

01,05

Влияние температуры продолжительного отжига на структуру и магнитные свойства нанокристаллического сплава FeSiNbCuB

© Н.В. Ершов¹, Ю.П. Черненко², В.А. Лукшина^{1,3}, О.П. Смирнов², Д.А. Шишкин¹

¹ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова, НИЦ Курчатовский институт, Гатчина, Россия

³ Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: nershov@imp.uran.ru

Поступила в Редакцию 3 марта 2021 г.

В окончательной редакции 8 марта 2021 г.

Принята к публикации 8 марта 2021 г.

Исследуется зависимость мягких магнитных свойств сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_9$ от температуры отжига T_{an} , который проводился на воздухе в течение 2 ч при температурах от 520 до 620°C. Показано, что с повышением T_{an} петля магнитного гистерезиса существенно уширяется и становится более наклонной, уменьшается температура Кюри аморфной матрицы, окружающей нанокристаллы $\alpha\text{-FeSi}$. Атомная структура и фазовый состав образцов сплава исследованы методом рентгеновской дифракции в геометрии на просвет. После отжига при температурах до 580°C нанокристаллы содержат преимущественно фазу $D0_3$ (стехиометрия Fe_3Si) и имеют средний размер около 7 нм. Их относительная доля в сплаве увеличивается по мере роста температуры за счет дополнительной диффузии железа из матрицы в нанокристаллы. После отжигов при $T_{an} \geq 600^\circ\text{C}$ средний размер нанокристаллов увеличивается, в дифрактограммах появляются рефлексы кристаллов боридов железа. Ухудшение магнитомягких свойств нанокристаллического сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_9$ при повышении температуры отжига от 520 до 580°C объясняется уменьшением концентрации кремния в нанокристаллах FeSi, которое приводит к росту константы магнитокристаллической анизотропии.

Ключевые слова: магнитомягкие материалы, сплав Finemet, зависимость мягких магнитных свойств от температуры отжига.

DOI: 10.21883/FTT.2021.07.51032.041

1. Введение

Улучшение магнитомягких свойств железокремнистых сталей, имеющих широкое промышленное применение, в основном достигается совершенствованием их кристаллической структуры и текстуры [1]. В 1988 г. в работе [2] впервые было показано, что нанокристаллические сплавы на основе железа и кремния обладают экстраординарными магнитомягкими свойствами [3–5], сочетающими низкие потери на перемагничивание, высокую проницаемость и близкую к нулю магнитоstriction. Особенность новых сплавов заключается в том, что они состоят из зерен FeSi с объемно-центрированной кубической (ОЦК) решеткой размером порядка 10 нм. По этой причине они получили название „нанокристаллические“, а их мягкие магнитные свойства оказались рекордными. Нанокристаллы такого размера возникают при отжиге аморфного сплава FeSiB, благодаря небольшим добавкам меди, кластеры которой становятся центрами кристаллизации FeSi, и ниобия, препятствующего росту кристаллов [6].

Открытие нанокристаллических сплавов FeSiNbCuB (Finemet) стимулировало интенсивные исследования, на-

правленные на развитие методов их получения, на выяснение механизмов формирования структуры и способов улучшения магнитомягких свойств. Наиболее эффективным методом производства таких сплавов является контролируемая кристаллизация зерен $\alpha\text{-FeSi}$ при отжиге лент сплава, которые первоначально были получены в квазиаморфном состоянии в результате быстрой закалки из расплава [7]. Если в лабораторных условиях отжиг чаще всего проводится в вакууме или в инертной атмосфере (например, в He, Ar, N_2 , H_2 и т.д.), то при промышленном производстве — на воздухе. Для улучшения магнитомягких свойств делались попытки менять концентрацию элементов в сплаве Finemet [8–16], замещать их другими элементами [17–24], проводить отжиг исходного квазиаморфного сплава за разное время [25] и при различных температурах [8], в магнитном поле или без него [26–31], а также под давлением [32] или растягивающей нагрузкой [33–38].

Для исследования механизмов процесса кристаллизации отжиг аморфных лент проводился в широком интервале температур от 350 до 900°C [8,27,37,39–43]. Было показано, что для получения наилучших магнитомягких свойств в сплаве должна пройти первичная кристалли-

зация, оптимальные температуры которой попадают в интервал 500–600°C. Выше 600°C в матрице начинают кристаллизоваться соединения железа и бора, что приводит к резкому ухудшению магнитных свойств [8]. После отжига образцов сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_9$ в оставшейся аморфной матрице находятся случайно ориентированные нанокристаллы $\alpha\text{-FeSi}$ с концентрацией кремния $\sim 20\%$ и размером около 10 nm. В матрице, состоящей из атомов железа, бора и ниобия, остается 20–30% атомов сплава, и она заполняет промежутки между нанокристаллами в 1–2 nm. Если при высоких температурах отжига T_{an} за счет диффузии атомов происходит зарождение и рост нанозерен $\alpha\text{-FeSi}$, то при низких T_{an} имеет место релаксация внутренних механических напряжений [44], которые обусловлены технологией приготовления образцов — быстрой закалкой из жидкого состояния.

Косвенным свидетельством возникновения ОЦК-фазы FeSi является значительное увеличение температуры Кюри T_C сплава [45]. Если в аморфном состоянии $T_C = 250\text{--}320^\circ\text{C}$, то после нанокристаллизации она достигает 600°C при содержании кремния 13.5% и увеличивается до 740°C, если содержание кремния опускается до нуля, что соответствует поведению концентрационной зависимости T_C магнитомягких железокремнистых сплавов в интервале концентраций железа от 80 до 100%. Остаточная аморфная матрица, содержащая железо, тоже ферромагнитная, но ее температура Кюри, намагниченность насыщения и их концентрационные зависимости отличаются от тех, что наблюдаются у исходного аморфного сплава.

Основные представления о формировании двухфазной структуры и мягких магнитных свойств сплавов системы FeSiNbCuB , подвергнутых нанокристаллизующему отжигу, подробно изложены в обзорах G. Herzer [3,45]. Приводятся экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что структура и размер D зерна $\alpha\text{-FeSi}$ определяют петлю гистерезиса ферромагнитного материала. Принципиальное отличие нанокристаллического сплава от обычного железокремнистого сплава с крупным зерном ($D \geq 1 \mu\text{m}$) состоит в следующем. Из-за большой плотности энергии магнитокристаллической анизотропии ($K_1 \sim 8 \text{ kJ/m}^3$, например, в $\alpha\text{-FeSi}$ при 20 at.% Si) в каждом отдельном кристаллите намагниченность направлена вдоль его легкой оси $\langle 100 \rangle$. Величина K_1 слишком велика, чтобы объяснить низкую коэрцитивную силу ($H_c < 1 \text{ A/m}$) и высокую начальную проницаемость ($\mu_i \approx 10^5$), которые наблюдаются в сплавах Finemet. Поскольку матрица ферромагнитная, размер нанокристаллов мал и их оси имеют случайную ориентацию, обменное взаимодействие (с корреляционной длиной $\sim 40 \text{ nm}$) охватывает совокупность нанокристаллов, т. е. препятствует ориентации намагниченности в каждом из них по своей легкой оси. Как следствие, при перемагничивании эффективная анизотропия усредняется по этой совокупности и становится меньше по величине.

Оценка степени усреднения локальной магнитной анизотропии, т. е. уменьшения ее величины в многофазных системах, получена в работах G. Herzer [8,46] в рамках модели случайной анизотропии [47]. При размере зерна D менее корреляционной длины $\sim 40 \text{ nm}$ в эксперименте наблюдаются предсказанные теоретически зависимости $H_c \sim D^6$ и $\mu_i \sim 1/D^6$. Таким образом, получается, что как коэрцитивная сила, так и начальная проницаемость очень сильно зависят от микроstructures сплава, особенно от величины D . В работе [48] теоретически описано наблюдаемое в эксперименте необычное поведение μ_i и D в зависимости от температуры отжига. С ростом T_{an} размер зерна сначала уменьшается (проницаемость возрастает), а затем увеличивается (проницаемость падает), имеется минимум при $T_{an} \sim 550^\circ\text{C}$.

L.K. Varga и F. Mazaleyrat исследовали и интерпретировали температурную зависимость коэрцитивной силы в пределах от 77 K (-196°C) до 850 K (580°C) при перемагничивании образцов сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_9$, перед этим подвергнутых отжигу при разных температурах ($T_{an} = 500, 525, 540, 575$ и 600°C) [49]. Как и ожидалось, при температурах, превосходящих точку Кюри аморфной матрицы, магнитная подсистема матрицы выключается и происходит развязка магнитных систем матрицы и кристаллов. И, как следствие, резко, на два-три порядка возрастает коэрцитивная сила. Интересно, что температура развязки практически не зависит от T_{an} и близка к начальной T_C исходного аморфного сплава ($600 \pm 30 \text{ K}$). Было показано, что рост H_c уменьшается с увеличением температуры отжига T_{an} , и, как предположили авторы, с увеличением доли кристаллической фазы. Сверхмягкий до развязки материал ($H_c < 1 \text{ A/m}$) остается магнитомягким после развязки ($H_c \sim 100 \text{ A/m}$), если он был кристаллизован при наибольших температурах. Для объяснения эффектов развязки магнитных систем авторы [49] модифицировали модель случайной анизотропии G. Herzer [3] и показали, что модельные результаты, описывающие увеличение коэрцитивной силы по порядку величины, могут быть получены для температур около температуры развязки и выше нее, если учесть дипольное ферромагнитное взаимодействие монокристаллических наночастиц, которое оказывается достаточно сильным, чтобы заместить обменное взаимодействие при усреднении локальной магнитной анизотропии в двухфазных нанокристаллических сплавах. Кроме того, при усреднении наряду с магнитокристаллической анизотропией необходимо учитывать анизотропию формы нанокристаллов.

Микроstructure и мягкие магнитные свойства сплава слабо зависят от температуры отжига в диапазоне 500–600°C. Считается, что нанокристаллы формируются за короткое время (около 10–15 min) и не меняются значительно даже после продолжительной термической обработки, проводящейся в течение нескольких h. Типичной является термообработка в течение 1 h при 540–550°C. Слишком продолжительный отжиг сильно ухудшает магнитные свойства. Так в работе [25] было

показано, что коэрцитивная сила мала, 0.14 А/м, если отжиг длился не более трех часов, и увеличивается до 133 А/м, если он длился 150 h. Несмотря на то, что размер нанокристаллов и параметр их решетки увеличиваются незначительно, картина доменных полос в образцах в виде лент меняется очень существенно, особенно при отжиге в магнитном поле, что свидетельствует об изменении эффективной магнитной анизотропии за счет вкладов в нее магнитоупругой анизотропии нанокристаллов и аморфной матрицы. В рентгеновской дифрактограмме образца, отожженного в течение 150 h, проявляется один очень слабый пик, который соответствует фазе Fe₃B, обладающей сильной анизотропией.

Известно [50], что в термодинамическом равновесии бор практически нерастворим в ОЦК-Fe (растворимость < 0.01%), растворимость меди (< 0.2%) и ниобия (< 0.1%) тоже низкая. Если это справедливо и для нанокристаллов, то они должны состоять в основном из Fe и Si, что и подтверждено в работе [51]. Фактором, способствующим образованию нанокристаллов α -FeSi, является разная диффузионная подвижность различных атомов в аморфном сплаве Fe_{73.5}Si_{13.5}Nb₃Cu₁B₉, которая рассчитывалась из первых принципов и подробно анализировалась в работе [52]. Как и ожидалось, диффузионная активность Nb в этом сплаве является самой низкой, а атомов Cu — самой высокой. Оказалось, что скорость диффузии атомов В также меньше, чем у атомов меди. Диффузии бора препятствует ниобий, поскольку обычно малые атомы обладают гораздо большей диффузионной подвижностью, чем Fe, Cu или Si. Наиболее интересной особенностью аморфного сплава на основе железа является предпочтительное локальное соседство атомов Cu—Cu и Nb—В. Поскольку нет данных, указывающих на сильное взаимодействие между атомами меди, локальная концентрация атомов Cu должна быть вызвана их отталкиванием от богатой железом матрицы и довольно быстрым перераспределением вследствие их большой диффузионной подвижности. Атомы Nb и В в аморфных сплавах на основе железа связываются друг с другом, что снижает их диффузионную активность, приводит к большому количеству выделений α -FeSi на первом этапе кристаллизации и к формированию диффузионного барьера, который предотвращает чрезмерный рост зерен α -FeSi.

По данным атомно-зондовой томографии на самой ранней стадии отжига примерно при $T_{an} = 400^\circ\text{C}$ в сплаве появляются кластеры меди размером около пяти нанометров и, возможно, сначала аморфные [51,53]. Поскольку образование этих кластеров обусловлено тенденцией к фазовому разделению между медью и железом, то при увеличении температуры отжига или продолжительности выдержки они становятся более четкими. В работе [54] приведены результаты численного моделирования роста и укрупнения кластеров меди, которые комбинировались с экспериментами атомно-зондовой томографии. Была определена межфазная энергия кристаллов Cu (0.54 J/m²), выделившихся в аморф-

ной матрице, и их средний радиус (около 2.5 nm), при ширине распределения на половине высоты 1.6 nm.

Структура кластеров Cu на разных стадиях отжига исследовалась с использованием протяженной тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (Extended X-ray Absorption Fine Structure — метод EXAFS). В работе [55] установлено, что после 30-минутной выдержки образцов сплава при T_{an} , равной 300 и 400°C, число атомов в первой координационной сфере (КС) N_1 немного более 8, а соответствующее межатомное расстояние $a_1 \approx 0.245$ nm, что совпадает с параметрами первой координационной сферы в ОЦК-железе. После отжига при 460°C координационное число уменьшается в два раза, а расстояние a_1 увеличивается до 0.2504 nm, и далее по мере роста T_{an} как N_1 , так и a_1 постепенно увеличиваются, достигая после отжига при $T_{an} = 580^\circ\text{C}$ величин, характерных для ГЦК-меди ($N_1 = 12.0$ и $a_1 \approx 0.2556$ nm), а именно: $N_1 = 12.3$ и $a_1 \approx 0.2545$ nm. Возможно, что малые значения координационного числа N_1 , полученные из EXAFS-спектров образцов, отожженных при 460 и 500°C, происходят из-за того, что на этой стадии кластеры меди содержат мало атомов, и поэтому: 1) велика доля атомов, расположенных по границе кластера, 2) высока степень дефектности пограничных слоев кластера. Как следствие, многие атомы меди в сплаве имеют не полностью заполненную первую КС.

Результаты EXAFS-исследования локальной структуры вокруг атомов Cu в сплаве Finemet в исходном (закаленном) состоянии и после отжига при 450, 550 и 650°C, приведенные в [56], оказались весьма неожиданными. Авторы утверждают, что ГЦК-структура Cu распознается уже в закаленной ленте. Существует небольшое количество медных кластеров, которые имеют очень маленький размер. Это состояние стабильно до 450°C. При температурах выше 450°C кластеры ГЦК-меди быстро развиваются, сохраняясь в сплаве до конца нанокристаллизации. Принято считать, что важная роль кластеров Cu состоит в том, что они являются центрами зародышеобразования для более крупных наночастиц Fe₃Si [57], которые отвечают за магнитомягкие свойства отожженных нанокристаллических сплавов Finemet. На границе раздела кластеров Cu с матрицей FeSiNbCuB фазы отличаются друг от друга как по химическому составу, так и по структуре: матрица аморфна и богата Fe и Si, в то время как выделения представляют собой кристаллические кластеры Cu, которые не имеют ни плоскую, ни правильную форму [54].

Несмотря на то, что ранние атомно-зондовые и EXAFS-исследования убедительно показали присутствие кластеров Cu до начала реакции кристаллизации α -FeSi, было непонятно, как кластеры Cu стимулируют зародышеобразование основной кристаллической фазы, пока в образце сплава Fe_{73.5}Si_{13.5}Nb₃Cu₁B₉, отожженном при 550°C в течение 10 min, не было обнаружено выделение меди (Cu-кластер), который находился в прямом контакте с нанокристаллом FeSi [51]; из этого единичного

наблюдения был сделан вывод о том, что кластеры Си непосредственно служат гетерогенным местом зарождения первичных кристаллов FeSi. В то же время простой анализ дифрактограммы ленты сплава Finemet в исходном состоянии, т.е. сразу после закалки из расплава на вращающееся медное колесо, показывает [58], что уже начальная структура такого сплава может быть определена как мелкозернистая, высокодефектная ОЦК-структура с размерами зерен около 2 нм, поскольку первый, самый интенсивный, дифракционный пик по угловому положению совпадает с брэгговским рефлексом (110) для ОЦК-железа, а широкие диффузные максимумы расположены близко к расчетным позициям других ОЦК-рефлексов.

Доля кристаллической фазы в отожженных образцах в основном определяется содержанием бора и не зависит от содержания кремния. Как и ниобий, бор препятствует росту зерен — их средний размер уменьшается с увеличением его содержания. Концентрация кремния в зернах значительно больше, чем ее средняя величина в сплаве. В сплаве $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_9$ состав зерен близок к стехиометрическому Fe_3Si , имеющему структуру $D0_3$. Рост ОЦК-зерен может продолжаться до тех пор, пока в остаточной аморфной матрице возможно образование стехиометрического $(\text{Fe}_{1-z}\text{Nb}_z)_2\text{B}$. Однако ниобий препятствует образованию кристаллических соединений бора и стабилизирует аморфную структуру матрицы.

Кроме количественного содержания В, Nb и Си, которое определяет размер нанокристаллов, есть и другие факторы, влияющие на формирование рекордных магнитных свойств классического $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_9$, в частности, конкуренция различных типов анизотропии, магнитокристаллической, магнитоупругой, наведенной при отжиге в магнитном поле и магнитострикционной, а также качество образцов-лент (шероховатость поверхности, присутствие примеси и окисных слоев [59] и т.д.). Эти факторы наряду с появлением сильно анизотропной фазы типа Fe_nV являются причиной отклонения характеристик петли гистерезиса от простой зависимости D^6 , когда D становится менее ~ 15 нм. Поскольку нанокристаллы находятся в матрице, которая может оказывать на них воздействие, то необходимо свести к минимуму вклад магнитной анизотропии, например, подбирая способ термообработки. В результате отжига при оптимальных условиях возникают нанокристаллы размером менее ферромагнитной корреляционной длины. Как следствие этого, усредняются, т.е. сильно уменьшаются, не только локальная магнитокристаллическая анизотропия, но и взаимосвязанные с локальной магнитострикцией флуктуации магнитоупругой анизотропии, т.е. формируются необходимые магнитные свойства сплава.

Для того чтобы сформулировать цель и задачи настоящего исследования, следует напомнить утверждение, которое повторяется во многих источниках, например, в обзорах G. Herzer [3,45], о том, что микроструктура и мягкие магнитные свойства сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_9$ слабо зависят от температуры отжига при ее изменении

в диапазоне 500–600°C. Тем не менее в его же статье [8] приводится зависимость коэрцитивной силы H_c от температуры отжига T_{an} , ход которой показывает на наличие минимума при $T_{an} \approx 520^\circ\text{C}$. Если между значениями T_{an} 500 и 520°C наблюдается незначительное уменьшение H_c , то после $T_{an} = 540^\circ\text{C}$ и тем более после 560°C — резкий рост H_c . Достаточно отметить, что между температурами 560 и 590°C коэрцитивная сила увеличивается на два порядка, от 0.01 до 1 А/см (от 1 до 100 А/м). К сожалению, автор в [8] не указал ни время выдержки при отжиге, ни состав атмосферы, окружающей образцы во время отжига, хотя ранее в работе [46] такие же образцы подвергались отжигу в течение 1 h в атмосфере азота.

Поэтому здесь предпринята и реализована попытка проследить изменение мягких магнитных свойств и атомной структуры сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_9$ в зависимости от температуры отжига на воздухе продолжительностью 2 h в диапазоне 520–620°C. Полученные данные позволили установить корреляцию структуры и магнитных свойств, а также объяснить влияние изменений фазового состава сплава на его магнитные свойства.

2. Образцы и методика эксперимента

Сплавы $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_9$ и $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{11}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_9$ в исходном (квазиаморфном) состоянии получены в виде лент толщиной около 20 μm и шириной около 1 mm быстрой закалкой на воздухе расплава, падающего на вращающийся медный барабан [35,58]. Затем отрезки ленты сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_9$ длиной около 100 mm подвергались отжигу в течение 2 h при температурах $T_{an} = 520, 540, 560, 580, 600$ и 620°C для нанокристаллизации, т.е. для кристаллизации с формированием нанозерен. Отжики проводились на воздухе. Были получены образцы сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_9$ с изменяющимися по мере повышения температуры T_{an} структурой и магнитными свойствами.

Магнитное состояние образцов контролировалось по петлям гистерезиса, измеренным в открытой магнитной цепи с помощью гальванометрического компенсационного микроверметра. Из петель гистерезиса, полученных в полях до ± 8000 А/м, приложенных вдоль оси ленты, определялись коэрцитивная сила H_c , максимальная индукция B_m и остаточная индукция B_r . Погрешность измерения составляла 3% для H_c и 7% для B_r и B_m . Температурная зависимость удельной намагниченности насыщения сплава $\sigma(T)$ при нагреве от 20 до 740°C измерялась в образцах сплава длиной 5 mm, отожженных при температурах T_{an} , равных 520 и 540°C . Измерения выполнялись с использованием вибромагнитометра Lake Shore 7407 VSM в поле 5 kOe (400 kA/m), относительная погрешность измерений не превышала 1%.

После магнитных измерений из лент были нарезаны фрагменты длиной 5–6 mm, которые наклеивались на оправки в форме колец параллельно друг другу в два

перекрывающихся слоя толщиной $\sim 40 \mu\text{m}$. На них были проведены структурные исследования методом рентгеновской дифракции.

Дифрактограммы сплавов измерялись на четырех-кружном рентгеновском дифрактометре (ПИЯФ, НИЦ Курчатовский институт) в геометрии на просвет с использованием монохроматизированного рентгеновского излучения ($\lambda = 0.71 \text{ \AA}$). Для каждого образца с помощью $\theta-2\theta$ сканирования были получены две дифрактограммы: одна, когда вектор рассеяния направлен вдоль оси ленты, а вторая, когда он перпендикулярен оси ленты, но лежит в плоскости образца. Поскольку интенсивности рассеяния в дифрактограммах в пределах статистической точности не различаются, то результаты измерений суммировались.

3. Результаты и обсуждение

Петли магнитного гистерезиса, измеренные при перемагничивании образцов сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_9$ после кристаллизации в течение 2 h при температурах T_{an} от 520 до 620°C с шагом в 20°, приведены на рис. 1. При повышении температуры кристаллизации петли становятся более наклонными, что говорит о постепенном затруднении процессов намагничивания и перемагничивания.

Значения коэрцитивной силы, определенные из этих петель, приведены в табл. 1, а ее температурная зависимость в интервале температур отжига 520–600°C показана на рис. 2. Увеличение коэрцитивной силы при увеличении температуры отжига наблюдалось ранее, например, в работах [8,44,60].

Ранее было показано [35], что увеличение содержания железа за счет кремния в отожженных образцах сплава приводят к аналогичному эффекту. Например,

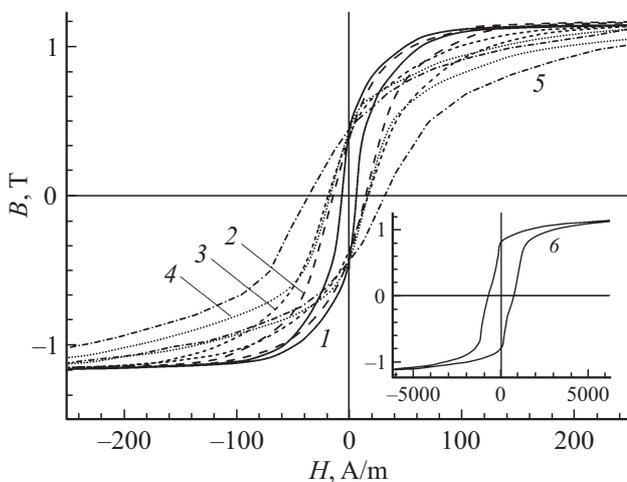


Рис. 1. Петли гистерезиса образцов сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_9$ после кристаллизации в течение 2 h при температурах: 1 — 520, 2 — 540, 3 — 560, 4 — 580, 5 — 600 и 6 — 620°C (на вставке внизу справа).

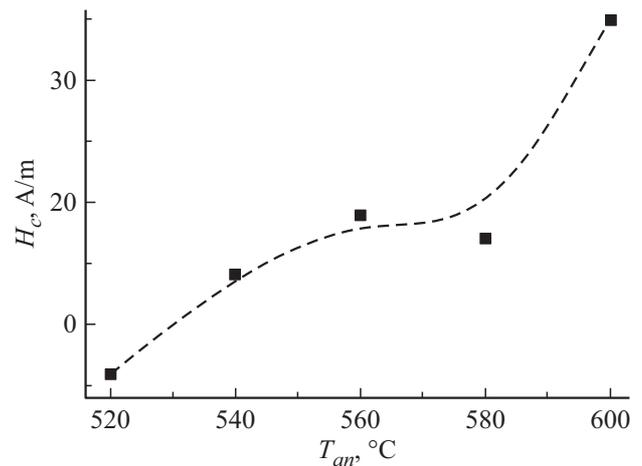


Рис. 2. Зависимость коэрцитивной силы от температуры отжига T_{an} в интервале температур от 520 до 600°C.

при переходе от образца сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_9$ к образцу сплава $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{11}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_9$ (образцы получены одинаковым способом, в результате кристаллизации в течение 2 h при температуре 520°C) петля магнитного гистерезиса становится более наклонной, увеличиваются индукция насыщения от 1.25 до 1.28 или на 2.5% и коэрцитивная сила в 8 раз от 0.48 до 3.90 A/m. Естественно связать эти изменения магнитных свойств с увеличением средней концентрации железа в сплаве. При этом, скорее всего, в нанокристаллах также увеличивается объемная доля железа, что обосновывается соотношениями химических составов в нанокристаллах и аморфной матрице, приведенных в обзоре [3]. Поскольку вклад нанокристаллов в намагниченность образцов сплава является доминирующим, то можно предположить, что ухудшение магнитомягких свойств как при повышении температуры отжига, так и при увеличении концентрации железа обусловлено увеличением доли железа в нанокристаллах.

На рис. 3 приведена температурная зависимость намагниченности насыщения в образцах сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_9$, предварительно подвергнутых нанокристаллизующему отжигу при температурах

Таблица 1. Коэрцитивная сила, H_c , определенная из петли гистерезиса, измеренной в поле $\pm 8 \text{ kA/m}$ после кристаллизации образцов сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_9$ при температуре T_{an} , изменяющейся от 520 до 620°C

$T_{an}, ^\circ\text{C}$	$H_c, \text{ A/m}$
520	6
540	14
560	19
580	17
600	35
620	740

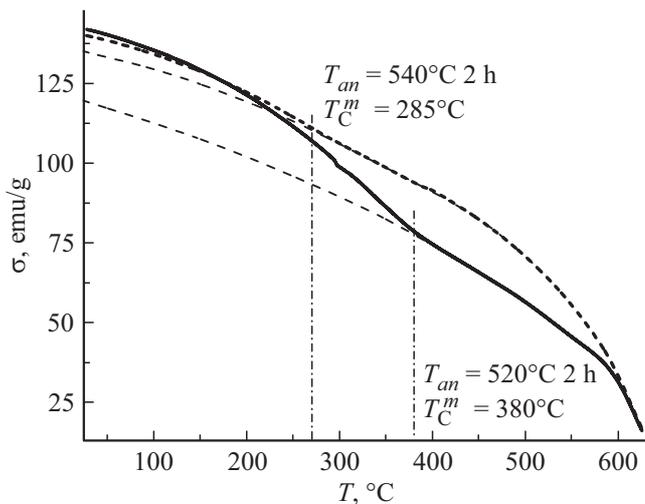


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности в магнитном поле 5 кОе образцов сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_9$, подвергнутых нанокристаллизующему отжигу при температурах 520 и 540°C. Экстраполяция намагниченности из области 400–500°C в сторону меньших температур (штриховые линии) позволяет оценить температуру Кюри (T_C^m) аморфной матрицы в каждом из образцов сплавов после нанокристаллизации (вертикальные штрихпунктирные прямые).

$T_{an} = 520$ и 540°C . Кривые $\sigma(T)$ измерены в магнитном поле 5 кОе, которое гарантированно обеспечивает намагничивание до насыщения. Перепады скорости снижения намагниченности объясняются тем, что после нанокристаллизации при комнатных температурах она складывается из вкладов двух ферромагнитных систем: нанокристаллов и остаточной аморфной матрицы, каждая из которых имеет свою точку перехода в парамагнитное состояние — температуру Кюри [3].

Если температура Кюри нанокристаллов $\alpha\text{-FeSi}$ ($T_C^n = 630^\circ\text{C}$ по нашим данным) и массивных кристаллов кремнистого железа имеют близкие значения (в чистом железе $T_C^{\text{Fe}} = 720^\circ\text{C}$, по мере увеличения содержания кремния уменьшается и при 20 at.% Si равна 610°C), то аморфная матрица переходит в парамагнитное состояние при гораздо меньших температурах (например, в обзоре [3] приводится значение $T_C^m = 290^\circ\text{C}$). Если экстраполировать намагниченность из интервала температур 400–500°C, в котором вклад в $\sigma(T)$ дают только нанокристаллы $\alpha\text{-FeSi}$, в сторону меньших температур (результаты в виде функций $\sigma_n = \sigma_{0n}(1 - T/T_C^n)^\beta$, показаны штриховыми линиями на рис. 3), то температура, при которой подключается матрица, соответствует точке T_C^m , в которой результат экстраполяции начинает расходиться с экспериментальной намагниченностью $\sigma(T)$, а разность $\sigma(T) - \sigma_n(T)$ является вкладом аморфной матрицы $\sigma_m = \sigma_{0m}(1 - T/T_C^m)^\beta$ в общую намагниченность [9]. Здесь $T_C^m = 380^\circ\text{C}$ после отжига при температуре 520°C и $T_C^m = 285^\circ\text{C}$ после отжига при температуре 540°C .

Температурные зависимости намагниченности насыщения, приведенные на рис. 3, позволяют проследить тенденции тех изменений, которые происходят в сплаве при увеличении температуры нанокристаллизующего отжига T_{an} от 520 до 540°C . Поскольку понижается температура Кюри аморфной матрицы с химическим составом (Fe, Nb)B, то можно предположить, что в ней уменьшается содержание железа, скорее всего, из-за его дополнительной диффузии из матрицы в нанокристаллы при более высокой T_{an} . Ранее было показано [35,58], что в образцах сплава $\text{Fe}_{87-X}\text{Si}_X\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_9$, отожженных в течение 2 h при температуре 520°C , при уменьшении средней концентрации кремния X от 13.5 до 0 уменьшается его относительное содержание в нанокристаллах $\alpha\text{-FeSi}$. Доля железа растет, что сопровождается увеличением параметра ОЦК-решетки нанокристаллов и уменьшением объемной доли фазы $D0_3$ вплоть до ее полного исчезновения. В то же время, несмотря на рост индукции насыщения, мягкие магнитные свойства ухудшаются — повышается коэрцитивная сила, увеличивается наклон петли магнитного гистерезиса.

В дифрактограммах образцов сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_9$ после отжига при температурах T_{an} от 520 до 620°C , которые приведены на рис. 4, наблюдаются пики с миллеровскими индексами (110), (200), (211) и далее до (431) и (510) для ОЦК-решетки $\alpha\text{-FeSi}$. Поскольку параметр элементарной ячейки фазы Fe_3Si (сверхструктура типа $D0_3$) примерно вдвое больше, чем для ОЦК-структуры, то при имеющемся разрешении дифрактометра ОЦК-пики с индексами (h, k, l) в дифрактограммах совпадают с $D0_3$ -пиками (h_D, k_D, l_D), где $h_D = 2h$, $k_D = 2k$ и $l_D = 2l$ — целые четные числа. На углах рассеяния, меньших, чем угол $2\theta_{110}$ пика (110) для ОЦК-решетки, отчетливо видны два сверхструктурных пика с индексами $(111)_D$ и $(200)_D$ для $D0_3$ -решетки. Пики $(220)_D$, $(400)_D$, $(422)_D$ и др., которые совпадают с разрешенными пиками (110), (200), (211) и др. ОЦК-решетки нанокристаллов, на рис. 4 не показаны. На углах рассеяния 2θ около 24 и 25° наблюдаются пики $(311)_D$ и $(222)_D$, более удаленные $D0_3$ -пики слабы и на общем фоне интенсивности рассеяния не проявляются.

Кроме того, в дифрактограммах можно выделить осциллирующий вклад рассеяния от аморфной матрицы — части сплава, остающейся после нанокристаллизации в аморфном состоянии. Два широких максимума этого вклада наблюдаются под очень сильным брэгговским пиком (110) около $2\theta \approx 20^\circ$ и под пиками (200) и (211) около $2\theta \approx 34^\circ$. Матрица содержит металлы Fe, Nb и B в качестве аморфизирующего элемента и небольшие (до 5 nm) ГЦК-кластеры меди [3,51]. Последние не дают заметного вклада в рентгеновское рассеяние из-за их малых размеров и относительно малого количества.

После отжига образца сплава при температуре 620°C в его дифрактограмме появляются очень слабые пики боридов железа ($2\theta \approx 17.4, 22.6$ и 32.9°), что сопровождается резким ухудшением магнитных свойств —

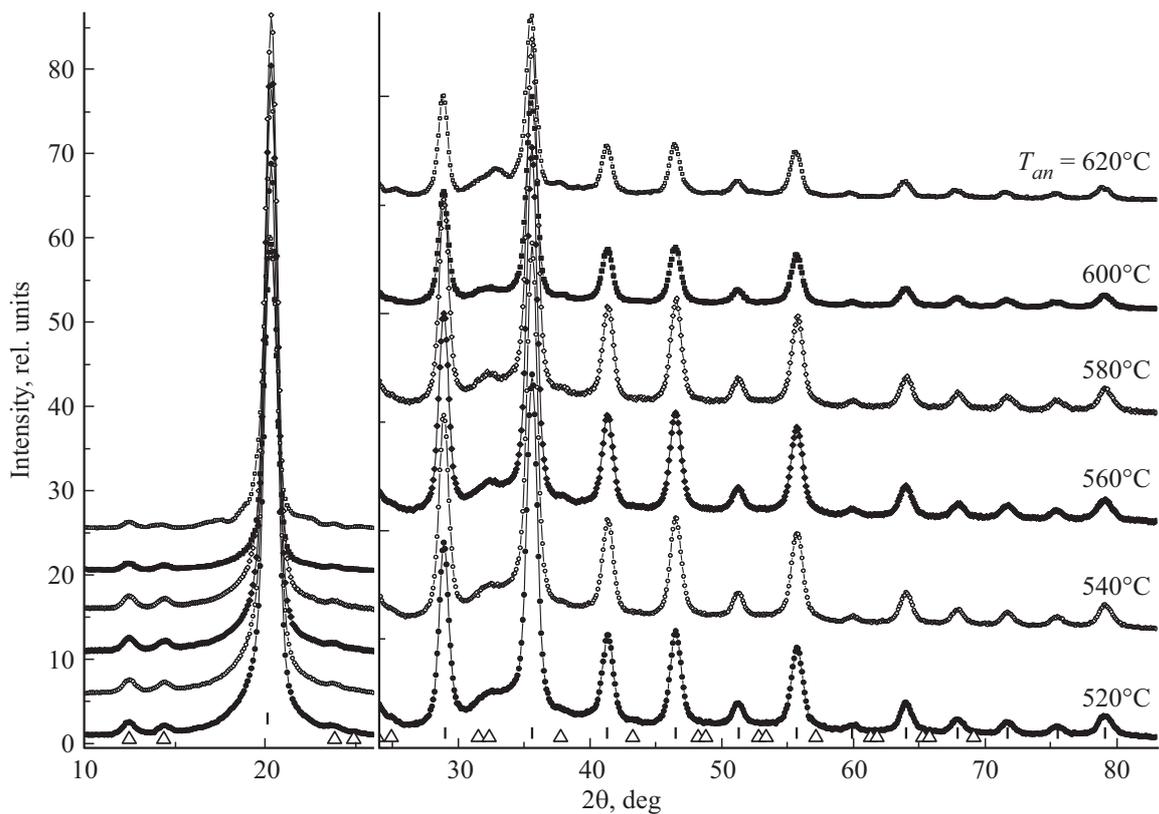


Рис. 4. Дифрактограммы образцов сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_9$, подвергнутых нанокристаллизующему отжигу при температурах от 520 до 620°C в течение 2 h. Интенсивности в правой части увеличены примерно в 2.5 раза. Отмечены позиции брэгговских рефлексов ОЦК-решетки (штрихи) и не совпадающих с ними сверхструктурных рефлексов фазы $D0_3$ (светлые треугольники). Ошибка измерений имеет величину порядка размера символа (точки).

петля магнитного гистерезиса на вставке рис. 1 — и свидетельствует о начале в сплаве процесса вторичной кристаллизации [3]. Поскольку результаты вторичной кристаллизации выходят за рамки настоящего исследования, то из дальнейшего анализа атомной структуры сплавов дифрактограмма образца, подвергнутого продолжительному отжигу при наибольшей температуре, равной 620°C, будет исключена.

На рис. 5 показан результат разложения с использованием метода наименьших квадратов (МНК) одной из дифрактограмм. На рис. 5 показан результат разложения с использованием метода наименьших квадратов (МНК) одной из дифрактограмм, в которой были выделены: (1) монотонно спадающий фон, (2) брэгговские пики от ОЦК-решетки нанокристаллов, (3) сверхструктурные пики от фазы $D0_3$ (только те, которые не совпадают с ОЦК-пиками) и (4) вклад в рассеяние от оставшейся в аморфном состоянии матрицы. Форма брэгговских пиков описывалась функцией Войта, т.е. суммой гауссиана и лоренциана, имеющих одинаковую ширину на полувысоте. Описать корректно вклад в рассеяние от аморфной матрицы очень сложно, особенно ту его часть на больших углах, что расположена за двумя очевидными максимумами. Поскольку цель разложения состояла всего лишь в выяснении тенденции изменения

с температурой отжига вкладов от фаз ОЦК и $D0_3$, а также от аморфной матрицы, ее вклад при углах рассеяния $2\theta > 40^\circ$ был описан совокупностью четырех гауссианов для $T_{an} = 520^\circ\text{C}$, а для других температур отжига положение и ширина этих гауссианов не варьировалась. Относительная разность (Δ/Int) между расчетной и экспериментальной (Int) интенсивностями в каждой точке показана внизу на рис. 5.

Полученные в результате МНК-разложения суммарные интегральные интенсивности вкладов нанокристаллов (I_{NC} — сумма интенсивностей пиков, соответствующих фазам ОЦК и $D0_3$), областей $D0_3$ (I_{D03} — сумма пиков $(111)_D$, $(200)_D$, $(311)_D$ и $(222)_D$), а также аморфной матрицы (I_{AM} — сумма четырех гауссианов) позволяют оценить относительные доли фаз и проследить их изменение с температурой отжига.

В табл. 2 приведены доли (в %) суммарных интенсивностей I_{NC} , I_{D03} и I_{AM} и их отношения для отжига при температуре T_{an} от 520 до 600°C продолжительностью 2 h. По мере увеличения температуры отжига от 520 до 580°C, т.е. в интервале температур, который считается оптимальным для формирования в сплаве $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_9$ магнитомягких свойств, доля вклада нанокристаллов $\alpha\text{-FeSi}$ увеличивается, а матрицы — уменьшается. В то же время в пределах погрешности

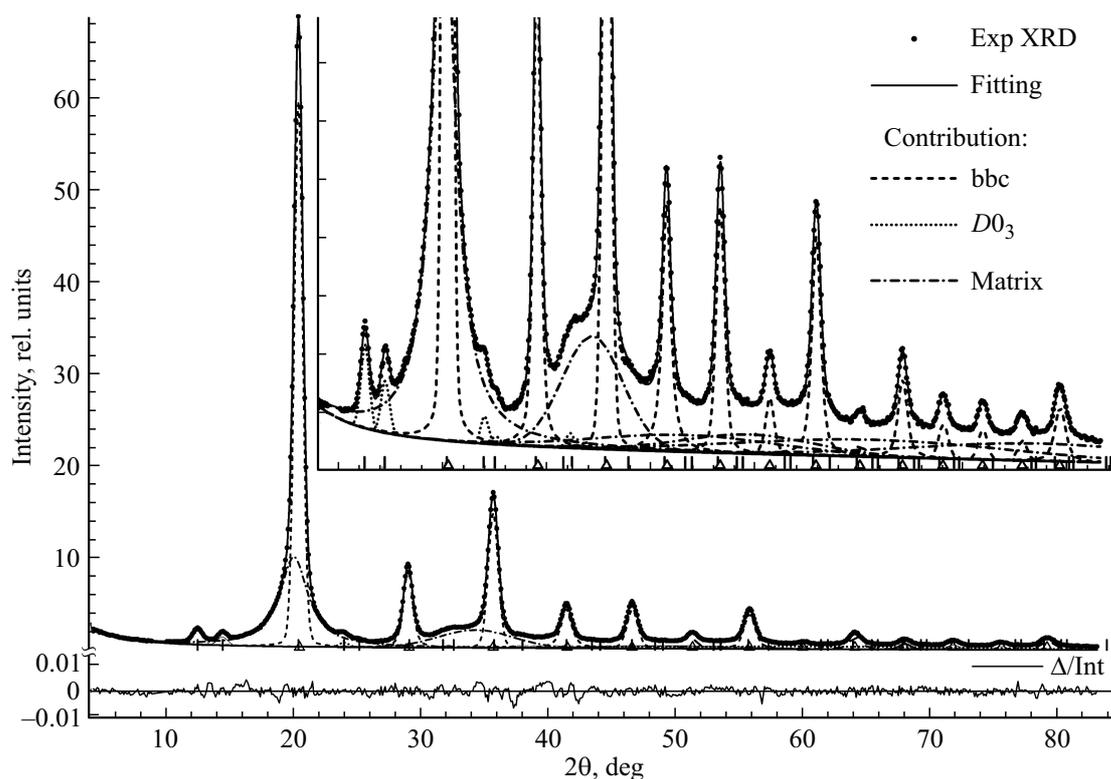


Рис. 5. Разложение дифрактограммы образца, подвергнутого нанокристаллизующему отжигу при температуре 520°C в течение 2 h, методом наименьших квадратов. Вклад в узкие пики дают ОЦК (bcc) нанокристаллы α -FeSi и области с $D0_3$ -упорядочением. Широкие пики описывают рассеяние от аморфной матрицы (matrix). Внизу приведена величина относительной разницы (Δ/Int) между расчетной и экспериментальной (Int) интенсивностями в каждой точке. На вставке для большей наглядности те же данные приведены в меньшем диапазоне интенсивности рассеяния.

вклад от областей $D0_3$ остается неизменным. Отношения вкладов изменяются в соответствии с изменением их доли в дифрактограммах: I_{NC}/I_{AM} и $(I_{NC} + I_{D03})/I_{AM}$ растут, I_{D03}/I_{NC} уменьшается.

Атомы Si, как наиболее мелкие и не образующие соединений с Cu, Nb и В, уже на ранних стадиях отжига практически все оказываются в нанокристаллах, возникающих, по-видимому, из зародышей с ОЦК ближним порядком. Атомы Fe имеют больший чем у Si размер и могут образовывать соединения, по крайней мере, с бором. Поэтому их подвижность ниже, чем у

атомов кремния, но она увеличивается с ростом T_{an} . При этом наверняка двух часов отжига достаточно, чтобы достичь максимального для этой температуры исхода атомов Fe из матрицы в нанокристаллы. Возможно, что одновременно с ростом T_{an} увеличивается и вероятность образования боридов железа, что все в большей степени препятствует его диффузии из матрицы в нанокристаллы.

Анализируя положения и ширины узких интенсивных пиков, которые представляют собой вклады от ОЦК-решетки нанокристаллов, можно оценить пара-

Таблица 2. Вклады отдельных фаз в рентгеновскую дифрактограмму: доли суммарных интенсивностей пиков, соответствующих нанокристаллам (I_{NC}), аморфной матрице (I_{AM}) и областям фазы $D0_3$ ($I_{D03} = (111)_D + (200)_D + (311)_D + (222)_D$), а также их отношения

Температура отжига, °C	Доля в общей интенсивности рассеяния, %			Отношение интенсивностей		
	I_{NC}	I_{AM}	I_{D03}	I_{NC}/I_{AM}	I_{D03}/I_{NC}	$(I_{NC} + I_{D03})/I_{AM}$
520	53.0(6)	45.5(9)	1.5(1)	1.17(3)	0.028(2)	1.20(3)
540	55.5(5)	42.9(9)	1.6(1)	1.29(3)	0.029(2)	1.33(3)
560	59.0(4)	39.4(5)	1.6(1)	1.50(2)	0.027(2)	1.54(2)
580	60.8(4)	37.6(5)	1.6(1)	1.62(2)	0.026(2)	1.66(3)
600	59.6(5)	38.9(7)	1.5(1)	1.53(3)	0.025(2)	1.57(3)

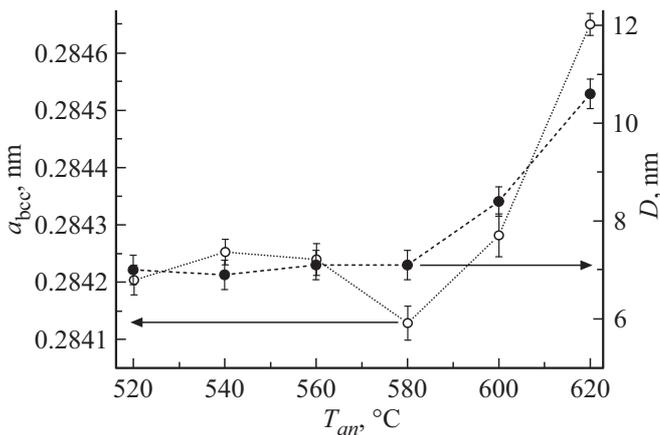


Рис. 6. Зависимость параметра решетки (светлые символы) и среднего размера (темные символы) ОЦК-нанокристаллов от температуры отжига T_{an} .

метр решетки и размер областей когерентного рассеяния [61,62], который соответствует среднему размеру нанокристаллов, образовавшихся в сплаве в результате отжига при температуре T_{an} .

На рис. 6 приведены зависимости от T_{an} параметра решетки и среднего размера ОЦК-нанокристаллов в образцах сплава $Fe_{73.5}Si_{13.5}Nb_3Cu_1B_9$. Средний размер и параметр решетки нанокристаллов остаются практически неизменными при температурах отжига от 520 до 580°C, начиная с 600°C наблюдается их рост, особенно резкий при $T_{an} = 620^\circ C$. Стабильные значения параметров $a_{bcc} = 0.284206$ нм и $D \approx 7.0$ нм соответствуют области оптимальных температур отжига для получения наилучших мягких магнитных свойств, их резкое увеличение — ухудшению свойств и началу вторичной кристаллизации аморфной матрицы.

Параметр решетки был определен с помощью метода наименьших квадратов по угловым положениям ОЦК-пиков, полученных при МНК-разложении дифрактограмм (рис. 5). Оценка среднего размера нанокристаллов получена по формуле Шеррера [61] из ширины этих же пиков на полувысоте.

Прежде чем перейти к анализу результатов рентгенодифракционных исследований, следует уточнить, что имеется в виду под терминами „нанокристаллы“ и „аморфная матрица“. Обычно при МНК-разложении дифрактограмм подразумевается, что в разные наборы рефлексов дают вклад области материала, имеющие разные структуры. В случае нанокристаллического сплава ситуация несколько сложнее. Будем рассматривать нанокристалл как область сплава размером D , окруженную аморфной матрицей. Такой же средний размер нанокристаллов $FeSi$ наблюдается для отожженного при 550°C образца, исследованного методом трансмиссионной электронной микроскопии [63,64]. Наблюдается разброс в оценках среднего размера нанокристаллов при отжиге сплава Finemet на воздухе при одина-

ковой температуре, например, 525°C — от ~ 7 до ~ 12 нм [9,10,23,43,65,66], но при этом в некоторых работах, например, в [43] в формуле Шеррера ошибочно используется не полная ширина, а полуширина пика, что завышало D в два раза [62].

Термин „аморфная матрица“ более или менее уместен только для сплава в исходном состоянии, после закалки из расплава, до нанокристаллизующего отжига. Следует отметить, что в дифрактограмме сплава $Fe_{73.5}Si_{13.5}Nb_3Cu_1B_9$ в его исходном состоянии наблюдаются широкие диффузные пики [67]. Но расположение максимума первого пика при углах рассеяния $2\theta \approx 20^\circ$, совпадающее с максимумом интенсивности в брэгговском рефлексе (110) для ОЦК-решетки железа, указывает на то, что в исходном состоянии имеются регионы с ОЦК ближним порядком в расположении атомов [58]. После нанокристаллизующего отжига, как следует из вышеприведенных вычислений, отношение $Me/V = (22.9 + 3)/9 = 2.88$, где $Me = Fe$ или Nb . Формально это означает, что бор может образовать с металлами соединения типа Me_2B и Me_3B со значительным преобладанием последних. Пики от этих соединений действительно наблюдаются как в наших дифрактограммах, так и в статьях других авторов, когда такие соединения в заметном количестве образуются после отжига при температуре выше 600°C.

Для простоты положим, что в ОЦК-решетке нанокристалла нет вакансий и дефектов, но часть атомов железа в ней может быть замещена атомами кремния, которые, как известно [66], испытывают взаимное отталкивание и поэтому не могут быть ближайшими соседями. Атомов другого сорта нанокристалл не содержит. Количество замещающих атомов кремния и их распределение по узлам ОЦК-решетки изменяются только на начальных этапах отжига при заданной температуре, а к его концу эти изменения гарантированно заканчиваются. Распределение кремния по узлам решетки неоднородное: в части нанокристалла его содержание может приближаться к стехиометрическому — Fe_3Si , а в остальной части возникает неупорядоченный раствор $\alpha-FeSi$ с низким содержанием кремния. В дифрактограмме вклад в ОЦК-рефлексы будет давать весь нанокристалл, имеющий соответствующую ориентацию осей кристаллической решетки, а в $D0_3$ — только та его часть, которая имеет упорядоченную структуру, близкую к стехиометрии Fe_3Si .

Предположим, что после нанокристаллизующего отжига при температуре 520°C в течение 2h: (1) весь кремний переходит из аморфной матрицы в нанокристаллы, (2) в нанокристаллах около 80% атомов железа находятся в упорядоченной фазе $D0_3$. Первое предположение основывается на том, что содержащиеся в матрице Nb и B выталкивают кремний, атомы которого являются наиболее подвижными, и за два часа отжига он полностью перейдет из матрицы в нанокристаллы [3], а второе — на результатах, полученных методом ядерной гамма-резонансной (ЯГР) спектроскопии (эффект

Мёссбауэра) [58]. При анализе распределения локальных окружений атомов железа по сверхтонким полям было показано, что в сплаве, содержащем 13.5% кремния, после отжига при температуре T_{an} 520°C в течение двух часов вокруг атомов железа преобладает координация, соответствующая локальному порядку типа $D0_3$. Причем ее доля достигает примерно 0.8 от атомов железа в сильных сверхтонких полях нанокристалла, которым соответствуют большие магнитный момент и общая намагниченность. Остальная часть, около 1/5 (20%), находится в области нанокристалла, представляющей собой бедный кремнием неупорядоченный раствор α -FeSi.

Поскольку весь кремний (13.5%) находится в нанокристаллах, и большая его доля — в областях со структурой $D0_3$, можно сделать грубую оценку количества атомов Fe, образующих нанокристаллы. Предположим, что каждый нанокристалл примерно на 80% состоит из области со стехиометрическим составом Fe_3Si , а остальные 20% — это почти чистое железо. Тогда в областях $D0_3$ окажется $13.5 \times 3 = 40.5\%$ (Fe_3Si), а в областях α -FeSi, где концентрацию Si мы приняли близкой к нулю, — $40.5/0.8 \times 0.2 = 10.1\%$ атомов железа. Следовательно, после отжига при температуре 520°C в течение 2h в нанокристаллах будет находиться примерно $40.5 + 10.1 = 50.6\%$ атомов железа, в сумме $50.6 + 13.5 = 64.1\%$ атомов железа и кремния. Средняя концентрация кремния в нанокристаллах составит $13.5/64.1 \approx 21\%$. В матрице останется $73.5 - 50.6 = 22.9\%$ атомов железа, 3% ниобия, 9% бора и 1% меди, всего около 35.9% атомов сплава.

Также из исследований методом ЯГР-спектроскопии [58] известно, что после двухчасового отжига сплава $Fe_{76}Si_{11}Nb_3Cu_1B_9$ при 520°C доля атомов Fe в областях $D0_3$ нанокристаллов составляет ~ 0.72 . Из расчетов, аналогичных сделанным выше для $Fe_{73.5}Si_{13.5}Nb_3Cu_1B_9$, получаем количественные оценки: в нанокристаллах находится $\sim 45.8\%$ атомов железа из 76% в сплаве, вместе с кремнием $\sim 56.8\%$ атомов сплава, а средняя концентрация кремния в них $\sim 19\%$. В матрице остается 43.2% атомов сплава, из которых 30.2% — железо, 9% — бор, 3% — Nb и 1% — Cu. Из соотношения $Me/V = (30.2 + 3)/9 = 3.7$, можно ожидать, что если бор вступает в соединение с металлами, то преимущественно в Me_3B , а избыточное, не связанное с бором железо, по всей видимости, и будет диффундировать из матрицы в нанокристаллы при повышении T_{an} .

Теперь можно оценить влияние увеличения содержания железа в нанокристаллах на изменение магнитных свойств. Коэрцитивная сила H_c и начальная магнитная проницаемость μ_i нанокристаллических сплавов в рамках модели случайной анизотропии [3,47], в которой рассматривается набор связанных обменным взаимодействием зерен размером D со случайной ориентацией осей легкого намагничивания, в том случае, если нет никаких других видов магнитной анизотропии, кроме маг-

нитокристаллической K_1 , описываются соотношениями:

$$H_c = p_c \frac{\langle K \rangle}{J_s}; \quad (1)$$

$$\mu_i = p_\mu \frac{J_s^2}{\mu_0 \langle K \rangle}, \quad (2)$$

где усредненная плотность энергии магнитной анизотропии определяется по формуле

$$\langle K \rangle \approx v_{cr}^2 K_1 (D/L_0)^6 = v_{cr}^2 D^6 K_1^4 / A^3. \quad (3)$$

Здесь J_s — среднее намагничивание насыщения материала, v_{cr} — объемная доля зерен, p_c и p_μ — безразмерные факторы близкие к единице, μ_0 — магнитная постоянная, L_0 — длина и A — константа жесткости ферромагнитного обмена в кристаллическом α -FeSi сплаве, содержащем 20% кремния.

После отжига при температуре 520°C в течение 2h средняя концентрация кремния в нанокристаллах сплава $Fe_{73.5}Si_{13.5}Nb_3Cu_1B_9$ составляет 21%, а в нанокристаллах сплава с более низким содержанием кремния $Fe_{76}Si_{11}Nb_3Cu_1B_9$ — 19%. Известно, что константа магнитокристаллической анизотропии, K_1 в железокремнистых сплавах зависит от концентрации кремния.

Например, на рис. 7, заимствованном из базы данных [68], приведена концентрационная зависимость K_1 , определенная путем измерения минимального крутящего момента монокристаллических дисков, необходимого для их вращения в постоянном магнитном поле, при комнатной температуре. При увеличении концентрации кремния константа K_1 постепенно уменьшается, что ведет к улучшению магнитомягких свойств α -железа по мере добавления кремния.

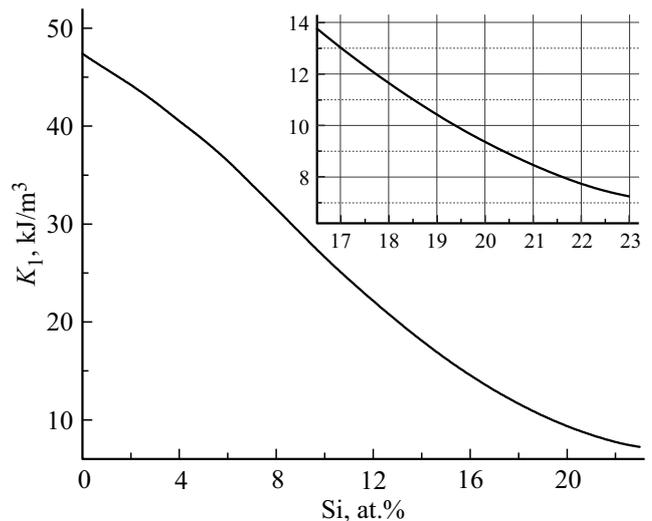


Рис. 7. Концентрационная зависимость магнитокристаллической анизотропии (МСА) в сплавах железо-кремний [68]. На вставке приведена наиболее важная для анализа результатов настоящих исследований область концентраций от 17 до 23 at.% Si с линиями сетки для удобства рассмотрения значенных концентраций и соответствующих значений константы K_1 .

Таблица 3. Вклады отдельных фаз в рентгеновскую дифрактограмму I_{NC} , I_{AM} , I_{D03} и $I_{NC} + I_{D03}$, средняя концентрация кремния в нанокристаллах C_{Si} , соответствующие значения констант магнитокристаллической анизотропии K_1 и рассчитанные с их использованием относительные значения коэрцитивной силы R_1 (без учета среднего размера нанокристаллов D) и R_2 (с учетом D), отнесенные к значению коэрцитивной силы при $T_{an} = 520^\circ\text{C}$: $R_{1,2} = H_c(T_{an})/H_c(520^\circ\text{C})$

$T_{an}, ^\circ\text{C}$	$I_{NC}, \%$	$I_{AM}, \%$	$I_{D03}, \%$	$I_{NC} + I_{D03}, \%$	$C_{Si}, \%$	$K_1, \text{kJ/m}^3$	R_1	R_2
520	53.0(6)	45.5(9)	1.5(1)	54.5	21.0	8.4	1.0	1.0
540	55.5(5)	42.9(9)	1.6(1)	57.1	20.0	9.4	1.6	1.4
560	59.0(4)	39.4(5)	1.6(1)	61.6	18.6	10.9	2.8	3.1
580	60.8(4)	37.6(5)	1.6(1)	62.4	18.3	11.2	3.2	3.5
600	59.6(5)	38.9(7)	1.5(1)	61.1	18.7	10.8	2.7	8.1

Значения константы K_1 можно приближенно определить из графика, приведенного на вставке в правой верхней части рис. 7. В случае сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_9$ константа $K_{1(1)} \approx 8.5 \text{ kJ/m}^3$, для сплава $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{11}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_9$ $K_{1(2)} \approx 10.4 \text{ kJ/m}^3$.

Предполагая, что размер и доля нанокристаллов не изменяются, вычислим, используя формулы (1) и (3), отношение

$$\frac{H_{c(1)}}{H_{c(2)}} \approx \frac{K_{1(1)}^4}{K_{1(2)}^4} = \frac{8.5^4}{10.4^4} \approx 0.45.$$

Получается, что только из-за уменьшения концентрации кремния в сплаве с 13.5 до 11 at.% и уменьшения концентрации кремния в нанокристаллах от 0.21 до 0.19 и, как следствие, из-за увеличения магнитокристаллической анизотропии в нанокристаллах коэрцитивная сила (1) увеличивается в 2.2 раза. В то же время начальная магнитная проницаемость (2) понижается в 2.2 раза.

Для объяснения влияния температуры двухчасового отжига на мягкие магнитные свойства предположим, что по сравнению с химическим составом нанокристаллов и матрицы в сплаве $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_9$, полученном в результате отжига при температуре $T_{an} = 520^\circ\text{C}$, при более высоких значениях T_{an} из аморфной фазы в кристаллическую дополнительно перемещаются только атомы железа. Тогда в дифрактограмме весь прирост объемной доли нанокристаллической фазы от 53 до 61% целиком объясняется дополнительной диффузией атомов железа из матрицы в нанокристаллы. В рамках этого предположения легко оценить концентрацию кремния в нанокристаллах при разных температурах отжига. Она уменьшается на три процента, с 21 почти до 18%. Из графика концентрационной зависимости плотности энергии магнитокристаллической анизотропии (рис. 7) можно определить значения K_1 при разных концентрациях C_{Si} в нанокристаллах и рассчитать, используя формулы (1) и (3), коэффициенты $R_1 = H_c(T_{an})/H_c(520^\circ\text{C})$, которые описывают относительные изменения коэрцитивной силы для каждого значения T_{an} . Они приведены в предпоследнем столбце табл. 3.

Аналогичный расчет коэффициентов $R_2 = H_c(T_{an})/H_c(520^\circ\text{C})$ выполнен с учетом изменяющегося

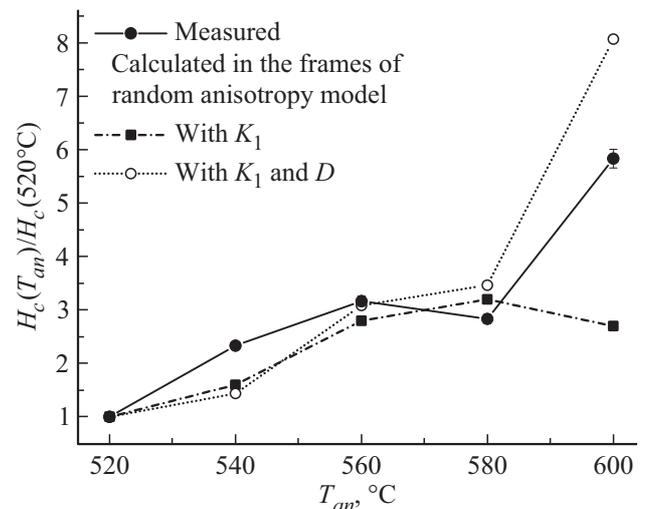


Рис. 8. Зависимости относительной величины коэрцитивной силы $H_c(T_{an})/H_c(520^\circ\text{C})$ от температуры отжига образцов сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_9$, полученные в результате экспериментальных измерений петель магнитного гистерезиса, см. табл. 1 (темные кружки), а также рассчитанные с учетом изменения только константы магнитокристаллической анизотропии K_1 (квадраты) и с учетом изменения среднего размера нанокристаллов D (светлые кружки).

среднего размера нанокристаллов D . Использованы значения D в зависимости от T_{an} , показанные на рис. 6, результаты расчетов также приведены в табл. 3. На рис. 8 приведены графики, демонстрирующие тенденции изменения величины коэрцитивной силы, измеренной и рассчитанной (как с учетом изменения только константы K_1 , так и с учетом изменения и константы K_1 , и среднего размера D) для образцов сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_9$, после отжига при температуре T_{an} .

Графики зависимости относительных значений коэрцитивной силы от температуры нанокристаллизующего отжига, приведенные на рис. 8, показывают, что модельный расчет в рамках модели случайной магнитной анизотропии, основанный на результатах фазового анализа рентгеновских дифрактограмм, довольно хорошо описывает тенденцию увеличения коэрцитивной силы по мере увеличения температуры отжига до значения

$T_{an} = 580^\circ\text{C}$. После этой точки результат измерений петли магнитного гистерезиса идет (продолжает идти) вверх в то время, как результат расчета по формулам (1) и (3) с учетом только магнитокристаллической анизотропии поворачивает вниз.

Если, в соответствии с формулой (3), учесть изменение среднего размера нанокристаллов D в зависимости от температуры отжига (рис. 6), то получается зависимость, обозначенная на рис. 8 светлыми кружками. Можно сделать заключение, что модель случайной магнитной анизотропии с учетом изменения величины магнитокристаллической анизотропии и средних размеров нанокристаллов достаточно хорошо описывает изменение магнитных свойств нанокристаллических сплавов типа Finemet (FeSiNbCuB) в зависимости от температуры отжига, при которой в этих сплавах происходит образование нанокристаллов.

4. Заключение

Исследовалась зависимость мягких магнитных свойств и атомной структуры сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_9$ от температуры нанокристаллизующего отжига продолжительностью два часа в интервале температур от 520 до 620°C с шагом в 20°C . Показано, что по мере увеличения температуры петли магнитного гистерезиса становятся все более широкими и наклонными, магнитомягкие свойства сплава ухудшаются, что находится в соответствии с результатами магнитных измерений, полученными ранее [3,8]. Изменения в ходе температурной зависимости намагниченности насыщения двух образцов сплава, предварительно отожженных при двух температурах 520 и 540°C , в частности, перемещение точки Кюри аморфной матрицы в направлении меньших температур, показывают, что, скорее всего, в ней уменьшается содержание железа из-за его дополнительной диффузии из матрицы в нанокристаллы при более высокой температуре отжига. Ранее было показано [35,58], что повышение концентрации железа в нанокристаллах приводит к увеличению параметра ОЦК-решетки нанокристаллов и уменьшению в них объемной доли фазы $D0_3$ вплоть до ее полного исчезновения. В то же время, несмотря на рост индукции насыщения, мягкие магнитные свойства ухудшаются — повышается коэрцитивная сила, увеличивается наклон петли магнитного гистерезиса.

Количественный фазовый анализ рентгеновских дифрактограмм с их разложением на отдельные вклады от нанокристаллов и аморфной матрицы показывает, что по мере роста температуры отжига вклад нанокристаллов увеличивается, а вклад матрицы настолько же уменьшается. Отношение объемных долей нанокристаллов и матрицы между температурами отжига 520 и 580°C увеличивается на 32% . Средний размер и параметр решетки нанокристаллов остаются практически неизменными при температурах отжига от 520 до 580°C .

Начиная с температуры 600°C наблюдается их рост, особенно резкий при температуре 620°C . Стабильные значения параметра ОЦК-решетки и среднего размера нанокристаллов соответствуют области оптимальных температур отжига для получения наилучших мягких магнитных свойств, их резкое увеличение — ухудшению свойств и началу вторичной кристаллизации аморфной матрицы.

Если сравнить структуру и свойства нанокристаллических сплавов $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_9$ и $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{11}\text{Nb}_3\text{Cu}_1\text{B}_9$ с разным содержанием железа и кремния [58], то оказывается, что в результате уменьшения среднего содержания кремния в образцах, предварительно подвергнутых отжигу при температуре 520°C в течение 2 h, уменьшается объемная доля нанокристаллов, упорядоченная в фазе $D0_3$, с 80 до 72% . Это происходит из-за того, что средняя концентрация атомов кремния в нанокристаллах уменьшается с 21 до 19% , удаляясь от стехиометрического для Fe_3Si значения 25% . Известно, что в массивных железокремнистых сплавах при увеличении концентрации кремния уменьшается константа магнитокристаллической анизотропии — K_1 . Если в рамках теоретической модели случайной магнитной анизотропии [3] для оценки изменений магнитных свойств использовать соответствующие значения константы K_1 , то оказывается, что только из-за уменьшения концентрации кремния в сплаве коэрцитивная сила увеличивается в 2.2 раза, а начальная магнитная проницаемость понижается в 2.2 раза.

В рамках предположения о том, что весь прирост объемной доли нанокристаллической фазы по мере роста температуры отжига целиком объясняется дополнительной диффузией атомов железа из матрицы в нанокристаллы, оценивается концентрация кремния в нанокристаллах при разных температурах отжига. Она уменьшается с 21 до 18% , константа K_1 увеличивается от 8.4 до 11.2 kJ/m^3 , а коэрцитивная сила увеличивается в три раза. Имеющееся расхождение в поведении относительных значений коэрцитивной силы при температурах отжига между 580 и 600°C , измеренных экспериментально и рассчитанных в рамках модели случайной анизотропии, исправляется с помощью учета изменения среднего размера нанокристаллов. Таким образом, модель случайной магнитной анизотропии с учетом как магнитокристаллической анизотропии, так и влияния средних размеров нанокристаллов достаточно хорошо описывает изменение магнитных свойств нанокристаллических сплавов типа Finemet (FeSiNbCuB) в зависимости от температуры отжига, при которой в этих сплавах происходит образование нанокристаллов.

Следовательно, уширение петли магнитного гистерезиса по мере увеличения температуры продолжительного нанокристаллизующего отжига объясняется разной подвижностью атомов железа и кремния при их диффузионном движении из аморфной матрицы в нанокристаллы. При любой фиксированной температуре отжига атомы кремния быстрее переходят из матрицы в

нанокристаллы, чем атомы железа. При более высокой температуре в результате продолжительной выдержки все большая доля атомов железа переходит из матрицы в нанокристаллы, что существенно увеличивает их магнитную жесткость.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме „Магнит“ № АААА-А18-118020290129-5, а также проекта № 18-10-2-5 Программы УрО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] U. Enz. Magnetism and Magnetic Materials: Historical Developments and Present Role in Industry and Technology. In: Handbook of Magnetic Materials / Ed. E.P. Wohlfarth. North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1982). V. 3. P. 1. [https://doi.org/10.1016/S1574-9304\(05\)80087-2](https://doi.org/10.1016/S1574-9304(05)80087-2)
- [2] Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi. J. Appl. Phys. **64**, 6044 (1988). <https://doi.org/10.1063/1.342149>
- [3] G. Herzer. Nanocrystalline soft magnetic Alloys. In: Handbook of Magnetic Materials / Ed. K.H.J. Buschow. Vacuum-schmelze, Hanau (1997). V. 10. P. 415. [https://doi.org/10.1016/S1567-2719\(97\)10007-5](https://doi.org/10.1016/S1567-2719(97)10007-5)
- [4] F. Fiorillo, G. Bertotti, C. Appino, M. Pasquale. Soft Magnetic Materials. In: Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken (2016). P. 1. doi:10.1002/047134608x.w4504.pub2
- [5] M. Müller, H. Harada, H. Warlimont. Magnetic Materials. In: Springer Handbook of Materials Data (2nd ed.). / Eds H. Warlimont, W. Martienssen. Springer International Publishing, N.Y. (2018). P. 753. DOI <https://doi.org/10.1007/978-3-319-69743-7>
- [6] F. Johnson, A. Hsiao, C. Ashe, D. Laughlin, D. Lambeth, Mi.E. McHenry. Proceedings of the 1st IEEE Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO 2001). (28–30 october 2001) Maui, Hawaii. Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc, 1-6 (2001). ISBN: 0-7803-7215-8
- [7] M.A. Willard, M. Daniil. Nanocrystalline Soft Magnetic Alloys. Two Decades of Progress. In: Handbook of Magnetic Materials / Ed. K.H.J. Buschow. Elsevier, Amsterdam (2013). Ch. 4. V. 21. P. 173. DOI: 10.1016/B978-0-444-59593-5.00004-0
- [8] G. Herzer. IEEE Trans. Magn. **26**, 1397 (1990). DOI: 10.1109/20.104389
- [9] R.S. Turtelli, V.H. Duong, R. Grössinger, M. Schwetz, E. Ferrara, N. Pillmayr. IEEE Trans. Magn. **36**, 508 (2000). DOI: 10.1109/20.825825
- [10] M. LoBue, V. Basso, C. Beatrice, P. Tiberto. IEEE Trans. Magn. **36**, 5, 3035 (2000). DOI: 10.1109/20.908669
- [11] S.V. Komogortsev, G.S. Krainova, N.V. Il'in, V.S. Plotnikov, L.A. Chekanova, I.V. Nemtsev, G.Yu. Yurkin, R.S. Iskhakov, D.A. Yatmanov. Inorg. Mater. Appl. Res. **11**, 177 (2020). <https://doi.org/10.1134/S2075113320010219>
- [12] F. Wan, A. He, J. Zhang, J. Song, A. Wang, C. Chang, X. Wang. J. Electron. Mater. **45**, 4913 (2016). <https://doi.org/10.1007/s11664-016-4643-x>
- [13] T. Günes. J. Non-Cryst. Solids **513**, 97 (2019). [Doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.03.024](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.03.024)
- [14] M. Xiao, Z. Zheng, L. Ji, X. Liu, Z. Qiu, D. Zeng. J. Non-Cryst. Solids **521**, 119546 (2019).
- [15] H.A. Shivaee, A. Castellero, P. Rizzi, P. Tiberto, H.R.M. Hosseini, M. Baricco. Met. Mater. Int. **19**, 643 (2013). doi: 10.1007/s12540-013-4003-9
- [16] C. Smith, S. Katakam, S. Nag, Y.R. Zhang, J.Y. Law, R.V. Ramanujan, N.B. Dahotre, R. Banerjee. Met. Mater. Trans. A **45**, 2998 (2014).
- [17] S. Atalay, P.T. Squire, I. Todd, H.A. Davies, M.R.J. Gibbs. Magnetoelastic properties of Al-substituted Finemet alloys. IEEE International Magnetism Conference (INTERMAG-2000). (9–13 april 2000), Toronto, Ontario, Canada. BD-03 (2000). DOI: 10.1109/INTMAG.2000.871900
- [18] G. Manginas, G. Ababei, A. Damian, G. Stoian, M. Grigoras, M. Tibu, H. Chiriac, T.A. Ovari, N. Lupu. Collective behavior of nanograins in Co-substituted Fe-based nanocrystalline alloys. IEEE International Magnetism Conference (INTERMAG-2018), (23–27 april 2018), Singapore. 1800BB12 (2018). DOI: 10.1109/INTMAG.2018.8508102
- [19] V.H. Duong, R.S. Turtelli, R. Grossinger. IEEE Trans. Magn. **32**, 4821 (1996). DOI: 10.1109/20.539163
- [20] Q. Zhu, Z. Chen, S. Zhang, Q. Li, Y. Jiang, P. Wu, K. Zhang. J. Magn. Magn. Mater. **487**, 165297 (2019).
- [21] Y. Han, R. Wei, Z. Li, F. Li, A. Wang. J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **28**, 10555 (2017). DOI: 10.1007/s10854-017-6829-2
- [22] I. Todd, H.A. Davies, M.R.J. Gibbs, D. Kendall, R.V. Major. Mater. Res. Soc. Symp. (Symposium H — Advanced Hard and Soft Magnetic Materials) **577**, 493 (1999). DOI: <https://doi.org/10.1557/PROC-577-493>
- [23] H.S. Todd Liu, C.H. Yin, X.X. Miao, Z.D. Han, D.H. Wang, Y.W. Du. Mater. Sci. Technol. **24**, 45 (2008).
- [24] P. Li, Z.X. Zheng, H.L. Su, Y.C. Wu. Mater. Sci. Technol. **29**, 1324 (2013). <https://doi.org/10.1179/1743284713Y.0000000276>
- [25] H.Q. Guo, H. Kronmüller, T. Dragon, Z.H. Cheng, B.G. Shen. Phys. Rev. B **62**, 9, 5760 (2000). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.5760>
- [26] S. Kwon, S. Kim, H. Yim. Curr. Appl. Phys. **20**, 37 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cap.2019.10.003>
- [27] L. Ling, Y. Biao, G. Le-ding, Y. Sha, C. Zhi-hui. Effect of annealing heat treatments on soft magnetic properties of Finemet alloy. IEEE International Nanoelectronics Conference (2nd INEC 2008). 458 (2008).
- [28] O. Geoffroy, N. Boust, H. Chazal, S. Flury, J. Roudet. AIP Adv. **8**, 047712 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.4993706>
- [29] R. Shi, Z. Wang, Y. Han. AIP Adv. **9**, 055222 (2019). <https://doi.org/10.1063/1.5090554>
- [30] Y. Yoshizawa, K. Yamauchi. IEEE Translat. J. Magn. Jpn. **5**, 1070 (1990). DOI: 10.1109/TJMJ.1990.4564397
- [31] S. Kwon, S. Kim, H. Yim, K.H. Kang, C.S. Yoon. J. Alloys Compd. **826**, 154136 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154136>
- [32] X.Y. Zhang, F.X. Zhang, J.W. Zhang, W. Yu, M. Zhang, J.H. Zhao, R.P. Liu, Y.F. Xu, W.K. Wang. J. Appl. Phys. **84**, 1918 (1998). <https://doi.org/10.1063/1.368319>
- [33] А.А. Глазер, Н.М. Клейнерман, В.А. Лукшина, А.П. Потапов, В.В. Сериков. ФММ **12**, 56 (1991).

- [34] G. Herzer. IEEE Trans. Magn. **30**, 6, 4800 (1994). DOI: <https://doi.org/10.1557/jmr.2016.324>
- [35] В.В. Сериков, Н.М. Клейнерман, Е.Г. Волкова, В.А. Лукшина, А.П. Потапов, А.В. Свалов. ФММ **102**, 3, 290 (2006).
- [36] G. Herzer, V. Budinsky, C. Polak. Phys. Status Solidi B **248**, 10, 2382 (2011). DOI 10.1002/pssb.201147088
- [37] X. Fan, X. He, R. Nutor, R. Pan., J. Zheng, H. Ye, F. Wu, J. Jiang, Y. Fang. J. Magn. Magn. Mater. **469**, 349 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.08.078>
- [38] Z. Xue, X. Li, S. Sohrabi, Y. Ren, W. Wang. Metals **10**, 122 (2020). <https://doi.org/10.3390/met10010122>
- [39] Y.X. Wang, G.N. Zhao, B. Yan, H.Y. Wang, W. Lu, Y. Zhang. IEEE Trans. Appl. Supercond. **20**, 1638 (2010). DOI: 10.1109/TASC.2010.2044236
- [40] L.K. Varga, E. Kid-Koszb, E. Zsoldos, E. Bakos. IEEE Trans. Magn. **30**, 552 (1994). DOI: 10.1109/20.312333
- [41] L.K. Varga, V. Franco, A. Kákay, Gy. Kovács, F. Mazaleyrat. IEEE Trans. Magn. **37**, 2229 (2001). DOI: 10.1109/20.951132
- [42] P. Allia, M. Baricco, P. Tiberto, F. Vinai. J. Appl. Phys. **74**, 3137 (1993). <https://doi.org/10.1063/1.354581>
- [43] P. Li, H.L. Su, Y.J. Song, Y.C. Wu. Mater. Sci. Technol. **29**, 460 (2013). <https://doi.org/10.1179/1743284712Y0000000160>
- [44] J. Kováč, B. Kunca, L. Novák. J. Magn. Magn. Mater. **502**, 166555 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166555>
- [45] G. Herzer. Soft Magnetic Materials — Nanocrystalline Alloys. Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials. John Wiley & Sons, Ltd., Hoboken (2007). doi: 10.1002/9780470022184.hmm402
- [46] G. Herzer. IEEE Trans. Magn. **25**, 3327 (1989). DOI: 10.1109/20.42292
- [47] R. Alben, J. Becker, M.C. Chi. J. Appl. Phys. **49**, 1653 (1978). <https://doi.org/10.1063/1.324881>
- [48] W.M. Yang, H.S. Liu, C.C. Dun, Y.C. Zhao, L.M. Dou. Mater. Sci. Technol. **28**, 12, 1465 (2012). <https://doi.org/10.1179/1743284712Y0000000074>
- [49] L. Varga, F. Mazaleyrat. Magnetic Decoupling in Soft Magnetic Nanocrystalline Alloys. In: Properties and Applications of Nanocrystalline Alloys from Amorphous Precursors. NATO Science Series (Ser. II. Mathem., Phys. Chem.). / Eds B. Idzikowski, P. Švec, M. Miglierini. Springer, Dordrecht (2005). V. 184. P. 157. https://doi.org/10.1007/1-4020-2965-9_14
- [50] O. Kubaschewski. Phase Diagrams of Binary Fe-based Systems. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1982). 185 p. ISBN 978-3-662-08024-5(eBook)
- [51] K. Hono, D.H. Ping, M. Ohnuma, H. Onodera. Acta Mater. **47**, 3, 997 (1999). [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00392-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00392-9)
- [52] Y. Wang, Y. Zhang, A. Takeuchi, A. Makino, Y. Kawazoe. J. Appl. Phys. **120**, 145102 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4964433>
- [53] K. Hono, T. Sakurai. Appl. Surf. Sci. **87–88**, 166 (1995). [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(94\)00513-3](https://doi.org/10.1016/0169-4332(94)00513-3)
- [54] R. Jha, D.R. Diercks, N. Chakraborti, A.P. Stebner, C.V. Ciobanu. Scr. Mater. **162**, 331 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.11.039>
- [55] Z. Yu, Y. Ying, W.Y. Xin, L. Wei, Y. Biao. Sci. China Phys. Mech. Astron. **56**, 1887 (2013). doi: 10.1007/s11433-013-5133-2
- [56] M. Matsuura, M. Nishijima, K. Takenaka, A. Takeuchi, H. Ofuchi, A. Makino. J. Appl. Phys. **117**, 17A324-1 (2015).
- [57] K. Hono. Prog. Mater. Sci. **47**, 621 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(01\)00007-X](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(01)00007-X)
- [58] N.V. Ershov, Yu.P. Chernenkov, V.I. Fedorov, V.A. Lukshina, N.M. Kleinerman, V.V. Serikov, A.P. Potapov, N.K. Yurchenko. In: Nanocrystal. In: Tech, Rijeka (2011). P. 415. ISBN 978-953-307-199-2
- [59] O. Zivotský, Y. Jirásková, A. Hendrych, V. Matejka, L. Klimsa, and J. Bursík. IEEE Trans. Magn. **48**, 4, 1367 (2012). DOI: 10.1109/TMAG.2011.2171479
- [60] J.A. Moya, S.G. Caramella, C. Berejnoib. J. Magn. Magn. Mater. **476**, 248 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.01.008>
- [61] B.E. Warren. X-ray diffraction. Addison-Wesley, N.Y. (1969). 563 p.
- [62] B.D. Cullity, S.R. Stock. Elements of X-Ray Diffraction. 3rd ed. Prentice-Hall Inc., New Jersey (2001). 531 p.
- [63] В.А. Милютин, И.В. Гервасева, Е. Веагнуон, В.С. Гавико, Е.Г. Волкова. ФММ **118**, 493 (2017).
- [64] В.С. Цепелев, Ю.Н. Стародубцев, В.Я. Белозеров. ФММ **119**, 882 (2018).
- [65] F. Mazaleyrat, L.K. Varga. IEEE Trans. Magn. **37**, 4, 2232 (2001). DOI: 10.1109/20.951133
- [66] О.И. Горбатов, А.Р. Кузнецов, Ю.Н. Горностырев, А.В. Рубан, Н.В. Ершов, В.А. Лукшина, Ю.П. Черненко, В.И. Федоров. ЖЭТФ **139**, 5, 969 (2011). DOI: 10.1134/S1063776111040066
- [67] Ю.П. Черненко, Н.В. Ершов, В.И. Федоров, В.А. Лукшина, А.П. Потапов. ФТТ **52**, 3, 514 (2010). DOI: 10.1134/S1063783410030169
- [68] G. Bertotti, F. Fiorillo. In: Magnetic Alloys for Technical Applications. Soft Magnetic Alloys, Invar and Elinvar Alloys / Ed. H.P.J. Wijn. Springer-Verlag, Berlin (1994). P. 51. https://materials.springer.com/lb/docs/sm_lbs_978-3-540-47246-9_16

Редактор Е.Ю. Флегонтова