

Magnetoimpedansni efekat CoFeSiB amorfne žice

Jelena Orelj, Nebojša Mitrović, Vladimir Pavlović

Apstrakt— U radu su prikazana ispitivanja magnetoimpedansnog (MI) efekta žice legure CoFeSiB. XRD rendgenogram pokazuje da legura poseduje potpuno amorfnu strukturu. DTA analizom je uočeno da je legura temperaturski stabilna do oko 540°C gde je registrovan egzotermni pik procesa kristalizacije. Pojava MI-efekta kod ispitivane žice je uočena na frekvencijama od 5 kHz do 7 kHz. U opsegu frekvencija 700 kHz \div 900 kHz \div 1 MHz (@ $H_{\max} \approx 4.63 \text{ kA/m}$) registrovan je maksimalni MI-odnos od oko 330 % i skoro identičan oblik krive $\Delta Z(H)/Z$. Najveći MI-odnos od oko 334 % je dobijen pri frekvenciji od 950 kHz i maksimalnom spoljašnjem magnetnom polju od 7.72 kA/m.

Ključne reči— MI efekat, CoFeSiB amorfna žica, XRD, EDS, DTA, MI element, MI senzor

I. UVOD

PORED svojih atraktivnih magnetno mekih svojstava, amorfne i nanokristalne feromagnetne legure poseduju i specifične električne karakteristike. Elementi koji pokazuju promenu električne otpornosti pod dejstvom spoljašnjeg dc magnetnog polja $R(H_{dc})$ (magnetoresistance MR effect) imaju niske relativne vrednosti $\Delta R/R$: 0,53 % FeCrNbCuSiB @ 0.8 T [1]; 0,1 % FeVCuSiB @ 23 kA/m [2]. Promene impedanse $\Delta Z/Z$ u odgovarajućem frekventnom opsegu mogu dostići nekoliko stotina procenata (giant magneto impedance (GMI) effect): 506 % CoFeNiMoBSi @ 8 kA/m [3], 1200 % CoFeBSi @ 15 kA/m [4]. Stoga su MI-elementi veoma pogodni za brojne primene u senzorici: sistemi bezbednosti, elektronski kompasi, navigacije/GPS, senzori rotacije, biomagnetna merenja, ... [5-7].

MI-efekat je otkriven tokom devedesetih godina dvadesetog veka kod amorfnih FeCoSiB žica [8], a kasnije je pažnja istraživača okrenuta i ka planarnoj geometriji [9]; naročito ka nanokristalnim trakama i filmovima načinjenih od legura na bazi gvožđa sistema FINEMET FeMCuSiB, $M = \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Cr}, \text{Ta}, \text{Zr}, \text{V}$ [10, 11].

Najveće osetljivosti u oblasti niskih vrednosti magnetnih polja poseduju amorfne žice legura na bazi kobalta [12-14], pa je stoga jasna njihova najveća atraktivnost za istraživanje. Dok nanokristalne legure na bazi gvožđa postižu svoje odlične karakteristike tek nakon optimalnih termomagnetskih ili termomehaničkih tretmana (tokom kojih se formira fina nanokristalna struktura u amorfnoj matrici), legure na bazi kobalta imaju izvanredne magnetno-meke performanse sa potpuno amorfnom strukturom. Jedan od nedostataka uzorka na bazi gvožđa nakon nanokristalizacije je slabljenje mehaničkih svojstava [15, 16], što daje bitnu prednost za primenu amorfnim legurama na bazi kobalta.

Jelena Orelj – Fakultet tehničkih nauka u Čačku, Univerziteta u Kragujevcu, Svetog Save 65, Srbija (e-mail: jelena.orelj@ftn.kg.ac.rs.)

Nebojša Mitrović – Fakultet tehničkih nauka u Čačku, Univerziteta u Kragujevcu, Svetog Save 65, Srbija (e-mail: nebojsa.mitrovic@ftn.kg.ac.rs).

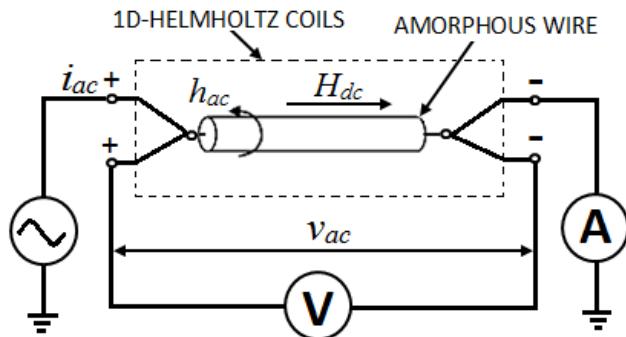
Vladimir Pavlović – Institut tehničkih nauka SANU, Beograd, Knez Mihailova 35, Srbija (e-mail: vladimir.pavlovic@itn.sanu.ac.rs).

Promena MI je povezana sa pojavom skin efekta kod feromagnetičnih materijala. Naime, na dubini prodiranja δ_m

$$\delta_m = \sqrt{\frac{\rho}{\pi \cdot \mu \cdot f}} \quad (1)$$

kod magnetno mekih materijala sa niskim vrednostima specifične električne otpornosti ρ , visokim vrednostima magnetne permeabilnosti μ a pri relativno visokim frekvencijama f , amplituda vektora gustine struje opadne na $1/e$ svoje vrednosti uz površinu uzorka [17]. Usled vihoričnih struja tok nanelektrisanja je potisnut ka površini uzorka (skin efekat) što dovodi do povećanja impredanse. Frekvencija pri kojoj dubina prodiranja postaje manja od poluprečnika žice ($\delta_m < a$) se naziva kritična frekvencija [18, 19], tako da se pri daljem povećanju učestanosti zapažaju fenomeni MI-efekta.

Na slici 1. je prikazana principijelna šema merenja magnetoimpedanse amorfne žice u spoljašnjem dc magnetnom polju generisanom sistemom 1D-Helmholtzovih kalemova.



Sl. 1. Šema eksperimenta merenja magnetoimpedanse amorfne žice.

Impedansa uzorka amorfne žice je količnik trenutnih vrednosti naizmeničnog napona V_{ac} i naizmenične struje i_{ac} , a korišćenjem Maksvelovih jednačina [11, 20] dolazi se do izraza [18]:

$$Z = R + jX = \frac{1}{2} \cdot R_{dc} \cdot (ka) \cdot \frac{J_0(ka)}{J_1(ka)} \quad (2)$$

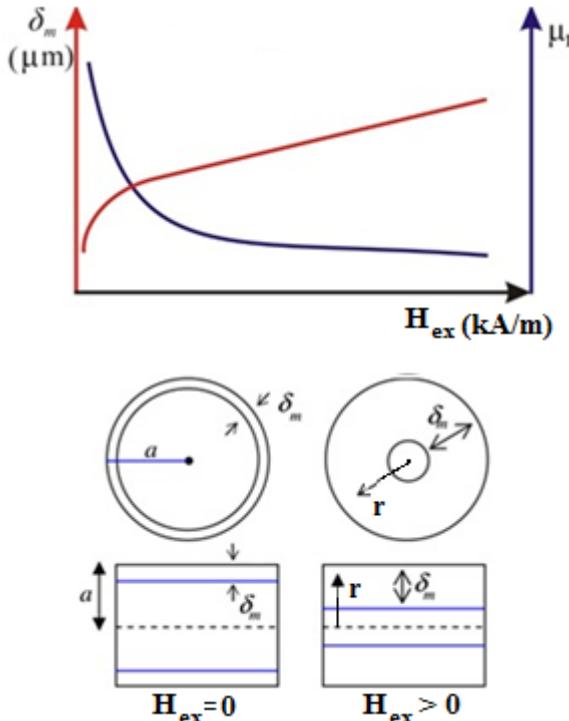
gde je R_{dc} električni otpor; R i X realni i imaginarni deo impedanse Z ; J_0 i J_1 Beselove funkcije nultog i prvog reda prve vrste, $k = (1+j)/\delta_m$; $j^2 = -1$.

Spoljašnje longitudinalno dc magnetno polje H_{ex} i cirkularno ac magnetno polje h_{ac} (indukovano protokom naizmenične struje $i_{ac}(t) = I_{cc} \cdot \sin(\omega t)$) utiču na promenu magnetne permabilnosti μ , tako da je impedansa ispitivanog uzorka funkcija tri eksperimentalna parametra $Z = Z(f, H_{ex}, I_{cc})$. Intenzitet cirkularnog ac magnetnog polja h_{ac} je:

$$h_{ac}(r, t) = \frac{I_{cc} \cdot r}{2 \cdot \pi \cdot a^2} \cdot \sin \omega t \quad (3)$$

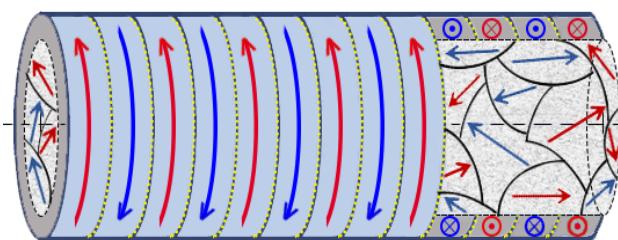
gde je r radijalna koordinata, $0 < r \leq a$.

Uticaj spoljašnjeg magnetnog polja H_{ex} na dubinu prodiranja δ_m i relativnu magnetnu permeabilnost μ_r je prikazan na slici 2. [7]. S obzirom da magnetna permeabilnost (pri konstantnoj frekvenciji f i pri konstantnoj amplitudi struje napajanja I_{cc}) opada sa porastom magnetnog polja, dolazi do povećanja dubine prodiranja, što konačno uzrokuje smanjenje impedanse uzorka žice $Z(H_{ex})$.



Sl. 2. Promena dubine prodiranja δ_m i relativne magnetne permeabilnosti μ_r u zavisnosti od spoljašnjeg dc magnetnog polja H_{ex} kod cilindričnog uzorka magnetno mekog materijala [7].

Na sam MI-efekat direktno utiče interakcija magnetnog polja sa magnetnim domenima čija je struktura posledica unutrašnjih naprezanja nastalih tokom postupka brzog hlađenja rastopa. Putem magnetoelastične interakcije, kod amorfnih žica sa negativnim koeficijentom magnetostrikcije ($\lambda_S < 0$, legure na bazi kobalta) domenska struktura se sastoji od unutrašnjih domena, okruženim cirkularnim domenima naizmenično rasporedjenim duž pravca žice (slika 3. „bamboo domain structure“ [21]).



Sl.3. Model domenske strukture kod amorfne žice sa negativnim koeficijentom magnetostrikcije (legure na bazi kobalta), konfiguracija bez dejstva spoljašnjeg magnetnog polja.

Magneto-impedansni (MI) odnos se uglavnom definije kao relativna promena impedanse uzorka sa promenom spoljašnjeg dc magnetnog polja (H):

$$\Delta Z/Z (\%) = 100 \% \times [Z(H) - Z(H_{max})]/Z(H_{max}) \quad (4)$$

gde je $Z(H_{max})$ impedansa pri maksimalnom magnetnom polju. Uzorak se najčešće pozicionira longitudinalno (u pravcu magnetnog polja), tj. u centru sistema 1D-Helmholtzovih kalemova gde je postignuta skoro potpuna homogenost magnetnog polja.

U ovom radu su prikazana istraživanja strukture i MI-efekta legure CoFeSiB u obliku žice, s ciljem procene atraktivnosti njene primene u senzorici.

II. EKSPERIMENTALNI DEO

Predmet eksperimentalnih ispitivanja je legura CoFeSiB u obliku žice prečnika od oko 100 μm , dobijena metodom brzog hlađenja rastopa u rotirajućem sloju vode na unutrašnjoj površini rotirajućeg diska (in rotating water melt-spinning [7]).

DTA analiza CoFeSiB legure realizovana je na instrumentu „TA SDT 2960“. Rendgenostruktorna XRD istraživanja uzorka žica vršena su instrumentom Philips PW-1050 sa $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ zračenjem ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$, step/time scan mode $0.05^\circ/\text{s}$). Ispitivanje mikrostrukture je sprovedeno na skenirajućem elektronskom mikroskopu SEM JEOL JSM-6390 LV opremljenim sa energijski disperzivnim spektrometrom za EDS analizu (Oxford Instruments X-MaxN).

Merenje magnetoimpedanse je izvedeno u homogenom magnetom polju generisanim pomoću 1D-Helmholtzovih kalemova koji daju polje jačine do oko 23 kA/m. Impedansa ispitivanih uzorka žica dužine 17 mm, merena je po metodi četiri tačke pomoću instrumenta LCR Hi-TESTER HIOKI 3532-50, u frekventnom opsegu od 42 Hz do 1 MHz. Tokom merenja je amplituda struje I_{cc} održavana konstantnom i iznosila je 7 mA. Uzorak amorfne legure CoFeSiB poseduje specifičnu električnu otpornost od $\rho = 133 \mu\Omega\text{cm}$.

Na slici 4. je prikazana eksperimentalna postavka merenja magnetoimpedanse uzorka žica u sistemu 1D-Helmholtzovih kalemova.

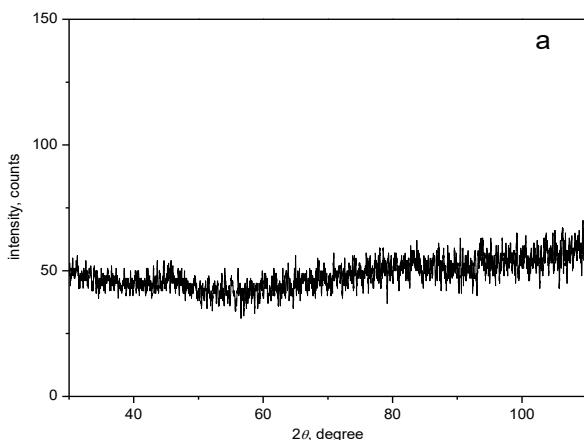


Sl. 4. Eksperimentalna postavka merenja magnetoimpedanse po metodi četiri tačke pomoću instrumenta LCR Hi-TESTER HIOKI 3532-50, $f \in [42 \text{ Hz}, 5 \text{ MHz}]$.

III. REZULTATI I DISKUSIJA

Pri ispitivanju amorfnih legura najpre se sprovodi provera njihove strukture (tj. provera amorfnosti XRD difraktogramima) i termičke stabilnosti legure (DTA/DSC analize).

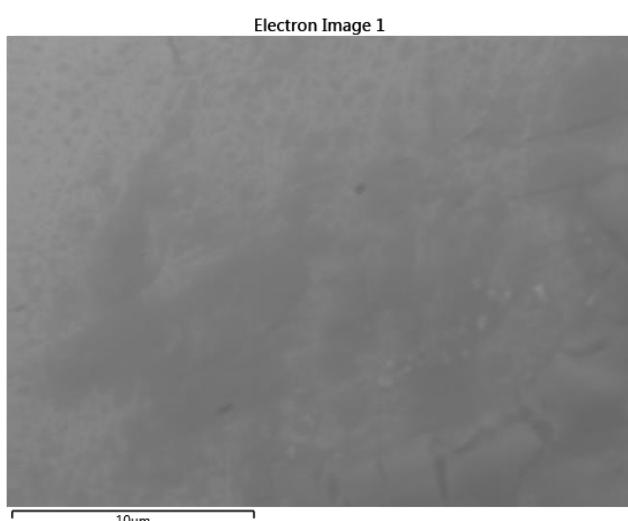
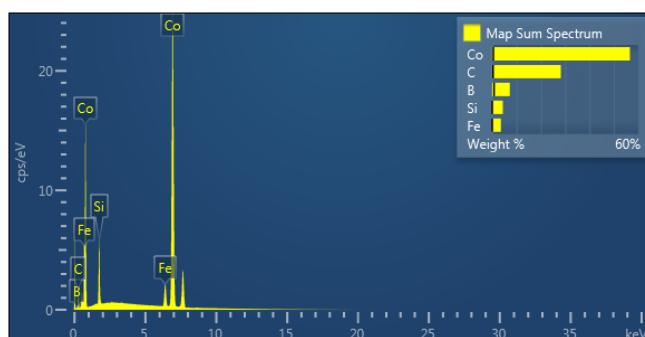
Na slici 5. je prikazan rendgenogram uzorka legure CoFeSiB u obliku žice prečnika 100 μm .



Sl. 5. Rendgenogram uzorka legure CoFeSiB u obliku žice prečnika 100 µm.

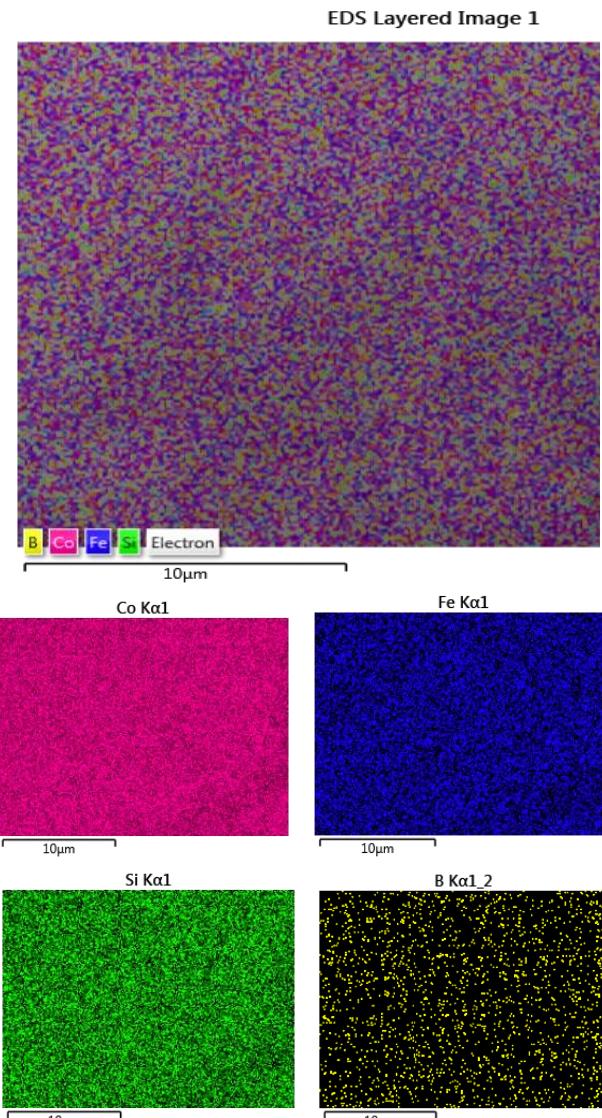
Analizom difraktograma X-zračenja uočava se slabo izraženi široki amorfni halo pri uglu $2\theta \approx 45^\circ$, bez naznake pojave kristalnih pikova. Dakle, utvrđeno je jedino postojanje atomske uredjenosti na blizinu, tj. potvrđeno je da je ispitivani uzorak legure CoFeSiB potpuno amorfan.

Na slici 6.a su dati rezultati EDS analize, a na slici 6.b je prikazana SEM mikrografija površine žice.



Sl. 6. a) EDS i b) SEM mikrografija površine žice CoFeSiB prečnika 100 µm.

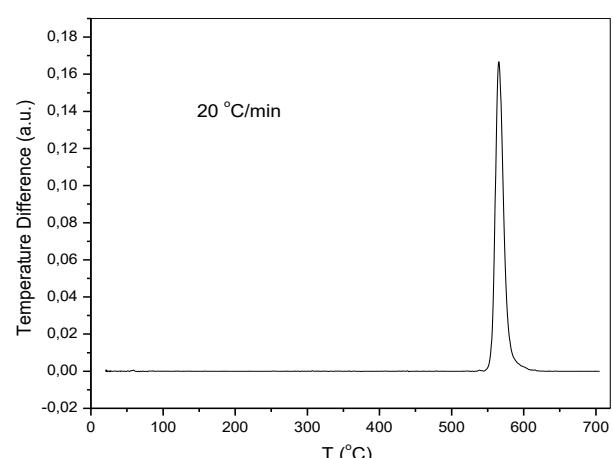
EDS analiza uzorka žice (sl. 6. a) je potvrdila prisutvo svih konstitutivnih elemenata (Co, Fe, Si i B). Na slici 7. su prikazani rezultati mapiranja prisustva pojedinih hemijskih elemenata pomoću EDS detektora.



Sl. 7. Mapiranje hemijskih elemenata u leguri pomoću EDS detektora: a) integralna slika svih konstintuenata: b) Co, c) Fe, d) Si i e) B.

Mapiranje prisustva pojedinih konstitutivnih elemenata prikazuje ravnomernu raspodelu atoma svih komponenti legure (sl. 7. a - 7. e).

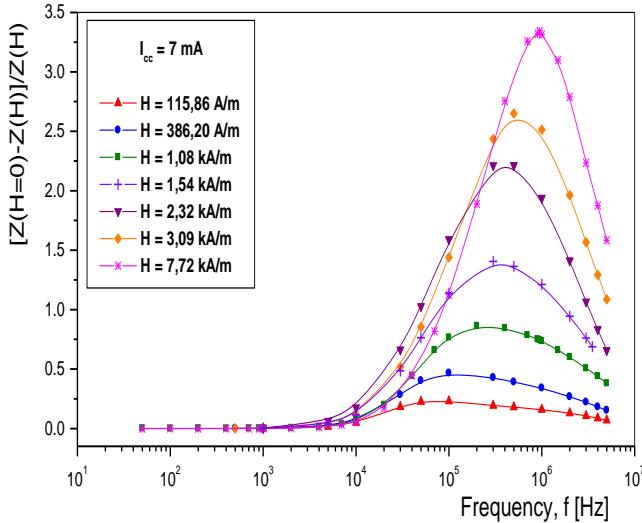
Na slici 8. je prikazan DTA termogram legure CoFeSiB u obliku žice prečnika oko 100 µm, dobijen pri brzini grejanja od $20^\circ\text{C}/\text{min}$.



Sl. 8. DTA termogram legure CoFeSiB u obliku žice prečnika oko 100 µm pri brzini grejanja od $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

Uočeno je da strukturne promene u leguri CoFeSiB počinju na temperaturi oko 540°C , što je polazna temperatura egzotermnog kristalizaciona pika prikazanog na slici 8.

Na slici 9. prikazana je zavisnost MI–odnosa od frekvencije pri različitim vrednostima spoljašnjeg dc magnetnog polja $H_{\text{ex}} \in [116 \text{ A/m}, 7724 \text{ A/m}]$. Kritična frekvencija pri kojoj započinje pojava MI-efekta kod ispitivane žice je $5 \text{ kHz} \div 7 \text{ kHz}$.



Sl. 9. Frekventna zavisnost MI-odnosa pri različitim vrednostima spoljašnjeg dc magnetnog polja $H_{\text{ex}} \in [116 \text{ A/m}, 7724 \text{ A/m}]$.

U tabeli I date su maksimalne vrednosti MI-odnosa uz pripadajuće vrednosti maksimalnog spoljašnjeg dc magnetnog polja i odgovarajuće frekvencije.

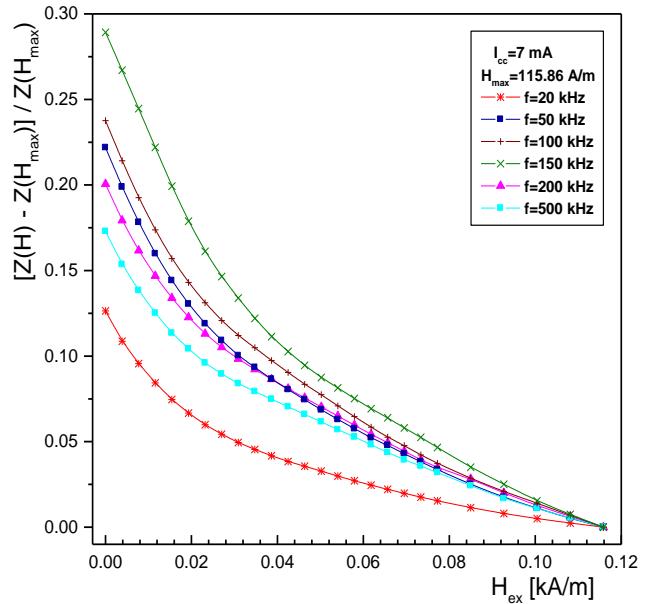
TABELA I

Maksimalne vrednosti MI – odnosa i pripadajuće frekvencije (pri datoj maksimalnoj vrednosti spoljašnjeg dc magnetnog polja)

H_{ex} (kA/m)	MI-odnos (%)	f_{max} (kHz)
7.72	334	950
3.09	265	500
2.32	221	500
1.54	140	300
1.08	86	200
0.386	47	100
0.116	23	100

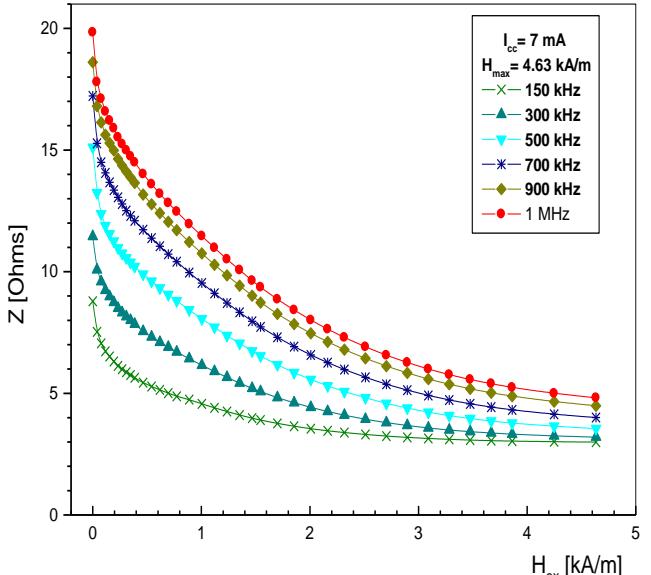
Maksimalni MI-odnos iznosi 334 % pri radnoj frekvenciji od 950 kHz i vrednosti spoljašnjeg dc magnetnog polja $H_{\text{max}} = 7.72 \text{ kA/m}$.

Na slici 10. prikazana je zavisnost MI-odnosa od spoljašnjeg dc magnetnog polja (@ $H_{\text{max}} = 116 \text{ A/m}$) u frekventnom opsegu $f \in (20 \text{ kHz}, 500 \text{ kHz})$. Sve krive pokazuju konstantno smanjenje MI-odnosa usled smanjenja impedanze $Z(H_{\text{ex}})$ nastale kao posledica povećanja dubine prodiranja δ_m sa porastom spoljašnjeg dc magnetnog polja H_{ex} (slika 2.). Najveća vrednost MI-odnosa od oko 30 % uočena je pri radnoj frekvenciji od 150 kHz.



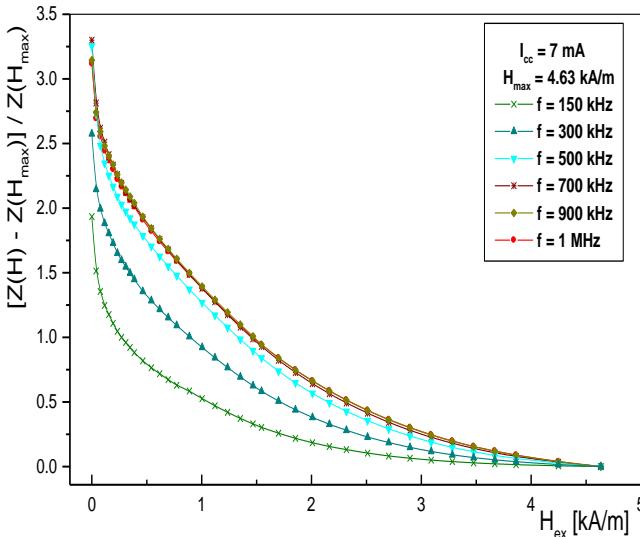
Sl. 10. Zavisnost MI-odnosa od spoljašnjeg dc magnetnog polja pri različitim vrednostima frekvencije $f \in (20 \text{ kHz}, 500 \text{ kHz})$ (@ $H_{\text{max}} \approx 116 \text{ A/m}$).

Na slici 11. je prikazana zavisnost impedanse $Z(H_{\text{ex}})$ od spoljašnjeg dc magnetnog polja (@ $H_{\text{max}} \approx 4.63 \text{ kA/m}$) pri različitim vrednostima frekvencije $f \in (150 \text{ kHz}, 1 \text{ MHz})$. Primetan je očekivani konstantan porast impedance Z sa povećanjem radne frekvencije.



Sl. 11. Zavisnost impedanse Z od spoljašnjeg dc magnetnog polja pri različitim vrednostima frekvencije $f \in (150 \text{ kHz}, 1 \text{ MHz})$ (@ $H_{\text{max}} \approx 4.63 \text{ kA/m}$).

Na slici 12. prikazana je zavisnost MI-odnosa od spoljašnjeg dc magnetnog polja (@ $H_{\text{max}} \approx 4.63 \text{ kA/m}$) u frekventnom opsegu $f \in (150 \text{ kHz}, 1 \text{ MHz})$. Za razliku od promena MI-odnosa pri veoma niskom intenzitetu H_{ex} (slika 10. @ $H_{\text{max}} = 116 \text{ A/m}$) došlo je do zasićenja porasta MI-odnosa u opsegu radnih frekvencija 700 kHz ÷ 900 kHz ÷ 1 MHz. Za sve tri frekvencije registrovana je slična vrednost maksimalnog MI-odnosa od oko 330 % i skoro identičan oblik krive MI-odnosa.



Sl. 12. Zavisnost MI-odnosa od spoljašnjeg dc magnetnog polja pri različitim vrednostima frekvencije $f \in (150 \text{ kHz}, 1 \text{ MHz})$ (@ $H_{\max} \approx 4.63 \text{ kA/m}$).

IV. ZAKLJUČAK

Magnetni senzori na bazi magnetoimpedansnog MI-efekta načinjeni od amorfnih / nanokristalnih žica - mikrožica su osnova izuzetnih funkcionalnih karakteristika savremenih električnih naprava. U praksi se koriste i legure na bazi gvožđa i legure na bazi kobalta. Amorfne legure na bazi kobalta u stanju sa optimalnim magnetnim svojstvima poseduju bolja mehanička svojstva u odnosu na nanokristalne legure na bazi gvožđa, te im se posvećuje naročita pažnja. Kod amorfne žice legure CoFeSiB prečnika 100 μm , pojava MI-efekta započinje na oko 5 kHz. Registrovani MI-odnos od čak 344 % pri radnoj frekvenciji od 950 kHz (@ $H_{\max} = 7724 \text{ A/m}$) pokazuje da je ispitivana žica izuzetno atraktivna za primenu u senzorici.

ZAHVALNICA

Ovaj rad je delimično finansiran od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (projekat br. 451-03-68/2020-14/200132 Fakulteta tehničkih nauka u Čačku, Univerziteta u Kragujevcu).

LITERATURA

- [1] L. F. Kiss, V. Franco, M. Csontos, L. Peter, C. F. Conde, A. Conde, T. Kemeny, L. K. Varga, I. Bakonyi, "Analysis of the magnetoresistance contributions in a nanocrystallized Cr-doped FINEMET alloy", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 323, pp. 699–707, 2011.
- [2] N. Mitrović, "Magnetoresistance of the Fe₇₂Cu₁V₃Si₁₆B₈ amorphous alloys annealed by direct current Joule heating", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 262, pp. 302–307, 2003.
- [3] P. Gazda, R. Szewczyk, "Influence of Joule-annealing on double-peak GMI effect in Co-based amorphous ribbons", *Acta Physica Polonica A* Vol. 137, pp. 818–820, 2020.
- [4] D. Garcia, V. Raposo, O. Montero, J.I. Iniguez "Influence of magnetostriction constant on magnetoimpedance-frequency dependence", *Sensors and Actuators A*, Vol. 129, pp. 227–230, 2006.
- [5] H. Yoshinobu, "Development of amorphous wire type MI sensors for automobile use", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 249, pp. 375–381, 2002

- [6] H. Yoshinobu, M. Yamamoto, N. Hamada, A. Shimode, "Magneto-sensitive wire, magneto-impedance element and magneto-impedance sensor", US8610427B2, PATENT, 2013.
- [7] M.H. Phan, H.X. Peng, "Giant magnetoimpedance materials: Fundamentals and applications", *Progress in Materials Science*, Vol. 53, pp.323–420, 2008.
- [8] L.V. Panina, K. Mohri, "Magneto-impedance effect in amorphous wires", *Applied Physics Letters*, Vol. 65, pp. 1189–1191. 1944.
- [9] 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, 1999.
- [10] M.A. Willard, M. Daniil, „Nanocrystalline Soft Magnetic Alloys Two Decades of Progress“, *Handbook of Magnetic Materials*, 21, Elsevier, pp. 173–342, 2013.
- [11] M. Knobel, M. Vázquez, L. Kraus, "Giant Magnetoimpedance", K.H.J. Buschow, "Handbook of Magnetic Materials", pp. 497–563, 2003.
- [12] J. Liu, H. Shen, D. Xing, and J. Sun, "Optimization of GMI properties by AC Joule annealing in melt extracted Co-rich amorphous wires for sensor applications", *Phys. Status Solidi A* Vol. 211, pp. 1577–1582, 2014.
- [13] J. Liu, Z. Du, S. Jiang, H. Shen, Z. Li, D. Xing, W. Ma, J. Sun, "Tailoring giant magnetoimpedance effect of Co-based microwires for optimum efficiency by self-designed square-wave pulse current annealing", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* Vol. 385, pp. 145–150, 2015.
- [14] L. Gonzalez-Legarreta, P. Corte-Leon, V. Zhukova, M. Ipatov, J.M. Blanco, J. Gonzalez, A. Zhukov, "Optimization of magnetic properties and GMI effect of thin Co-rich microwires for GMI microsensors", *Sensors*, Vol. 20, 1558, 2020.
- [15] A. Lovas, L. Huba, L. Novák, "Pulse heat treatment of FINEMET alloys under tension", *Acta Physica Polonica A* Vol. 126, pp. 100–101, 2014.
- [16] K. Csach, J. Miškuf, A. Juríková, V. Ocelík, "Creep of FINEMET ribbons during crystallization", *Czechoslovak Journal of Physics* Vol. 54, pp. 97–100, 2004.
- [17] B. Popović, *Elektromagnetika*, Gradjevinska knjiga, Beograd 1980, str. 265.
- [18] M. Knobel, M. L. Sanchez, C. Gomez-Polo, P. Marin, M. Vazquez, and A. Hernando, "Giant magnetoimpedance effect in nanostructured magnetic wires", *Journal of Applied Physics* Vol. 79, pp. 1646–1654, 1996.
- [19] N.S. Mitrović, S.N. Kane, P.V. Tyagi, S. Roth, „Effect of dc-Joule-heating thermal processing on magnetoimpedance of Fe₇₂Al₅Ga₂P₁₁C₆B₄ amorphous alloy“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* Vol. 320, e792-e796, 2008.
- [20] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, "Electrodynamics of Continuous Media", Pergamon, Oxford, 1975, p. 195
- [21] J. Liu, F. Qin, D. Chen, H. Shen, H. Wang, D. Xing, M.H. Phan, J. Sun, "Combined current-modulation annealing induced enhancement of giant magnetoimpedance effect of Co-rich amorphous microwires", *Journal of Applied Physics* Vol. 115, 17A326, 2014.

ABSTRACT

This paper presents the examination of magnetoimpedance MI-effect of CoFeSiB wires. XRD pattern exhibit weak amorphous halo revealing amorphous alloy structure. DTA thermogram shows single exothermic crystallization peak with onset temperature of 540 °C. The critical frequencies (when $\delta_m < a$) of about 5 kHz – 7 kHz were observed. In the frequency range (700 kHz – 900 kHz – 1 MHz) the similar MI response with maxima of about 330 % is obtained at $H_{\max} \approx 4.63 \text{ kA/m}$. A maximum MI ratio of 334 % is attained at driving frequency of 950 kHz (@ $H_{\max} \approx 7.72 \text{ kA/m}$), revealing investigated CoFeSiB wires perspective as magnetic field sensing elements.

Magnetoimpedance effect of CoFeSiB amorphous wire

Jelena Orelj, Nebojša Mitrović, Vladimir Pavlović