

05

## Инвертированные приповерхностные петли гистерезиса в гетерогенных (нанокристаллических/аморфных) $\text{Fe}_{81}\text{Nb}_7\text{B}_{12}$ сплавах

© Е.Е. Шалыгина, И. Скорванек, П. Свек, В.В. Молоканов,  
В.А. Мельников

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
Институт экспериментальной физики АН Словакии, SK-043 53 Кошицы,  
Ватсонова 47, Словакия  
Институт физики АН Словакии, SK-842 28 Братислава, Дубровская 9,  
Словакия  
Институт металлургии и металловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва  
E-mail: shal@magn.ru

Поступило в Редакцию 20 января 2004 г.

Впервые для гетерогенных (нанокристаллических/аморфных)  $\text{Fe}_{81}\text{Nb}_7\text{B}_{12}$  сплавов были наблюдаемы приповерхностные инвертированные петли гистерезиса. В частности, было обнаружено, что в магнитном поле, приложенном в плоскости изучаемых образцов, наблюдается отрицательная остаточная намагниченность при уменьшении положительного магнитного поля до нуля. Обнаруженные петли гистерезиса были качественно объяснены в рамках двухфазной модели с двумя неидентичными фазами, характеризующимися одноосной магнитной анизотропией и антиферромагнитным обменным взаимодействием между ними.

Недавно новый класс нанокристаллических магнитных материалов был получен методом кристаллизации аморфного прекурсора [1,2]. Эти материалы вызвали большой интерес благодаря уникальным магнитным, механическим и кинетическим свойствам. Сплавы FeMB на основе железа с M: Zr, Ta, Mo или Nb (NANOPERM) оказались наиболее заслуживающими внимания, поскольку они имели простой состав и исключительные магнитомягкие свойства [2,3]. Магнитные свойства FeMB (и, в частности, FeNbB) сплавов изучались с помощью различных экспериментальных методов (см., например, [2–10]). Было

обнаружено, что FeNbV сплавы после отжига в температурной области 300–1050 К ведут себя как материалы с двумя (аморфной и нанокристаллической) ферромагнитными фазами, причем объем нанокристаллической фазы зависит от способа и температуры обработки исходного сплава.

Важную роль в формировании магнитных свойств магнитных материалов играет их поверхность. Известно, что микроструктурные и химические неоднородности аморфных материалов обуславливают значительное увеличение (до 10 раз) приповерхностных значений коэрцитивной силы  $H_C$  и поля насыщения  $H_S$  по сравнению с объемными величинами  $H_C$  и  $H_S$  [11,12]. Более того, указанные неоднородности существенно влияют на процесс кристаллизации аморфных материалов при их температурной обработке, в результате которой, как правило, реализуются гетерогенные сплавы, характеризующиеся наличием двух или больше ферромагнитных фаз.

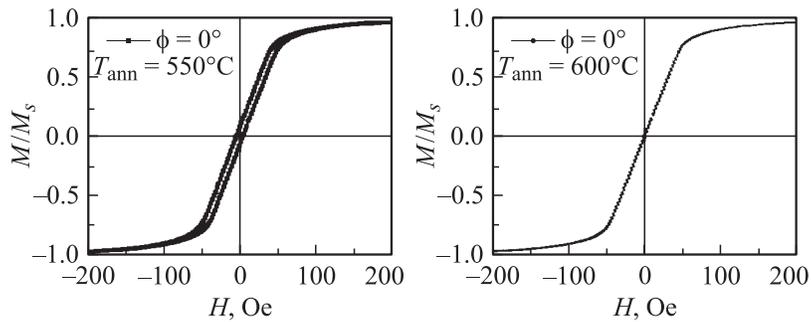
Целью данной работы является сравнительное изучение приповерхностных и объемных магнитных свойств гетерогенных  $Fe_{81}Nb_7V_{12}$  материалов, характеризующихся наличием двух (аморфной и нанокристаллической) магнитных фаз.

$Fe_{81}Nb_7V_{12}$  аморфная лента шириной 6 mm толщиной  $30\ \mu m$  была приготовлена методом закалки расплава на быстро вращающемся барабане. Куски ленты были отожжены в атмосфере аргона в течение одного часа при температурах 550 и 600°C (обозначенные в дальнейшем соответственно как образцы № 1 и 2). Микроструктура образцов была изучена с помощью рентгеновского дифрактометра. Анализ рентгеновских дифракционных спектров показал, что оба образца характеризуются наличием аморфной и нанокристаллической фаз. Размер нанокристаллических зерен bcc-Fe, появившихся в результате отжига, был порядка 10–12 nm. Было найдено, что в образце № 1 объем аморфной и нанокристаллической фаз составляет 66.5 и 24.1%, а в образце № 2 — 53.9 и 38.6%. Таким образом, во втором образце объем нанокристаллической фракции был примерно в 1.5 раза больше, чем в первом.

Измерение приповерхностных магнитных характеристик изучаемых образцов было выполнено на магнитооптическом микромагнетометре, подробно описанном в [13]. Известно, что магнитооптический эффект Керра чувствителен к намагниченности приповерхностного слоя определенной толщины, соответствующей „глубине проникновения света в

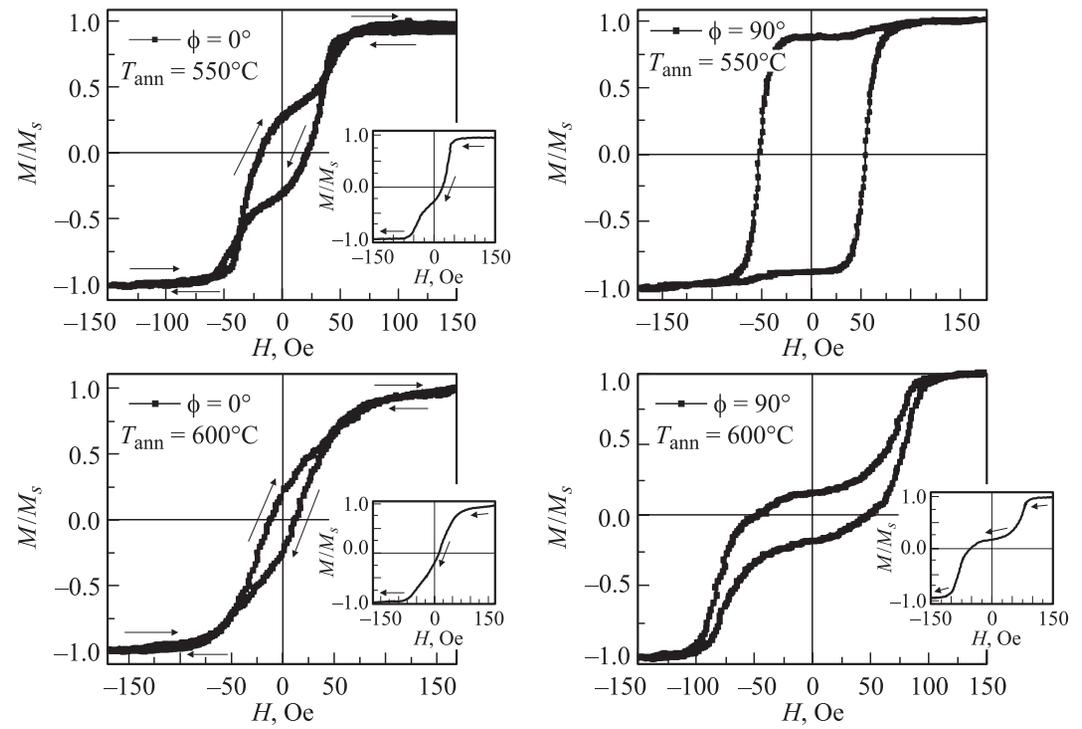
среду“,  $t_1$ . Величина  $t_1$  определяется из соотношения:  $t_1 = \lambda/4\pi k$ , где  $\lambda$  — длина волны падающего света, а  $k$  — коэффициент поглощения среды. Согласно существующим экспериментальным данным [14], для металлических магнитных материалов величина  $t_1$  не превышает 10–30 nm в области энергии квантов падающего света 0.5–6 eV. В нашем случае толщина изучаемого приповерхностного слоя была порядка 20 nm. Измерение приповерхностных петель гистерезиса на контактной и свободной сторонах образцов было выполнено с помощью экваториального эффекта Керра (ЭЭК)  $\delta$ . Здесь  $\delta = (I - I_0)/I_0$ , где  $I$  и  $I_0$  — интенсивность света, отраженного от намагниченного и ненамагниченного образца соответственно. Фактически измерялись зависимости  $\delta(H)/\delta_S \sim M(H)/M_S$  ( $\delta_S$  — значение ЭЭК при  $M = M_S$ ,  $M_S$  — намагниченность насыщения) при циклическом изменении (от  $+H$  до  $-H$  и от  $-H$  до  $+H$ ) внешнего магнитного поля, приложенного параллельно поверхности образца и перпендикулярно плоскости падения света. Анизотропия магнитных свойств изучалась при вращении образца вокруг нормали к его поверхности. Угол между направлением, совпадающим с длиной ленты в процессе ее изготовления, и ориентацией магнитного поля  $H$  обозначен через  $\phi$ . Измерения объемных магнитных характеристик образцов были выполнены с помощью вибрационного магнитометра. Все приведенные ниже результаты были получены на образцах круглой формы диаметром 6 mm, вырезанных из отожженных лент, что позволило исключить влияние анизотропии формы на изучаемые магнитные свойства.

Было найдено, что описанные выше микроструктурные отличия исследуемых образцов сопровождаются заметным различием их магнитных свойств. Данные, полученные с помощью вибрационного магнитометра, свидетельствовали о том, что оба образца характеризуются слабой плоскостной магнитной анизотропией и магнитомягкими свойствами. На рис. 1 представлены объемные петли гистерезиса, наблюдаемые на исследуемых образцах в поле  $H$ , ориентированном под углом  $\phi = 0$ . Можно видеть, что петли гистерезиса имеют обычную форму. Значения коэрцитивной силы  $H_C^{vol}$  для образцов № 1 и 2 равны 4.3 и 0.5 Oe. В соответствии с моделью произвольной магнитной анизотропии, обобщенной для случая двухфазных систем [12], увеличение объемной фракции bcc-Fe гранул во втором образце привело к более эффективному межгранулярному взаимодействию, что обусловило уменьшение коэрцитивной силы.



**Рис. 1.** Объемные петли гистерезиса, наблюдаемые для изучаемых образцов в магнитном поле, ориентированном под углом  $\phi = 0$ .  $\phi$  — угол между направлением, совпадающим с длиной ленты в процессе ее изготовления, и направлением магнитного поля, приложенного в плоскости образца.

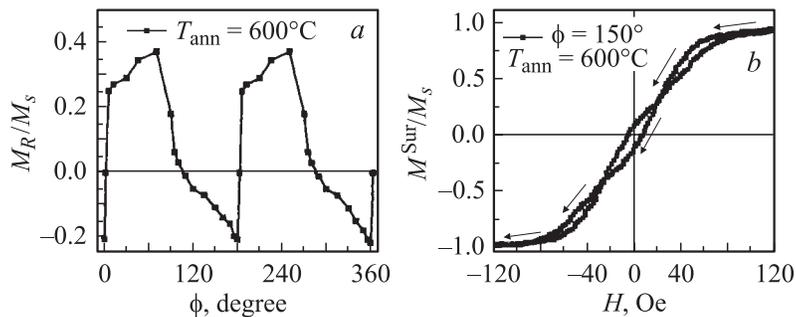
Было обнаружено, что приповерхностные магнитные свойства существенно отличаются от объемных. Было найдено, что приповерхностные петли гистерезиса, измеренные в магнитном поле, ориентированном под углом  $\phi = 0$  и  $90^\circ$ , существенно различаются, т.е. для обоих образцов характерно наличие сильной поверхностной магнитной анизотропии (рис. 2), которая, как было нами установлено, практически отсутствует в исходном образце. Приповерхностные значения коэрцитивной силы  $H_C^{sur}$  значительно больше, чем объемные. В частности, для образца № 2 значения  $H_C^{sur}$  увеличиваются практически на два порядка по сравнению  $H_C^{vol}$ . Этот факт может быть объяснен наличием микроструктурных и химических неоднородностей в приповерхностных слоях изучаемых образцов, усиливающихся после их термической обработки, что является характерным для материалов, приготовленных описанным выше способом [12,13]. Было найдено также, что значения  $H_C^{sur}$  на свободной стороне меньше, чем на контактной. Например, для свободной стороны образца № 2  $H_C^{sur} = 12$  и  $46$  Ое при  $\phi = 0$  и  $90^\circ$  соответственно, в то время как на контактной стороне  $H_C^{sur} = 54$  и  $76$  Ое. Наличие различающихся остаточных напряжений, существующих на контактной и свободной сторонах в процессе изготовления и термической обработки  $\text{Fe}_{81}\text{Nb}_7\text{V}_{12}$  ленты, а также различная морфология сторон являются причиной описанного выше различия  $H_C^{sur}$ .



**Рис. 2.** Приповерхностные петли гистерезиса, наблюдаемые в магнитном поле, ориентированном под углом  $\phi = 0$  и  $90^\circ$ , на свободной стороне образцов, отожженных при температуре  $T_{ann} = 550$  и  $600^\circ\text{C}$ .

Особого внимания заслуживает необычная форма приповерхностных петель гистерезиса (рис. 2), которая может быть объяснена неоднородной магнитной структурой изучаемых образцов, в частности сосуществованием в них аморфной и нанокристаллической фаз с различающимися значениями магнитной анизотропии, намагниченности насыщения и коэрцитивной силы. Существенно то, что двухфазность  $\text{Fe}_{81}\text{Nb}_7\text{V}_{12}$  отожженных образцов проявляется только на магнитно-полевом поведении их приповерхностных слоев, где, по-видимому, и происходят наиболее сильные микроструктурные изменения после отжига. Объемные же магнитные характеристики образцов изменяются в соответствии с их микроструктурными особенностями, но без каких-либо заметных изменений формы петли гистерезиса (рис. 1). Более детальный анализ экспериментальных данных, приведенных на рис. 2, показал, что в магнитном поле, ориентированном под углом  $\phi = 0$ , прямая и обратная ветви приповерхностных петель гистерезиса меняются местами, т.е. наблюдается отрицательная остаточная намагниченность при уменьшении положительного магнитного поля до нуля, а перемагничивание образца осуществляется при положительном значении коэрцитивной силы. Для иллюстрации этого факта на вставках рис. 2 приведена одна ветвь петли гистерезиса, наблюдаемая при изменении магнитного поля от  $+H$  до  $-H$ . Согласно существующим представлениям (см., например, [15]), такие петли называются инвертированными. Следует отметить, что отрицательное значение остаточной намагниченности при выключении положительного магнитного поля является запрещенным в однородных магнитных материалах, в которых намагниченность является параметром порядка при описании их термодинамического состояния. Согласно [15], такой эффект может наблюдаться только для гетерогенных магнитных систем.

Необычное поведение остаточной намагниченности как функции угла  $\phi$  было обнаружено при измерении приповерхностных петель гистерезиса для различных ориентаций внешнего магнитного поля в плоскости изучаемых образцов. Для примера на рис. 3, *a* приведена зависимость приведенной остаточной намагниченности  $M_R/M_S$  ( $M_S$  — намагниченность насыщения) от угла  $\phi$ , полученная для свободной стороны образца № 2. Из рис. 3, *a* можно видеть, что существует интервал углов  $\phi$ , где значения  $M_R/M_S$  являются отрицательными. Было установлено, что в этой области углов  $\phi$  приповерхностные петли гистерезиса являются полностью (рис. 2) или частично (рис. 3, *b*) инвертированными. Аналогичная зависимость  $M_R/M_S(\phi)$  была получена



**Рис. 3.** Зависимость приведенной остаточной намагниченности  $M_R/M_S$  от угла  $\phi$ , наблюдаемая на свободной стороне образца № 2 (а), и приповерхностная петля гистерезиса, наблюдаемая в магнитном поле, ориентированном под углом  $\phi = 150^\circ$  (b).

и для образца № 1. Уместно отметить, что для исходного аморфного  $\text{Fe}_{81}\text{Nb}_7\text{V}_{12}$  сплава различие объемных и приповерхностных петель гистерезиса наблюдалось также, но инвертированные петли гистерезиса не были обнаружены.

Полученные экспериментальные данные можно качественно объяснить в рамках двухфазной модели с двумя неидентичными фазами, характеризующимися одноосной магнитной анизотропией и антиферромагнитным обменным взаимодействием между ними. Полная свободная энергия такой системы может быть выражена следующим образом:

$$E = -M_1 H \cos \varphi_1 - M_2 H \cos \varphi_2 + K_1 \sin^2(\varphi_1 - \beta_1) + K_2 \sin^2(\varphi_2 - \beta_2) + 2J_{12} M_1 M_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2). \quad (1)$$

Здесь первое и второе слагаемые являются зеемановской магнитной энергией двух фаз с намагниченностями  $M_1$  и  $M_2$ , следующие третье, четвертое и пятое слагаемые описывают энергию анизотропии каждой фазы и обменную энергию между фазами.  $K_1$ ,  $K_2$  и  $J_{12}$  — постоянные одноосной магнитной анизотропии и антиферромагнитного обменного взаимодействия между фазами соответственно;  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  — углы, которые намагниченность  $M_1$  и  $M_2$  образуют с направлением магнитного поля;  $\beta_1$  и  $\beta_2$  — углы, которые оси одноосной магнитной анизотропии каждой фазы составляют с направлением магнитного поля. Магнитное

поле  $H$  ориентировано в плоскости образца. Намагниченность такой системы может быть выражена в виде

$$M = M_1 \cos \varphi_1 + M_2 \cos \varphi_2. \quad (2)$$

Значения углов  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  как функции напряженности магнитного поля  $H$  могут быть найдены путем решения следующих уравнений:

$$\frac{\partial E}{\partial \varphi_1} = \frac{\partial E}{\partial \varphi_2} = 0. \quad (3)$$

Предполагая, что энергия анизотропии значительно больше обменной энергии,  $\beta_1 = \beta_2 = 0$ ,  $M_1 > M_2$ , и учитывая условие, определяющее устойчивые решения уравнений (3) ( $\partial^2 E / \partial (\varphi_1)^2 = \partial^2 E / \partial (\varphi_2)^2 > 0$ ), можно получить расчетную петлю гистерезиса. Оказалось, что рассмотренная нами упрощенная модель позволяет объяснить только частично инвертированные петли гистерезиса. Для того чтобы получить полностью инвертированные петли гистерезиса, следует проводить расчет без каких-либо ограничений, что, вообще говоря, для таких систем достаточно сложная задача.

В заключение, изучение приповерхностных и объемных магнитных свойств гетерогенных (нанокристаллических/аморфных)  $\text{Fe}_{81}\text{Nb}_7\text{B}_{12}$  сплавов было выполнено. Сильное влияние структурных изменений отожженных образцов на их магнитные характеристики было обнаружено. Впервые приповерхностные полностью и частично инвертированные петли гистерезиса были наблюдаемы в изучаемых образцах. Полученные экспериментальные результаты были качественно объяснены в рамках двухфазной модели с двумя неидентичными фазами, характеризующимися одноосной магнитной анизотропией и антиферромагнитным обменным взаимодействием между ними.

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02–02–16627).

## Список литературы

- [1] *Yoshizawa Y., Oguma S., Yamauchi K.* // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. P. 6044–6046.
- [2] *Suzuki K., Makino A., Inoue A., Masumoto T.* // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. P. 3316–3322.

- [3] Makino A., Hatanai T., Inoue A., Masumoto T. // Mater. Sci. Eng. 1997. V. A 226–228. P. 594–602.
- [4] Suzuki K., Makino A., Inoue A., Masumoto T. // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. P. 6232–6237.
- [5] Škorvánek I., Kováč J., Marcin J., Duhaj P., Gerling R. // J. Magn. Magn. Mater. 1993. V. 203. P. 226–228.
- [6] Kopcewicz M., Grabias A., Škorvánek I., Marcin J., Idzikowski B. // J. Appl. Phys. 1991. V. 85. N 8. P. 4427–4429.
- [7] Miglierini M., Kopcewicz M., Idzikowski B., Horváth Z.E., Grabias A., Škorvánek I., Dużewski P., Daróczy Cs.S. // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. N 2. P. 1014–1025.
- [8] Škorvánek I., Kim C.G., Kováč J., Švec P., Sato-Turtelli R. // J. Magn. Magn. Mater. 2000. V. 215–216. P. 440–442.
- [9] Škorvánek I., Skwirbli S., Kötzler J. // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 184437(1)–184444(7).
- [10] Škorvánek I., Švec P., Grenéche J.M., Kováč J., Marcin J., Gerling R. // J. Phys.: Condens. Mater. 2002. V. 14. P. 4717–4736.
- [11] Shalyguina E.E., Bekoeva L.M., Tsidaeva N.I. // Sens. Actuat. 2000. V. 81. P. 216–218.
- [12] Hernando A., Vasques M., Kulik T., Prados C. // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. P. 3581–3586.
- [13] Шалыгина Е.Е., Молоканов В.В., Комарова М.А. // ЖЭТФ. 2002. Т. 122. № 3(9). С. 593–599.
- [14] Shalyguina E.E., Shin K.H. // J. Magn. Magn. Mater. 2000. V. 220. P. 167–174.
- [15] Arrot A.S. // Nanomagnetism / Ed. by A. Hernando. Kluwer, Dordrecht, 1993. P. 73.