме сплава в основном происходит совместно по принципу совместной индукции, причем кристаллизация происходит с чередованием фаз, как это показано на рисунке 3.6 и 3.8. При их росте формируются двухфазные слоистые (ламеллярные) 2D-субструктуры из чередующихся фаз α -Co и Co_2Si . На это указывают профили распределения элементов для образца микропровода с режимом 480 °C / 30 минут (см. рисунок 3.8б), при этом общая длина субструктур может составлять порядка 250 нм, а ширина порядка 75 нм. Профили построены вдоль желтой стрелки указывающей направление съемки, измерения проводились с шагом 2 нм. На рисунке 3.8 видно, что бор и хром вытесняются из кристаллических фаз в аморфную фазу (матрицу), а кремний присутствует в чередующейся фазе (темные полосы) с периодом более 10 нм.

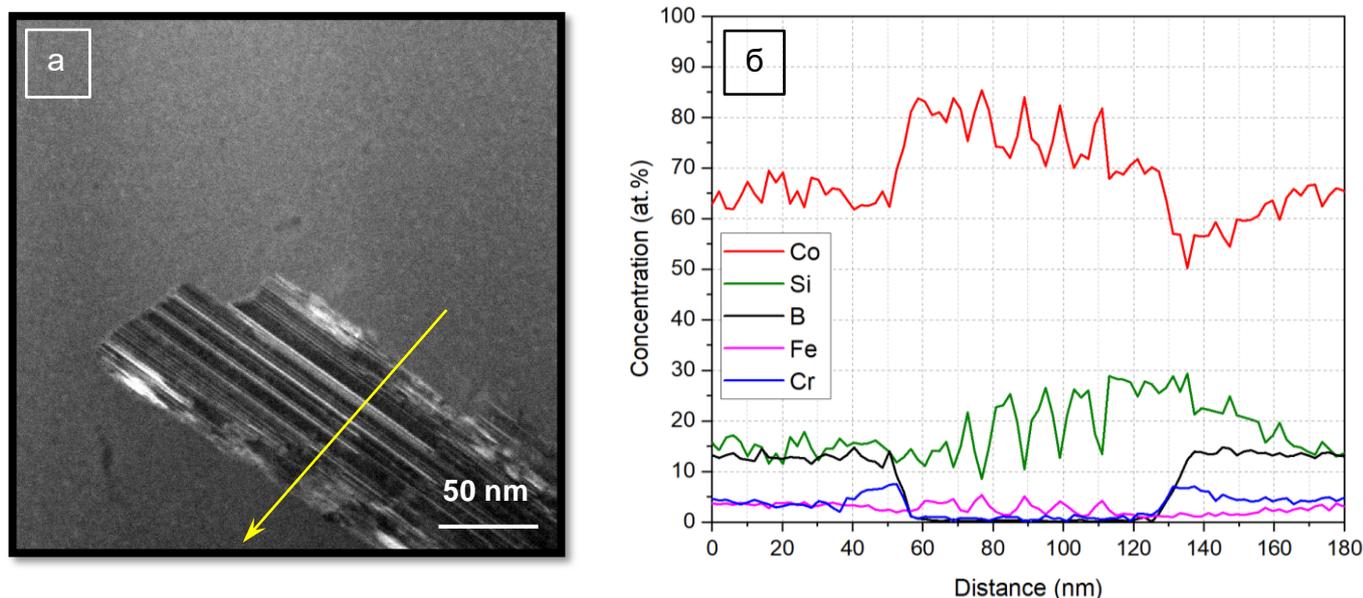


Рисунок 3.8 – ПЭМ изображение в режиме трансмиссионного сканирования двухфазной ламеллярной 2D-субструктуры в объеме микропровода с режимом 480 °C / 30 минут (а) и соответствующие профили распределения элементов двухфазной ламеллярной 2D-субструктуры, рассчитанные по данным СХПЭЭ (б).

Данное обстоятельство, связанное с образованием ламеллярной субструктуры для аморфных сплавов на основе кобальта, отмечается впервые. В зарубежных научных трудах такие структуры называют lamellar long period stacking ordered (LPSO). Подобные структуры часто наблюдают в высокоэнтропийных сплавах системы Cr-Co-Ni, а описание процесса образования подобных структур дано через

дефекты упаковки и двойникование [84, 85]. Следует отметить, что в аморфных сплавах $\text{Co}_{68}\text{Fe}_5\text{Cr}_4\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$ ранее наблюдались структуры подобного внешнего вида [8], авторы характеризовали их как слои эвтектической кристаллизации кобальта ГПУ и орторомбического Co_3B [8].

3.5 Фрактографические исследования поверхностей излома с разными структурно-фазовыми состояниями

Фрактографические исследования поверхностей излома микропроводов – простой и чувствительный метод выявления качественные изменения в структуре образцов. Метод позволяет оценить структурное состояние и служит индикатором начала формирования высокотемпературных кластеров и нанокристаллических фаз в объеме. Развитая «венозная» морфология излома наблюдается в образце, термообработанном при 350 °С (см. рисунок 3.9), в котором нет каких-либо кристаллических фаз, излом в этом случае имеет вязкий характер [20]. Далее происходит изменение характера излома из-за образования кластеров на «сетчатую» морфологию. В тоже время на поверхности металлической сердцевинки разрушение происходит хрупко из-за сформированного поликристаллического слоя [21].

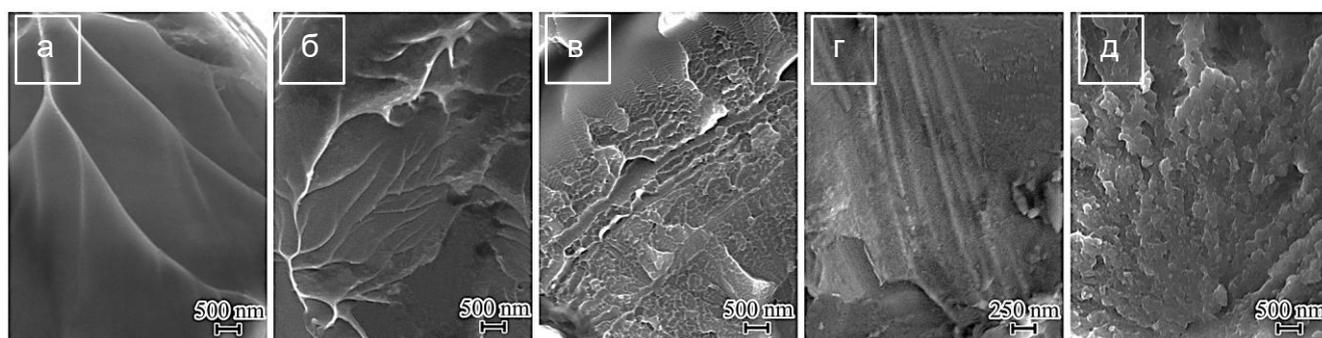


Рисунок 3.9 – Фрактографические исследования поверхностей излома микропроводов до и после термообработки, СЭМ-изображения получены во вторичных электронах: исходный (литой) с «гладкой» морфологией (а); 350 °С, развитая «венозная» морфология (б); ~ 430 °С, трехзонная «сетчатая» морфология (в); 500 °С, «полосчатая» морфология (г); 600 °С, кристаллический, хрупкий расходящийся транскристаллический излом (д).

Дальнейшее увеличение температуры приводит к уменьшению количества аморфной фазы за счет образования кристаллических фаз. При образовании метастабильной ГЦК τ -фазы Co_{23}B_6 изменяется и характер излома на

«полосчатый». Хрупкий расходящийся транскристаллитный излом наблюдается при термообработке порядка 600 °С, показан на рисунке 3.9д.

3.6 Кинетика процессов кристаллизации аморфного сплава

Определение энергии активации проводилось впервые с использованием данных термо-магнитных измерений (температурных и временных зависимостей намагниченности), обычно для этого используются данные дифференциальной калориметрии. Важно, что измеряемая в вибромагнитометре величина намагниченности насыщения кристаллизующегося образца прямо пропорциональна степени кристаллизации на ранних стадиях, что и позволяет использовать эту магнитную характеристику для изучения кинетических закономерностей процесса кристаллизации аморфных сплавов на основе кобальта.

3.6.1 Влияние кристаллизации, фазового состава и температуры на намагниченность насыщения сплавов

Измерения намагниченности проводились как в изотермических, так и неизотермических условиях нагрева в вибромагнитометре с химическим проточным микрореактором по методике, описанной в п. 2.5. Режимы обработки образцов приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Режимы магнито-термической обработки образцов

Номер образца, №	Максимальная температура, °С	Скорость нагрева, °С / мин	Время выдержки, мин
Изотермические режимы			
3	478	50	25
5	486	75	90
6	490	75	30
7	492	75	24
8	498	75	24
9	508	75	60
Неизотермические режимы			
10	555	1,8	–
11	602	18,6	–
12	598	75,0	–
13	520	15,0	–

Данное исследование проводилось путем анализа кривых изменения со временем и температурой относительной намагниченности насыщения образцов $M = M(T) / M_0$ (M_0 – намагниченность образца в исходном аморфном состоянии при комнатной температуре) [20].

На рисунке 3.10 приведены полученные в временные зависимости изменения относительной намагниченности $M = M(T) / M_0$ в процессе изотермических отжигов образцов в диапазоне температур 478 – 508 °С, а также сформировавшийся фазовый состав термообработанных образцов, установленный методом рентгеноструктурного анализа.

В пределах чувствительности вибромагнитометра кристаллизация при температуре 478 °С становится заметной после отжига через 10 мин после выхода на температурный режим. При температурах 508 – 506 °С индукционный (инкубационный) период длится всего несколько секунд, а выделение кристаллов α -Со завершается через 10 минут после начала процесса. В процессе изотермической кристаллизации количество α -Со в аморфной матрице достигает некоторого максимального значения ($M^{\max} \approx 0,3$), концентрация бора в матрице увеличивается и на второй стадии кристаллизации в аморфной матрице начинается выделение метастабильной τ -фазы (структура типа Cr_{23}B_6), а затем диборидов и дисилицидов [20]. Это сопровождается уменьшением намагниченности образца, скорее всего за счет изменения химического состава фазы α -Со.

Согласно рентгеноструктурным исследованиям, описанным в п. 3.1 при кристаллизации вторые фазы (помимо α -Со) вначале выделяются в небольшом количестве. Кроме того, из рисунка 3.11 и литературных данных следует, что вблизи температуры начала кристаллизации они не проявляют ферромагнитных свойств.

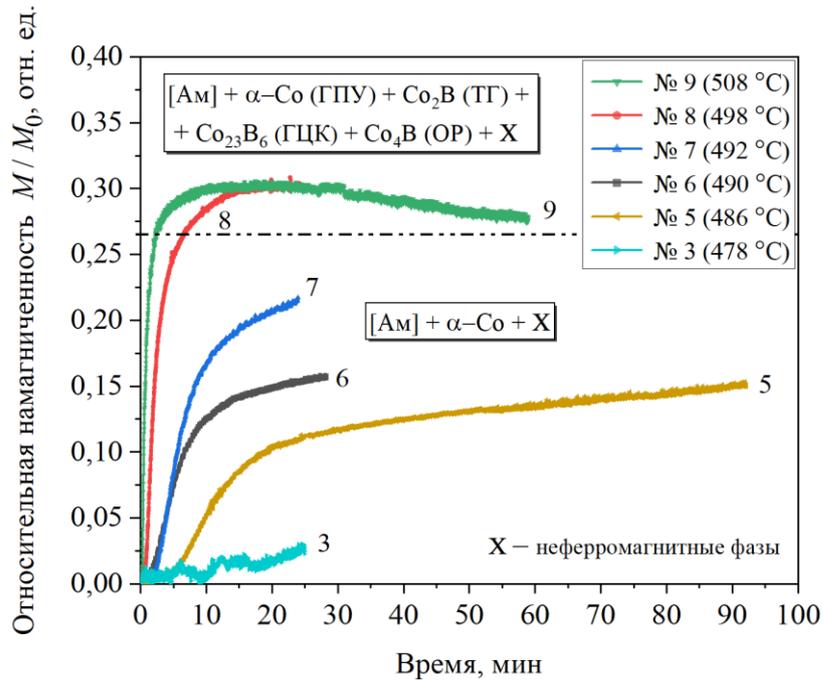


Рисунок 3.10 – Временные зависимости относительной намагниченности $M(T) / M_0$ образцов при нагреве и выдержке в процессе магнито-термической обработки. Приведен фазовый состав образцов по окончании процесса: [Ам] – аморфная фаза; Co_4B (ОР) – фаза с орторомбической структурой; Co_2B (ТГ) – фаза с тетрагональной структурой; Co_{23}B_6 (ГЦК) – τ -фаза; X – другие неферромагнитные фазы.

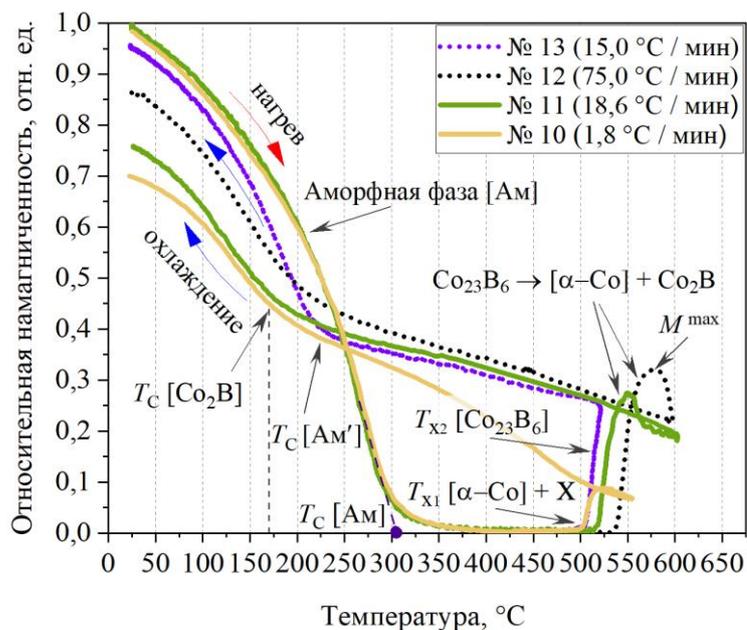


Рисунок 3.11 – Изменение относительной намагниченности образцов №№ 10 – 13 при нагревах с различными скоростями и свободных охлаждениях. Отмечены участки изменения намагниченности сплава, которые соответствуют ферромагнитным фазам с различными температурами Кюри: [Ам] – аморфная фаза, $\alpha\text{-Co}$, Co_2B , X – неферромагнитная фаза.

Проверить предположение, о том, что количество выделившейся фазы α -Co в начале кристаллизации пропорционально величине намагниченности возможно при определенных условиях. Эти условия можно оценить исходя из рисунков 3.10 и 3.11. При температуре, представляющей для данного исследования интерес (то есть порядка 500 °C) такими условиями, являются: 1) время процесса не более 10 – 20 мин; 2) скорость нагрева не менее 15 – 20 °C / мин. В противном случае из-за изменения состава фазы α -Co с появлением в достаточном количестве боридных и силицидных фаз температура Кюри θ_C α -Co заметно снижается и ее намагниченность уменьшается [20]. Стоит отметить, что относительное изменение намагниченности фазы α -Co в диапазоне температур 478 – 508 °C в случае быстрого процесса кристаллизации не превышало 6 % (по данным из рисунка 3.11), т.е. в большинстве условий эксперимента намагниченность этой фазы можно было считать независимой от температуры. Таким образом, при дальнейшей обработке данных с целью определения кинетических характеристик начальной стадии кристаллизации действительно можно считать, что измеряемая в магнитометре величина намагниченности образца пропорциональна степени кристаллизации.

На рисунке 3.11 можно выделить участки кривых, соответствующих различным ферромагнитным фазам с заметно отличающимися температурами Кюри θ_C : аморфной фазы Ам, α -Co, Co₂V и/или метастабильной τ -фазы (со структурой типа Cr₂₃V₆).

Для аморфной фазы Ам температура $\theta_C \approx 300$ °C. Перегиб кривой намагниченности при 165 °C можно связать как с соединением Co₂V с $\theta_C \approx 156$ °C [76, 86], так и с метастабильной τ -фазой, поскольку для близкого к ней по составу соединению Co₂₀Al₃V₆ $\theta_C = 157$ °C [77]. Также вклад соединения Co₂V в общую намагниченность не так велик. Температура Кюри θ_C α -Co во всех случаях термообработки превышала 700 °C.

Таким образом, термомагнитные измерения могут являться эффективным методом исследования фазовых превращений при кристаллизации аморфных сплавов на основе кобальта.

Согласно работе [31], а также обработке результатов рентгеноструктурных исследований максимальное значение объемного содержания кристаллической фазы α -Co в сплаве оценивается как $x_{\max} = 0,4$. Этому количеству α -Co согласно рисунку 3.10 соответствует максимальное значение относительной намагниченности образца $M^{\max} \approx 0,3$. Считая, что на начальной стадии кристаллизации объемная доля кристаллической фазы x_i для i -го режима магнито-термической обработки в достаточной мере пропорциональна величине относительной намагниченности M_i , то для большинства начальных участков кинетических кривых, приведенных на рисунке 3.10 можно считать:

$$x_i(t) = \frac{0,4}{0,3} \times \frac{M_i}{M_{i0}}. \quad (3.1)$$

Эта формула справедлива для данных по намагниченности, измеренных вблизи температуры 500 °С. Важно, что выбор значения параметра x_{\max} на величину рассчитываемого показателя Аврами согласно проведенному нами анализу практически не влияет.

3.6.2 Механизмы зарождения и роста на начальной стадии поверхностной и объемной кристаллизации

На рисунке 3.12 приведены результаты обработки кривых рисунка 3.10. Обработанные кинетические кривые свидетельствуют о том, что первичная кристаллизация с выделением кристаллов α -Co протекает как минимум в две последовательные стадии [31]. Для всех образцов, обработанных при разных температурах, для начальной стадии кристаллизации получено значение показателя Аврами $n \approx 1$ [31]. С учетом того, что $n = p + qt = 1$ это означает, что образование поверхностного кристаллического слоя происходит без образования новых центров зародышеобразования ($p = 0$) – происходит поверхностная кристаллизация. В этом случае параметр $q = 0,5$, т.е. рост кристаллов контролируется диффузией, а размерность роста $m = 2$.

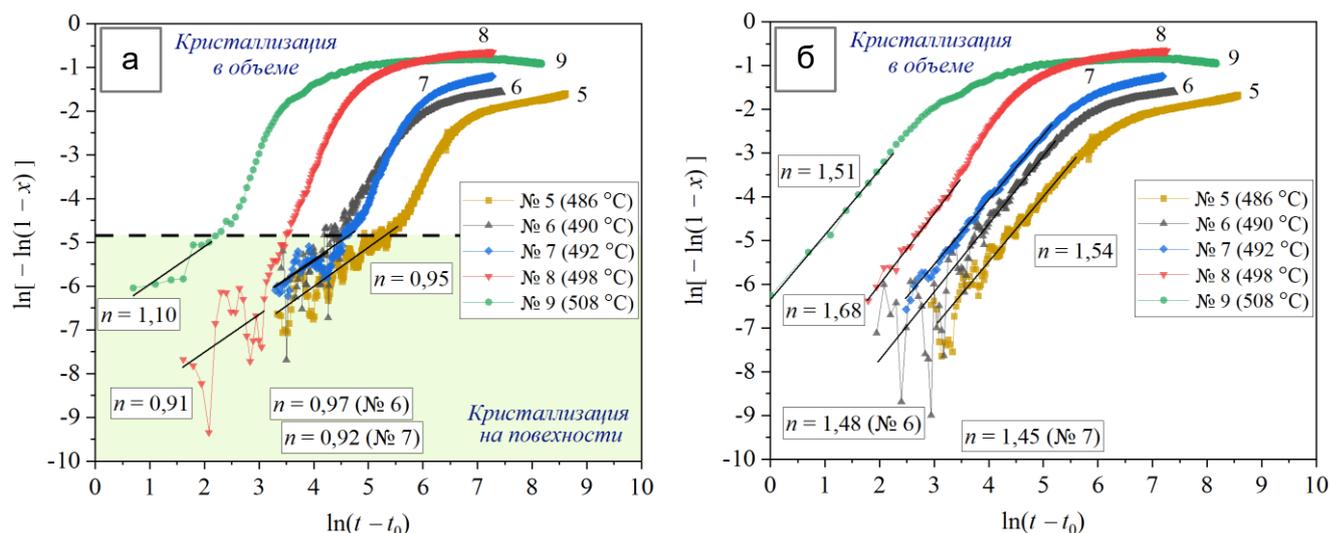


Рисунок 3.12 – Кинетические кривые зависимости $\ln[-\ln(1-x) = f[\ln(t-t_0)]$, соответствующие трем этапам первичной кристаллизации. Показаны значения параметра Аврами n соответствующие первому (а) и второму этапу (б) первичной кристаллизации, или IV и V стадиям эволюции структурно-фазового состояния соответственно.

Вблизи значения $x \approx 0,02$ наблюдается перелом на всех кинетических кривых на рисунке 3.12а: начинается следующий этап первичной кристаллизации – зарождение и рост кристаллов α -Co в объеме. Для корректного определения параметра Аврами n в этом случае необходимо выбрать для каждой температуры отжига значение индукционного периода t_0 . Даже небольшая погрешность в выборе t_0 очень сильно влияет на определяемое значение n , а значит и вывод о механизме кристаллизации. Для температур изотермических отжигов (486 – 508) °C, образцы №№ 5 – 7, индукционный период для стадии объемной кристаллизации составляет $t_0 = (250 - 15)$ с. Полученные таким образом кинетические кривые для объемной кристаллизации приведены на рисунке 3.12б. Из этого рисунка можно заключить, что во всем исследованном диапазоне температур объемная кристаллизация характеризуется параметром Аврами $n \approx 1,5$, что совпадает с результатами, полученными для лент из аморфных сплавов близкого химического состава [8, 87]. Следует отметить, что наблюдаемые в системе Co-Fe-Cr-Si-B значения параметра Аврами $n \approx 1,5$ являются наименьшими из наблюдаемых в подавляющем большинстве аморфных сплавов, что отмечалось и в работе [8]. Это

свидетельствует об особенном характере механизмов кристаллизации в данной системе.

Параметр Авраами $n = p + qt = 1,5$ для объемной кристаллизации означает, что, как и в случае поверхностной кристаллизации, параметры $p = 0$ и $q = 0,5$, но параметр m , характеризующий размерность роста кристаллов в объеме, отличается ($m = 3$). В работах [8, 87] предполагается, что параметр $p = 0$ означает, что скорость зарождения кристаллов в аморфной фазе практически равна нулю и происходит рост кристаллов, уже имеющихся в объеме – «замороженных» кристаллов). Однако было предположено, что образование зародышей все-таки происходит, но только на самых ранних стадиях превращения, быстро и в случае с длительной выдержкой – с высокой плотностью. Электронно-микроскопические исследования (см. рисунок 3.7) начальной стадии кристаллизации показали, что еще до начала образования кристаллов критических размеров большая часть объема состоит из кластеров и зародышей (областей среднего и ближнего порядка) докритических размеров, которые и являются центрами кристаллизации. Кроме того, практически независимо от температуры при достижении степени кристаллизации $x \approx 0,02$ поверхностная кристаллизация прекращается. Если считать, что эта величина обусловлена только поверхностной кристаллизацией, толщина поверхностного кристаллического слоя должна быть порядка 100 нм, что также соответствует результатам электронно-микроскопических исследований.

Проводя термические обработки по разным режимам, становится возможным формирование определенного (оптимизированного) атомного упорядочения в аморфной фазе. Важно отметить, что чем выше достигается степень структурной релаксации для аморфного материала, тем более устойчивее становится система при эксплуатационных условиях, а на примере сплава на основе кобальта (легированного хромом) еще и более высоких величин ГМИ-эффекта и связанного с ним комплекса электромагнитных свойств.

3.6.3 Энергия активации процесса кристаллизации

Увеличение скорости нагрева приводит к значительному повышению температуры начала кристаллизации (рисунок 3.11). Этот сдвиг увеличивается с уменьшением энергии активации процесса кристаллизации, что позволяет определять ее величину. Следует отметить, что изотермическая кристаллизация начинается при температурах заметно ниже, чем неизотермическая, но начинается с некоторой задержкой (индукционный период) [31].

Энергия активации E_C процесса первичной кристаллизации определялась тремя различными методами, описанными в п. 2.6. Исходными экспериментальными данными для методов Киссинджера и Озавы являлись данные по изменению намагниченности выделяющихся кристаллов α -Co с температурой, полученные при нагревах с различными скоростями (см. рисунок 3.11). Для метода Матуситы использовались данные изотермических термомагнитных обработок, приведенные на рисунке 3.10.

На рисунке 3.13 приведены кинетические кривые для неизотермических отжигов, построенные по модели Матуситы [31]. Приведенные на графике коэффициенты пропорциональности зависимости $y(x)$ представляют собой величину $1,052mE_C/R$. Обработка приведенных данных позволяет оценить энергии активации процесса первичной кристаллизации. Считая, что размерность $m = 3$, была оценена энергия активации процесса кристаллизации $E_C = 480 \pm 30$ кДж / моль.

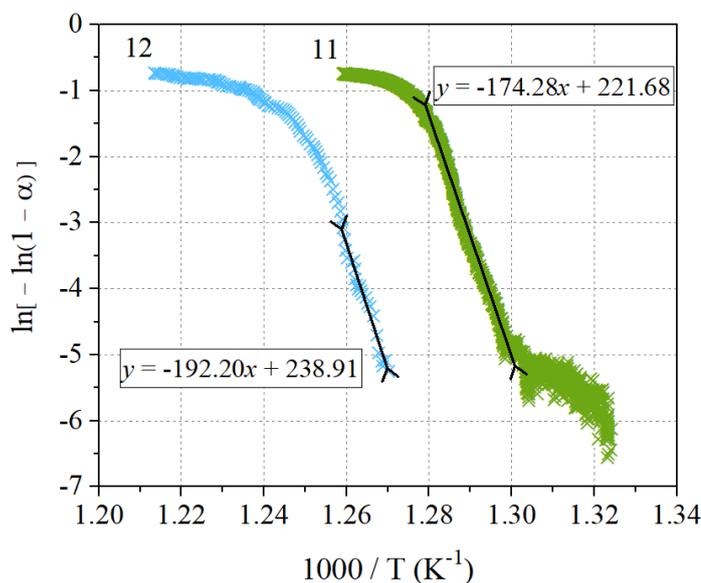


Рисунок 3.13 – Кинетические кривые зависимости $\ln[-\ln(1-x)] = f(1000/T)$ для неизотермических отжигов с разными скоростями нагрева (образцы 11 и 12). Выделены участки кривых, соответствующих объемной кристаллизации, для которых проводится линейная аппроксимация. Приведены значения наклона аппроксимирующих прямых $1,052E_c/R$.

Метод Озавы был применен и для оценки E_c по данным температурного изменения электросопротивления микропровода из аморфного сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ при нагреве с двумя скоростями [31]. В этом случае определение энергии активации проводилось по формуле:

$$\ln(\beta_1/\beta_2) = 1,052E_c(T_1 - T_2)/RT_1T_2, \quad (3.2)$$

где индексы 1 и 2 относятся к различным скоростям нагрева, β – скорость нагрева, $T_1 - T_2$ – сдвиг температуры кристаллизации.

Все результаты по энергии активации, полученные различными методами сведены в таблицу 3.2.

Таблица 3.2. Энергии активации E_c , полученные различными методами

	По данным измерения электросопротивления	По данным измерения намагниченности			
Метод	Озавы	Киссинджера	Озавы		Матуситы
			$x = 0,1$	$x = 0,5$	
E_c , кДж / моль	432 ± 25	458 ± 12	460 ± 20	450 ± 20	480 ± 30

Полученные нами разными методами значения E_c в пределах погрешности согласуются между собой, и соответствуют известным данным для подобных аморфных сплавов, полученных с использованием ДСК. Так для сплава $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$ определены $E_c = 443,4$ кДж/моль и $E_c = 434,5$ (по методу Киссинджера и Озавы соответственно) [87]. Это несколько больше, чем в сплаве $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$: $E_c = 380$ кДж/моль [8]. Однако следует заметить, что в любом случае энергия первичной кристаллизации аморфных сплавов системы Co-Cr-Fe-Si-B как правило превышает значения E_c большинства других аморфных сплавов, в особенности без хрома.

Так как при диффузионном механизме роста кристаллов $E_c = (pE_n + qmE_d) / (p + qm)$, где E_n и E_d – энергии образования зародышей и активации диффузии, то для объемной кристаллизации без образования зародышей в процессе роста $E_c \approx E_d$. Для чистых металлов $E_d \approx 240 - 290$ кДж / моль, что примерно в 2 раза больше E_d для бора в металлах. Следовательно, с учетом полученного значения E_c рост кристаллов лимитируется диффузией металлов, причем основную роль в этом процессе играет добавка хрома [31]. Эта добавка уменьшает коэффициент диффузии компонентов сплава и увеличивает эффективную энергию активации диффузии. Это связано с тем, что атомы хрома имеют наибольший радиус среди других металлических добавок в составе и препятствуют диффузии других элементов. Поэтому предполагается, что процесс кристаллизации лимитируется диффузией атомов хрома. К такому же заключению пришли и авторы работы [87].

Предположение о том, что процессом, контролирующим рост кристаллов α -Co, является диффузия атомов хрома подтверждается и результатами изучения перераспределяя компонентов сплава методом АЗТ (см. рисунок 3.6), в процессе роста кристаллов атомы хрома уверенно вытесняются в аморфную матрицу.

3.6.4 Выводы по главе 3

1) Впервые для аморфного микропровода методом порошковой рентгеновской дифракции проведено *in situ* исследование, при котором отрезок микропровода нагревался за счет пропуска постоянного электрического тока по неизотермическому режиму со скоростью $2,5$ °C / мин до 550 °C, а регистрация дифрактограмм осуществлялась непрерывно на протяжении всего нагрева с экспозицией в 1 минуту на синхротронном источнике;

2) Впервые для аморфного микропровода системы Co-Fe-Cr-Si-B проведено изучение релаксации и кристаллизации методом атомно-зондовой томографии, которая использовалась для анализа мельчайших структурных изменений в аморфном сплаве, что позволило наблюдать динамику роста и растворения кластеров, а затем и формирование нанокристаллических фаз;

3) Впервые для аморфных сплавов на основе кобальта обнаружено, что в аморфной матрице происходит формирование двух кристаллических фаз α -Co и

Co_2Si по принципу совместной индукции с чередованием этих двух фаз, в результате образуются двухфазные ламеллярные 2D-субструктуры;

4) Определено, что на первой стадии кристаллизации существенное влияние на процесс роста фаз оказывают атомы хрома, которые вытесняются из кристаллических фаз на границу и в дальнейшем лимитируют рост кристаллических фаз, в результате образуется барьерный слой, приводящий к повышению температуры кристаллизации;

5) Определено, что эволюция структурно-фазового состояния при термообработке аморфного микропровода $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ протекает в шесть стадий;

6) Определено, что в исследуемых микропроводах существуют превращения кластерных структур, протекающие в три этапа, сопровождающиеся: образованием кластеров различных видов; затем ростом кластеров с протеканием коагуляции; ростом и формированием преимущественно силицидных и металлических кластеров.

ГЛАВА 4.

**ВЛИЯНИЕ ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ
СПЛАВА НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИКРОПРОВОДА****4.1 Влияние структурной релаксации и кристаллизации на
электромагнитные характеристики микропроводов $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$**

При термообработке ниже температуры кристаллизации происходит упорядочение областей атомов, образуются кластеры и зародыши кристаллических фаз, которые отчетливо детектируются. Сплавы с такими упорядоченными структурами часто характеризуются специфическими магнитными свойствами, обычно это увеличение магнитной проницаемости сплава, стабилизация границ доменов за счет их пиннинга кластерами, уменьшение шумов, увеличение эффекта ГМИ за счет изменения внутренних напряжений сплава [1, 88]. Происходит гомогенизация и релаксация аморфного сплава. Во время объемной кристаллизации происходит ухудшение магнитомягких свойств из-за формирования в объеме магнитотвердых кристаллических фаз.

4.1.1 Характеристики и величина ГМИ сигнала, крутизна преобразования

Исследуемые в работе микропровода проявляют эффект гигантского магнитного импеданса. При их термообработке изменяется характер и величина отклика ГМИ. Измерения проводились с использованием измерителя ГМИ-характеристик «ГМИ-2А», особенности измерений представлены в п. 2.7.1. Для бесконтактного определения коэффициента ГМИ микропровода оценивалась индуктивная составляющая тензора магнитоимпеданса $Z_{\text{фф}}$.

На рисунке 4.1 представлены зависимости для исходного (литого) образца и термически обработанных при температуре 396 °С, 1 час, 12 и 40 часов. А также для образца, обработанного при температуре 480 °С, время выдержки которого составляло 0,5 часа. Данный образец, с кристаллическими фазами в объеме имеет отклик индуктивной компоненты магнитоимпеданса порядка 50 % (см. рисунок 4.1) и существенно изменяется характер кривой относительно кривой исходного (литого) образца. Характер сигнала исходного образца микропровода имеет форму

трапеции, при этом высота трапеции определяет амплитуду отклика индуктивной компоненты магнитоимпеданса $\Delta Z / Z$, а ширина трапеции косвенно определяет величину поля анизотропии H_a микропровода, измерения проводились в продольных магнитных полях ± 8 Э на частоте возбуждения 4 МГц [20].

Изменение структурно-фазового состояния, вызванное формированием кластеров типа 2 связывается с увеличением отклика индуктивной компоненты магнитоимпеданса, по сравнению с исходным (литым) состоянием более чем в 3 раза (с 125 % до 385 %). А образование зародышей кристаллической фазы и нанокристаллов в объеме металлической сердцевины сопровождается изменением макроскопических свойств, что вызвано в первую очередь с изменением локальных атомных конфигураций. Изменение макроскопических свойств отражается на величине ГМИ-эффекта, что приводит к его уменьшению в зависимости от развитости структуры. При размере отдельных наноструктур в объеме материала более 10 нм отклик индуктивной компоненты магнитоимпеданса (ГМИ-эффект) составляет 305 % и продолжает уменьшаться как показано на рисунке 4.1.

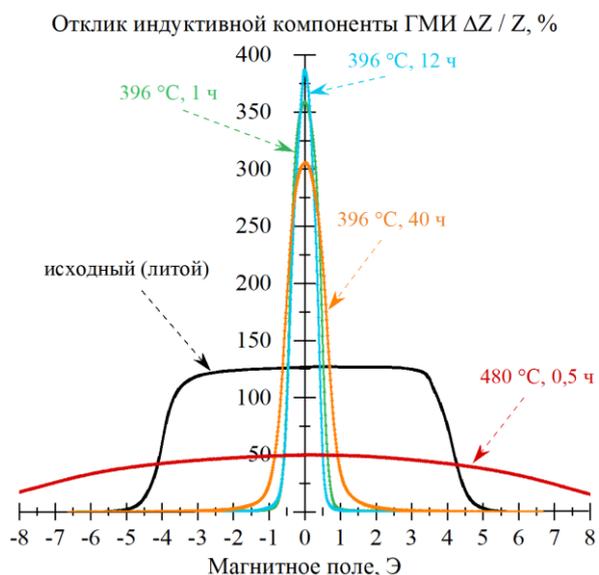


Рисунок 4.1 – Зависимости отклика индуктивной компоненты тензора магнитоимпеданса образцов от внешнего магнитного поля измеренные на частоте 4 МГц.

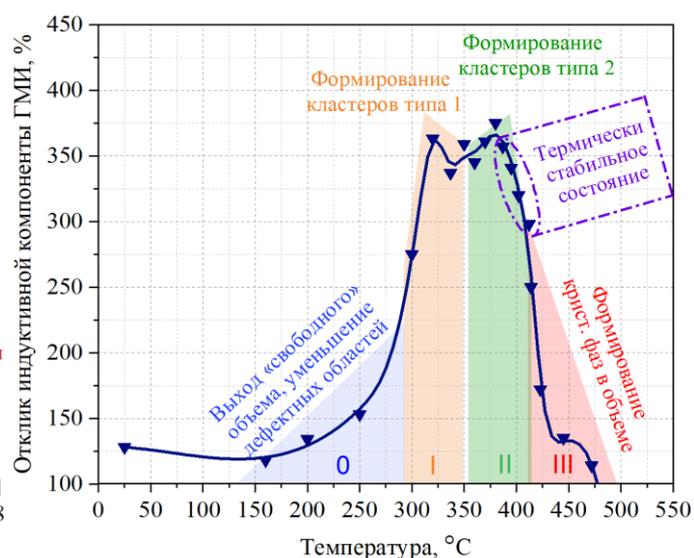


Рисунок 4.2 – Зависимость отклика индуктивной компоненты тензора магнитоимпеданса образцов от температуры для различных режимов термической обработки с выдержкой 1 час.

На основе зависимостей отклика индуктивной компоненты тензора магнитоимпеданса образцов от внешнего магнитного поля для образцов, прошедших термообработку с выдержкой 1 час построена общая зависимость влияния температуры термообработки с выдержкой 1 час на отклик индуктивной компоненты тензора магнитоимпеданса образцов (см. рисунок 4.2). Зависимость представлена в виде сводной диаграммы, на которой выделены области соответствующие разным стадиям эволюции структурно-фазового состояния. Кроме того, отмечена область термически стабильного состояния сплава, в которой структура и свойства не изменяются на протяжении длительного времени. Согласно анализу литературных данных, как правило, формированию кластеров типа 1 и 2 предшествует выход «свободного» объема, во время которого происходит уменьшение дефектных областей в сплавах [1, 89], такую область на диаграмме также можно выделить. После уменьшения таких дефектных областей в сплаве, отклик индуктивной компоненты магнитоимпеданса вырастает в $\sim 1,5$ раза по сравнению с исходным (литым) состоянием.

4.1.2 Коэрцитивная сила и намагниченность насыщения

Изменение структурно-фазового состояния также коррелирует с трансформацией петель гистерезиса, которые были получены индукционным методом измерения на частоте 30 Гц, для исходного (литого) образца и термически обработанных при температуре 396 °С, 1 час, 12 и 40 часов. А также для образца, обработанного при температуре 480 °С, время выдержки которого составляло 0,5 часа. Петля гистерезиса до термообработки характеризуется квазилинейным участком в области нулевого поля с коэрцитивной силой H_C менее 0,05 Э, а $H_a \sim 6,50$ Э [20]. После нагрева петля гистерезиса увеличивает наклон (см. рисунок 4.3), а значение H_a уменьшается до 1,40 Э, при этом H_C не изменилась.

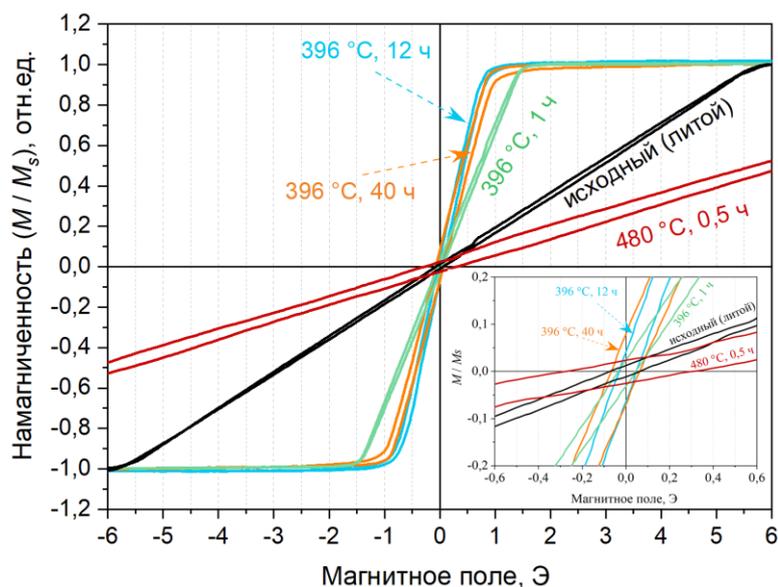


Рисунок 4.3 – Петли гистерезиса образцов микропровода $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ с разными структурными состояниями.

Увеличение времени выдержки при нагреве до 12 часов привело к дальнейшему уменьшению поля анизотропии до значения $\sim 0,70$ Э [20]. При этом увеличение времени отжига до 40 часов приводит к увеличению H_a , а также увеличению H_C до $0,10$ Э, в этот момент размер отдельных наноструктур в объеме материала составляет $8 - 10$ нм, то есть образуются зародыши кристаллических фаз и нанокристаллы, что сопровождается увеличением коэрцитивной силы [20]. С ростом температуры происходит увеличение скорости кристаллизации и изменение наклона кривой гистерезиса, увеличивается значение $H_a \sim 9,50$ Э, превысившее поле анизотропии образца до термообработки.

4.1.3 Константа магнитострикции

Аморфные микропровода, изготовленные из сплавов $\text{Co}_{73-x}\text{Fe}_4\text{Cr}_x\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ при $x = 4 - 6$ имеют отрицательную магнитострикцию и, как было показано (см. рисунок 4.3) обладают практически безгистерезисной (квазилинейной) кривой намагничивания в исходном (литом) состоянии.

Измерение константы магнитострикции проводилось на устройстве с измерительным индукционным модулем «ИММ-3А», подробное описание методики дано в п. 2.6.3. Полученные значения констант магнитострикции для образцов, прошедших термическую обработку представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Влияние термической обработки на константу магнитострикции

Температура обработки, °C	Константа магнитострикции $\lambda_s, \times 10^{-7}$
160	-4,20
200	-2,90
268	-1,60
315	+0,13
370	+0,30
396	-0,05
425	-2,63
450	-4,60
467	-3,30

По полученным данным построены зависимости константы магнитострикции от температуры обработки микропроводов (см. рисунок 4.4). Образцы выдерживались при указанной температуре в течение 1 часа. Сравнительный анализ рисунков 4.1 и 13 показывает, что зависимость отклика индуктивной компоненты тензора магнитоимпеданса образцов от температуры коррелирует с зависимостью для константы магнитострикции.

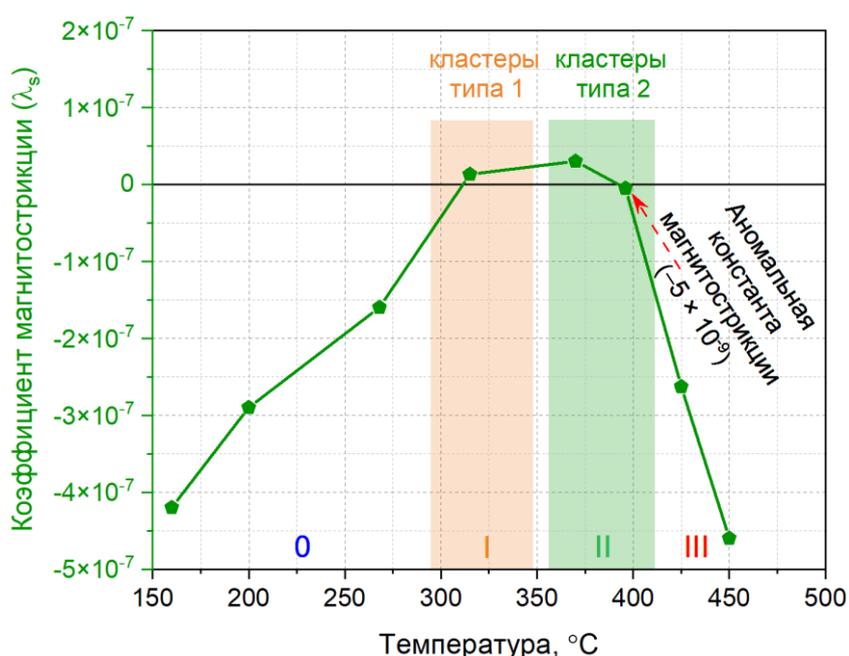


Рисунок 4.4 – Изменение константы магнитострикции микропроводов из сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ в зависимости от температуры обработки.

На рисунке 4.4 наблюдается рост константы магнитострикции, а затем и смена ее знака на положительную, такое поведение (первая смена знака при ~ 300 °С) может быть охарактеризована тем, что происходит существенное уменьшение «свободного» объема из-за структурной релаксации и начинают формироваться кластеры, что в свою очередь приводит к изменению величины обменного взаимодействия между атомами Co и Fe [1]. Такое поведение хорошо объясняется согласно кривой Бете – Слейтера. При дальнейшем увеличении температуры происходит существенное изменение магнитной проницаемости [1, 89], начинают образовываться кластеры типа 2. При достаточно больших размерах которых происходит смена знака константы магнитострикции обратно на отрицательную, причем наиболее перспективные образцы, термообработанные при ~ 400 °С, характеризуются аномальной константой магнитострикции -5×10^{-9} . На поверхности и в объеме металлической сердцевинки при дальнейшем увеличении температуры обработки формируются структуры с отрицательным коэффициентом магнитострикции, что приводит напрямую к резкому изменению константы магнитострикции на $-4,6 \times 10^{-7}$.

4.1.4 Термическая стабильность электромагнитных свойств

Микропровода из сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ термически обработанные в диапазоне температур от 380 до 410 °С характеризуются максимальной степенью структурной релаксации, а аморфная фаза перед началом кристаллизации становится наиболее гомогенной (идеальной) [5]. При обработке выше 400 – 410 °С происходит образование концентрационных неоднородностей и формируются зародыши кристаллических фаз и нанокристаллические фазы $\alpha\text{-Co}$ (ГПУ) и Co_2Si (ОЦК) в объеме материала. Их формирование сопровождается диффузией атомов хрома из растущих кристаллических фаз в аморфную матрицу образуя на границе с кристаллическими фазами сильно обогащенный хромом барьерный слой, лимитирующий их рост. В тоже время, микропровода с кластерной (формирующейся при температуре выше 380 °С) и нанокристаллической (формирующейся при температуре порядка 410 °С) структурой проявляют стабильность свойств со временем и с температурой. Такие микропровода имеют

высокие значения отклика ГМИ (индуктивная компонента тензора магнитоимпеданса выше 300 %), при этом они обладают повторяемостью снимаемого сигнала, а последующий длительный нагрев на протяжении сорока часов при 100 °С не приводит к значимым изменениям (см. рисунок 4.5). Наблюдаются лишь изменения отклика индуктивной компоненты тензора магнитоимпеданса порядка 1 – 2 %, что находится в пределах погрешности измеряемого прибора.

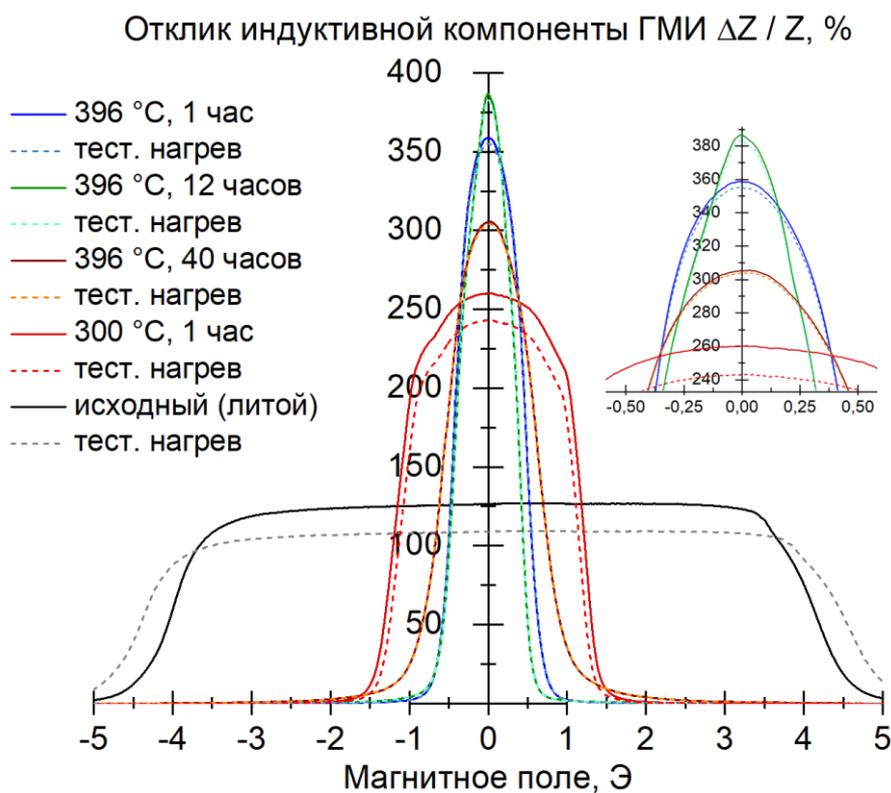


Рисунок 4.5 – Зависимости отклика индуктивной компоненты тензора магнитоимпеданса образцов от внешнего магнитного поля. Термообработка микропроводов проводилась по различным режимам, дополнительно после термообработки был проведен тестовый нагрев до температуры 100 °С со временем выдержки 40 часов, данные также приведены.

Важно, что по представленным на рисунке 4.5 зависимостям возможно косвенно судить о магнитной анизотропии. Известно, что магнитная анизотропия формирует магнитную структуру микропровода. Величина поля анизотропии коррелирует с данными, представленными на рисунке 4.3. В тоже время наибольшее влияние на магнитную анизотропию оказывает магнитоупругая энергия [1]. Магнитоупругая энергия связана с магнитоупругой деформацией и механическими напряжениями в сплаве. Эти

параметры в случае стабильного состояния сплава не меняются, а значит не меняется и магнитная структура микропровода. Таким образом, происходит нивелирование температурной нестабильности, повышается воспроизводимость изготавливаемых микропроводов и, снимаются существующие ограничения на практическое применение. В результате были изготовлены перспективные опытные образцы ГМИ-сенсоров на базе аморфных микропроводов из сплавов Co-Fe-Cr-Si-B, что подтверждается актом внедрения ГМИ-сенсоров на базе микропроводов (приложение А).

4.2 Влияние структурно-фазового состояния на электрическое сопротивление сплавов системы Co-Cr-Fe-Si-B

При термообработке с помощью резистивного нагрева в аморфных сплавах системы Co-Fe-Cr-Si-B наблюдаются изменения на зависимости электросопротивления от времени, а также экстремумы. По изменению электрического сопротивления становится возможным косвенно судить о структуре аморфного сплава на основании проведенного структурно-фазового анализа, который был представлен в главе 3.

4.2.1 Вклад хрома в процессы структурной релаксации и кластеризации аморфной фазы

Для изучения процесса структурной релаксации микропроводов из аморфных сплавов с различным содержанием хрома анализировалось изменение относительного электросопротивления в процессе термоциклирования (см. рисунок 4.6). Длительности нагрева, выдержки и охлаждения образцов составляли по 20 мин. Нагрев осуществлялся прямым пропусканием электрического тока через микропровод с помощью автоматизированной системы отжига и контроля сопротивления «АКС-2» [82]. При термоциклировании амплитуда температуры постепенно увеличивалась от комнатной до температуры начала кристаллизации $T_{кр.}$. Температура кристаллизации для сплавов содержащих 0 – 6 ат.% хрома составляет $T_{кр.} = 475 – 520$ °С и увеличиваются с повышением содержания хрома.

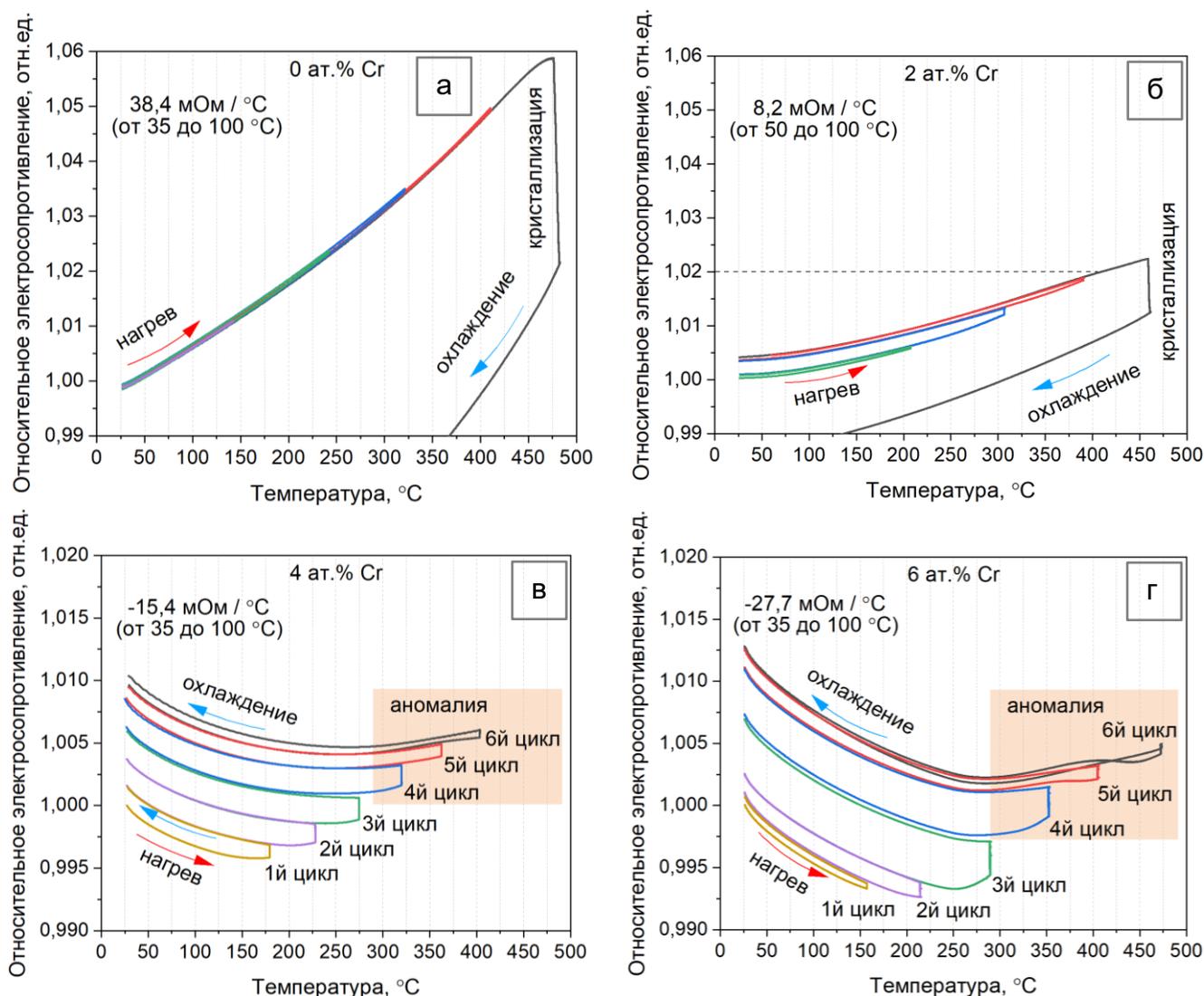


Рисунок 4.6 – Изменение относительного электросопротивления $r = R_T / R_{300}$ микропроводов с различным содержанием хрома в процессе термоциклирования с увеличивающимся диапазоном изменения температуры: $\text{Co}_{73}\text{Fe}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ (а); $\text{Co}_{71}\text{Fe}_4\text{Cr}_2\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ (б); $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ (в); $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Cr}_6\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ (г). Стрелками отмечены направления изменения температуры, а прямоугольными областями оранжевого цвета показаны аномальные изменения электросопротивления вследствие описанного ниже кроссовер-эффекта [82].

Измерение электросопротивления проводилось одновременно с резистивным нагревом микропровода. В процессе выдержки подводимая к образцу микропровода мощность, а значит, и температура поддерживалась постоянной. Оказалось, что в аморфном сплаве без хрома (образец Cr0) заметного изменения r после отжига до 410 °С практически не происходит (сначала незначительно понижается, затем повышается в пределах 0,1 %). В аморфных сплавах содержащих 2 ат.% хрома и более электросопротивление заметно увеличивается

после нагрева свыше 160 °С. В условиях эксперимента это увеличение носит необратимый характер. Появляется гистерезис кривой зависимости $r(T)$ из-за протекания релаксационных процессов, которые приводят к увеличению остаточного электросопротивления r_{300} при 300 К по сравнению с исходным состоянием литого микропровода максимально на 1,25 % ($\Delta r_{300} = 0,0032, 0,0105, 0,0125$ соответственно для 2, 4, 6 ат.% хрома) (таблица 4.2) [82]. Увеличение содержания хрома в сплавах $\text{Co}_{73-x}\text{Fe}_4\text{Cr}_x\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$, когда часть атомов основного металла кобальта замещается атомами хрома, сопровождается увеличением и остаточного удельного сопротивления ρ_{300} , объяснение будет дано ниже.

Таблица 4.2 – Удельное электросопротивление ρ_{300} при 300 К и его увеличение после полной релаксации

Исследуемые сплавы (Образцы)	$\rho_{300}, \times 10^{-6},$ Ом·м	Увеличение r_{300} при релаксации, %
$\text{Co}_{73}\text{Fe}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ (Cr0)	1,14	< 0,15
$\text{Co}_{71}\text{Fe}_4\text{Cr}_2\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ (Cr2)	1,26	0,36
$\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ (Cr4)	1,38	1,05
$\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Cr}_6\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ (Cr6)	1,39	1,25

При термоциклировании микропроводов кривые $r(T)$ при охлаждении и последующем нагреве практически совпадали. Только повышение температуры выше максимальной температуры предыдущего цикла приводило к продолжению процесса релаксации, сопровождавшемуся ускоренным ростом сопротивления. Это приводило к увеличению минимальной температуры $T_{\text{мин}}$ в каждом последующем цикле нагрева.

Может показаться, что величина повышения сопротивления вследствие релаксации имеет определенный предел и останавливается в определенный момент времени. Этот предел зависит от температуры и состава сплава. Аналогичное явление наблюдалось при прецизионном ДСК-анализе сплавов $(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$: выход избыточной энтальпии. При повторном нагреве тепловыделения не происходило. Был сделан вывод о том, что теплоемкость при $T > T_{\text{отж}}$ зависит от

предыдущего отжига, определяющей структурный и конфигурационный порядок [90].

Однако изотермические отжиги показывают, что происходит не остановка, а сильное уменьшение скорости релаксации (см. рисунок 4.7). На этом рисунке изменение r в течение первых 8 минут происходит за счет подъема температуры и начала структурной релаксации, а после – только структурной релаксации. Уменьшение скорости процесса по мере его развития можно связать с увеличением энергии активации при увеличении температуры в результате смены стадий структурной релаксации. Значительное увеличение энергии активации процесса структурной релаксации с повышением температуры наблюдалось в аморфных сплавах различного состава [89–91].

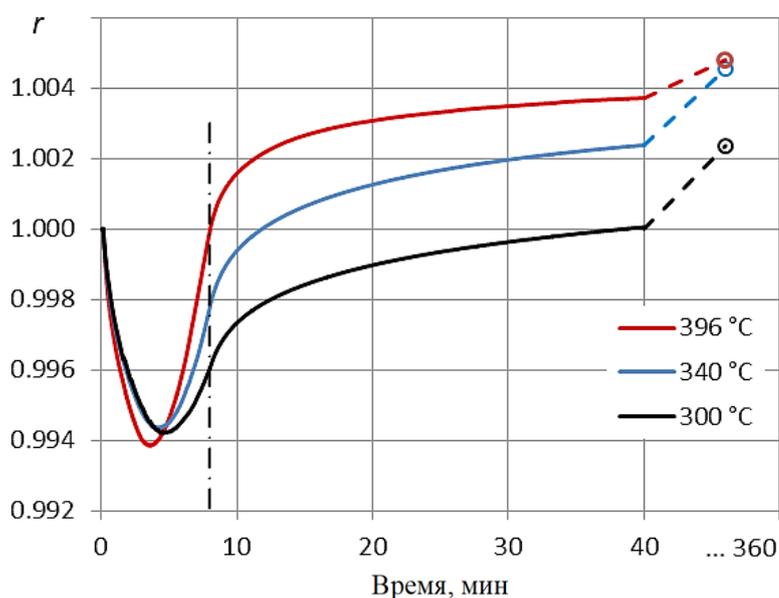


Рисунок 4.7 – Изменение со временем относительного электросопротивления r исходного (литого) микропровода Cr4 при постепенном увеличении температуры в течение 8 минут и последующей изотермической выдержке продолжительностью до 360 мин при различных температурах выдержки (\odot – r при 360 минутах).

Известно, что структурная релаксация осуществляется двумя путями: за счет необратимого топологического (геометрического) ближнего упорядочения, или TSRO, сопровождающегося выходом свободного объема в результате аннигиляции различных типов «замороженных» дефектов, а также за счет химического

(композиционного) ближнего упорядочения, или CSRO, которое происходит при большей температуре и может носить как необратимый, так и обратимый характер [1]. При TSRO атомные конфигурации в пределах ближайшей координационной сферы существенно не изменяются. Этот процесс характеризуется одной энергией активации. В отличие от него процесс CSRO имеет широкий спектр энергий активации и может происходить одновременно обратимым и необратимым образом с различными энергиями активации [90, 91]. В нашем случае частичная параллельность кривых $r(T)$ на рисунке 4.6 в процессе нагрева и последующего охлаждения свидетельствует о преобладании необратимости процесса CSRO в условиях эксперимента. Однако в определенных условиях наблюдаются проявления обратимости этого процесса, о чем речь пойдет ниже.

При непрерывном нагреве литых микропроводов в исходном аморфном состоянии с одновременной регистрацией изменения электросопротивления характер изменения кривой $r(T)$ зависит от скорости нагрева: увеличение скорости нагрева приводит к сдвигу кривой $r(T)$ в сторону больших температур из-за ограниченной скорости протекания структурных превращений. Соответственно увеличиваются температуры минимума сопротивления $T_{\text{мин.}}$ и начала кристаллизации $T_{\text{кр.}}$ (см. рисунок 4.8). Величины сдвига этих температур определяются энергиями активации соответствующих процессов.

Изучение влияния скорости нагрева на электросопротивление исходных литых микропроводов Cr4 показало, что релаксационные процессы, сопровождающиеся ростом сопротивления, начинаются при достаточно медленном нагреве уже при 160 °C (см. рисунок 4.8), что соответствует данным на рисунке 4.6. Аналогичные значения температуры начала структурной релаксации $T_{\text{рел.}}$ наблюдались и в других исследованных нами сплавах. Близкое значение $T_{\text{рел.}} \approx 170$ °C наблюдалось калориметрическими измерениями у аморфных сплавов $(\text{Fe, Co, Ni})_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ [90]. Считается, что при такой температуре уже может происходить релаксация за счет TSRO, которая сопровождается уменьшением избыточного свободного объема на $\Delta V / V = - (1,5 - 4,5) \times 10^{-3}$ [81].

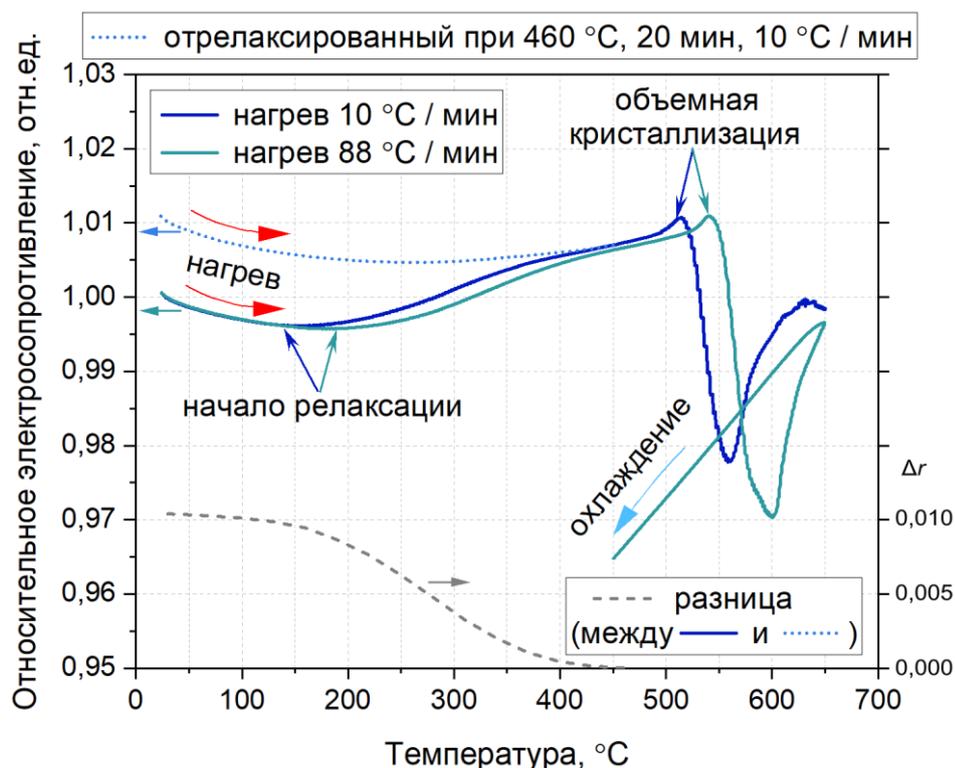


Рисунок 4.8 – Температурная зависимость изменения относительного электросопротивления r микропровода Cr4 в процессе нагрева со скоростями 10 °C / мин (синяя кривая) и 88 °C / мин (зеленая кривая) в сравнении с изменением r в полностью релаксированном состоянии после отжига при 460 °C в течение 20 мин (голубая пунктирная кривая). Серой пунктирной кривой показано различие между электросопротивлениями предварительно необработанного и обработанного (отрелаксированного) образцов.

Если объемным изменениям не препятствует стеклянная оболочка, то относительное изменение электросопротивления микропровода длиной l при малом изменении объема приводит к изменению сопротивления:

$$\Delta R / R = \Delta \rho / \rho - \Delta d / d + \Delta l / l \approx \Delta \rho / \rho - \Delta l / l = \Delta \rho / \rho - \Delta V / 3V. \quad (4.1)$$

В результате только из-за изменения геометрических размеров образца измеряемое электросопротивление образца R при неизменном удельном сопротивлении ρ может увеличиваться не более чем на 0,15 %. Именно такое значение увеличения электросопротивления даже при полной структурной релаксации наблюдалось в образце Cr0, не содержащем хрома. Во всех других образцах увеличение электросопротивления при релаксации было значительно больше. Это что связано с протеканием других механизмов структурной релаксации при добавлении хрома, приводящих к увеличению удельного

сопротивления, а не только изменения геометрических размеров вследствие топологического упорядочения.

Следует отметить, что резистивный метод регистрирует низкотемпературную структурную релаксацию в сплавах на основе кобальта при температурах, существенно ниже наблюдавшихся ранее при использовании других косвенных методов. Так изменение магнитных, упругих и механических свойств, связанных с выходом свободного объема, в сплаве с составом близким к $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ проявлялось в заметной степени только при температурах (200 – 250) °С [1, 89].

Известно, что TSRO и выход свободного объема вносят основной вклад в необратимое изменение различных свойств при $T < 250 - 300$ °С [90]. Учитывая сильное влияние хрома на величину повышения сопротивления при релаксации можно предполагать, что увеличение электросопротивления не может быть связано только с этими процессами. А нарушение характера локального окружения атомов хрома при высокой температуре обусловлено релаксацией за счет CSRO [82]. В аморфных сплавах переходных металлов с металлоидами конфигурационная релаксация происходит при $T > 300$ °С [91]. Именно поэтому повышение электросопротивления после отжига выше этой температуры усиливается с увеличением содержания хрома (см. рисунок 4.6). Наличие хрома в сплаве Co-Fe-M-B-Si, (где M – переходные металлы) не является необходимым условием сильного возрастания сопротивления при высокотемпературном отжиге [82]. Действительно, в сплавах (с Ni и Mo вместо Cr) термообработка также приводит к повышению электросопротивления при комнатной температуре примерно на 1 % [92]. Однако характер изменения $r(T)$ при добавлении этих металлов совсем другой: при $T > 0$ °С ТКС положителен и после термообработки его абсолютная величина не увеличивается, а снижается.

Определяющее влияние легирования хромом сплавов $\text{Co}_{73-x}\text{Fe}_4\text{Cr}_x\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ ($x = 0, 2, 4, 6$ ат.%) на характер температурных зависимостей электросопротивления хорошо прослеживается на рисунке 4.9. Видно, что положительное изменение относительного сопротивления с температурой образцов присуще сплавам $\text{Co}_{73}\text{Fe}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ (Cr0) и $\text{Co}_{71}\text{Fe}_4\text{Cr}_2\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ (Cr2), а отрицательное изменение сплавам

$\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ (Cr4) и $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Cr}_6\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ (Cr6). На рисунке прослеживается, что наименьшее изменение относительного сопротивления образцов микропроводов в релаксированном состоянии с температурой имеют сплавы $\text{Co}_{71}\text{Fe}_4\text{Cr}_2\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ и $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$. Образцы после термообработки, при которой еще не происходит кристаллизация, и дополнительная термообработка которых не приводит к увеличению электросопротивления называются в работе «релаксированными», такие образцы (дополнительно к из названию) обозначены в конце буквой «R».

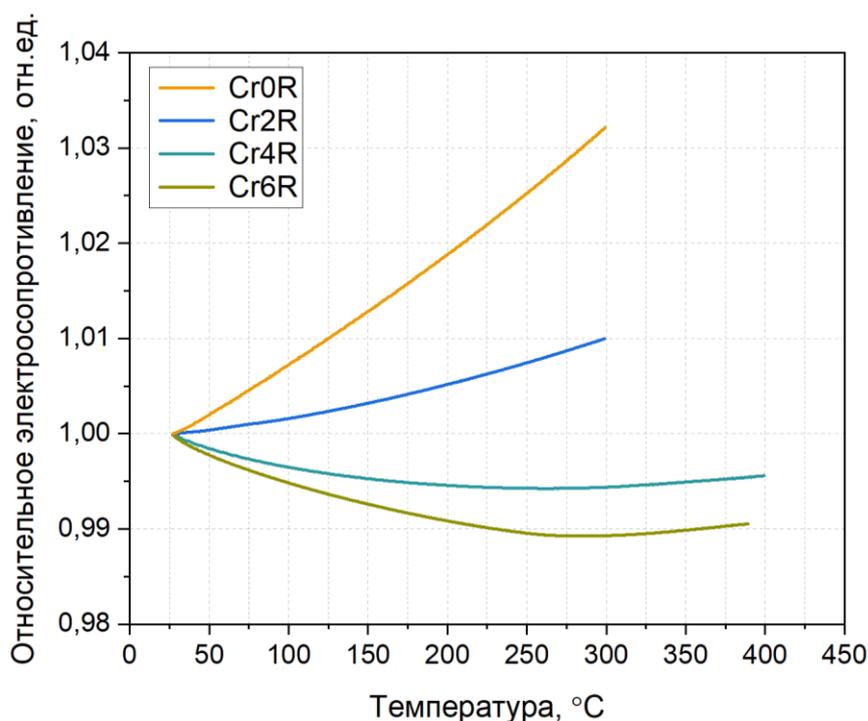


Рисунок 4.9 – Изменение относительного сопротивления с температурой образцов микропроводов разного состава в релаксированном состоянии.

В работах [1, 89] показано, что в аморфных сплавах $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3,7}\text{Cr}_{3,8}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{11}$ при $T > 300$ °C происходит увеличение энергии активации процесса охрупчивания, что связывается с образованием кластеров. Об образовании кластеров свидетельствуют результаты малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, или SAXS: их образование начинается при $T > 300$ °C и достигает максимальной концентрации при $T \approx 380$ °C. Этот процесс сопровождается соответствующим изменением магнитных, упругих и механических характеристик сплава. Однако в упомянутых исследованиях не рассматривалась роль атомов хрома в формировании кластерной структуры. Учитывая наблюдаемое нами определяющее значение наличия хрома

на величину изменения электросопротивления при отжигах можно предположить, что именно атомы этого металла ответственны за образование кластеров. Поскольку SAXS регистрирует неоднородности распределения сильно различающихся элементов, то можно заключить, что кластеры состоят в основном из атомов хрома и металлоидов. Это логично, так как энергия парного взаимодействия атомов металлоидов с атомами хрома максимальная среди пар всех других атомов.

Описанные две стадии процесс процесса структурной релаксации хорошо соответствуют наблюдаемым изменениям $r(T)$ аморфных сплавов, легированных хромом, как при циклических отжигах, так и при непрерывных нагревах с различными скоростями. Максимальные скорости изменения r , а значит и скорости релаксационного процесса достигаются при 250 – 300 °С (см. рисунки 4.6 и 4.8). При таких температурах начинается процесс CSRO, а, следовательно, и кластеризация. При непрерывном нагреве исходных (литых) микропроводов при $T > 425$ °С релаксационные процессы во всех исследованных сплавах завершаются (см. рисунки 4.6 и 4.8). Эта температура соответствует температуре стеклования, которая для сплавов близких к составу $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ известна и составляет порядка 415 – 435 °С.

Детальное изучение кинетики протекания процессов структурной релаксации литых аморфных сплавов $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})_{87}\text{M}_{13}$ с использованием ДСК-анализа выполнено в работе [91]. Был сделан вывод о существовании двух стадий необратимой и обратимой структурной релаксации. При нагреве сначала происходит локальная релаксация за счет перемещения металлических атомов, затем – корпоративная релаксация атомов металлов и металлоидов, когда перегруппировки атомов совершаются на большие расстояния. Энергия активации первого процесса ниже, чем второго. Смена механизмов релаксации происходила при 300 °С. Таким образом структурные состояния аморфной фазы ниже и выше этой температуры различается: при температурах ниже 250 – 300 °С атомные конфигурации в пределах ближайшей координационной сферы существенно не

изменяются, а при $T > 300$ °С в аморфной фазе существует пониженная концентрация свободного объёма и сильно выражена кластеризация.

4.2.2 Влияние хрома на температурный коэффициент сопротивления микропроводов в различных структурно-фазовых состояниях

Известно, что изменения в композиционном ближнем порядке, в котором важное участия принимают атомы металлоидов, часто являются обратимыми в отличие от локальной и среднедействующей атомов металла [91]. Обратимый характер таких изменений проявлялся при отжиге 300 °С в течение 1 часа релаксированного образца Cr4R, полученного закалкой от 396 °С после выдержки в течение 5 минут. Такая обработка приводила к уменьшению ТКС при комнатной температуре примерно на 15 % с одновременным уменьшением остаточного электросопротивления почти до уровня характерного для образца Cr4 после отжига при $T \approx 300$ °С в процессе термоциклирования. Обратимая релаксация в подобном сплаве проявлялась и в деградации гистерезисных магнитных свойств при повторном отжиге предварительно закаленного образца [1]. Оба этих эффекта могут вызываться растворением кластеров вследствие потери термодинамической устойчивости высокотемпературных кластеров при уменьшении температуры [82]. На кривых зависимости $r(T)$ при термоциклировании (см. рисунок 4.6) обратимость процесса высокотемпературной структурной релаксации практически не отражается из-за ограниченной скорости этого процесса.

С динамически протекающими процессами образования и растворения хромовых кластеров связывается аномальный характер изменения $r(T)$ наблюдаемый в образцах Cr4 и Cr6 при нагреве до 400 – 460 °С: начиная с температуры 300 °С сначала происходит ускоренный рост r (по сравнению с предыдущим циклом), а затем после 400 °С – небольшой спад. На рисунке 4.6а–г области аномального изменения $r(T)$ обведены прямоугольниками. Выдержка после достижения максимальной температуры близкой к температуре стеклования $T_{ст.}$, сопровождается увеличением r по сравнению с исходным образцом в литом состоянии примерно на 1 %. Такое изменение примерно в 2 раза превышает максимально возможное увеличение r только за счет уменьшения объема при $T_{ст.}$

Значит, его можно связать и с образованием и / или ростом хромовых кластеров. При последующем после выдержки охлаждении немонотонный характер кривой $r(T)$ исчезает, и ее ход практически повторяет кривую охлаждения предыдущего цикла. Такой характер изменения сопротивления наблюдался ранее в сплаве Cr4 и без предварительного термоциклирования [92]. Это явление представляется проявлением эффектом кроссовера, или Crossover Effect, суть которого состоит в том, что если свойство, например, возрастало в процессе выдержки при температуре T_0 , то нагрев до температуры $T_{отж.} > T_0$ приводит сначала к быстрому уменьшению данного свойства, а только затем к увеличению [93]. Это явление вызывается одновременным протеканием нескольких процессов с сильно различающимися скоростями, то есть существованием широкого спектра энергии активации релаксационных процессов. Эффект кроссовера наблюдали и при измерениях модуля Юнга, теплоемкости, теплового расширения [94]. В данном исследовании этот эффект наблюдался только в легированных хромах сплавах. Можно заметить, что кривые $r(T)$ при нагреве и охлаждении таких сплавов начинают расходиться при $T > 300$ °С, то есть при температуре начала процесса кластеризации, установленной для них в работе [1]. Таким образом, можно заключить, что причиной кроссовер-эффекта температурной зависимости сопротивления является конкуренция двух процессов с сильно различающимися энергиями активации – обратимого образования и растворения хромовых кластеров [82].

Наблюдавшееся значительное увеличение электросопротивления при комнатной температуре r_{300} (до 1,25 %) вследствие структурной релаксации может происходить по двум причинам: повышения остаточного удельного сопротивления ρ_0 при 0 К и/или уменьшения абсолютного значения ТКС при низких температурах. Но согласно низкотемпературным измерениям $r(T)$ сплавов Cr4 и Cr6 изменение ТКС при релаксации может только уменьшить r_{300} , причем не более чем на 0,2 % (см. рисунок 4.10). Поэтому основная часть увеличения r_{300} вследствие структурной релаксации обусловлена ростом ρ_0 .

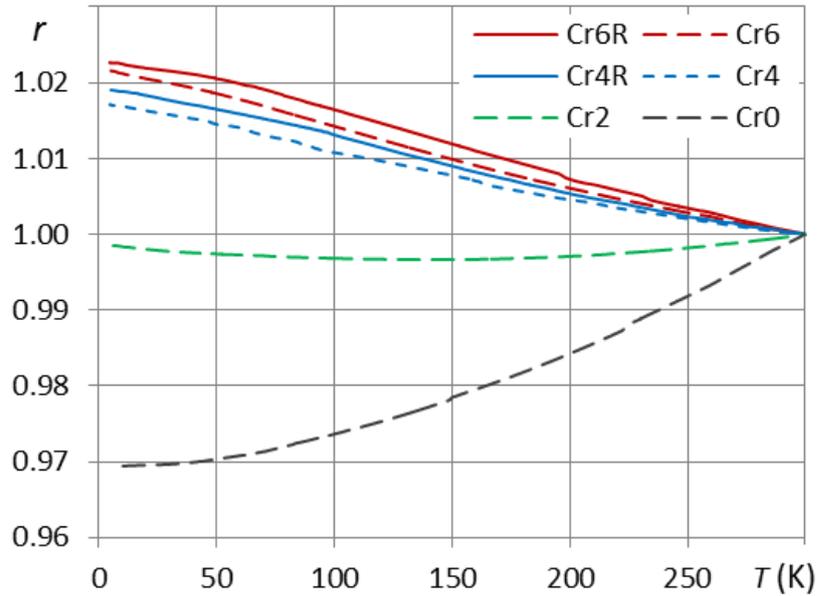


Рисунок 4.10 – Низкотемпературная зависимость относительного электросопротивления r микропроводов различного состава в исходном литом и термообработанном релаксированном состояниях (сплошные и штриховые линии соответственно).

Полученные нами данные по влиянию структурной релаксации на характер температурной зависимости $r(T)$ для хромсодержащих сплавов на основе кобальта существенно отличаются от характера зависимости $r(T)$ сплавов на основе железа, для которого структурная релаксация практически не влияет на температурную зависимость удельного сопротивления [95].

Низкотемпературные измерения электросопротивления, показывают, что на знак и абсолютную величину ТКС при низких температурах определяющее влияние оказывает содержание в сплаве хрома (см. рисунок 4.10).

Считается [95–98], что в аморфных сплавах, подобным исследуемым, при $T < \theta_D$ и θ_C (температуры Дебая и Кюри соответственно):

$$\frac{\rho(T)}{\rho_0} = 1 - C_3 \rho_0 T^{\frac{1}{2}} + (C_\phi + C_M) T^2, \quad (4.2)$$

где коэффициенты C_3 , C_ϕ и C_M – коэффициенты, учитывающие электронный, фононный и магнитный вклады в электросопротивление, ρ_0 – остаточное удельное электосопротивление при 0 К. При низких температурах ($T \ll T_{\text{мин.}}$) превалирует электронный вклад и электропроводность аморфных сплавов, подобных

исследуемым, увеличивается ростом с температурой по параболическому закону с показателем степени $1/2$. Очевидно, что усиление электронного вклада должно способствовать увеличению температуры минимума температурной зависимости электросопротивления $T_{\text{мин.}}$.

Таким образом, электронный вклад в изменение относительного электросопротивления с температурой можно описать уравнением:

$$\Delta r_3 = -C_3 \rho_0 T^{1/2} = -\alpha T^{1/2}. \quad (4.3)$$

Электронный вклад связывают с квантовыми механизмами слабой локализацией электронов, или WL и усилением электрон-электронного взаимодействия, или EEI [95, 97, 99, 100]. Оба эти эффекта связаны со случайно распределенными примесями, имеют одинаковый характер температурной зависимости и происходят по диффузионному механизму [82]. Из-за большой эффективной массы $3d$ -электронов, характеризующихся более низкой подвижностью, именно они вносят основной вклад в температурную зависимость электропроводности и определяют изменение электросопротивления при низких температурах [97, 99–101].

Учитывая то, что в большинстве исследуемых сплавах $T_{\text{мин.}}$ заметно превышает комнатную температуру, следует ожидать, что и в нашем случае температурную зависимость электросопротивления в области низких температур можно описывать параболической зависимостью.

Действительно, при $T < 300$ К электросопротивление содержащих хром сплавов изменяется как $\Delta r \sim -T^{1/2}$ в различных интервалах температур в зависимости от состава: для Cr2 в диапазоне $T = 4,2 - 85$ К, а для Cr4 и Cr6 $T = (83 - 115$ К) (см. рисунок 4.11). Это свидетельствует о том, что при низких температурах характер изменения $r(T)$ действительно определяется механизмами слабой локализации электронов WL и / или усилением электрон-электронного взаимодействия EEI, а не магнитным Кондо-подобным эффектом, для которого $\Delta r \sim \ln T$ [92, 102]. Если при самых низких температурах характер изменения $r(T)$ в образце Cr2 является типичным для сплавов с минимумом, то есть $\Delta r \sim -T^{1/2}$, то в других образцах он аномальный. Наблюдаемая в них зависимость $\Delta r \sim -T^p$ ($p \approx 1 - 1,5$) при $T < 83 -$

115 К сменяется при повышении температуры на типичную электронную с $p = 1 / 2$. Подобный характер зависимости наблюдался крайне редко [97, 99, 103]. Температура смены характера такой зависимости (на рисунке 4.11 отмечена стрелками) смещается в сторону большей температуры при увеличении концентрации хрома. Предполагается, что зависимость $\Delta r \sim -T$ может проявляться из-за слабой локализации электронов [99]. В сплавах Cr4 и Cr6, в которых замечена эта аномалия, наблюдаются максимальные из известных значений параметра S_3 . Значения α и ρ_0 , а также рассчитанные величины S_3 по данным из рисунка 4.11 приведены в Таблице 4.3. Для сравнения величины S_3 для некоторых аморфных сплавов с составами близкими к рассматриваемым нами сплавам приводятся в таблице 4.4. Характерно, что величины S_3 в Таблице 4.4 близки к квазиуниверсальной величине $0,6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}\text{К}^{-1/2}$ оцененной для широкого класса аморфных сплавов [104].

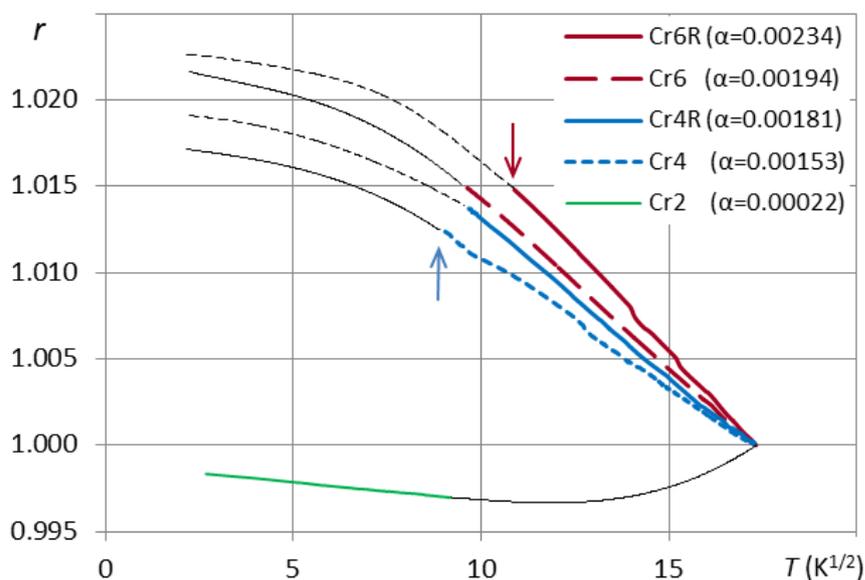


Рисунок 4.11 – Зависимости относительного электросопротивления r от $T^{1/2}$ микропроводов различного состава в области низких температур в исходном литом и термообработанном релаксированном состояниях (сплошные и штриховые линии соответственно). Стрелками отмечены температуры смены характера зависимости $r(T^{1/2})$. Толстыми линиями выделены области линейного характера этой зависимости.

Таблица 4.3 – Остаточное сопротивление ρ_0 микропроводов различного состава в исходном литом и термообработанном релаксированном состояниях, параметры α и C_3 и температурные области аппроксимации функцией $T^{1/2}$

Образец	$\rho_0, \times 10^{-6},$ Ом·м	$\alpha, \times 10^{-3},$ К ^{-1/2}	$C_3, \times 10^3,$ Ом ⁻¹ м ⁻¹ К ^{-1/2}	Область аппроксимации, К
Cr6R	1,42	2,34	1,65	115 – 300
Cr6	1,42	1,94	1,37	94 – 300
Cr4R	1,40	1,81	1,29	98 – 300
Cr4	1,40	1,53	1,09	83 – 300
Cr2	1,26	0,22	0,17	4 – 85

Таблица 4.4 – Параметр C_3 в зависимости $\Delta r = -C_3\rho_0T^{1/2}$ для некоторых аморфных сплавов на основе кобальта

Составы сплава	$C_3, \times 10^3,$ Ом ⁻¹ м ⁻¹ К ^{-1/2}	Ссылки
$\text{Co}_{72-x}(\text{Fe}, \text{Cr})_x\text{Si}_{18}\text{B}_{10}$ ($x = 0 - 6,5$)	0,43 – 0,88	[97]
$\text{Co}_{31,2}\text{Fe}_{7,8}\text{Ni}_{39-x}\text{Cr}_x\text{Si}_8\text{B}_{14}$ ($x = 5 - 15$)	0,59 – 1,08	[96]
$\text{Co}_{50}\text{Fe}_5\text{Ni}_{17-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$ ($x = 5 - 15$)	0,65 – 0,99	[103]
$\text{Co}_{73,3}\text{Fe}_{4,7}\text{Si}_9\text{B}_{13}$	0,74 – 0,78	[95]

Следует иметь в виду, что приведенные литературные данные из таблицы 4.4 относятся к литым образцам в виде лент или толстых проводов в нерелаксированном состоянии. А релаксация, как следует из таблицы, увеличивает величины α и C_3 . Однако их увеличение не компенсирует превышение наблюдавшихся нами значений этих параметров над известными.

Сопоставляя наши данные с ранее известными [96, 97] можно заключить, что присутствие хрома в сплаве Co-M-B-Si, особенно при наличии в нем сравнимого количества железа, приводит сначала к появлению, а затем и сильному усилению квантовых интерференционных эффектов при рассеянии электронов потенциалом, создаваемым случайно распределенными примесями [82]. Такими примесями следует считать атомы хрома, сосредоточенные в кластерах. Интерференционные эффекты проявляются в виде EEI- и WL-механизмов. Различить их по характеру зависимости $r(T)$ невозможно, так как оба механизма зависят от температуры

одинаковым образом. В большинстве исследований предполагается, что в аморфных сплавах на основе железа и кобальта доминирует ЕЕI-механизм [97, 100 104]. Такое заключение делается на основании положительного магнитосопротивления характерного для ЕЕI-механизма [100]. Однако возникает вопрос: может ли только ЕЕI дать достаточное значение поправки $\text{for } r(T)$, которая должна определять аномально большой электронный вклад в изменение сопротивления с температурой, приводящий к аномально большим значениям $T_{\text{мин}}$ в изучаемых сплавах на основе кобальта, легированных хромом. Так как удельное электрическое сопротивление изучаемых сплавов достаточно высоко, то появление в них WL-эффекта в принципе не исключается. Это тем более возможно, так как по нашим предварительным данным они обладают слабым отрицательным магнитосопротивлением характерным для WL. Можно предположить, что WL связано с процессом кластеризации, так как локализация возникает только в определенной области, относящейся к определенному типу атомов [98].

Величина C_3 , очень маленькая в образце Cr2, резко увеличивается в Cr4 и затем слабо возрастает с дальнейшим увеличением количества хрома. Можно предположить, что локализация возникает, только когда содержание Cr в сплаве превышает некоторое критическое значение, величина которого несколько менее 2 ат.% хрома. Возможно, что при такой концентрации хрома длина свободного пробега электронов l_3 при упругом рассеянии на хромовых кластерах создает возможность проявления квантовых интерференционных эффектов, приводящих к локализации электронов [82]. Действительно, слабое взаимодействие (по механизму WL) возникает, если $l_3 < l_{\text{пр.н.р.}}$, где $l_{\text{пр.н.р.}}$ – длина пробега неупругого рассеяния электронов (на фононах и магнонах) [98]. Заметим, что при содержании хрома в сплаве на уровне 2 ат.% расстояние между атомами хрома примерно 1,1 нм, а между соседними атомами хрома расположены в среднем порядка 3,3 атомов кобальта, железа и кремния. Известен и другой подход к объяснению существования WL-механизма, но в сплавах на основе железа [98]. Согласно ему при легировании их переходными металлами с меньшим числом d -электронов (Cr, Mn, Mo) происходит уменьшение плотности состояний на уровне Ферми $N(E_F)$, что

приводит к увеличению $l_{\text{пр.н.р.}} \sim N(E_F)^{-1}$, и когда $l_{\text{пр.н.р.}} > l_0$, начинает реализовываться WL-механизм.

Увеличение содержания хрома в сплавах $\text{Co}_{73-x}\text{Fe}_4\text{Cr}_x\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$, когда часть атомов основного металла кобальта замещается атомами хрома, сопровождается увеличением остаточного удельного сопротивления ρ_0 (таблицы 4.2 и 4.4) и увеличением абсолютного значения отрицательного ТКС в области низких температур (см. рисунок 4.9). Первый эффект с незаполненными $3d$ -оболочками атомов хрома из-за перераспределения части электронов [82]. Это приводит к уменьшению концентрации свободных электронов n , их волнового вектора k_F и подвижности μ . Действительно ранее экспериментально было установлено, что с увеличением содержания хрома в аморфных сплавах системы Co-Fe-Cr-Si-B μ уменьшается, а с увеличением содержания железа – увеличивается [97, 101]. В результате остаточное сопротивление при увеличении концентрации хрома также увеличивается согласно дифракционной модели Фабера – Займана [81, 99].

Второй эффект от увеличения количества хрома связан с усилением электронного вклада в электропроводность, который снижает ρ при повышении температуры. Оба эффекта влияния хрома на сопротивление взаимосвязаны и коррелируют согласно работе [105]. Она устанавливает взаимосвязь остаточного сопротивления ρ_0 и ТКС при 0 К для многих аморфных сплавов: ТКС при 0 К уменьшается с увеличением остаточного сопротивления ρ_0 и при $\rho_0 > 140 - 200$ мкОм·см (различается для различных классов сплавов) изменяет знак с положительного на отрицательный.

4.3 Микропровод состава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ как чувствительный элемент ГМИ-сенсора магнитного поля

После проведения оптимизации микропровод разделялся на отрезки равной длины по 10 мм. Отрезки формировались из центральной части образца, а участки рядом с контактными площадками удалялись, из-за возможного на градиент температур на них. Для формирования чувствительного элемента магнитного поля, полученный высококачественный отрезок микропровода в дальнейшем устанавливался в многовитковую приемную катушку диаметром 0,5 мм

размещенную на стеклотекстолитовой плате. Трехмерные модели сенсора без микроэлектронной базы и в составе измерительного блока (с микроэлектроникой в корпусе) представлены на рисунке 4.12а, б.

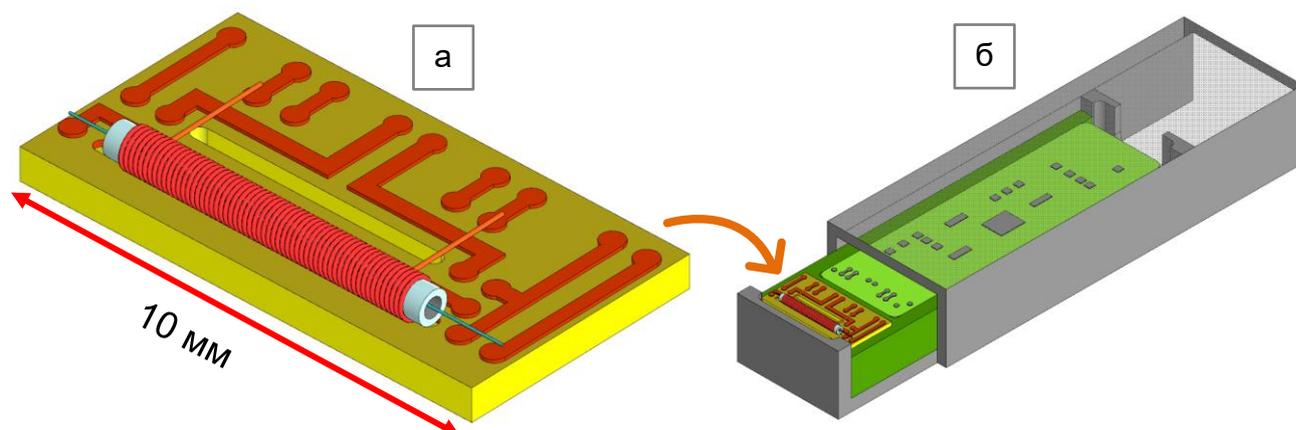


Рисунок 4.12 – 3D-модели рабочего прототипа ГМИ-сенсора магнитного поля: без микроэлектронной базы (а) и в составе измерительного блока, с микроэлектроникой в корпусе (б).

Для формирования качественной токовой линии микропровод после установки паялся к контактным площадкам платы безотмывочной Sn-Ag паяльной пастой с диаметром частиц 25 – 45 мкм. В итоге, сформированный высокочувствительный ГМИ-сенсор устанавливался в специальный корпус с гибкой электрической подводкой. Во время работы сенсора через чувствительный элемент (находящийся во внешнем магнитном поле) пропускается переменный ток от генератора возбуждения и постоянный ток от источника постоянного тока смещения, который возбуждает в многовитковой приемной катушке высокочастотный сигнал [106]. В дальнейшем сигнал с помощью усилителя повышается до нужного уровня, преобразуется для получения максимального коэффициента преобразования (передачи) и становится пропорциональным величине компоненты внешнего магнитного поля. Такой подход, связанный с возбуждением сигнала от отдельных источников тока позволяет устранить влияние геликоидальности используемого чувствительного элемента [106].

В конечном итоге были изготовлены миниатюрные ГМИ-сенсоры на базе микропровода $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ с аморфной, оптимизированной (кластерной) и нанокристаллической структурой. Сенсоры с такими структурами описываются

определенными набором параметров и характеристик, в качестве основных для сравнения можно выделить следующие: коэффициент передачи и среднюю плотность шума, диапазон рабочих температур. С увеличением температуры обработки микропровода существенно изменяются: уровень шума сенсора, уменьшается 10 раз по сравнению с сенсором на базе исходного (литого) микропровода; коэффициент передачи усиливается более чем в 13 раз. Причем, существенное улучшение параметров сенсоров определенно связывается с максимальной степенью релаксации и образованием кластеров типа 1 и 2 из аморфной фазы сплава. Оптимизированный микропровод с кластерами типа 2 демонстрирует существенный эффект гигантского магнитоимпеданса, индуктивная компонента которого увеличивается в 3 раза (до 380 %), а такой микропровод имеет низкий уровень шума ($35 \text{ пТл} / \sqrt{\text{Гц}}$) на частоте 1 Гц, квазилинейную петлю магнитного гистерезиса и коэффициент передачи порядка $1,65 \text{ мкВ} / \text{нТл}$. Полученный микропровод был использован ООО «Макриэл системс» в ходе разработки однокомпонентного цифрового ГМИ-магнитометра. Магнитометр был прокалиброван в ФГУП «ВНИИФТРИ», на основании чего выдан сертификат № 1/123-1015-24 от 05.04.2024 г. (приложение Б).

Ухудшение параметров ГМИ-сенсоров происходит при дальнейшей эволюции структурно-фазового состояния, в момент образования зародышей кристаллических фаз в объеме, при этом наблюдается падение коэффициента передачи более чем в 3 раза, с $\sim 1,6$ до $0,5 \text{ мкВ} / \text{нТл}$. А при тестировании такого сенсора в коммерческом диапазоне температур наблюдается изменение в сторону увеличения величины выходного напряжения пропорциональной индукции магнитного поля сенсора, на основании которой могут быть рассчитаны температурные коэффициенты для каждого тестируемого сенсора. Следует отметить, что скорость нагрева при тестировании сенсоров в коммерческом диапазоне температур составляла $12 \text{ }^\circ\text{C} / \text{мин}$, что намного выше скорости изменения температурных колебаний, которые составляют в г. Москва $0,2 \text{ }^\circ\text{C} / \text{мин}$ при самых неблагоприятных сезонных колебаниях. Поэтому рассчитанные

значения температурных коэффициентов сенсоров приведенные ниже могут быть завышены.

Рассчитанные температурные коэффициенты различных сенсоров в диапазоне температур от 35 °С до 70 °С приведены на рисунке 4.13. Коэффициенты представлены в комплексе с кривыми относительного изменения магнитной индукции. Видно, что сенсоры, обработанные по разным температурным режимам, имеют разный характер кривых изменения магнитной индукции с температурой. При этом сенсор с исходным (литым) микропроводом имеет температурный коэффициент 15 нТл / °С. В тоже время сенсор с зародышами кристаллических фаз в объеме имеет температурный коэффициент 106 нТл / °С, то есть происходит его увеличение более чем в 3 раза, что существенно сказывается на его термической устойчивости в коммерческом диапазоне температур.

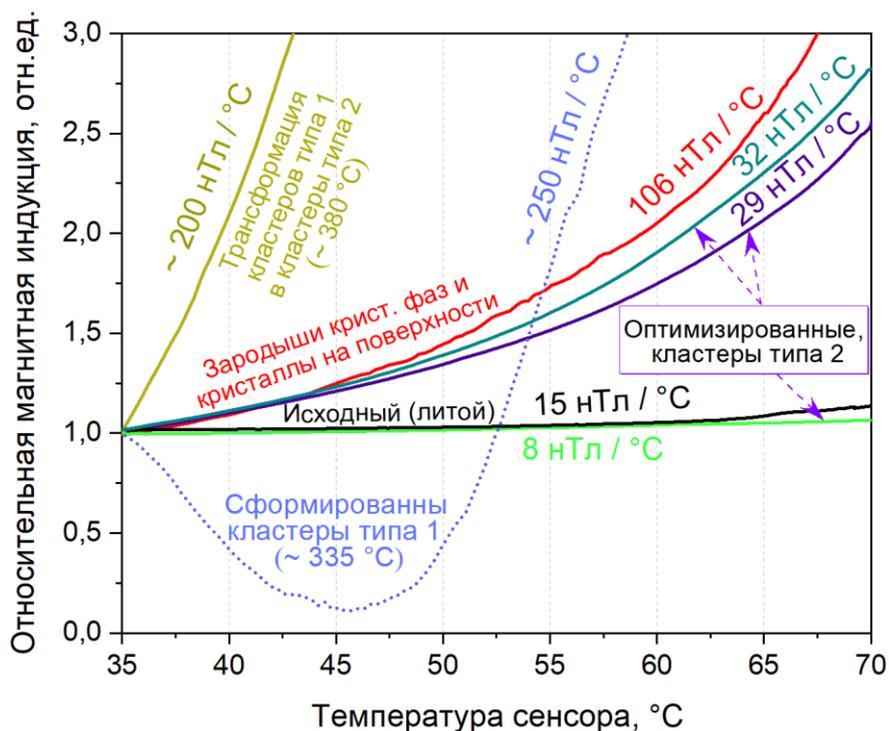


Рисунок 4.13 – Изменение относительной магнитной индукции ГМИ-сенсоров с разными структурно-фазовыми состояниями в зависимости от температуры сенсора в рабочем (коммерческом) диапазоне.

Однако ГМИ-сенсор с кластерной структурой типа 2, то есть с оптимизированным чувствительным элементом имеет температурный коэффициент в диапазоне от 8 до 32 нТл / °С (в зависимости от режимов обработки) и проявляет термическую устойчивость и стабильность при непрерывной работе на протяжении более 500 часов, как будет показано далее. Важно отметить, что

термическая обработка микропровода в диапазоне от 300 до 350 °С приводит к разбалансировке выходного напряжения сенсоров (немонотонный характер кривой), а такие сенсоры становятся существенно восприимчивы к изменению температуры (см. рисунок 4.13, пунктирная кривая).

4.4 Регистрация вариаций геомагнитного поля планеты Земля при работе ГМИ-сенсоров в реальных условиях

Геомагнетизм планеты непрерывно изменяется во времени. В зависимости от периода времени, в течение которого происходит наблюдение за магнитным полем планеты, изменения имеют периодический (среднесуточные значения) или монотонный характер (среднегодовые значения). Периодические изменения получили название – вариаций геомагнитного поля (геомагнетизма) планеты Земля. Однако периоды, амплитуды и фазы их чрезвычайно разнообразны. При исследовании работоспособности (надежности) в течение длительного периода непрерывной работы (на протяжении 500 часов) сенсора проводились измерения вариаций D-компоненты (угловой) между географическим меридианом и магнитным меридианом. Для проведения таких исследований были изготовлены миниатюрные ГМИ-сенсоры на базе микропровода $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ с аморфной (термообработанного при 250 °С) и оптимизированной (термообработанного при ~ 400 °С, с кластерами типа 2) структурой.

Регистрация вариаций геомагнитного поля планеты Земля проводилась в открытом пространстве в течение 21 дня, измерение среднесуточных колебаний происходило кварцевым вариометром в магнитной обсерватории (см. рисунок 4.14, зеленая кривая). Причем, одновременно с непрерывной регистрацией вариометром проводилась и запись данных вариаций магнитных полей двумя ГМИ-сенсорами, полученные данные также представлены на рисунке 4.14, где синяя кривая – сенсор с оптимизированной структурой, а оранжевая кривая – с аморфной. При сопоставлении зеленой и оранжевой кривых можно заметить, что корреляция данных с полученными данными в магнитной обсерватории от кварцевого вариометра не прослеживается, что очевидно связано с недостающей чувствительностью сенсора с микропроводом обработанного при 250 °С. Кроме того,

наблюдается существенная зависимость регистрируемых данных таким сенсором от температуры.

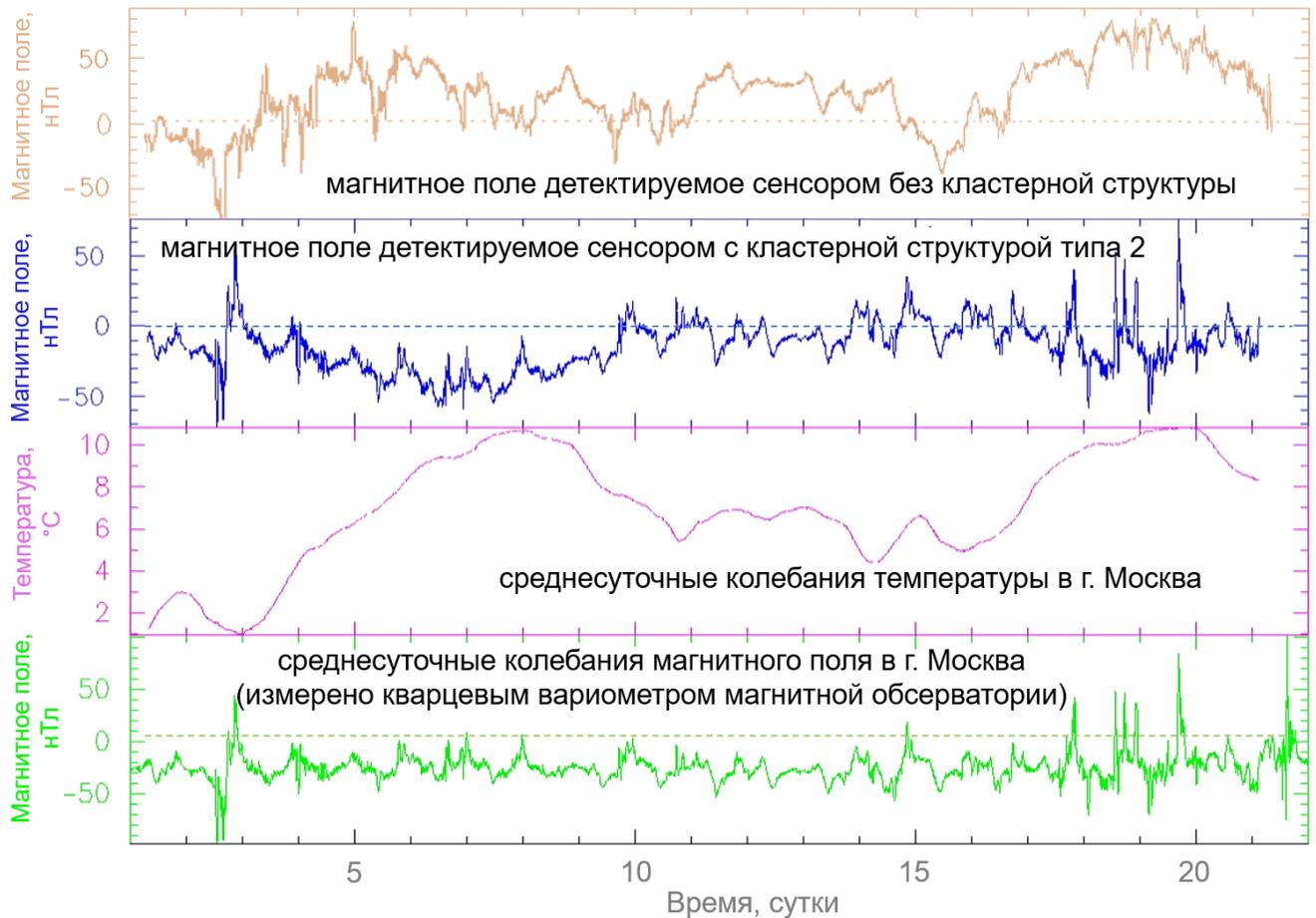


Рисунок 4.14 – Результаты измерений D-компоненты магнитного поля планеты Земля с помощью сенсора без кластерной структуры (оранжевая кривая) и сенсора с кластерной структурой типа 2 (синяя кривая). Также для сравнения приведены опорные данные среднесуточных колебаний магнитного поля в г. Москва, полученные в результате измерений кварцевым вариометром магнитной обсерватории (зеленая кривая) и среднесуточные колебания температуры в г. Москва (розовая кривая).

Предварительные результаты испытаний, в ходе которых с помощью ГМИ-сенсора с кластерной структурой типа 2 проводились измерения вариаций D-компоненты магнитного поля планеты Земля продемонстрировали хорошую корреляцию данных с полученными данными в магнитной обсерватории от кварцевого вариометра. При сопоставлении данных, измеренных сенсором с кластерной структурой типа 2 (синяя кривая) и опорных данных (зеленая кривая) среднесуточных колебаний магнитного поля планеты Земля наблюдаются минимальные отклонения. Такие отклонения связаны в первую очередь с

отсутствием герметизации чувствительного элемента и их в дальнейшем возможно скорректировать с помощью существующих подходов. При этом сенсоры с кластерной структурой типа 2 при работе проявляют надежность во время непрерывной работы в реальных условиях на протяжении более чем 500 часов, видно, что сохраняется корреляция и не происходит отклонение тренда от нуля на протяжении 500 часов. Данное обстоятельство открывает путь к созданию миниатюрных высокочувствительных магнитных ГМИ-сенсоров для измерения слабых магнитных полей на базе высококачественных термически стабильных образцов микропровода $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ с заданными электрическими и магнитными свойствами работающих в коммерческом диапазоне температур.

Способ термической обработки микропроводов, а также используемое для этого устройство охраняются в режиме секрета производства (ноу-хау) и защищены сертификатами № 08-366-2024 ОИС и № 07-366-2024 ОИС соответственно (приложение В).

4.5 Выводы по главе 4

1) Исследованы аморфные микропровода, изготовленные из сплавов $\text{Co}_{73-x}\text{Fe}_4\text{Cr}_x\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ при $x = 0, 2, 4, 6$ ат.%, в которых содержание кобальта и хрома варьировалось с целью изучения влияния добавки хрома на температурную зависимость электросопротивления:

- показано, что сплав с 4 ат.% хрома в максимально релаксированном состоянии имеет незначительное изменение электросопротивления (менее 0,6 %) в диапазоне температур 20 – 400 °С, в результате выбран наиболее перспективный сплав – $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$, для которого проводилось комплексное исследование электромагнитных характеристик и определялось влияние на эти характеристики структурно-фазовых изменений;

- определено, что аномально большой электронный вклад в ТКС релаксированных микропроводов обусловлен легированием хромом (порядка 4 ат.%), что приводит к незначительным изменениям электросопротивления в диапазоне температур 0 – 400 °С;

- определено, что электросопротивление микропроводов системы Co-Fe-Cr-Si-B с температурой изменяется слабо при наличие сильного электрон-электронного взаимодействия в аморфных сплавах;

- показано, что при структурной релаксации сплавов, происходит существенное изменение электросопротивления с температурой из-за заметного увеличения остаточного электросопротивления, которое резко возрастает до ~1,25 %, что является специфическим свойством, которое присуще сплавам с высоким содержанием кобальта легированных хромом.

2) Исследовано влияние структурно-фазовых изменений образцов на электромагнитные характеристики микропроводов из перспективного сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ в виде отклика индуктивной компоненты тензора магнитоимпеданса, петель гистерезиса и константы магнитострикции:

- определено, что в области температур от 380 до 410 °С структура и электромагнитные свойства не изменяются на протяжении длительного времени;

- установлено, что оптимизированный микропровод с кластерными структурами типа 2 демонстрирует существенный эффект гигантского магнитоимпеданса, индуктивная компонента которого увеличивается в 3 раза (с 125 % до 375 %);

- установлено, что при формирование кластерных структур типа 1 (при температуре ~300 °С) происходит смена знака константы магнитострикции на положительную, а при формировании в объеме сплава стабильных кластерных структур типа 2 (при температуре ~400 °С) константа магнитострикции значение порядка -5×10^{-9} ;

- установлено, что H_a микропровода уменьшается с 6,50 Э до 1,40 Э при формировании кластерных структур типа 2, а незначительное изменение H_C с 0,05 Э до 0,10 Э происходит при формировании зародышей кристаллических фаз в объеме и кристаллического слоя толщиной 10 нм на поверхности сердцевины.

3) Исследована работоспособность ГМИ-сенсоров с чувствительным элементом в виде микропровода из сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ с кластерной структурой:

- определено, что сенсоры с кластерной структурой типа 2 имеют низкий уровень шума порядка $35 \text{ пТл} / \sqrt{\text{Гц}}$ (при измерении на частоте 1 Гц) и квазилинейную петлю магнитного гистерезиса с низкой коэрцитивной силой порядка $0,05 \text{ Э}$;
- определено, что в зависимости от структуры микропровода происходит изменение температурного коэффициента ГМИ-сенсора;
- определено, что ГМИ-сенсор с кластерной структурой типа 2 при измерениях вариаций D-компоненты магнитного поля планеты Земля демонстрирует хорошую корреляцию между полученными данными в магнитной обсерватории от сенсора и от кварцевого вариометра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы аморфные микропровода, изготовленные из сплавов на основе кобальта, в которых содержание кобальта и хрома варьировалось с целью изучения влияния добавки хрома на температурную зависимость электросопротивления, связанную с проявлением отрицательного значения ТКС в области низких температур и минимума электросопротивления, в результате выбран наиболее оптимальный сплав состава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ с отрицательным значением ТКС, для которого выполнено следующее.

- продемонстрировано, что высокотемпературные кластеры (типа 2), преобладающие в диапазоне температур от 360 до 410 °С, способствуют термической стабилизации сплава, а индуктивная компонента тензора магнитоимпеданса (ГМИ-эффект) остается на достаточно высоком уровне (более 300 %);

- разработана методика контролируемого формирования термически индуцированных кластерных структур двух типов (низкотемпературных и высокотемпературных);

- показано, что образованию зародышей кристаллических фаз предшествуют три этапа трансформации кластерных структур, сопровождающиеся: образованием кластеров для каждого химического элемента, с композиционным (химическим) упорядочением в пределах 2-ой координационной сферы; их ростом до диаметра более 2,0 нм, коагуляцией, заканчивающейся формированием преимущественно силицидных и металлических кластеров размером более 2,0 нм; ростом до среднего диаметра 4,5 нм и сохранением преобладания металлических и силицидных кластеров из которых происходит вытеснение атомов хрома. В дальнейшем из них будут сформированы зародыши двух кристаллических фаз $\alpha\text{-Co}$ и Co_2Si размером порядка 10,0 нм;

- установлено, что при кристаллизации атомы хрома вытесняются из растущих фаз $\alpha\text{-Co}$ (ГПУ) и Co_2Si (ОЦК) в аморфную фазу образуя на границе с формируемыми фазами сильно обогащенный хромом барьерный слой, который совместно с увеличивающимися концентрациями металлоидов в аморфной фазе

повышает температуру начала кристаллизации и препятствует дальнейшему росту фаз;

- установлено, что эволюция аморфного состояния протекает в VI стадий и сопровождается образованием: кластеров двух типов (низкотемпературных и высокотемпературных) на I и II стадиях; зародышей кристаллических фаз α -Co (ГПУ) и Co_2Si (ОЦК) на III, которая переходит в IV стадию с поверхностной кристаллизацией и формированием поликристаллического слоя на поверхности аморфной металлической сердцевины при этом образуются кристаллические фазы на дефектных областях; двух кристаллических фаз в объеме α -Co (ГПУ) и Co_2Si (ОЦК) на V стадии, причем по принципу совместной индукции с чередованием слоев, а фаза Co_2Si (ОЦК) претерпевает полное полиморфное превращение в Co_2Si (ОР) из-за возникающих в материале напряжений высокого порядка; на VI стадии детектируются пять фаз α -Co (ГПУ), Co_2Si (ОР), Co_{23}B_6 (ГЦК метастабильная τ -фаза) и Co_4B (ОР) претерпевающая полиморфное превращение в Co_2B (ТГ);

- показано влияние эволюции аморфного состояния микропроводов на их электромагнитные характеристики: отклик индуктивной компоненты тензора магнитоимпеданса, коэрцитивную силу, поле анизотропии и константу магнитострикции, по поведению которых были отобраны перспективные образцы имеющие высокие значения ГМИ-эффекта и обладающие временной и температурной стабильностью, повторяемостью снимаемого сигнала;

- исследования использовались в разработке рабочего прототипа высокочувствительного ГМИ-сенсора магнитных полей с чувствительным элементом проявляющим ГМИ-эффект на уровне 375 %, термическую устойчивость физических свойств и квазилинейную петлю магнитного гистерезиса, такой прототип имеет пониженный уровень шума, порядка 35 пТл / $\sqrt{\text{Гц}}$ на частоте 1 Гц и надежен при непрерывной работе на протяжении более чем 500 часов.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- ГМИ / GMI — гигантский магнитный импеданс
- ПРД / XRPD — порошковая рентгеновская дифракция
- ПЭМ / TEM — просвечивающая электронная микроскопия
- ВР-ПЭМ / HR-TEM — высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия
- ОПФ / IFFT — обратное преобразование Фурье
- ППФ / FFT — прямое преобразование Фурье
- ФИП / FIB — фокусированный ионный пучок
- ПРЭМ / STEM — просвечивающая растровая электронная микроскопия
- СХПЭЭ / EELS — спектроскопия характеристических потерь энергии электронов
- ДВОЭ / SAED — дифракция выбранной области электронов
- АЗТ / ART — атомно-зондовая томография
- КСИ / ICF — коэффициент сжатия изображения
- КБС / KNN — k-ближайшие соседи
- ЛХО / LCE — локальные химические обогащения
- ПКФ / PCF — парно-корреляционная функция
- СИ / SR — синхротронное излучение
- КИСИ / KCSR — Курчатовский источник синхротронного излучения
- РСА / XRD — рентгеноструктурный анализ
- МУР / SAXS — малоугловое рассеяние (рентгеновских лучей)
- РЭМ / SEM — растровая электронная микроскопия
- ТКС / TCR — температурный коэффициент сопротивления
- КТР / CTE — коэффициент термического расширения
- ТБП / TSRO — топологический (геометрический) ближний порядок
- ХБП / CSRO — химический (композиционный) ближний порядок
- СЛЭ / WL — слабая локализация электронов
- ЭЭВ / EEI — электрон-электронное взаимодействие
- УДПФ / LPSO — упорядоченная длиннопериодическая фаза

БЛАГОДАРНОСТИ

В заключение благодарю своего научного руководителя кандидата физико-математических наук, доцента НИТУ МИСИС Гудошникова Сергея Александровича за доброжелательное отношение, поддержку и наставничество. Выражаю искреннюю благодарность за неизмеримую помощь, ценные советы, консультации и отзывчивость кандидату технических наук, доценту НИЯУ МИФИ Елманову Геннадию Николаевичу. Считаю приятным долгом поблагодарить доктора физико-математических наук, доцента, главного научного сотрудника НИЦ “Курчатовский институт” Приходько Кирилла Евгеньевича за отношение, ценные дискуссии и важные советы в научных исследованиях. Выражаю глубокую благодарность и признательность всему коллективу кафедры № 9 «Физические проблемы материаловедения» НИЯУ МИФИ за дружескую атмосферу, полученные знания и поддержку на протяжении всего научного пути. Также выражаю благодарность коллективам кафедры «Цветных металлов и золота» НИТУ МИСИС и лаборатории квантовой и криогенной магнитометрии Института земного магнетизма, ионосферы и распространения радиоволн им. Н.В. Пушкова Российской академии наук (ИЗМИРАН) за дружескую атмосферу и поддержку.

СПИСКИ ЛИТЕРАТУРЫ

Список используемых литературных источников

1. Кекало И.Б., Лубяный Л.З., Могильников П.С., Чичибаба И.А. Процессы структурной релаксации в аморфном сплаве $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{3.7}\text{Cr}_{3.8}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{11}$ с близкой к нулю магнитострикцией и их влияние на магнитные свойства и характеристики магнитных шумов, обусловленных скачками Баркгаузена // Физика металлов и металловедение. – 2015. – Т. 116, № 7. – С. 683–693 <https://doi.org/10.7868/S0015323015070098>
2. Gorshenkov M.V., Glezer A.M., Korchuganova O.A., Aleev A.A., and Shurygina N.A. Effect of γ -(Fe,Ni) crystal-size stabilization in Fe-Ni-B amorphous ribbon // Physics of Metals and Metallography. – 2017. – Vol. 118. – P. 176–182. <https://doi.org/10.1134/S0031918X1702003X>
3. Liu J.S., Cao F.Y., Xing D.W., Zhang L.Y., Qin F.X., Peng H.X., Xue X., Sun J.F., Enhancing GMI properties of melt-extracted Co-based amorphous wires by twin-zone Joule annealing // Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – Vol. 541. – P. 215–221. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.05.126>
4. Yang Y., Zhou J., Zhu F. et al., Determining the three-dimensional atomic structure of an amorphous solid, Nature. – 2021. – Vol. 592. – P. 60–64. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03354-0>
5. Кекало И.Б. Атомная структура аморфных сплавов и ее эволюция: Учебное пособие. – М.: Изд. «Учеба» МИСиС, 2006. – 340 с. – ISBN: 5-87623-170.
6. Орлова Н.Н. Влияние механических напряжений на структуру, фазовые превращения и свойства аморфных сплавов. Дисс. канд. физ.-мат. наук. / спец. 01.04.07. / Орлова Надежда Николаевна – Черногловка: ИФТТ РАН, – 2014. – 134 с.
7. Byeon S.C., Kim C.K., Hong K.S. O’Handley R.C. The relationship between microstructure and field-induced anisotropy in cobalt-rich amorphous alloys after magnetic field annealing. // Materials Science and Engineering. – 1999. – Vol. 60, № 1. – P. 58–65. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(99\)00011-2](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(99)00011-2)
8. Rho I.C., Yoon C.S., Kim C.K., Byun T.Y., Hong K.S. Crystallization of amorphous alloy $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{13}\text{B}_{12}$. Materials Science and Engineering. – 2002. – Vol. 96, № 1. – P. 48–52. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(02\)00339-2](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(02)00339-2)
9. Elmanov G.N., Chernavskii P.A., Kozlov I.V., Dzhumaev P.S., Kostitsyna E.V., Tarasov V.P., Ignatov A.S., Gudoshnikov S.A. Effect of heat treatment on phase transformations and magnetization of amorphous $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ microwires // Journal

of Alloys and Compounds – 2018. – Vol. 741. – P. 648–655.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.114>

10. Morchenko A.T., Panina L.V., Larin V.S., Churyukanova M.N., Salem M.M., Hashim H., Trukhanov A.V., Korovushkin V.V., Kostishyn V.G. Structural and magnetic transformations in amorphous ferromagnetic microwires during thermomagnetic treatment under conditions of directional crystallization // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 698. – P. 685–691.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.247>

11. Евстигнеева С.А. Исследование корреляции структурных и магнитных свойств в одномерных микро- и наноструктурах на основе сплавов Fe-Co. Дисс. канд. физ.-мат. наук. / спец. 1.3.8 / Евстигнеева Светлана Алексеевна – Москва: НИТУ «МИСИС», – 2023. – 101 с.

12. Молоканов В.В., Умнов П.П., Куракова Н.В., Свиридова Т.А., Шалыгин А.Н., Ковнеристый Ю.К. Влияние толщины стеклообразного покрытия на структуру и свойства аморфного магнитомягкого кобальтового сплава // Перспективные материалы. – 2006. – № 2. – С. 5–14.
https://www.elibrary.ru/download/elibrary_12969185_82124917.pdf

13. Panahi S.L., Garcia-Ramón M., Pineda E., Bruna P. New (FeCoCrNi)-(B,Si) high-entropy metallic glasses, study of the crystallization processes by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2020. – Vol. 547, №120301. – P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120301>

14. Fan X-z., He X-w., Nutor R.K., Pan R-m., Zheng J-j., Ye H-q., Wu F-m., Jiang J-Z., Fang Yz. Effect of stress on crystallization behavior in a Fe-based amorphous ribbon: an in-situ synchrotron radiation X-ray diffraction study // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – Vol. 469. – P. 349–353.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.08.078>

15. Michalik S., Gamcová J., Bednarcik J., Varga R. In situ structural investigation of amorphous and nanocrystalline Fe₄₀Co₃₈Mo₄B₁₈ microwires // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Vol. 509, №7. – P. 3409–3412.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.098>

16. Torrens-Serra J., Peral I., Rodriguez-Viejo J., Clavaguera-Mora M.T. Microstructure evolution and grain size distribution in nanocrystalline FeNbBCu from synchrotron XRD and TEM analysis // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2012. – Vol. 358. – P. 107–113. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.09.003>

17. Jamili-Shirvan Z., Haddad-Sabzevar M. Nanocrystallization in $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$ amorphous alloy ribbons // *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials*. – 2013. – Vol. 46. – P. 55–59. <https://doi.org/10.7508/jufgnsm.2013.01.008>
18. Kozlov I.V., Elmanov G.N., Prikhodko K.E., Kutuzov L.V., Tarasov B.A., Mikhailchik V.V., Svetogorov R.D., Mashera V.S., Gorelikov E.S. and Gudoshnikov S.A. The evolution of structure and magnetoimpedance characteristics of amorphous $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ microwires under heat treatment // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2020. – Vol. 493. – P. 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165681>
19. Nosenko A.V., Kyrylchuk V.V., Semen'ko M.P., Nowicki M., Marusenkov A., Mika T.M., Semyrga O.M., Zelinska G.M., Nosenko V.K. Soft magnetic cobalt based amorphous alloys with low saturation induction // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2020. – Vol. 515, №167328. – P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167328>.
20. Козлов И.В. Структурно-фазовые превращения в аморфных ферромагнитных микропроводах системы Co-Fe-Si-B и их влияние на магнитные характеристики. Магистерская дисс. / спец. 22.04.01 / Козлов Илья Владимирович – Москва: НИЯУ МИФИ, 2017. – 79 с.
21. Kozlov I.V., Elmanov G.N., Irmagambetova S.M., Prikhodko K.E., Svetogorov R.D., Odintsov V.I., Petrov V.G., Popova A.V., Gudoshnikov S.A. Advanced structure research methods of amorphous $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ microwires with giant magnetoimpedance effect: Part 2 – Microstructural evolution and electrical resistivity change during DC Joule heating // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – Vol. 918, №165707. – P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165707>
22. Gudoshnikov S.A., Odintsov V.I., Liubimov B.Y., Menshov S.A., Churukanova M.N., Kaloshkin S.D., Elmanov G.N. Method for evaluating the temperature of amorphous ferromagnetic microwires under Joule heating // *Measurement*. – 2021. – Vol. 182, №109783. – P. 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2021.109783>
23. Scott M.G., Kursumovic A. Short-range ordering during structural relaxation of the metallic glass $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ // *Acta Metall.* – 1982. – Vol. 30. – P. 853–860. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(82\)90083-9](https://doi.org/10.1016/0001-6160(82)90083-9)
24. Egami T. Structural relaxation in amorphous alloys-compositional short range ordering // *Materials Research Bulletin*. – 1978. – Vol. 13. – P. 557–562. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(78\)90178-2](https://doi.org/10.1016/0025-5408(78)90178-2)

25. Masumoto T., Maddin R. Structural stability and mechanical properties of amorphous metals // *Materials Science and Engineering*. – 1975. – Vol. 19. – P. 1–24. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(75\)90002-6](https://doi.org/10.1016/0025-5416(75)90002-6)

26. Mushnikov N.V., Potapov A.P., Shishkin D.A., Protasov A.V., Golovnya O.A., Shchegoleva N.N., Gaviko V.S., Shunyaev K.Yu., Bykov V.A., Starodubtsev Yu.N., and Belozеров V.Ya. Magnetic properties and structure of nanocrystalline FINEMET alloys with various iron contents // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2015. – Vol. 116, №7. – P. 663–670. <https://doi.org/10.1134/S0031918X15070108>

27. Jia X., Zhang W., Dong Y., Li J., He A., Luan J., Li R.-W. Unusual alloying effects of Co and Ni on structure and magnetic properties of Fe-Si-B-Cu nanocrystalline alloys with pre-existing α -Fe nanocrystals // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – Vol. 920, №166030. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166030>

28. Li T., Li Y., Wu L., Qi L., Zhang W. Improvement of soft magnetic properties of a $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ nanocrystalline alloy by synergistic substitution of P and Hf // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – Vol. 918, №165735. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165735>

29. Song Y., Jia M., Lin M., Li X., Lu W. Thermal stability, magnetic properties and GMI effect of Cr-doping amorphous CoFeSiB ribbons // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 622 – P. 500–503. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.10.137>

30. Sarkar P., Mallick A.B., Roy R.K., Panda A.K., Mitra A. Structural and giant magneto-impedance properties of Cr-incorporated Co-Fe-Si-B amorphous microwires // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2012. – Vol. 324, №8. – P. 1551–1556. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.11.052>

31. Elmanov G.N., Kozlov I.V., Irmagambetova S.M., Prikhodko K.E., Svetogorov R.D., Chernavskii P.A., Lukyanchuk A.A., Shutov A.M., Raznitsyn O.A., Tarasov V.P., Gudoshnikov S.A. Advanced structure research methods of amorphous $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ microwires with giant magnetoimpedance effect: Part 1 – Crystallization kinetics and crystal growth // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 872, № 159710. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159710>

32. Губанов А.И. Квантово-электронная теория аморфных проводников / *Акад. наук СССР. Физ.-техн. ин-т. – М.-Л.: Изд. Академия наук СССР, 1963, 250 с.*

33. Gudoshnikov S., Churyukanova M., Kaloshkin S., Zhukov A., Zhukova V., Usov N. Investigation of the properties of Co-rich amorphous ferromagnetic microwires by means of small angle magnetization rotation method // *Journal of Magnetism and*

Magnetic Materials. – 2015. – Vol. 387. – P. 48–53.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.03.079>

34. Ефимов Ю.В., Варлимонт Г., Мухин Г.Г. и др. Метастабильные и неравновесные сплавы / под ред. Ефимова Ю.В. М.: Металлургия, – 1988. – 381 с. – ISBN 5-229-00074-0.

35. Баянкин В.А., Волкова И.Б. Низкотемпературная обработка магнитномягкого аморфного сплава на основе кобальта // Металлы. – 1997. – №1. – С. 164–167.

36. Глезер А.М., Молотилов Б.В. Структура и механические свойства сплавов при переходе из аморфного состояния в кристаллическое // ФММ. – 1987. Т. 64, №6. – С. 1105–1109.

37. Phan M.-H., Peng H.-X. Giant magnetoimpedance materials: Fundamentals and applications // Progress in Materials Science. – 2008. – Vol. 53, №2. – P. 323–420.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2007.05.003>

38. Zhukova V., Chizhik A., Zhukov A., Torcunov A., Larin V., Gonzalez J. Optimization of giant magnetoimpedance in Co-rich amorphous microwires // IEEE Transactions on Magnetics. – 2002. – Vol. 38, №5. – P. 3090–3092.
<https://doi.org/10.1109/TMAG.2002.802397>

39. Larin V.S., Torkunov A.V., Zhukov A.P., Gonzales J., Vazques M., Panina L.V. Preparation and properties of glass-coated microwires // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2002. – Vol. 249, №1&2. – P. 39–45.
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00501-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00501-2)

40. Panina L.V., Mohri K. Magneto-impedance effect in amorphous wires // Applied Physics Letters. – 1994 – Vol. 65 – P. 1189–1191. <https://doi.org/10.1063/1.112104>

41. Gudoshnikov S., Usov N., Nozdrin A., Ipatov M., Zhukov A., Zhukova V. Highly sensitive magnetometer based on the off-diagonal GMI effect in Co-rich glass-coated microwire // Physica Status Solidi. – 2014. – Vol. 211, №5. – P. 980–985.
<https://doi.org/10.1002/pssa.201300717>

42. Kraus L., Knobel M., Kane S.N., Chiriac H. Influence of Joule heating on magnetostriction and giant magnetoimpedance effect in a glass covered CoFeSiB microwire // Journal of Applied Physics. – 1999. – Vol. 85. – P. 5435–5437.
<https://doi.org/10.1063/1.369967>

43. Zhukov A., Talaat A., Churyukanova M., Kaloshkin S., Semenkova V., Ipatov M. Blanco J.M., Zhukova V. Engineering of magnetic properties and GMI effect in Co-rich

amorphous microwires // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Vol. 664. – P. 235–241. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.224>

44. Liu J., Li Z., Jiang S., Du Z., Shen H., Zhang L. Multiplex magnetic field annealing evoked remarkable GMI improvement in co-based amorphous wires // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Vol. 683. – P. 7–14. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.085>

45. Mohri K., Uchiyama T., Panina L.V., Yamamoto M., and Bushida K. Recent advances of amorphous wire CMOS IC magneto-impedance sensors: innovative high-performance micromagnetic sensor chip // *Journal of Sensors*. – 2015. – Vol. 2015, №718069. – P.1–8. <https://doi.org/10.1155/2015/718069>

46. Jimenez V.O., Hwang K.Y., Nguyen D., Rahman Y., Albrecht C., Senator B., Thiabgoh O., Devkota J., Bui V.D.A., Lam D.S., Eggers T. and Phan M.-H. Magnetoimpedance biosensors and real-time healthcare monitors: progress, opportunities, and challenges // *Biosensors*. – 2022. – Vol. 12, №517. – P. 1–24. <https://doi.org/10.3390/bios12070517>

47. Zuo S., Heidari H., Farina D. and Nazarpour K. Miniaturized magnetic sensors for implantable magnetomyography // *Advanced Materials Technologies*. – 2020. – Vol. 5 №2000185. – P. 1–15. <https://doi.org/10.1002/admt.202000185>

48. Brajon B., Gasparin E., Close G. A benchmark of integrated magnetometers and magnetic gradiometers // *IEEE Access*. – 2023. – Vol. 11. – P. 115635–115643. <https://doi.org/10.36227/techrxiv.24125403.v1>

49. Malmivuo J., Lekkala J., Kontro P., Suomaa L. and Vihinen H. Improvement of the properties of an eddy current magnetic shield with active compensation // *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. – 1987. – Vol. 20, №2. – P. 151–164. <https://doi.org/10.1088/0022-3735/20/2/007>

50. Uchiyama T., Mohri K., Honkura Y. and Panina L.V. Recent advances of picotesla resolution magneto-impedance sensor based on amorphous wire CMOS IC MI sensor // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2012. – Vol. 48, №11. – P. 3833–3839. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2012.2198627>

51. Taylor G.F., A method of drawing metallic filaments and a discussion of their properties and uses // *Physical Review*. – 1924. – Vol. 23. – P. 655–660. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.23.655>

52. Улитовский А.В. и Аверин Н.М. Способ непрерывного изготовления микропроволок в стеклянной изоляции [Патент]: SU 161325 А1. – СССР, 01.04.1948 г.

53. Popova A.V., Odintsov V.I., Kozlov I.V., Elmanov G.N., Kostitsyna E.V., Gorelikov E.S., Gudoshnikov S.A. Influence of Technological Parameters on Magnetic Properties of Co-Rich Amorphous Ferromagnetic Microwires // *KnE Materials Science*. – 2018. – P. 323–331. <https://doi.org/10.18502/kms.v4i1.2157>

54. Antonov A.S., Borisov V.T., Borisov O.V., Prokoshin A.F., Usov N.A. Residual quenching stresses in glass-coated amorphous ferromagnetic microwires // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2000. – Vol. 33, №10. – P. 1161–1168. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/33/10/305>

55. Abrosimova G.E., Aronin A.S. and Holstinina N.N. Effect of a glass shell on the crystallization of Fe- and Co-based amorphous microwires // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2010. – Vol. 110. – P. 36 – 41. <https://doi.org/10.1134/S0031918X10070057>

56. Popova A.V., Odintsov V.I., Menshov S.A., Kostitsyna E.V., Tarasov V.P., Zhukova V., Zhukov A., Gudoshnikov S.A. Continuous control of a resistance in Co-rich amorphous ferromagnetic microwires during DC Joule heating // *Intermetallics*. – 2018. – Vol. 99. – P. 39–43. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.05.012>

57. Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. Belok / XSA diffraction beamline for studying crystalline samples at Kurchatov Synchrotron Radiation Source // *Crystal Research and Technologies*. – 2020. – Vol. 55, №1900184. <https://doi.org/10.1002/crat.201900184>

58. Rogozhkin S.V., Aleev A.A., Lukyanchuk A.A., Shutov A.S., Raznitsyn O.A., and Kirillov S.E. An atom probe tomography prototype with laser evaporation // *Instruments and Experimental Techniques*. – 2017. – Vol. 60. – P. 428–433. <https://doi.org/10.1134/S002044121702021X>

59. Miller M.K. Atom probe tomography: Analysis at the atomic level / Springer New York, NY, – 2000. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4281-0>

60. Blavette D., Al Kassab T., Cadel E., Mackel A., Vurpillot F., Gilbert M., Cojocaru O., Deconihout B. Laser-assisted atom probe tomography and nanosciences // *International Journal of Materials Research*. – 2008. – Vol. 99, №5. – P. 454–460. <https://doi.org/10.3139/146.101672>

61. Bas P., Bostel A., Deconihout B., and Blavette D. A general protocol for the reconstruction of 3D atom probe data // *Appl. Surf. Sci.* – 1995. – Vol. 87&88. – P. 298–304. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(94\)00561-3](https://doi.org/10.1016/0169-4332(94)00561-3)

62. Li Y., Wei Y., Wang Z. et al. Quantitative three-dimensional imaging of chemical short-range order via machine learning enhanced atom probe tomography // *Nature*

Communications. – 2023. – Vol. 14, №7410. – P. 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-43314-y>

63. Ruan S., Torres K.L., Thompson G.B., Schuh C.A. Gallium-enhanced phase contrast in atom probe tomography of nanocrystalline and amorphous Al–Mn alloys // *Ultramicroscopy*. – 2011. – Vol. 111, №8. – P. 1062–1072. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2011.01.026>

64. Wang C., Wu Z., Feng X., Li Z., Gu Y., Zhang Y., Tan X., Xu H. The effects of magnetic field annealing on the magnetic properties and microstructure of Fe₈₀Si₉B₁₁ amorphous alloys // *Intermetallics*. – 2020. – Vol. 118, №106689. – P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2019.106689>

65. Marquis E.A. Microstructural evolution and strengthening mechanisms in Al-Sc and Al-Mg-Sc alloys: Ph.D. thesis. Dissertation Abstracts International, Northwestern University. – 2002. – Vol. 63–11, №5457.

66. Haley D., Petersen T., Barton G., Ringer S.P. Influence of field evaporation on radial distribution functions in atom probe tomography // *Philosophical Magazine*. – 2009. – Vol. 89, №11. – P. 925–943. <https://doi.org/10.1080/14786430902821610>

67. Zhao H., Geuser F.D., da Silva A.K., Szczepaniak A., Gault B., Ponge D., Raabe D. Segregation assisted grain boundary precipitation in a model Al-Zn-Mg-Cu alloy // *Acta Materialia*. – 2018. – Vol. 156. – P. 318–329. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.07.003>

68. Geuser F.D., Lefebvre W., Blavette D. 3D atom probe study of solute atoms clustering during natural ageing and pre-ageing of an Al-Mg-Si alloy // *Philosophical Magazine Letters*. – 2006. – Vol. 86, №4. – P. 227–234. <https://doi.org/10.1080/09500830600643270>

69. Vaumousse D., Cerezo A., Warren P.J. A procedure for quantification of precipitate microstructures from three-dimensional atom probe data // *Ultramicroscopy*. – 2003. – Vol. 95. – P. 215–221. [http://doi.org/10.1016/S0304-3991\(02\)00319-4](http://doi.org/10.1016/S0304-3991(02)00319-4)

70. Miller M.K., Kenik E.A. Atom probe tomography: a technique for nanoscale characterization // *Microscopy and Microanalysis*. – 2004. – Vol. 10, №3. – P. 336–341. <http://doi.org/10.1017/S1431927604040577>

71. Приходько К.Е., Забусов О.О., Гайдученко А.Б. Аналитические методы исследования реакторных материалов: Учебное пособие. М.: НИЯУ МИФИ. – 2012. – 84 с. – ISBN 978-5-7262-1592-1.

72. Williams D.B., Carter C.B. Transmission electron microscopy: A textbook for materials science. New York: Springer. – 2009. – Т. 1. – 760 с. – ISBN 978-0-387-76500-6.

73. Chernavskii P.A., Lunin B.S., Zakharyan R.A., Pankina G.V., Perov N.S. Experimental setup for investigating topochemical transformations of ferromagnetic nanoparticles // *Instruments and Experimental Techniques*. – 2014. – Vol. 57. – P. 78–81. <https://doi.org/10.1134/S0020441214010035>
74. Kulik T., Matyja H., Lisowski B. Magnetization of amorphous and crystalline Co–Si–B alloys // *Materials Science and Engineering*. – 1988. – Vol. 99, №1&2. – P. 77–80. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(88\)90296-0](https://doi.org/10.1016/0025-5416(88)90296-0)
75. Nowosielski R., Zajdel A., Lesz S., Kostrubiec B., Stokłosa Z. Influence of heat treatment on changes on structure and magnetic properties of CoSiB alloy // *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. – 2008. – Vol. 27, №2. – P. 147–150.
76. Bormio-Nunes C., Nunes C.A., Coelho A.A., Faria M.I.S.T., Suzuki P.A., Coelho G.C. Magnetization studies of binary and ternary Co-rich phases of the Co-Si-B system // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – Vol. 508. – P. 5–8. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.08.019>
77. Hirota H. Magnetic Properties of Borides with a Cr_{23}C_6 Structure // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1967. – Vol. 23, №3. – P. 512–516. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.23.512>
78. Qiao J.C., Pelletier J.M. Isochronal and isothermal crystallization in $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ bulk metallic glass // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2012. – Vol. 22, №3. – P. 577–584. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61216-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61216-8)
79. Chen Q., Liu L., Chan K.C. Crystallization kinetics of the $\text{Zr}_{55.9}\text{Cu}_{18.6}\text{Ta}_8\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}$ bulk metallic glass matrix composite under isothermal conditions // *Journal Alloys and Compounds*. – 2006. – Vol. 419, №1–2. – P. 71–75. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.09.073>
80. Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1965. – Vol. 38, №11. – P. 1881–1886. <https://doi.org/10.1246/bcsj.38.1881>
81. Suzuki K., Fujimori H. and Hashimoto K. Amorphous metals / Masumoto C. Butterworths, London, UK. – 1983; Metallurgiya, Moscow, USSR. – 1987. – 328 p.
82. Elmanov G.N., Kozlov I.V., Kutuzov L.V., Mashera V.S., Sarakueva A.E., Churyukanova M.N., Odintsov V.I., Gudoshnikov S.A. Nature of anomalous electrical resistance in $\text{Co}_{73-x}\text{Fe}_4\text{Cr}_x\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ amorphous microwires // *Intermetallics*. – 2024. – Vol. 165, №108151. – P. 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2023.108151>

83. Babilas R., Nowosielski R., Dercz G., Stokłosa Z. and Głuchowski W. Influence of structure on soft magnetic properties of $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ metallic glass ribbons // Archives of Materials Science and Engineering. – 2012. 54. – P. 37–44.

84. Yu P., Feng R., Du J., Shinzato S., Chou J.-P., Chen B., Lo Y.-C., Liaw P.K., Ogata S., Hu A. Phase transformation assisted twinning in a face-centered-cubic $\text{FeCrNiCoAl}_{0.36}$ high entropy alloy // Acta Materialia. – 2019. – Vol. 181. – P. 491–500. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.10.012>

85. Niu C., LaRosa C.R., Miao J., Mills M.J. and Ghazisaeidi M. Magnetically-driven phase transformation strengthening in high entropy alloys // Nature Communications. – 2018. – Vol. 9, №1363. – P. 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03846-0>

86. Wijn H.P.J., Magnetic Properties of Metals: d-Elements, Alloys and Compounds / H.P.J. Wijn. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH. – 1991. – 120 p. – ISBN 978-3-540-53485-3. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-58218-9>

87. Hasheminezhad S.A., Haddad-Sabzevar M., Sahebian S. Non-isothermal crystallization kinetics of $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$ amorphous alloy // Materials Science Forum. – 2012. – Vol. 706–709, – P. 1311–1317. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.706-709.1311>

88. Corte-León P., Zhukova V., Ipatov M., Blanco J.M., Zhukov A. Effect of Joule heating on giant magnetoimpedance effect and magnetic properties of Co-rich microwires // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Vol. 883, №160778. – P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160778>

89. Kekalo I.B., Mogil'nikov P.S. Effect of bending stresses on the high-frequency magnetic properties and their time stability in a cobalt-based amorphous alloy with an extremely low magnetostriction // Technical Physics. – 2015. – Vol. 60. – P. 1815–1822. <https://doi.org/10.1134/S1063784215120075>

90. Inoue A., Masumoto T., Chen H.S. Enthalpy relaxation behaviour of $(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ amorphous alloys upon low temperature annealing // Journal of Materials Science. – 1984. – Vol. 19. – P. 3953–3966. <https://doi.org/10.1007/bf00980759>

91. Chen H.S., Inoue A., Masumoto T. Two-stage enthalpy relaxation behaviour of $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{83}\text{P}_{17}$ and $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{83}\text{B}_{17}$ amorphous alloys upon annealing // Journal of Materials Science. – 1985. – Vol. 20. – P. 2417–2438. <https://doi.org/10.1007/BF00556071>

92. Gudoshnikov S.A., Odintsov V.I., Popova A.V., Menshov S.A., Liubimov B.Ya., Grebenshchikov Yu.B., Mashera V.S., Tarasov V.P. Influence of Joule heating on electrical resistivity in Co-rich amorphous microwires // Materials Science and

Engineering: B. – 2021. – Vol. 271, №115310. – P. 1–5.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115310>

93. Egami T. and Vitek V. Local structural fluctuations and defects in metallic glass // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1984. – Vol. 61&62. – P. 499–510.
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(84\)90596-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(84)90596-9)

94. Kettler W.H. and Rosenberg M. Spin-disorder effects in the electrical resistivity of Ni-based amorphous alloys // *Physical Review B*. – 1989. – Vol. 39. – P. 12142–12153.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.12142>

95. Srinivas S., Kaul S.N., Kane S.N. Enhanced electron-electron interaction, weak localization and electron-magnon scattering contributions to electrical resistivity in Fe- and Co-based metallic glass wires // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1999. – Vol. 248. – P. 211–223. [https://doi.org/10.1016/s0022-3093\(99\)00144-1](https://doi.org/10.1016/s0022-3093(99)00144-1)

96. Banerjee M., Chakraborty S., Majumdar A.K. Electrical resistivity in Co-rich pseudobinary Ni–Cr ferromagnetic metallic glasses from 1.5 to 300 K // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – Vol. 103, №123702. – P. 1–6.
<https://doi.org/10.1063/1.2942399>

97. Babich N.G., Zakharenko N.I., Eremenko G.V. and Semen'ko M.P. On the Nature of Anomalies of the Electrical Resistivity of Low-Alloyed CoSiB Amorphous Alloys // *Physics of Metals and Metallography*. – 2006. – Vol. 102. – P. 253–258.
<https://doi.org/10.1134/s0031918x06090031>

98. Zakharenko M.I., Kalnysh T.V. and Semen'ko M.P. Interrelation between the electrical resistance of amorphous alloys and their atomic and electronic structures // *Physics of Metals and Metallography*. – 2012. – Vol. 113. – P. 762–770.
<https://doi.org/10.1134/s0031918x12080169>

99. Thummes G., Kötzler J., Ranganathan R. and Krishnan R. Electron-electron interaction and magnon scattering in the d-electron dominated resistivity of $\text{Ni}_{80-x}\text{Fe}_x\text{Si}_8\text{B}_{12}$ glasses // *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*. – 1988. – Vol. 69. – P. 489–499. <https://doi.org/10.1007/BF01312511>

100. Lal K., Meikap A.K., Chattopadhyay S.K., Chatterjee S.K., Ghosh M., Barman A., Chatterjee S. A study on the transport properties of $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_1$ and $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{13.5}\text{C}_2$ metallic glass alloys at low temperatures // *Solid State Communications*. – 2000. – Vol. 113. – P. 533–538. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(99\)00526-8](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(99)00526-8)

101. Butenko A.V., Bol'shutkin D.N. and Pecherskaya V.I. Electrical resistivity of Ni-Cr-Fe alloys: role of quantum interference effects and of the magnetic state // *Sov. Phys.*

JETP. – 1990. – Vol. 71, №5. – P. 1752–1761. http://www.jetp.ras.ru/cgi-bin/dn/e_071_05_0983.pdf

102. Fernández Barquin L., Rodríguez Fernández J., Gómez Sal J.C., Barandiarán J.M., Vázquez M. Electrical resistivity between 10 and 1000 K of ferromagnetic $\text{Co}_{75}\text{Si}_{25-x}\text{B}_x$ and $\text{Co}_{10-x}(\text{Si}_{0.6}\text{B}_{0.4})_x$ amorphous ribbons // Journal of Applied Physics. – 1990. – Vol. 68, №9. – P. 4610–4616. <https://doi.org/10.1063/1.346170>

103. Das A., Majumdar A.K. High-temperature resistivity minima in Co-rich amorphous ferromagnets // Physical Review B. – 1991. – Vol. 43, №7. – P. 6042–6048. <https://doi.org/10.1103/physrevb.43.6042>

104. Cochrane R.W., Harris R., Ström-Olsen J.O. and Zuckerman M.I. Structural manifestation in amorphous alloys: Resistance minimum // Physical Review Letters – 1975. – Vol. 35. – P. 676–679. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.35.676>

105. Mooij J.H. Electrical conduction in concentrated disordered transition metal alloys // Physica Status Solidi A. – 1973. – Vol. 17, №2. – P. 521–530. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210170217>

106. Гудошников С.А., Козлов А.Н., Усов Н.А. Магнитометр на эффекте гигантского магнитного импеданса [Патент]: RU 130409 U1. – Россия, 12.02.2013 г.

Список основных публикаций автора по теме диссертации

1) **Kozlov I.V.**, Elmanov G.N., Lukyanchuk A.A., Shutov A.S., Raznitsyn O.A., Prikhodko K.E., Saltykov M.A., Svetogorov R.D., Gudoshnikov S.A. Advanced structure research methods of amorphous $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ microwires with giant magnetoimpedance effect: Part 3 – Cluster growth and crystal nucleation // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2024. – Vol. 997, № 174953. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.174953>

2) Elmanov G.N., **Kozlov I.V.**, Kutuzov L.V., Mashera V.S., Sarakueva A.E., Churyukanova M.N., Odintsov V.I., Gudoshnikov S.A. Nature of anomalous electrical resistance in $\text{Co}_{73-x}\text{Fe}_4\text{Cr}_x\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ amorphous microwires // *Intermetallics*. – 2024. – Vol. 165, № 108151. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2023.108151>

3) **Kozlov I.V.**, Elmanov G.N., Irmagambetova S.M., Prikhodko K.E., Svetogorov R.D., Odintsov V.I., Petrov V.G., Popova A.V., Gudoshnikov S.A. Advanced structure research methods of amorphous $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ microwires with giant magnetoimpedance effect: Part 2 – Microstructural evolution and electrical resistivity change during DC Joule heating // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – Vol. 918, № 165707. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165707>

4) Elmanov G.N., **Kozlov I.V.**, Irmagambetova S.M., Prikhodko K.E., Svetogorov R.D., Chernavskii P.A., Lukyanchuk A.A., Shutov A.M., Raznitsyn O.A., Tarasov V.P., Gudoshnikov S.A. Advanced structure research methods of amorphous $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ microwires with giant magnetoimpedance effect: Part 1 – Crystallization kinetics and crystal growth // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 872, № 159710. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159710>

5) **Kozlov I.V.**, Elmanov G.N., Prikhodko K.E., Kutuzov L.V., Tarasov B.A., Mikhailchik V.V., Svetogorov R.D., Mashera V.S., Gorelikov E.S., Gudoshnikov S.A. The evolution of structure and magnetoimpedance characteristics of amorphous $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ microwires under heat treatment // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2020. – Vol. 493, № 165681. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165681>

6) Popova A.V., Odintsov V.I., **Kozlov I.V.**, Elmanov G.N., Kostitsyna E.V., Gorelikov E.S., Gudoshnikov S.A. Influence of Technological Parameters on Magnetic Properties of Co-Rich Amorphous Ferromagnetic Microwires // *KnE Materials Science*. – 2018. – P. 323–331. <https://doi.org/10.18502/kms.v4i1.2157>

7) Elmanov G.N., Chernavskii P.A., **Kozlov I.V.**, Dzhumaev P.S., Kostitsyna E.V., Tarasov V.P., Ignatov A.S., Gudoshnikov S.A. Effect of heat treatment on phase transformations and magnetization of amorphous $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ microwires // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 741, – P. 648–655. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.114>

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Акт внедрения ГМИ-сенсоров на базе микропроводов



Общество с ограниченной ответственностью
«Магнитные и криоэлектронные системы»
(ООО «МаКриЭл системс»)

ИНН 7731270083 КПП 775101001
108840, г. Москва, г. Троицк, Шоссе Калужское, дом 4, стр. ИЗМИРАН
тел. 8(916)262-54-15 E-mail: macryel@izmiran.ru, http://www.macryel.com

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор



Олег Анатольевич

2024 г.

АКТ

внедрения ГМИ-сенсоров на базе аморфных микропроводов из
сплавов Co-Fe-Cr-Si-B в рамках работ ООО «МаКриЭл системс»

Настоящий акт подтверждает изготовление опытных образцов ГМИ-сенсоров на базе аморфных микропроводов из сплавов Co-Fe-Cr-Si-B, а также использование изготовленных ГМИ-сенсоров в однокомпонентном цифровом ГМИ-магнитометре.

В ходе проведенных работ было выполнено:

- изготовлены однокомпонентные цифровые ГМИ-магнитометры в количестве 2 шт;
- проведена калибровка цифрового ГМИ-магнитометра в ФГУП «ВНИИФТРИ»;
- проведены проверочные испытания однокомпонентных цифровых ГМИ-магнитометров.

Один из магнитометров был передан Национальному исследовательскому технологическому университету «МИСИС» для участия в Международном военно-техническом форуме «АРМИЯ-2024».

Получены следующие результаты:

1. Подтверждено, что ГМИ-сенсоры с термически-индуцированной высокотемпературной кластерной упорядоченной структурой имеют квазилинейную петлю магнитного гистерезиса с величиной поля анизотропии, $H_a = 1.0 \pm 0.2$ Э, коэрцитивной силой $H_k = 0,05 \pm 0.01$ Э и характеризуются эквивалентным уровнем шума на частоте 1 Гц, $S_n \sim 35$ пТл/ $\sqrt{\text{Гц}}$.
2. Проведена калибровка изготовленного цифрового ГМИ-магнитометра в ФГУП «ВНИИФТРИ», на основании результатов калибровки получен сертификат № 1/123-1015-24 от 05.04.2024 г.
3. Проведены испытания изготовленного ГМИ-магнитометра с ГМИ-сенсором на базе микропровода $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_7\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ с оптимизированным структурно-фазовым состоянием. В ходе испытаний с помощью ГМИ-магнитометра проводились долговременные, более 1 недели, измерения вариаций D-компоненты магнитного поля Земли. Испытания продемонстрировали хорошую корреляцию полученных данных с данными магнитной обсерватории от кварцевого вариометра.

Ответственный исполнитель
Ведущий инженер

Н.В. Попова

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Сертификат калибровки магнитометра с ГМИ-сенсором

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИХ И РАДИОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ ФГУП «ВНИИФТРИ»	
 ВНИИФТРИ	
СЕРТИФИКАТ КАЛИБРОВКИ № 1/123-1015-24	
Средство измерений	Магнитометр магнитоимпедансный, ГМИ-1221 <small>наименование, тип, модификация</small>
Заводской номер:	003
В составе:	-
Обозначение методики калибровки:	МИ 156-78 «ГСИ. Методика поверки рабочих средств измерений магнитной индукции постоянного поля в диапазоне 10 нТл - 50 мТл»; МИ 166-78 «ГСИ. Методика поверки рабочих средств измерений магнитной индукции переменного поля»
Калибровка выполнена с помощью:	3.1.ZZT.0411.2023; 3.1.ZZT.0393.2022 <small>наименование эталона, его идентификация, данные об аттестации с указанием прослеживаемости до государственных первичных эталонов единиц величин</small>
Условия проведения калибровки:	температура окружающего воздуха 24 °С, относительная влажность воздуха 30 %, атмосферное давление 744 мм рт.ст., напряжение сети 220,0 В, частота сети 50 Гц
Действительные значения и неопределенности измерений метрологических характеристик по результатам калибровки (могут быть приведены на обороте сертификата)	
Другие данные в соответствии с договором о проведении калибровки	
Зам. начальника НИО-1 по научной работе	 <small>Подпись</small> Клеопин Андрей Владимирович <small>фамилия и. о.</small>
Начальник лаборатории	 <small>Подпись</small> Ескин Андрей Евгеньевич <small>фамилия и. о.</small>
Дата калибровки	«05» апреля 2024 г.
Оттиск калибровочного клейма	
СК № 0066121	

ПРИЛОЖЕНИЕ В
Свидетельства о регистрации ноу-хау



МИСИС

УНИВЕРСИТЕТ
НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЙ

СВИДЕТЕЛЬСТВО
О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

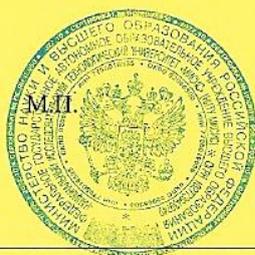
На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ МИСИС, утвержденного ректором «15» декабря 2015 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау), созданного в ходе выполнения Стратегического проекта СП «Материалы будущего» от 07.02.2024:

Способ термической обработки аморфных сплавов и микропроводов системы Co-Fe-Cr-Si-B

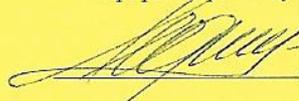
Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»*

Авторы: **Козлов Илья Владимирович,**
Гудошников Сергей Александрович,
Елманов Геннадий Николаевич

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ МИСИС
№ 08-366-2024 ОИС от “ 5 ” сентября 2024 г



Проректор по науке и инновациям

 | М.Р. Филонов |

**МИСИС**УНИВЕРСИТЕТ
НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЙ

СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ МИСИС, утвержденного ректором «15» декабря 2015 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау), созданного в ходе выполнения Стратегического проекта СП1 «Материалы будущего» от 07.02.2024:

Устройство, обеспечивающее подвод к микропроводу электрического тока и включающее функцию предохранителя

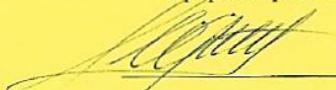
Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»*

Авторы: **Козлов Илья Владимирович,
Гудошников Сергей Александрович**

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ МИСИС
№ 07-366-2024 ОИС от « 5 » сентября 2024 г



Проректор по науке и инновациям

 / М.Р. Филонов /