

05

Особенности электрического сопротивления сплавов Co–Fe–Si–B–Nb–РЗМ в аморфном и кристаллическом состояниях

© В.Е. Сидоров,^{1,2} Б.А. Русанов,¹ С.А. Петрова,^{2,3} Л.Д. Сон,^{1,2,3} В.И. Ладьянов⁴

¹ Уральский государственный педагогический университет,
620091 Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет,
620002 Екатеринбург, Россия

³ Институт металлургии УрО РАН,
620016 Екатеринбург, Россия

⁴ Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН,
426067 Ижевск, Россия
e-mail: rusfive@mail.ru

Поступило в Редакцию 29 июля 2022 г.

В окончательной редакции 6 октября 2022 г.

Принято к публикации 10 октября 2022 г.

Электрическое сопротивление аморфных сплавов на основе композиции $\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{Si}_4\text{B}_{19}\text{Nb}_4$ с малыми добавками редкоземельных металлов (РЗМ = Nd, Sm, Tb, Yb) измерено четырехзондовым методом на переменном токе. Впервые установлено, что данные сплавы демонстрируют аномальное поведение электросопротивления после кристаллизации — температурные зависимости, полученные в режиме охлаждения, являются нелинейными и описываются как $\ln R \sim T^{-1/4}$.

Ключевые слова: аморфные сплавы, металлические стекла, электрическое сопротивление, кобальт, редкоземельные металлы.

DOI: 10.21883/JTF.2023.01.54070.195-22

Введение

Объемно-аморфные сплавы (bulk metallic glasses — BMG) и аморфные ленты на основе кобальта и железа, особенно композиции Co–Fe–Si–B–Nb, являются объектами с уникальными механическими, магнитными и электрическими свойствами [1–3]. Эти материалы уже нашли промышленное применение. В частности, их начинают использовать в качестве новых высокочувствительных сенсоров [4–6].

BMG на основе кобальта обладают отличными магнитомягкими свойствами: намагниченность насыщения достигает 1.1 Т при коэрцитивной силе $H_c = 0.7 \text{ А/м}$; для тех же сплавов в кристаллическом состоянии $B_{\max} = 0.2 \text{ Т}$ при $H_c > 1000 \text{ А/м}$. Кроме того, эти составы в аморфном состоянии характеризуются высокими пределами прочности при растяжении на уровне 4250–4450 МПа и пластической деформации 0.6–1.3% (у кристаллических аналогов эти параметры в 4–5 раз ниже) [7,8].

Однако широкое применение аморфных материалов на основе кобальта ограничено по нескольким причинам: во-первых, сложностью получения и, во-вторых, низкой термической стабильностью аморфного состояния и высокой склонностью к кристаллизации при определенных внешних воздействиях. Поэтому особый интерес исследователей представляет влияние различных малых добавок на стеклообразующую способность (glass-forming ability — GFA) и свойства сплавов, так как введение до-

бавок является основным технологическим приемом при получении BMG. Ранее нами было изучено влияние галлия, олова и сурьмы на GFA сплавов Co–Fe–Si–B–Nb. Все эти элементы полностью удовлетворяют критериям, сформулированным А. Inoue, но только галлий увеличивает стеклообразующую способность сплавов [9,10].

В настоящей работе исследовано удельное электрическое сопротивление сплава $\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{Si}_4\text{B}_{19}\text{Nb}_4$ (базовый состав) и с малыми добавками редкоземельных элементов — РЗМ (Nd, Sm, Tb, Yb). Базовый состав характеризуется высокой температурой Кюри, что делает его перспективным для практических применений. Экспериментально установлено, что сплавы, закристаллизовавшиеся из аморфного состояния, демонстрируют весьма необычную температурную зависимость удельного электросопротивления при охлаждении.

1. Материалы и методики эксперимента

Сплавы базового состава $\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{Si}_4\text{B}_{19}\text{Nb}_4$ и с добавками 1 и 2 at.% РЗМ (Nd, Sm, Tb, Yb) получены переплавкой из чистых компонентов в индукционной печи при 1700 К в течение 30 min в атмосфере аргона.

BMG в виде стержней (диаметр 2 mm, высота 18–20 mm) получены методом вакуумного всасывания расплава в водоохлаждаемую медную форму. Для облегчения измерений удельного сопротивления четырех-

зондовым методом образцы также получены в виде лент (ширина 3–5 мм, толщина 40–45 мкм) методом спиннингования в атмосфере аргона после перегрева расплавов до 1500–1523 К в индукционной печи и их инжектирования на вращающийся водоохлаждаемый медный диск.

Структура стержней и лент была изучена методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, 40 кВ и 35 мА) в конфигурации параллельного пучка. На первичном пучке было установлено зеркало Гебеля, а на отраженном — щель Соллера 0.23° и LiF-монокристалл. Измерения проводились при постоянном угле падения 10° , в диапазоне углов 20 – 105° , шаг $\Delta 2\theta = 0.05^\circ$. Типичное время сбора данных на один шаг составляло 6 с, при этом соотношение сигнал/шум в области основного диффузного максимума было не ниже 5. Удельное электрическое сопротивление аморфных лент измерено четырехзондовым методом (расстояние между зондами 30 мм) на переменном токе в атмосфере аргона при непрерывных скоростях нагрева/охлаждения 10 К/мин. Подробное описание метода измерений приведено в работе [11]. Процесс кристаллизации аморфных сплавов исследован методом дифференциально-термического анализа (ДТА) с использованием термоанализатора PerkinElmer DTA-7 при скорости нагрева 10 К/мин. Предварительно прибор был откалиброван по температурам плавления чистого алюминия и золота.

Распределение поверхностных электрических потенциалов изучено методом зондовой микроскопии Кельвина на атомно-силовом микроскопе NT-MDT Solver Next. При исследованиях использована двухпроходная схема измерений, когда на первом проходе измерялась топография поверхности линии сканирования в полуконтактном режиме, затем зонд поднимался над поверхностью на высоту dZ и таким образом перемещался по поверхности образца, следуя контуру топографии.

2. Результаты и обсуждение

Все полученные при быстрой закалке образцы оказались рентгеноаморфными.

Температурная зависимость электрического сопротивления базового состава $\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{Si}_4\text{B}_{19}\text{Nb}_4$ представлена на рис. 1. Обращают на себя внимание следующие особенности.

Удельное электрическое сопротивление R базового состава в аморфном состоянии имеет практически нулевой температурный коэффициент (ТКС), хотя все образцы являются ферромагнетиками (в соответствии с результатами измерения магнитной восприимчивости температура Кюри этих сплавов составляет около 1080 К). Данный результат может свидетельствовать о том, что абсолютные значения R достаточно велики (на уровне 120 – $140 \mu\Omega \text{ cm}$) и в основном определяются ближним

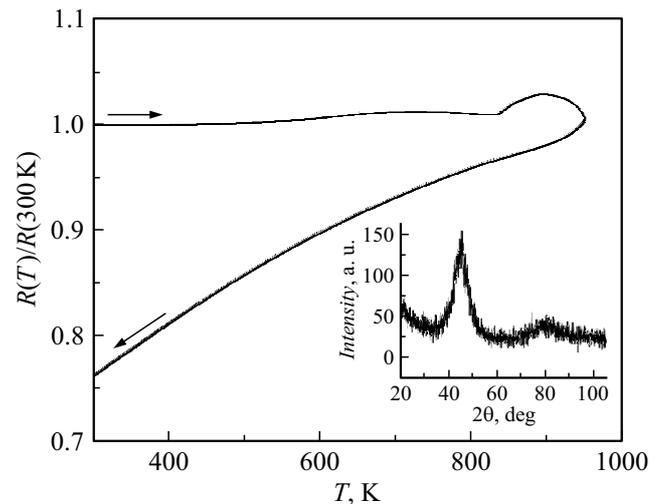


Рис. 1. Температурная зависимость относительного электрического сопротивления аморфного сплава $\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{Si}_4\text{B}_{19}\text{Nb}_4$ (базовый состав). На вставке — рентгеновская дифрактограмма металлической ленты.

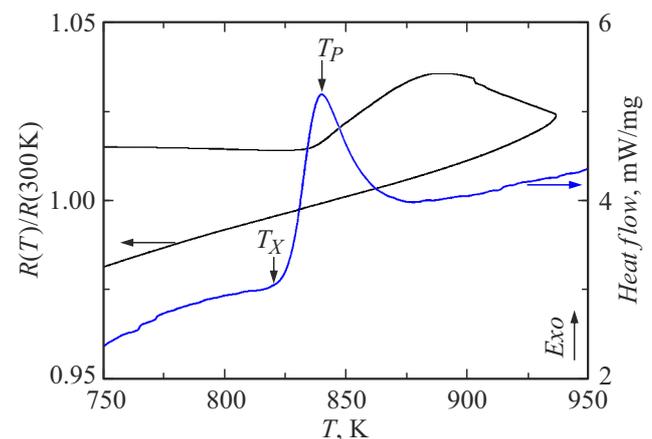


Рис. 2. Температурная зависимость относительного электрического сопротивления и ДТА-термограмма аморфной ленты $\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{Si}_4\text{B}_{19}\text{Nb}_4$ при скорости нагрева 10 К/мин.

порядком в сплаве. Выше $T \approx 550$ К зафиксировано незначительное увеличение удельного сопротивления.

Для детального рассмотрения особенностей сопротивления в процессе кристаллизации на рис. 2 приведены ДТА-термограмма и политерма сопротивления в одних координатах температуры.

Установлено, что при нагреве аморфного сплава рост удельного сопротивления начинается при температуре на 15 – 20 К выше температуры кристаллизации (T_X). Этот факт может свидетельствовать о том, что растущая новая фаза и ее границы должны достичь определенного размера, чтобы начать влиять на удельное электрическое сопротивление.

Политермы электрического сопротивления для сплавов с добавками 1 ат.% РЗМ представлены на рис. 3.

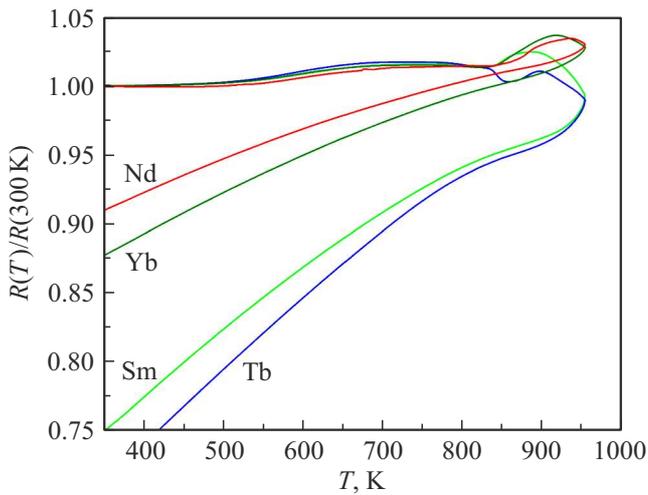


Рис. 3. Температурные зависимости относительного удельного электрического сопротивления аморфных сплавов $Co_{48}Fe_{25}Si_4B_{19}Nb_4-1$ at.% PЗМ.

Для сплавов с 2 at.% PЗМ зависимости аналогичные и не приводятся для экономии места.

Установлено, что наименьшие значения $R(T)$ демонстрирует сплав с 1 at.% добавкой тербия (редкоземельный металл из середины ряда лантанидов). Среди сплавов, содержащих 2 at.% PЗМ, наименьшие значения $R(T)$ соответствуют сплаву с самарием.

Температурные зависимости электросопротивления, полученные при охлаждении, оказались гладкими для всех исследованных составов. Это свидетельствует об отсутствии фазовых превращений в сплавах при охлаждении до комнатной температуры. Все фазы, образовавшиеся при кристаллизации из аморфного состояния, сохранялись до комнатной температуры. В настоящей работе проведен рентгенофазовый анализ образцов после измерений электросопротивления. Фазовый состав закристаллизованных образцов оказался следующим (для базового состава):

- 1) чистый Co и раствор Co–Fe (микрообласти с разной концентрацией) — 55%;
- 2) различные оксиды ($Fe_{2.2}Co_{0.8}O_4$ и CoO) — 23%;
- 3) сложные ($Fe_3Co_3B_2$, $Fe_3Si_{0.4}B_{0.6}$) и простые (Co_2B , Fe_2B) бориды — 15%;
- 4) метастабильная фаза 23 : 6 ($Co_{11.2}Fe_{9.8}Nb_2B_4$) — 7%.

Кроме того, на рентгенограммах обнаружены следы кварца (менее 1%), что может свидетельствовать о взаимодействии расплава с тиглем при быстрой закалке. Наличие оксидов также вполне естественно, так как исследования удельного электрического сопротивления проводились в потоке аргона без вакуумирования измерительной камеры. Установлено, что при добавлении редкоземельных металлов увеличивается количество фазы Co–Fe (около 65%), а количество оксидов и боридов уменьшается (20 и 4% соответственно). Скорее всего, атомы PЗМ образуют соединение $PЗМ_5Si_3$ и частично

переходят в фазу 23 : 6, количество которой также увеличивается.

Наиболее интересным результатом настоящей работы является вид температурных зависимостей электросопротивления при охлаждении. Удельное сопротивление увеличивается с ростом температуры, что свидетельствует о наличии свободных электронов, т.е. о металлическом типе проводимости. Однако зависимость от температуры не является степенной! Если построить график зависимости $\ln R(T^{-1/4})$ (рис. 4), то зависимости

$$\ln \left(\frac{R}{R_0} \right) \sim T^{-1/4} \quad (1)$$

становятся линейными с доверительной вероятностью 0.99, т.е. этот вывод практически верен. Отметим, что зависимость (1) справедлива по отношению ко всем добавленным PЗМ и наблюдается для всех исследованных образцов.

Зависимость (1) не может возникнуть в объемном твердом металлическом образце, так как в этом случае для удельного сопротивления справедлива формула Кубо–Гринвуда (см., например, [12]), которая может дать только степенную зависимость. Зависимость, подобная (1), наблюдалась для нанокompозитных образцов в работе [13], с той существенной разницей, что коэффициент пропорциональности между $\ln(R)$ и $T^{-1/4}$ был отрицательным, т.е. удельное сопротивление уменьшалось с температурой. При этом проводимость является прыжковой с переменной длиной прыжка (так называемая моттовская проводимость, см. [12]) для электронов, локализованных в зернах нанокompозита.

В данном случае проводимость обеспечивается свободными электронами, а температурная зависимость (1) может возникать из-за специфического пространственного строения проводящей области, что приводит к активационному механизму рассеяния электронов. Пусть металлическая фаза представляет собой перколяционный

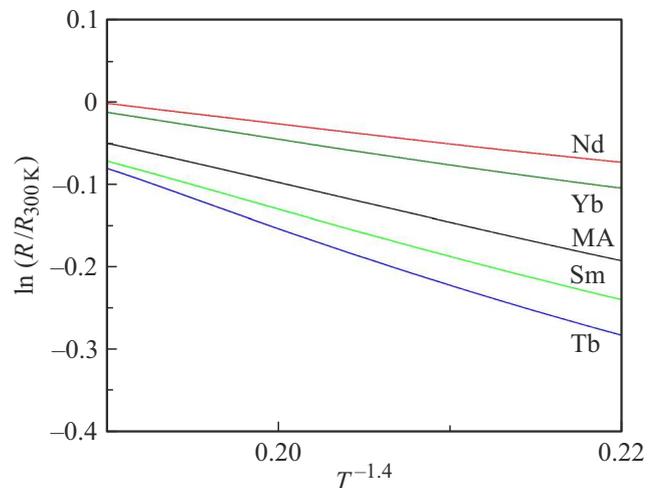


Рис. 4. Зависимость $\ln(R/R_{300K})$ от $T^{-1/4}$ для сплавов $CoFeSiBNb-1$ at.% PЗМ.

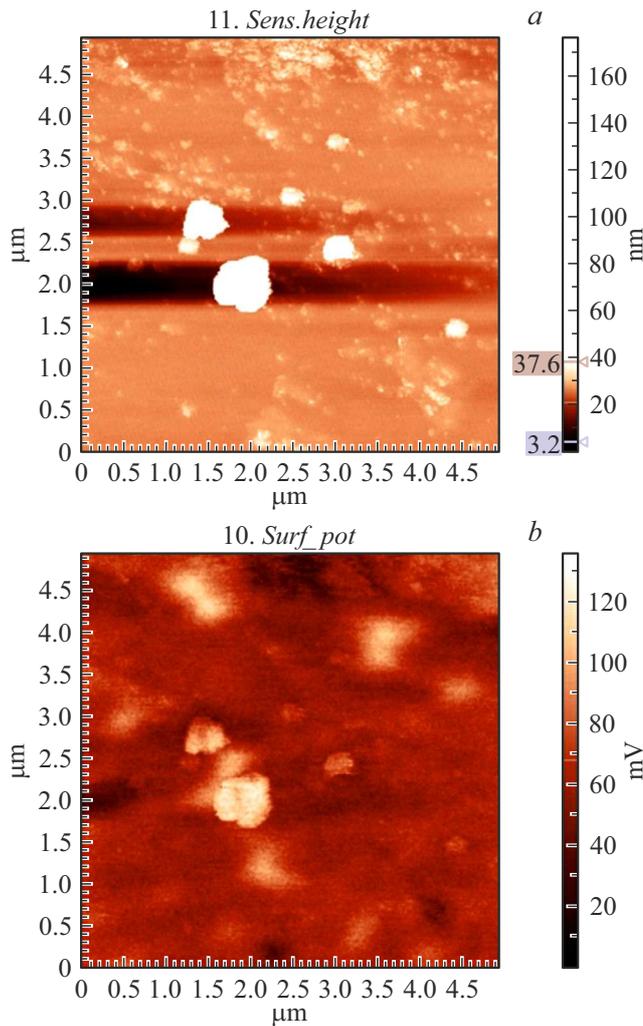


Рис. 5. Изображения топографии поверхности (а) и пространственного распределения поверхностного потенциала (b) для сплава $\text{Co}_{48}\text{Fe}_{25}\text{Si}_4\text{B}_{19}\text{Nb}_4 - 2 \text{ at.}\% \text{ Sm}$.

кластер, состоящий из некоторых структурных единиц с широким диапазоном размеров. В общем случае вероятность рассеяния в структурной единице размера r определяется двумя факторами:

$$w(r) \sim \exp\left(-\alpha \frac{r}{2\lambda_F}\right) \exp\left(-\beta \frac{1}{2Tr^3N(E_F)}\right). \quad (2)$$

Первый фактор $\sim \exp\left(-\alpha \frac{r}{2\lambda_F}\right)$ — это вероятность столкновения при прохождении через глобулу размера r (λ_F — длина волны Ферми, α — некоторый коэффициент, характеризующий металл). Второй фактор $\sim \exp\left(-\beta \frac{1}{2Tr^3N(E_F)}\right)$ — вероятность получить энергию для локализации в объеме глобулы при столкновении (здесь $N(E_F)$ — плотность состояний при энергии Ферми, а β — некоторый коэффициент, характеризующий металл).

Удельное сопротивление пропорционально средней вероятности рассеяния:

$$R \sim \int dr w^2(r). \quad (3)$$

Интегрирование в (3) идет по всему диапазону размеров r . Если он достаточно широк, то интеграл (3) можно оценить методом седловой точки (см., например, [14]), так

$$R(T) \sim \exp\left(\frac{A}{T^{1/4}}\right), \quad A = \sqrt[4]{\frac{\alpha^3 \beta}{\lambda_F^3 N(E_F)}} (\sqrt[4]{3} + 1). \quad (4)$$

Подчеркнем, что эта зависимость получена в соответствии с предположением, что металлическая фаза представляет собой перколяционный кластер, состоящий из компактных структурных единиц с широким диапазоном размеров.

Для исследованных сплавов это может означать тот факт, что непроводящие оксиды и бориды, образовавшиеся при кристаллизации, выстраивают тонкую разветвленную сеть, пронизывающую весь объем образца. Поэтому переход электронов из одной проводящей микрообласти в другую происходит в туннельном режиме. Тот факт, что проводящие микрообласти достаточно малы и разделены непроводящими прослойками, подтверждается результатами атомно-силовой микроскопии (рис. 5).

Такой вид температурной зависимости электросопротивления металлических сплавов обнаружен нами впервые. Ранее такая зависимость проводимости экспериментально наблюдалась только в узком диапазоне низких температур для гранулированных структур на основе Co (например, результаты работ [15,16] и ссылки в них).

Заключение

Впервые показано, что температурные зависимости удельного электросопротивления сплавов на основе системы Co–Fe–Si–B–Nb при охлаждении подчиняются закону $1/4$, т.е. $\ln R \sim T^{-1/4}$. Это может означать, что возникающие при кристаллизации аморфного состояния непроводящие оксиды и бориды образуют тонкую разветвленную сеть, пронизывающую весь объем образца. Следовательно, переход электронов из одной проводящей микрообласти в другую происходит в туннельном режиме. Данный факт необходимо учитывать при производстве изделий, применяемых в промышленной электронике.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C. Suryanarayana, A. Inoue. *Bulk Metallic Glasses* (CRC Press, 2020), 542 p.
- [2] G. Abrosimova, N. Volkov, V. Chirkova, A. Aronin. *Mater. Lett.*, **297**, 129996 (2021). DOI: 10.1016/j.matlet.2021.129996
- [3] G.E. Abrosimova, N.A. Volkov, E.A. Pershina, V.V. Chirkova, I.A. Sholin, A.S. Aronin. *J. Non-Cryst. Solids*, **565**, 120864 (2021). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2021.120864
- [4] K. Mohri, K. Kawashima, T. Kozhawa, Y. Yoshida, L.V. Panina. *IEEE Tr. Magn.*, **28**, 3150 (1992). DOI: 10.1109/20.179741
- [5] L.V. Panina, K. Mohri, T. Uchiyama, M. Noda, K. Bushida. *IEEE Tr. Magn.*, **31**, 1249 (1995). DOI: 10.1109/20.364815
- [6] H.Q. Guo, H. Kronmuller, T. Dragon, Z.H. Cheng, B.G. Shen. *J. Appl. Phys.*, **89**, 514 (2001). DOI: 10.1063/1.1331649
- [7] Q. Man, H. Sun, Y. Dong, B. Shen, H. Kimura, A. Makino, A. Inoue. *Intermetallics*, **18** (10), 1876 (2010). DOI: 10.1016/j.intermet.2010.02.047
- [8] Y. Dong, A. Wang, Q. Man, B. Shen. *Intermetallics*, **23**, 63 (2012). DOI: 10.1016/j.intermet.2011.12.020
- [9] V. Sidorov, J. Hosko, V. Mikhailov, I. Rozkov, N. Uporova, P. Svec, D. Janickovic, I. Matko, P. Svec Sr, L. Malyshev. *J. Magn. Magn. Mater.*, **354**, 35 (2014). DOI: 10.1016/j.jmmm.2013.10.038
- [10] V.E. Sidorov, V.A. Mikhailov, A.A. Sabirzyanov. *Russ. Metall.*, **2**, 109 (2016). DOI: 10.1134/S0036029516020166
- [11] V. Sidorov, P. Svec, D. Janickovic, V. Mikhailov, L. Son. *J. Magn. Magn. Mater.*, **395**, 324 (2015). DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.07.072
- [12] N.F. Mott, E.A. Davis. *Electron Processes in Non-Crystalline Materials* (Clarendon Press, Oxford, 1979), 590 p.
- [13] С.А. Гриднев, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, О.В. Стогней. *Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах* (Лаборатория знаний, М., 2020), 355 с.
- [14] С.М. Bender, S.A. Orszag. *Advanced Mathematical Methods for Scientists and Engineers* (Springer, NY., 1999), 593 p.
- [15] Y.E. Kalinin, A.N. Remizov, A.V. Sitnikov. *Phys. Solid State*, **46**, 2146 (2004). DOI: 10.1134/1.1825563
- [16] I.V. Zolotukhin, Yu.E. Kalinin, A.T. Ponomarenko, V.G. Shevchenko, A.V. Sitnikov, O.V. Stognei, O. Figovsky. *J. Nanostructured Polym. Nanocomposites*, **2** (1), 23 (2006).