Giant Magneto-Impedance in Co-Fe-B-Si-Nb Amorphous Wires

Huaijun Sun^{1,2}, Qikui Man¹, Yaqiang Dong¹, Baolong Shen^{1*}

¹Zhejiang Province Key Laboratory of Magnetic Materials and Application Technology, Key Laboratory of Magnetic Materials and Devices, Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo

²College of Physics, Mathematics and Information engineering, Zhejiang Normal University, Jinhua

Email: blshen@nimte.ac.cn

Received: Apr. 25th, 2011; revised: May 20th, 2011; accepted: May 23rd, 2011.

Abstract: Co-based amorphous alloy wires with diameter of 90 μ m were prepared using melt extraction method, with bulk amorphous alloys $Co_{63}Fe_4B_{22.4}Si_{5.6}Nb_5$ having a strong glass-forming ability. The giant magneto impedance(GMI) effect of the as cast and annealed wires was analyzed at different driving frequencies. The results show that the $Co_{63}Fe_4B_{22.4}Si_{5.6}Nb_5$ cast amorphous wire has an excellent GMI effect. The largest impedance ratio ($\Delta Z/Z$) is as high as 250% at driving frequency of 1.2 MHz. As the driving frequency increases to exceed 1.2 MHz, the double peaks of giant magneto-impedance curve began to appear, and the peaks corresponding to the switching field increase with increase in the frequency. The circular magnetic structure after annealing treatment is weakened due to the release of stress, which leads to the depression of the GMI effect of Co-based amorphous wire.

Keywords: Amorphous Wires: Giant Magneto Impedance: Anneal Treatment

Co-Fe-B-Si-Nb 非晶丝巨磁阻抗效应的研究

孙怀君 1,2,满其奎 1,董亚强 1,沈宝龙 1*

¹浙江省磁性材料及其应用技术重点实验室,中国科学院磁性材料与器件重点实验室,中国科学院宁波材料技术与工程研究所,宁波 ²浙江师范大学数理与信息工程学院,金华 Email: blshen@nimte.ac.cn

收稿日期: 2011年4月25日; 修回日期: 2011年5月20日; 录用日期: 2011年5月23日

摘 要: 本文利用具有强非晶形成能力的 $Co_{63}Fe_4B_{22.4}Si_{5.6}Nb_5$ 块体非晶合金材料,用熔体抽拉法制备了直径 90 μ m 的 Co 基非晶丝,对该非晶丝进行了不同温度的退火处理,并且测试了丝材在不同驱动频率下的 GMI 效应。结果表明,淬态的 $Co_{63}Fe_4B_{22.4}Si_{5.6}Nb_5$ 非晶丝具有非常优异的 GMI 效应,在驱动频率为 1.2 MHz 时,阻抗变化率 $\Delta Z/Z$ 达到最大,其值接近 250%。随着驱动频率的提高,巨磁阻抗曲线逐渐出现了双峰,并且峰值所对应的开关磁场随着频率的升高而增大。淬态 Co 基非晶丝经退火处理后,由于应力释放造成了环向磁结构的减弱,导致了巨磁阻抗效应的下降。

关键词: 非晶丝; 巨磁阻抗; 退火

1. 引言

自从 Mohri 等人首先在 Co 基非晶丝中发现巨磁阻 抗效应(GMI)以来^[1-4],由于其在高灵敏磁传感器和磁记 录头等方面有着良好的应用前景,引起了业内人士的广泛重视和兴趣^[5-8]。特别对于(Co_{0.94}Fe_{0.06})_{72.5} Si_{12.5}B₁₅ 非晶丝^[1],当给该直径几十微米、长度几毫米的细丝通上毫安级的高频交流电后,在几个奥斯特磁场下就观察

到AZ/Z 高达 50%以上的变化,比金属多层膜 Fe/Cr 或 Co/Ag 在低温、高场下观察到的巨磁阻抗效应还高一个 数量级。但是传统的 Co 基合金材料由于其非晶形成能 力较弱,影响了非晶丝材的成材质量,很难做到丝材样品的完全非晶,内部结构存在着一定的缺陷,从而导致 其软磁性能较差,GMI 效应普遍较弱,虽然经过后续 的退火工艺可以提高 GMI 比值,但是同时也使得非晶 丝材变脆,影响了材料的实际应用。本研究小组

在原有的 Co 基非晶合金基础上,调整了组分元素的比例,并且适当添加了 Nb 元素,大大提高了合金的非晶形成能力,成功制备出临界直径 4 mm 的 $Co_{63}Fe_4B_{22.4}Si_{5.6}Nb_5$ 块体非晶合金材料 $^{[9,10]}$,其淬态 Co 基非晶丝具有优异的软磁性能和显著的 GMI 效应。本文用高真空熔体抽拉设备,制成了 $Co_{63}Fe_4B_{22.4}Si_{5.6}Nb_5$ 非晶丝,并研究了它的 GMI 效应。

2. 实验

将纯度 99.9%以上的 Co、Fe、B、Si、Nb 按名义 成分 Co₆₃Fe₄B_{22 4}Si_{5 6}Nb₅(原子百分比)配比,在精度万 分之一的电子天平上称量,用真空电弧炉熔炼,为保 证合金成分的均匀性, 反复熔炼 5 次。利用普通铜模 铸造法制得不同直径的非晶棒材。采用高真空熔体抽 拉设备制得淬态非晶丝,抽真空到 10⁻³Pa 后充入高纯 氩气,制备成直径 90 μm 的非晶丝。用德国耐驰 (NETZSCH)公司的示差扫描量热分析仪(DSC)测定合 金样品的玻璃转变温度(Tg)、晶化温度(Tx)、过冷液相 $区(\Delta T_x)$ 、融化温度 (T_m) 和液相线温度 (T_l) 等热力学性 能。用德国布鲁克(Bruker AXS)公司 X 射线衍射仪 (XRD)分析细丝样品的物相变化,扫描速度为10%min, 2θ 的范围为 $20^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 。采用美国 FEI 公司 Tecnai F20 型号透射电子显微镜分析样品的内部显微结构。选择 长度 15 mm 的淬态非晶丝在管式退火炉中进行退火。 升温前抽真空至 3×10^{-3} Pa,退火温度分别为 500 ℃、 540℃、580℃、590℃和 600℃, 保温时间分别为 30 min。采用 16048H 测试装置将样品连入 HP4294A 阻 抗分析仪, 进行 GMI 效应测试, 测试频率为 40 Hz~ 10 MHz。交流电流沿丝长轴方向,幅值固定为 10 mA, 一对直径 28 cm 的亥姆赫兹线圈提供直流磁场 H_{er} ,为 防止线圈发热影响磁场精度,线圈内部使用循环水进 行冷却。磁场变化范围为-60 Oe~+60 Oe, 直流磁场 方向平行于丝的长轴方向。为减小地磁场的影响,直 流外磁场与地磁场方向垂直。测量时样品均放于线圈 正中匀场区。阻抗变化率定义为:

$$\frac{\Delta Z}{Z} = \frac{Z(H_{ex}) - Z(H_{max})}{Z(H_{max})} \times 100\%$$
 (1)

其中 $Z(H_{ex})$ 和 $Z(H_{max})$ 分别是直流偏置磁场为 H_{ex} 和实验时所加最大磁场 H_{max} 时材料的阻抗。灵敏度的定义如下式所示,

$$\xi = \frac{2(\Delta Z/Z)_{\text{max}}}{\Delta H} \tag{2}$$

式中 $(\Delta Z/Z)_{max}$ 为最大巨磁阻抗比。 ΔH 为巨磁阻抗比曲线的半高宽。

3. 结果与讨论

图 1 是 Co₆₃Fe₄B_{22.4}Si_{5.6}Nb₅ 块体非晶合金丝材的 DSC 升温曲线,其升温速率为 0.67 K/s。由图可知,合金样品在发生晶化之前出现了明显的玻璃转变现象,并且具有较宽的过冷液相区,其 $\Delta T_x = 46$ K。图 2(a)是 4 mm 的 Co₆₃Fe₄B_{22.4}Si_{5.6}Nb₅ 块体非晶合金铸态样品的外观形貌图。从图中可以观察到,铸态样品的表面及断口比较光亮并具有金属光泽,显示了非晶合金独有的特征。为进一步确定 Co₆₃Fe₄B_{22.4}Si_{5.6}Nb₅ 铸态样品的非晶结构,采用透射电子显微技术(TEM)对样品进行了分析,结果如图 2(b)所示。从图中可以看出,在所能达到的分辨率范围内,观察不到任何有序的晶体存在,可以认为该合金棒材为非晶结构。

图 3 是淬态 $Co_{63}Fe_4B_{22.4}Si_{5.6}Nb_5$ 非晶合金细丝和不同温度退火样品在驱动电流频率 f=1.2 MHz 时的磁阻抗比曲线。由图可见,未经退火的非晶细丝阻抗比曲线呈现双峰状,其阻抗比最大值约为 250%,开关磁场(阻抗比最大值所对应的外加磁场)约为 0.6 Oe,由于 $Co_{63}Fe_4B_{22.4}Si_{5.6}Nb_5$ 非晶合金具有近零的磁致伸缩系数,在快速凝固所导致的内应力作用下,形成"芯-壳"型磁畴结构。芯部具有纵向易磁化方向的纵向磁畴,

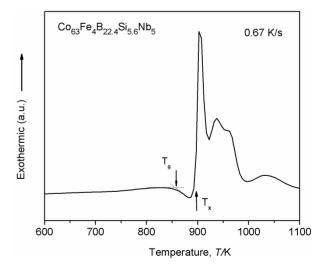
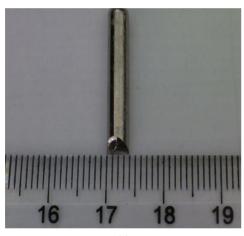


Figure 1. DSC curves of Co₆₃Fe₄B_{22.4}Si_{5.6}Nb₅ amorphous alloy wire sample 图 1. Co₆₃Fe₄B_{22.4}Si_{5.6}Nb₅非晶合金丝材的 DSC 升温曲线

壳层具有环向磁畴^[11]。环向磁导率 μ_{ϕ} 由壳层环向磁导率 μ_{s} 和芯部磁畴环向磁化引起的环向磁导率 μ_{c} 共同 决定: $\mu_{\phi} = \mu_{s} + \mu_{c}$ 。在环向驱动模式下,环向畴的存在有利于提高环向磁导率和 GMI 效应^[12]。当对淬态的 $Co_{63}Fe_{4}B_{22.4}Si_{5.6}Nb_{5}$ 非晶合金细丝进行不同温度的去应力退火时,如图如示,其阻抗比峰值开始逐渐下降,这是由于退火造成了材料内部应力释放,其环向磁畴结构减弱,导致了环向磁导率下降,进而使得 GMI 效应下降所致。当进一步提高退火温度至 590℃时,由于材料内部开始析出了($Co_{5}Fe_{23}B_{6}$ 相(如图4所示),正是由于此相的析出,破坏了合金的软磁性能,使得 GMI 效应急剧下降,阻抗比峰值也相应地下降,在退火温度达到 600℃时,细丝阻抗比随着外加磁场变化甚至没有出现明显的变化趋势。



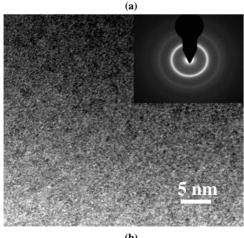


Figure 2. (a) Outer surface of the Co₆₃Fe₄B_{22.4}Si_{5.6}Nb₅ bulk amorphous alloy rods with diameter of 4 mm; (b) HRTEM image and corresponding selected-area electron diffraction pattern 图 2. (a) 4mm Co₆₃Fe₄B_{22.4}Si_{5.6}Nb₅非晶棒材外观形貌图; (b) 该非晶棒材的 TEM 高分辨像和选区电子衍射谱

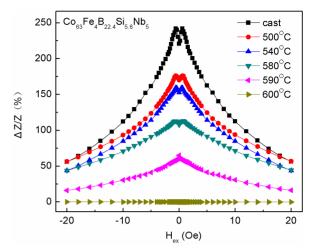


Figure 3. GMI curves of Co₆₃Fe₄B_{22,4}Si_{5,6}Nb₅ alloy wires 图 3. Co₆₃Fe₄B_{22,4}Si_{5,6}Nb₅ 合金细丝 GMI 效应曲线

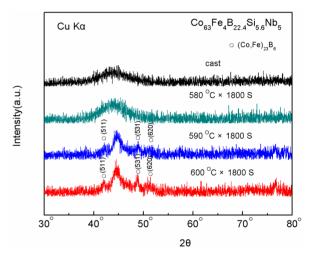


Figure 4. XRD patterns of the cast and annealed $Co_{63}Fe_4B_{22.4}Si_{5.6}Nb_5$ alloy 图 4. 淬态及不同退火态 $Co_{63}Fe_4B_{22.4}Si_{5.6}Nb_5$ 合金 XRD 谱

图 5 是在不同外加磁场下,淬态 Co₆₃Fe₄B_{22.4}Si_{5.6} Nb₅ 非晶合金细丝其阻抗比值随驱动频率的变化情况,从图中可以看出,在低频段,随着频率的增大,阻抗比值急剧地上升,并且与频率近似呈线性关系,在没有施加外部磁场的情况下,阻抗比值在频率为 1 MHz 时达到最大,与频率为 50 KHz 时相比,阻抗比值由原先的 20%升高到 224%,增大了 10 倍以上。此后随着频率继续增大,阻抗比值开始下降,且与频率呈光滑的曲线关系,在频率到达 4 MHz 时,阻抗比值下降至 110%。这是由于在低频时,趋肤效应较弱,阻抗 Z 与频率 f 的平方根呈线性变化,随着频率的增加而增加,在高频时,趋肤效应明显,造成具体参与作用的磁结构比例减少,而且由于同时涡流阻尼增大,材料

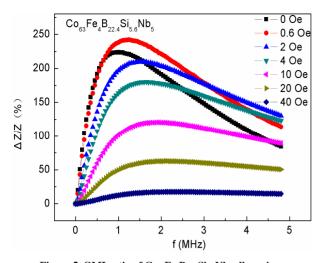


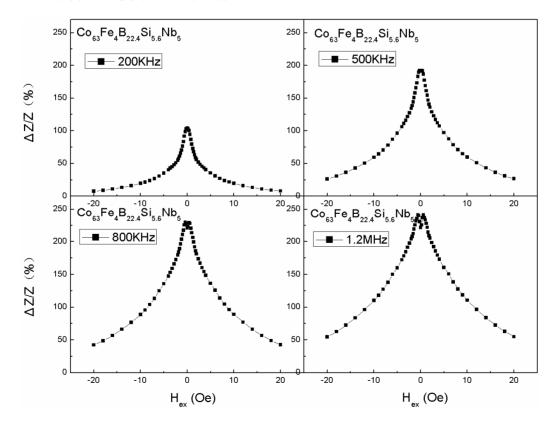
Figure 5. GMI ratio of Co₆₃Fe₄B_{22.4}Si_{5.6}Nb₅ alloy wires as a function of the frequency 图 5. Co₆₃Fe₄B_{22.4}Si_{5.6}Nb₅ 合金细丝 GMI 比值随频率的变化曲线

的磁化受到抑制,导致磁导率下降,从而引起阻抗比下降。如图所示,随着外加磁场的增大,阻抗比曲线呈现先增大后下降的趋势,这是由于当施加外磁场后,使磁矩逐渐向丝的轴向偏转,同时平行于轴向的磁畴数增加。此时,磁矩的转动和畴壁的移动都会对磁化有贡献,当外磁场等于开关磁场时,转动磁导率达到最大值^[13],相应有最大的阻抗变化,当外磁场大于开

关磁场时, 使转动磁化处于一个难磁化方向, 磁阻抗变化逐渐减小。

随着驱动频率的变化,淬态 Co₆₃Fe₄B_{22.4}Si_{5.6}Nb₅非晶合金细丝磁阻抗比曲线也会发生不同的变化。图 6 是非晶合金细丝频率从 200 KHz 到 10 MHz 的磁阻抗比曲线,从图中可以看出,在驱动频率较低时,阻抗比值较小,曲线呈现"单峰"状,随着频率的升高,阻抗比值也相应地提高,曲线半高宽也相应地增大,并且曲线逐渐由"单峰"状向"双峰"状转变,在频率达到 1.2 MHz 时,阻抗比曲线在低磁场附近已出现了较明显的"双峰"状,阻抗峰值由原来的 100%上升到 250%。随着频率的继续增大,曲线的"双峰"状越来越明显,然而阻抗比峰值却逐渐下降,当频率达到 10 MHz 时,峰值减小到 50%左右。

图 7 显示了淬态 Co₆₃Fe₄B_{22.4}Si_{5.6}Nb₅ 非晶合金细 丝磁阻抗比曲线的开关磁场随驱动频率的变化情况,从图中可以看出,随着驱动频率的增大,开关磁场呈 现了逐渐上升的趋势,其变化曲线为近似的抛物线状。 当驱动频率为 6 MHz 时,开关磁场已有原先的 0 Oe 增大到了 1.5 Oe。磁阻抗比曲线随频率升高出现单双 峰转变应该与趋肤效应和各向异性场有关^[14],在变流



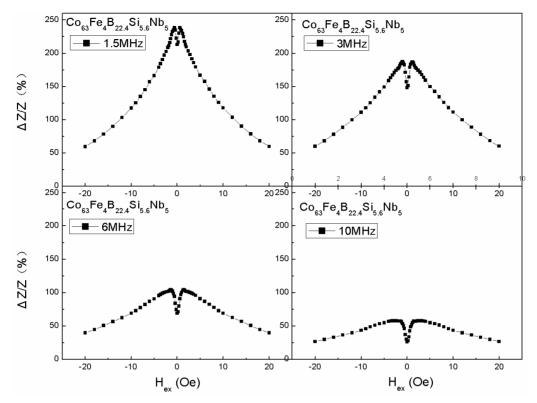


Figure 6. GMI curves of Co₆₃Fe₄B_{22.4}Si_{5.6}Nb₅ alloy wires at different frequencies 图 6. Co₆₃Fe₄B_{22.4}Si_{5.6}Nb₅ 合金细丝 GMI 曲线随频率的变化关系

磁场和外加直流磁场作用下,环向磁导率 μ_{ϕ} 主要由磁畴转动过程决定^[14],低频时开关场 H_i 小,当直流磁场 H_{ex} 与开关场 H_i 相当时,近自由的磁化强度矢量会迅速地随外加交变场变化而变化,样品的环向磁导率在 0 Oe 时最大,随着直流磁场 H_{ex} 的增加,环向磁导率减小,阻抗减小,阻抗比曲线出现单峰。有研究表明 ^[15,16],交变电流通过产生的交变磁场会引起磁化强度 矢量 M 在它周围震荡,震动幅角计为 α_m ,为降低体系能量,静磁场 E_m 和各向异性能 E_k 相互作用下,产生如下的平均扭矩:

$$T_m = \mu_0 M_s H_{ex} \left(1 - \cos \alpha_m \right), \tag{3}$$

$$T_k = K_u \left(1 - \cos 2\alpha_m \right) / 2\alpha_m \,, \tag{4}$$

由 $T_m + T_k = 0$ 得到开头场

$$H_i = \frac{K_u}{\mu_0 M_s} \left(1 + \cos \alpha_m \right) \,, \tag{5}$$

其中, μ_0 为真空磁导率, K_u 为各向异性常数,而 $\alpha_m \propto I_0/\sqrt{f}$,显然,随着频率的升高,涡流阻尼增强, α_m 减小, H_i 升高;当直流磁场 H_{ex} 与开关场 H_i 相当时,环向磁导率最大,磁阻抗比曲线出现双峰。

图 8 是淬态 Co₆₃Fe₄B_{22.4}Si_{5.6}Nb₅ 非晶合金细丝巨

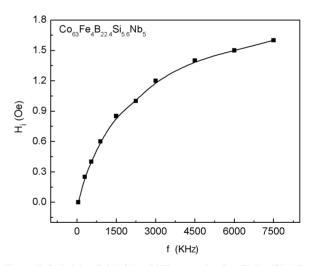


Figure 7. Switching field of the GMI curves for Co₆₃Fe₄B_{22.4}Si_{5.6}Nb₅ alloy wires as a function of frequency 图 7. Co₆₃Fe₄B_{22.4}Si_{5.6}Nb₅ 合金细丝 GMI 曲线开关磁场随频率的变化关系

磁阻抗效应灵敏度随频率的变化曲线,从图中可以看出,在频率较低时,随着频率的增大,灵敏度急剧地上升,并且与频率近似呈线性关系,灵敏度在频率为200 KHz 时达到最大,与频率为50 Hz 时相比,灵敏度由原先的18%/Qe升高到45%/Qe,增大了2倍以上。

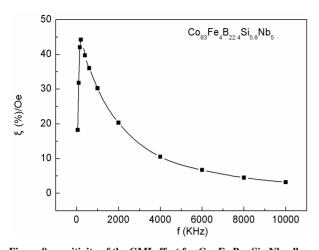


Figure 8. sensitivity of the GMI effect for Co₆₃Fe₄B_{22.4}Si_{5.6}Nb₅ alloy wires at different frequencies
图 8. Co₆₃Fe₄B_{22.4}Si_{5.6}Nb₅ 合金细丝 GMI 效应灵敏度随频率

图 8. Co₆₃Fe₄B_{22.4}Si_{5.6}Nb₅ 合金细丝 GMI 效应灵敏度随频率 的变化关系

此后随着频率继续增大,灵敏度值开始下降,且与频率呈光滑的曲线关系,在频率到达1MHz时,灵敏度值下降至3.2%/Oe。

4. 结论

具有强非晶形成能力的 $Co_{63}Fe_4B_{22.4}Si_{5.6}Nb_5$ 非晶 淬态丝材具有非常优异的 GMI 效应,其最大阻抗变化 率 $\Delta Z/Z$ 可达 250%,最大磁场响应灵敏度为 45%/Oe。随着驱动频率的增大, $Co_{63}Fe_4B_{22.4}Si_{5.6}Nb_5$ 非晶丝阻抗比曲线逐渐出现了双峰,并且曲线开关磁场随着频率的升高而增大。经退火处理后,该 Co 基非晶丝材的环向磁结构减弱,GMI 效应下降。该 $Co_{63}Fe_4B_{22.4}Si_{5.6}Nb_5$ 非晶丝的成功研制,将有望获得适合磁传感器应用的新型磁敏丝材。

5. 致谢

感谢国家 863 计划(2007AA03Z102); 国家杰出青年科学基金(50825103); 中国科学院项目百人计划

(KGCX-2-YW-803)资助项目。

参考文献 (References)

- K. Mohri, K. Kawashiwa, H. Yoshida, et al. Magneto-inductive effect (MI effect) in amorphous wires. IEEE Transactions on Magnetics, 1992, 28(5): 3150-3152.
- [2] K. Indaa, K. Mohri, and K. Inuzuka. Quike response large current senor using amorphous MI resonant. IEEE Transactions on Magnetics, 1994, 30(6): 4623-4625.
- [3] L. V. Panina, K. Mohri, T. Uchiyama, et al. Giant magneto-impedance in Co-rich amorphous wires and films. IEEE Transactions on Magnetics, 1995, 31(2): 1249-1260.
- [4] K. Kawashima, K. Kohzawa, H. Mohri et al. Magneto inductive effect in tension annealed amorphous wires and MI sensors. IEEE Transactions on Magnetics, 1993, 29(6): 3168-3170.
- [5] M. H. Phan, H. X. Peng. Giant magnetoimpedance materials: Fundamentals and applications. Progress on Materials Science, 2008, 53(2): 323-420.
- [6] L. Melo, D. Menard, A. Yelon, et al. Optimization of the magnetic noise and sensitivity of giant magnetoimpedance sensors. Journal of Applied Physics, 2008, 103(3): Article ID 033903.
- [7] K. Knobel, K. R. Pirota. Giant magnetoimpedance: Concepts and recent progress. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2002, 242-245(1): 33-40.
- [8] J. Olsen. Fine fibres by melt extraction. Materials Science and Engineering, 1994, A178(1-2): 239-243.
- [9] H. J. Sun, Q. K. Man, Y. Q. Dong, B. L. Shen, et al. Effect of Nb addition on the glass-forming ability, mechanical and soft-magnetic properties in (Co_{0.942}Fe_{0.058})_{72-x}Nb_xB_{22.4}Si_{5.6} bulk glassy alloys. Journal of Alloys Compounds, 2010, 504(1): S31-S33.
- [10] H. J. Sun, Q. K. Man, Y. Q. Dong, et al. Effects of B and Si contents on glass-forming ability and soft-magnetic properties in (Co_{0.89}Fe_{0.057}Nb_{0.053})_{100-x}(B_{0.8}Si_{0.2})_x glassy alloys. Journal of Applied Physics. 2010, 107(9): Article ID 09A319.
- [11] D. X. Chen, L. Pascual, F. J. Castano, et al. Revised core-shell domain model for magnetostrictive amorphous wires. IEEE Transactions on Magnetics, 2001, 37(2): 994-1002.
- [12] A. Chizhik, J. Gonzalez, A. Zhukov, et al. Transformation of surface domain structure in Co-rich amorphous wires. Sensors and Actuators B: Chemical, 2007, 126(1): 235-239.
- [13] K. Mandal, S. Sinha, F. J. Castano, et al. Contributions to giant magnetoimpedance from different domain regions of Co_{68.15} Fe_{4.35}Si_{12.5}B₁₅ amorphous Wire. Journal of Applied Physics, 2006, 99(3): Article ID 033901.
- [14] 张树玲, 孙剑飞, 邢大伟. 磁场退火对 Co 基熔体抽拉丝巨磁 阻抗效应的影响[J]. 物理学报, 2010, 59(3): Article ID 206805.
- [15] 张军车,刘龙平,赵振杰等.铁基纳米晶玻璃包裹丝的直径对巨磁阻抗效应的影响[J]. 华东师范大学学报(自然科学片版),2007,1(1):107.
- [16] D. X. Chen, J. Munoz, A. Hernando, et al. Magnetoimpedance of metallic ferromagnetic wires. Physical Review B, 1998, 57(17): 10699-10704.