

УДК 532; 536; 537

PACS 65.20.+w; 66.20.+d; 72.15.Cz

ЕЛЕКТРИЧНИЙ ОПІР ТА ТЕРМОЕРС ПОТРІЙНИХ СПЛАВІВ Fe–Si–B

Ю. Плевачук¹, В. Склярчук¹, К. Калюк²,
Ж. Гассер²

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна
e-mail: plevachuk@mail.lviv.ua

² Університет Лорену
Бульвар Араго, 1, 57078 Мец, Франція

Експериментально досліджено електричний опір та термоЕРС аморфних феромагнітних сплавів Fe₇₇Si₈B₁₅, Fe₈₀Si₆B₁₄ і Fe₈₂Si₂B₁₆ у широкому діапазоні температур від кімнатної температури до 800°C. Виявлені розбіжності між кривими нагрівання й охолодження відображають фазові перетворення і зміни структури під час переходів між аморфним і кристалічним станами.

Ключові слова: сплави, електроопір, термоЕРС, фазові перетворення

1 Вступ

Аморфні металеві скла (МС) і нанокристалічні матеріали на основі системи Fe–Si–B широко використовуються в різних областях промисловості. Потрійні сплави Fe–Si–B є м'якими магнітними матеріалами, що характеризуються високою проникністю і низькою втратою енергії, успішно заміняють кристалічні феромагнітні матеріали в магнітних сердечниках трансформаторів, дроселів та інших індуктивних пристроях [1, 2]. Їхні магнітні властивості, в основному, визначаються нанокристалічною структурою, отриманою за допомогою контрольованої термообробки під час кристалізації аморфних стрічок. Таким чином, знання про послідовність етапів кристалізації та діапазони термостійкості є надзвичайно важливим для практичного застосування цих сплавів.

Твердіння металевих стекол Fe–Si–B у процесі відпалу неодноразово досліджували [3–8]. У працях [9–11], де вивчали три близькі за складом аморфні сплави Fe₈₂Si₂B₁₆, Fe₈₀Si₆B₁₄ і Fe₇₇Si₈B₁₅, виявлено, що металеве скло Fe₈₂Si₂B₁₆ кристалізується двома етапами. Припускалося, що спочатку утворюються ОЦК фази α-Fe і, ймовірно, Fe₃S разом з метастабільною фазою Fe₃B, на другому етапі метастабільний борид заліза трансформується в стабільні фази Fe₂B і α-Fe. Водночас МС з

нижчим вмістом бору ($\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ і $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$) кристалізуються без утворення метастабільної фази Fe_3B незалежно від того, чи була застосована термообробка. Враховуючи те, що метастабільний борид заліза знайдено в усьому діапазоні концентрацій бінарних Fe–B металевих стекел при кристалізації [11], розумно припустити, що спостережувані явища пов'язані з вмістом Si у потрійних сплавах Fe–Si–B. Вивчення кінетики кристалізації аморфних сплавів $\text{Fe}_{90-x}\text{Si}_x\text{B}_{10}$ засвідчило, що доевтектичні ($X < 14$) та післяевтектичні композиції ($x > 14$) кристалізуються по-різному [4]. У даній роботі досліджено електроопір та термоЕРС аморфних феромагнітних сплавів $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$, $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ і $\text{Fe}_{82}\text{Si}_2\text{B}_{16}$ у широкому діапазоні температур від кімнатної до 800°C .

2 Експериментальна частина

Феромагнітні сплави $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$, $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ і $\text{Fe}_{82}\text{Si}_2\text{B}_{16}$ отримано з розплавів у вигляді тонких аморфних стрічок шириною близько 5 мм і товщиною близько 40 мкм за допомогою техніки швидкого твердіння.

Вимірювання електроопору та термоЕРС проведено за чотириточковою схемою на експериментальній установці, описаній в [12]. Вимірювальний блок містить підставку з оксиду алюмінію із затискачами з нержавіючої сталі, що утримують зразок (частину стрічки довжиною близько 30 мм), та двох термопар К-типу для одночасного визначення напруги і температури. Чутливість до зміни температури становила $\pm 0,1$ К, а точність вимірювань не перевищувала 2 К. Резистивний нагрівач біля одного з затискачів використано для створення в зразку змінного градієнта температури. Зонди (термопари) попередньо відкалібровано за чистою платиною з використанням абсолютних значень термоЕРС [13]. Утримувач зразка розташований у кварцовій трубі діаметром 50 мм, сполученій з вакуумною системою, що дозволяло відкачування до тиску близько 10^{-3} мбар. Після відкачування трубу наповнювали чистим аргіном. Трубу розташовували в найбільш температурно гомогенній частині горизонтальної циліндричної печі. Точність визначення термоЕРС становила $\pm 0,5$ мкВ/К. Чутливість до зміни електричного опору не перевищувала 0,1 %, а похибка вимірювань змінювалася від 2 % до 20 % залежно від точності визначення геометричного фактора зразка. За нашими оцінками, за кімнатної температури похибка визначення питомого електричного опору становила близько 10 %. ТермоЕРС вимірювали одночасно з питомим електричним опором за швидкості нагрівання 0,5 хв/К, для цього допоміжний нагрівач створював змінний температурний градієнт. У випадку вимірювання лише електроопору, швидкість нагрівання становила 4 К/хв.

Комп'ютер, на якому встановлено програмний пакет LabView, контролював процес вимірювання та зберігання даних у чотирьох текстових файлах. У той же час опір і термоЕРС, як функції температури або часу, подавалися на екран дисплея у вигляді графіків в режимі реального часу. Водночас, пропорційно-інтегрально-диференціальний регулятор температури використовували для програмування температури печі, як функції часу.

Вимірювання проводили, використовуючи мультиметр Keithley 2001. Для того, щоб уникнути паразитних термоелектричних ЕРС, під час вимірювань питомого

електроопору напрямку струму змінювали. Використано чотири термопари К-типу, дві з яких перебували в безпосередньому контакті зі зразком і використовувалися для вимірювання температури, питомого опору та термоЕРС. Дві інших термопари розташовували вздовж зразка, щоб контролювати градієнт температури.

3 Результати та обговорення

Незважаючи на те, що магнітні характеристики аморфних систем неодноразово досліджували, дані електрофізичних характеристик цих сплавів у літературі зустрічаються рідко [14–16]. Температурну залежність електричного опору $\rho(T)$ сплаву $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ представлено на рис. 1. Як видно з рисунку, під час нагрівання опір зростає і досягає свого максимального значення 235 мкОм·см за температури близько 450 °С. Відповідно до [1, 2], температура Кюрі цього сплаву становить 400 °С. Як видно з рис. 1, під час наближення до цієї температури крива електроопору змінює свій нахил. Ця зміна є незначною і в інших сплавах може бути навіть не виявленою. Це явище пояснено зростанням впливу d-станів на розсіяння електронів у сплавах з високими значеннями опору [17]. Температура початку переходу до кристалічного стану наближено становить 465 °С. Подальше нагрівання до 500 °С супроводжується різким зменшенням опору. За цієї температури зразок стає кристалічним. Надалі нагрівання супроводжується зростанням електричного опору, що характерно для сплавів заліза. Незважаючи на те, що аморфний сплав $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ складається, в основному, з заліза, його питомий опір у кристалічному стані суттєво перевищує питомий опір заліза як у твердому, так і в рідкому станах.

Температурну залежність термоЕРС $S(T)$ сплаву $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ представлено на рис. 2. Починаючи від -5 мкВ/К за кімнатної температури, термоЕРС під час нагрівання поступово зростає до -4,5 мкВ/К за 126 °С, потім знижується до -4,8 мкВ/К за 150 °С і знову плавно зростає до температури Кюрі. Подальше пониження $S(T)$ пов'язане з кристалізацією розплаву і добре корелює з поведінкою електричного опору.

Температурну залежність електричного опору та термоЕРС сплаву $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$ представлено на рис. 3 та 4, відповідно. Як видно з рис. 3, під час нагрівання опір зростає і досягає свого максимального значення 220 мкОм·см за температури близько 445 °С. Під час подальшого нагрівання електричний опір починає повільно зменшуватися. Температура початку переходу до кристалічного стану наближено становить 510 °С. Подальше нагрівання до 520 °С супроводжується різким зменшенням опору. За цієї температури зразок стає кристалічним. Надалі нагрівання супроводжується зростанням електричного опору. Під час нагрівання від кімнатної температури до майже 200 °С термоЕРС залишається майже постійною на рівні (-4,5 – -5) мкВ/К, потім повільно зростає до -3 мкВ/К, а з початком кристалізації різко знижується до -9,5 мкВ/К і знову плавно зростає.

Залежність електричного опору та термоЕРС від температури сплаву $\text{Fe}_{82}\text{Si}_2\text{B}_{16}$ представлено на рис. 5 та 6, відповідно. Спостерігається незначне зростання електроопору від 212 мкОм·см за кімнатної температури до 223 мкОм·см за 400 °С. Під час подальшого нагрівання електричний опір починає повільно зменшуватися. Початок переходу до кристалічного стану спостерігається за 420 °С. Подальше нагрівання

до 450 °С супроводжується різким зменшенням опору, що свідчить про кристалізацію сплаву. Надалі нагрівання супроводжується характерним для сплавів заліза зростанням електричного опору. Під час нагрівання від кімнатної температури до майже 300 °С термоЕРС залишається майже постійною на рівні (-3,5 – -4,5) мкВ/К, потім спостерігається повільне зменшення $S(T)$. З початком кристалізації за 420 °С термоЕРС різко зменшується.

Питомий електричний опір МС суттєво вищий, ніж питомий опір кристалічних матеріалів. Водночас, температурна залежність електричного опору МС майже на порядок слабша, ніж металів та сплавів у кристалічному стані. Як показано в [18], залежно від хімічного складу температурні коефіцієнти електричного опору та термоЕРС можуть бути позитивними або негативними. Інтерпретація такої поведінки базується на формалізмі моделі майже вільних електронів.

За теорією Займана [26] питомий електроопір чистого металу визначається як:

$$\rho = \frac{12\pi^2 m^2 \Omega}{e^2 \hbar^3 k_F^2} \int_0^1 S(Q) |t(Q)|^2 \left(\frac{Q}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{Q}{2k_F}\right) \quad (1)$$

де Ω – атомний об'єм, m – ефективна маса електрона, $k_F = (3\pi^2 n Z)^{1/3}$ – величина вектора Фермі, $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ – хвильовий вектор (θ – половина кута розсіяння, λ – довжина хвилі), $S(Q)$ – структурний фактор, $t(Q)$ – форм-фактор розсіяння електрона. У випадку сплаву підінтегральна функція є лінійною комбінацією парціальних структурних факторів і форм-факторів компонентів [19–21]. З р-ня (1) випливає, що електричний опір безпосередньо пов'язаний з величиною структурного фактора. Як показано в [18], поведінка електронних транспортних властивостей під час переходу від аморфного до кристалічного стану суттєво залежить від величини $2k_F$.

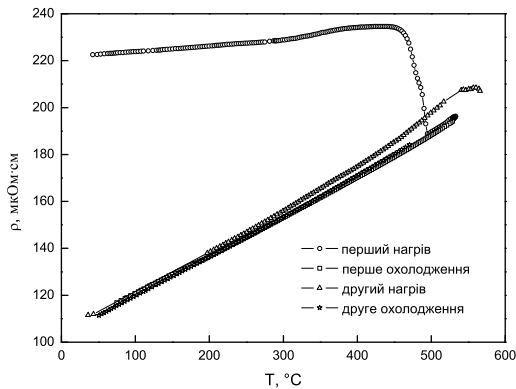


Рис. 1: Залежність електричного опору від температури сплаву $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$.

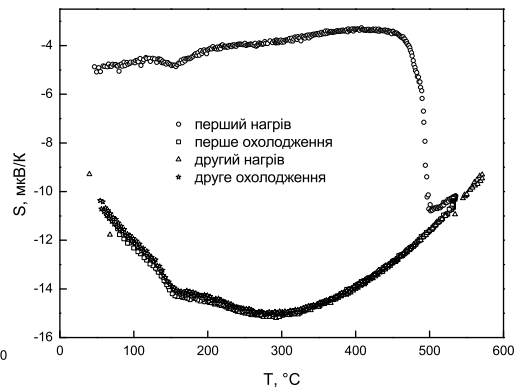
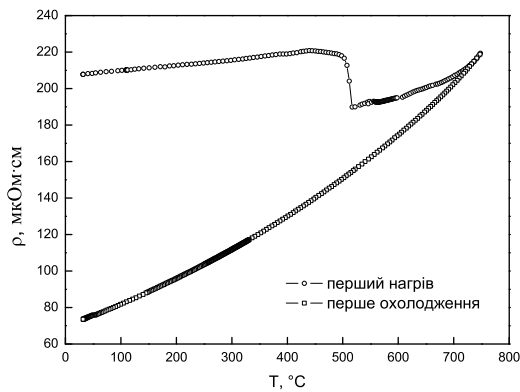
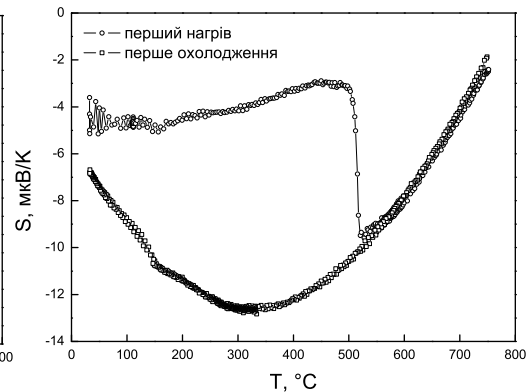
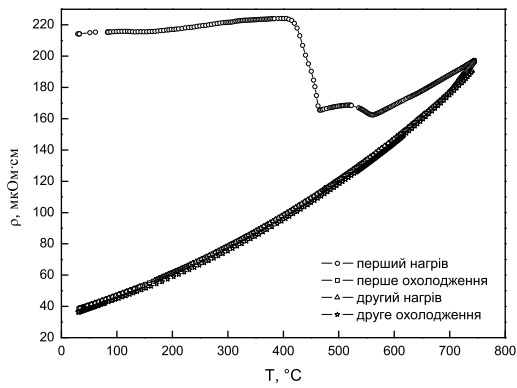
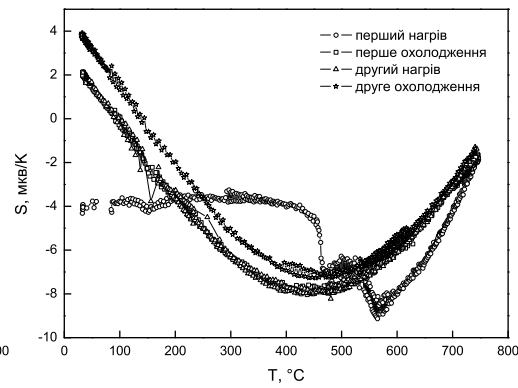


Рис. 2: Залежність термоЕРС від температури сплаву $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$.

Якщо значення $2k_F$ є ліворуч від головного піку структурного фактора в аморфному стані, а така ситуація виникає, коли валентність становить від 1 до 2, що характерно для сплавів, збагачених металами благородними, двовалентними або

Рис. 3: Залежність електричного опору від температури сплаву $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$ Рис. 4: Залежність термоЕРС від температури сплаву $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{15}$ Рис. 5: Залежність електричного опору від температури сплаву $\text{Fe}_{82}\text{Si}_2\text{B}_{16}$.Рис. 6: Залежність термоЕРС від температури сплаву $\text{Fe}_{82}\text{Si}_2\text{B}_{16}$.

перехідними, що містять мало d-електронів, то термоЕРС як у аморфному, так і в полікристалічному станах є позитивною. Якщо $2k_F$ є праворуч від головного піку в аморфному стані, але ліворуч у полікристалічному, то термоЕРС у аморфному стані є слабо від'ємна, а в полікристалічному – сильно позитивна. Якщо ж $2k_F$ сильно зміщене вправо від головного піку як у аморфному, так і в полікристалічному станах, то термоЕРС практично незмінна.

Найбільш поширеним випадком є положення $2k_F$ праворуч від головного піку як у аморфному, так і в полікристалічному станах, у якому термоЕРС аморфного сплаву слабо від'ємна, а у полікристалічному – сильно від'ємна. Це стосується, зокрема, перехідних металів з великою кількістю d-електронів (Fe, Co, Ni) та сплавів, досліджених у цій праці.

Інтерпретація поведінки електричного опору є складнішою, однак, як показано в [22], різке зменшення електричного опору під час охолодження у кристалічному стані узгоджується зі структурними змінами сплавів Fe–Si–B.

Досліджені в праці сплави містять біля 80% заліза ($Z=2$) і менше, ніж 20% бору ($Z=3$). Отже, як показано в [22], рівень Фермі розташований праворуч від піку структурного фактора, крива якого сильно змінює величину і нахил, пояснюючи від'ємне значення термоЕРС та її чотириразове зменшення в кристалічному стані порівняно з аморфним.

Цей експеримент може бути експериментальним доказом можливості застосування теорію Фабера-Займана до напівкількісного пояснення зміни термоЕРС під час переходу аморфних сплавів до кристалічного стану.

4 Висновки

Проведено виміри електричного опору і абсолютної термоЕРС зразків деяких сплавів Fe-Si-B, виготовлених у формі тонких аморфних стрічок. Вимірювальну установку, розроблену спочатку для рідких металів і сплавів, було адаптовано для досліджень твердих зразків з тією самою точністю вимірювань. Висока чутливість транспортних електронних властивостей до зміни структури дозволило знайти та дослідити фазові переходи в аморфних сплавах з неупорядкованою структурою до кристалічного стану, що приводить до раптових змін величини електричного опору та термоЕРС зі зміною температури. Отримані результати добре узгоджуються з попередніми літературними даними, незначні відмінності можуть бути пов'язані з визначенням геометричного фактора стрічок, неоднаковим хімічним складом зразків та особливостями експерименту.

Дана робота виконана за підтримки Міністерства освіти і науки України (Науково-дослідна робота ФЛ-147П).

Список використаної літератури

1. Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi, J. Appl. Phys. **64**, 6044 (1988).
2. О. Григор'єва, Вісник Львів. ун-ту. Серія фізична. **38**, 224 (2005).
3. A.P. Shpak, A.G. P'inskiy, A.V. Marunyak et al., in EPJ Web of Conferences **15**, 01008 (2011).
4. W. Minor, B. Schinfeld, B. Lebech et al., J. Mater. Sci. **22**, 4144 (1986).
5. S.G. Kim, N.E. Lee, H.Y. Ra, J. Cryst. Growth, **92**, 629 (1988).
6. A.R. Bhatti, B. Cantor, J. Mater. Sci. **29**, 816 (1994).
7. E. Illekova, Thermochim. Acta, **280-281**, 289 (1996).
8. E. Illekova, F. Malizia, F. Ronconi, Thermochim. Acta, **282-283**, 91 (1996).
9. А. Г. Ильинский, Г. М. Зелинская et al., Металлофизика и новейшие технологии, **26**, 1501 (2004).
10. А. П. Шпак, А. Г. Ильинский, Г. М. Зелинская et al., Металлофизика и новейшие технологии, **28**, 1 (2006).
11. А. Г. Ильинский, В. В. Маслов, В. К. Носенко, et al., Металлофизика и новейшие технологии, **28**, 1369 (2006).

12. *L. Abadlia, F. Gasser, K. Khalouk et al.*, Rev. Sci. Instrum. **85**, 095121 (2014).
13. *R. B. Roberts, F. Righini, R. C. Compton*, Philos. Mag. B, **52**, 1147 (1985).
14. *M. A. Howson, B. L. Gallagher*, Phys. Rep. **170**, 265 (1988).
15. *A. Granovsky, R. Vasilieva*, J. Magn. Magn. Mater. **161**, 195 (1996).
16. *P. Allia, M. Baricco, P. Tiberto, F. Virai*, J. Non-Cryst. Solids, **156-158**, 585 (1993).
17. *А. П. Ведяев, А. Б. Грановский, О. А. Котельникова* Кинетические явления в неупорядоченных ферромагнитных сплавах (М.: Изд-во Моск.ун-та, 1992).
18. *J.-G. Gasser*, J. Phys. Condens. Matter, **20**, 114103 (2008).
19. *T. E. Faber, J. M. Ziman*, Philos. Mag. **11**, 153 (1965).
20. *R. Evans, D.A. Greenwood, P. Lloyd*, Phys. Lett. A **35**, 57 (1977).
21. *O. Dreirach, R. Evans, H.J. Güntherodt, U. Künzi*, J. Phys. F: Met. Phys. **2**, 709 (1972).
22. *K. Khalouk*, Ph.D. thesis, Paul Verlaine University Metz (2009).

Стаття надійшла до редакції 2.10.2014
прийнята до друку 5.11.2013

ELECTRICAL RESISTIVITY AND THERMOELECTRIC POWER OF TERNARY Fe–Si–B ALLOYS

Yu. Plevachuk¹, V. Sklyarchuk¹, K. Khalouk², J. Gasser²

¹ *Ivan Franko National University of Lviv
Kyrylo and Mefodiy St., 8, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: plevachuk@mail.lviv.ua*

² *Universite de Lorraine
1 Bd Arago, 57078 Metz, France*

In the present work, a detailed investigation of the electrical resistivity and thermoelectric power of Fe₇₇Si₈B₁₅, Fe₈₀Si₆B₁₄ and Fe₈₂Si₂B₁₆ amorphous ferromagnetic alloys has been carried out in a wide temperature range from room temperature to 800° C. The revealed discrepancies between heating and cooling curves reflect the phase transformations and structure changes during transitions between amorphous and crystalline states.

Key words: amorphous alloys; electrical resistivity; thermoelectric power; phase transformations

**ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ И ТЕРМОЭДС
ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ Fe–Si–B****Ю. Плевачук¹, В. Склярчук¹, К. Калюк², Ж. Гассер²**

¹ *Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Кирилла и Мефодия 8, 79005 Львов, Украина
e-mail: plevachuk@mail.lviv.ua*

² *Университет Лорена
Бульвар Араго, 1, 57078 Мец, Франция*

Экспериментально исследованы электрическое сопротивление и термоЭДС аморфных ферромагнитных сплавов $Fe_{77}Si_8B_{15}$, $Fe_{80}Si_6B_{14}$ и $Fe_{82}Si_2B_{16}$ в широком диапазоне температур от комнатной температуры до 800 °С. Выявленные расхождения между кривыми нагрева и охлаждения отражают фазовые превращения и изменения структуры во время переходов между аморфным и кристаллическим состояниями.

Ключевые слова: аморфные сплавы, электросопротивление, термоЭДС, фазовые превращения