Оптимизација магнето-импедансног сензора на бази метастабилне Fe-Cu-V-Si-B легуре

Радослав Сурла, Небојша Митровић, Ведран Ибрахимовић, Милица Васић, Драгица Минић, Слободан Милетић

Садржај – У раду су приказана испитивања магнетоимпедансног (МИ) ефекта траке метастабилне легуре Fe₇₂Cu₁V₄Si₁₅B₈ након одгревања на температурама од 300 °C, 450 °C, 500 °C и 700 °C. XRD анализа је показала да полазна легура садржи α-Fe(Si) кристалну фазу са величином кристалита од око 40 nm и метастабилну Fe23B6 фазу. ДТА анализом је уочено да на температури од око 470 °С почињу структурне трансформације, а на 500 °C се јавља егзотермни пик који указује на први ступањ кристализације. Узорак одгреван на 500 °С показује повећање МИ односа и осетљивости у односу на неодгревану легуру. Узорак олгреван ня температури од 700 °C након завршеног другог кристализације ступња карактерише знятно смањење МИ односа.

Кључне речи – МИ ефекат, метастабилна легура, ДТА анализа, XRD анализа, МИ сензор, линеарност.

І. УВОД

Магнето-импедансни ефекат је појава промене импедансе магнетног елемента под дејством спољашњег dc магнетног поља. Уколико је ефекат изузетног интензитета, тј. када је магнето-импедансни однос изнад 100 % назива се гигантски магнето – импедансни (ГМИ) ефекат. МИ ефекат је откривен деведесетих година двадесетог века [1] и данас се примењује за израду врло осетљивих сензора магнетних поља чија осетљивост достиже до око 7 %/(kA/m) [1-4]. Поред МИ ефекта значајан је и гигантски магнето-отпорни (ГМР) ефекат код кога је осетљивост нижа и износи до око 0,0125 %/(A/m) [4]. Иако су могућности за примену сензора на бази ова два ефекта веома сличне, постоје суштинске разлике у узроцима настанка магнето-импедансног и магнето-отпорног ефекта [5].

За објашњење МИ ефекта потребно је анализирати

Милица Васић, Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду, Студенски трг 12-16, Београд, Србија, (e-mail: mvasic@ffh.bg.ac.rs)

доменску структуру елемената код којих се ефекат изучава (нпр. траке, жице, филмови). Код узорака у облика паралелопипеда, магнетни домени су постављени попречно, тј под углом од 90⁰ у односу на дужину траке (Сл. 1). Суседни домени су са супротном оријентацијом вектора магнетизације J, што је узроковано постизањем енергијски најповољније конфигурације.



Сл. 1. Приказ магнетних домена у аморфној траци а) за H=0 [8], б) за H>0 [9] и в) за H>0 са приказом микро и макро вртложних струја [10].

Када се узорак изложи спољашњем dc магнетном пољу долази до закретања домена у смеру магнетног поља, а ефекат је све израженији са повећањем јачине магнетног поља. Компоненте магнетизације J по x и zоси суседних домена су такође супротне оријентације.

Магнето-импедансни (МИ) однос се најчешће дефинише као релативна промена импедансе узорка (*Z*) са променом *dc* спољашњег магнетног поља (H):

Радослав Сурла – Војно-технички институт, Ратка Ресандића 1, 11000 Београд (e-mail: ekorade@gmail.com)

Небојша Митровић – Факултет техничких наука у Чачку, Универзитет у Крагујевцу, Светог Саве 65, 32000 Чачак (e-mail: nebojsa.mitrovic@ftn.kg.ac.rs)

Ведран Ибрахимовић – Војно-технички институт, Ратка Ресандића 1, 11000 Београд (e-mail: vedran.ibrahimovic@gmail.com)

Драгица Минић, Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду, Студенски трг 12-16, Београд, Србија, (e-mail: dminic@ffh.bg.ac.rs)

Слободан Милетић, Војно-технички институт, Ратка Ресандића 1, 11000 Београд (e-mail: slobodan.miletic@vs.rs)

$$\Delta Z/Z \ (\%) = 100 \ \% \times [Z(H) - Z(H_{max})]/Z(H_{max})$$
(1)

где је $Z(H_{max})$ импеданса при максималном магнетном пољу, у које је постављен узорак лонгитудално, тј. у правцу магнетног поља. Током експеримената узорак се позиционира у централни део система Хелмхолцових калемова којима је могуће формирати магнетно поље са хомогеношћу преко 99%. Промена импедансе узорка се заснива на смањењу дубине продирања носилаца наелектрисања у узорку при повећању фреквенције (стога се често назива "skin" ефекат). Значајан је и утицај магнетног поља H на промену магнетне пермабилности μ , те се на основу ова два променљива параметра, јавља и промена импедансе испитиваног узорка. Дубина продирања носилаца наелектрисања дата је следећом једначином:

где је:

 δ_m -дубина продирања, σ - специфична електрична проводност, μ - магнетна пермабилност f- фреквенција.

 $\delta_m = (\sigma \cdot \mu \cdot f \cdot \pi)^{-1/2}$,

(2)

Код магнетно меких материјала са високим вредностима магнетне пермеабилности и специфичне електричне проводности, а при релативно високим фреквенцијама, дубина продирања постаје мања од половине дебљине траке, тј. полупречника жице [13,14]. Фреквенција при којој се ово дешава и отпочиње МИ-ефекат се назива критична фреквенција.

II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ПРОЦЕДУРА

Предмет експерименталних мерења је метастабилна легура $Fe_{72}Cu_1V_4Si_{15}B_8$ у облику траке ширине око 1,5 mm, дебљине 55 µm, добијена методом брзог хлађења растопаа на ротирајућем диску (melt-spinning).

ДТА анализа реализована је на инструменту "ТА SDT 2960". Рендгеноструктурна XRD истраживања неодгреваних и одгреваних узорака вршена су инструментом "Rigaku SmartLab diffractometer", са $Cu_{K\alpha}$ зрачењем ($\lambda = 0,154$ nm).

Мерење импедансе је изведено у хомогеном магнетом пољу које је генерисано паром Хелмхолцових калемова кроз које је пропуштана једносмерна струја. МИ ефекат мерен је у магнетнм пољу јачине до 21,77 kA/m. Да би се постигло довољно јако магнетно поље, калемови су напајани са три лабораторијска извора са фином регулацијом струје која је контролисана прецизним милиамперметром. Импеданса испитиваних узорка у облику траке мерена је микроталасном техником помођу инструмента Vector Network Analyser Agilent 8753ES, којим је могуће добити резултате на фреквенцијама до 6 GHz, али је у експерименту коришћен опсег до 300 MHz.

Принцип мерења заснован је на микроталасној техници тј. на утврђивању односа амплитуда директног и рефлектованог таласа што се исказује кроз "S" параметре расејања (S -scattering parameters) [15].

Импеданса је мерена помоћу посебно дизајнираног носача узорка у облику "микро стрипа" повезиваног на

један порт инструмента, који врши аутоматску конверзију S₁₁ параметара у импедансу узорка. Узорак траке постављен у носач се повезује са инструментом преко "SNA" конектора коаксијалним каблом карактеристичне импедансе $Z_0 = 50 \ \Omega$. На основу параметра S₁₁ могуће је одредити непознату импедансу узорка (Z_x) према једначини:

$$Z_{x} = Z_{o} \cdot (1 + S_{11}) / (1 - S_{11})$$
(3)

Изглед мерног инструмента, калемова и носача узорка приказани су на слици 2.



Сл.2. Мерни инструмент Vector Network Analyser Agilent 8753ES и испитивани МИ-елемент унутар Хелмхолцових калемова.

III. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

DTA анализа легуре $Fe_{72}Cu_1V_4Si_{15}B_8$ вршена је у температурском опсегу 25 °C - 800 °C, у атмосфери азота са три брзине загревања (5, 10 и 20 °C /min).



Сл. 3. DTA криве са коригованим базним линијама, за различите брзине загревања узорка легуре $Fe_{72}Cu_1V_4Si_{15}B_8$.

Уочено је да структурне промене легуре почињу на температури око 470 $^{\rm O}$ С, при чему су забележена два егзотермна кристализациона пика на температурама око 500 $^{\rm O}$ С и 610 $^{\rm O}$ С, што је приказано на слици 3.

На основу добијених резултата, ради структурних испитивања, легура је одгревана у атмосфери азота у трајању од сат времена на различитим температурама, чији рендгенограми су приказани на сл.4.



Сл. 4. XRD дифрактограми легуре $Fe_{72}Cu_1V_4Si_{15}B_8$ а) неодгревана, б) одгревана на 450 $^{\rm O}C$ и в) одгревана на 700 $^{\rm O}C.$

Код неодгреваног узорка за угао $2\theta \approx 45^{\circ}$, поред широког хало пика карактеристичног за аморфну структуру јавља се и оштар пик карактеристичан за присуство кристалне α -Fe фазе (Сл.4а.)

Применом Ритвелдове анализе добијено је да око 80 % кристалног дела узорка чини α -Fe(Si) (PDF#35-0519) фаза, док је остатак (око 20 %) метастабилна Fe₂₃B₆ (ICSD#54786) фаза. Генерално, у аморфним системима на бази гвожђа Fe-Si-B где је Fe доминантна компонента (обично око 80 ат. %), процес кристализације легуре почиње формирањем α -Fe(Si) фазе, која представља чврсти раствор силицијума у фази гвожђа са

запремински центрираном кубном решетком (bcc-Fe) [5,16].

Приликом формирања α -Fe(Si) зрна, долази до смањивања садржаја Fe у аморфној матрици, док се атоми В истискују из α -Fe(Si) зрна, због ниске растворљивости В у bcc-Fe, као и присуства Si у тој фази [17]. То доводи до повећаног релативног односа концентрације В према Fe у близини α -Fe(Si) зрна, чиме се стварају повољни услови за кристализацију борних фаза.

Анализом XRD снимка код узорка одгреваног на 450 $^{\rm O}$ C 60 min (Сл.45.) уочено је да је узорак делимично аморфан, при чему и даље егзистирају кристалне фазе α -Fe(Si) и Fe₂₃B₆ као и код полазне легуре, али долази и до почетка кристализације Fe₂B фазе, (PDF#75-1062) (око 4 %), док након одгревања на 550 $^{\rm O}$ C, 60 min, легура постаје у потпуности кристална, а метастабилна фаза Fe₂₃B₆ комплетно ишчезава, јер се у потпуности трансформише у стабилне фазе α -Fe(Si) и Fe₂B.

Даљим одгревањем на 700 $^{\rm O}$ С, 180 минута, одвија се раст формираних кристалних фаза α -Fe(Si) и Fe₂B тако да је на крају процеса кристализације њихов масени однос 91.6 % : 8.4 %. Ове две стабилне кристалне фазе су најчешћи крајњи производи кристализације аморфних система Fe-Si-B у којима је удео атома Fe око 70-80 at.% [18, 19]. Корелацијом резултата добијених XRD и ДТА анализом закључује се да први ДТА пик одговара ендотермном процесу кристализације легуре, при чему се јављају нове кристалне фазе и долази до раста кристалита постојећих фаза. Након тога наступа процес рекристализације легуре (који одговара другом ДТА пику), и даље уређивања формиране кристалне структуре, елиминације дефеката, а стабилна α -Fe(Si) кристална фаза се обогаћује силицијумом [5].

МИ-однос је мерен за неодгревану легуру и узорке одгреване на температурама 300 °C, 450 °C, 500 °C и 700 °C. Ради поређења резултата сва мерења су рађена у циклусу након претходне истом калибрације јединствене за сва мерења И под истим експерименталним условима. У односу на неодгревану легуру уочено је повећање МИ-односа за легуру одгревану на 500 °C. На слици 5. приказани су дијаграми МИ-односа у зависности од фреквенције за неодгревану и легуру одгревану на 500 °C.





Сл. 5. МИ – однос легуре $Fe_{72}Cu_1V_4Si_{15}B_8$ у зависности од фреквенције а) неодгревана легура и б) легура одгревана на 500 °C.

У табелама I и II дате су максималне вредности МИодноса уз припадајуће вредности фреквенције и магнетног поља. Прорачун је рађен за максималну вредност магнетног поља од 21,77 kA/m.

Максимални МИ-однос износи 204 % код узорка одгреваног на 500 $^{\rm O}$ С при радној фреквенцији од 7,15 МНz, што је за 78 % веће у односу на неодгреван узорак.

Табела І

Максималне вредности МИ – односа (при датој радној фреквенцији и интензитету спољашњег магнетног поља) у позитивном смеру магнетног поља

Узорак	МИ (%)	f (MHz)	H (A/m)
неодгреван	126	8,09	847
одг. 300 ^о С	89	11,84	1451
одг. 450 ^о С	64	24,4	847
одг. 500 ^о С	204	7,15	0
одг. 700 ^о С	50	19,72	605

ТАБЕЛА II

Максималне вредности МИ – односа (при датој радној фреквенцији и интензитету спољашњег магнетног поља) у супротном смеру магнетног поља

Узорак	МИ (%)	f (MHz)	H (A/m)
неодгреван	120	7,53	847
одг. 300 ^о С	87	12,78	1451
одг. 450 ^о С	60	29,46	968
одг. 500 ^о С	178	6,97	0
одг. 700 ⁰ C	51	20,84	484

На слици 6. приказан је МИ – однос у зависности од спољашњег магнетног поља за неодгревану и легуру одгревану на 500 °C, и то у оба смера примењеног магнетног поља. Приметна је у извесној мери несиметричност добијених кривих као последица инертности магнетних домена при промени поларитета магнетног поља.



Сл. 6. МИ – однос легуре $F_{72}Cu_1V_4Si_{15}B_8\,y$ зависности од од магнетног поља а) неодгревана легура и б) легура одгревана на 500 °C.

На сликама 7а) и 7б) приказана је анализа линерности код узорка одгреваног на 500 °C где се уочава да до фреквенције од 4,34 MHz максимални МИ однос расте, а након те фреквенције исти опада. При фреквенцијама изнад 15 MHz линеарност МИ-односа се нарушава.





Сл. 7. Анализа линеарности МИ – односа код узорка одгреваног на 500 $^{\rm o}C$ при $H_{max}\,{=}\,5,08$ kA/m.

За прорачуне МИ–односа за ниже вредности спољашњег магнетног поља (H_{max} < 5 kA/m) регистрована је осетљивост од око 13 % / (kA/m) и иста је најизраженија код фреквенције од 4,34 MHz (Сл. 7.б).

Уочљив је померај максималне вредности МИ односа при повећању фреквенције, тј. повећање поља магнетне анизотропије H_k . Ово померање максимума МИ односа при повећању фреквенције ка вишим вредностима магнетног поља (тј. пораст поља трансверзалне магнетне анизотропије H_k при којем се региструје овај максимум) је резултат доминантног учешћа механизма ротације вектора магнетизације током процеса магнећења [20, 21]. Ефекат је најизраженији при фреквенцијама изнад 30 MHz.

На слици 8 приказана је анализа МИ-односа у зависности од фреквенције за узорак одгреван на 500 $^{\rm O}$ С при H_{max} = 5,08 kA/m. Инсерт приказује максималну вредност од 68 % при фреквенцији 4,34 MHz.



Сл. 8. Анализа МИ-односа у зависности од фреквенције за узорак одгреван на 500 $^{\rm O}C$ при $H_{\rm max}$ = 5,08 kA/m.

На слици 9 дати су 3D дијаграми, који приказују међузависност магнето-импедансе у функцији спољашњег магнетног поља Н и фреквенције f. Наведени дијаграми омогућавају комплетно сагледавање утицаја оба параметра на МИ-ефекат код код узорка одгреваног на 500 °C.



Сл. 9. Приказ МИ односа у функцији спољашњег магнетног поља H (при $\rm H_{max}{=}~21,77~kA/m)$ у испитиваном фреквентном опсегу до 300 MHz.

IV. Закључак

Одгревањем аморфних легура унапред дефинисаног састава, могуће је добити финалну нанокристалну структуру са побољшаним магнетним и електричним својствима у односу на полазну легуру. Метастабилна легура $Fe_{72}Cu_1V_4Si_{15}B_8$ у облику траке је одгревана на температури од 500 °C у трајању од 60 минута чиме су остварене структурне трансформације које се огледају у релаксацији аморфне матрице и стварању нових нанокристалних фаза. На овај начин је постигнуто повећање МИ-односа за 78 %, а самим тим и знатно повећана осетљивост сензора магнетног поља

конципираног на бази МИ-ефекта. За ниже вредности спољашњег магнетног поља ($H_{max} \leq 5 \text{ kA/m}$) регистрована је линеарна промена и осетљивост од око 13 % / (kA/m) при фреквенцији од око 4 MHz.

Захвалница

Аутори се захваљују Војнотехничком институту у Београду (запосленима у лабораторији за електромагнетну компатабилност) на подршци приликом извођења експеримената, као и Ћурчић Душану из ВТИ који је пружио подршку при изради Хелмхолцових калемова.

Литература

- [1] L.V. Panina, K. Mohri, "Magneto-impedance effect in amorphous wires", *Applied Physics Letters*, Vol. 65, pp 1189–1191, 1994.
- [2] L. Kraus, "Theory of giant magneto-impedance in the planar conductor with uniaxial magnetic anisotropy", *Journal of Magnetism* and Magnetic Materials, Vol. 195, pp 764–778, 1997.
- [3] L. Kraus, Z. Frait, K.R. Pirota, H. Chiriac "Giant magnetoimpedance in glass-covered amorphous microwires", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 254–255, pp 399–403, 2003.
- [4] M.H. Phan, H-X. Peng, "Giant magnetoimpedance materials: fundamentals and applications", *Progress in Materials Science* Vol. 53, pp 323–420, 2008.
- [5] N. Mitrović, "Magnetoresistance of the Fe₇₂Cu₁V₃Si₁₆B₈ amorphous alloy annealed by direct current Joule heating", *Journal of Magnetism* and Magnetic Materials, Vol. 262, pp. 302-307, 2002.
- [6] H. Beck and H. J. Guntherodt, Springer-Verlag, "Glassy Metals I", ed. Berlin, 1981.
- [7] R. K. Roy, A. K. Panda and A. Mitra, "Alloy development through rapid solidification for soft magnetic application", in "New trends in alloy development, characterization and application", ed. Zaki Ahmad, InTech, ISBN 978-953-51-2171-8, pp. 40 – 60, 2015.
- [8] O. Bottauscio, F. Fiorillo, C. Beatrice, A. Caprile, and A. Magni "Modeling High-Frequency Magnetic Losses in Transverse Anisotropy Amorphous Ribbons", *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 51, paper 2800304, 2015.
- [9] B. Bergmair, T. Huber, F. Bruckner, Ch. Vogler, M. Fuger, and D. Suess, "Fully coupled, dynamic model of a magnetostrictive amorphous ribbon and its validation", *Journal of Applied Physics* Vol. 115, pp. 023905 (1-10), 2014.
- [10] G. Herzer, "Effect of domain size on the magneto-elastic damping in amorphous ferromagnetic metals", *Zeitschrift für Metallkunde:* Vol. 93, pp. 978-982, 2002.
- [11] R. Surla, N. Mitrović, S. Đukić, V. Ibrahimović "Amorphous Fe₇₂Cu₁V₄Si₁₅B₈ Ribbon as Magneto-Impedance Sensing Element", Serbian Journal of Electrical Engineering, Vol. 13, No. 3, pp. 381-394, 2016.
- [12] Р.Сурла, Н. Митровић, С. Ђукић, В. Ибрахимовић "Магнетноимпедансни ефекат аморфне траке Fe₇₂Cu₁V₄Si₁₅B₈", Зборник 60. конференције за електронику, телекомуникације, рачунарство, аутоматику и нуклеарну технику ЕТРАН 2016, стр. NM1.2.1-6, 2016.

- [13] Н. Митровић, С. Ђукић, А. Ранковић, "Оптимизација карактеристика сензора на бази магнетоимпедансног ефекта" XLVI конференција за ЕТРАН, том III, стр. 303-306, 2002.
- [14] С.Ђукић, Н. Митровић, А. Ранковић, "Утицај процеса структурне релаксације на магнетоимпедансни ефекат аморфне траке Fe₇₂A₁₅Ga₂P₁₁C₆B₄", XLVIII Конференција за ЕТРАН, том IV, стр. 226- 229, 2004.
- [15] V. Belevitch, "Summary of the history of circuit theory", Proceedings of the IRE, Vol.50, iss.5, pp. 848–855, 1962.
- [16] W. Martienssen, H. Warlimont, "Handbook of Condensed Matter and Materials Data", Springer, Dresden, 2005.
- [17] J. Qin, T. Gu, L. Yang, X. Bian, "Study on the structural relationship between the liquid and amorphous Fe₇₈Si₉B₁₃ alloys by *ab initio* molecular dynamics simulation", *Applied Physics Letters*, pp 90, 2007.
- [18] V.A.Blagojević, D.M. Minić, T. Žak, D.M.Minić, "Influence of thermal treatment on structure and microhardness of Fe₇₅Ni₂Si₈B₁₃C₂ amorphous alloy", Intermetallics, Vol.19, pp 1780-1785, 2011.
- [19] V.A. Blagojević, D.M. Minić, M. Vasić, D.M. Minić, "Thermally induced structural transformations and their effect on functional properties of Fe_{89.8}Ni_{1.5}Si_{5.2}B₃C_{0.5} amorphous alloy", Materials Chemistry and Physics, Vol. 142, pp 207-212, 2013.
- [20] A. Kalezić-Glišović, N. Mitrović, A. Maričić, S. Djukić and R. Simeunović, "Study of Stress-Annealing Enhancement of Magnetoimpedance Effect in Fe_{89,8}Ni_{1.5}Si_{5.2}B₃C_{0.5} Metallic Glass Ribbons", *Acta Physica Polonica A*, Vol. 113, No.1, pp. 103–106, 2008,
- [21] N.S. Mitrović, S.N. Kane, P.V. Tyagi, S. Roth "Effect of dc-Jouleheating thermal processing on magnetoimpedance of Fe₇₂A₁₅Ga₂P₁₁C₆B₄ amorphous alloy", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 320, pp. e792–e796, 2008.

ABSTRACT

This of paper presents the examination magnetoimpedance effect of multicomponent alloy Fe₇₂Cu₁V₄Si₁₅B₈ after annealing at temperatures of 300 °C, 450 °C, 500 °C and 700 °C in a protective atmosphere of nitrogen. XRD analysis, shown that the starting alloy has α-Fe(Si) crystal phase with a grain size of 40 nm and the metastable Fe₂₃B₆ phase. Annealing at temperatures above 470 °C resulted to structural transformation. First exothermic process corresponds to the appearance of new crystalline phase as well as to the growth of already present crystallites. The sample annealed at 500 °C showed significant MI ratio of about 70 % at low magnetic field $H_{max} \approx 5$ kA/m and improved sensitivity of 13 % / (kA/m) in relation with the as-cast alloy.

Optimization of Magnetioimpedance Effect of Metastable FeCuVSiB Alloy Ribbon

Radoslav Surla, Nebojša Mitrović, Vedran Ibrahimović, Milica Vasić, Dragica Minić, Slobodan Miletić