

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОПТИМИЗАЦИИ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В СОВРЕМЕННОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ

Т. Л. Цареградская¹, И. В. Плющай¹, О. В. Турков¹, А. А. Каленик¹, А. И. Плющай²

¹⁾ Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул.Владимирская 64/13, 01601, Киев, Украина

²⁾ Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, б. Акад. Вернадского, 36, 03142, Киев, Украина
e-mail: inna.plyushchay@gmail.com

Предложена методика повышения термической стабильности аморфных металлических сплавов, которая расширяет возможности их применения в современной электронике, а также создает перспективы развития экологически безопасных технологий. Экспериментально показано, что обработка аморфных сплавов внешним давлением $P = 5$ ГПа приводит к повышению температуры начала интенсивной кристаллизации бинарных сплавов на (60–80) К, а многокомпонентных – на (20–25) К. Увеличение интервала термической стабильности аморфных сплавов объясняется тем, что механическая обработка приводит к существенному смещению фазового равновесия в гетерогенной системе: аморфная матрица – замороженные центры кристаллизации; при этом происходит растворение замороженных центров кристаллизации, присутствующих в исходных образцах. Более значительное увеличение температуры начала интенсивной кристаллизации после обработки давлением для бинарных сплавов связано с тем, что многокомпонентные аморфные сплавы являются более стабильными по сравнению с бинарными, поскольку добавление кремния и высокотемпературных легирующих примесей к базовым бинарным сплавам системы Fe-B тормозят диффузию бора в сплавах, а следовательно и процесс кристаллизации.

Ключевые слова: аморфный сплав; замороженные центры кристаллизации; термическая стабильность; экологически безопасные технологии.

ECOLOGICAL ASPECTS OF OPTIMIZATION OF THE PHYSICAL PROPERTIES OF AMORPHIC ALLOYS FOR THEIR APPLICATION IN MODERN ELECTRONICS

T. L. Tsaregradskaya¹, I. V. Plyushchay¹, O. V. Turkov¹,
A. A. Kalenyk¹, O. I. Plyushchay²

¹⁾ Taras Shevchenko National University of Kyiv, Volodymyrska 64/13, 01601, Kyiv, Ukraine

²⁾ G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Boulevard, UA-03142, Kyiv, Ukraine
Corresponding author: I.V. Plyushchay (inna.plyushchay@gmail.com)

A technique is proposed for increasing the thermal stability of amorphous metal alloys, which expands the possibilities of their use in modern electronics, and also creates prospects for the development of environmentally friendly technologies. It was experimentally shown that treatment of amorphous alloys with an external pressure of $P = 5$ GPa leads to

an increase in the temperature of the onset of intense crystallization of binary alloys by (60–80) K, and of multicomponental alloys by (20–25) K. The increase in the thermal stability interval of amorphous alloys is explained by that mechanical processing leads to a significant shift in phase equilibrium in a heterogeneous system: an amorphous matrix – frozen-in crystallization centers; in this case, the frozen-in crystallization centers present in the initial samples are dissolved. A more significant increase in the temperature of the onset of intense crystallization after pressure treatment for binary alloys is due to the fact that multicomponental amorphous alloys are more stable than binary alloys, since the addition of silicon and high-temperature alloying impurities to the basic binary alloys of the Fe-B system inhibit boron diffusion in alloys, and therefore the crystallization process.

Key words: amorphous alloy; frozen-in crystallization centers; thermal stability; environmentally friendly technologies.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений развития экологически безопасных технологий является использование аморфных металлических сплавов. Аморфные металлические сплавы востребованы в современных технологиях и имеют большие перспективы применения в электронике и радиотехнике. Благодаря своим свойствам, аморфные металлические сплавы получили широкое распространение в современной радиоэлектронной аппаратуре, прежде всего, в трансформаторах вторичных источников питания, широкополосных трансформаторах устройств связи, импульсных трансформаторах с мощностью импульса до десятков МВт на частотах от 0,5 МГц и выше, измерительных трансформаторах тока и напряжения, согласующих трансформаторах, магнитных модуляторах, высокочувствительных датчиках переменного и постоянного тока, в качестве магнитных ключей, в магнитных экранах, дросселях фильтров и т.д. Достаточно высокое для металлов удельное электрическое сопротивление аморфных сплавов ($1,3 \cdot 10^{-6}$ Ом·м) и толщина ленты 25 мкм определяют частотную область применения. В силовых устройствах электротехники и электроники аморфные сплавы можно эффективно использовать до частоты 100 кГц, учитывая допустимую температуру перегрева устройства [1].

Аморфные металлические сплавы демонстрируют намного большую изотропию физических свойств по сравнению с поликристаллическими образцами, в том числе меньшую магнитную анизотропию, меньшую коэрцитивную силу. Соответственно, например, использование аморфных металлических сплавов в качестве сердечников трансформаторов приводит к значительному уменьшению потерь энергии на перемагничивание, а также при этом наблюдается уменьшение нагрева сердечников [2]. Последнее имеет большое экономическое и экологическое значение поскольку принято считать, что величина потерь в электросетях на 20–30 % приходится на потери в трансформаторах.

Безусловным экологическим и эксплуатационным преимуществом аморфных металлических сплавов является их высокая коррозионная стойкость [3]. Изотропия структуры, отсутствие границ зерен и дислокаций, а следовательно, и мест их выхода на поверхность, делают аморфные металлические сплавы намного более химически инертными как при обычных условиях эксплуатации, так и в агрессивных средах. Также аморфные металлические сплавы являются более устойчивыми к радиационным воздействиям, так как изначально имеют неупорядоченную атомную структуру.

Поэтому, например, аморфные металлические сплавы используются в качестве припоя узлов ядерных реакторов.

Таким образом, аморфные сплавы имеют большой потенциал практического применения в электронике, а их использование может стать предпосылкой к созданию новых экологически безопасных технологий. Известно, что физико-химические свойства аморфных сплавов зависят от условий их получения и последующей обработки. Внешние воздействия, такие как термическая, механическая, ультразвуковая обработка, облучение частицами различной природы, приводят к изменению физических свойств. В связи с этим актуальны исследования изменения свойств аморфных сплавов под влиянием внешних воздействий.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ

Аморфные сплавы являются гетерогенными системами аморфная матрица - замороженные центры кристаллизации, которые находятся в метастабильном состоянии, поэтому их свойства существенно зависят от влияния внешних условий, таких как температура, давление, время изотермической выдержки, особенно в области фазовых превращений. Это обуславливает необходимость предусматривать как склонность сплавов к аморфизации, так и их температурно-временную стабильность в аморфном состоянии. Из теории термодинамической стабильности аморфных сплавов следует, что внешние воздействия (изотермический отжиг, длительная выдержка при комнатной температуре или интенсивная пластическая деформация) могут приводить к существенному сдвигу фазового равновесия в гетерогенной системе: аморфная матрица – замороженные центры кристаллизации [4]. Равновесие в такой системе определяется разницей химических потенциалов компонентов сплава в аморфной и кристаллической фазах. На процесс зарождения центров кристаллизации значительно влияет разница химических потенциалов между аморфной и кристаллической фазами, при этом уменьшение способствует повышению термической стабильности сплавов.

Пластическая деформация исследованных образцов аморфных сплавов создавалась с помощью обработки квазигидростатическим давлением. Образец аморфного сплава (с известной площадью) размещался между пластинами металла и осуществлялось прессование. Величина силы, которая создавалась при прессовании, рассчитывалась таким образом, чтобы результирующее давление на данный образец был равен требуемому значению.

С помощью высокочувствительной дилатометрические методики [5] с целью определения влияния интенсивной пластической деформации на термическую стабильность для ряда аморфных сплавов были получены температурные зависимости относительного изменения объема для выходных сплавов и после обработки давлением $P = 5$ ГПа. На рисунке представлена температурная зависимость относительного изменения объема $\Delta V / V$ при непрерывном нагревании и охлаждении аморфного сплава $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ в исходном состоянии и после обработки давлением $P = 5$ ГПа.

Из рисунка видно, что температура начала интенсивной кристаллизации до пластической обработки составляла 380°C , после обработки давлением $P = 5$ ГПа достигает 440°C , то есть увеличивается на 60°C .

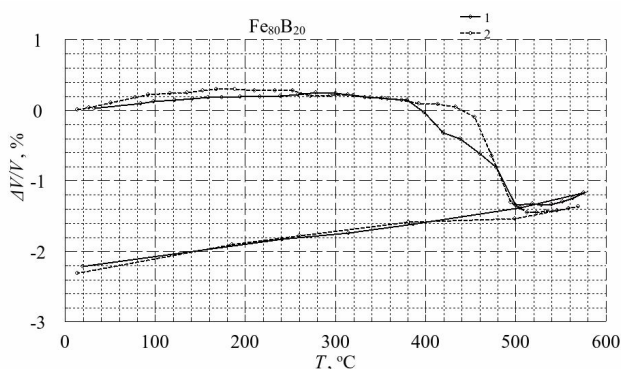


Рисунок – Температурная зависимость относительного изменения объема $\Delta V / V$ при непрерывном нагревании и охлаждении аморфного сплава Fe₈₀B₂₀ в исходном состоянии (1) и после обработки давлением $P = 5$ ГПа (2)

В таблице представлены температуры начала интенсивной кристаллизации для исходных образцов и после обработки давлением $P = 5$ ГПа

Таблица

Температуры начала интенсивной кристаллизации для исходных образцов и после обработки давлением $P = 5$ ГПа

Состав аморфного сплава	$T_k, ^\circ\text{C}$ для исходного аморфного сплава	$T_k^1, ^\circ\text{C}$ после обработки давлением $P = 5$ ГПа	$\Delta T = T_k^0 - T_k^1, ^\circ\text{C}$
Fe ₈₀ B ₂₀	380	440	60
Fe ₈₃ B ₁₇	400	480	80
Fe ₇₆ Ni ₄ Si ₆ B ₁₄	475	500	25
Fe ₇₈ Mo ₂ Si ₆ B ₁₄	500	525	25
Ni ₇₈ Si ₄ B ₁₈	460	480	20

Анализ представленных в таблице результатов, показал, что обработка внешним давлением приводит к расширению интервала температурно-временной стабильности аморфных сплавов на (20–60) °C, о чем свидетельствует увеличение температуры начала интенсивной кристаллизации. Проанализируем полученные экспериментальные результаты. В исходных образцах аморфных сплавов всегда присутствуют замороженные центры кристаллизации, при этом объемная доля кристаллической фазы в образце не может превышать 10^{-6} , что является условием аморфности материала. Замороженные центры кристаллизации имеют разные размеры – как правило, их радиус не превышает (20–100) нм. После длительной изотермической выдержки, после термообработки или механической обработки их размеры меняются. Замороженные центры кристаллизации могут увеличиваться со временем до размеров (200–500) нм; при этом будет снижаться температурно-временная стабильность сплава. Такой процесс характерен для большинства бинарных сплавов, многокомпонентные сплавы значительно стабильнее. Под действием внешних воздействий размер замороженных центров кристаллизации может уменьшаться, а также происходить их растворение в аморфной матрице; при этом будет увеличиваться интервал термической стабильности сплава.

В работе [6] получены термодинамические условия существования замороженных центров кристаллизации в аморфной матрице с учетом дополнительного давления, возникающего за счет упругих напряжений на границе раздела кристаллический зародыш - аморфная матрица. Для функции $\Delta\mu$, определяющей разницу химических потенциалов между аморфной α - и кристаллической β -фазами, при отклонении системы от состояния термодинамического равновесия справедлива формула:

$$\Delta\mu = -(P_\beta V_\beta - P_\alpha^0 V_\alpha) + \Delta\mu_0$$

где $\Delta\mu_0 = \mu_0^\alpha - \mu_0^\beta$; $\mu_0^\alpha, \mu_0^\beta$ – химические потенциалы недеформированных α - и β -фаз соответственно, P_α – давление в α -фазе на границе с поверхностью раздела α - и β -фаз; P_β – давление в β -фазе, V_α, V_β – молярные объемы α - и β -фаз соответственно.

Если величина $\Delta\mu < 0$, то происходит переход от β - к α -фазе, то есть стабильные зародыши растворяются в метастабильной -фазе. Если величина $\Delta\mu > 0$, то происходит обычная кристаллизация – переход от α - к β -фазе.

Таким образом, под влиянием внешнего воздействия, такого как создание дополнительного давления, можно влиять на значение функции $\Delta\mu$ и создавать условия, при которых растворяются замороженные центры кристаллизации и, вследствие этого, повышается термическая стабильность аморфных сплавов. Обработка давлением может привести к существенному смещению фазового равновесия в гетерогенной системе: аморфная матрица – замороженные центры кристаллизации. Кроме этого, при обработке аморфных сплавов внешним давлением может происходить механическое разрушение и дробление центров замороженных кристаллизации, присутствующих в начальных образцах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что обработка аморфных сплавов давлением $P = 5$ ГПа приводит к повышению температуры начала интенсивной кристаллизации бинарных сплавов на $(60-80)^\circ\text{C}$, многокомпонентных – на $(20-5)^\circ\text{C}$. Увеличение интервала термической стабильности аморфных сплавов объясняется тем, что механическая обработка приводит к существенному смещению фазового равновесия в гетерогенной системе: аморфная матрица – замороженные центры кристаллизации; при этом происходит растворение замороженных центров кристаллизации, присутствующих в исходных образцах. Более значительное увеличение температуры начала интенсивной кристаллизации после обработки давлением для бинарных сплавов связано с тем, что многокомпонентные аморфные сплавы являются более стабильными по сравнению с бинарными, поскольку добавление кремния и высокотемпературных легирующих примесей к базовым бинарным сплавам системы Fe-B тормозят диффузию бора в сплавах, а следовательно, и процесс кристаллизации.

Таким образом, предложенная методика повышения термической стабильности аморфных сплавов расширяет возможности применения аморфных металлических сплавов в современной электронике, а также создает перспективы развития экологически безопасных технологий.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Стародубцев, Н. Аморфные металлические материалы. / Ю.Н. Стародубцев, В. Я. Белозеров / Силовая электроника. – 2009. – № 9. – с.86–89.
2. Electric properties and crystallization behavior of Al-TM-REM amorphous alloys. / Rusanov, B. [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – № 787. – pp. 448–451.
3. Behaviour of $\text{Al}_{86-0}\text{Co}_{7.6}\text{Ce}_{6.4}$ Glass Forming Alloy With Different Microstructures. / Li, C.L. [et al.] // Corrosion Applied Surface Science. – 2016. – V.384. – pp. 116–124.
4. Кристаллизация и аморфизация металлических систем. / А.П. Шпак и др. – Киев: Академперіодика, 2002. – 207 с.
5. Новиков, В.Н. Методика дилатометрических исследований металлических стекол. / В.Н. Новиков, Б.Е. Рябчиков // Заводская лаборатория. – 1989. – Т.55. – с. 49–53.
6. Термодинамический анализ и практическая реализация очистки аморфной фазы от замороженных центров кристаллизации. / Лысов, В.И. и др. // Журнал физической химии. – 2017. – Т. 91, № 12. – с. 28–32.

ОСОБЕННОСТИ ИЗУЧЕНИЯ СПИН-ЗАВИСИМЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ И ПРОЦЕССОВ В КУРСЕ ЛЕКЦИЙ «СПИНТРОНИКА» И ПРОВЕДЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

В. И. Головчук, М. Г. Лукашевич

*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: Lukashevich@bsu.by*

Рассмотрены основные вопросы построения программы специального курса лекций «Спинтроника», а также увязки и оптимизации проведения спецпрактикума по изучению спин-зависимых состояний и процессов переноса носителей заряда в конденсированных средах. Обсуждается последовательность изложения материала по изучению основных гальваномагнитных явлений в магнитоупорядоченных средах в классических и квантующих магнитных полях.

Ключевые слова: спинтроника; гальваномагнитные явления; эффект Холла; эффект Кондо.

PECULIARITIES OF STUDYING SPIN-DEPENDENT ELECTRONIC STATES AND PROCESSES IN THE COURSE OF LECTURES "SPINTRONICS" AND CONDUCTING LABORATORY WORKS

V. I. Golovchuk, M. G. Lukashevich

*Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus
Corresponding author: M. G. Lukashevich (Lukashevich@bsu.by)*

The main issues of designing a program for a special course of lectures "Spintronics", as well as linking and optimizing a special workshop on studying spin-dependent states and processes of charge carrier transfer in condensed media are considered. The sequence of presentation of material on the study of the main galvanomagnetic phenomena in magnetically ordered media in classical and quantizing magnetic fields is discussed.

Key words: spintronics; galvanomagnetic phenomena; Hall effect; Kondo effect.