PRZEJŚCIA FAZOWE W SZKLE METALICZNYM $Co_{66}Ni_{12}Si_9B_{13}$

E. Jakubczyk[1], M. Jakubczyk[2], O.I. Bodak[2], V.V. Pavlyuk[2]

[1] Instytut Fizyki, Wyższa Szkoła Pedagogiczna,
al. Armii Krajowej 13/15 42-201 Częstochowa

[2] Instytut Chemii, Wyższa Szkoła Pedagogiczna,
al. Armii Krajowej 13/15 42-201 Częstochowa

W pracy badano zmianę oporności elektrycznej i oporności Halla szkła metalicznego $Co_{66}Ni_{12}Si_9B_{13}$ wywołaną zmianami strukturalnymi. Zmiany te stymulowano izochronicznym wygrzewaniem próbek w atmosferze argonu. Izochroniczne wygrzewanie prowadzono w ciągu 4 h w zakresie temperaturowym od 573 K do 823 K tj. do pełnej krystalizacji próbki. Zachodzące przejścia fazowe badano metodami DSC, dyfrakcji rentgenowskiej oraz oporności elektrycznej i efektu Halla.

W wyniku badań ustalono, że krystalizacja badanego stopu odbywa się poprzez dwa etapy. Stanom pośrednim między amorficznym i krystalicznym odpowiada stopniowe malenie oporności elektrycznej i oporności Halla. Wyraźne skokowe obniżenie wartości oporności elektrycznej jak i wartości krzywej oporności Halla w zależności od indukcji magnetycznej występuje dla stanu próbki, w którym nastąpiło wykreowanie fazy krystalicznej z amorficznej matrycy stopu.

WSTĘP

Szkła metaliczne to amorficzne stopy metali, które otrzymuje się w wyniku odpowiednio szybkiego chłodzenia stopu podczas przechodzenia z fazy ciekłej do stałej [1]. Struktura amorficzna szkieł metalicznych jest stanem metastabilnym, gdyż atomy stopu przechodząc ze stanu ciekłego do stałego nie zajęły pozycji równowagi, w których posiadałyby minimalną energię.

Stan amorficzny ciała stałego charakteryzuje jedynie uporządkowanie krótkiego zasięgu (SRO) tj. w najbliższym otoczeniu atomu. Elementem strukturalnym uporządkowania krótkiego zasięgu są wielościany. Skład jak i metoda otrzymywania szkieł metalicznych są czynnikami, które decydują o rodzaju wielościanów jak i ich sposobie rozłożenia a zatem określają strukturalny i energetyczny stan wyjściowy stopu. Szybkość i rodzaj zachodzących zmian strukturalnych uzależniona jest od stanu wyjściowego. Najogólniej zmiany strukturalne można przedstawić poprzez zmiany: najpierw w uporządkowaniu krótkiego zasięgu, które prowadzą do stanu przejściowego o uporządkowaniu średniego zasięgu a następnie do stanu polikrystalicznego o uporządkowaniu dalekiego zasięgu.

W ramach uporządkowania krótkiego zasięgu wyróżnia się chemiczne i topologiczne uporządkowanie krótkiego zasięgu (CSRO, TSRO) [2,3]. Zmiany w CSRO polegają na lokalnych zmianach w najbliższym otoczeniu atomu i są powodowane geometrią preferowanych wiązań chemicznych, natomiast zmiany w TSRO polegają głównie na zmniejszaniu wolnych objętości wytworzonych w strukturze amorficznej w trakcie produkcji szkieł metalicznych. Zmiany w TSRO zmniejszają naprężenia w obrębie materiału. Zmianom w CSRO jak i w TSRO odpowiadają zmiany własności fizycznych, które tylko w przypadku zmian w CSRO mogą być zmianami odwracalnymi. Najczęściej zmianom w CSRO jak i wszystkim innym rodzajom odpowiadają nieodwracalne zmiany własności fizycznych.

W pracy badano termicznie stymulowaną modyfikację uporządkowania strukturalnego szkła metalicznego $Co_{66}Ni_{12}Si_9B_{13}$. Termiczną aktywację zmian strukturalnych prowadzono poprzez izochroniczne wygrzewanie w różnych temperaturach aż do osiągnięcia pełnej krystalizacji. Zmiany strukturalne badano metodami bezpośrednimi: termicznej analizy

różnicowej (DTA) i dyfrakcji rentgenowskiej oraz metodami pośrednimi: oporności elektrycznej i efektu Halla.

EKSPERYMENT

Badane w pracy szkło metaliczne $Co_{66}Ni_{12}Si_9B_{13}$ otrzymano metodą ultra-szybkiego schładzania strugi stopu na powierzchni wirującego metalowego bębna w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. Uzyskane taśmy tego szkła posiadały szerokość 13 mm i grubość 27 μm.

Dla tego stopu przeprowadzono badania termicznej analizy różnicowej (DTA) w atmosferze argonu za pomocą aparatu typu STA–409 NETZSCH.

Pomiary oporności elektrycznej i oporności Halla oraz dyfrakcji rentgenowskiej wykonano dla próbek niewygrzewanych „as–received" oraz poddanych wygrzewaniu.

Próbki wygrzewano izochronicznie w ciągu 4 h w temperaturze: 573, 673, 723, 773 i 823 K.

Wygrzewanie próbek prowadzono w ochronnej atmosferze argonu. Każda wygrzewana próbka miała stan wyjściowy poprodukcyjny „as–received".

Napięcie Halla mierzono metodą stałego prądu próbki i stałego pola magnetycznego. Każda próbka posiadała pięć elektrod. Dwie z nich służyły do zasilania próbki prądem stałym płynącym wzdłuż niej a pozostałe trzy do pomiaru napięcia Halla. Zastosowanie trzech elektrod do pomiaru napięcia Halla umożliwiało eliminowanie efektu asymetrii elektrod. Próbki te były wykonane metodą selektywnego trawienia z zastosowaniem techniki fotolitografii.

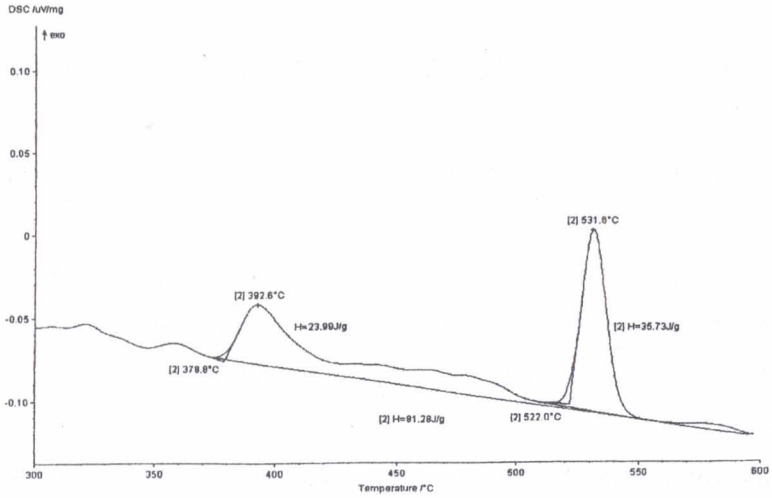
Oporność elektryczna była mierzona także przy zasilaniu próbek prądem stałym.

Badania rentgenowskie wykonano za pomocą dyfraktometru DRON–2.0. Próbki naświetlano promieniowaniem o długości $\lambda_{K\alpha} = 0{,}71069 \cdot 10^{-10}$ m, której źródłem była lampa z anodą molibdenową.

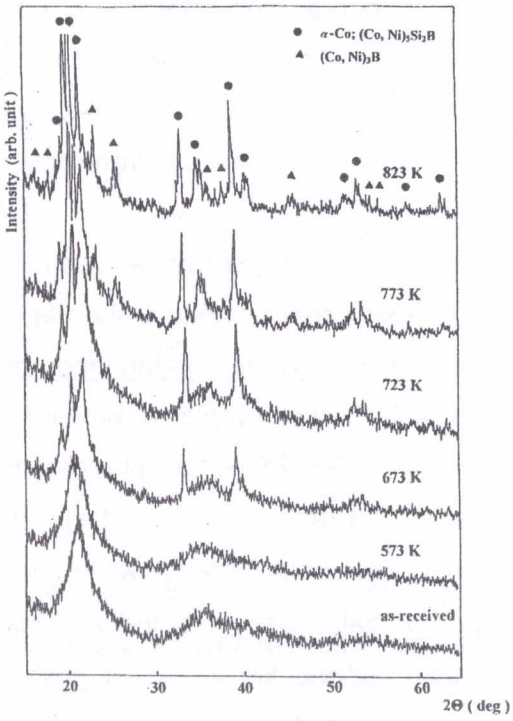
WYNIKI I DYSKUSJA

Na rys. 1 przedstawiono krzywą DTA dla szkła metalicznego $Co_{66}Ni_{12}Si_9B_{13}$ otrzymaną przy szybkości ogrzewania 3 K/min. Jak widać dewitryfikacja szkła przebiega dwustopniowo i oba stopnie są rozdzielone szerokim przedziałem temperaturowym. Na krzywej DTA pikom przyporządkowano temperaturę i energię przemiany fazowej.

Na rys. 2 zestawiono dyfraktogramy dla próbki w stanie „as-received" oraz próbek wygrzewanych w różnych temperaturach. W wyniku analizy tych dyfraktogramów ustalono wyodrębnienie się z amorficznej matrycy 3 faz krystalicznych. Zarodki tych faz krystalicznych wyodrębniają się po wygrzewaniu w temperaturze 673 K i 773 K. Jak widać z rys. 2 dla izochronicznego (4 h) wygrzewania pierwsze piki posiada dyfraktogram odpowiadający wygrzewaniu w temperaturze 673 K, toteż dla serii próbek szkła w stanie „as–received" dokonano wygrzewania w tej temperaturze w różnym czasie. Dla próbki wygrzewanej w ciągu $2 \cdot 10^4$ s przeprowadzono jakościową analizę fazową z zastosowaniem programów komputerowych (udokładnianie stałych sieciowych, obliczania dyfraktogramów teoretycznych), co pozwoliło określić struktury wykrystalizowanych faz.



Rysunek 1. Krzywa DTA dla szkła metalicznego $Co_{66}Ni_{12}Si_9 B_{13}$



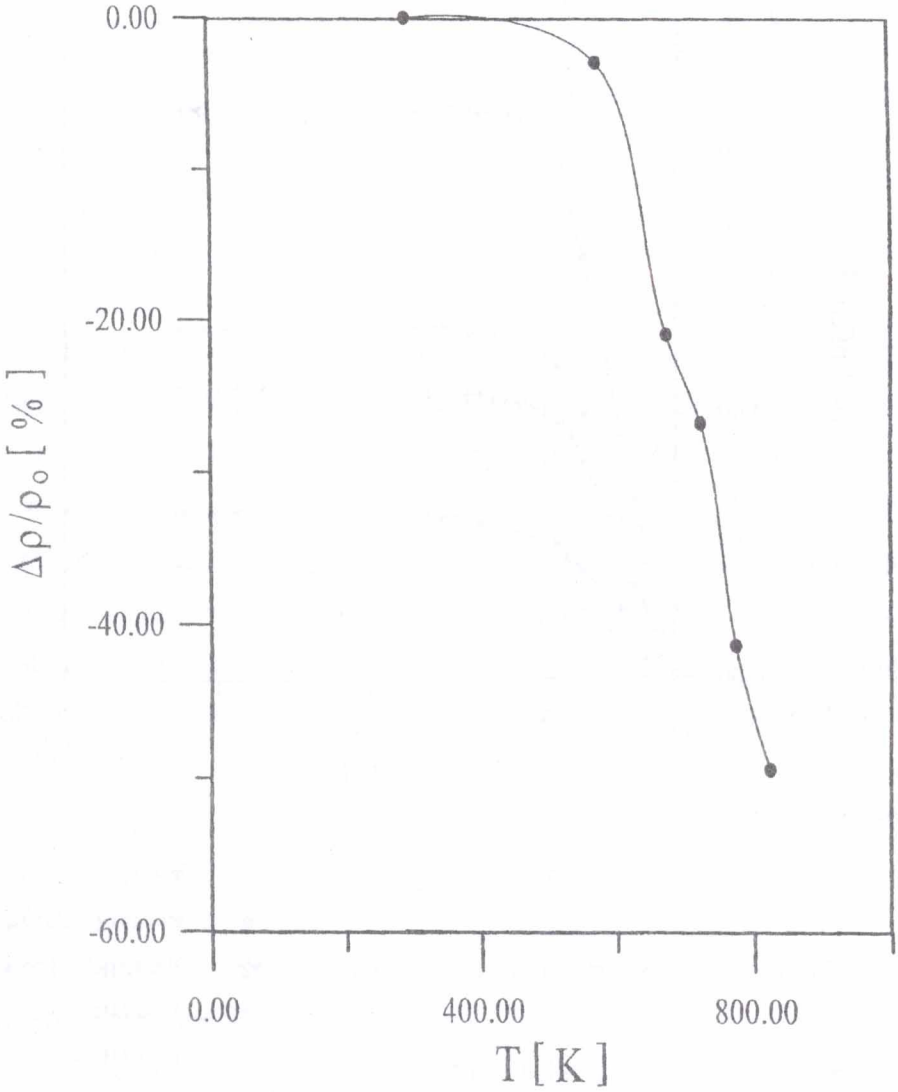
Rysunek 2. Dyfraktogramy dla szkła metalicznego $Co_{66}Ni_{12}Si_9B_{13}$ nie wygrzewanego „as– received" i izochronicznie wygrzewanego w ciągu 4 h w różnych temperaturach.

Wykrystalizowane fazy identyfikowano jako: α-Co i związek $(Co,Ni)_5Si_2B$ [4].

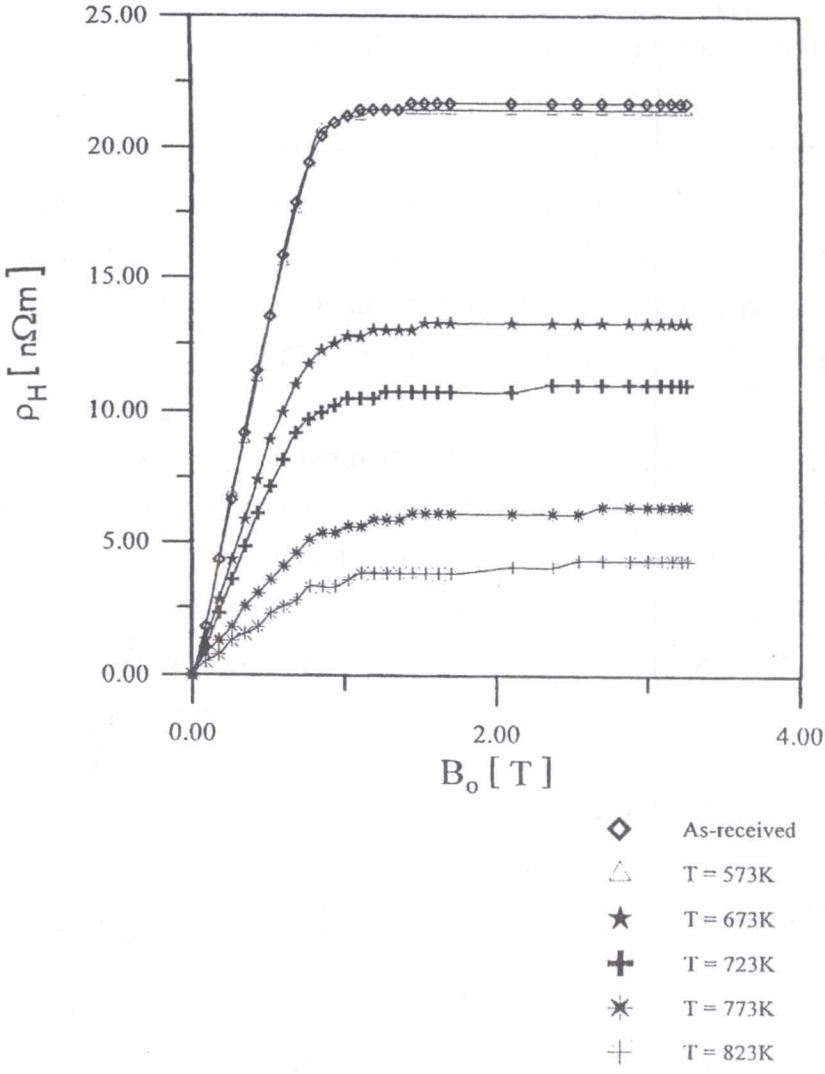
Obliczono, że fazie identyfikowanej jako α-Co o strukturze heksagonalnej typu Mg odpowiada komórka elementarna o parametrach: a = 2.498 Å i c = 4.060 Å oraz objętości V = 21.95 $Å^3$ natomiast fazie $(Co,Ni)_5Si_2B$ o strukturze tetragonalnej typu Nb_5Sn_2Si odpowiada komórka o parametrach: a = 8.722 Å i c = 4.355 Å oraz objętości V = 331.3 $Å^3$.

Dla próbki wygrzewanej w temperaturze 773 K w ciągu 4 h (rys. 2) widać pojawienie się dodatkowej fazy krystalicznej $(Co, Ni)_3B$ o strukturze typu Fe_3C. Obliczono, że komórka elementarna tej fazy ma parametry: a = 5.193 Å, b = 6.649 Å, c = 4.412 Å oraz objętość V = 152, 3 $Å^3$. Na dyfraktogramie odpowiadającym próbce wygrzewanej w temperaturze 823 K w ciągu 4 h (rys. 2) zaznaczono wyodrębnione fazy krystaliczne z amorficznej matrycy.

Strukturalne zmiany podczas wygrzewania zostały potwierdzone w badaniach oporności elektrycznej i efektu Halla dla próbek poddanych takiej samej obróbce cieplnej. Wyniki badań oporności elektrycznej w zależności od temperatury wygrzewania w postaci względnej zmiany oporności elektrycznej (tj. odniesionej do oporności próbki as received ρ_0 = 1.18 ± 0.02 $\mu\Omega$m) $\Delta\rho/\rho_0$ = f(T) przedstawiono na rys 3. Wyniki badań efektu Halla przedstawiono na rys. 4 w postaci oporności Halla ρ_H w zależności od indukcji zewnętrznego pola magnetycznego B_0 jako rodzinę krzywych dla poszczególnych stanów strukturalnych uwarunkowanych takim samym wygrzewaniem.



Rysunek 3. Względna zmiana oporności elektrycznej $\Delta\rho/\rho_0$ dla szkła metalicznego $Co_{66}Ni_{12}Si_9B_{13}$ wygrzewanego izochronicznie w ciągu 4 h w różnych temperaturach.



Rysunek 4. Oporność Halla, ρ_H, w funkcji stosowanej indukcji magnetycznej, B_0, dla szkła metalicznego $Co_{66}Ni_{12}Si_9B_{13}$ nie wygrzewanego „as – received" i izochronicznie wygrzewanego w ciągu 4 h w różnych temperaturach.

Zarówno dane z rys. 3 jak i rys. 4 wykazują wyraźne zmiany i są one tym większe w stosunku do poprzedniego stanu próbki gdy w próbce wykształciła się jakaś faza krystaliczna [5, 6].

Przedstawione na rys. 4 zależności oporności Halla ρ_H w funkcji stosowanej indukcji zewnętrznego pola magnetycznego B_0 w przypadku każdego stanu próbki posiadają charakter typowy jak dla substancji ferromagnetycznej i opisane są równaniem [7-9]:

$$\rho_H = R_0 B_0 + R_s M(B_0)$$

gdzie R_0 i R_s są odpowiednio zwykłym i spontanicznym współczynnikiem Halla a $M(B_0)$ jest namagnesowaniem próbki.

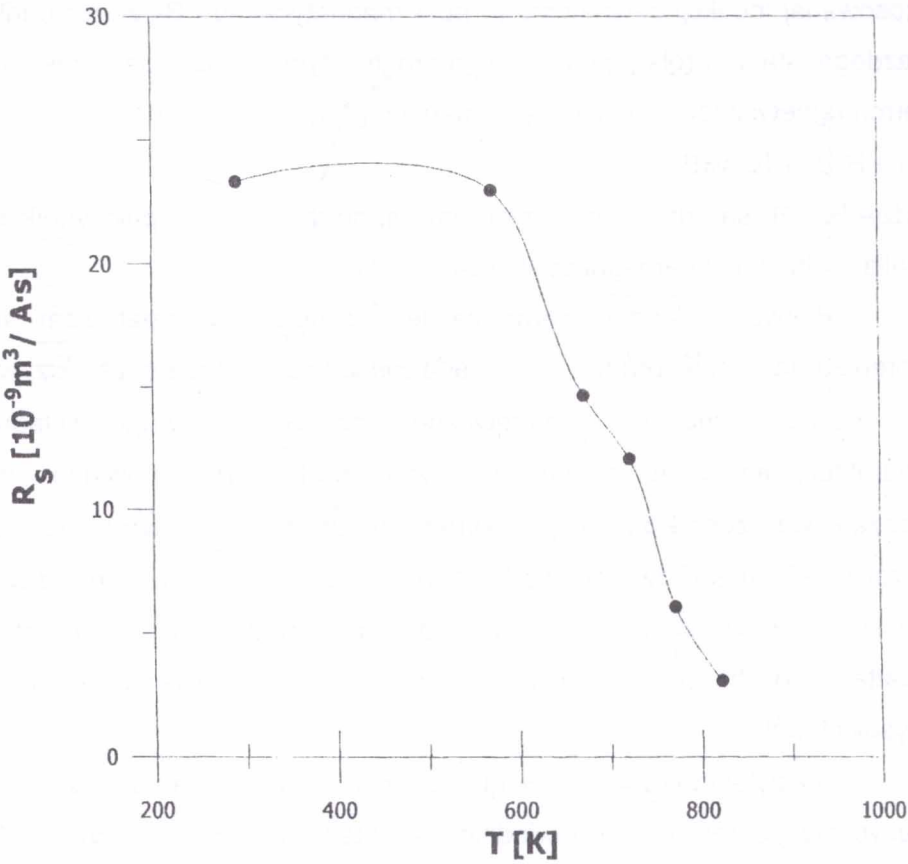
Pierwszy składnik równania jest związany z działaniem siły Lorentza na nośniki prądu i odpowiada mu wolno rosnąca część krzywej ρ_H powyżej indukcji magnetycznej nasycenia. Drugi składnik charakteryzuje stan ferromagnetyczny próbki i odpowiada mu początkowa część krzywej ρ_H. Wyraz ten jest efektem asymetrycznych rozproszeń nośników spowodowanych momentami magnetycznymi substancji (tzw. skew scattering, side jump and spin – dependent scattering of the conduction electrons) i przejścia z zakresu niskich do wysokich pól.

Nachylenia krzywej $\rho_H = f(B_0)$ poniżej i powyżej namagnesowania nasycenia określają odpowiednio spontaniczny R_s i zwykły R_0 współczynnik Halla.

Dla szkieł metalicznych wieloskładnikowych R_0 może służyć do obliczenia tzw. koncentracji efektywnej $n_{ef.}$ [7,8].

Wiadomo, że badania R_s w funkcji temperatury dla próbki „as–received" ze stałą szybkością ogrzewania pozwalają określić temperaturę Curie. Ostry spadek zależności $R_s = f(T)$ jest związany z tym przejściem fazowym [10].

Wartości współczynnika Halla poniżej temperatury Curie są prawie niezależne od temperatury. Jednak badania R_s dla próbek izochronicznie dogrzewanych w różnych temperaturach powyżej temperatury Curie wykazują zmianę T_c oraz że wartości ΔT_c nie są monotoniczną funkcję temperatury wygrzewania [11].



Rysuenk 5. Spontaniczny współczynnik Halla, R_s, w zależności od temperatury wygrzewania, T, szkła metalicznego $Co_{66}Ni_{12}Si_9B_{13}$.

Przedstawiona na rys. 5 zależność $R_s = f(T)$ wykazuje ostre spadki, które można wiązać ze zmianami strukturalnymi, którym odpowiadają zmiany w zakresie uporządkowania ferromagnetycznego, gdyż po każdym wygrzewaniu stan ferromagnetyczny próbki jest zachowany (rys. 4).

WNIOSKI

Proces dewitryfikacji szkła metalicznego $Co_{66}Ni_{12}Si_9B_{13}$ przebiega dwuetapowo.

Wygrzewanie w temperaturze 673 K powoduje powstanie faz krystalicznych: α-Co i $(Co,Ni)_5Si_2B$ a wygrzewanie w temperaturze 773K fazy $(Co,Ni)_3B$.

Zachodzące zmiany strukturalne podczas przechodzenia od stanu amorficznego do krystalicznego nie zmieniają makroskopowego uporządkowania ferromagnetycznego stopu.

Powstawaniu faz krystalicznych w obrębie amorficznej matrycy stopu odpowiada skokowe zmniejszenie wartości: oporności elektrycznej, oporności Halla i spontanicznego współczynnika Halla.

Efektem przechodzenia szkła metalicznego do stanu polikrystalicznego jest zmniejszenie się udziału asymetrycznych rozproszeń nośników prądu.

LITERATURA

1. P. G. Zieliński, H. Matyja, Hutnik, 1, 22 (1978)
2. T. Egami, Mater. Res. Bull., 13, 557 (1978)
3. Van den Beukel, Key Eng. Mater., 81, 3 (1993)
4. T. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, Science of Metals, USA (1989)
5. E. Jakubczyk, Z. Mandecki, M. Jakubczyk, J. Non-Cryst. Solids, 232 – 234, 453 (1998)
6. E. Jakubczyk, M. Jakubczyk, Proceedings of 11th Seminar on Phase Transitions and Critical Phenomena, May 4 – 7, Wrocław & Polanica Zdrój, Poland, Polish Academy of Sciences, W. Trzebiatowski Institute of Low Temperature and Structure Research (1998)
7. C. M. Hurd, The Hall Effect in Metals and Alloys, Plenum Press, New York-London (1972)

8. K. Heinemann, K. Barner, J. Magn. Mater. 42, 291 (1984)
9. R. Malmhäll, S. M. Bhagat, K. V. Rao and G. Bäckström, Phys. Stat. Sol (a), 53, 641 (1979)
10. R. Malmhäll, G. Bäckström, K. V. Rao, S. M. Bhagat, M. Meichle, M. B. Salaman, J. Appl. Phys., 49, 1727 (1978)
11. T. Komatsu, K. Matusita, R. Yokata, J. Mater. Sci., 20, 3271 (1985)