

Том 125, Номер 1

ISSN 0015-3230

Январь 2024



ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ



СОДЕРЖАНИЕ

Том 125, номер 1, 2024

Электрические и магнитные свойства

Механические и магнитные свойства хромоникелевой мартенситностареющей стали 04X13H8MTЮ–ВИ

А. Н. Мазничевский, Р. В. Спригут, А. С. Кибардин, А. А. Фирсов 3

Микромагнитное моделирование ферромагнитного резонанса в наноразмерной двухслойной обменносвязанной ферромагнитной пленке квадратной формы

Н. В. Шульга, Р. А. Дорошенко 10

Магнитное состояние кобальта в слоистом халькогениде $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$

*Ю. В. Пискунов, В. В. Оглобличев, А. Ф. Садыков, Д. Ф. Акрамов,
А. Г. Смольников, А. П. Геращенко, Н. В. Селезнева, Н. В. Баранов* 16

Сверхтонкие взаимодействия в дихалькогенидах Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.5$): ^{93}Nb ЯМР-исследование

*А. Г. Смольников, Ю. В. Пискунов, В. В. Оглобличев, А. Ф. Садыков, М. Е. Кашникова,
Н. А. Уткин, А. П. Геращенко, Д. Ф. Акрамов, Н. В. Селезнева, Н. В. Баранов* 25

Распределение ионов кобальта Co^{2+} в монокристаллах шпинели $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$

В. В. Шаповалов, В. А. Шаповалов, Т. В. Дрокина, А. М. Воротинов, В. И. Вальков 32

Новый стационарный режим связанных колебаний вихрей в трехслойном спин-трансферном наноосцилляторе при больших значениях токов

Г. И. Антонов, Е. Г. Екомасов, К. А. Звездин, Н. Г. Пугач 39

Микромагнитное моделирование нерегулярной динамики перемагничивания наноразмерной пермаллоевой пленки со ступенчатым рельефом граничной поверхности

В. В. Зверев 47

Связь магнетизма сплавов 3d-металлов с электронной структурой в теории Стонера и в ДТСФ

Н. Б. Мельников, А. С. Гуленко, Б. И. Резер 56

Структура, фазовые превращения и диффузия

Влияние всесторонней изотермическойковки на микроструктуру и сверхпластичность сплавов системы Al–Mg–Si–Cu с разным содержанием Mg и Si

А. Г. Мочуговский, Э. У. Чуквума, А. В. Михайловская 62

Особенности микроструктуры тонких пленок ортоферрита иттрия на сапфире

*А. Л. Васильев, И. А. Субботин, А. О. Беляева, Ю. М. Чесноков, В. В. Изюров,
К. А. Меренцова, М. С. Артемьев, С. С. Дубинин, А. П. Носов, Э. М. Пашаев* 70

Ближний порядок и его устойчивость в магнитомягком железогаллиевом сплаве

*Ю. П. Черненко, О. П. Смирнов, В. А. Лукина, А. В. Тимофеева, М. В. Петрик,
А. Р. Кузнецов, Н. В. Ершов, Ю. Н. Горностырев, Д. А. Шишкин* 85

Влияние условий осаждения на морфологию частиц оксида церия	
<i>О. А. Горячева, А. В. Ушаков, А. А. Бакал, Н. Р. Попова</i>	95
Исследование влияния магнитного рассеяния на анализ наноструктуры дисперсно-упрочненных оксидами сталей методами малоуглового рассеяния нейтронов	
<i>С. В. Рогожкин, А. В. Клауз, Ю. Е. Горшкова, Г. Д. Бокучава, А. А. Хомич, А. А. Богачев, А. А. Никитин, Л. Алмаши, Г. П. Копица</i>	101
Влияние температурно-скоростных параметров обработки на структурно-фазовое состояние и свойства сплава на основе алюминида титана Ti_2AlNb	
<i>С. Л. Демаков, Ф. В. Водлазский, А. Г. Илларионов, М. А. Шабанов, М. С. Карабаналов</i>	108

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 620.172:537.622

МЕХАНИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ МАРТЕНСИТНОСТАРЕЮЩЕЙ СТАЛИ 04X13H8MTЮ–ВИ

© 2024 г. А. Н. Мазничевский^{а,*}, Р. В. Сприкут^а, А. С. Кибардин^{б,**}, А. А. Фирсов^б

^а ООО “Ласмет”, ул. 2-я Павелецкая, 18, ком. 207, Челябинск, 454047 Россия

^б АО “НИИЭФА”, пос. Металлострой, 3, Санкт-Петербург, 190000 Россия

* e-mail: al.mazn@ya.ru, mail@lasmet.ru

** e-mail: kibardin@sintez.niiefa.spb.su, info@sintez.niiefa.spb.su

Поступила в редакцию 22.08.2023 г.

После доработки 21.09.2023 г.

Принята к публикации 09.10.2023 г.

Актуальность задачи создания новых высокоскоростных магнитоэлектрических моторов и генераторов требует наличия высокопрочных материалов с определенными магнитными характеристиками. Рассмотрена возможность применения мартенситностареющих сталей, в частности, стали 04X13H8MTЮ–ВИ разработки ООО “Ласмет”, в качестве полюсов ротора высокооборотных электрических машин с постоянными магнитами, вследствие благоприятного сочетания механических свойств, повышенной коррозионной стойкости и ударной вязкости этой стали. Исследованы механические и магнитные свойства стали 04X13H8MTЮ–ВИ. Несмотря на то, что максимальное значение магнитной проницаемости у стали 04X13H8MTЮ–ВИ в разы ниже, чем у конструкционных сталей 3 и 30ХГСА, показано, что различие по величине электромагнитного момента двигателей с использованием разных сталей 30ХГСА и 04X13H8MTЮ–ВИ составляет менее 0.2%. С учётом более высоких прочностных свойств стали 04X13H8MTЮ–ВИ появляется потенциальная возможность повысить частоту вращения ротора на 25% по сравнению с ротором, изготовленным из 30ХГСА.

Ключевые слова: мартенситностареющие стали, механические свойства, магнитные характеристики, сталь 04X13H8MTЮ–ВИ, высокооборотный ротор с постоянными магнитами

DOI: 10.31857/S0015323024010016, **EDN:** ZRVELZ

ВВЕДЕНИЕ

Промышленность все чаще сталкивается с необходимостью применения современных высокоскоростных магнитоэлектрических моторов и генераторов, имеющих высокие скорости вращения (вплоть до 120000 об/мин), что требует применения высокопрочных материалов, обладающих, наряду с механической прочностью, определенными магнитными характеристиками — это является весьма актуальной задачей, которой активно занимаются зарубежные исследователи [1–3]. Для роторов подобных изделий представляется целесообразным использовать высокопрочные мартенситностареющие стали (МСС), которые уже нашли широкое применение в различных отраслях промышленности за счёт благоприятного сочетания высокой прочности и вязкости. Стали этого класса применяются в авиастроении [4–5], космической отрасли [6], криогенной технике [7–8] и при изготовлении высокоточных инструментов [9].

МСС можно разделить на нержавеющие и коррозионно неустойчивые стали:

- нержавеющие МСС, как правило, содержат 10–14% хрома, 5–10% никеля, 0–10% кобальта в различных вариантах;

- классические (коррозионно неустойчивые) МСС содержат 18–25% никеля, молибден и кобальт в различных соотношениях, а также до 2% титана и алюминия;

- инструментальные МСС (коррозионно неустойчивые) высокой твердости ($HRC \geq 60$) содержат 18–20% никеля, 18–20% кобальта, 4–6% молибдена, а также до 2% титана и алюминия.

По назначению МСС делятся на стали общего и специального назначения (нержавеющие, теплостойкие), а по уровню прочности различают:

- стали умеренной прочности ($\sigma_B = 1000–2000$ МПа) — это экономно легированные стали, не содержащие кобальт;

- высокопрочные стали ($\sigma_B = 2000–3500$ МПа);

- сверхвысокопрочные стали ($\sigma_B \geq 3500$ МПа), которые содержат большое количество кобальта и молибдена.

В данной работе рассматривается сталь умеренной прочности, как соответствующая поставленной задаче по величине механической прочности и имеющая умеренную стоимость.

Необходимо отметить, что в случае необходимости потенциально возможно применение более прочных и дорогих МСС, но при условии подтверждения их магнитных характеристик.

Высокие механические и эксплуатационные свойства таких сталей достигаются за счёт характерной структуры низкоуглеродистого речного мартенсита (α' -фазы), представляющего собой пересыщенный твёрдый раствор легирующих элементов в мартенсите. При последующем старении происходит выделение упрочняющих интерметаллидных включений, например: $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$, Fe_2Mo и многих других в зависимости от состава стали.

Недавно специалистами ООО “Ласмет” была разработана новая МСС марки 04X13H8MTЮ [10], которая ещё недостаточно изучена. Целью настоящей работы является изучение механических и магнитных свойств стали 04X13H8MTЮ–ВИ и оценка возможности её использования в высокооборотных электрических машинах с постоянными магнитами. Выбор этой стали был также обусловлен потенциальной возможностью масштабирования освоенной технологии (при условии проведения дополнительных опытно-конструкторских работ) для получения поковок большого диаметра вплоть до 500 мм, что необходимо для крупных машин большой мощности, а также ее умеренной стоимостью.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Сталь выплавляли в вакуумно-индукционной печи с разливкой в слитки массой 1.28 т. Слитки подвергали горячей деформации на молотах и за несколько переделов получали кованую заготовку диаметром 80 мм.

Химический состав исследуемой стали представлен в табл. 1. Анализ проводили на оптико-эмиссионном спектрометре ARL 4460.

Микроструктуру стали после электролитического травления в 10%-ном растворе щавелевой кислоты изучали с применением оптического микроскопа Neophot 2.

Таблица 1. Химический состав исследуемой стали, мас. %

Марка	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	Ti	Al	Cu
04X13H8MTЮ–ВИ	0.014	0.18	0.06	0.009	0.006	12.60	8.00	0.96	0.48	0.37	0.15
Пределы по химическому составу [10]	≤ 0.04	≤ 0.30	≤ 0.20	≤ 0.025	≤ 0.025	12.00–14.00	7.50–9.00	0.60–1.00	0.30–0.60	0.30–0.60	≤ 0.20

Механические свойства контролировали на образцах, термически обработанных по режиму: “закалка 900 °С, 25 мин., масло + старение 500 °С, 40 мин, воздух”. Испытания образцов проводили по ГОСТ 1497–84 с использованием испытательных машин: ИР 5047 и Instron 8802 на стандартных цилиндрических образцах с диаметром рабочей части 5 мм (тип II) и стандартных плоских образцах (тип I).

Для определения магнитных характеристик использовали методику измерений, требования к образцам и измерительной аппаратуре в соответствии с ГОСТ 8.377–80 и ГОСТ 12119.2–98. Измерения проводили с использованием аппаратно-программного комплекса, разработанного в “НИИЭФА им. Д.В. Ефремова” [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структура и механические свойства стали

Матричная структура кованой и термически обработанной стали являлась низкоуглеродистым речным мартенситом (рис. 1).

Закалка позволяет измельчить зерно за счёт фазовой перекристаллизации, а последующее старение приводит к выделению упрочняющих интерметаллидов. В данном случае удалось уменьшить величину зерна более чем в два раза от 125–150 мкм до 40–60 мкм.

Интерметаллидные соединения у подобных сталей представляют собой преимущественно частицы η -фазы – $\text{Ni}_3(\text{Ti})$ или $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$, связанные с мартенситной матрицей ориентационными соотношениями: $\{011\}_\alpha \parallel \{0001\}_\eta$; $\langle 111 \rangle_\alpha \parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle_\eta$, а также частицы фаз Лавеса (Fe_2Mo) [12].

Механические и пластические свойства разработанной стали подчиняются известной закономерности с тремя возможными стадиями: недостаривание, оптимальное старение и перестаривание. Температурно-временные условия получения равномерного распределения упрочняющих интерметаллидов для небольших сечений соответствуют старению при температуре $500 \pm 10^\circ\text{C}$ с выдержкой в течение 40–60 минут и охлаждением на воздухе (табл. 2).

Вид характерной диаграммы растяжения испытанных образцов (тип I) представлен на рис. 2.

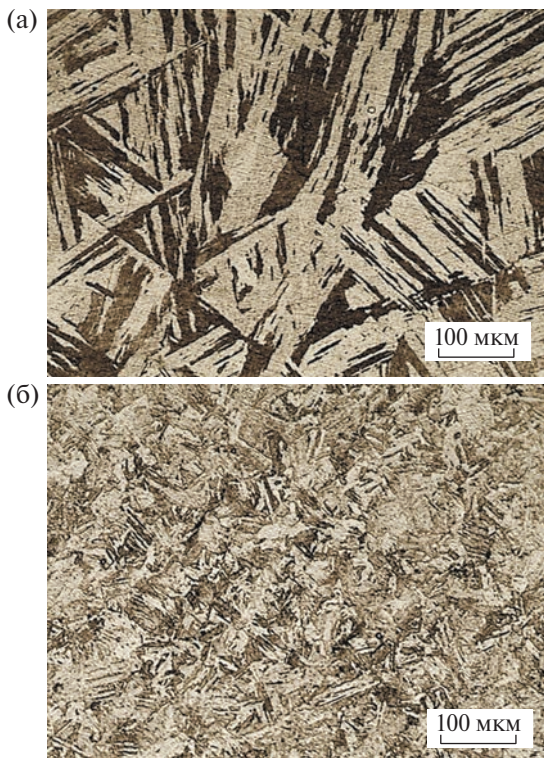


Рис. 1. Структура стали 04X13N8MTЮ–ВИ, $\times 100$: а) кованое (без термической обработки); б) закалка 900°C , 25 мин, масло + старение 500°C , 40 мин, воздух.

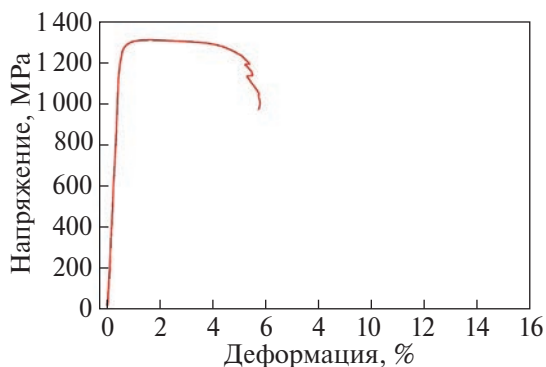


Рис. 2. Зависимость напряжения от деформации $\sigma(\epsilon)$ при растяжении образца 04X13N8MTЮ–ВИ.

Таблица 2. Результаты испытаний механических свойств

Образец	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	δ , %	ψ , %
Цилиндрический (тип II)	1380 1365	1315 1305	12.5 15.0	51.0 59.0
Плоский (тип I)	1315	1284	10.3	—

Для контроля механических свойств стали выбрали два типоразмера образцов с целью верификации сходимости результатов, т. к. в случае массового производства контроль заготовки обычно проводится на цилиндрических образцах, а выбо-

рочных — контроль изделий на плоских образцах. Из полученных данных видно, что результаты контроля свойств в плоских образцах имеют более низкие значения (до 5%).

Магнитные свойства стали 04X13N8MTЮ–ВИ

В связи с разработками высокооборотных вентильных электродвигателей с постоянными магнитами (ВЭДПМ) необходима достоверная информация не только по механическим, но и по магнитным параметрам высокопрочных магнитных сталей.

Применяемая методика измерения магнитных свойств материалов предусматривает выполнение измерений в двух перекрывающихся диапазонах величин магнитного поля, на кольцевом и цилиндрическом образцах, каждый со своей схемой измерения и диапазоном применимости. В сумме они охватывают практически весь значимый для расчетов магнитных систем диапазон полей. Перекрывание диапазонов позволяет дополнительно контролировать точность измерений по степени совпадения кривых.

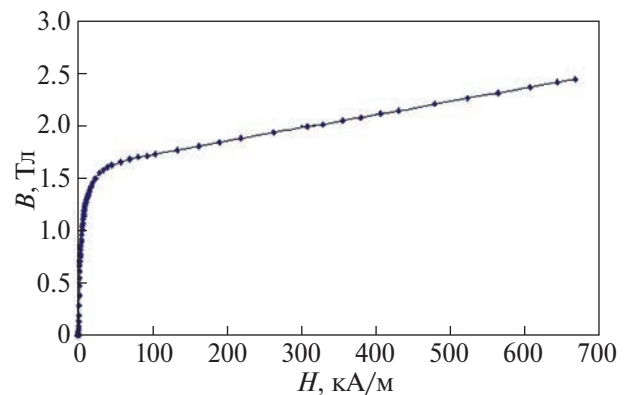


Рис. 3. Основная кривая намагничивания (ОКН) исследуемого образца стали.

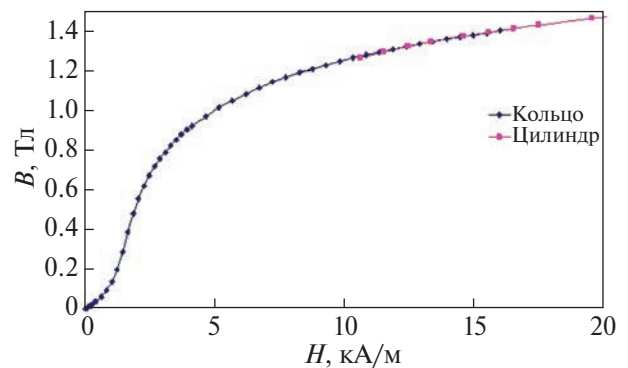


Рис. 4. ОКН исследуемого образца стали в диапазоне 0–20 кА/м (показан участок пересечения диапазонов измерения для кольцевого и цилиндрического образцов).

Результаты измерений зависимости магнитной индукции B и намагниченности M от напряжённости поля H стали 04X13H8MTЮ–ВИ представлены на рис. 3–5. На рис. 6 приведена зависимость магнитной проницаемости $\mu(B)$, на рис. 7 – петля гистерезиса исследуемого образца стали.

Коэрцитивная сила по индукции определена по максимальной ширине петли гистерезиса и составляет $H_c \approx 1537$ А/м.

*Сравнение магнитных параметров
стали 04X13H8MTЮ–ВИ с некоторыми
известными сталями*

Для сравнения использованы характеристики:

- конструкционной стали 3 (снятые ранее в АО “НИИЭФА”), широко применяемой для магнитопроводов, но имеющей сравнительно низкие механические свойства (пределы прочности и текучести до 480 и до 245 МПа соответственно);

- стали 30ХГСА (пределы прочности и текучести соответственно 980 и 820 МПа), используемой для высокооборотных электрических машин, магнитная характеристика которой приведена в [13]. Данная характеристика приведена только до значения $H = 12$ кА/м, далее характеристика экстраполирована с учетом тренда стали 3 (на графиках указана штрихпунктирной линией и обозначением “Сталь 30ХГСА*”).

Результаты сравнения в графическом виде приведены на рис. 8–10.

На рисунке 9 можно видеть, что максимальное значение μ_r стали 30ХГСА в 2.5 раза ниже, чем у стали 3, а у стали 04X13H8MTЮ–ВИ, соответственно, в 6 раз ниже относительно стали 3 и, примерно, в 2.4 раза ниже, чем 30ХГСА.

В области высоких напряженностей поля H 200–600 кА/м μ_r всех сталей практически выравниваются на уровне (соответственно H) примерно от (10–7) до (5–3) единиц.

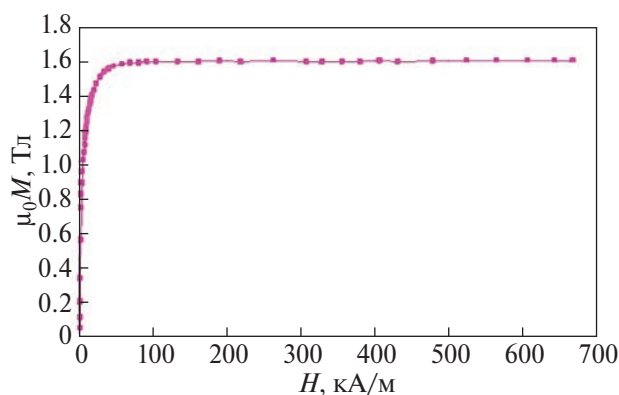


Рис. 5. Зависимость $\mu_0 M(H)$ для исследуемого образца 04X13H8MTЮ–ВИ. Намагниченность насыщения $\mu_0 M = 1.6$ Тл, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$.

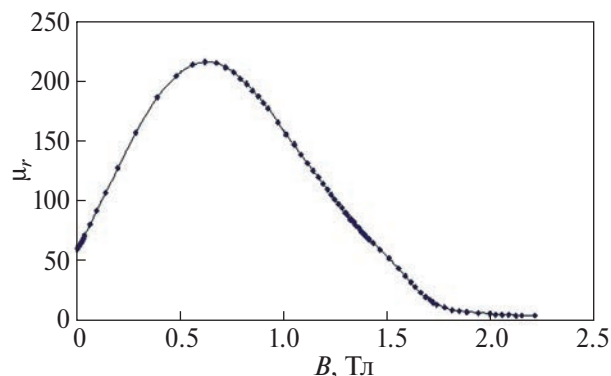


Рис. 6. Зависимость магнитной проницаемости μ_r от магнитной индукции B .

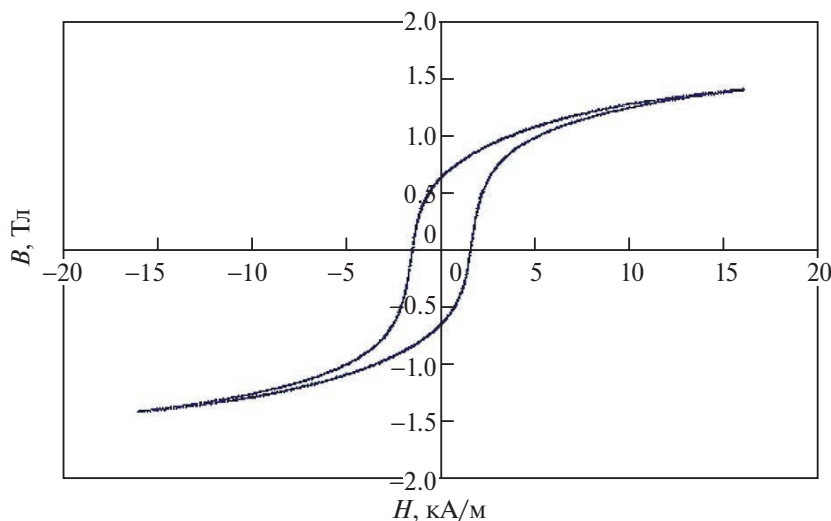


Рис. 7. Петля гистерезиса исследуемого образца.

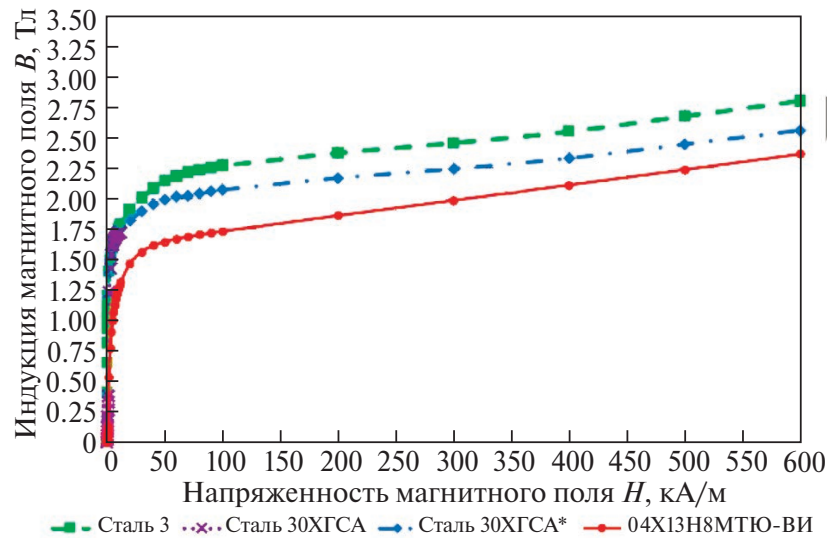


Рис. 8. Сравнительная зависимость $B(H)$ для сталей 3, 30ХГСА и 04Х13Н8МТЮ-ВИ.

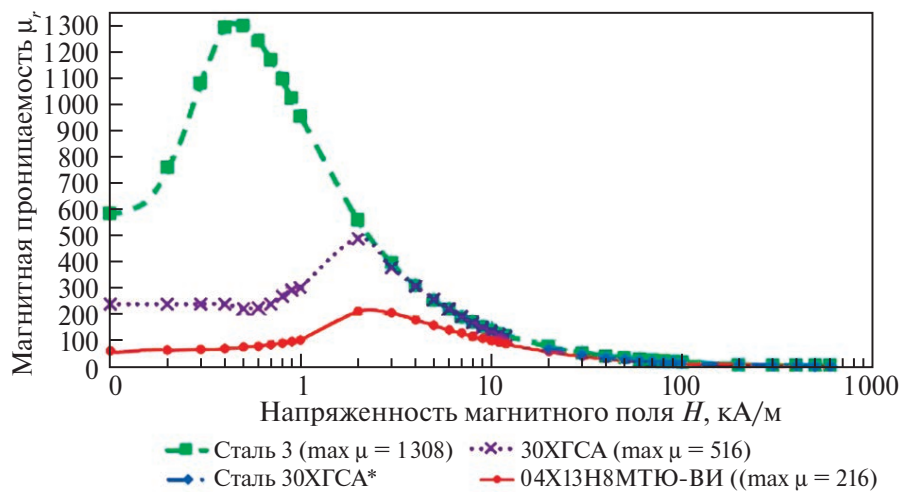


Рис. 9. Зависимости μ_r от напряженности магнитного поля H .

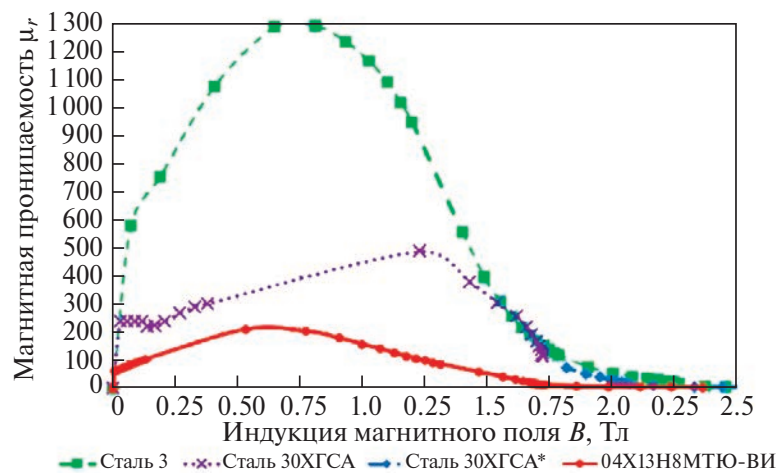


Рис. 10. Зависимости μ_r от индукции магнитного поля B .

Таблица 3. Результаты электромагнитных расчетов

Параметр	Ст.3	30ХГСА	04Х13Н8МТЮ–ВИ
Электромагнитный момент, кН·м	19.710	19.690	19.663
Средняя индукция B в зазоре двигателя, Тл	0.552	0.552	0.551
Максимальная индукция B в расчетном секторе, Тл	2.35	2.35	2.35

Результаты сравнительного расчета электрической машины с постоянными магнитами (ЭДПМ) с применением указанных сталей

Для получения информации о степени влияния различия магнитных характеристик указанных сталей на параметры ЭДПМ был проведен расчет магнитной системы полюсного сектора с характеристиками указанных сталей.

Сравнение результатов расчетов приведено в табл. 3.

Из данных, представленных в табл. 3, видно, что результаты расчетов с полюсами, выполненными из разных сталей, практически совпадают.

Различие по величине момента между сталями 30ХГСА и 04Х13Н8МТЮ–ВИ составляет менее 0.2% несмотря на то, что магнитная проницаемость этих сталей отличается в несколько раз.

Необходимо отметить, что предел текучести стали 04Х13Н8МТЮ–ВИ (~1300 МПа) почти в 1.6 раза выше, чем стали 30ХГСА (820 МПа), что позволяет повысить частоту вращения ротора и мощность машины на 25%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Магнитные параметры стали 04Х13Н8МТЮ–ВИ, несмотря на более низкую магнитную проницаемость (в 6 раза ниже, чем у стали 3, и примерно в 2.4 раза ниже, чем у 30ХГСА), вполне приемлемы для применения в роторах высокооборотных электрических машин с постоянными магнитами.

2. Проведенный сравнительный расчет параметров электрической машины с постоянными магнитами с применением стали 30ХГСА и новой стали 04Х13Н8МТЮ–ВИ продемонстрировал различие менее 0.2%, что в совокупности с повышенными механическими характеристиками свидетельствует о целесообразности применения исследуемой стали в роторах высокооборотных электрических машин.

3. Механические характеристики стали 04Х13Н8МТЮ–ВИ позволяют повысить частоту вращения ротора на 25% по сравнению со сталью 30ХГСА.

Данная работа финансировалась за счет средств организаций. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tian J., Yang B., Feng S., Yu L., Zhou J. Investigation of rotor–gas foil bearing system and its application for an ultra-high-speed permanent magnet synchronous motor // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part J: Journal of Engineering Tribology. 2022. V. 236 (4). P. 595–606. <https://doi.org/10.1177/13506501211031703>
2. Cheng W., Deng Z., Xiao L., Zhong B., Duan W. Rotor dynamic experimental investigation of an ultra-high-speed permanent magnet synchronous motor supported on a three-pad bidirectional gas foil bearing // Adv. Mech. Eng. 2019. V. 11 (9). P. 1–11. <https://doi.org/10.1177/1687814019875368>
3. He T., Zhu Z., Eastham F., Wang Y., Bin H., Wu D., Gong L., Chen J. Permanent Magnet Machines for High-Speed Applications // World Electric Vehicle Journal. 2022. V. 13 (1). <https://doi.org/10.3390/wevj13010018>
4. Каблов Е.Н., Бакрадзе, М.М., Громов В.И., Вознесенская Н.М., Якушева Н.А. Новые высокопрочные конструкционные и коррозионностойкие стали для аэрокосмической техники разработки ФГУП “ВИАМ” // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 3–11. <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11>
5. Якушева Н.А., Громов В.И. Мартенситно-старяющие стали ВИАМ для ответственных деталей ГТД // Высокопрочные стали для аэрокосмической техники и технологии их производства: материалы Всероссийской научно-технической конференции. 2019. С. 15–25.
6. Bibin J., Manikandan M., Arivazhagan N., Nageswara R., Muktinutalapati G., Madhusudhan R. Development of a low heat-input welding technique for joining thick plates of 250 grade maraging steel to fabricate rocket motor casings // Materials Letters. 2022. V. 326. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132984>
7. Geng L., Jie S., Ao W., Zhuoyue Y., Yali D., Jing N., Qi G. A novel Fe–Cr–Ni–Co–Mo maraging stainless steel with enhanced strength and cryogenic toughness: Role

- of austenite with core-shell structures // *Mater. Sci. Eng.: A*. 2023. V. 863.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.144537>
8. *Zhang H., Sun M., Wang F., Liu Z., Xu B., Li D.* Exploring the relationship between the accelerated austenite reversion and two-steps solution treatment in a Cr–Ni–Mo cryogenic maraging stainless steel // *Materials Characterization*. 2023. V. 196.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2022.112581>
9. *Zheng Z., Lee Y.J., Zhang J., Jin X., Wang H.* Ultra-precision micro-cutting of maraging steel 3J33C under the influence of a surface-active medium // *J. Mater. Process. Techn.* 2021. V. 292.
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2021.117054>
10. Патент № 2738033 Российская Федерация, МПК C22 C38/50 (2020.08), C22C 38/60 (2020.08). Мартенситно-стареющая сталь: № 2020112264; заявл. 26.03.2020; опубл. 07.12.2020. Бюл. № 34 / Мазничевский А.Н., Сприкут Р.В.; заявитель и патентообладатель Лаборатория специальной металлургии (ООО “Ласмет”). 8 с.: ил. Текст: непосредственный.
11. *Амосков В.М., Беляков В.А., Белякова Т.Ф., Гикал Б.Н., Гульбилян Г., Дмитриев С.Н., Иваненко И.А., Илясов О.В., Костырев В.А., Кучинский В.Г., Кухтин В.П., Ларионов М.С., Ламзин Е.А., Максимов Б.П., Семченков А.Г., Семченкова О.В., Сычевский С.Е., Филатов О.Г., Фирсов А.А., Франко И.* Аппаратно-программный комплекс для измерения характеристик магнитных материалов в широком диапазоне индукций // Препринт ОИЯИ P13–2004–158. Дубна: Объедин. ин-т ядер. исслед. 2004. 19 с.
[https://www1.jinr.ru/publish/Preprints/2004/158\(P13–2004–158\).pdf](https://www1.jinr.ru/publish/Preprints/2004/158(P13–2004–158).pdf)
12. *Sha W., Guo Z.* 2 – Microstructure of maraging steels // *Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering*. 2009. P. 17–48.
<https://doi.org/10.1533/9781845696931.17>
13. *Исмаилов Ф.Р., Хайруллин И.Х., Вавилов В.Е.* Высокооборотные электрические машины с высококоэрцитивными постоянными магнитами. Инновационное машиностроение. 2017. 247 с.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА

УДК 539.216.2:537.622.4

**МИКРОМАГНИТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ФЕРРОМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В НАНОРАЗМЕРНОЙ
ДВУХСЛОЙНОЙ ОБМЕННОСВЯЗАННОЙ ФЕРРОМАГНИТНОЙ
ПЛЕНКЕ КВАДРАТНОЙ ФОРМЫ**

© 2024 г. Н. В. Шульга^а*, Р. А. Дорошенко^а

^а Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, пр. Октября, 151, Уфа, 450075 Россия

*e-mail: shulga@anrb.ru

Поступила в редакцию 14.06.2023 г.

После доработки 08.10.2023 г.

Принята к публикации 10.10.2023 г.

Для ограниченной двухслойной обменносвязанной пленки адаптирован метод численного расчета ферромагнитного резонанса (ФМР). В этом методе система выводится из равновесного состояния путем короткого слабого возбуждения внешнего магнитного поля. Затем в пакете микромагнитного моделирования OOMMF проводится моделирование возвращения системы в равновесное состояние и фиксируется динамика намагниченности. После выполнения преобразования Фурье временного ряда изменения намагниченности рассчитываются зависимости спектральной плотности от частоты. Резонансные частоты находятся путем соотношения максимумов этих зависимостей и соответствующих им частот. Исследованы основные моды и соответствующее им распределение возбуждения намагниченности в пленках различных размеров при изменении постоянного магнитного поля от насыщающего до нуля. Исследован ФМР, в частности, при ранее изученном вихревом распределении намагниченности в основном состоянии. Показано, что происходит переход основной моды в низкочастотную область при уменьшении напряженности внешнего магнитного поля. В дальнейшем представленная методика может быть использована для анализа динамических свойств мультиферроидных гетероструктур.

Ключевые слова: двухслойная ферромагнитная пленка, ферромагнитный резонанс, микромагнитное моделирование

DOI: 10.31857/S0015323024010029 , **EDN:** ZRTYMQ

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные структуры необычной топологии привлекают внимание в связи с перспективой их реализации в спинтронике, устройствах обработки и хранения информации [1]. Это такие наноразмерные магнитные состояния различного типа, как магнитные вихри, скирмионы и т. д. [2], которые можно реализовать в мультиферроиках. С целью определения наиболее перспективных материальных носителей таких структур представляет интерес предварительное теоретическое либо численное исследование таких систем.

Мощным инструментом для экспериментального исследования такого рода систем остается ферромагнитный резонанс (ФМР) [3, 4]. Сигнал ФМР имеет интенсивную и узкую линию поглощения, что делает его чувствительным к форме образца, типу кристаллической структуры, наличию дополнительных выделенных направлений. Поэтому ФМР можно использовать в качестве

диагностического метода свойств анизотропии формы, качества синтезированных наноструктур [5]. Вследствие сложности теоретического описания резонанса в пространственно ограниченных ферромагнитных материалах, для моделирования ФМР может быть использован численный расчет.

ФМР при вихревом распределении намагниченности активно исследовали ранее как для бесконечных, так и конечных образцов круглой и эллиптической формы. При этом было показано существование двух видов мод намагниченности колебаний вихря: низкочастотной поступательной моды, соответствующей движению вихря как целое около положения равновесия [6, 7] и высокочастотных мод, которые соответствуют радиальным [8, 9] и азимутальным [9] колебаниям намагниченности вихря в основном вне его ядра.

Методами магнитно-резонансной силовой микроскопии был исследован магнитный резонанс в нанодиске, обладающем вихревым распределением намагниченности и находящемся

в магнитном поле, перпендикулярном плоскости диска. Было показано, что при изменении внешнего поля, когда оно оказывается противоположно направлению полярности вихря, происходит смена полярности, которой соответствует расщепление частоты прецессии ядра вихря и появление новой ветви резонанса. Это может быть использовано для определения направления поляризации. Пик поглощения чувствителен к полярности ядра вихря: он больше нуля, когда окружающая намагниченность и ядро вихря параллельны, и отрицательны в противоположном случае [10].

Известны различные методы численного расчета ферромагнитного резонанса [11].

Первый, наиболее трудоемкий и требующий значительных затрат вычислительных мощностей подход применяется и в экспериментальных исследованиях. К образцу прикладывается гармонически зависящее от времени магнитное поле определенной частоты. Изменяя частоту в определенном диапазоне, ведется поиск максимумов поглощения мощности микроволнового поля либо максимумов скалярной динамической восприимчивости [12].

В так называемом методе собственных значений [13] проблема сводится к решению задачи на собственные значения, которое и дает набор собственных частот системы.

Наименее трудоемкий метод состоит в том, что система выводится из равновесного состояния путем применения короткого слабого возбуждения с помощью импульса магнитного поля [11]. Затем происходит моделирование возвращения системы в равновесное состояние и фиксируется динамика намагниченности. Резонансные частоты извлекаются затем путем выполнения преобразования Фурье временного ряда изменения намагниченности [14].

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В данной работе, используя последний из описанных методов, мы рассмотрим особенности резонансного поглощения в двухслойной пленке феррита-граната при намагничивании внешним магнитным полем, перпендикулярным плоскости пленки. Верхний слой пленки обладает анизотропией типа “легкая ось”, а нижний — “легкая плоскость”. Пленка имеет конечные размеры, квадратная в поперечном сечении. В такой системе при определенных условиях может реализовываться вихревое распределение намагниченности. Из-за формы пластины и наличия второго слоя состав мод и распределение возбуждения намагниченности по поверхности пленки будут отличаться от исследованных ранее. Пусть ось координат z совпадает с осью одноосной анизотропии.

Внешнее магнитное поле направлено параллельно оси z . Ранее мы уже исследовали ФМР в такой пленке в случае, когда ее поперечные размеры предполагали бесконечными [15].

Функционал энергии системы при равновесном распределении намагниченности имеет вид:

$$W = \sum_{i=1}^2 \int_V dV \{ E_{u,i} + E_{H,i} + E_{d,i} + E_{ex,i} \} - \int_S E_{int} dS. \quad (1)$$

Он включает в себя плотность энергии одноосной магнитной анизотропии

$$E_{u,i} = \frac{K_{u,i}}{M_i^2} M_{z,i}^2,$$

плотность энергии Зеемана

$$E_{H,i} = -\mathbf{M}_i \mathbf{H},$$

плотность энергии дипольного взаимодействия

$$E_{d,i} = -\frac{1}{2} \mathbf{M}_i \mathbf{H}^{(m)},$$

плотность энергии обменного взаимодействия

$$E_{ex,i} = \frac{\alpha_i}{2M_i^2} \left[\left(\frac{\partial \mathbf{M}_i}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \mathbf{M}_i}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \mathbf{M}_i}{\partial z} \right)^2 \right]$$

и плотность энергии межслойного обменного взаимодействия $E_{int} = J \mathbf{M}_1 \mathbf{M}_2$. Здесь $K_{u,i}$ — константы одноосной анизотропии слоев, M_i — намагниченность насыщения слоев, $\mathbf{H}$ — внешнее магнитное поле, $\mathbf{H}^{(m)}$ — поле магнитного дипольного взаимодействия, α_i — константы обменного взаимодействия, J — константа межслойного обменного взаимодействия.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

На первом этапе численно решали задачу нахождения равновесного состояния системы. Расчеты производили в пакете программ трехмерного моделирования OOMMF [16] с дискретизацией на прямоугольной сетке с шагом 5 нм по координатам x и y и шагом 3 нм по координате z . Расчет выполнен для материальных параметров двухслойной пленки, см. [17]: $M_1 \approx 30$ Гс, $M_2 \approx 70$ Гс, $\alpha \approx 10^7$ эрг/см, $K_1 \approx 2 \times 10^4$ эрг/см³, $K_2 \approx -7 \times 10^4$ эрг/см³, $J = 1$ см. Поперечные размеры исследованных пленок варьировали от 200 до 500 нм, толщины слоев равны и изменяли от 10 до 50 нм.

Расчет показал, что в основном состоянии распределение намагниченности близко к вихрю, при приближении к полю насыщения становится однородным. После расчета основного состояния были определены основные частоты ферромагнитного резонанса и соответствующее им возбуждение намагниченности в пленке.

К пленке перпендикулярно ее плоскости прикладывали внешнее постоянное магнитное поле различной напряженности от насыщающего до нулевого значения. Затем система выводится из равновесного состояния путем бесконечно короткого импульсного возбуждения магнитного поля, что вызывает колебание намагниченности образца. Каждые 5 пикосекунд производилась запись на диск значений намагниченности всех ячеек. Всего было сделано $N=4000$ таких записей, таким образом импульс спадал по закону уменьшающейся экспоненты 20000 пикосекунд. Для каждой i -й ячейки было произведено преобразование Фурье временного ряда игриковой компоненты намагниченности:

$$F_y^i(\omega) = \sum_{k=1}^N M_y^i(t_k) e^{-i2\pi\omega t_k}. \quad (2)$$

Затем была рассчитана спектральная плотность мощности для отдельных ячеек:

$$S_y^i(\omega) = |F_y^i(\omega)|^2, \quad (3)$$

которую усредняли по числу всех ячеек L :

$$\langle S_y(\omega) \rangle = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L S_y^i(\omega). \quad (4)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для однородно намагниченной вдоль оси z пленки, когда возбуждение магнитного поля находится в плоскости пленки, можно выделить основной максимум сигнала. В тонких пленках он на несколько порядков больше амплитуд других сигналов (рис. 1), при этом возбуждение плоскостной компоненты намагниченности является однородным и охватывает всю плоскость пленки.

Для выбранного параметра межслойного обмена картина распределения возбуждения намагниченности в верхнем и нижнем слоях пленки не отличается. При уменьшении этого параметра они будут различаться. Частота, на которой наблюдается этот сигнал при заданной толщине пленки, слабо зависит от ее поперечных размеров и в данном случае составляет 2.15 ГГц.

С увеличением толщины пленки происходит его смещение в область низких частот и появляется второй сигнал (рис. 2). На данном рисунке ему соответствует частота 2.3 ГГц. Амплитуда этого сигнала растет с увеличением толщины пленки. Для него характерно возбуждение плоскостной компоненты намагниченности на границах и практически во всей пленке и отсутствие возбуждения в ее центре (рис. 2).

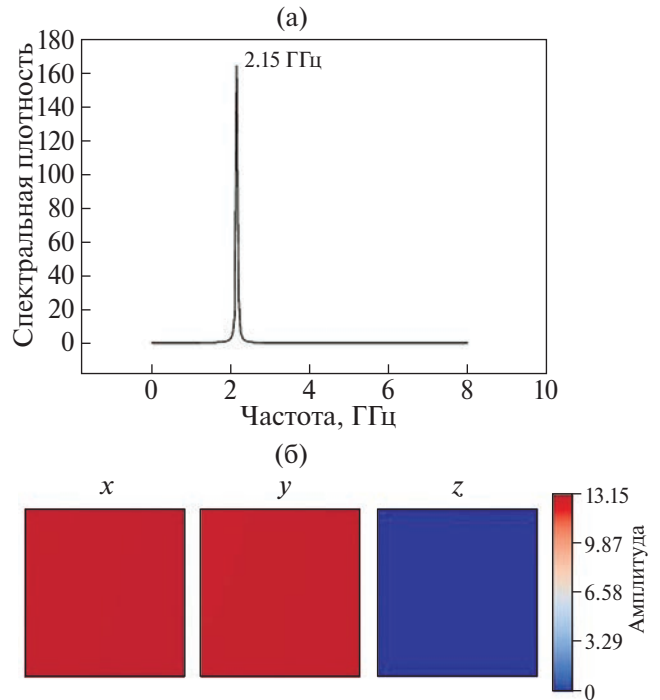


Рис. 1. Зависимость спектральной плотности от частоты (а). Распределение амплитуды колебания по поверхности плёнки для соответствующей моды (б). Плёнка $500 \times 500 \times 12$ нм.

Отметим, что часть мод можно наблюдать только в логарифмическом масштабе. В настоящей работе они не приводятся.

Рассмотрим теперь ферромагнитный резонанс при различных напряженностях магнитного поля, от насыщающего до нуля. Все дальнейшие расчеты проведены для пленки $200 \times 200 \times 48$ нм.

Вначале при уменьшении напряженности поля изменяется однородность намагниченности нижнего слоя. Затем постепенно образуется вихревое распределение намагниченности и в этот процесс вовлекается намагниченность верхнего слоя. При уменьшении напряженности внешнего поля происходит смещение основных мод ферромагнитного резонанса в область низких частот, порядок следования двух основных мод друг за другом не меняется, а их амплитуды возрастают (рис. 3). При этом соотношение амплитуд сигналов двух главных мод меняется.

Вместе с тем возбуждение намагниченности, соответствующее высокочастотным модам, является неоднородным. Например, на рис. 3б отмечена мода с частотой 2.1 ГГц. Распределение амплитуды колебания показывает, что это так называемая угловая мода. Когда напряженность внешнего поля приближается к нулевому значению, вихревое распределение намагниченности охватывает оба слоя образца, за исключением небольшого участка в центре, образованного намагниченностью, направленной нормально по

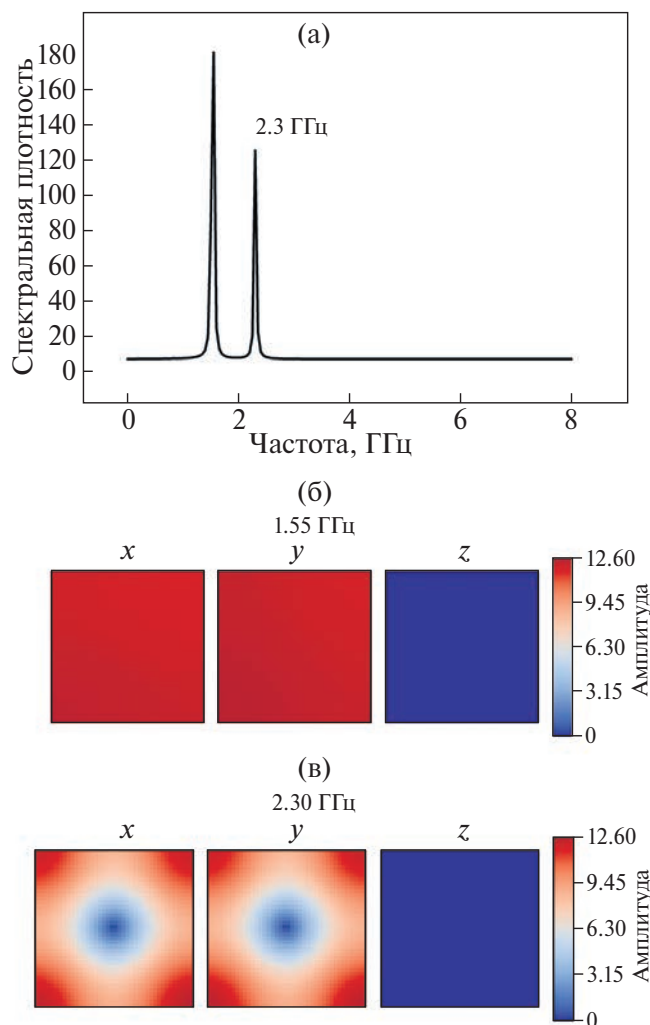


Рис. 2. Зависимость спектральной плотности от частоты (а). Распределение амплитуды колебания по поверхности плёнки для соответствующей моды (б, в). Плёнка $200 \times 200 \times 48$ нм.

отношению к плоскости пленки. При такой напряженности внешнего поля остаются только неоднородные моды ФМР (рис. 3г) — моды более низких порядков. В отсутствие внешнего поля распределение возбуждения намагниченности для моды 0.15 ГГц максимально на границах пленки и отсутствует в ее центре (аналогично второй моде на рис. 2). Кроме того, появляется мода 0.5 ГГц, чье распределение амплитуды возбужденной намагниченности имеет вид, представленный на рис. 4б — оно напоминает распределение амплитуды для низкочастотной моды за исключением того, что в центре теперь обнаруживается два минимума сигнала намагниченности.

Проведен расчет изменения амплитуды спектральной плотности мощности при намагничивании образца. Вместе со смещением частоты в высокочастотную область происходит плавное

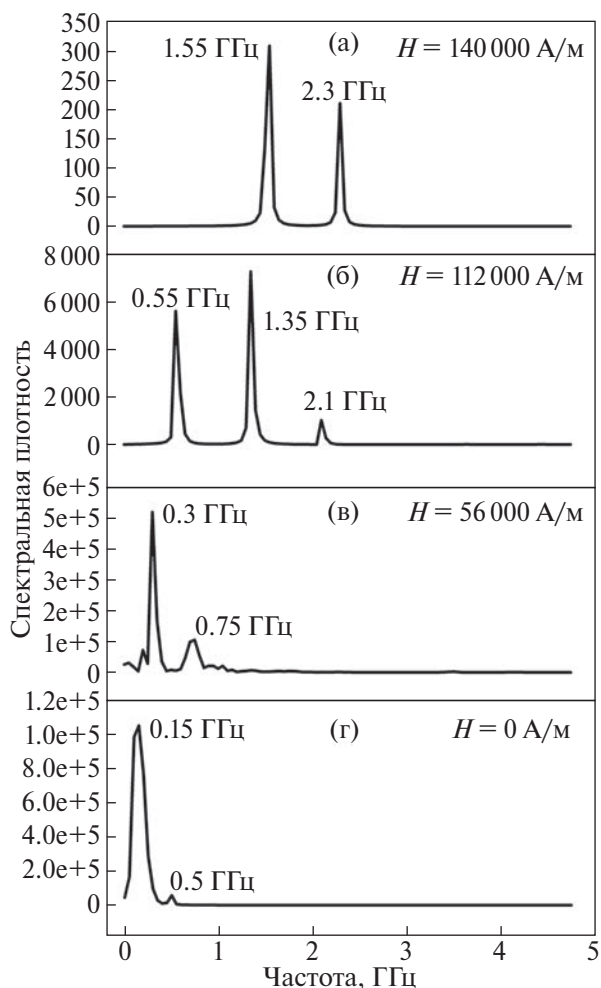


Рис. 3. Зависимость амплитуды спектральной плотности мощности от частоты при различных значениях напряженности магнитного поля. Цифрами у кривых обозначены частоты соответствующих мод. Пластина $200 \times 200 \times 48$ нм.

уменьшение амплитуды вплоть до точки насыщения образца. При этом кривые для пленок больших поперечных размеров оказываются выше (рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом численного расчета исследован ферромагнитный резонанс в двухслойной ограниченной пленке, верхний слой которой обладает анизотропией типа “легкая ось”, а нижний — “легкая плоскость”. Расчет позволил не только найти основные частоты ФМР, но и получить соответствующую им картину распределения возбуждения намагниченности в пленке. В насыщенном состоянии для пленок исследованных размеров выделяется низкочастотная мода. Часто она является единственной модой, видимой в обычном масштабе графиков. Возбуждение нижней моды

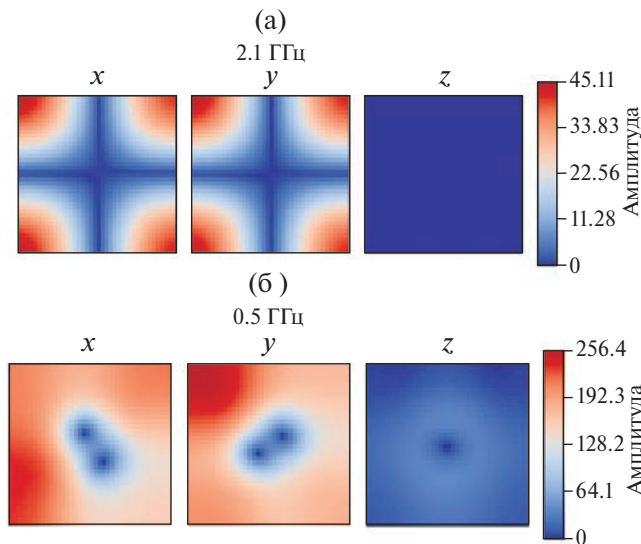


Рис. 4. Распределение амплитуды колебания по поверхности плёнки для соответствующей моды рис. 4а для рис. 3б и рис. 4б для рис. 3г. Пластина $200 \times 200 \times 48$ нм.

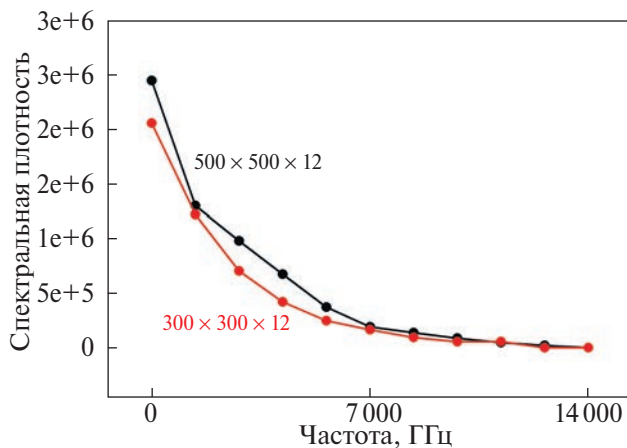


Рис. 5. Зависимость амплитуды спектральной плотности мощности от напряженности магнитного поля. Цифрами около кривых обозначены размеры соответствующих плёнок.

охватывает всю плоскость пленки. Для более высоких мод возбуждение становится неоднородным и соответствует геометрии вихря. Когда напряженность внешнего поля приближается к нулевому значению, вихревое распределение намагниченности охватывает оба слоя образца, за исключением небольшого участка в центре, образованного намагниченностью, направленной нормально к плоскости пленки. При этом основная мода смещается в низкочастотную область.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 23–22–00225, ФГБНУ Уфимский федеральный

исследовательский центр РАН, Республика Башкортостан).

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prokashnikova A.V., Paporkov V.A. Study of the magneto-optical properties of structures on curved surfaces for creating memory elements on magnetic vortices // Russian Microelectronics. 2020, V. 49. № 5. P. 358–371.
2. Пятаков А.П., Сергеев А.С., Николаева Е.П., Косых Т.Б., Николаев А.В., Звездин К.А., Звездин А.К. Микромагнетизм и топологические дефекты в магнитоэлектрических средах // УФН. 2015. Т. 185. № 10. С. 1077–1088.
3. Farle M., Silva T., Woltersdorf G. Spin dynamics in the time and frequency domain // Magnetic Nanostructures. Springer Tracts in Modern Physics. 2013. V. 246. P. 37–83.
4. Носов А.П., Дубинин С.С., Стариченко Д.В., Иванов Д.В., Кобелев А.В., Кравцов Е.А., Рябухина М.В., Антропов Н.О., Бессонов В.Д., Наумов С.В., Устинов В.В. Особенности магнитной анизотропии тонких пленок железоиттриевого граната, полученных методом импульсного лазерного осаждения // ФММ. 2018. Т. 119. № 11. С. 1121–1126.
5. Куприянова Г.С., Орлова А.Н., Зюбин А.Ю., Асташенков А.В. Ферромагнитный резонанс как метод диагностики качества многослойных структур и их функциональных свойств // Вестник СПбГУ. Сер. 4. 2016. Т. 3 (61). № 3. С. 256–266.
6. Thiele A.A. Steady-State Motion of Magnetic Domains // Phys. Rev. Lett. 1973. V.30. № 6. P. 230–233.
7. Guslienko K.Yu., Ivanov B.A., Novosad V., Shima H., Otani Y., Fukamichi K. Eigenfrequencies of vortex state excitations in magnetic submicron-size disks // J. Appl. Phys. 2002. V. 9. № 10. P. 8037–8039.
8. Guslienko K.Yu., Scholz W., Chantrell R.W., Novosad V. Vortex-state oscillations in soft magnetic cylindrical dots // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 144407–1–144407–8.
9. Giovannini L., Montoncello F., Nizzoli F., Gubbiotti G., Carlotti G., Okuno T., Shinjo T., Grimsditch M. Spin excitations of nanometric cylindrical dots in vortex and saturated magnetic states // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 172404–1–172404–8.
10. De Loubens G., Riegler A., Pigeau B., Lochner F., Boust F., Guslienko K.Y., Hurdequint H., Molenkamp L.W., Schmidt G., Slavin A.N., Tiberkevich V.S., Vukadinovic N., Klein O. Bistability of Vortex Core Dynamics in a Single Perpendicularly Magnetized Nanodisk // Phys. Rev. Letters. 2009. V. 102. Issue 17. P. 177602(4).
11. Baker A., Beg M., Ashton G., Albert M., Chernyshenko D., Wang W., Zhang S., Bisotti M.-A., Franchin M., Hu C.L., Stamps R., Hesjedal T., Fangohr H. Proposal of a micro-magnetic standard problem for ferromagnetic resonance simulations // JMMM. 2017. V. 421. P. 428–439.

12. *Labbe S., Bertin P.-Y.* Microwave polarizability of ferrite particles with non-uniform magnetization // *J. Magn. Mater.* 1999. V. 206. P. 93–105.
13. *d'Aquino M., Serpico C., Miano G., Forestiere C.* A novel formulation for the numerical computation of magnetization modes in complex micromagnetic systems // *JMMM*. 2009. V. 228. № 17. P. 6130–6149.
14. *McMichael R.D., Stiles M.D.* Magnetic normal modes of nanoelements // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 97. P. 10J901–1–10J901–3.
15. *Шульга Н.В., Дорошенко Р.А.* Резонансные моды двухслойной обменно-связанной ферромагнитной пленки при наклонном намагничивании // *ФММ*. 2015. Т. 116. № 2. С. 150–155.
16. *Donahue M.J., Porter D.G.* OOMMF User's Guide. Version 1.0 NISTIR6376. National institute of standards and technology. Gaithersburg, MD. 1999.
17. *Сукстанский А.Л., Ямпольская Г.И.* Динамическая магнитная восприимчивость двухслойной пленки в сильном магнитном поле. // *ФТТ*. 2000. Т. 42. № 5. С. 866–872.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622:537.635

МАГНИТНОЕ СОСТОЯНИЕ КОБАЛЬТА В СЛОИСТОМ ХАЛЬКОГЕНИДЕ $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$

© 2024 г. Ю. В. Пискунов^{а, *}, В. В. Оглобличев^а, А. Ф. Садыков^а, Д. Ф. Акрамов^{а, б},
А. Г. Смольников^а, А. П. Геращенко^а, Н. В. Селезнева^б, Н. В. Баранов^{а, б}

^а Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

^б Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19,
Екатеринбург, 620002 Россия

* e-mail: piskunov@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 14.08.2023 г.

После доработки 18.10.2023 г.

Принята к публикации 22.10.2023 г.

Выполнено исследование структурных и магнитных свойств слоистого халькогенида $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$, обладающего ферромагнитным порядком ниже 196 К, с помощью рентгеновской дифрактометрии, измерений магнитной восприимчивости и спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ^{59}Co . Найдено, что эффективный магнитный момент ионов железа составляет $\mu_{\text{эфф}} \approx 5.90(5) \mu_B$. Определены значения компонент тензоров магнитного сдвига и градиента электрического поля в месте расположения ядер кобальта. Из температурных зависимостей сдвига и восприимчивости в $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ сделана оценка сверхтонкого поля, наводимого на ядра Co от соседних ионов железа. Установлено, что ионы кобальта в $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ так же, как и в соединении Co_7Se_8 , не обладают собственным магнитным моментом, но имеют наведенный от соседних ионов железа момент $\mu_{\text{эфф}}^{\text{Co}} \approx 0.36(4) \mu_B$, который при переходе в магнитоупорядоченное состояние уменьшается до значения $0.07(1) \mu_B$ из-за взаимной компенсации вкладов от соседних ионов железа.

Ключевые слова: халькогенид, ядерный магнитный резонанс, кобальт, сверхтонкие поля

DOI: 10.31857/S0015323024010035, **EDN:** ZRTIDQ

ВВЕДЕНИЕ

Халькогенид $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ относится к классу катион-дефицитных слоистых соединений M_xX_8 , где М — атомы переходных металлов, X — двухвалентные анионы VI группы таблицы Менделеева S, Se, Te. Для этих соединений характерно наличие вакансий в металлических слоях, а также образование разных сверхструктур в результате упорядочения вакансий и М атомов в слоях. Вакансии в соединениях M_xX_8 со структурой типа NiAs распределяются в каждом втором базисном слое атомов переходных металлов, что является основным принципом формирования этих сверхструктур (рис. 1). Хорошо известным представителем этого класса соединений является железосодержащий минерал — пирротин Fe_7S_8 [1, 2].

Халькогениды, содержащие кобальт, рассматриваются в последние годы в качестве перспективных катализаторов, в частности, для электролиза воды [3]. Изучение причин зарядовой и спиновой нестабильности ионов кобальта в этих соединениях представляется чрезвычайно

важным для более глубокого понимания механизмов каталитической активности таких соединений.

Исходное соединение Fe_7Se_8 в системе $\text{Fe}_{7-x}\text{Co}_x\text{Se}_8$ является ферромагнетиком с температурой Кюри $T_C = 450\text{--}483$ К [4, 5]. Замещение железа кобальтом приводит к монотонному уменьшению температуры Кюри и снижению низкотемпературной намагниченности [6, 7]. Из полученных данных следует, что концентрация кобальта $x_c \approx 4.5$ является критической, а образцы с большей концентрацией кобальта являются парамагнетиками. Также установлено, что с ростом содержания кобальта параметр решетки с значительно (до 10%) уменьшается, однако параметр решетки a изменяется слабо, что указывает на сильную анизотропию сжимаемости [6].

Причина такой концентрационной зависимости T_C и намагниченности в $\text{Fe}_{7-x}\text{Co}_x\text{Se}_8$ до конца не выяснена. Непонятно, связана ли она с коллективизацией 3d-электронов ионов железа вследствие увеличения перекрытия их орбиталей при уменьшении параметра решетки с [6, 8–10]. Или же основной причиной уменьшения

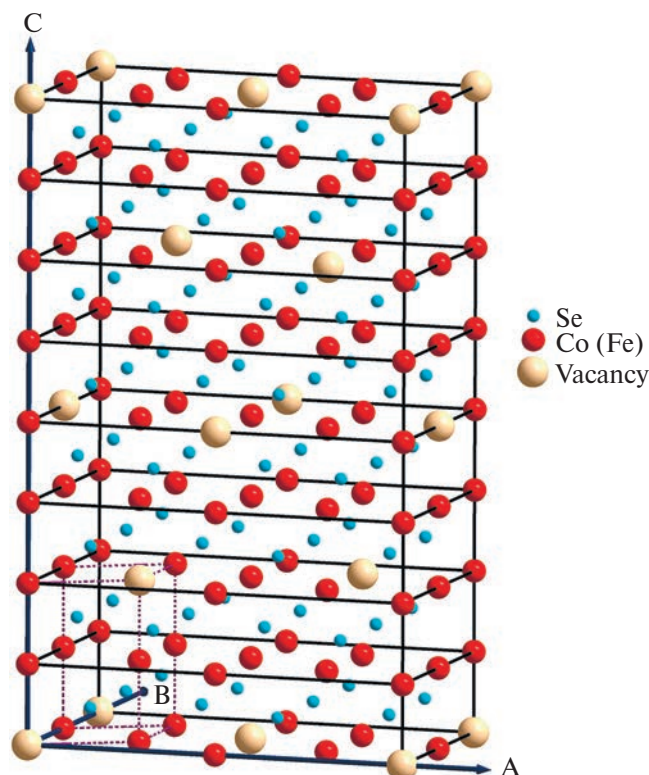


Рис. 1. Элементарная ячейка 3С-сверхструктуры соединения $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$. Пунктирными линиями показана базисная элементарная ячейка.

T_C и намагниченности с увеличением содержания кобальта в $\text{Fe}_{7-x}\text{Co}_x\text{Se}_8$ является переход ионов Fe из высокоспинового в низкоспиновое состояние, обусловленный увеличением энергии кристаллического поля при анизотропном изменении параметров решетки a и c [11]. Нельзя также исключить и того, что ионы кобальта, обладая очень маленьким моментом, выступают в качестве разбавителя магнитной подсистемы железа [7].

Таким образом, особую важность для понимания эволюции магнитных свойств соединений $\text{Fe}_{7-x}\text{Co}_x\text{Se}_8$ приобретает вопрос о магнитном состоянии кобальта в этой системе. В ряде исследований [6, 12, 13], в том числе и в недавнем нашем [14], было показано, что при полном замещении железа кобальтом халькогенид Co_7Se_8 характеризуется слабой зависимостью от температуры магнитной восприимчивости и сдвига Найта. Это позволило сделать вывод о том, что в Co_7Se_8 кобальт является полностью немагнитным, в нем отсутствует собственный магнитный момент, а само соединение является парамагнетиком Паули. В настоящем исследовании мы попытались ответить на вопрос, сохраняют ли ионы кобальта свое немагнитное состояние в ферримагнетике $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$.

В данной работе нами было выполнено исследование структурных и магнитных свойств сое-

динения $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ посредством рентгенографии, измерения объемной магнитной восприимчивости, намагниченности и использования ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{59}Co .

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Поликристаллический образец $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ был получен методом твердофазных реакций в вакуумированной кварцевой ампуле. Исходные материалы: карбонильное железо (чистота 99.98%), селен марки “особо чистый” (чистота 99.999%), электролитический кобальт (чистота 99.9%). Ампулу с навеской медленно нагревали в печи со скоростью около $15^\circ\text{C}/\text{час}$ до температуры 950°C с промежуточными выдержками при 200°C , 400°C и 600°C (в течение суток при каждой температуре). Время выдержки при 950°C составляло 1 неделю. Далее следовало три гомогенизационных отжига (каждый в течение недели) в вакуумированной кварцевой ампуле при 900°C . Перед каждым отжигом образец перетирали и спрессовывали в таблетку. Такой способ позволил получить однородный однофазный материал.

Рентгенографическая аттестация полученного образца проведена на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Уточнение структуры и определение структурных параметров выполнено в программном пакете FullProf. Экспериментальные и рассчитанные дифрактограммы соединения $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ представлены на рис. 2. Рентгеноструктурный анализ показал, что соединение $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ имеет слоистую кристаллическую структуру типа NiAs, описывается пространственной группой $P3_121$ с параметрами элементарной

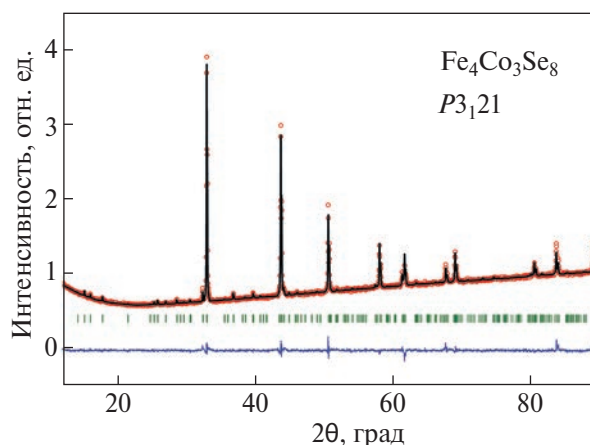


Рис. 2. Дифрактограмма соединения $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$. Символы — экспериментальные значения сплошная линия — расчет, внизу — разностная кривая между наблюдаемыми и рассчитанными интенсивностями. Штрихами показано положение рефлексов в структуре, описываемой пространственной группой $P3_121$.

ячейки $a_0 = 3.603(7) \text{ \AA}$ и $c_0 = 5.281(2) \text{ \AA}$. Выяснено, что упорядочение атомов Fe(Co) и вакансий образует сверхструктуру $2a_0 \times 3c_0$.

Параметр a для $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ близок к параметру a исходного соединения Fe_7Se_8 . В то же время параметр c , характеризующий среднее межслоевое расстояние, для $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ существенно (на 7.01%) ниже, чем для Fe_7Se_8 . Такое различие свидетельствует о сильном сжатии кристаллической решетки в направлении, перпендикулярном плоскости слоев, что согласуется с ранее опубликованными данными [6, 13].

Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ измерена на установке MPMS SQUID XL7 (Quantum Design, США) в интервале температур от 2 К до 350 К в магнитном поле 1 кЭ. ЯМР измерения выполнены на импульсном спектрометре ЯМР в диапазоне температур $20 \text{ К} \leq T \leq 400 \text{ К}$ во внешнем магнитном поле $H_0 = 92.8 \text{ кЭ}$. Сигнал спинового эха $E(2t)$ формировали последовательностью двух когерентных радиочастотных импульсов $(\tau_p)_x - t_{\text{del}} - (\tau_p)_y - t_{\text{del}} - \text{echo}$, создающих в резонансной катушке с образцом переменное магнитное поле с амплитудой $H_1 \approx 50\text{--}200 \text{ Э}$. Для измерения спектров, ширина которых превышала полосу частот, возбуждаемую радиочастотным импульсом, применяли методику суммирования массива фурье-спектров, полученных при изменении частоты спектрометра с шагом $\Delta\nu = 150 \text{ кГц}$. Времена спин-решеточной релаксации T_1 измеряли методом инвертирования и последующего восстановления ядерной намагниченности. При измерении T_1 использована импульсная последовательность $2(\tau_p)_x - t_{\text{inv}} - (\tau_p)_x - t_{\text{del}} - (\tau_p)_y - t_{\text{del}} - \text{echo}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ представлена на рис. 3. Резкий рост вблизи $T = 200 \text{ К}$ свидетельствует о переходе соединения в магнитоупорядоченное состояние ниже этой температуры. Температурная зависимость производной $d\chi/dT$ (нижняя вставка) позволяет более точно определить температуру Кюри $T_C = 196 \text{ К}$. Это значение оказалось чуть ниже значения $T_C = 205 \text{ К}$, полученного для соединения $\text{Fe}_4\text{Ti}_3\text{Se}_8$, в котором атомы титана не обладают магнитным моментом [13]. Анализ данных магнитных измерений $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ позволяет предположить, что ионы Co в этом соединении также не обладают собственным магнитным моментом, как и в соединении Co_7Se_8 , которое проявляет парамагнетизм Пау-

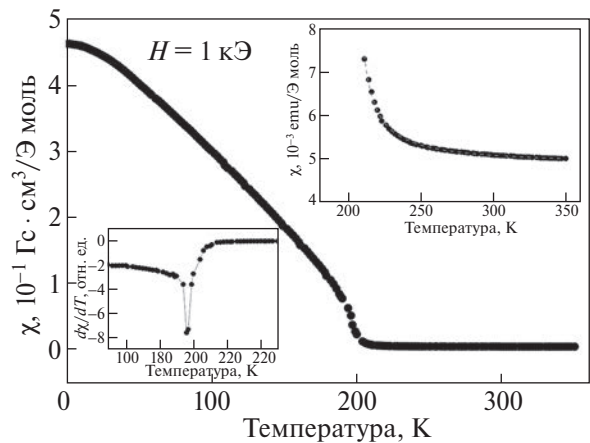


Рис. 3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ в $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$. Нижняя вставка — зависимость производной $d\chi/dT$ от температуры. Верхняя вставка — зависимость $\chi(T)$ в парамагнитном состоянии $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$. Штриховая линия — результат аппроксимации экспериментальных данных выражением $\chi(T) = C/(T - T_C) + \chi_0$.

ли [12–14]. Следует также отметить, что на температурной зависимости магнитной восприимчивости соединения $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ не наблюдается никаких аномалий в магнитоупорядоченной области (при $T < 196 \text{ К}$), которые указывали бы на спин-переориентационный переход. Такой переход, связанный с резким изменением ориентации магнитных моментов от плоскости слоев в направлении, перпендикулярном плоскости слоев, наблюдается в окрестности $T \sim 100\text{--}133 \text{ К}$ в незамещенном соединении Fe_7Se_8 со структурой типа 3С [15, 16]. Как показано в работе [17], увеличение содержания кобальта в системе $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_7\text{Se}_8$ приводит к расширению области температур с ориентацией магнитных моментов вдоль гексагональной оси c . Поэтому можно предположить, что в соединении $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ магнитные моменты Fe ориентированы перпендикулярно плоскости слоев во всей области температур ниже 196 К.

На верхней вставке рис. 3 показана зависимость $\chi(T)$ в парамагнитном состоянии халькогенида. Она описывается законом Кюри–Вейса. Аппроксимация температурной зависимости восприимчивости выражением $\chi(T) = C/(T - T_C) + \chi_0$ (штриховая линия на верхней вставке рис. 3) дает значения для константы Кюри $C = 2.24(4) \cdot 10^{-2} \text{ эме К/Э моль}$, температуры Кюри $T_C = 202(1) \text{ К}$, восприимчивости $\chi_0 = 4.85(1) \cdot 10^{-3} \text{ эме/Э моль}$. Независимая от температуры восприимчивость χ_0 включает в себя два основных вклада: орбитальную восприимчивость $\chi_{\text{орб}}$ и парамагнитную спиновую восприимчивость Паули χ_s^p . Эффективный магнитный момент $\mu_{\text{эфф}}$, рассчитанный из кон-

станты Кюри, равен $4.5 \mu_B$. Если предполагать, что наблюдаемый магнетизм в $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ обусловлен только ионами железа, то в этом случае эффективный магнитный момент этих ионов должен быть равным $\mu_{\text{эфф}} = 5.90(5) \mu_B$. Последнее значение близко к значению $\mu_{\text{эфф}} = 5.80 \mu_B$, полученному в работе [6] для исходного состава Fe_7Se_8 . Столь большой эффективный момент соответствует высокоспиновому состоянию ионов железа с полным спином $S \approx 2.5$.

На рис. 4 представлен спектр ЯМР ядер ^{59}Co в поликристаллическом образце $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$, полученный при $T = 350 \text{ K}$ во внешнем магнитном поле $H_0 = 92.8 \text{ кЭ}$. Ядро изотопа ^{59}Co обладает спином $^{59}I = 7/2$ и электрическим квадрупольным моментом $e^{59}Q = 0.42 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$. В этом случае ЯМР-спектр представляет собой набор из $2I = 7$ линий, одна из которых соответствует центральному переходу ($m = -1/2 \leftrightarrow +1/2$), 6 других – сателлитным переходам ($m = \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$), ($m = \pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$) и ($m = \pm 7/2 \leftrightarrow \pm 5/2$). В данной работе для расчета формы линий ЯМР использована специальная программа моделирования спектров “Simul” [18], численно рассчитывающая энергетические уровни и вероятности переходов на основе диагонализации матричных элементов гамильтониана (квадрупольного и зеемановского) ядерной системы. Программа позволяет определять компоненты магнитного сдвига K_α ($\alpha = x, y, z$ – главные оси тензора градиента электрического поля (ГЭП)), а также значения квадрупольной частоты ν_Q и параметра асимметрии ГЭП η . Величины ν_Q и η связаны с компонентами ГЭП V_{ii} следующим образом [19]:

$$\nu_Q = \frac{3eQV_{ZZ}}{4\pi I(2I-1)\hbar}, \quad \eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}}. \quad (1)$$

Моделирование спектров ^{59}Co в парамагнитном состоянии $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ показало, что полные экспериментальные спектры ЯМР могут быть описаны одной неоднородно уширенной резонансной линией, как это показано на рис. 4б. К сильному уширению спектра ^{59}Co приводит наличие в $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ кристаллографически и магнитно неэквивалентных позиций кобальта. Как упоминали ранее, в системе $(\text{Fe}, \text{Co})_7\text{Se}_8$ имеются вакансии атомов металла в решетке. Причем эти вакансии не распределены статистически равномерно по веществу, а являются упорядоченными, что и приводит к возникновению 3С-или 4С-сверхструктуры в этом классе соединений. Кроме того, в каждом из катионных слоев халькогенида $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ имеет место беспорядок Fe–Co. Все это приводит к различию параметров K_α , ν_Q и η для отдельных групп ионов Co и проявляется в значительном неоднородном уширении суммарного спектра ЯМР ^{59}Co .

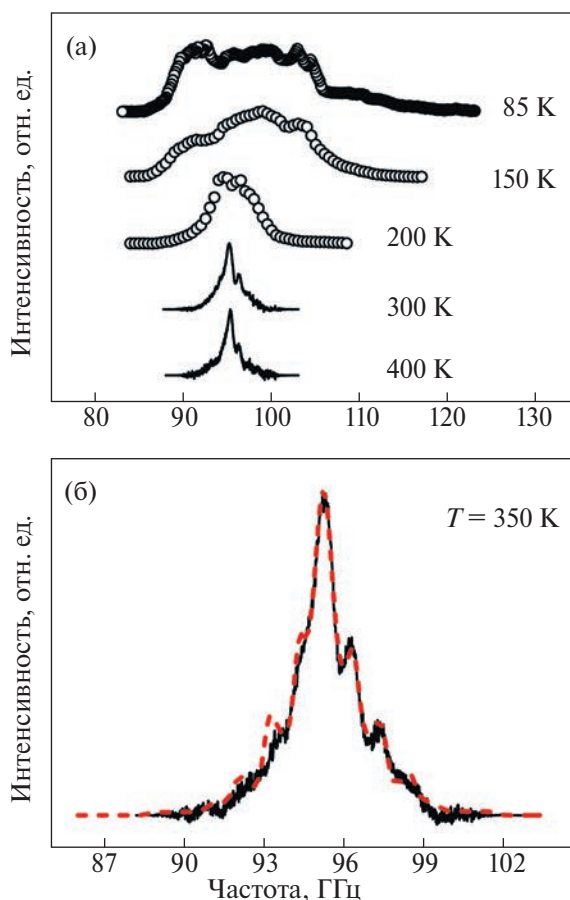


Рис. 4. Спектры ЯМР ядер ^{59}Co в поликристаллическом образце $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ в магнитном поле $H_0 = 92.8 \text{ кЭ}$ при различных температурах в области магнитоупорядоченного и парамагнитного состояний (а). Спектр ЯМР ^{59}Co при $T = 350 \text{ K}$, штриховая линия – результат моделирования (б).

Отметим некоторое различие интенсивности экспериментальных и теоретических линий ЯМР на отдельных участках полных спектров ^{59}Co . Дело в том, что теоретический расчет формы и интенсивности линий ЯМР не учитывает некоторых экспериментальных деталей измерений спектров (например, зависимость добротности колебательного контура от резонансной частоты). Вследствие этого при измерениях спектров в широком диапазоне частот могут возникать достаточно значительные расхождения в интенсивностях экспериментальных и теоретических линий ЯМР. Однако выводы, сделанные в данной работе, основываются на данных о положении пиков в спектрах ЯМР, а не на их интенсивностях.

При анализе спектров ЯМР в поликристаллических образцах часто удобно перейти от компонент K_α к изотропной $K_{\text{iso}} = 1/3 \cdot (K_x + K_y + K_z)$, аксиальной $K_{\text{ax}} = 1/3 \cdot (K_z - 1/2(K_x + K_y))$ и анизотропной $K_{\text{aniso}} = 1/2(K_y - K_x)$ частям тензора магнитного сдвига линии ЯМР. Моделирова-

ние спектров в программе “Simul” показало, что значения K_{ax} , K_{aniso} и η в области температур выше $T_C = 196$ К близки к нулю, $\nu_Q = 2.2(1)$ МГц не изменяется с температурой. Что касается K_{iso} , его температурная эволюция представлена на рис. 5. При $T > T_C$ она имеет вид прямой $y = a - b/(T - c)$, где a, b, c — константы, т. е. содержит Кюри–Вейсовский вклад.

В общем случае изотропный магнитный сдвиг линии ЯМР $K_{iso}(T)$ в магнитных переходных металлах можно записать в виде четырех наибольших вкладов [20]:

$$K_{iso}(T) = K_s^s + K_s^d + K_{orb,iso} + K_{s,iso}^{CW}(T). \quad (2)$$

Первый член K_s^s обусловлен контактным сверхтонким полем (СТП) H_c , создаваемым на ядре валентными s -электронами, и пропорционален спиновой восприимчивости Паули $\chi_s^{P,s}$, $K_s^s = \frac{H_c}{\mu_B} \chi_s^{P,s}$, которая, в свою очередь, определяется плотностью состояний s -электронов на уровне Ферми $\chi_s^{P,s} = 2\mu_B^2 N_s(E_F)$. Второе слагаемое — это вклад d -электронов проводимости в сдвиг. Он появляется вследствие поляризации d -электронами внутренних s -оболочек и также пропорционален спиновой восприимчивости свободных d -электронов $\chi_s^{P,d}$:

$$K_s^d = \frac{H_{cp}}{\mu_B} \chi_s^{P,d} = 2\mu_B H_{cp} N_d(E_F),$$

где H_{cp} — поле поляризации остова. Магнитные поля H_c и H_{cp} имеют разные знаки: $H_c > 0$, $H_{cp} < 0$, при этом, как правило, $|H_c| \gg |H_{cp}|$ [21]. Однако, поскольку d -зона более узкая и обычно $N_d(E_F) \gg N_s(E_F)$, вклады $|K_s^s|$ и $|K_s^d|$ сравнимы по величине, а их сумма $K_s^s + K_s^d$ может принимать как

положительное, так и отрицательное значение. Третий вклад, орбитальный, в сдвиг $K_{orb,iso}$ обусловлен ван-флековским парамагнетизмом валентных d -электронов иона. Он возникает вследствие частичного размораживания орбитального момента во внешнем магнитном поле, не зависит от температуры и является положительным.

Наконец, четвертое слагаемое в (2) $K_{s,iso}^{CW}(T)$ обусловлено локализованными магнитными моментами (ЛММ) d -электронов. ЛММ на ионах кобальта и железа могут давать два вида вкладов в сдвиг резонансной линии ядер ^{59}Co . Первый — это вклад от собственных ЛММ ионов Co, равный $K_{s,iso}^{\text{Co}}(T) = \frac{H_{cp}}{\mu_B} \chi_s^{\text{Co}}(T)$, где H_{cp} — уже упоминавшееся выше поле поляризации остова, $\chi_s^{\text{Co}}(T)$ — кюри–вейсовская восприимчивость ЛММ на ионах Co. Второй вклад обусловлен магнитным полем, наводимым на ядра кобальта от ЛММ соседних ионов Fe и Co. Данный вклад можно записать в виде:

$$K_{s,iso}^{\text{Fe(Co)}}(T) = \frac{H_{tr}^{\text{Fe}}}{\mu_B} \chi_s^{\text{Fe}}(T) + \frac{H_{tr}^{\text{Co}}}{\mu_B} \chi_s^{\text{Co}}(T),$$

где H_{tr}^{Fe} и H_{tr}^{Co} — наведенные СТП от соседних ионов железа и кобальта соответственно. Они определяются главным образом степенью перекрытия d -орбиталей соседних ионов переходных металлов. Поскольку в $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ расстояния Co–Co и Co–Fe примерно равны [7], то можно полагать, что $H_{tr}^{\text{Fe}} H_{tr}^{\text{Co}} \equiv H_{tr}^{\text{Fe(Co)}}$.

Строго говоря, второе слагаемое в (2) может также иметь температурную зависимость. Это является следствием заметной изменчивости функции $N_d(E_F)$ в узком диапазоне энергий [20]. Однако эта зависимость столь слаба, что на фоне сильной кюри–вейсовской зависимости четвертого слагаемого ей можно пренебречь. Таким образом, мы можем представить сдвиг $K_{iso}(T)$ в виде зависящей и независимой от температуры частей:

$$K_{iso}(T) = \frac{H_{cp}}{\mu_B} \chi_s^{\text{Co}}(T) + \frac{H_{tr}^{\text{Fe(Co)}}}{\mu_B} [\chi_s^{\text{Fe}}(T) + \chi_s^{\text{Co}}(T)] + K_0. \quad (3)$$

В свою очередь, магнитная восприимчивость $\chi(T)$ также состоит из трех основных слагаемых: зависящих от температуры по закону Кюри–Вейса спиновых восприимчивостей $\chi_s^{\text{Fe}}(T)$, $\chi_s^{\text{Co}}(T)$ и независимой от температуры $\chi_0 = \chi_s^{P,s} + \chi_s^{P,d} + \chi_{orb}$:

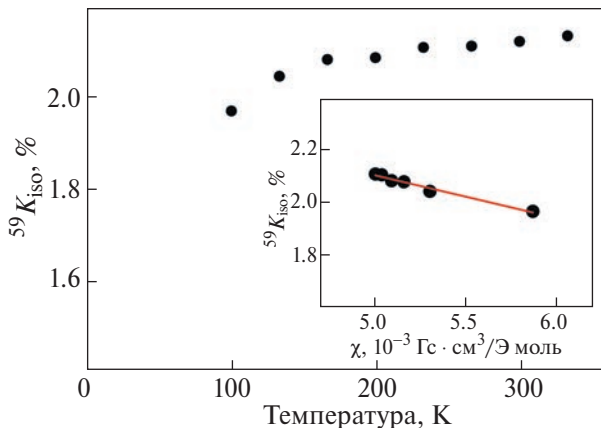


Рис. 5. Температурная зависимость магнитного сдвига ядер ^{59}Co K_{iso} в $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$; на вставке показана зависимость $K_{iso}(\chi)$ с температурой в качестве параметра, аппроксимированная прямой линией.

$$\chi(T) = \chi_s^{\text{Fe}}(T) + \chi_s^{\text{Co}}(T) + \chi_0. \quad (4)$$

Используя выражения (3) и (4), можно получить зависимость сдвига K_{iso} от χ с температурой в качестве параметра:

$$K_{\text{iso}}(\chi) = \frac{H_{\text{tr}}^{\text{Fe}(\text{Co})}}{\mu_B} \chi + \frac{H_{\text{cp}}}{\mu_B} \chi_s^{\text{Co}}(T) - \frac{H_{\text{tr}}^{\text{Fe}(\text{Co})}}{\mu_B} \chi_0 + K_0. \quad (5)$$

Такая параметрическая зависимость $^{59}K_{\text{iso}}(\chi)$ для $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ представлена на вставке рис. 5. Как видим, данная зависимость хорошо описывается прямой линией. Это возможно только в случае, когда имеющее кюри–вейсовскую температурную зависимость второе слагаемое в (5) очень мало, и им можно пренебречь. Поле поляризации остова неспаренными $3d$ -электронами весьма велико $H_{\text{cp}} = -125 \text{ кЭ}/\mu_B$ [21], это означает, что $\chi_s^{\text{Co}}(T) \approx 0$, следовательно, ионы кобальта не имеют собственных локальных магнитных моментов. Аппроксимируя данные параметрической зависимости $K_{\text{iso}}(\chi)$ прямой (5), находим значение СТП $H_{\text{tr}}^{\text{Fe}(\text{Co})} = -9.1(1) \text{ кЭ}/\mu_B$ – суммарное магнитное поле, наводимое на ядро кобальта от одного неспаренного $3d$ -электрона каждого из ближайших ионов железа. А поскольку таких электронов в $3d$ -оболочке железа 5, то полное наведенное поле будет равно $5H_{\text{tr}}^{\text{Fe}(\text{Co})} \approx -45 \text{ кЭ}$. Кроме того, это поле не что иное, как поле поляризации остова, создаваемое наведенным от железа эффективным магнитным моментом в $3d$ -оболочке кобальта $\mu_{\text{eff}}^{\text{Co}}$. Поскольку момент $1 \mu_B$ создает поле поляризации $H_{\text{cp}} = -125 \text{ кЭ}/\mu_B$ [21], то $\mu_{\text{eff}}^{\text{Co}} \approx \frac{45}{125} \mu_B = 0.36 \mu_B$.

В парамагнитной области магнитные моменты всех ионов Fe, окружающих кобальт, направлены в одну и ту же сторону, вдоль внешнего магнитного поля. В магнитоупорядоченном состоянии $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ при $T < 196 \text{ К}$ суммарное наведенное поле на ядрах кобальта может по абсолютной величине быть значительно меньше 45 кЭ . Это происходит, если внутри одного слоя $\text{Fe}(\text{Co})$ магнитные моменты железа сонаправлены (упорядочены ферромагнитно), то в соседних слоях $\text{Fe}(\text{Co})$ они антипараллельны магнитным моментам рассматриваемого слоя. Это должно приводить к взаимной компенсации внутриплоскостного и межплоскостного вкладов в локальное магнитное поле на ядрах Co. Мы можем оценить степень этой компенсации по спектрам ЯМР ^{59}Co , полученным во внешнем магнитном поле в магнито-

упорядоченном состоянии $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$. Действительно, в поликристалле во внешнем магнитном поле, меньшем поля анизотропии ($H_0 < H_A$), направление локального поля на ядрах кобальта $\mathbf{h}_{\text{loc}}$ относительно $\mathbf{H}_0$ будет равномерно распределено внутри образца по телесному углу $\Omega = 180^\circ$. Это приводит к тому, что резонансные частоты ядер ^{59}Co будут распределены внутри интервала частот от $^{59}\gamma_n(H_0 - |h_{\text{loc}}|)$ до $^{59}\gamma_n(H_0 + |h_{\text{loc}}|)$, т. е. полная ширина спектра ЯМР будет $\Delta^{59\nu} \sim ^{59}\gamma_n \cdot 2 \cdot |h_{\text{loc}}|$. Воспользовавшись экспериментальными данными о величине $\Delta^{59\nu} \approx 18 \text{ МГц}$ (рис. 4а), мы оценили $|h_{\text{loc}}| \approx 9 \text{ кЭ}$, что соответствует суммарному $|\mu_{\text{eff}}^{\text{Co}}| \approx 0.07 \mu_B$, что в 5 раз меньше $|\mu_{\text{eff}}^{\text{Co}}|$ в парамагнитном состоянии. Это свидетельствует о существенной компенсации наведенного магнитного момента на ионах Co при переходе соединения в магнитоупорядоченное состояние.

Результаты измерений скорости спин-решеточной релаксации (СРР) ядерной намагниченности $M_z = ^{59}\gamma_n \hbar \langle I_z(t) \rangle$ ионов кобальта в парамагнитном состоянии соединения $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ представлены на рис. 6.

Спин-решеточная релаксация макроскопической ядерной намагниченности $M_z(t)$ к термодинамически равновесному значению M_0 происходит за характерное время T_1 . В случае квадрупольно расщепленного спектра и инвертирования населенностей энергетических уровней, соответствующих квантовым числам $m = +1/2$ и $m = -1/2$ (центральный переход) кривая восстановления ядерной намагниченности для спина $I = 7/2$ определяется следующим выражением [22]:

$$M_z(T) = M_0 - (M_0 - M_z(t=0)) \left[0.714e^{\frac{-28t}{T_1}} + 0.206e^{\frac{-15t}{T_1}} + 0.068e^{\frac{-6t}{T_1}} + 0.012e^{\frac{-t}{T_1}} \right]. \quad (6)$$

На рис. 6а показан пример аппроксимации экспериментальной кривой намагниченности выражением (6).

В приближении свободного электронного газа в металлах величина T_1^{-1} растет пропорционально температуре. При этом выполняется так называемое соотношение Корринги [23]:

$$\left(\frac{1}{T_1} \right)_K = \left(\frac{\gamma_n}{\gamma_e} \right)^2 \frac{4\pi k_B}{\hbar} \left((K_s^s)^2 + (K_s^d)^2 \right) T, \quad (7)$$

где γ_e и γ_n – электронное и ядерное гиромагнитные отношения. Данное соотношение является следствием того, что релаксация и сдвиг в метал-

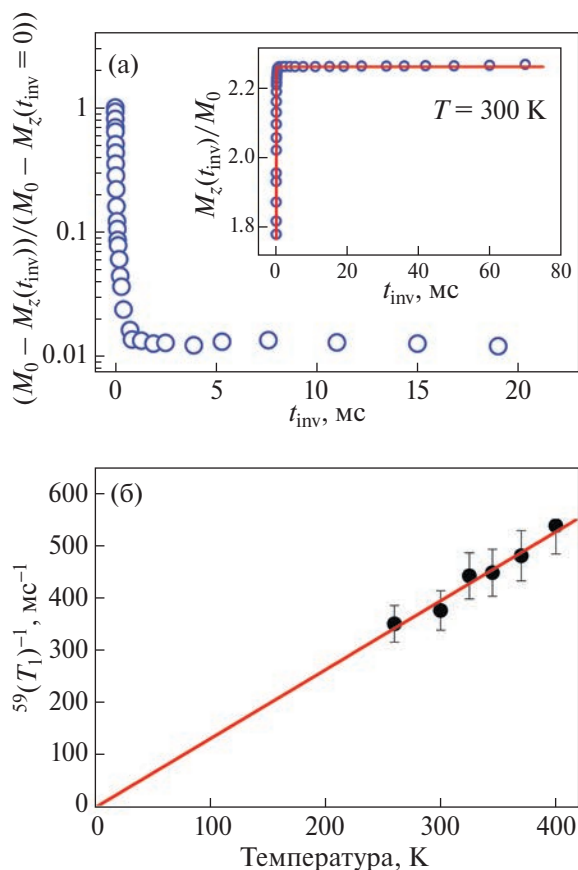


Рис. 6. Зависимость величин $(M_0 - M_z(t_{\text{inv}}))/(M_0 - M_z(t_{\text{inv}} = 0))$ и $M_z(t_{\text{inv}})/M_0$ (на вставке) от t_{inv} в соединении $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ при $T = 300$ К, сплошные линии — результат аппроксимации данных выражением (а). Температурная зависимость скорости ядерной спин-решеточной релаксации T_1^{-1} . Прямая линия — аппроксимация данных прямой линией (б).

ле определяются соответственно флуктуирующей и статической частями локального поля, обусловленного сверхтонким взаимодействием ядер с электронами проводимости. Кроме того, в 3d-металлах может быть значительным так называемый орбитальный вклад в СРР $\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{orb}}$, вызываемый флуктуациями орбитальных токов d-электронов. В отличие от орбитального вклада в магнитный сдвиг, слагаемое $\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{orb}}$ никак не связано с орбитальной восприимчивостью χ_{orb} и потому не может быть выражено через сдвиг K_{orb} . Этот вклад определяется непосредственно плотностью d-электронных состояний на уровне Ферми и так же как $\left(\frac{1}{T_1}\right)_K$ пропорционален температуре [24]. Таким образом, в 3d-металлах температурная зависимость скорости СРР может иметь корринговский тип, т. е. $1/T_1 \propto T$. Флукту-

ации локальных магнитных моментов также могут приводить к ядерной спин-решеточной релаксации. Данный вклад в парамагнитной области является независимым от температуры, $\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{lim}} = \text{const}$ [25].

Рис. 6б демонстрирует, что в парамагнитном состоянии $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ скорость СРР $^{59}\left(\frac{1}{T_1}\right)$ пропорциональна температуре, т. е. имеет коррингоподобный характер. Кроме того, экстраполяция зависимости $^{59}\left(\frac{1}{T_1}\right)(T)$ в область низких температур приводит к нулевому значению скорости СРР. Это свидетельствует о том, что СРР ядерных магнитных моментов кобальта определяется в основном электронами проводимости, а также является дополнительным подтверждением малости эффективного момента на ионах кобальта. Практически полное отсутствие вклада в релаксацию от ЛММ может также свидетельствовать о том, что спиновые флуктуации в соседних слоях $\text{Fe}(\text{Co})$ остаются антиферромагнитно коррелированными в парамагнитном состоянии $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено исследование структурных и магнитных свойств соединения $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ посредством рентгенографии, измерения объемной магнитной восприимчивости и методом ядерного магнитного резонанса ядер ^{59}Co .

Обнаружено, что температурная зависимость магнитной восприимчивости не демонстрирует никаких аномалий в магнитоупорядоченной области (при $T < 196$ К), которые указывали бы на спин-переориентационный переход. Это позволяет предположить, что в соединении $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ магнитные моменты Fe ориентированы перпендикулярно плоскости слоев во всей области температур ниже 196 К. Из температурной зависимости восприимчивости в парамагнитном состоянии $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ определено среднее по образцу значение эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}} = 4.5 \mu_B$, которое в пересчете только на атомы Fe составляет $\mu_{\text{эфф}} = 5.90(5) \mu_B$. Последнее значение близко к $\mu_{\text{эфф}} = 5.80 \mu_B$, полученному в работе [6] для исходного состава Fe_7Se_8 и соответствует расчетному значению для высокоспинового состояния иона Fe^{3+} .

Анализ спектров ЯМР ^{59}Co позволил определить значения компонент тензоров магнитного

сдвига и градиента электрического поля в месте расположения ядер кобальта. Из температурных зависимостей сдвига и восприимчивости $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ сделана оценка сверхтонкого поля, наводимого на ядра Co от соседних ионов железа. Установлено, что ионы кобальта в $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ так же, как и в полностью замещенном Co_7Se_8 , не имеют собственных магнитных моментов. Однако, вследствие перекрытия $3d$ -оболочек ионов кобальта и железа, часть магнитного моментов Fe может переноситься на ион Co, приводя к появлению на кобальте наведенного эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}^{\text{Co}} \approx 0.36(4) \mu_B$. При переходе в магнитоупорядоченное состояние магнитный момент значительно уменьшается до $\mu_{\text{эфф}}^{\text{Co}} = 0.07(1) \mu_B$ из-за взаимной компенсации вкладов в этот наведенный момент от ионов железа, расположенных внутри плоскости и в двух соседних. О малом значении $\mu_{\text{эфф}}^{\text{Co}}$ косвенно свидетельствуют также данные по температурной зависимости спин-решеточной релаксации ядерных моментов ^{59}Co , которая демонстрирует коррингоподобное поведение и отсутствие вклада от локализованных магнитных моментов ионов кобальта.

Таким образом, данное исследование показало, что в халькогенидах $\text{Fe}_{7-x}\text{Co}_x\text{Se}_8$ ионы кобальта, не имея собственного магнитного момента, выступают в основном качестве разбавителя магнитной подсистемы железа.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22–12–00220, <https://rscf.ru/project/22-12-00220/>, ИФМ УрО РАН). Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pearce C.I., Pattick R.A.D., Vaughan D.J.* Electrical and Magnetic Properties of Sulfides // *Rev. Mineral. Geochem.* 2006. V. 61(1). P. 127–180.
2. *Wang H., Salvesson I.* A review on the mineral chemistry of the non-stoichiometric iron sulphide, Fe_{1-x}S ($0 \leq x \leq 0.125$): polymorphs, phase relations and transitions, electronic and magnetic structures // *Phase Transition.* 2005. V. 78. P. 547–567.
3. *Wang J., Cui W., Liu Q., Xing Z., Asiri A.M., Sun X.* Recent Progress in Cobalt-Based Heterogeneous Catalysts for Electrochemical Water Splitting // *Adv. Mater.* 2016. V. 28. P. 215–230.
4. *Kawaminami M., Okazaki A.* Neutron diffraction study of Fe_7Se_8 // *Journal of the Physical Society of Japan.* 1967. V. 22. P. 925. *Kawaminami M., Okazaki A.* Neutron diffraction study of Fe_7Se_8 II // *J. Phys. Soc. Japan.* 1970. V. 29. Iss. 3. P. 649–655.
5. *Andresen A.F., Leciejewicz J.* A neutron diffraction study of Fe_7Se_8 // *J. Phys.* 1964. V. 25. P. 574–578.
6. *Sato M., Kamimura T., Iwata T.* Magnetic properties and anisotropy of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_7\text{Se}_8$ // *J. Appl. Phys.* 1985. V. 57. P. 3244–3246.
7. *Ибрахим П.Н.Г.* Влияние катионного и анионного замещения на структуру и физические свойства слоистых халькогенидов переходных металлов типа M_2X_8 / Дис... канд. физ.-мат. наук. Екатеринбург: УрФУ, 2015.
8. *Sato M., Kamimura T., Shinohara T., Sato T.* Magnetic phase diagram of $(\text{Fe}, \text{Co})_7\text{S}_8$ and $(\text{Mn}, \text{Ti})\text{Sb}$ // *J. Magn. Magn. Mater.* 1990. V. 90–91. P. 179–180.
9. *Kamimura T.* Correlation between magnetism and lattice spacing c in compounds with NiAs-type structures // *J. Phys.* 1988. V. 49. P. C8–191–C8–192.
10. *Sato M., Kamimura T., Shinohara T., Sato T.* NMR study of ^{59}Co in $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_7\text{S}_8$ // *J. Magn. Magn. Mater.* 1992. V. 104–107. P. 1961–1962.
11. *Rueff J.P., Kao C.C., Struzhkin V.V., Badro J., Shu J., Hemley R.J., Mao H.K.* Pressure-Induced High-Spin to Low-Spin Transition in FeS Evidenced by X-Ray Emission Spectroscopy // *Phys. Rev. Letters.* 1999. V. 82. P. 3284–3287.
12. *Miller V.L., Lee W.L., Lawes G., Ong N.-P., Cava R.J.* Synthesis and properties of the $\text{Co}_7\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ and $\text{Ni}_7\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ solid solutions // *J. Solid State Chemistry.* 2005. V. 178. P. 1508–1512.
13. *Baranov N.V., Ibrahim P.N.G., Selezneva N.V., Gubkin A.F., Volegov A.S., Shishkin D.A., Keller L., Sheptyakov D., Sherstobitova E.A.* Layer-preferential substitutions and magnetic properties of pyrrhotite-type $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{X}_8$ chalcogenides ($X = \text{S}, \text{Se}; M = \text{Ti}, \text{Co}$) // *J. Phys. Condensed Matter.* 2015. V. 27. P. 286003(12).
14. *Piskunov Yu.V., Ogloblichev V.V., Sadykov A.F., Akramov D.F., Smol'nikov A.G., Gerashchenko A.P., Selezneva N.V., Baranov N.V.* Magnetic State of Layered Cobalt Chalcogenides Co_7Se_8 and Co_7Te_8 // *JETP Letters* 2023. V. 117. P. 54–60.
15. *Kamimura T.* On the Spin Axis Transition in $\text{Fe}_7\text{Se}_8(3c)$ // *J. Phys. Soc. Japan.* 1977. V. 43. P. 1594–1599.
16. *Li G., Zhang B., Baluyan T., Rao J., Wu J., Novakova A.A., Rudolf P., Blake G.R., Groot R.A.D., Palstra T.T.M.* Metal-Insulator Transition Induced by Spin Reorientation in Fe_7Se_8 Grain Boundaries // *Inorganic Chemistry.* 2016. V. 55. P. 12912–12922.
17. *Kamimura T., Iwata T.* On the Nature of the Easy-Axis Transition in $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_7\text{Se}_8$ // *J. Phys. Soc. Japan.* 1982. V. 51. P. 691–692.
18. *Геращенко А.П., Верховский С.В., Садыков А.Ф., Смольников А.Г., Пискунов Ю.В., Михалев К.Н.* Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ #2018663091. Simul 2018. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 22.10.2018 г.

19. *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. Пер. с англ. Под ред. Г.В. Скроцкого. М.: Изд. И. Л., 1963. 551 с.
20. *Винтер Ж.* Магнитный резонанс в металлах: Пер. с англ. Под ред. А.П. Степанова. М.: Мир, 1976. 288 с.
21. *Carter G.C., Bennett L.H., Kahan D.J.* Metallic shifts in NMR-review of theory and comprehensive critical data compilation of metallic materials. 1. Review chapters NMR tables, evaluated knight-shifts in metals together with other solid-state and nuclear properties // *Progress Mater. Sci.* 1977. V. 20. P. 1–378.
22. *Narath A.* Nuclear Spin-Lattice Relaxation in Hexagonal Transition Metals: Titanium // *Phys. Rev.* 1967. V. 162. P. 320–332.
23. *Korringa J.* Nuclear magnetic relaxation and resonance line shift in metals // *Physica.* 1950. V. 16. P. 601–610.
24. *Obata Y.* Nuclear Magnetic Relaxation in Transition Metals // *J. the Phys. Soc. Japan.* 1963. V. 18. P. 1020–1024.
25. *Moriya T.* Nuclear Magnetic Relaxation in Antiferromagnetics // *Progress Theoret. Phys.* 1956. V. 16. P. 23–44.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622:537.635

СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ДИХАЛЬКОГЕНИДАХ Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.5$): ^{93}Nb ЯМР-ИССЛЕДОВАНИЕ

© 2024 г. А. Г. Смольников^а, Ю. В. Пискунов^{а, *}, В. В. Оглобличев^а,
А. Ф. Садыков^а, М. Е. Кашникова^{а, б}, Н. А. Уткин^{а, б}, А. П. Герашенко^а,
Д. Ф. Акрамов^{а, б}, Н. В. Селезнева^б, Н. В. Баранов^а

^а Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

^б Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

* e-mail: piskunov@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 04.10.2023 г.

После доработки 24.10.2023 г.

Принята к публикации 30.10.2023 г.

Впервые выполнено ЯМР-исследование дихалькогенидов Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.5$) в парамагнитном состоянии при использовании в качестве ЯМР-зондов ядер ^{93}Nb . Анализ спектров ЯМР ^{93}Nb позволил обнаружить наличие в Cr_xNbSe_2 трех магнитно неэквивалентных позиций ниобия, в ближайшем окружении которых находятся соответственно 0, 1 и 2 иона хрома. Для каждой из позиций Nb с разным числом атомов хрома в ближайшем окружении в соединениях Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.5$) определены значения компонент тензоров магнитного сдвига и градиента электрического поля в месте расположения ядер ниобия. Получено свидетельство формирования в $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ упорядочения позиций ионов хрома в плоскости ab сверхструктуры $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0$. С другой стороны, в соединении $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ явных признаков формирования какой-либо сверхструктуры позиций ионов хрома обнаружено не было. Установлено, что перекрытие $4d$ -, $5s$ - оболочек ионов ниобия и $3d$ - орбиталей хрома приводит к появлению на ядрах Nb наведенного от магнитных моментов хрома положительного сверхтонкого поля. Из температурных зависимостей сдвига и восприимчивости в $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ сделана оценка этих наведенных сверхтонких полей.

Ключевые слова: дихалькогенид, ядерный магнитный резонанс, ниобий, сверхтонкое поле

DOI: 10.31857/S0015323024010042, **EDN:** ZRSZGV

ВВЕДЕНИЕ

Дихалькогениды переходных металлов TX_2 (T — переходный металл, X — S, Se, Te), имеющие квазидвумерную кристаллическую структуру, в последнее время являются объектами интенсивных исследований ввиду их необычных физико-химических свойств и возможных практических приложений [1, 2]. Слабые связи между отдельными трехслойными блоками T — X — T позволяют интеркалировать в межблочное пространство различные атомы. Это приводит к получению материалов с новыми свойствами, значительно отличающимися от таковых в исходных материалах [3–5]. К таким интеркалированным халькогенидам относятся исследованные в данной работе соединения Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.5$). В обоих этих составах имеет место ферромагнитное упорядочение магнитных моментов хрома [5, 6].

В предыдущих исследованиях было показано, что ионы Cr, интеркалированные в промежуток между блоками слоев Se — Nb — Se , могут распределяться не статистически равномерно, а при определенных концентрациях занимать упорядоченные позиции. В $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ было обнаружено, что атомы хрома занимают упорядоченные позиции, формируя в плоскости ab -сверхструктуру $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0$ (пространственная группа $P6_322$), где a_0 — параметр решетки соединения NbSe_2 [5, 6]. Кроме того, ЯМР-исследования этого образца [7, 8] выявили сосуществование областей с разными типами упорядочения, описываемыми пространственными группами $P6_322$ и $P6_3/mmc$. Что касается образца $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$, то согласно совместному анализу рентгеновских дифракционных данных и ЯМР-спектров [5, 6], его кристаллическая структура может быть описана пространственной группой $P6_322$. При этом

каких-либо признаков формирования сверхструктуры в данном соединении выявлено не было [5].

Предыдущее наше ЯМР-исследование халькогенидов Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.5$) в магнитоупорядоченном состоянии показало, что ионы хрома имеют валентное состояние, близкое к Cr^{4+} [7]. Это свидетельствует о переносе значительной электронной плотности от атомов хрома в слой NbSe_2 . При этом существенно изменяются свойства исходного бинарного халькогенида NbSe_2 . Действительно, недавние первопринципные расчеты электронной структуры показали, что ионы хрома в Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.5$) имеют высокую степень гибридизации a_{1g} и e_g орбиталей $3d$ -электронов с $4d$ - и $5s$ -орбиталями ниобия [8]. В этой работе были получены оценки сверхтонких полей (СТП) и параметров квадрупольного взаимодействия для ядер хрома и ниобия. В обоих составах имеет место ферромагнитное упорядочение магнитных моментов хрома [5, 6].

Целью настоящей работы — ЯМР-исследование халькогенидов Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.5$) в парамагнитном состоянии, с использованием в качестве ЯМР-зондов ядра изотопа ^{93}Nb (гиромангнитное отношение $^{93}\gamma_{\text{Nb}}/2\pi = 1.042$ МГц/кЭ, природное содержание изотопа — 100%).

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Поликристаллические образцы Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.5$) были синтезированы методом твердофазных реакций в вакуумированной кварцевой ампуле. Подробная информация о методе приготовления и аттестации образцов представлена в работе [5]. Измерения магнитной восприимчивости проводили на установке MPMS SQUID XL7 (Quantum Design, США) в интервале температур от 2 до 350 К в магнитном поле 10 кЭ. Спектры ЯМР ^{93}Nb на порошкообразных образцах Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.5$) были получены в широком диапазоне температур (от 28 до 295 К) выше и ниже температуры магнитного фазового перехода. Спектры регистрировали стандартным методом спинового эха ($\tau - t_{\text{del}} - \tau - t_{\text{del}} - \text{echo}$) на импульсном спектрометре Bruker AVANCE III, оснащенный сверхпроводящим соленоидом с магнитным полем в центре $H_0 = 117.47$ кЭ. Длительность импульсов и время задержки между импульсами составляли $\tau = 1$ мкс и $t_{\text{del}} = 20$ мкс соответственно, мощность РЧ-импульсов варьировали в диапазоне 100–200 Вт. Время повторения регистрирующей импульсной последовательности составляло до 10 мс и в несколько раз превышало время спин-решеточной релаксации T_1 во всем диапазоне температур исследования. Регистрация спек-

тров ЯМР ^{93}Nb происходила путем накопления сигналов в широком диапазоне частот с шагом изменения частоты РЧ-импульса $\Delta\nu = 200$ кГц с последующим фурье-преобразованием и суммированием всего массива полученных данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ халькогенидов $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ и $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ представлены на рис. 1. T -зависимости производной $d\chi/dT$ (вставка рисунка) позволяют более точно определить температуры Кюри $T_C = 95$ К и $T_C = 67$ К для этих составов. Как видно из рис. 1, зависимость $\chi(T)$ в парамагнитном состоянии халькогенидов хорошо описывается законом Кюри–Вейса. Аппроксимация T -зависимостей восприимчивости выражением $\chi(T) = C/(T - T_C) + \chi_0$ дает для составов $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ и $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ соответственно следующие значения константы Кюри $C = 0.62$ см³ К/моль, $C = 1.02$ см³ К/моль, температуры Кюри $T_C = 92.9(1)$ К, $T_C = 63.7(1)$ К, восприимчивости $\chi_0 = 3.2(1) \cdot 10^{-5}$ см³/моль, $\chi_0 = 1.2(1) \cdot 10^{-5}$ см³/моль. Независимая от температуры восприимчивость χ_0 включает в себя два основных T -независимых вклада: орбитальную восприимчивость χ_{orb} и парамагнитную спиновую восприимчивость Паули χ_s . Значения эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}$ хрома, рассчитанные из констант Кюри, составили $3.86 \mu_B$ для $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ и $4.02 \mu_B$ для $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$, что близко к расчетному значению спинового магнитного момента $\mu_s = g\sqrt{S(S+1)}\mu_B = 3.87 \mu_B$ для полного спина $S = 3/2$. Такое значение полного спина ожидается в ионе Cr^{3+} , имеющем на $3d$ -орбиталях три неспа-

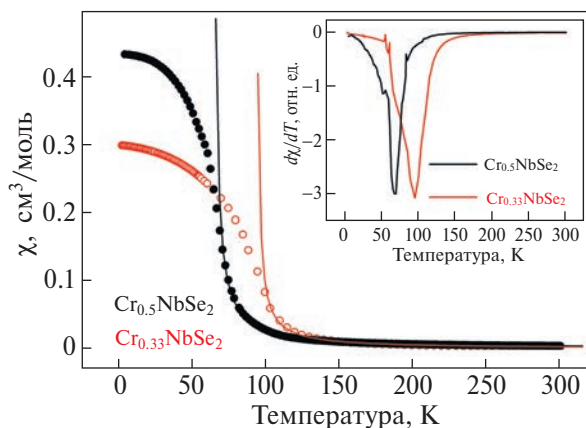


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ в Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.5$). Сплошные линии — результат аппроксимации экспериментальных данных выражением $\chi(T) = C/(T - T_C) + \chi_0$. Во вставке показана T -зависимость производной $d\chi/dT$.

ренных электрона. На рис. 2 представлены спектры ЯМР ядер ^{93}Nb в поликристаллических образцах $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ и $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$, полученные при $T = 295$ К во внешнем магнитном поле $H_0 = 117.47$ кЭ. Ядро изотопа ^{93}Nb обладает спином $^{93}I = 9/2$ и электрическим квадрупольным моментом $e^{93}Q = -0.28 \cdot 10^{-24}$ см². В этом случае ЯМР-спектр представляет собой набор из $2I = 9$ линий, одна из которых соответствует центральному переходу ($m = -1/2 \leftrightarrow +1/2$), а 8 других – сателлитным переходам ($m = \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$), ($m = \pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$), ($m = \pm 7/2 \leftrightarrow \pm 5/2$) и ($m = \pm 9/2 \leftrightarrow \pm 7/2$). В данной работе для расчета формы линий ЯМР использована специальная программа моделирования спектров “Simul” [9], численно рассчитывающая энергетические уровни и вероятности переходов на основе диагонализации матричных элементов гамильтониана (квадрупольного и зеемановского) ядерной системы. Программа позволяет определять компоненты магнитного сдвига K_α ($\alpha = x, y, z$ – главные оси тензора градиента электрического поля (ГЭП)), а также значения квадрупольной частоты ν_Q и параметра асимметрии ГЭП η . Величины ν_Q и η связаны с компонентами ГЭП V_{ii} следующим образом [10]:

$$\nu_Q = \frac{3eQV_{ZZ}}{4\pi I(2I-1)\hbar}, \quad \eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}}. \quad (1)$$

Отличие представленных на рис. 2 спектров состоит в гораздо большем уширении спектра ^{93}Nb в $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ по сравнению с таковым в $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$. Это говорит о наличии значительного беспорядка (магнитного и зарядового) при концентрации хрома $x = 0.33$, что согласуется с данными о возможном сосуществовании в данном соединении областей с разным типом упорядочения [7, 8]. Моделирование спектров ^{93}Nb как в $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$, так и в $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ показало, что полные экспериментальные спектры ЯМР могут быть описаны не менее чем тремя различными наборами резонансных линий, как это показано на рис. 2. Каждый такой подспектр, который мы обозначили как L_0 , L_1 и L_2 , характеризуется собственным набором параметров K_α , ν_Q и η . Невозможность описать экспериментальный спектр одним набором резонансных линий свидетельствует о наличии в $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ и $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ атомов ниобия, в ближайшем окружении которых присутствует разное число атомов хрома.

Наличие вакансий в слоях Cr, их упорядочение или возможное статистически равномерное распределение в слоях хрома могут приводить к появлению структурно- и магнитнонеэквивалентных позиций ионов ниобия в соединениях $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ и $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$. Все это проявляется в появлении как минимум трех отдельных

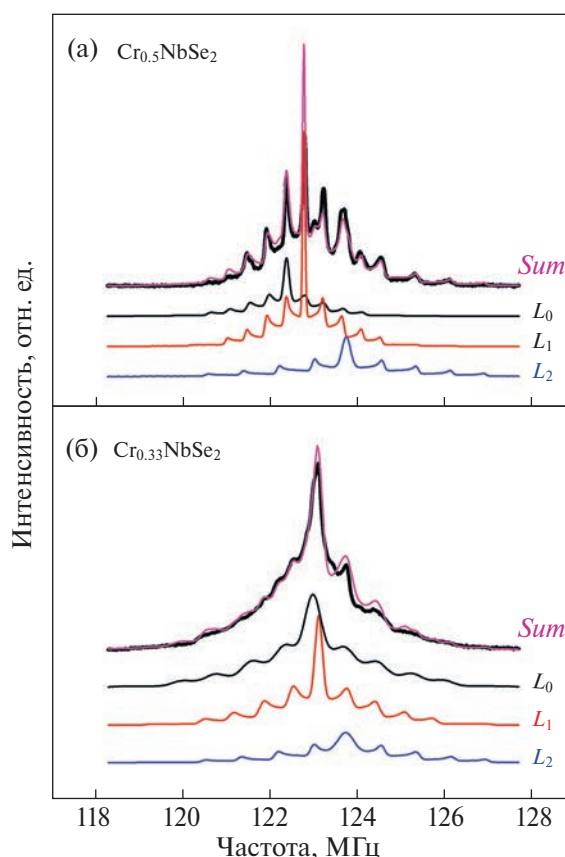


Рис. 2. Спектры ЯМР ядер ^{93}Nb в поликристаллических образцах Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.5$) в магнитном поле $H_0 = 117.47$ кЭ при температуре $T = 295$ К и результат моделирования экспериментальных спектров набором из трех подспектров (L_0 , L_1 , L_2) с различными значениями компонент тензора магнитного сдвига и тензора ГЭП (представлены в табл. 1). Спектр *Sum* является суммой подспектров L_0 , L_1 , L_2 .

линий ЯМР, характеризующих полный спектр ^{93}Nb в этих составах. В табл. 1 представлены значения изотропного магнитного сдвига K_{iso} , квадрупольной частоты ν_Q и относительной интенсивности I каждой из линий L_0 , L_1 и L_2 в образцах $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ и $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ при комнатной температуре. Параметр асимметрии ГЭП η для всех подспектров в обоих материалах был равен нулю. Отметим, что полученные из симуляции спектров значения квадрупольных частот ν_Q ядер Nb находятся в неплохом согласии с результатами расчета ν_Q для Nb, полученными нами ранее в [7, 8].

Учитывая величину сдвигов K_{iso} линий L_0 , L_1 и L_2 , их температурные зависимости, а также относительные интенсивности этих линий, мы предлагаем следующую их идентификацию. Линии ЯМР L_0 , L_1 и L_2 соответствуют ядрам ионов Nb(0), Nb(1) и Nb(2), в ближайшем окружении которых либо отсутствуют ионы хрома, Nb(0), либо имеются один (Nb(1)) или два (Nb(2)) иона

Таблица 1. Магнитные сдвиги K_{iso} , квадрупольные частоты ν_Q и относительные интенсивности I для трех под-спектров ЯМР L_0 , L_1 и L_2 ядер ^{93}Nb в соединениях $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ и $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ при $T = 295 \text{ K}$

Параметры	$\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$			$\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$		
	L_0	L_1	L_2	L_0	L_1	L_2
$K_{\text{iso}}, \%$	0.626	0.731	1.241	0.116	0.444	1.247
$\nu_Q, \text{МГц}$	1.57	1.34	1.63	0.89	0.90	1.60
$I, \%$	50	33	17	24	49	27

хрома (см. рис. 3а). Как будет показано ниже, температурные зависимости сдвигов K_{iso} линий L_0 , L_1 и L_2 в $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ имеют вид закона Кюри-Вейса, что обусловлено наведенными от ионов Cr сверхтонкими магнитными полями. Иерархия величин этих полей для ядер Nb, относящихся к линиям L_0 , L_1 и L_2 , соответствует количеству ближайших к Nb соседних атомов хрома. При статистически равномерном распределении ионов Cr в слоях между блоками Se–Nb–Se ожидаются следующие относительные интенсивности линий L_0 , L_1 и L_2 – $I_0 = 25\%$, $I_1 = 50\%$, $I_2 = 25\%$.

Это очень близко к значениям I_i , представленным для $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ в табл. 1. Однако точно такие же относительные интенсивности для $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$

ожидаются и при некоторых типах упорядочения ионов Cr. Пример такого упорядочения представлен на рис. 3б. Таким образом, наши результаты не позволяют однозначно ответить на вопрос, упорядочены ли ионы Cr внутри хромовых слоев.

Что касается соединения $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$, при статистически равномерном распределении в нем ионов Cr относительные интенсивности линий L_0 , L_1 и L_2 должны быть следующими: $I_0 = 45\%$, $I_1 = 44\%$, $I_2 = 11\%$. Это отличается от I_i , представленных в таблице 1. С другой стороны, данные в таблице 1 не противоречат картине упорядочения ионов Cr, предложенной в наших работах [7, 8]. Действительно, в них было показано, что в $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ могут сосуществовать области с разным упорядочением атомов хрома: $P6_3/mmc$, в которой ионы Cr упорядочиваются вдоль оси c кристалла, т. е. образует вдоль c цепочки Cr–Nb–Cr–Nb–Cr... (в этом случае имеются в основном позиции ниобия Nb(0) (33%) и Nb(2) (67%)) и $P6_322$, в которой имеются все три позиции ниобия Nb(0), Nb(1) и Nb(2). Поскольку из спектров ЯМР ^{53}Cr следует, что ионы Cr в $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ поровну распределены по этим двум областям [7], то минимальное число позиций Nb(2) в $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ составляет 16–17%. Это соответствует случаю, когда в $P6_322$ имеются только позиции Nb(0) и Nb(1). Примерно такое количество Nb(2) и наблюдается в наших экспериментах по ^{93}Nb в $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$.

На рис. 4 показана эволюция спектров ЯМР ^{93}Nb в составе $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$. При низких температурах в магнитоупорядоченном состоянии $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ четко видны три линии с разными сдвигами, подтверждающие наличие как минимум трех позиций атомов Nb с разным числом атомов хрома в ближайшем окружении. Анализировать их относительные интенсивности при низких температурах затруднительно, поскольку ниже T_c каждая из этих линий характеризуется собственным так называемым коэффициентом усиления сигнала в ферромагнетиках [13]. Кроме того, изменение спектров ^{93}Nb с температурой, их относительно небольшие сдвиги в сторону более высоких частот, уширение непосредственно свидетельствуют о малости локальных магнитных

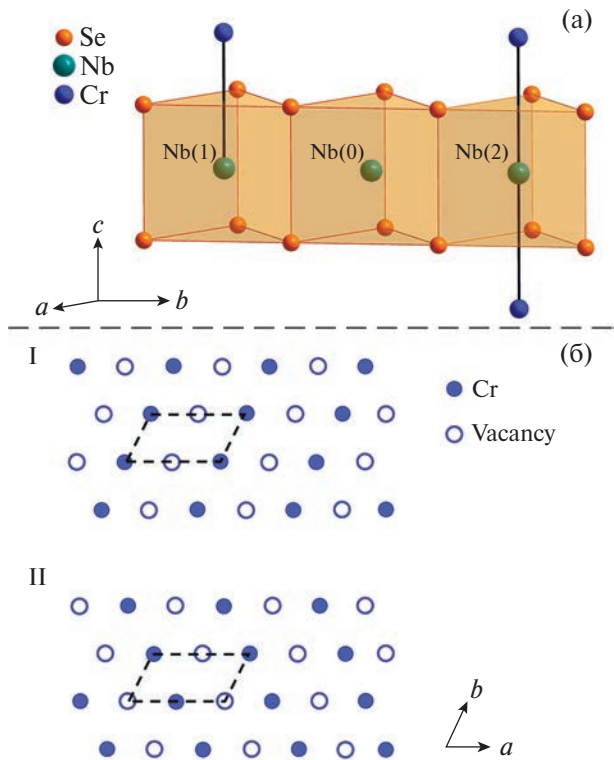


Рис. 3. Позиции Nb(0), Nb(1) и Nb(2) в Cr_xNbSe_2 (а). Пример упорядочения атомов Cr в верхнем (I) и нижнем (II) слоях хрома относительно “сэндвича” Se–Nb–Se, при котором интенсивности линий ЯМР, соответствующих позициям Nb(0), Nb(1), Nb(2), соотносятся как 1:2:1 (б).

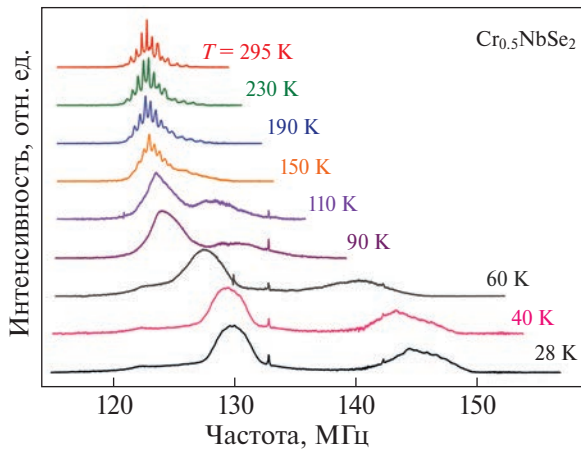


Рис. 4. Эволюция с температурой спектров ЯМР ^{93}Nb в $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$.

полей на ядрах Nb в магнитоупорядоченном состоянии исследуемых халькогенидов.

При анализе спектров ЯМР в поликристаллических образцах часто удобно перейти от компонент K_a к изотропной $K_{\text{iso}} = 1/3(K_x + K_y + K_z)$, аксиальной $K_{\text{ax}} = 1/3(K_z - 1/2(K_x + K_y))$ и анизотропной $K_{\text{aniso}} = 1/2(K_y - K_x)$ частям тензора магнитного сдвига линии ЯМР. Моделирование спектров с помощью программы “Simul” показало, что значения K_{ax} , K_{aniso} и η во всей области температур близки к нулю для всех линий L_0 , L_1 и L_2 . На рис. 5 представлены температурные зависимости магнитных сдвигов K_{iso} для линий L_0 , L_1 и L_2 в $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$. При $T > T_c$ она имеет вид $y = a + b/(T - c)$, где a , b , c — константы, т. е. содержит кюри-вейсовский вклад. Как было показано в работах [7, 8], в образце $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ имеется существенный структурный беспорядок. Видимо, по этой причине спектры ^{93}Nb гораздо более сильно уширены, чем в $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$. Это

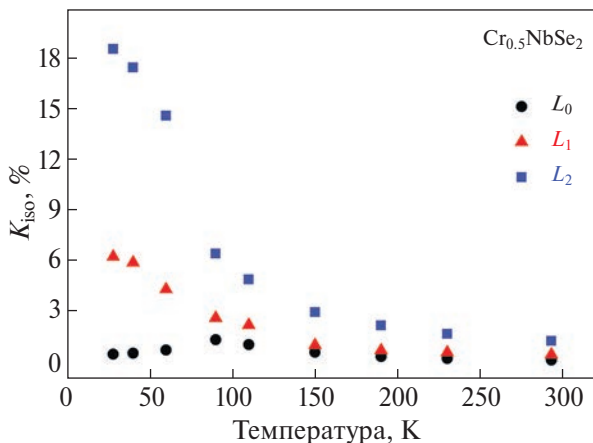


Рис. 5. Температурные зависимости магнитного сдвига K_{iso} линий ЯМР L_0 , L_1 и L_2 в $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$.

приводит к тому, что погрешность определения сдвигов K_{iso} для каждой линии L_0 , L_1 и L_2 в области температур $T > T_c$ превышает диапазон изменения этих сдвигов. Поэтому мы в данной работе анализируем сдвиги линий ЯМР только для состава $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$.

В общем случае изотропный магнитный сдвиг линии ЯМР $K_{\text{iso}}(T)$ в магнитных переходных металлах можно записать в виде четырех наибольших вкладов [14]:

$$K_{\text{iso}}(T) = K_s^s + K_s^d + K_{\text{orb,iso}} + K_{s,\text{iso}}^{\text{CW}}(T). \quad (2)$$

Первый член K_s^s обусловлен контактным сверхтонким полем (СТП) H_c , создаваемым на ядре валентными s -электронами и пропорционален спиновой восприимчивости Паули χ_s^s ,

$K_s^s = \frac{H_c}{\mu_B} \chi_s^s$, которая, в свою очередь, определяется плотностью состояний s -электронов на уровне Ферми $\chi_s^s = 2\mu_B^2 N_s(E_F)$. Второе слагаемое в (2) — это вклад d -электронов проводимости в сдвиг. Он появляется вследствие поляризации d -электронами внутренних s -оболочек и также пропорционален спиновой восприимчивости свободных d -электронов $\chi_s^{p,d}$: $K_s^d = \frac{H_{\text{cp}}}{\mu_B} \chi_s^d =$

$= 2\mu_B H_{\text{cp}} N_d(E_F)$ (H_{cp} — поле поляризации остова). Магнитные поля H_c и H_{cp} имеют разные знаки: $H_c > 0$, $H_{\text{cp}} < 0$, при этом, как правило, $|H_c| \gg |H_{\text{cp}}|$ [15]. Поскольку d зона более узкая и $N_d(E_F) \gg N_s(E_F)$, вклады $|K_s^s|$ и $|K_s^d|$ могут быть сравнимы по величине, а их сумма $K_s^s + K_s^d$ может принимать как положительное, так и отрицательное значения. Третий вклад, орбитальный $K_{\text{orb,iso}}$, в сдвиг обусловлен ван-флековским парамагнетизмом валентных d -электронов иона. Он возникает вследствие частичного размораживания орбитального момента во внешнем магнитном поле, не зависит от температуры и является положительным. Наконец, четвертое слагаемое в (2) $K_{s,\text{iso}}^{\text{CW}}(T)$ обусловлено локализованными магнитными моментами (ЛММ) d -электронов хрома. Этот вклад индуцируется магнитным полем, наводимым на ядра ниобия от ЛММ соседних ионов Cr. Данный вклад можно записать в виде: $K_{s,\text{iso}}^{\text{CW}}(T) = \frac{H_{\text{tr}}}{\mu_B} \chi_s^{\text{Cr}}(T)$, где H_{tr} — наведенное СТП от соседних ионов хрома. Оно определяется главным образом степенью перекрытия d -орбиталей хрома с орбиталями соседних ионов ниобия.

Строго говоря, второе слагаемое в (2) может также иметь температурную зависимость. Это является следствием узости d -зоны и, как следствие, заметной изменяемости функции $N_d(E_F)$ в узком диапазоне энергий [14]. Однако эта зависимость столь слаба, что на фоне сильной кюри-вейсовской зависимости четвертого слагаемого ею можно пренебречь. Таким образом, мы можем представить сдвиг $K_{iso}(T)$ в виде зависящей и независимой от температуры частей:

$$K_{iso}(T) = \frac{H_{tr}}{\mu_B} \chi_s^{Cr}(T) + K_0. \quad (3)$$

В свою очередь, однородная магнитная восприимчивость $\chi(T)$ также состоит из двух основных слагаемых: зависящей от температуры по закону Кюри-Вейса спиновой восприимчивости $\chi_s^{Cr}(T)$ и независимой от температуры $\chi_0 = \chi_s^s + \chi_s^d + \chi_{orb}$:

$$\chi(T) = \chi_s^{Cr}(T) + \chi_0. \quad (4)$$

Используя выражения (3) и (4), можно получить зависимость сдвига K_{iso} от χ с температурой в качестве параметра:

$$K_{iso}(T) = \frac{H_{tr}}{\mu_B} \chi(T) - \frac{H_{tr}}{\mu_B} \chi_0 + K_0. \quad (5)$$

Такие параметрические зависимости $K_{iso}(\chi)$ для линий L_0 , L_1 и L_2 представлены на рис. 6. Как видим, данные зависимости хорошо ложатся на прямые линии. Тогда СТП можно легко вычислить по тангенсам углов, образуемых этими линиями с осью абсцисс.

Значения СТП, наведенных от хрома на атомах ниобия Nb(0), Nb(1) и Nb(2), составляют соответственно $H_{tr}(0) = 3.1$ кЭ/μ_B, $H_{tr}(1) = 6.4$ кЭ/μ_B, $H_{tr}(2) = 13.0$ кЭ/μ_B. В интеркалированных халькогенидах Cr_xNbSe₂ каждый ион Cr окружен шестью ионами Se, образующими октаэдр (расстояние

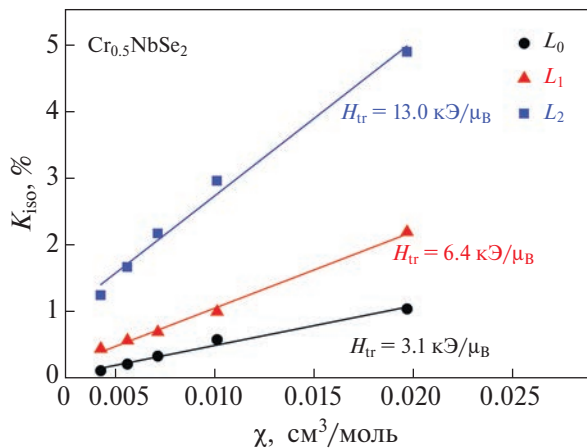


Рис. 6. Зависимости $K_{iso}(\chi)$ с температурой в качестве параметра, аппроксимированные прямыми линиями.

Cr–Se составляет 2.43 Å), и двумя ионами ниобия (расстояние Cr–Nb равно 3 Å). В таком CrSe₆–Nb₂ кластере локальная симметрия ближайшего окружения хрома будет уже не орторомбической O_h , а тригонально-призматической D_3 [16].

В этом случае кристаллическое поле расщепляет пятикратно вырожденные Cr 3d-состояния на одно состояние a_{1g} с симметрией z^2 и на два двукратно вырожденные состояния e'_g и e_g с симметрией x^2-y^2 , xy и xz , yz соответственно (рис. 7). Такому же расщеплению уровней подвергаются 4d-состояния ниобия, окруженного треугольной призмой из ионов селена. В нашей работе [7] было показано, что только половина 3d-электрона Cr в орбиталях a_{1g} и e_g вносят вклад в магнитный момент хрома в соединении Cr_{0.5}NbSe₂. В этом случае перекрытие 3d²-орбиталей Cr с 4d²-орбиталями Nb может приводить к появлению вклада $K_{s,iso}^{CW}(T)$, изменяющегося в парамагнитном состоянии по закону Кюри-Вейса. Факт высокой степени такого перекрытия был подтвержден нами зонными расчетами в работе [8]. При этом перекрытие Cr 3d²-орбитали с Nb 4d²-орбиталью приводит к отрицательному наведенному СТП на ядрах Nb $H_{tr,cp} < 0$, а перекрытие Nb 4d²-орбиталей с 5s-оболочкой – к положительному $H_{tr,s} > 0$. Действительно, один электрон в 4d-оболочке создает поле поляризации остова $H_{cp} \approx -350$ кЭ/μ_B, а один электрон в 5s-орбитали – поле $H_s \approx 1200$ кЭ/μ_B [15]. Поскольку полученное нами суммарное поле H_{tr} положительно и мало, можно лишь утверждать, что дополнительная спиновая плотность, переносимая от ионов Cr к ионам Nb, распределяется между орбиталями 5s и 4d² в отношении примерно 1:3.5. Для позиций Nb(0) можно предположить, что СТП от атомов Cr наводится только через ионы Se, а для Nb(1) и Nb(2) посредством прямого перекрытия орбиталей ионов Cr и Nb. Причем соотношение полей $H_{tr}(0)$, $H_{tr}(1)$ и $H_{tr}(2)$ говорит о том, что появление ионов хрома вблизи ниобия, по-видимому, приводит к уменьшению взаимного перекрытия

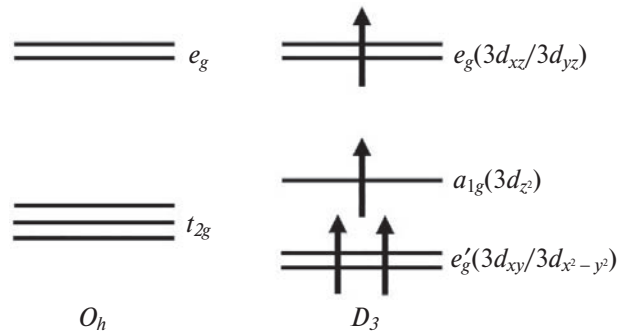


Рис. 7. Расщепление 3d-уровня Cr в кристаллическом поле.

орбиталей Nb и Se, понижая значение $H_{tr}(0)$ почти до нуля. Подобное уменьшение $H_{tr}(0)$, по-видимому, происходит также при переходе халькогенида $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ в магнитоупорядоченное состояние. Об этом свидетельствует уменьшение сдвига K_{iso} линии L_0 при $T < T_c$ (см. рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые выполнено ЯМР-исследование ди-халькогенидов Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.5$) в парамагнитном состоянии при использовании в качестве ЯМР-зондов ядер ^{93}Nb . Анализ спектров ЯМР ^{93}Nb позволил обнаружить наличие в Cr_xNbSe_2 трех магнитно-неэквивалентных позиций ниобия Nb(0), Nb(1) и Nb(2), в ближайшем окружении которых находятся соответственно 0, 1 и 2 иона хрома. Для каждой из позиций Nb в Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.5$) определены значения компонент тензоров магнитного сдвига и градиента электрического поля в месте расположения ядер ниобия.

Получено свидетельство формирования в $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ упорядочения позиций ионов хрома в плоскости ab в сверхструктуру $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0$, в то время как в соединении $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ явных признаков формирования какой-либо сверхструктуры обнаружено не было. Показано наличие ненулевого положительного наведенного от $3d$ -электронов Cr СТП, что свидетельствует о значительном перекрытии $4d$ -, $5s$ -оболочек ионов ниобия и $3d$ -орбиталей хрома. Из температурных зависимостей сдвига и восприимчивости в $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ сделана оценка этих наведенных на ядра Nb(0), Nb(1) и Nb(2) сверхтонких полей.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22–12–00220, <https://rscf.ru/project/22-12-00220/>, ИФМ УрО РАН). Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” и “Отдел криогенных технологий” ИФМ УрО РАН.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaul A.B. Two-dimensional layered materials: Structure, properties, and prospects for device applications // J. Mater. Research. 2014. V. 29. P. 348–361.
2. Guillamon I., Suderow H., Vieira S., Cario L., Diener P., Rodiere P. Superconducting Density of States and Vortex Cores of 2H-NbS₂ // Phys. Rev. Letters. 2008. V. 101. P. 166407.
3. Parkin S.S.P., Friend R.H. 3d transition-metal intercalates of the niobium and tantalum dichalcogenides. I. Magnetic properties // Philosophical Magazine B. 1980. V. 41. Iss. 1. P. 65–93.
4. Cao Y., Huang Z., Yin Y., Xie H., Liu B., Wang W., Zhu C., Mandrus D., Wang L., Huang W. Overview and advances in a layered chiral helimagnet $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$ // Mater. Today Advances. 2020. V. 7. P. 100080 (19 pp).
5. Toporova N.M., Sherokalova E.M., Selezneva N.V., Ogloblichev V.V., Baranov N.V. Crystal structure, properties and griffiths-like phase in niobium diselenide intercalated with chromium // J. Alloys Comp. 2020. V. 848. P. 156534 (11 pp.).
6. Gubkin A.F., Proskurina E.P., Kousaka Y., Sherokalova E.M., Selezneva N.V., Miao P., Lee S., Zhang J., Ishikawa Y., Torii S., Kamiyama T., Campo J., Akimitsu J., Baranov N.V. Crystal and magnetic structures of Cr_xNbSe_2 from neutron diffraction // J. Appl. Phys. 2016. V. 119. P. 013903 (6 pp).
7. Ogloblichev V.V., Baranov N.V., Agzamova P.A., Gertov A.Yu., Nosova N.M., Piskunov Yu.V., Sherokalova E.M., Selezneva N.V., Sadykov A.F., Smolnikov A.G. Electronic states in ferromagnetic Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.5$) studied by ^{53}Cr and ^{93}Nb NMR spectroscopy // Phys. Rev. B. 2021. V. 104. P. 245115 (10 pp).
8. Agzamova P., Ogloblichev V. Electronic Structure and Hyperfine Interactions in Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.5$) by DFT Studies // Appl. Magn. Resonance. 2023. V. 54. P. 439–448.
9. Геращенко А.П., Верховский С.В., Садыков А.Ф., Смольников А.Г., Пискунов Ю.В., Михалев К.Н. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ #2018663091. Simul 2018. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 22.10.2018 г.
10. Абрагам А. Ядерный магнетизм. Пер. с англ. Под ред. Г.В. Скроцкого. М.: Изд. иностр. лит., 1963. 551 с.
11. Hulliger F., Pobitschka E. On the magnetic behavior of new 2H NbS₂-type derivatives // J. Solid State Chem. 1970. V. 1. Iss. 2. P. 117–119.
12. Voorhoeve J.M., van den Berg N., Robbins M. Intercalation of the niobium-diselenide layer structure by first-row transition metals // J. Solid State Chemistry. 1970. V. 1. Iss. 2. P. 134–137.
13. Куркин М.И., Туров Е.А. ЯМР в магнитоупорядоченных веществах и его применения. М.: Наука, 1990. 248 с.
14. Винтер Ж. Магнитный резонанс в металлах. Пер. с англ. Под ред. А.П. Степанова. М.: Мир, 1976. 288 с.
15. Carter G.C., Bennett L.H., Kahan D.J. Metallic shifts in NMR-review of theory and comprehensive critical data compilation of metallic materials. 1. Review chapters NMR tables, evaluated knight-shifts in metals together with other solid-state and nuclear properties // Progress in Mater. Sci. 1977. V. 20. P. 1–378.
16. Mito M., Ohsumi H., Shishidou T., Kuroda F., Weinert M., Tsuruta K., Kotani Y., Nakamura T., Togawa Y., Kishine J., Kousaka Y., Akimitsu J., Inoue K. Observation of orbital angular momentum in the chiral magnet CrNb_3S_6 by soft x-ray magnetic circular dichroism // Phys. Review B. 2019. V. 99. P. 174439 (12 pp).

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622:537.635

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ КОБАЛЬТА Co^{2+} В МОНОКРИСТАЛЛАХ ШПИНЕЛИ $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$

© 2024 г. В. В. Шаповалов^a, В. А. Шаповалов^{b,*}, Т. В. Дрокина^c,
А. М. Воротынов^c, В. И. Вальков^b

^a Организация “Математика для Америки”, Нью-Йорк, США

^b ФГБНУ Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина,
ул. Розы Люксембург, 72, Донецк, 283048 Россия

^c Институт физики им. Л.В. Киренского РАН, Академгородок, 50/12, Красноярск, 660036 Россия

* e-mail: vashapovalov1@mail.ru

Поступила в редакцию 19.05.2023 г.

После доработки 21.10.2023 г.

Принята к публикации 29.10.2023 г.

Показано распределение ионов Co^{2+} по подрешеткам и структурно неэквивалентным положениям в элементарной ячейке кристаллической решетки монокристалла литийгаллиевой шпинели $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$. Такое распределение определяет свойства как моно-, так и нанокристаллических веществ. Распределение обеспечивается специальной технологией и проявляется в спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Распределение ионов Co^{2+} зависит от структурной и магнитной неэквивалентности. Структурная и магнитная неэквивалентность формирует многоминимумность потенциала кристаллического поля в элементарных ячейках монокристаллов в местах расположения ионов Co^{2+} . Ионы Co^{2+} находятся в комплексах с тетраэдрическим окружением ионами кислорода. Обнаружены и исследованы три типа спектров ЭПР ионов Co^{2+} . Спектр $\text{Co}^{2+}_{\text{тетр}}$ обязан иону Co^{2+} , замещающему ион Ga^{3+} , находящийся в тетраэдрическом кислородном окружении. Спектр $\text{Co}^{2+}_{\text{окт}}$, находящегося в кристаллическом поле аксиальной симметрии, принадлежит иону Co^{2+} , замещающему ион Li^+ , находящийся в октаэдрическом кислородном окружении. Спектр $\text{Co}^{2+}_{\text{окт}}$, находящегося в кристаллическом поле низкой симметрии, принадлежат иону Co^{2+} , замещающему ион Ga^{3+} , находящийся в октаэдрическом кислородном окружении. Ближайшее катионное окружение иона создает ромбические искажения за счет разной валентности Li^+ и Ga^{3+} . Исследование угловых зависимостей спектров показало наличие в элементарных ячейках по четыре и по 12 магнитно-неэквивалентных положений.

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс, монокристалл шпинели, элементарная ячейка кристаллической решетки, структурно неэквивалентные положения ионов

DOI: 10.31857/S0015323024010052, EDN: ZREKJH

ВВЕДЕНИЕ

Активное изучение шпинелей в настоящее время обусловлено их широкими научными и технологическими применениями [1–4]. В материаловедении, как правило, используются шпинели с определенными примесями. Такие примеси располагаются в октаэдрических и тетраэдрических комплексах элементарных ячеек кристаллических решеток шпинелей. В комплексах магнитные ионы Co^{2+} находятся в кислородном окружении. Распределение ионов кобальта Co^{2+} зависит от структурной и магнитной неэквивалентности ионов и от многоминимумности потенциала кристаллического поля в элементарных ячейках монокристаллов. От распределения ионов зависят свойства материалов, применяемых в приборах

и лечебных препаратах. Однако технология анализа отдельного комплекса в материале до сих пор не разработана. Поэтому актуальны исследования магнитного иона в элементарной ячейке монокристалла, что возможно методом электронного парамагнитного резонанса в монокристалле путем исследований угловых и температурных зависимостей спектров ЭПР магнитных ионов. В работах [5–13] подробно изучены нанокристаллы $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$, допированные кобальтом.

В настоящее время наблюдается рост научного интереса к соединениям со структурой шпинели благодаря возможностям синтеза нанокристаллических образцов [7]. Но при исследовании нанокристаллических образцов появляются затруднения, которых нет при исследовании

монокристаллов. Наиболее характерное свойство монокристалла — анизотропия, зависимость большинства физических свойств от направления. В нанокристаллических материалах нет такой зависимости, так как в реальном соединении анизотропия свойств усредняется. Интерпретация свойств нанокристаллических и монокристаллических материалов, имеющих одинаковый состав, является актуальной задачей [8–17]. Однако в этих работах не учитываются свойства отдельного комплекса с магнитным $3d^n$ -ионом в используемых композитных материалах (монокристаллы, нанокристаллы, полимеры и др.). В наноконтакте исследуемый металлический ион находится в лигандном окружении. Такой наноконтакт представляет собой часть элементарной ячейки материала. В каждом наноконтакте окружение иона имеет кристаллографическую симметрию, такую же, как и в монокристалле. Магнитные оси $3d^n$ -ионов располагаются, как правило, вдоль кристаллографических осей комплекса. В работах [8–17] не учитывается существование структурной неэквивалентности вводимых магнитных ионов в элементарную ячейку кристаллической решетки. Поэтому объективная информация об исследуемых соединениях затруднительна. До сих пор имеется ряд проблем в получении достоверных характеристик — определении местоположения иона, его ближайшего окружения, параметров электрического поля в месте расположения иона и др. Анализ структуры комплекса с металлическим ионом в композитных материалах [8–18] делали без исследований параметров электрического кристаллического поля в месте нахождения металлического иона, что возможно методом ЭПР.

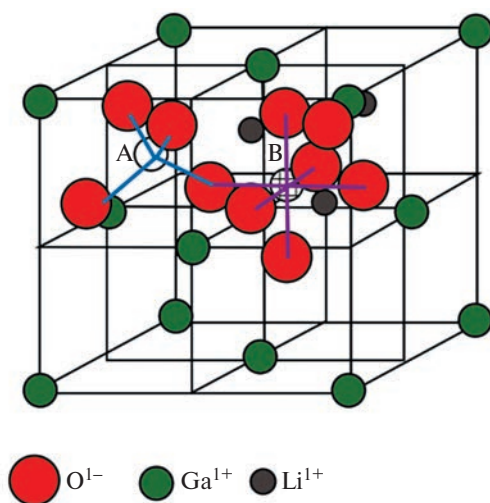


Рис. 1. Элементарная ячейка монокристалла литий-галлиевой шпинели $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$. Ближайшее окружение ионов кобальта Co^{2+} (позиции А, В) — кислородные тетраэдры и октаэдры.

Для исследования комплексов в монокристалле $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ с ионом кобальта мы применили один из наиболее информативных методов исследования электронной структуры соединений с точечными примесями — метод ЭПР [19]. В данной работе проведены экспериментальные исследования по обнаружению и изучению спектров ЭПР ионов Co^{2+} в монокристаллах литийгаллиевой шпинели $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ в интервале температур от гелиевых до комнатных.

Элементарная ячейка монокристалла литийгаллиевой шпинели $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ изображена на рис. 1. Элементарная ячейка содержит кислородные октаэдры и тетраэдры, внутри которых расположены магнитные зонды — ионы кобальта Co^{2+} , занимающие А (тетраэдрические позиции) и В (октаэдрические позиции).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методика эксперимента и техника измерений определяется физической задачей, для успешного решения которой необходимо выполнить ряд требований, предъявленных к экспериментальной установке. Вышеизложенные факты дали основание для выбора рабочей частоты радиоспектрметра $\nu = 37.5$ ГГц ($\lambda = 8$ мм). Магнитные поля для выполнения условий $g = 2$ должны быть более 13.5 кГс.

Для выполнения поставленной задачи выбран супергетеродинный тип спектрометра с отражательным резонатором, на котором возможно получение предельно высокой чувствительности и который хорошо приспособлен для работы при низких температурах. Одним из основных элементов радиоспектрметра является низкотемпературный прямоугольный резонатор отражательного типа. Подстройка частоты резонатора по диапазону клистрона осуществляется бесконтактным поршнем. Для ориентации магнитных осей в резонаторе предусмотрено устройство для вращения образцов с выведенным лимбом для отсчета углов. Кристалл наклеивается на поворотный столик, укрепленный на узкой боковой стенке резонатора в пучности микроволнового магнитного поля H_1 , имеющего вертикальное направление. Так как постоянное поле при вращении магнита имеет горизонтальное направление, то всегда выполняется условие $H_1 \perp H_0$.

Для решения поставленной физической задачи необходимо было в широких пределах менять рабочую температуру исследуемого кристалла. Поэтому резонатор помещали в четырехстенный гелиевый сосуд Дьюара, который заканчивается трехстенным отростком — пальцем, помещенным между наконечниками магнита. Жидкий гелий обладает диэлектрической проницаемостью $\epsilon \approx 1$

и поэтому при попадании в резонатор не изменяет существенно частоту. Однако за счет теплоподвода жидкий гелий в резонаторе кипит, что приводит к значительным помехам при измерении спектров ЭПР. Поэтому резонатор изолировали от гелиевой ванны тонкостенным сосудом из нержавеющей стали. Для изменения температуры от 4.2° вплоть до азотных $T = 77$ К применяли нагревательную печь из константановой проволоки $R = 200$ Ом, которую наматывали на тело резонатора. Питание печи производится от источника постоянного тока. Для уменьшения теплоотвода от резонатора применяется волноводный мост из нержавеющей стали, а резонатор вакуумируется. Аналогично повышали температуру от $T = 77$ К до комнатной при заливке в сосуд Дьюара жидкого азота. Датчиками температуры в диапазоне температур 4.2–77 К и 55–300 К служили помещенные на внешней стенке резонатора в непосредственной близости от образца угольное и медное сопротивление. Градуировка датчиков температуры произведена по методике, описанной в литературе [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Электронная конфигурация двухвалентного кобальта $3d^7$, $L = 3$ и $S = 3/2$. Основным термом Co^{2+} , находящегося в свободном состоянии, согласно правилу Хунда является $^4F_{9/2}$. Следовательно, основное спектроскопическое состояние $^4F_{9/2}$ семикратно вырождено по орбитальному квантовому числу $(2L+1)$ и четырехкратно вырождено по спину $(2S+1)$. В чисто кубическом кристаллическом поле октаэдрической симметрии вырождение частично снимается, нижним уровнем является орбитальный триплет, каждый уровень которого четырехкратно вырожден по спину. При воздействии кристаллических полей с симметрией ниже кубической и спин-орбитальной связи триплет Γ_4 расщепляется на шесть крамеровских дублетов, расстояние между которыми порядка сотен обратных сантиметров. Поэтому из-за сильной спин-орбитальной связи спектр ЭПР Co^{2+} в октаэдрическом окружении можно наблюдать только при низких температурах на нижнем дублете с эффективным спином $S' = 1/2$ (истинный спин $S = 3/2$). Спектр ЭПР обладает сильной анизотропией и существенным отклонением g -фактора от g -фактора для чисто спинового состояния.

Монокристаллы со структурой шпинели $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ выращиваются методом спонтанной кристаллизации из раствора окислов в расплавленных солях. Технология получения монокристаллов $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ аналогична технологии роста соответствующих ферритов [21]. При выращи-

вании использовали следующий температурный режим: нагрев до 1150°C и выдержка при этой температуре 10 ч. Охлаждение от 1150°C до 1000°C по программе 6 град/ч. При 1000°C выдержка 30 ч, охлаждение до 600°C по программе 2 град/ч, от 600°C до 400°C – 6 град/ч. При 400°C печь выключали. Такой температурный режим обеспечивает получение кристаллов в упорядоченном состоянии. Выращенные монокристаллы литийгаллиевой шпинели имели форму октаэдров с размером грани до 4 мм. Содержание вводимых парамагнитных ионов меняли в пределах 0.01–0.5 вес.%. Распределение Co^{2+} происходит в процессе роста монокристалла и обеспечивается заданием параметров роста монокристалла.

Спектр ЭПР ионов Co^{2+} исследовали на частоте 37 ГГц в интервале температур 4.2–77 К. Исследование спектра ЭПР Co^{2+} $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ при $T = 4.2$ К в плоскостях $\{110\}$ и $\{111\}$ показало наличие трех типов спектров ЭПР в кристаллическом поле аксиальной и ромбической симметрии и $\text{Co}^{2+}_{\text{тетр}}$ в поле аксиальной симметрии.

Измерения спектра ЭПР $\text{Co}^{2+}_{\text{ромб}}$ проведены при $T = 4.2$ К. При $T = 77$ К спектр не наблюдается. Спектр ЭПР состоит из разрешенной сверхтонкой структуры (СТС) вдоль осей z и x и не разрешен для $H_0 // y$. Исследование угловой зависимости спектра показало наличие двенадцати магнитно-неэквивалентных положений $\text{Co}^{2+}_{\text{ромб}}$ в элементарной ячейке. Такая низкая симметрия кристаллического поля приводит к существованию трех значений g -факторов в трех главных ориентациях, а также трех значений констант A_{ij} – тензора сверхтонкого взаимодействия. Каждое положение Co^{2+} описывается спин-гамильтонианом:

$$H = g_x \beta H S_x + g_y \beta H S_y + g_z \beta H S_z + AS_z I_z + BS_x I_x + CS_y I_y \quad (1)$$

с эффективным спином $S' = 1/2$ и ядерным спином $I = 7/2$.

Ось z кристаллического поля отклонена на угол 14° от оси $\langle 111 \rangle$, ось x совпадает с направлением $\langle 110 \rangle$. Экспериментальные значения констант спин-гамильтониана в трех главных ориентациях:

$$\begin{aligned} g_z &= 6.927 \pm 0.005, A = (229.6 \pm 3) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \\ g_x &= 1.972 \pm 0.002, B = (30.4 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \\ g_y &= 2.855 \pm 0.005, C = 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Линия ЭПР расщепляется на 8 компонент СТС.

Измерения “аксиального” спектра $\text{Co}^{2+}_{\text{окт}}$ в кислородном октаэдре проведены при $T = 4.2$ К.

При 77 К спектр ЭПР не наблюдается. Анализ угловой зависимости спектра (рис. 2) говорит о наличии четырех магнитно-неэквивалентных положений ионов $\text{Co}^{2+}_{\text{окт}}$ в элементарной ячейке. Спектр ЭПР в параллельной ориентации состоит из хорошо разрешенной сверхтонкой структуры из восьми линий, которая обусловлена ядерным спином $I = 7/2$. В перпендикулярной ориентации СТС не разрешена. Спектр разрешается при отклонении магнитного поля от перпендикулярной ориентации в плоскости {110} на угол $\pm 6^\circ$. Параллельная ориентация кристаллического поля совпадает с осью $\langle 111 \rangle$. Для проверки аксиальности спектра снимали угловую зависимость в плоскости {111}, которая является гранью октаэдра. На рис. 2 показана угловая зависимость для ионов Co^{2+} , находящихся в электрическом кристаллическом поле аксиальной симметрии в плоскости {110} при температуре $T = 4.2$ К. Линии, обозначенные цифрами без штрихов, соответствуют первой линии СТС, со штрихами – восьмой. Кривые 1, 2 показывают угловую зависимость для ионов, параллельные ориентации которых совпадают с направлениями $\langle 111 \rangle$, лежащими в исследуемой плоскости {110} (рис. 3). Кривые 3, 4 и 3', 4' представляют собой спектр ЭПР от двух магнитно неэквивалентных ионов, параллельные ориентации которых находятся в плоскости, которая перпендикулярна исследуемой плоскости {110}.

Спектр каждого иона Co^{2+} описывается спин-гамильтонианом (3):

$$H = g_{//}\beta H_z S_z + g_{\perp}\beta (H_x S_x + H_y S_y) + A S_z I_z + B (S_x I_x + S_y I_y) \quad (3)$$

с эффективным спином $S = 1/2$ и ядерным спином $I = 7/2$.

Получены следующие экспериментальные значения констант спин-гамильтониана (4):

$$g_{//} = 7.295 \pm 0.005, A = (283 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}; \\ g_{\perp} = 2.311 \pm 0.002, B = 0. \quad (4)$$

Изучение угловых зависимостей положения линий спектра ЭПР при 4.2 К в плоскостях {110} и {111} показало наличие $\text{Co}^{2+}_{\text{тетр}}$ в поле аксиальной симметрии.

Тетраэдрический Co^{2+} . Основное спектроскопическое состояние $^4F_{9/2}$. В кубическом поле тетраэдрической симметрии нижним уровнем является орбитальный синглет, который отстоит от ближайшего орбитального триплета на расстоянии порядка 10^4 см^{-1} и четырехкратно вырожден по спину. Нижний орбитальный синглет расщепляется на два спиновых дублета, нижним из которых является уровень с $S_z = \pm 1/2$, спектр четко виден как при гелиевых, так и при азотных тем-

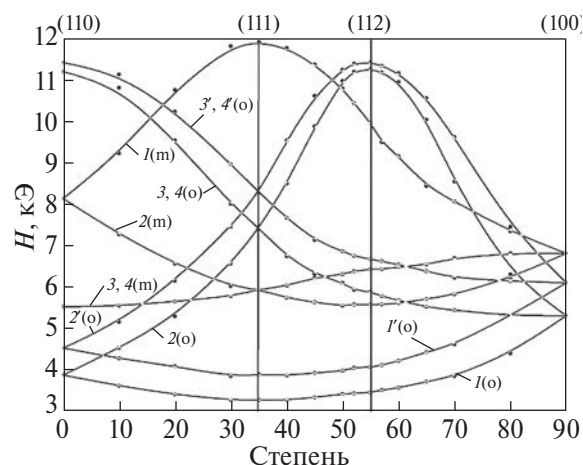


Рис. 2. Угловая зависимость положений линий спектра ЭПР для ионов Co^{2+} аксиальной симметрии в плоскости {110} при $T = 4.2$ К [22]. Буквами о и m рядом с цифрой на линии обозначены октаэдрические и тетраэдрические позиции Co^{2+} соответственно.

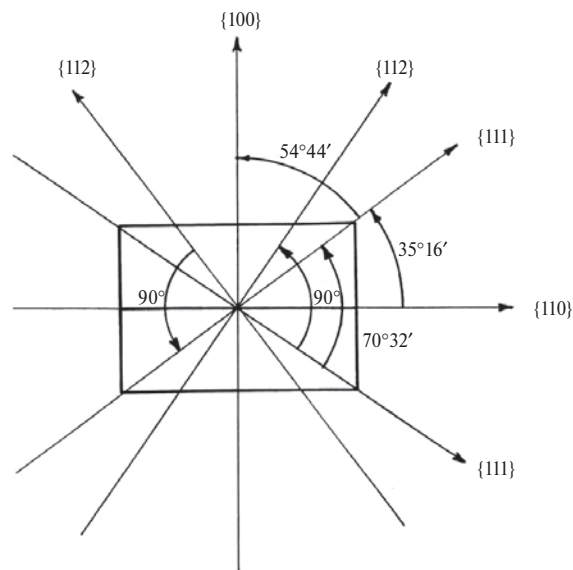


Рис. 3. Плоскость {110} правильного октаэдра.

пературах, причем интенсивность спектра при гелиевых температурах гораздо выше.

Спектр ЭПР при $T = 4.2$ К исследован в плоскости {110} (рис. 3). Параллельная ориентация совпадает с направлением $\langle 111 \rangle$, сверхтонкая структура ЭПР в этой ориентации разрешена. При отклонении от параллельной ориентации на угол $\pm 4^\circ$ СТС, состоящая из восьми компонент согласно $I = 7/2$, исчезает. При $T = 77$ К СТС не разрешается. Изучение угловой зависимости положения линий спектра ЭПР показало наличие четырех магнитно неэквивалентных положений ионов в элементарной ячейке. Спектр каждого иона описывается гамильтонианом аксиальной симметрии. Эффективный спин $S = 1/2$, так как мы наблюдали переход только на нижнем

уровне $S_z = \pm \frac{1}{2}$. Константы гамильтониана при $T = 4.2$ К:

$$g_{//} = 2.203 \pm 0.002, A = (30 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \quad (5)$$

$$g_{\perp} = 4.621 \pm 0.005, B = 0.$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обсудим экспериментальные результаты по исследованию ионов Co^{2+} в монокристалле $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$. Было обнаружено и изучено два октаэдрических центра Co^{2+} , которым соответствуют спектры аксиальной и ромбической симметрии. Соотношение интенсивностей спектров октаэдрических $\text{Co}_{\text{акс}}^{2+} : \text{Co}_{\text{ромб}}^{2+} = 2:1$ при $T = 4.2$ К. Разная интенсивность спектров позволила четко их разделить.

Третий тип спектров обязан иону Co^{2+} , находящемуся в тетраэдрическом окружении. Основанием для этого предположения послужили следующие факты:

1. Спектр ЭПР $\text{Co}_{\text{тетр}}^{2+}$ наблюдали не только при температурах жидкого гелия, но и при $T = 77$ К, что исключено для $\text{Co}_{\text{окт}}^{2+}$.

2. Угловая зависимость (рис. 2) показывает, что спектр $\text{Co}_{\text{тетр}}^{2+}$ является как бы обратным спектру $\text{Co}_{\text{окт}}^{2+}$, что находится в соответствии со знаками потенциальных функций для этих случаев.

3. Константа СТС для $\text{Co}_{\text{тетр}}^{2+}$ в несколько раз меньше, чем для $\text{Co}_{\text{окт}}^{2+}$, так как орбитальный момент для основного состояния в поле октаэдрической симметрии не заморожен и дает вклад первого порядка в величину A .

Обнаруженные и исследованные три типа спектров ЭПР позволяют сделать следующие заключения:

1. При введении в матрицу упорядоченной литийгаллиевой шпинели примеси кобальта последний замещает ионы Ga^{3+} как в А, так и В-позициях, и ионы Li^+ , находящиеся в В-позиции.

2. Спектр $\text{Co}_{\text{тетр}}^{2+}$ обязан иону Co^{2+} , замещающему ион Ga^{3+} , находящийся в тетраэдрическом кислородном окружении (А-позиция).

3. Спектр находящейся в кристаллическом поле аксиальной симметрии принадлежит иону Co^{2+} , замещающему ион Li^+ , находящийся в октаэдрическом кислородном окружении (В-позиция). Ближайшее катионное окружение исследуемого иона создает только аксиальные искажения вдоль осей $\langle 111 \rangle$.

4. Спектр “октаэдрического Co^{2+} ”, находящегося в кристаллическом поле низкой симметрии, принадлежит иону Co^{2+} , замещающему ион Ga^{3+} , находящийся в В-позиции. Ближайшее катионное окружение иона создает ромбические искажения за счет разной валентности Li^+ и Ga^{3+} .

5. Соотношение интенсивностей спектров октаэдрических $\text{Co}_{\text{акс}}^{2+} : \text{Co}_{\text{ромб}}^{2+} = 2:1$ позволяет го-

ворить о том, что ионы Co^{2+} в кислородных октаэдрах литийгаллиевой шпинели более предпочтительно замещают ионы Li^+ , чем ионы Ga^{3+} . Это обстоятельство можно объяснить тем, что характеристические расстояния анион — катион для ионов Li^+ , Ga^{3+} , Co^{2+} с координационным числом 6 равны 2.135, 1.993, 2.126 соответственно, т. е. ионам Co^{2+} энергетически более выгодно замещать ионы Li^+ , чем ионы Ga^{3+} .

6. Сравнение констант спингамильтониана для октаэдрических Co^{2+} позволяет предположить, что в случае замещения октаэдрического Ga^{3+} ковалентность выше, так как орбитальные вклады в величину g -фактора и константы СТС A меньше, чем в случае замещения ионом Co^{2+} октаэдрического Li^+ . Это обстоятельство подтверждается также соответствующими характеристическими расстояниями анион — катион.

Объяснение распределения Co^{2+} в монокристаллах $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ представлены на рис. 4. Показана зависимость потенциала кристаллического поля E от расстояния R в относительных единицах. Расстояние R отложено в относительных единицах, т. к. концентрация ионов Co^{2+} мала и расстояния между ионами в элементарных ячейках различны.

Изучение угловых зависимостей спектров ЭПР позволило определить форму потенциала кристаллического поля в месте расположения ионов Co^{2+} .

Вдоль кристаллографических направлений типа $[111]$ форма многоминимумного потен-

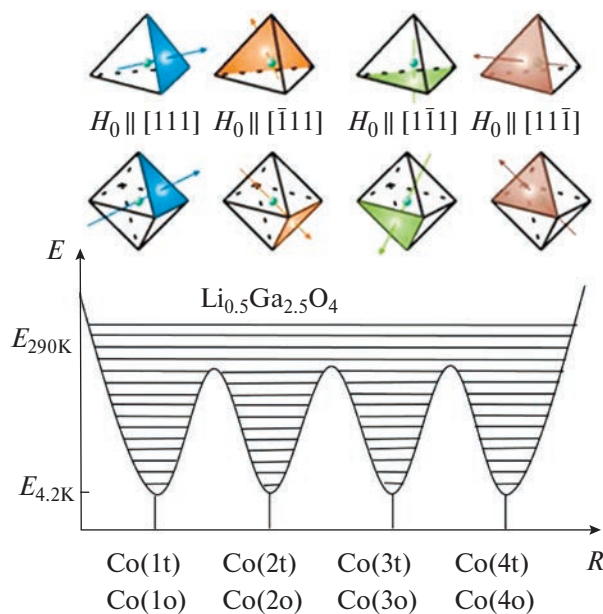


Рис. 4. Зависимость потенциала кристаллического поля E от расстояния R . Минимумы расположены вдоль осей типа $[111]$. Показаны тетраэдрические (t) и октаэдрические (o) узлы с ионами Co^{2+} в элементарной ячейке.

циала имеет эквивалентные минимумы, разделенные потенциальными барьерами. На рис. 4 стрелками показаны направления $\langle 111 \rangle$. Эти направления перпендикулярны плоскостям (111) октаэдров и тетраэдров. Приведены четыре минимума. Магнитное поле H_0 параллельно главной магнитной оси z иона Co^{2+} , направление показано стрелкой. В элементарной ячейке имеются магнитно неэквивалентные положения ионов Co^{2+} , расположенные в тетраэдрическом и октаэдрическом кислородном окружении. Показаны такие комплексы в виде октаэдров и тетраэдров. Положения ионов Co^{2+} обозначены буквами о и т. Показаны тетраэдрические — $\text{Co}(1t)$, $\text{Co}(2t)$, $\text{Co}(3t)$, $\text{Co}(4t)$ и октаэдрические — $\text{Co}(1o)$, $\text{Co}(2o)$, $\text{Co}(3o)$, $\text{Co}(4o)$ неэквивалентные положения ионов кобальта.

ВЫВОДЫ

В элементарной ячейке монокристалла $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$ допированные ионы кобальта Co^{2+} имеют различные предпочтительные возможности для распределения в четырех тетраэдрах, замещающих ионы Ga^{3+} , четырех октаэдрах аксиальной симметрии, замещающих ионы Li^+ , и в двенадцати октаэдрах низкой симметрии, замещающих ионы Ga^{3+} . Такое распределение ионов кобальта определяет свойства веществ, как монокристаллических, так и нанокристаллических. Таким образом, существует возможность получения как минимум двадцати типов материалов литийгаллиевой шпинели $\text{Li}_{0.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_4$, допированной ионами Co^{2+} , с заданными свойствами. Достижение такого результата может быть обеспечено с помощью определенной технологии изготовления как моно-, так и нанокристаллических материалов. В случае смешанного распределения ионов Co^{2+} возможно получение гораздо большего числа новых типов материалов.

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета институтов и организации. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsurkan V., Nidda H., Deisenhofer J., Lunkenheimer P., Loidl A. On the complexity of spinels: Magnetic, electronic, and polar ground states // *Phys. Reports*. 2021. V. 926. P. 1–86.
2. Maigny L., Dupont M. *Spinel: Occurrences, Physical Properties and Applications* / Nova Sci. Publishers. Inc: New York. USA. 2013.

3. Ganesh I.A. Review on Magnesium Aluminate (MgAl_2O_4) Spinel: Synthesis, Processing and Applications // *Int. Mater. Rev.* 2013. V. 58. P. 63–112.
4. Zou Y., Gréaux S., Irifune T., Li B., Higo Y. Unusual Pressure Effect on the Shear Modulus in MgAl_2O_4 Spinel // *J. Phys. Chem. C* 2013. V. 117. P. 24518–24526.
5. Riesen H., Yildirim B. Persistent spectral hole-burning in diffuse reflection: application to nanocrystalline LiGa_5O_8 : Co^{2+} // *J. Phys. Chem. Lett.* 2010. V. 1. P. 2380–2384.
6. Yildirim B. Spectroscopic and Structural Investigations of Transition Metal Ion Doped Nanocrystalline LiGa_5O_8 . <http://handle.unsw.edu.au/1959.4/52631>
7. Sickafus K.E., Wills J.M. Spinel Compounds: Structure and Property Relations // *J. Am. Ceram. Soc.* 1999. V. 82. P. 3279–3292.
8. Macfarlane R.M., Vial J.C. Photon-gated spectral hole burning in LiGa_5O_8 : Co^{2+} // *Phys. Rev. B*. 1986. V. 34. P. 1–4.
9. Malyarevich A.M., Yumashev K.V. Saturable absorbers based on tetrahedrally coordinated transition-metal ions in crystals // *J. Appl. Spectr.* 2009. V. 76. P. 1–43.
10. Donegan J.F., Anderson F.G., Bergin F.J., Glynn T.J., Imbusch G.F. Optical and magnetic-circular-dichroism optically-detected-magnetic-resonance study of the Co^{2+} ion in LiGa_5O_8 // *Phys. Rev. B*. 1992. V. 45. P. 563–573.
11. Ishihara T., Tanaka K., Hirao K., Soga N. Synthesis and optical properties of transparent LiAl_5O_8 : Co^{2+} films by the sol-gel method // *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1997. V. 70. P. 1347–1351.
12. Lever A.B.P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*. Elsevier Science Publisher: Amsterdam, 1984. P. 863.
13. Riesen H., Badek K., Stevens-Kalceff M. Correlation between inhomogeneous width and crystallite size: $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ luminescence of Co(II) in nanocrystalline ZnAl_2O_4 // *Chem. Phys. Lett.* 2010. V. 501. P. 103–107.
14. Burda C., Chen X.B., Narayanan R., El-Sayed M.A. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes // *Chem. Rev.* 2005. V. 105. P. 1025–1102.
15. Talapin D.V., Lee J.S., Kovalenko M.V., Shevchenko E.V. Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. P. 389–458.
16. Träger F. Editorial: Optical properties of nanoparticles // *Appl. Phys. B*. 2001. V. 73. P. 291.
17. Jaramillo T.F., Baeck S.H., Kleiman-Shwarscstein A., Choi K.S., Stucky G.D., McFarland E.W. Automated electrochemical synthesis and photoelectrochemical characterization of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ thin films for solar hydrogen production // *J. Combinat. Chem.* 2005. V. 7. P. 264–271.
18. Huppertz H., Hering S.A., Zvoriste C.E., Lauterbach S., Oeckler O., Riedel R., Kinski I. High-Pressure Synthesis, Electron Energy-Loss Spectroscopy Investigations, and

- Single Crystal Structure Determination of a Spinel-Type Gallium Oxonitride $\text{Ga}_{2.79\pm 0.21}(\text{O}_{3.05}\text{N}_{0.76\pm 0.19})$ // Chem. Mater. 2009. V. 21. P. 2101–2107.
19. *Abragam A., Bleaney B.* Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions. Clarendon press: Oxford, U.K. 1970. P. 928.
20. *Уайт Т.К.* Экспериментальная техника в физике низких температур. М.: Физматгиз, 1961.
21. *Селезнев В.Н., Пухов И.К., Дрокин А.К., Шаповалов В.А.* Магнитная кристаллографическая анизотропия монокристаллов литиевого и литий-цинкового ферритов с малыми добавками кобальта // ФТТ. 1970. Т. 12. Вып. 3. С. 885–891.
22. *Кожухарь А.Ю., Селезнев В.Н., Цинцадзе Г.А., Шаповалов В.А.* Электронный парамагнитный резонанс ионов Co^{2+} в литий-галлиевой шпинели // ФТТ. 1973. Т. 15. Вып. 3. С. 706–709.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.611.3

НОВЫЙ СТАЦИОНАРНЫЙ РЕЖИМ СВЯЗАННЫХ КОЛЕБАНИЙ ВИХРЕЙ В ТРЕХСЛОЙНОМ СПИН-ТРАНСФЕРНОМ НАНООСЦИЛЛЯТОРЕ ПРИ БОЛЬШИХ ЗНАЧЕНИЯХ ТОКОВ

© 2024 г. Г. И. Антонов^{a,*}, Е. Г. Екомасов^{a,b}, К. А. Звездин^c, Н. Г. Пугач^d

^a Уфимский Университет Науки и Технологий, ул. Заки Валиди, 32, Уфа, 450076 Россия

^b Башкирский Государственный Педагогический Университет,
ул. Октябрьской революции, 3-а, Уфа, 450008 Россия

^c Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

^d Национальный исследовательский университет “Высшая Школа Экономики”,
ул. Мясницкая, 20, Москва, 101000 Россия

* e-mail: georgij.antonow@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.06.2023 г.

После доработки 24.09.2023 г.

Принята к публикации 04.10.2023 г.

Исследуется влияние большого по величине спин-поляризованного тока на связанную динамику вихрей в спин-трансферных наноосцилляторах диаметром 400 нм. Обнаружены новые стационарные режимы связанных колебаний вихрей как для одинаковых, так и для противоположных полярностей ядер. Изучена зависимость частоты стационарных связанных колебаний магнитных вихрей от величины спин-поляризованного тока. Найденный эффект можно использовать для повышения рабочих частот спин-трансферных наноосцилляторов.

Ключевые слова: магнитные вихри, спин-трансферный наноосциллятор, магнитные нанодиски

DOI: 10.31857/S0015323024010064, **EDN:** ZQWBYS

ВВЕДЕНИЕ

Относительно недавно было теоретически и экспериментально показано, что в магнитных наноструктурах между спин-поляризованным током и намагнитченностью может возникнуть прямое (контактное) взаимодействие, которое способно привести к процессам перемагничивания и более сложной динамике спинов в магнитных материалах. Этот эффект обусловлен переносом спинового момента и имеет квантовую природу. Важным экспериментальным подтверждением эффекта переноса спина является возбуждение осцилляций намагнитченности в спин-вентильных наноструктурах [1–5]. Системы, в которых таким образом возбуждается прецессия намагнитченности, называются спин-трансферными наноосцилляторами (СТНО). Частота осцилляций в подобных трехслойных системах зависит от величины приложенного спин-поляризованного тока, и ей можно управлять в достаточно широких для технических приложений пределах. Спин-трансферный наноосциллятор часто представляет собой наностолбик, который имеет два магнитных слоя, разделенных немагнитной прослойкой. В магнитных слоях может существовать,

как основное состояние, магнитный вихрь. Интерес к изучению вихревых СТНО связан с большими перспективами их практического применения и некоторыми преимуществами перед традиционными СТНО [6–13]. Обзор последних достижений в этой области дан в работе [14].

Магнитная структура вихря, находящегося в условиях равновесия в центре нанодиска, качественно выглядит следующим образом: поле намагнитченности лежит в плоскости и закручивается вокруг центра вихря; в его малой окрестности намагнитченность выходит из плоскости и ориентируется перпендикулярно ей в центре диска. Как показано в работе [15], характерной чертой вихревого распределения является наличие центральной части вихря с перпендикулярной компонентой намагнитченности. Эта центральная часть называется ядром вихря (диаметр ядра порядка 10 нм). Возможны два направления намагнитченности в ядре вихря (полярности) вверх или вниз, что можно использовать, например, в цифровых устройствах памяти [14].

Изучению динамики магнитостатически связанных магнитных вихрей посвящено много экспериментальных и теоретических работ [13, 16–20]. Свойства такой системы во многом зависят

от взаимной ориентации ядер вихрей. С помощью спин-поляризованного тока можно возбудить гиротропные колебания магнитостатически связанных вихрей с постоянной частотой как с параллельной, так и с антипараллельной полярностью вихрей [20–25]. Однако режим существования стационарных связанных колебаний вихрей имеет ограничения по току [20–23]. Показано [20, 23], что ниже первого критического тока существует затухающий режим колебаний вихрей. А выше второго критического тока для наностолбиков большого и среднего диаметра после достижения вихрем в более толстом слое критической скорости происходит динамическое переключение полярности этого вихря. Затем вихри с изменившейся полярностью переходят опять на стационарный режим с новой частотой и радиусом. В работе [23] было показано, что для случая СТНО большого диаметра – 400 нм и начального состояния в виде вихрей с одинаковой полярностью, в диапазоне плотностей тока от нуля до $j = 14 \times 10^7$ А/см² наблюдали три режима связанной динамики вихрей (рис. 1). При плотности тока менее $j = 4.8 \times 10^7$ А/см² наблюдали затухающие колебания вихрей. После увеличения плотности тока выше $j = 4.8 \times 10^7$ А/см² наблюдали стационарные связанные колебания вихрей с одинаковой полярностью. Также было показано, что для одиночного диска с увеличением величины тока могут возникать новые динамические эффекты [26]. Для двухвихревого СТНО пока данный вопрос совсем не исследован. В данной работе теоретически, с помощью микромагнитного моделирования, исследуется влияние большого по величине спин-поляризованного тока на связанную динамику вихрей в СТНО большого диаметра – 400 нм, когда из-за геометрических ограничений магнитный вихрь не выходит за границы намагниченности диска.

ДИНАМИКА ВИХРЕЙ ОДИНАКОВОЙ ПОЛЯРНОСТИ

Рассмотрим наностолбик кругового сечения диаметром 400 нм. Он содержит три слоя: толстый магнитный слой из пермаллоя (толщина 15 нм), промежуточный немагнитный слой (толщина 10 нм) и тонкий магнитный слой из пермаллоя (толщина 4 нм). Магнитные параметры системы следующие [14]: намагниченность насыщения $M_s = 700$ Эрг/(Гс×см³) для толстого и $M_s = 600$ Эрг/(Гс×см³) для тонкого слоя, обменная жесткость $A = 1.2 \times 10^{-6}$ Эрг/см для толстого, $A = 1.12 \times 10^{-6}$ Эрг/см для тонкого слоя, параметр затухания Гильберта $\alpha = 0.01$, гиромагнитное отношение $\gamma = 2.0023$ (Э×с)⁻¹. Нелинейную динамику вектора намагниченности $\mathbf{M}$ в магнитном

слое будем описывать с помощью обобщенного уравнения Ландау–Лифшица. Оно содержит дополнительный вращательный момент, ответственный за взаимодействие тока с намагниченностью, и имеет вид [14]:

$$\mathbf{M} = -\gamma[\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}}] + \frac{\alpha}{M_s}[\mathbf{M} \times \mathbf{M}] + T_{s,t}. \quad (1)$$

Эффективное поле $\mathbf{H}_{\text{eff}}$ представляет собой сумму полей магнитостатического и обменного взаимодействий, классического магнитного поля Эрстеда, индуцированного током в проводнике, где γ – гиромагнитное отношение, α – параметр затухания, M_s – намагниченность насыщения, $T_{s,t}$ – дополнительный вращательный момент, линейно зависит от величины плотности тока и его поляризации и имеет вид:

$$T_{s,t} = -\frac{\gamma_0 a_j}{M_s} \mathbf{M} \times [\mathbf{M} \times \mathbf{m}_{\text{ref}}] + \gamma b_j [\mathbf{M} \times \mathbf{m}_{\text{ref}}], \quad (2)$$

$$a_j = \frac{\hbar}{2|e|d} P \frac{1}{M_s} J_e, \quad b = \beta \alpha_j, \quad \beta \sim 0.05 - 0.2,$$

где $\hbar$ – постоянная Планка; e – заряд электрона; d – толщина слоя; J_e – плотность тока; P – поляризация тока; $\mathbf{m}_{\text{ref}}$ – единичный вектор вдоль намагниченности опорного слоя.

Для численного моделирования связанной динамики магнитных вихрей использован пакет программ для микромагнитного моделирования SpinPM. Он позволяет численно интегрировать обобщенное уравнение Ландау–Лифшица методом Рунге–Кутты четвертого порядка. Этот пакет оказался эффективным инструментом для численного исследования динамики связанных вихрей (см., например, [16, 20, 23]). Размер ячейки вычислительной сетки составляет $2 \times 2 \times 5$ нм³ для толстого слоя и $2 \times 2 \times 4$ нм³ для тонкого. При рассматриваемой толщине магнитных дисков считали, что намагниченность в каждой точке магнитного диска зависит только от X и Y . В начальный момент времени магнитные вихри существуют в каждом магнитном слое, и система находится в равновесии. Магнитные вихри с одинаковой полярностью будем называть П-вихрями, с разной полярностью будем называть АП-вихрями. Поляризация тока $P = 0.1$.

Далее рассмотрим движение вихрей под влиянием больших, чем $j = 14 \times 10^7$ А/см², величин плотности тока, не рассмотренных ранее [23]. Отметим, что увеличение тока вполне допустимо, т. к., во-первых, плотность тока при этом остается по порядку величины такой же, как и в рассмотренных ранее случаях [16, 24, 25]; во-вторых, в литературе известны работы (см., напр., [27, 28]), где рассматривали ток до 100 мА. Также во многом результаты моделирования могут быть

обобщены для случаев возбуждения вихрей беззарядовым спиновым током [29], когда нет ограничения на плотность электрического тока, текущего через туннельный барьер.

Численный эксперимент заключался в следующем. В начальный момент имеем два вихря одинаковой полярности и киральности. Затем включаем спин-поляризованный ток и изучаем связанную динамику вихрей. На рис. 1 показаны траектории движения координат центров вихрей в толстом и тонком магнитных слоях при плотности тока $j = 20 \times 10^7$ А/см². Из рисунков видно, что вихрь выходит из центра (точка 1) и некоторое время движется по кривой. Далее вихрь начинает двигаться с ускорением по спирали против часовой стрелки и выходит на стационарную орбиту, где движение происходит с постоянным радиусом и частотой. Точки 1 (момент времени 0 нс) и 2 (момент времени 10 нс) соответствуют начальному и конечному положению вихря на диске. При данной величине тока режим П-вихрей не меняется. Вихри располагаются при движении практически друг под другом и радиусы их траекторий отличаются на единицы нанометров.

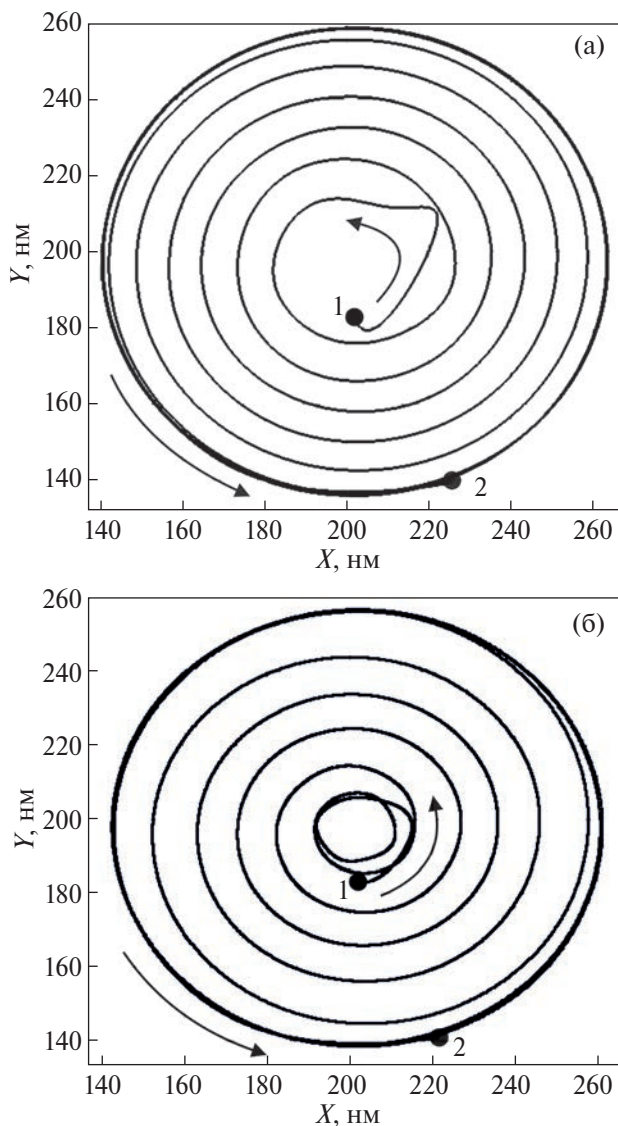


Рис. 1. Траектория движения центра вихря при плотности тока $j = 20 \times 10^7$ А/см²: (а) в толстом слое, (б) в тонком слое. Точки 1 и 2 соответствуют моментам времени 0 и 10 нс соответственно.

Итак, численный расчет показал, что при увеличении тока выше некоторого его критического значения перестает наблюдаться динамическое переключение полярности вихря в толстом магнитном слое. Наблюдается же движение вихрей по круговым траекториям с одинаковым значением частоты. Более детальные расчеты показали, что существует целый диапазон токов от $j = 18 \times 10^7$ А/см² до $j = 25 \times 10^7$ А/см² (см. рис. 2), где существует режим стационарных колебаний П-вихрей. Отметим, что в данном случае, в от-

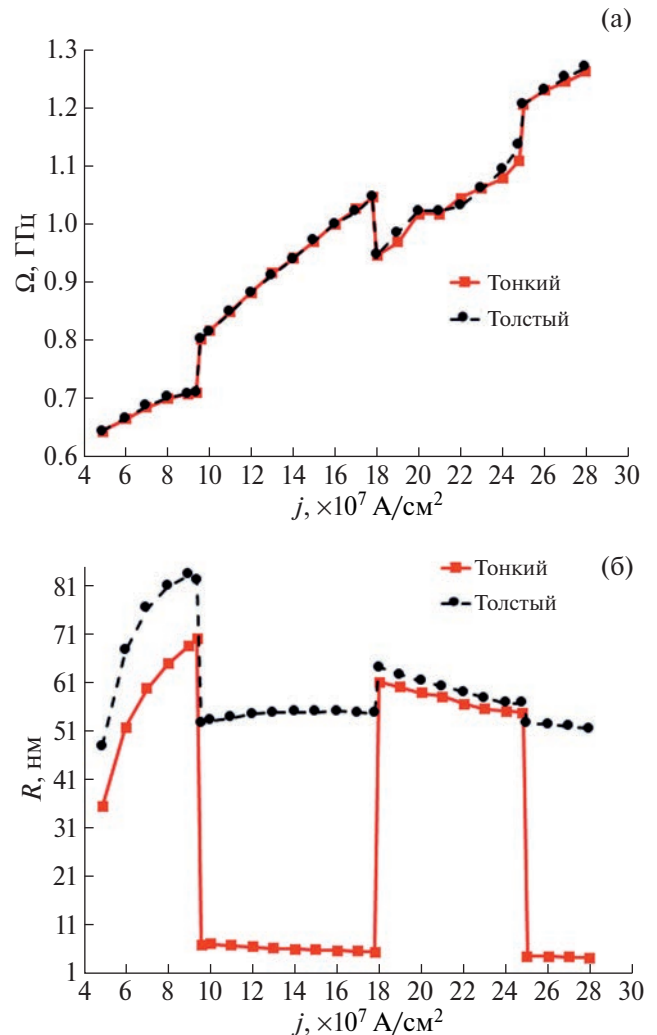


Рис. 2. График зависимости (а) частоты, (б) радиуса стационарного режима движения вихрей от плотности тока.

личие от случая режима П-вихрей для малых токов, радиусы траекторий вихрей в толстом и тонком слое отличаются на единицы нанометров и уменьшаются с увеличением тока.

Время, необходимое для выхода на стационарный режим, для нашего случая примерно в восемь раз меньше, чем для режима П-вихрей для малых токов. Кривая зависимости частоты стационарных колебаний вихрей от тока показывает линейное увеличение с увеличением величины тока и является естественным продолжением кривой, полученной для случая стационарного режима колебаний П-вихрей при малых величинах тока.

ДИНАМИКА ВИХРЕЙ РАЗНОЙ ПОЛЯРНОСТИ

Далее рассмотрим движение вихрей при еще более высоких значениях плотности тока, ожидая динамическое переключение полярности вихря в одном из магнитных слоев и появления связанных вихрей разной полярности. Например, возьмем величину плотности тока $j = 26 \times 10^7$ А/см². Также в начальный момент времени имеем вихри одинаковой полярности и киральности. Из рис. 3а видно, что в толстом слое вихрь начинает движение из центра по спирали против часовой стрелки (точка 1). Далее скорость его движения

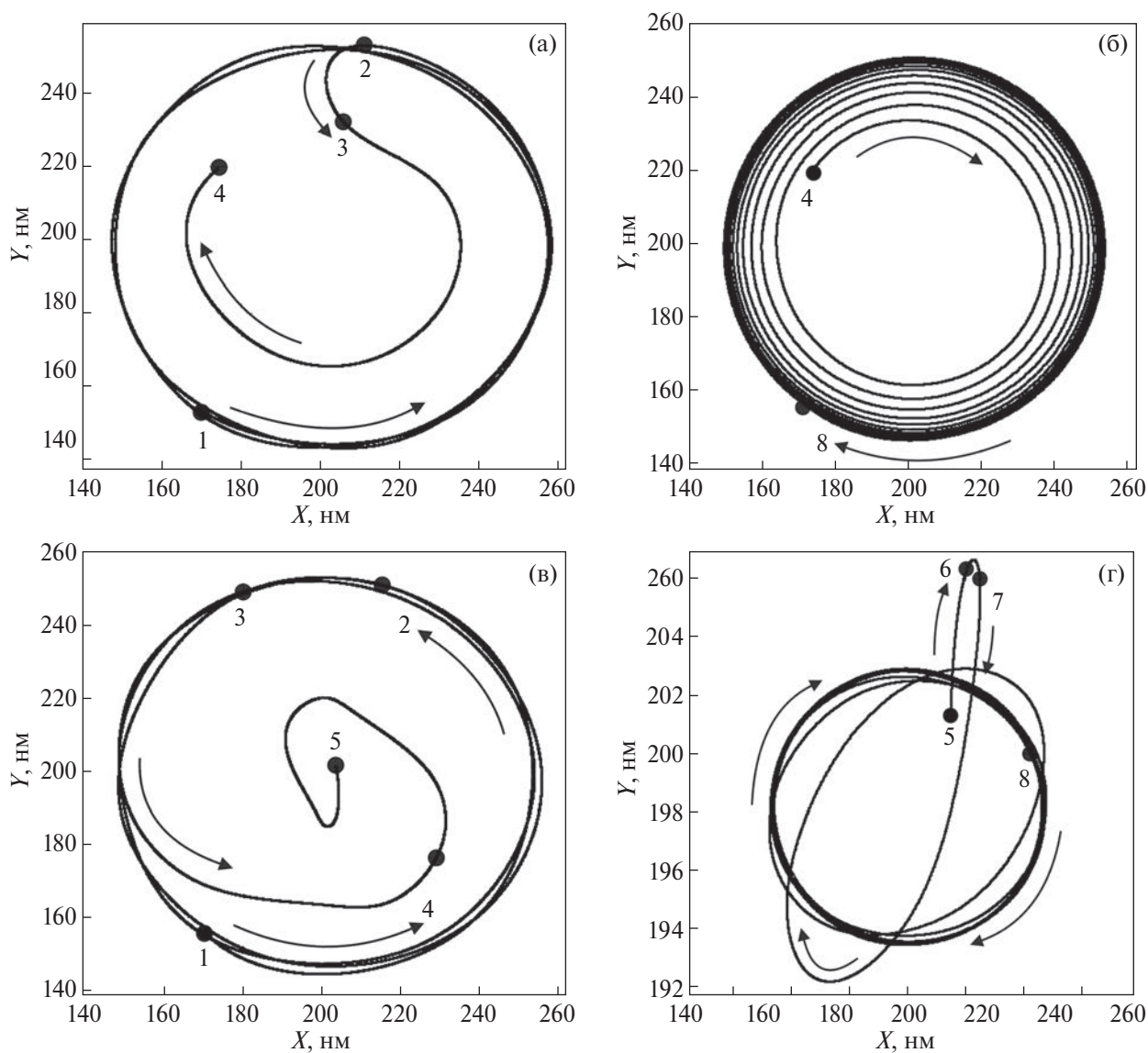


Рис. 3. Траектория движения вихря при плотности тока $j = 26 \times 10^7$ А/см² в толстом (а, б) и тонком слоях (в, г). (а) точка 1 – 12 нс, точка 2 – 14,3 нс, точка 3 – 14,4 нс, точка 4 – 15 нс. Точки 2 и 3 соответствуют моменту переключения, (б) продолжение траектории вихря рис. 2а, здесь видно, как вихрь выходит на стационарный режим после переключения полярности. Точка 4 – 15 нс, точка 8 – 25 нс; в тонком слое (в, г) траектория движения вихря при плотности тока $j = 26 \times 10^7$ А/см². Точка 1 – 12 нс, точка 2 – 14,3 нс, точка 3 – 14,4 нс, точка 4 – 15 нс, точка 5 – 16 нс, точка 6 – 16,1 нс, точка 7 – 16,2 нс, точка 8 – 25 нс.

достигает критической скорости 384 м/с, после чего происходит динамическое переключение полярности вихря. На рис. 3а видно, как вихрь останавливается, затем, отклоняясь к центру диска, меняет направление своего вращательного движения на противоположное в толстом слое, находясь в точках 2 и 3 (рис. 3а). После завершения процесса переключения полярности, вихрь движется уже по часовой стрелке, разгоняется, выходит на стационарную орбиту (см. рис. 3б). На стационарной орбите вихрь движется с постоянным радиусом и частотой. Точка 4 на рис. 3а, б соответствует моменту времени 15 нс.

Рассмотрим теперь траекторию центра вихря в тонком слое (рис. 3в, г). Отметим, что временные точки на траекториях, сделанных для случая толстого и тонкого слоев, соответствуют одному и тому же времени. После включения тока вихрь так же начинает свое движение по винтовой траектории против часовой стрелки. Далее вихрь набирает максимальную скорость и выходит на стационарную орбиту, где движется с постоянной частотой и радиусом (рис. 3в). Но как только в толстом слое (в точках 2 и 3) происходит процесс переключения полярности вихря, в тонком слое вихрь, двигаясь все еще против часовой стрелки, заметно начинает отклоняться от своей стационарной траектории. В точке 3 вихрь в толстом слое начинает двигаться в противоположном направлении, в тонком слое в этот момент начинается процесс торможения вихря. При этом вихрь в тонком слое стремится вернуться в центр диска. В точке 6 (рис. 3г) вихрь в тонком слое меняет свое направление вращения и, так же как вихрь в толстом слое начинает двигаться по часовой стрелке. Т.е. спустя 1.8 нс после переключения в толстом слое произошла смена направления движения и в тонком слое. Далее вихрь снова разгоняется и выходит на новую стационарную орбиту с новой частотой и радиусом. Такой процесс образования стационарно движущихся АП-вихрей также наблюдается в некотором диапазоне величин токов. На рис. 2 представлены графики зависимости частоты и радиуса стационарного движения и для АП-вихрей от величины плотности тока. Частота стационарных колебаний АП-вихрей с увеличением величины тока практически линейно увеличивается, а радиус линейно уменьшается. В данном случае радиус движения вихря в тонком слое намного меньше, чем в толстом слое. Отметим, что угол наклона прямой зависимости частоты от тока к горизонтальной оси практически такой же, как и для случая П-вихрей. Из рис. 2 также видно, что эти зависимости являются естественным продолжением зависимостей, полученных для случая АП-вихрей при малых величинах тока.

Был подробно рассмотрен процесс изменения структуры вихрей при динамическом переключении, который в нашем случае происходит аналогично уже описанному для случая малых токов для больших и малых диаметров СТНО [24, 25]. На рис. 4 можно видеть трехмерное изображение, на котором видно изменение структуры вихря в толстом слое, сопровождаемое зарождением пары новый вихрь и антивихрь.

В момент переключения старый вихрь аннигилирует с новым антивихрем и остается новый вихрь с противоположной полярностью. Переключение происходит с излучением спиновых волн. Далее видно, что по истечении некоторого времени излучение заканчивается и новый вихрь выходит на новую стационарную орбиту с новым радиусом и частотой. В данном случае структура нового вихря более сложная, чем первоначальная. Она содержит “провал” намагниченности рядом с ядром вихря.

Отметим также, что процесс переключения занимает примерно в два раза меньше времени, чем в случае малых токов.

На рис. 5 изображены результаты трехмерного моделирования динамического изменения структуры вихря в тонком слое. Видно, что в момент аннигилирования пары вихрь-антивихрь в толстом слое, в тонком слое возбуждаются колебания спиновых волн. Так же, как и в толстом слое, спиновые волны исчезают с течением времени, необходимого для выхода вихря на новую стационарную орбиту, с новой частотой и радиусом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью численных методов исследовано влияние большого по величине спин-поляризованного тока на связанную динамику вихрей в спин-трансферных наноосцилляторах диаметром 400 нм. Обнаружено, что при увеличении тока выше некоторого его критического значения перестает наблюдаться динамическое переключение полярности вихря в толстом магнитном слое, а наблюдается движение вихрей по круговым траекториям с одинаковым значением частоты. При дальнейшем увеличении тока выше некоторого его критического значения наблюдается динамическое переключение полярности вихря в толстом магнитном слое.

Исследовано динамическое изменение структуры вихрей. Показано, что образуется пара вихрей с противоположными полярностями, которая через некоторое время начинает двигаться по круговым траекториям с одинаковой частотой. Зависимость частоты связанных колебаний магнитных вихрей практически линейно увеличивается с увеличением величины тока как для случая

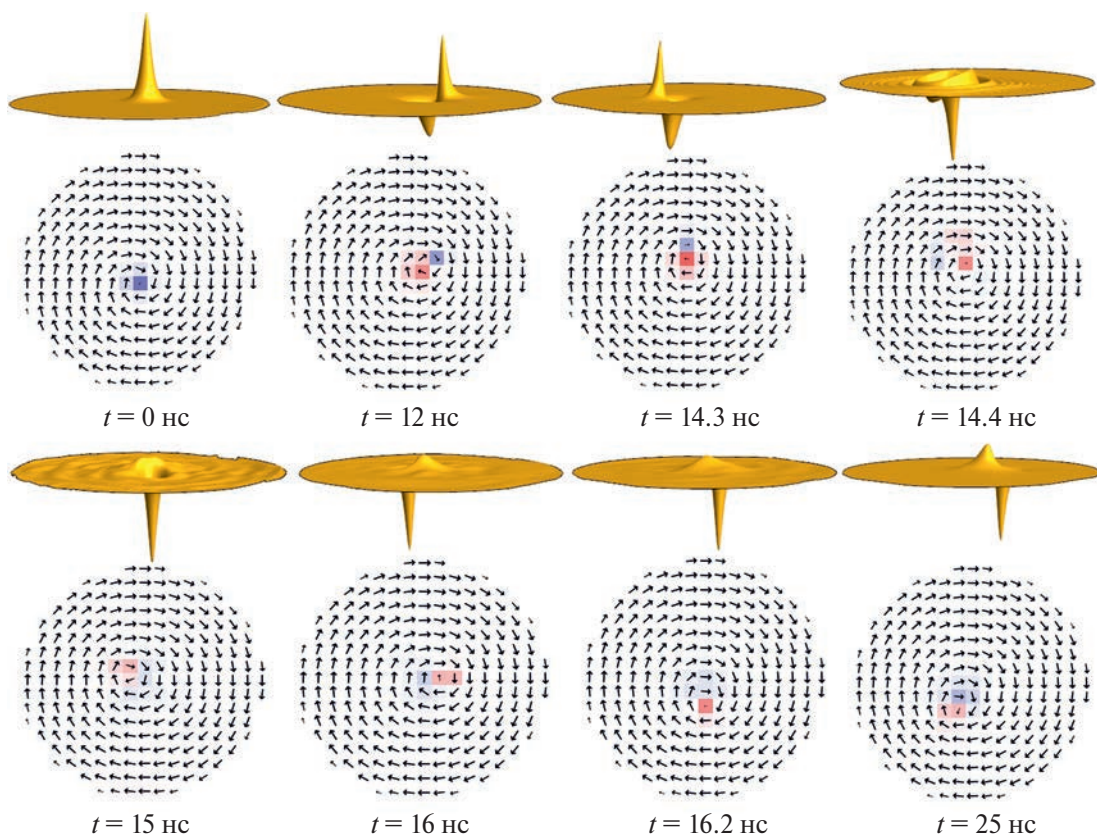


Рис. 4. Динамическое изменение структуры вихря в толстом слое, плотность тока $j = 26 \times 10^7$ А/см². Времена соответствуют точкам на рис. 3.

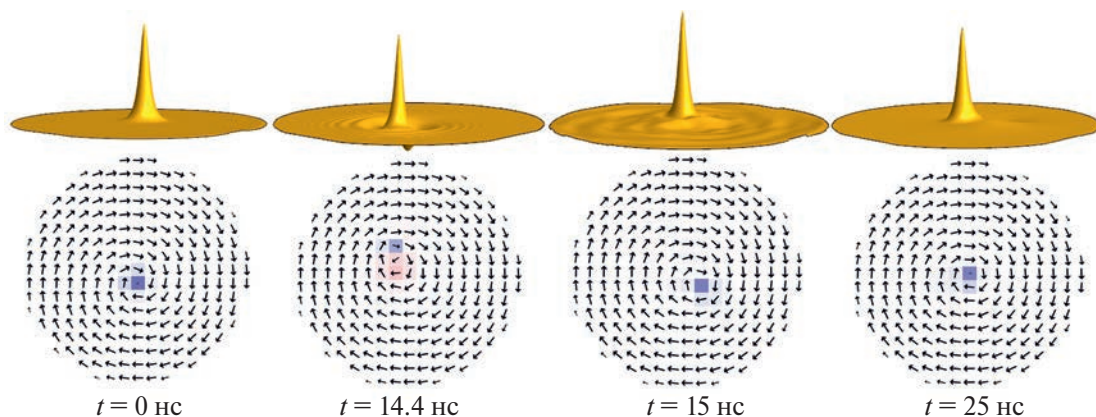


Рис. 5. Динамическое изменение структуры вихря в тонком слое, плотность тока 26×10^7 А/см². Времена соответствуют точкам на рис. 3.

вихрей с одинаковой, так и с разной полярностью. Зависимость радиусов окружностей, по которым движутся вихри в тонком и толстом магнитных слоях практически линейно уменьшаются с увеличением величины тока как для случая вихрей с одинаковой, так и с разной полярностью.

Найденный эффект можно использовать для повышения рабочих частот СТНО.

Статья выполнена для НГП и ЕГЕ при поддержке ВШЭ и БГПУ в рамках проекта “Зеркальные лаборатории”.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Slonczewski J.C.* Current-driven excitation of magnetic multilayers // *J. Magn. Mater.* 1996. V. 159. P. L1–L7.
2. *Berger L.* Emission of spin waves by a magnetic multilayer traversed by a current // *Phys. Rev.* 1996. V. 54. P. 9353.

3. Tsoi M., Jansen A.G.M., Bass J., Chiang W.-C., Seck M., Tsoi V., and Wyder P. Excitation of a Magnetic Multilayer by an Electric Current // *Phys. Rev. Letters*. 1998. V. 80. P. 4281.
4. Kiselev S., Sankey J., Krivorotov I.N., Emley N.C., Shoenkop R.J., Buhrman R.A., Ralph D.C. Microwave oscillations of a nano-magnet driven by a spin-polarized current // *Nature*. 2003. V. 425. P. 380–383.
5. Grollier J., Boulenc P., Cros V., Hamzić A., Vaurès A., Fert A., Faini G. Switching a spin valve back and forth by current-induced domain wall motion // *Appl. Phys. Letters*. 2003. V. 83. P. 509–511.
6. Ivanov B.A., Zaspel C.E. Excitation of spin dynamics by spin-polarized current in vortex state magnetic disks // *Phys. Rev. Letters*. 2007. V. 99. P. 247208.
7. Guslienko K.Y. Magnetic Vortex State Stability, Reversal and dynamics in restricted geometries // *J. Nanoscience and Nanotechnology*. 2008. P. 2745. DOI:10.1166/jnn.2008.18305
8. Dussaux A., Georges B., Grollier J., Cross V., Khvalkovskiy A.V., Fukushima A., Konoto M., Kubota H., Yakushiji K., Yuasa S., Zvezdin K.A., Ando A., Fert A. Large microwave generation from current-driven magnetic vortex oscillators in magnetic tunnel junctions // *Nature Communicatio*. 2010. V. 1. P. 8.
9. Yu D., Kang K., Berakdar J., Jia C. Nondestructive ultrafast steering of a magnetic vortex by terahertz pulses // *NPG Asia Mater*. 2020. V. 12. P. 36. DOI:10.1038/s41427-020-0217-8
10. Grollier J., Querlioz D., Camsari K.Y., Everschor-Sitte K., Fukami S., Stiles M.D. Neuromorphic spintronics // *Nature Electronics*. 2020. V. 3. P. 360–370. DOI:10.1038/s41928-019-0360-9
11. Wittrock S., Talatchian P., Romera M., Menshaw S., Garcia M.G., Cyrille M.-C., Ferreira R., Lebrun R., Bortolotti P., Ebels U., Grollier J., Cros V. Beyond the gyrotropic motion: Dynamic C-state in vortex spin torque oscillators // *Appl. Phys. Letters*. 2021. V. 118. P. 012404. DOI:10.1063/5.0029083
12. Stebliy M.E., Jain S., Kolesnikov A.G., Ognev A.V., Samardak A.S., Davydenko A.V., Sukovatitsina E.V., Chebotkevich L.A., Ding J., Pearson J., Khovaylo V., Novosad V. Vortex dynamics and frequency splitting in vertically coupled nanomagnets // *Sci. Reports*. 2017. V. 7. P. 1127. DOI:10.1038/s41598-017-01222-4
13. Guslienko K.Y., Buchanan K.S., Bader S.D., Novosad V. Dynamics of coupled vortices in layered magnetic nanodots // *Appl. Phys. Letters*. 2005. V. 86. P. 223112. DOI:10.1063/1.1929078
14. Zvezdin K.A., Ekomasov E.G. Spin Currents and Nonlinear Dynamics of Vortex Spin Torque Nano-Oscillators // *Phys. Metals and Metal*. 2022. V. 123. P. 201. DOI:10.1134/S0031918X22030140
15. Usov N.A., Peschany S.E. Magnetization curling in a fine cylindrical particle // *JMMM*. 1993. V. 118. P. L290–L294.
16. Locatelli N., Ekomasov A.E., Khvalkovskiy A.V., Azamatov S.A., Zvezdin K.A., Grollier J., Ekomasov E.G., Cros V. Reversal process of a magnetic vortex core under the combined action of a perpendicular field and spin transfer torque // *Appl. Phys. Letters*. 2013. V. 102. P. 062401. DOI:10.1063/1.4790841
17. Cherepov S.S., Koop B.C., Galkin A.Y., Khymyn R.S., Ivanov B.A., Worledge D.C., Korenivski V. Core-Core dynamics in spin vortex pairs // *Phys. Rev. Letters*. 2012. V. 109. P. 097204.
18. Holmgren E., Bondarenko A., Ivanov B.A., Korenivski V. Resonant pinning spectroscopy with spin-vortex pairs // *Phys. Rev. Letters*. 2018. V. 97. P. 094406. DOI:10.1103/B.97.094406
19. Sluka V., Kakay A., Deac A.M., Burgler D.E., Schneider C.M., Hertel R. Spin-torque-induced dynamics at fine-split frequencies in nano-oscillators with two stacked vortices // *Nature Comm*. 2015. V. 6. P. 6409. DOI:10.1038/ncomms7409
20. Ekomasov A.E., Stepanov S.V., Zvezdin K.A., Ekomasov E.G. Spin current induced dynamics and polarity switching of coupled magnetic vortices in three-layer nanopillars // *JMMM*. 2019. V. 471. P. 513. DOI:10.1016/j.jmmm.2018.09.077
21. Gaididei Y., Kravchuk V.P., Sheka D.D. Magnetic vortex dynamics induced by an electrical current // *International Journal of Quantum Chemistry*. 2009. V. 110. P. 83–97. DOI:10.1002/qua.22253
22. Guslienko K.Y., Sukhostavets O.V., Berkov D.V. Nonlinear magnetic vortex dynamics in a circular nanodot excited by spin-polarized current // *Nanoscale Research Letters*. 2014. V. 9. P. 386. DOI:10.1186/1556 276X-9 386
23. Ekomasov E.G., Stepanov S.V., Zvezdin K.A., Pugach N.G., Antonov G.I. The Effect of the Spin-Polarized Current on the dynamics and structural changes of magnetic vortices in a large-diameter three-layer conducting Nanocylinder // *Phys. Met. Metal*. 2021. V. 122. P. 197–204. DOI: 10.1134/S0031918X21030054
24. Ekomasov E.G., Stepanov S.V., Nazarov V.N., Zvezdin K.A., Pugach N.G., Antonov G.I. Joint effect of a perpendicular field and a spin-polarized current on the coupled dynamics of magnetic vortices in a spin-transfer nano-oscillator // *Techn. Phys. Letters*. 2021. V. 47. No. 9. P. 870–872. DOI: 10.1134/S1063785021090030
25. Ekomasov A.E., Stepanov S.V., Zvezdin K.A., Ekomasov E.G. Influence of perpendicular magnetic field and polarized current on the dynamics of coupled magnetic vortices in a thin nanocolumnar trilayer conducting structure // *Phys. Met. Metal*. 2017. V. 118. P. 328–333. DOI:10.1134/S0031918X17020028
26. Volkov O.M., Kravchuk V.P., Sheka D.D., Gaididei Y. Spin-transfer torque and current-induced vortex superlattices in nanomagnets // *Phys. Rev. B*. 2011. V. 84. P. 052404. DOI: 10.1103/Phys. rev B.84.052404

27. *Wei Jin, Huan He, Yuguang Chen, and Yaowen Liu.* Controllable vortex polarity switching by spin polarized current // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 105. P. 013906.
DOI: 10.1063/1.3054305
28. *Naletov V.V., G. de Loubens, Albuquerque G., Borlenghi S., Cros V., Faini G., Grollier J., Hurdequint H., Locatelli N., Pigeau B., Slavin A.N., Tiberkevich V.S., Ulysse C., Valet T., Klein O.* Identification and selection rules of the spin-wave eigen-modes in a normally magnetized nano-pillar // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 84. P. 224423.
29. *Chen T., Randy K.D., Eklund A., Muduli Pranaba K.* Spin-Torque and Spin-Hall Nano-Oscillators // *Proceedings of the IEEE.* 2016. V. 104. P. 1919–1945.
DOI: 10.1109/JPROC.2016.2554518

МИКРОМАГНИТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕРЕГУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНОЙ ПЕРМАЛЛОЕВОЙ ПЛЕНКИ СО СТУПЕНЧАТЫМ РЕЛЬЕФОМ ГРАНИЧНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

© 2024 г. В. В. Зверев^{a, b, *}

^aУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

^bИнститут физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: vvzverev49@gmail.com

Поступила в редакцию 18.08.2023 г.

После доработки 15.10.2023 г.

Принята к публикации 17.10.2023 г.

Проведено трехмерное микромагнитное моделирование процесса перемагничивания пермаллоевой пленки, имеющей на одной из граничных поверхностей дополнительные элементы рельефа ступенчатой формы из того же материала. Показано, что в ходе перемагничивания в постоянном магнитном поле начальное распределение намагниченности, содержащее С-образную доменную стенку, трансформируется в зону перемагничивания, заполненную вихревыми структурами. При этом динамика перемагничивания становится нерегулярной. Для различных типов элементов поверхностного рельефа (полос, линейных или двумерных массивов прямоугольных параллелепипедов различного размера) выявлены особенности динамики зоны перемагничивания (изменение скорости, временное или окончательное прекращение движения). Описаны методы визуализации вихревых структур.

Ключевые слова: магнитные пленки, микромагнетизм, доменные границы, вихри, блоховские точки

DOI: 10.31857/S0015323024010073, **EDN:** ZQRYGO

ВВЕДЕНИЕ

Топологические перестройки в магнитоупорядоченных средах сопровождаются преодолением энергетических барьеров, что позволяет осуществлять “переключения” между устойчивыми конфигурациями намагниченности с помощью внешних воздействий. Этот эффект лежит в основе различных технологических решений, позволяющих использовать магнетики для создания устройств запоминания и обработки информации [1, 2]. Микромагнитное моделирование обнаруживает, что общее динамическое поведение таких систем может быть достаточно сложным (нерегулярным, турбулентным) вследствие неустойчивости движения [3–6]. Неустойчивость может, в частности, проявляться как увеличение чувствительности к случайным возмущениям в моменты рождения и аннигиляции топологических солитонов (пар вихрь–антивихрь, пар блоховских точек (БТ) с разноименными топологическими зарядами) [7]. Изучение различных типов динамики намагниченности методом чис-

ленного моделирования представляет практический интерес, позволяя понять, каковы границы устойчивости регулярных режимов движения и как протекают процессы перемагничивания в реальных магнитных средах. С другой стороны, можно ожидать, что основные сценарии топологических перестроек будут иметь универсальный характер и наблюдаться не только в магнитных системах. Несмотря на появление новых инструментов для визуализации магнитодинамических процессов, наблюдаемых экспериментально ([8], метод рентгеновской магнитной нанотомографии), численное моделирование с использованием алгоритмов распараллеливания является в настоящее время наиболее доступным и информативным методом исследования в данной области [9, 10].

В последние годы в ряде работ отмечали важность и перспективность изучения динамики намагниченности с использованием трехмерных моделей [11–14]. Было показано, что в двумерном приближении некоторые эффекты (напри-

мер, переворот вихрей в нанодисках с учетом спин-волновых процессов [11], динамика блоховских линий в движущейся доменной стенке [12]) не могут быть описаны корректно. К тому же, ограничиваясь двумерными моделями, мы лишаемся возможности рассматривать такие интересные существенно трехмерные топологические объекты, как блоховские точки, вихри и скирмионы с корами в форме трубок. Классификация моделей магнитных систем по размерности дана в работах [13, 14], где также рассмотрены перспективы синтеза систем со сложной пространственной геометрией. В монографии [15] рассматриваются многослойные магнитные структуры, у которых границы раздела слоев содержат “шероховатости”, обусловленные наличием атомных ступеней. Неоднородности на границе раздела, определяющие характер вихревой и доменной структуры в слоях, также требует трехмерного описания. Еще одним важным примером магнитных систем, требующих трехмерного описания, являются пленки с массивами отверстий (антидот пленки) [16–19] – в случае достаточно большой толщины намагниченность в них неоднородна по толщине, в частности, за счет наличия вихревых структур.

В работах [18, 19] были представлены результаты трехмерного микромагнитного моделирования процесса перемагничивания пермаллоевой пленки, содержащей в некоторой ограниченной области массив глухих или сквозных отверстий (антидот массив). Для выбранной начальной конфигурации процесс перемагничивания начинался как движение доменной стенки (ДС) в сплошной пленке, после принимая вид перемещения вихревой зоны перемагничивания (ЗП) через область с измененной геометрией. Было показано, что геометрические характеристики углублений (отверстий) определяют скорость перемагничивания, которая может падать до нуля вследствие закрепления (пиннинга) вихрей на отверстиях.

В данной работе, как и в [18, 19], моделируется перемагничивание пленки, инициированное движущейся ДС, но теперь фактором, возмущающим это движение, является поверхностный наноразмерный рельеф, состоящий из полос, либо из линейных или двумерных массивов прямоугольных параллелепипедов (кубоидов) различного размера (далее, поскольку образец и все элементы рельефа являются прямоугольными параллелепипедами, слово “прямоугольный” мы будем для краткости опускать). Сравнительное изучение процессов вихреобразования в ЗП в пленках с варьируемыми параметрами геометрии представляет интерес с точки зрения возможности управления нерегулярной динамикой перемагничивания.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Полагаем, что моделирование динамики перемагничивания производится для фрагмента пермаллоевой пленки толщиной $b = 100$ нм с расположенными на верхней границе дополнительными элементами, состоящими из параллелепипедов высотой h ($h = 25, 50$ или 100 нм). Расчетная область имеет форму параллелепипеда с размерами $L_x \times L_y \times L_z$, где $L_x = 800$ нм, $L_y = b + h$ и $L_z = 40$ нм. Эта область разбита на кубические ячейки с размерами сторон $\varepsilon = 3.125$ нм. Дополнительные элементы рельефа представляют собой параллелепипеды с размерами $w \times h \times L_z$, где $w = 138$ или 400 нм (полосы) или массивы наноточек, каждая из которых представляет собой параллелепипед с размерами $d \times h \times d$ (рассмотрены линейный массив из трех элементов, ориентированный вдоль оси z , а также квадратный массив из девяти элементов, для значений $d = 25, 50$ или 100 нм). Выполняется численное интегрирование уравнения Ландау–Лифшица–Гильберта (ЛЛГ) [20]:

$$\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial t} = -\gamma [\mathbf{m}, \mathbf{H}_{\text{eff}}] + \alpha \left[\mathbf{m}, \frac{\partial \mathbf{m}}{\partial t} \right], \quad (1)$$

где $\mathbf{m} = \mathbf{M} / M_s$ – нормированное поле намагниченности ($|\mathbf{m}| = 1$), M_s – намагниченность насыщения, γ – гиромагнитное отношение, α – параметр затухания Гильберта. Эффективное магнитное поле $\mathbf{H}_{\text{eff}}$ равно вариационной производной от функционала полной энергии:

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = -\frac{\delta E_{\Sigma}}{\delta \mathbf{M}},$$

$$E_{\Sigma} = \iiint_V d\mathbf{r} (w_e + w_a + w_m + w_z),$$

последняя равна результату интегрирования по объему образца плотностей обменной w_e , анизотропной w_a , магнитостатической w_m и зеемановской w_z энергий, определенных следующим образом:

$$w_e = A \left\{ \left(\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial z} \right)^2 \right\},$$

$$w_a = -K (\mathbf{k}\mathbf{m})^2, \quad w_m = -\frac{1}{2} M_s \mathbf{m}\mathbf{H}^{(m)},$$

$$w_z = -M_s \mathbf{m}\mathbf{H}_{\text{ext}}, \quad \mathbf{H}_{\text{ext}} = -k\mathbf{H}.$$

В этой работе рассматривается случай, когда зона перемагничивания движется в отрицательном направлении оси x вследствие наличия внешнего магнитного поля величиной $H = 100$ Э, антипараллельного оси z (оси анизотропии). Материальные параметры имеют обозначения: константа обмена A , намагниченность насыщения M_s , константа одноосной анизотропии K

и параметр затухания Гильберта α . Использованные в расчетах значения этих параметров соответствуют пленкам из пермаллоя ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$) [4, 18, 19, 21–23]:

$$A = 1.3 \cdot 10^{-6} \text{ эрг / см}, \quad K = 10^3 \text{ эрг / см}^3, \\ M_s = 860 \text{ Гс}, \quad \alpha = 0.02.$$

На расчетную область наложены периодические граничные условия

$$\mathbf{m}|_{z=0} = \mathbf{m}|_{z=L_z}, \quad (2)$$

что позволяет не рассматривать эффекты обрывания магнитной среды в направлении z (считается, что на других границах намагниченность не закреплена). При расчете магнитостатической энергии применяется периодическое продолжение намагниченности вдоль оси z [24]. Численное решение уравнения (1) проводится с помощью пакета `numax3` [9, 21]. Начальная конфигурация намагниченности содержит искусственно сформированную вихревую С-образную ДС [25].

МЕТОД ВИЗУАЛИЗАЦИИ

Векторное поле $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ осуществляет отображение $\mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{S}^2$, где $\mathbb{R}^3$ – трехмерное координатное пространство, $\mathbb{S}^2$ – двумерная сфера, заданная условием $|\mathbf{m}| = 1$. В этих терминах кривая в $\mathbb{R}^3$, определяемая равенством $\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \mathbf{n}$, является кривой-прообразом (КП) точки на сфере $\mathbb{S}^2$ [26].

Вихревое поле намагниченности двумерного ферромагнетика обычно изображают, рисуя векторы в узлах плоской сетки с подходящим шагом. Визуальными образами вихревой структуры трехмерного образца могут служить аналогичные изображения двумерных вихрей, лежащих в плоских сечениях этого образца. Эти вихри характеризуют топологию полей проекций намагниченности $\mathbf{m}$ на секущие плоскости. Выбирая определенным образом систему секущих плоскостей, имеющих общий единичный нормальный вектор $\mathbf{n}$, и решая уравнение $\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \mathbf{n}$, можно найти центры вихрей как точки, лежащие на отдельных плоскостях. В результате объединения центров вихрей, принадлежащих различным плоскостям, образуются пространственные линии центров вихрей, совпадающие с КП. Тип вихря можно узнать, найдя число полных поворотов проекции $\mathbf{m}$ на секущую плоскость при обходе центра вихря по замкнутому контуру [27].

Рассматриваемый в данной работе процесс перемагничивания пленки представляет собой движение ДС или ЗП, разделяющей домены с $m_z = 1$ и $m_z = -1$. Поскольку структура поля намагниченности может становиться при этом сложной и нерегулярной, удобно следить за

процессом перемагничивания, наблюдая за движением поверхности $\mathbb{Q}$, заданной уравнением $m_z(\mathbf{r}) = 0$. Вводя угловые координаты $\mathbf{m} = (\sin\Theta \cos\Phi, \sin\Theta \sin\Phi, \cos\Theta)$, можно записать уравнение поверхности $\mathbb{Q}$ в виде $\Theta(\mathbf{r}) = \pi/2$. Добавляя условие $\Phi(\mathbf{r}) = \Phi_0$ и выбирая различные значения константы Φ_0 , можно построить семейство КП, лежащих на поверхности $\mathbb{Q}$. Семейство КП позволяет визуально оценить степень развитости вихревой структуры в области перемагничивания и увидеть ее особенности (рис. 1а; $\Phi_0 = n\pi/12$, $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$). В частности, если КП будут иметь S-образные или U-образные участки, либо будут замкнутыми кривыми, всечениях обнаружатся пары вихрь–антивихрь (рис. 1б). Отметим, что конфигурация, изображенная на рис. 1, возникает при $t = 2.15$ нс в пленке с рельефом, состоящим из тех параллелепипедов, которые имеют размеры $d = 25$ нм, $h = 100$ нм.

Концы незамкнутых КП могут лежать на границах образца либо совпадать с БТ, вблизи которых намагниченность имеет все возможные направления. Положения БТ можно отыскивать путем расчета значений топологических зарядов (скирмионных чисел), представленных в форме

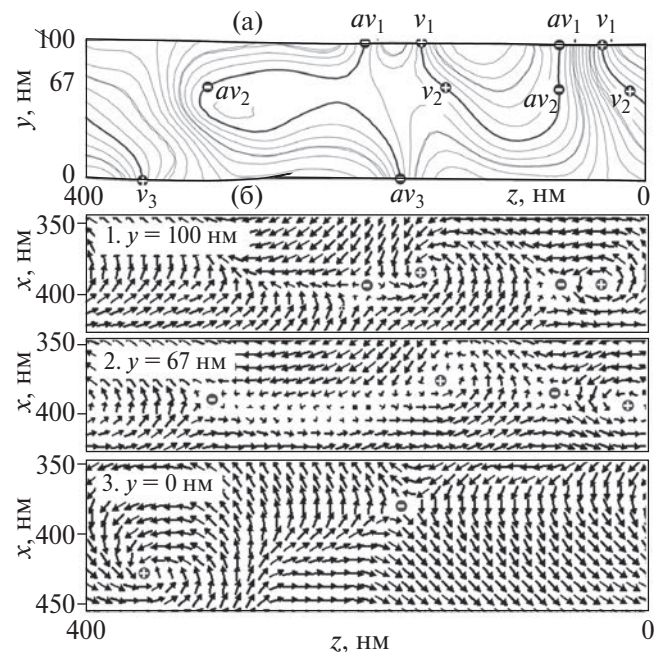


Рис. 1. Пример конфигурации КП, лежащих на поверхности $\mathbb{Q}$ (а); жирные кривые соответствуют выбору $\Theta(\mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{r}) = \pi/2$. На этих кривых находятся центры видимых вихрей v_k и антивихрей av_k , лежащих в различных плоскостях xz -сечений (б). В центре каждого вихря (антивихря) вектор намагниченности параллелен оси y . Индекс $k = 1, 2, 3$ нумерует секущие плоскости; две из них совпадают с границами пленки. Центры вихрей (антивихрей) помечены знаками плюс (минус).

интегралов по замкнутым границам малых окрестностей различных точек внутри образца [20, 27]:

$$\chi = (4\pi)^{-1} \oint \mathbf{g} ds, \mathbf{g} = \sin\Theta [\nabla\Phi \times \nabla\Theta],$$

где $\mathbf{g}$ — топологическая плотность, выраженная через угловые координаты намагниченности. КП являются интегральными кривыми поля $\mathbf{g}$. Действительно, задавая КП в параметрической форме и дифференцируя правые и левые части уравнений $\Theta(\mathbf{r}(\tau)) = \Theta_0$, $\Phi(\mathbf{r}(\tau)) = \Phi_0$ по параметру, получаем:

$$\nabla\Phi(d\mathbf{r}/d\tau) = 0, \nabla\Theta(d\mathbf{r}/d\tau) = 0,$$

откуда следует, что направления векторов $d\mathbf{r}/d\tau$ и $\mathbf{g}$ совпадают [28].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Рельеф в виде одиночного параллелепипеда

Расположим на поверхности пленки параллелепипед, имеющий размеры w , h и L_z в направлениях осей x , y и z соответственно. Поскольку на решение наложено условие (2), можно считать, что пленка является бесконечной в направлении оси z , но рассматриваются только распределения намагниченности, периодические с периодом L_z . Численные расчеты показывают, что в рассмотренном случае, когда $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ не зависит от z в начальный момент времени, это свойство сохраняется и в процессе движения.

Общее представление о динамике перемещения пленки дают плотностные графики на рис. 2, изображающие зависимости от t и x средних значений $\bar{m}_z$, где усреднение проводится по yz -сечениям. Степень размытости перехода от темной заливки к светлой позволяет оценить ширину ЗП. Следя за временной динамикой x -координаты точки, лежащей на поверхности Q и на прямой $y = b/2$, $z = L_z/2$ (тонкая темная кривая, наложенная на каждый из плотностных графиков), можно видеть быструю динамику поверхности Q . Как и в случае пленок с антидот-массивами [18, 19], возмущение, производимое изменением локальной геометрии пленки, приводит к замедлению движения ЗП, а в некоторых случаях к ее остановке (рис. 2б, 2в). При уменьшении скорости движения ЗП ее внутренняя динамика становится нерегулярной.

Процесс перемещения пленки представлен более детально на рис. 3.

Для пленки без элементов рельефа вначале наблюдается поступательное движение ДС, которая превращается из одновихревой в двухвихревую (рис. 3а, $\tau = 0-1.2$ нс). Скорость движения ДС на этом участке равна примерно 300 м/с. Далее

($\tau = 1.2-2.4$ нс) происходят сложные перестройки вихревой структуры ДС, превращающейся в ЗП; скорость движения при этом снижается незначительно. Уменьшение скорости движения ЗП наблюдается после $\tau = 2.7$ нс; возникающие при этом колебания вихревой структуры ЗП могут быть объяснены влиянием близости ЗП к левой границе образца $x = 0$ нм. Средняя скорость перемещения на временном интервале $\tau = 0-4.5$ нс оценочно равна 165 м/с.

В случае пленки с рельефом в виде параллелепипеда с $w = 138$ нм и $h = 25$ нм (рис. 3в) начальная стадия движения при $\tau = 0-1.2$ нс будет такой же, как и в предыдущем случае. После того как ЗП достигнет области утолщения пленки, процесс перемещения замедлится; далее число продольных вихрей с течением времени меняется. В итоговой конфигурации с одним вихрем этот вихрь смещается вверх, а после “выдавливается” в область левее утолщения (рис. 3в, $\tau = 2.7-3.6$ нс). После этого процесс перемещения вновь принимает вид поступательного движения ЗП (рис. 3в, $\tau = 3.6-4.8$ нс). В этом численном эксперименте замедление ЗП вблизи левой границы образца не наблюдается. Средняя скорость перемещения примерно равна 160 м/с.

При увеличении высоты параллелепипеда, имеющего ширину $w = 138$ нм, до $h = 50$ нм начальная стадия движения не будет отличаться от изображенной на рис. 3а, 3в (соответствующая часть образца на рис. 3г не показана). Однако последующая трансформация распределения намагниченности приводит к прекращению перемещения, поскольку формируется

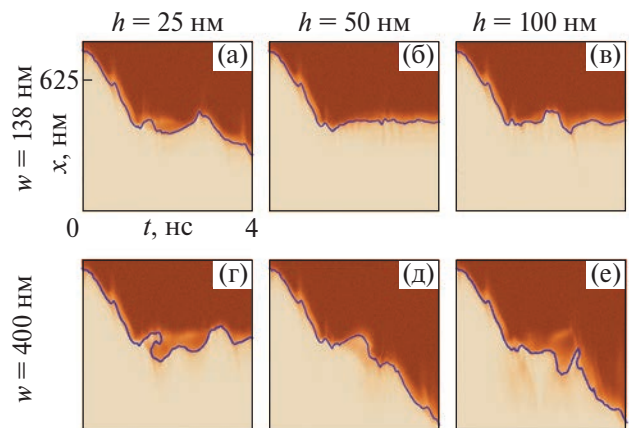


Рис. 2. Результаты моделирования для параллелепипедов с размерами h и w . Изображены зависимости от времени t и x -координаты величин $\bar{m}_z$, усредненных по yz -сечениям образца (тоновые изображения); x -координаты точек на поверхности $m_z = 0$, имеющих фиксированные y и z -координаты (сплошные линии). Переход от светлого тона к темному соответствует повороту намагниченности от направления против поля $\mathbf{H}_{\text{exp}}$ к направлению вдоль этого поля.

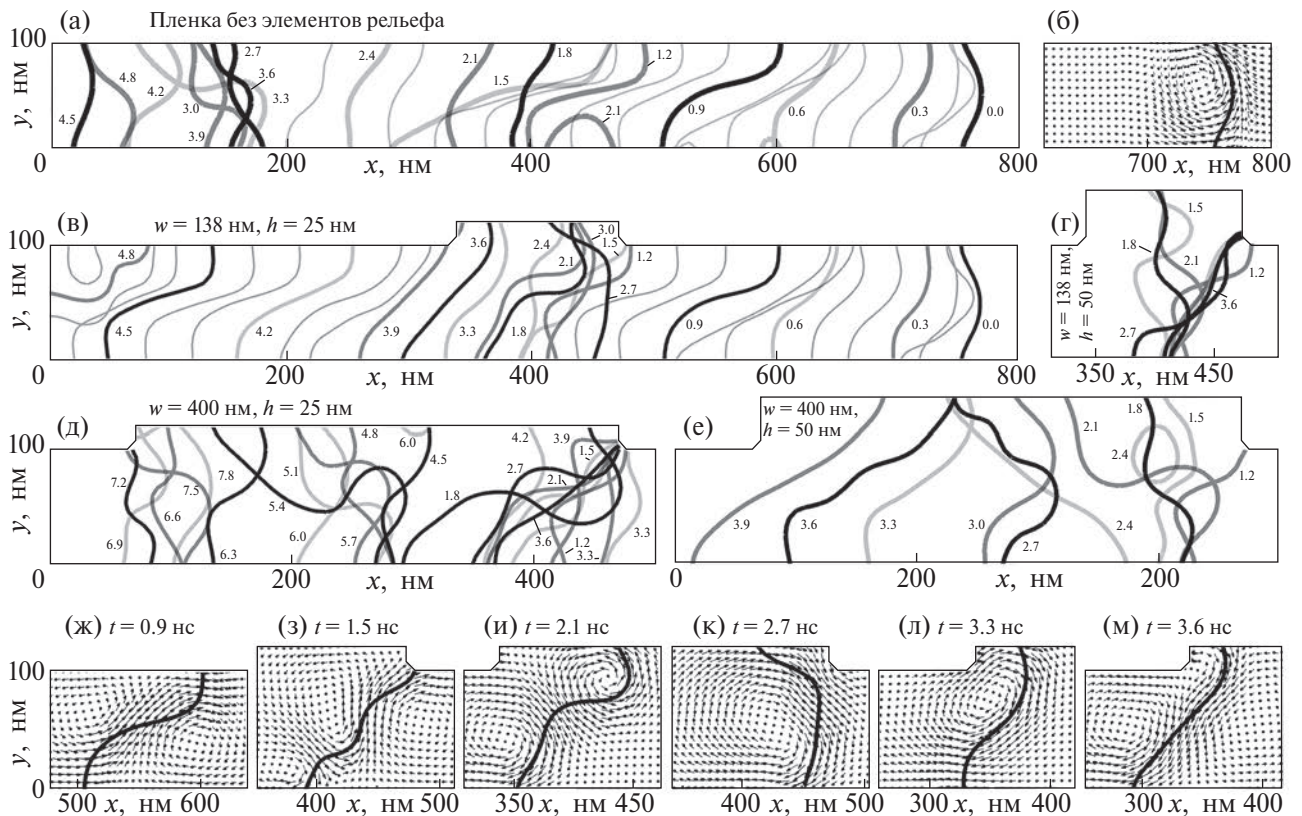


Рис. 3. Семейства проекций цилиндрических поверхностей Q на xy -плоскость в различные моменты времени для пленки без элементов рельефа (а); для пленки с рельефом в виде параллелепипеда, имеющего размеры $w = 138$ нм, $h = 25$ нм (в) и $h = 50$ нм (г); размеры $w = 400$ нм, $h = 25$ нм (д) и $h = 50$ нм (е). Графики проекций изображены с шагом по времени 0.3 нс (толстые линии с оцифровкой) (а, в–е); на участках быстрого движения ЗП добавлены графики с шагом 0.1 нс (тонкие линии без оцифровки) (а, в). Показана начальная конфигурация векторного поля $\mathbf{m}$ в xy -сечении, соответствующая С-образной ДС (б). Также для случая $w = 138$ нм, $h = 25$ нм показаны характерные конфигурации поля $\mathbf{m}$ в xy -сечениях, возникающие в различные моменты времени (ж–м). Близкие и перекрывающиеся жирные линии изображены разными оттенками серого цвета.

“запирающий” вихрь. Пиннинг ЗП происходит также и при $w = 138$ нм, $h = 100$ нм.

В случае пленки с рельефом в виде параллелепипеда с $w = 400$ нм, $h = 25$ или 50 нм, регулярное движение ДС, наблюдающееся вначале ($\tau = 0$ –1.2 нс), при переходе в область утолщения пленки приобретает характер нерегулярного движения ЗП (рис. 3д, 3е). Изображения правых частей образцов ($x > 500$ нм), для которых графики проекций имеют тот же вид, что и на рис. 3а, 3в, опущены. При $h = 25$ нм (рис. 3д) вблизи начала утолщенного участка пленки происходит замедление ($t = 1.2$ –3.9 нс), так что средняя скорость перемещения падает до 110 м/с. В случае $h = 50$ нм (рис. 3е) перемещение происходит быстрее (средняя скорость 200 м/с). В качестве примера сложной динамической конфигурации намагниченности можно привести ЗП, включающую в себя вихревую трубку (рис. 3е, $t = 2.4$ нс), коллапс которой сопровождается излучением спиновых волн (последние проявляют себя как колебания xy -проекции поверхности Q на рис. 3е, $t = 2.7$ нс).

На рис. 3ж–м изображены некоторые конфигурации поля намагниченности $\mathbf{m}$ в xy -сечениях в различные моменты времени (случай $w = 138$ нм, $h = 25$ нм). Начальная конфигурация на рис. 3б соответствует С-образной ДС. В процессе движения возникает двухвихревая ДС (рис. 3ж); позже в области выступа чередуются одно и двухвихревые структуры (рис. 3з, 3и). Формируется одиночный вихрь в средней (по толщине) части пленки (рис. 3к), который смещается вначале вверх (рис. 3л), а после вниз (рис. 3м), после чего ЗП оказывается левее правой границы выступа. Как было сказано выше, аналогичный процесс формирования одиночного вихря в пленках с $w = 138$ нм, $h = 25$ или 50 нм приводит к прекращению движения процесса перемещения.

2. Рельеф в виде массива наноточек

Другие способы изменения поверхностного рельефа магнитной пленки, рассматриваемые в данной работе, состоят в размещении на грани-

це пленки линейного или квадратного массива параллелепипедов (наноточек). Результаты моделирования представлены на рис. 4. Ограничения на объем публикации не позволяют дать детальное описание всех частных реализаций динамики перемагничивания. Анимации для некоторых случаев доступны по ссылкам [29]. Далее мы обсудим ряд характерных ситуаций.

Типичные варианты поверхностей Q и структур, образуемых КП, изображены на рис. 5. В начале поверхность Q близка к цилиндрической (рис. 5а; КП почти параллельны оси z), в области локализации массива параллелепипедов она искажается и может распадаться на фрагменты (рис. 5в). КП могут быть замкнутыми кривыми,

начинаться и заканчиваться на границах пленки или на блоховских точках (рис. 5е).

Анализируя динамические конфигурации намагниченности для различных геометрий, можно отметить отсутствие простых закономерностей, связывающих параметры параллелепипедов и скорости перемагничивания. При всех значениях d , если $h = 25$ нм, движение ЗП сопровождается изменением намагниченности в параллелепипедах, которая следует за намагниченностью в пленке. Перемагничивание происходит в этих случаях сходным образом (левый столбец на рис. 4). При $h = 100$ нм в параллелепипедах или в их частях, наиболее удаленных от пленки, формируются устойчивые закрепленные конфигурации намагниченности, не меняющиеся при движении ЗП (вихри с осями в направлении оси z ;

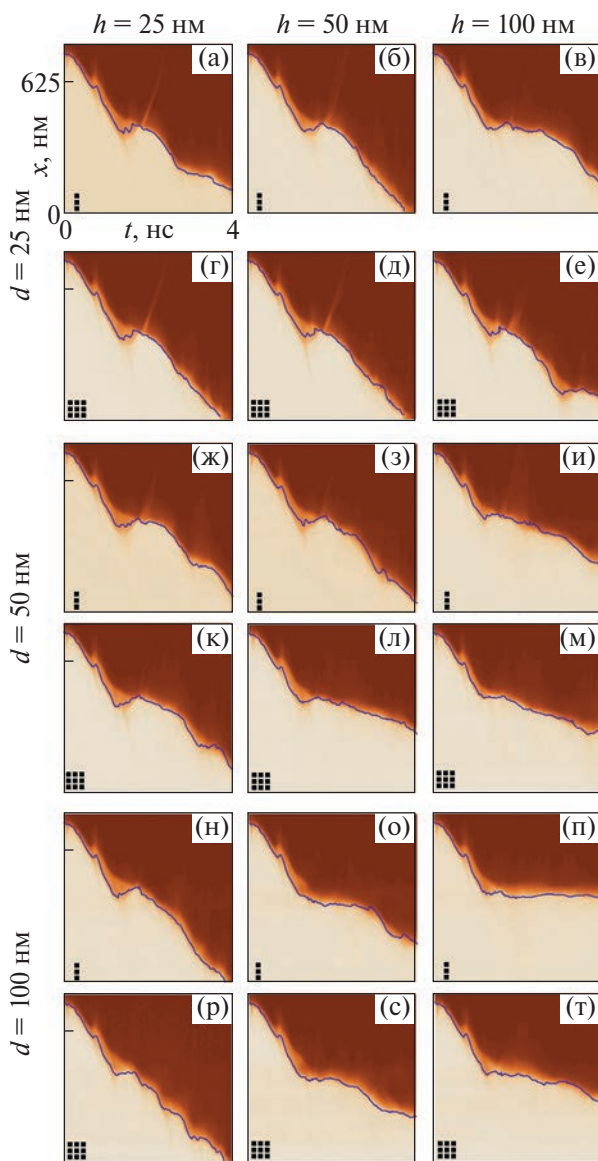


Рис. 4. Результаты моделирования для массивов 1×3 и 3×3 , которые состоят из параллелепипедов высотой h , имеющих в основаниях квадраты со сторонами d . Смысл обозначения тот же, что и на рис. 2.

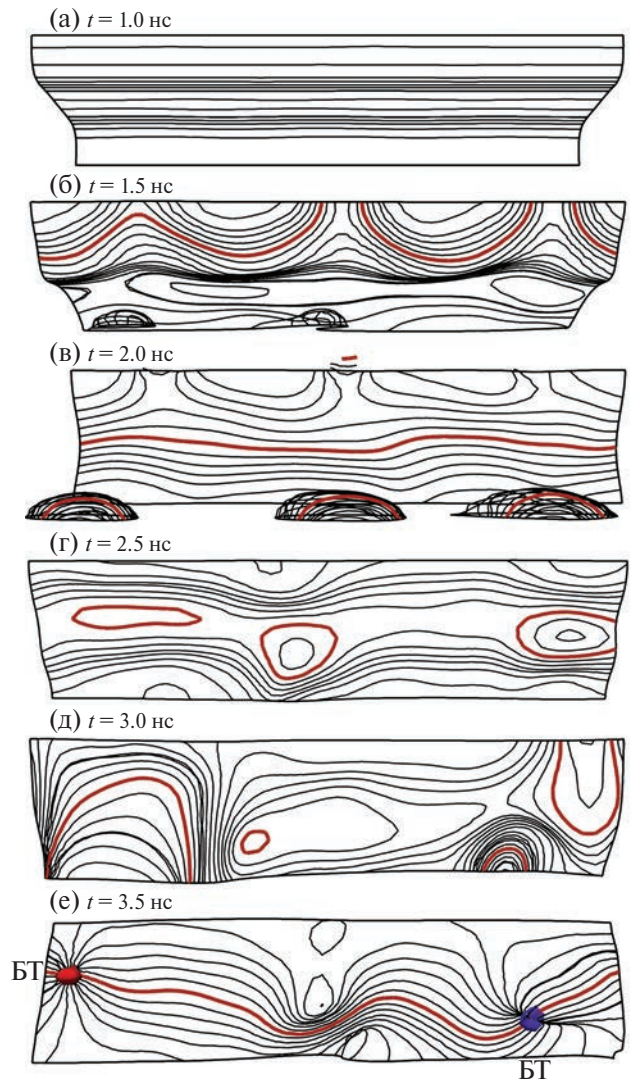


Рис. 5. Примеры uz -проекций поверхностей Q и лежащих на них КП для случая массива 1×3 , состоящего из параллелепипедов с $d = h = 25$ нм (использование центральной проекции приводит к перспективным искажениям; БТ — блоховские точки).

области, намагниченные вдоль оси y). Можно заметить, что именно в этих случаях скорость перемещения ЗП уменьшается или становится равной нулю (правый столбец на рис. 4).

Изучая моментальные снимки движущейся ЗП, можно заметить, что в том случае, если элементы рельефа достаточно велики, может наблюдаться эффект “прорастания” вихрей из тела пленки в параллелепипеды, а также закрепление КП на ребрах параллелепипедов, лежащих на границе пленки. Иногда возникает иллюзия временного “прилипания” границы поверхности Q к ребрам параллелепипедов, средняя скорость перемещения при этом уменьшается.

Проиллюстрируем сказанное выше, рассматривая частный случай конфигурации намагниченности. На рис. 6а изображен моментальный снимок yz -проекции поверхности Q и лежащих на ней КП в момент времени $t = 2.5$ нс (случай пленки с линейным 1×3 массивом параллелепипедов, имеющих размеры $d = 100$ нм, $h = 25$ нм). На трех толстых (красных) кривых КП, каждая из которых имеет U-образную форму, лежат центры вихрей, для которых векторы намагниченности $\mathbf{m}$ в этих центрах имеют направления оси y . Две кривые своими концами выходят на поверхность образца в точках, обозначенных v_1 и находящихся на верхних гранях параллелепипедов; как следует из рис. 6в, в этих точках в плоскости $y = 125$ нм расположены вихри. Вторые концы U-образных КП, находящихся в средней части образца, а также оба конца третьей U-образной кривой, состоящей из двух фрагментов, выходят на верхнюю границу пленки $y = 100$ нм в точках v_2 и av_2 (напомним, что вдоль оси z наложено условие периодичности (2), вследствие чего распределения намагниченности в плоскостях $z = 0$ нм и 400 нм совпадают). Как следует из рис. 6б, на котором изображены xz -проекции поверхности Q и КП, а также из рис. 6в (нижняя часть), в точках v_2 и av_2 действительно имеются распределения типа вихрь и антивихрь. Замечено, что при появлении ЗП с объемной вихревой структурой такого типа процесс перемещения замедляется и может наступить полное прекращение движения ЗП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе выполняется численное моделирование процессов перемещения в образце, являющимся фрагментом пермаллоевой пленки, дополненным элементами рельефа, расположенными на одной из граничных поверхностей. Анализ результатов моделирования позволил обнаружить, что процесс перемещения в пленках с измененным рельефом, инициированный движущейся ДС, может принимать вид движе-

ния узкой вихревой ЗП (турбулентной ДС). Для двадцати четырех вариантов геометрии рельефа построены тоновые визуализации функций $\bar{m}_z(x, t)$, где усреднение проводится по поперечным yz -сечениям образца. Прерывистый характер движения ЗП, наблюдаемый в некоторых случаях, может быть объяснен закреплением вихрей на элементах рельефа. Часто возникают необычные конфигурации намагниченности, не совпадающие с известными конфигурациями для доменных стенок.

Предложен новый метод визуализации динамики перемещения, основанный на построении прообразов окружности $m_z(\mathbf{r}) = 0$, лежащей на сфере $|\mathbf{m}| = 1$ (поверхностей Q), и прообразов точек на этой окружности (КП). С его помощью созданы анимации, иллюстрирующие динамику перемещения [29].

В заключение заметим, что простая модель пленки с рельефом, рассмотренная в данной работе, не учитывает возможной неоднородности

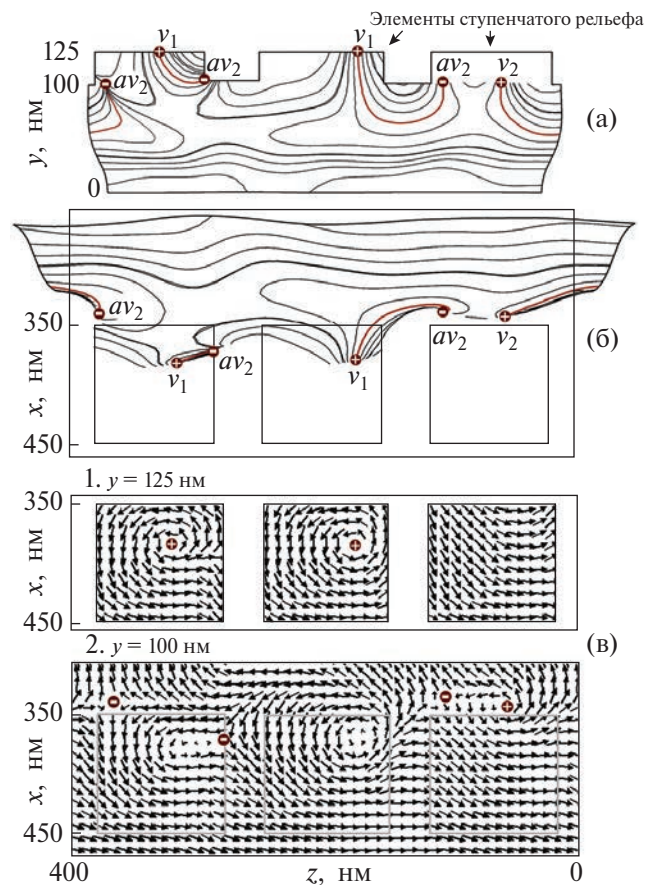


Рис. 6. yz -проекция (а) и xz -проекция (б) поверхности Q и КП; распределения намагниченности в плоских xz -сечениях (в) (для случая $d = 100$ нм, $h = 25$ нм, $t = 2.5$ нс). Вихри v_1 находятся на верхних гранях параллелепипедов, вихрь v_2 и антивихри av_2 находятся вблизи ребер параллелепипедов, лежащих на границе пленки.

магнитных параметров среды, наличия геометрических искажений и внутренних дефектов, особенностей структуры поверхности. Такая постановка задачи позволила исключить из рассмотрения те или иные факторы, на счет которых можно было бы отнести эффект возникновения нерегулярной динамики. Детальное изучение влияния этих факторов на динамику может быть темой дальнейших исследований. Вместе с тем в статье, в рамках простой модели и на достаточно большом числе примеров показано, что перемагничивание с образованием вихревой ЗП не является редким и уникальным явлением, а напротив, при определенных условиях довольно типично.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания Института физики металлов УрО РАН (тема “Магнит” № 122021000034-9) и Программы стратегического академического лидерства УрФУ “Приоритет-2030”.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Parkin S.S.P., Hayashi M., Thomas L.* Magnetic domain-wall racetrack memory // *Science*. 2008. V. 320. No. 5873. P. 190–194.
2. *Allwood D.A., Gang Xiong, Cooke M.D., Faulkner C.C., Atkinson D., Vernier N., Cowburn R.* Submicrometer ferromagnetic NOT gate and shift register // *Science*. 2002. V. 296. No. 5575. P. 2003–2006.
3. *Hertel R., Schneider C.M.* Magnetization dynamics during vortex-antivortex annihilation // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 97. No. 17. Art. No. 177202.
4. *Jun-Young Lee, Ki-Suk Lee, Sangkook Choi, Guslienko K., Sang-Koog Kim.* Dynamic transformations of the internal structure of a moving domain wall in magnetic nanostripes // *Phys. Rev. B*. 2007. V. 76. Art. No. 184408.
5. *Estévez V., Laurson L.* Magnetic domain-wall dynamics in wide permalloy strips // *Phys. Rev. B*. 2016. V. 93. Art. No. 064403.
6. *Estévez V., Laurson L.* Fast vortex wall motion in wide permalloy strips from double switching of the vortex core // *Phys. Rev. B*. 2017. V. 96. Art. No. 064420.
7. *Зверев В.В., Байкенов Е.Ж., Изможеров И.М.* Динамические перестройки трехмерной топологической структуры движущейся доменной границы в магнитной пленке при наличии случайных возмущений // *ФТТ*. 2019. Т. 61. № 11. С. 2070–2083.
8. *Donnelly C., Scagnoli V.* Imaging three-dimensional magnetic systems with x-rays // *J. Phys.: Cond. Matt.* 2020. V. 32. No. 21. Art. No. 213001.
9. *Leliaert J., Dvornik M., Mulkers J., De Clercq J., Milošević M.V., Van Waeyenberge B.* Fast micromagnetic simulations on GPU – recent advances made with mumax3 // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2018. V. 51. Art. No. 123002.
10. *Leliaert J., Mulkers J.* Tomorrow’s micromagnetic simulations // *J. Appl. Phys.* 2019. V. 125. Art. No. 180901.
11. *Noske M., Stoll H., Fähnle M., Gangwar A., Woltersdorf G., Slavin A., Weigand M., Dieterie G., Förster J., Back C.H., Schütz G.* Spin wave mediated unidirectional vortex core reversal by two orthogonal monopolar field pulses: The essential role of three-dimensional magnetization dynamics // *J. Appl. Phys.* 2017. V. 119. Art. No. 173901.
12. *Herranen T., Laurson L.* Bloch-line dynamics within moving domain walls in 3D ferromagnets // *Phys. Rev. B*. 2017. V. 96. Art. No. 144422.
13. *Fernández-Pacheco A., Streubel R., Fruchart O., Hertel R., Fischer P., Cowburn R.P.* Three-dimensional nanomagnetism // *Nature Communications*. 2017. V. 8. Art. No. 15756.
14. *Sanz-Hernández D., Streubel R., Fernández-Pacheco A.* Launching a new dimension with 3D magnetic nanostructures // *APL Mater.* 2020. V. 8. Art. No. 010701.
15. *Морозов А.И., Сугов А.С.* Фрустрированные магнитные наноструктуры. М.: Физматлит, 2016. 140 с.
16. *Schneider T., Langer M., Alekhina J., Kowalska E., Oelschlägel A., Semisalova A., Neudert A., Lenz L., Potzger K., Kostylev M.P., Fassbender J., Adeyeye A.O., Lindner J., Bali R.* Programmability of Co-antidot lattices of optimized geometry // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. Art. No. 41157.
17. *Tahir N., Zelent M., Gieniusz R., Krawczyk M., Maziewski A., Wojciechowski T., Ding J., Adeyeye A.O.* Magnetization reversal mechanism in patterned (square to wave-like) Py antidot lattices // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2017. V. 50. Art. No. 025004.
18. *Zverev V.V., Izmozherov I.M.* Dynamical rearrangements of 3-D vortex structures in moving domain walls in continuous and antidot patterned permalloy films // *IEEE Trans. Mag.* 2022. V. 58. No. 2. Art. No. 4300805.
19. *Зверев В.В.* Пиннинг вихрей при перемещении турбулентных волн перемагничивания в антидот пленках со сквозными и несквозными отверстиями // *Изв. РАН: Сер. физ.* 2023. Т. 87. № 3. С. 434–440.
20. *Малоземов А., Слонзуски Дж.* Доменные стенки с цилиндрическими магнитными доменами / М.: Мир, 1982. 384 с.; *Malozemoff A.P., Slonczewski J.C.* Magnetic Domain Walls in Bubble Materials. New York: Academic Press, 1979.
21. *Vansteenkiste A., Leliaert J., Dvornik M., Helsen M., Garcia-Sanchez F., Waeyenberge B.V.* The design and verification of MuMax3 // *AIP Advances*. 2014. V. 4. Art. No. 107133.
22. *Van de Wiele B., Manzin A., Vansteenkiste A., Bottauscio O., Dupré L., De Zutter D.* A micromagnetic study of the reversal mechanism in permalloy arrays // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 111. Art. No. 053915.

23. *Streubel R., Kronast F., Rössler U.K., Schmidt O.F., Makarov D.* Reconfigurable large-area magnetic circulation pattern // *Phys. Rev. B.* 2015. V. 92. Art. No. 104431.
24. *Lebecki K.M., Donahue M.J., Gutowski M.W.* Periodic boundary conditions for demagnetization interactions in micromagnetic simulations // *J. Phys. D.* 2008. V. 41. Art. No. 175005.
25. *La Bonte A.E.* Two-dimensional Bloch-type domain wall in ferromagnetic films // *J. Appl. Phys.* 1969. V. 40. № 6. P. 2450–2458.
26. *Sutcliffe P.* Vortex rings in ferromagnets: numerical simulations of the time-dependent three-dimensional Landau-Lifshitz equation // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 76. Art. No. 184439.
27. *Зверев В.В., Изможеров И.М., Филиппов Б.Н.* Визуализация динамических вихревых структур в магнитных пленках с одноосной анизотропией (микромагнитное моделирование) // *ФТТ.* 2018. Т. 60. № 2. С. 294–306.
28. *Борисов А.Б., Киселев В.В.* Двумерные и трехмерные топологические дефекты, солитоны и текстуры в магнетиках. М.: Физматлит, 2022. 456 с.
29. Видеофильмы: <https://youtu.be/-dQY-0neQGc>, <https://youtu.be/cfLeoMy5d6Y>, <https://youtu.be/VdwcB3DaU4o>, <https://youtu.be/aXpuKZVv-GI>

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА

УДК 537.611.44

СВЯЗЬ МАГНЕТИЗМА СПЛАВОВ 3d-МЕТАЛЛОВ
С ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРОЙ В ТЕОРИИ СТОНЕРА И В ДТСФ© 2024 г. Н. Б. Мельников^{а, *}, А. С. Гуленко^а, Б. И. Резерв^б^а Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, Москва, 119991 Россия^б Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

* e-mail: melnikov@cs.msu.ru

Поступила в редакцию 24.08.2023 г.

После доработки 24.09.2023 г.

Принята к публикации 04.10.2023 г.

Исследуется зависимость магнитных свойств: температуры Кюри, среднего и локального магнитных моментов — от типа кристаллической решетки и среднего числа d-электронов на атом. Проблема рассматривается в двух приближениях: без учета спиновых флуктуаций, в теории среднего поля Стонера, и с учетом спиновых флуктуаций, в динамической теории спиновых флуктуаций (ДТСФ). В ДТСФ получен аналог кривой Слэтера-Полинга для среднего магнитного момента при конечных температурах. Численные результаты в ДТСФ находятся в качественном согласии с экспериментом: магнитной фазовой диаграммой и зависимостью магнитного момента от концентрации в ферромагнитных сплавах.

Ключевые слова: электронная структура, магнитные свойства, спиновые флуктуации, ферромагнитные сплавы

DOI: 10.31857/S0015323024010085, EDN: ZQRSXA

1. ВВЕДЕНИЕ

Анализ взаимосвязи электронной структуры и магнитных свойств 3d-металлов при конечных температурах остается важной проблемой в теории и приложениях и имеет большое значение при изучении магнитных свойств сплавов (см., напр., [1–3]).

В большинстве первопринципных расчетов в металлах при конечных температурах нелокальными спиновыми корреляциями либо пренебрегают (см., напр., [4–6]), либо описывают их с помощью адиабатической спиновой динамики и эффективных гамильтонианов с классическими спинами (см., напр., [7, 8]). Одновременный учет квантового характера и нелокальности спиновых флуктуаций реализован пока лишь в динамической теории спиновых флуктуаций (ДТСФ) [9, 10]. Использование ДТСФ позволяет получить зависимость температуры Кюри сплава $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ от концентрации x , которая хорошо согласуется с экспериментом [11].

В настоящей работе исследуется зависимость магнитных свойств: температуры Кюри T_c , среднего магнитного момента m_z и локального магнитного момента m_L — от типа кристаллической решетки и среднего числа d-электронов на атом N_e . Проводится сравнение результатов теории

Стонера и ДТСФ с экспериментом для бинарных сплавов $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ [12–14] и $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ [15].

Изложение построено следующим образом. В разделе 2 кратко описана расчетная схема в ДТСФ. В разделе 3 приведены результаты и обсуждение. В разделе 4 сформулированы выводы, которые можно сделать на основе выполненных расчетов.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Основные идеи и обоснования приближений ДТСФ приведены в работах [9, 10, 16, 17]. Напомним, что в ДТСФ при фиксированной температуре T (в энергетических единицах) решается система нелинейных уравнений для средних квадратов флуктуаций обменного поля на узле

$$\langle \Delta V_\alpha^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{UT}{2N_d \lambda_{\mathbf{q}}^\alpha} \frac{2}{\pi} \arctan \frac{U \Phi_{\mathbf{q}}^\alpha \pi^2 T}{6N_d \lambda_{\mathbf{q}}^\alpha}, \quad (1)$$

где N — число узлов решетки в кристалле, N_d — число d-полос на атом и спин,

$$\lambda_{\mathbf{q}}^\alpha = 1 - U \chi_{\mathbf{q}}^\alpha(0), \quad \Phi_{\mathbf{q}}^\alpha = \left. \frac{d \text{Im} \chi_{\mathbf{q}}^\alpha(\epsilon)}{d\epsilon} \right|_{\epsilon=0}, \quad \alpha = x, z,$$

для среднего обменного поля

$$\langle V_z \rangle = -U s_z, \quad s_z = (n_\uparrow - n_\downarrow) / 2, \quad (2)$$

и химического потенциала μ ,

$$n_e = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}, \quad (3)$$

где

$$n_{\sigma} = \frac{1}{\pi} \int \text{Im} g_{\sigma}(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (4)$$

— число электронов с проекцией спина $\sigma = \uparrow, \downarrow$ или ± 1 , а n_e — полное число электронов (на атом и полосу). В приведенных соотношениях $\chi_q^{\alpha}(\varepsilon)$ — динамическая восприимчивость, $f(\varepsilon) = [\exp((\varepsilon - \mu) / T) + 1]^{-1}$ — функция Ферми,

$$g_{\sigma}(\varepsilon) = \int \frac{v(\varepsilon')}{\varepsilon - \sigma \langle V_z \rangle - \Delta \Sigma_{\sigma}(\varepsilon) - \varepsilon'} d\varepsilon' \quad (5)$$

— средняя одноузловая функция Грина, где $v(\varepsilon)$ — немагнитная плотность электронных состояний (ПЭС) на атом, полосу и спин, а $\Delta \Sigma_{\sigma}(\varepsilon)$ — флуктуационный вклад в собственно-энергетическую часть, вычисляемый по формуле

$$\Delta \Sigma_{\sigma}(\varepsilon) = \frac{g_{\sigma}(\varepsilon) \langle \Delta V_z^2 \rangle}{1 + 2\sigma \langle V_z \rangle g_{\sigma}(\varepsilon)} + 2g_{\sigma}(\varepsilon) \langle \Delta V_x^2 \rangle. \quad (6)$$

При $T=0$ средние квадраты флуктуаций $\langle \Delta V_{\alpha}^2 \rangle$ обращаются в нуль, и система переходит в систему уравнений теории среднего поля Стонера (2) и (3). Это дает возможность найти эффективную константу U по известному магнитному моменту $m(0) = 2\mu_B N_d s_z(0)$, после чего при $T \neq 0$ исходная система решается методом продолжения по параметру [18] относительно переменных $\langle \Delta V_x^2 \rangle$, $\langle \Delta V_z^2 \rangle$, $\langle V_z \rangle$ и μ . Вычисление температурной зависимости магнитных характеристик выполняется с помощью программы MAGPROP 3.0, которая является обновленной версией программы [19].

Решая систему уравнений ДТСФ (1)–(3) при фиксированной температуре, находим средний магнитный момент $m_z(T) = 2\mu_B N_d s_z(T)$ и локальный магнитный момент

$$m_L(T) / m_L(0) = \left[\left(\langle V_z(T) \rangle^2 + \langle (\Delta V)^2 \rangle \right) / \langle V_z(0) \rangle^2 \right]^{1/2}. \quad (7)$$

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Немагнитные ПЭС железа, кобальта и никеля вычислены в приближении локальной плотности методом Корринги-Кона-Ростокера с самосогласованным потенциалом [20]. Полученные ПЭС сглажены с помощью свертки с функцией Лоренца полуширины $\Gamma = 0.005W$ для удаления нефизических пиков в зонном расчете, который полностью игнорирует затухание

одноэлектронных состояний (подробнее см. [9, 10, 17]). ПЭС металлов, нормированные на одно d-состояние (на атом, полосу и спин), изображены на рис. 1. Соответствующие значения ширины полосы W , константы взаимодействия U и числа d-электронов на атом N_e приведены в таблице 1.

Критерий Стонера $Uv(\varepsilon_F) > 1$ предсказывает наличие ферромагнитного состояния при условии, что уровень Ферми находится не слишком далеко от основного пика ПЭС $v(\varepsilon)$. Чтобы выя-

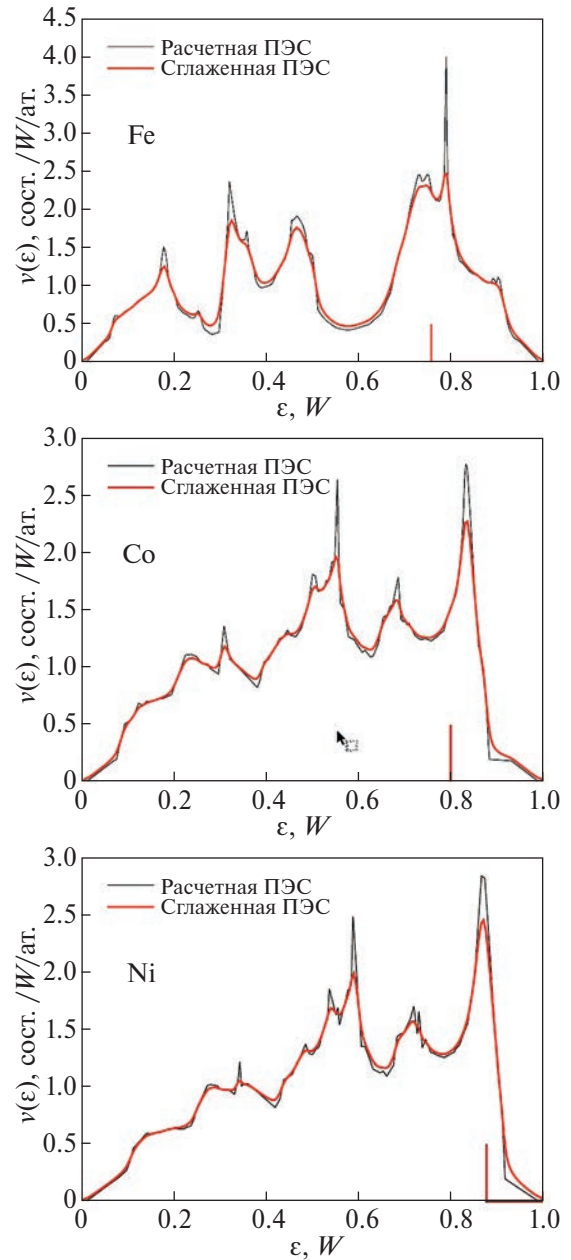


Рис. 1. ПЭС d-электронов железа, кобальта и никеля: исходная и сглаженная с помощью свертки с функцией Лоренца полуширины $\Gamma = 0.005W$. Энергии приведены в единицах ширины полосы (таблица 1). Вертикальной чертой обозначен уровень Ферми ε_F .

вить качественные особенности ферромагнетизма в сплавах 3d-металлов, мы фиксируем константу взаимодействия U и ПЭС металла $\nu(\epsilon)$ и варьируем число d-электронов на атом $N_e = N_d n_e$ (или, что то же самое, уровень Ферми ϵ_F) вблизи его значения для металла. Значение магнитного момента m_z при $T = 0$ получается из решения системы уравнений Стонера при фиксированном U (таблица 1). Значения m_z при $T = 0$, вычисленные нами при различных N_e для ПЭС железа, кобальта и никеля с помощью теории Стонера, ложатся на кривую Слэтера-Полинга (рис. 2). Как известно, кривая Слэтера-Полинга дает хорошее приближение для среднего магнитного момента в металлах и сплавах при $T = 0$ [14, 21, 22].

Таблица 1. Ширина полосы W , константа взаимодействия U и число d-электронов на атом N_e в ферромагнитных 3d-металлах

Металл	Fe	Co	Ni
W , эВ	7.27	7.35	6.01
U , W	0.73	0.82	0.85
N_e	7.43	8.47	9.35

Мы исследуем, как меняется кривая Слэтера-Полинга при *конечных* температурах. На рис. 3 приведены зависимости среднего магнитного момента m_z от числа d-электронов на атом N_e для ПЭС Fe, Co и Ni, рассчитанные в теории Стонера и в ДТСФ при различных значениях T . Максимум m_z отвечает основному пику ПЭС для каждого металла. Средний магнитный момент m_z убывает с увеличением T при каждом фиксированном N_e . Для удобства сравнения на каждом графике температура нормирована на расчетную температуру Кюри соответствующего металла. Как видно, область значений N_e , при которых сохраняется ферромагнитное упорядочение, в ДТСФ убывает намного быстрее, чем в теории Стонера (которая полностью игнорирует спиновые флуктуации). Особенно это заметно в Co и Ni. Кроме того, в отличие от теории Стонера, ДТСФ правильно предсказывает рост температуры Кюри при увеличении числа d-электронов на атом N_e для ПЭС Fe и Co и при уменьшении N_e для ПЭС Ni. Действительно, на рис. 3, справа, зеленая кривая, вычисленная в ДТСФ, находится правее вертикальной черты для ПЭС Fe и Co и левее для ПЭС Ni. Связано это с тем, что уровень Ферми находится левее основного пика ПЭС Fe и Co и правее основного пика ПЭС Ni (рис. 1).

На рис. 4 приведена зависимость температуры Кюри T_C от числа d-электронов на атом N_e для ПЭС железа, кобальта и никеля, полученная ва-

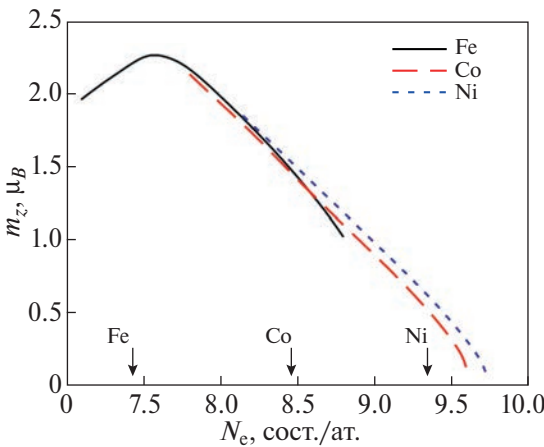


Рис. 2. Зависимость среднего магнитного момента m_z при $T = 0$ для ПЭС железа, кобальта и никеля от числа d-электронов на атом N_e в теории Стонера. Стрелками обозначены значения N_e железа, кобальта и никеля.

рированием N_e как описано выше. В теории Стонера (рис. 4а) кривые $T_C(N_e)$ имеют лишь небольшие пики около 7.8 (Fe) и 8.8 (Co и Ni), которые отвечают положению уровня Ферми в окрестности основного пика ПЭС (см. рис. 1). В отличие от теории Стонера, в ДТСФ кривая $T_C(N_e)$ имеет ярко выраженный локальный максимум в окрестности основного пика ПЭС (рис. 4б). Такая же форма зависимости T_C от концентрации x наблюдается в эксперименте на магнитной фазовой диаграмме для сплавов $Fe_{1-x}Ni_x$ [12, 13] и $Fe_{1-x}Co_x$ [15]. Кроме того, в ДТСФ кривая $T_C(N_e)$ для ПЭС ОЦК железа резко отличается от кривых $T_C(N_e)$ для ПЭС ГЦК кобальта и никеля, которые близки между собой (рис. 4б). Аналогичное явление наблюдается в эксперименте на магнитной фазовой диаграмме сплавов $Fe_{1-x}Ni_x$ и $Fe_{1-x}Co_x$: кривые $T_C(x)$ образуют две различные ветви, отвечающие ОЦК и ГЦК-решеткам. При этом в нашем расчете на рис. 4б, как и в эксперименте для сплавов, значения T_C для ОЦК-фазы больше, чем для ГЦК.

Похожая ситуация наблюдается для кривой $m_z(N_e)$, вычисленной в ДТСФ при конечных температурах (рис. 5). Кривая $m_z(N_e)$ имеет ярко выраженный локальный максимум в окрестности основного пика ПЭС. Кроме того, кривая $m_z(N_e)$ для ПЭС ОЦК железа резко отличается от кривых для ПЭС ГЦК кобальта и никеля, которые близки между собой. Аналогичная зависимость наблюдается в экспериментальных кривых $m_z(N_e)$ для сплавов $Fe_{1-x}Ni_x$ [12] и $Fe_{1-x}Co_x$ [15]: кривые зависимости m_z от концентрации x образуют две различные ветви, отвечающие ОЦК и ГЦК-решеткам. При этом значения m_z на рис. 5, как и для сплавов, для ОЦК-фазы больше, чем для ГЦК. Наконец, отметим, что кри-

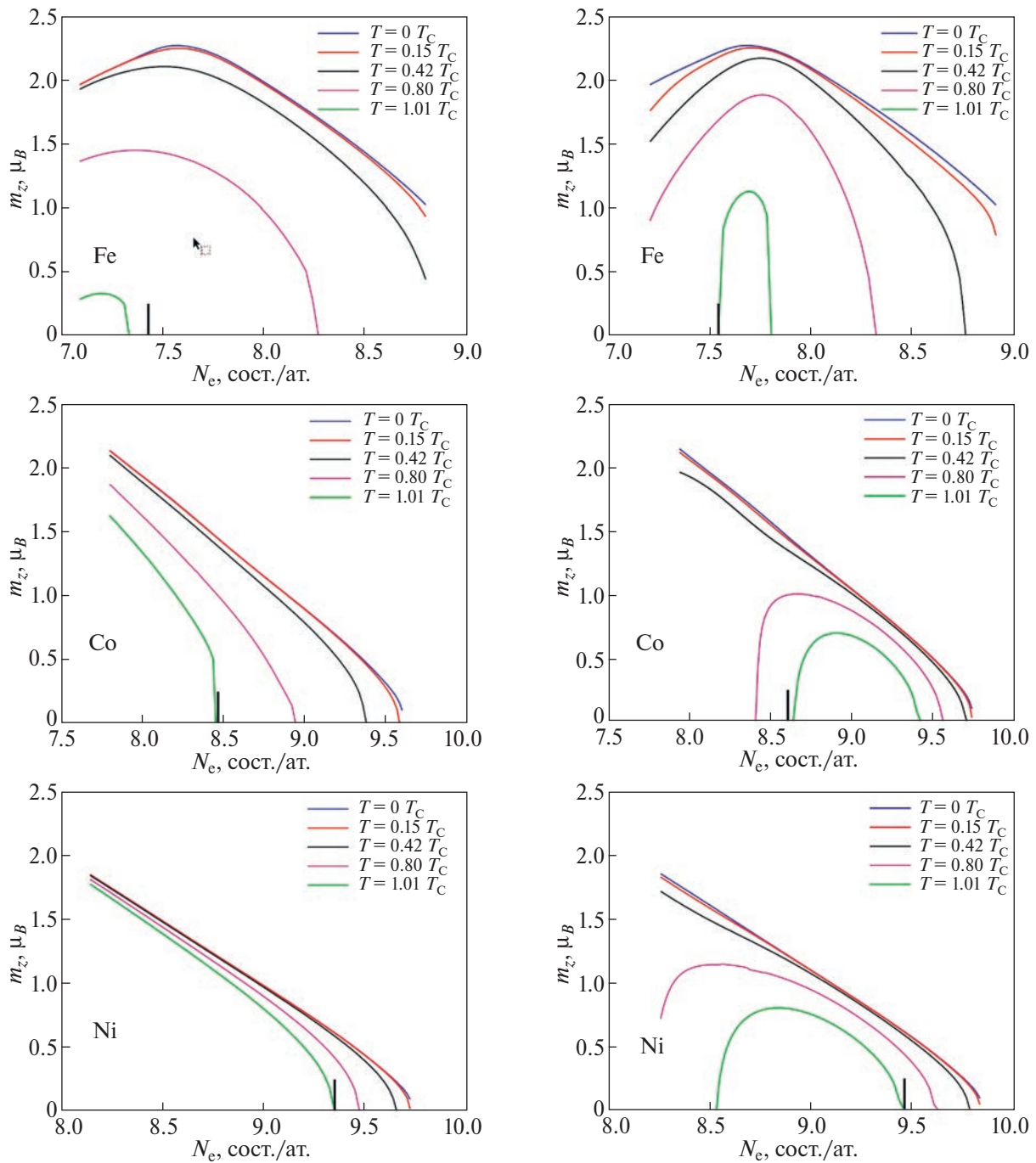


Рис. 3. Зависимость среднего магнитного момента m_z от числа d-электронов на атом N_e для ПЭС железа, кобальта и никеля в теории Стонера (слева) и в ДТСФ (справа) при различных T . Вертикальной чертой обозначено число d-электронов на атом N_e для соответствующего металла, а температура измеряется в единицах T_C соответствующего металла.

вые $T_C(N_e)$ и $m_z(N_e)$ в ДТСФ находятся в качественном согласии не только с экспериментом, но и с расчетными кривыми [23], полученными в статической теории когерентного потенциала (подробнее см. [24]).

На рис. 6 изображена зависимость *локального* магнитного момента m_L от числа d-электронов на атом N_e при конечной температуре. Как и на рис. 4 и 5, кривые $m_L(N_e)$ для ПЭС ГЦК кобаль-

та и никеля находятся близко друг к другу и резко отличаются от кривой для ПЭС ОЦК железа. Значения m_L для ОЦК-фазы больше, чем для ГЦК. Однако, в отличие от кривых $m_z(N_e)$, кривые $m_L(N_e)$ для ПЭС железа, кобальта и никеля лежат практически на одной прямой и при конечных температурах, а не только при $T = 0$, где кривая $m_L(N_e)$ просто совпадает с кривой Слэтера-Полинга (рис. 2).

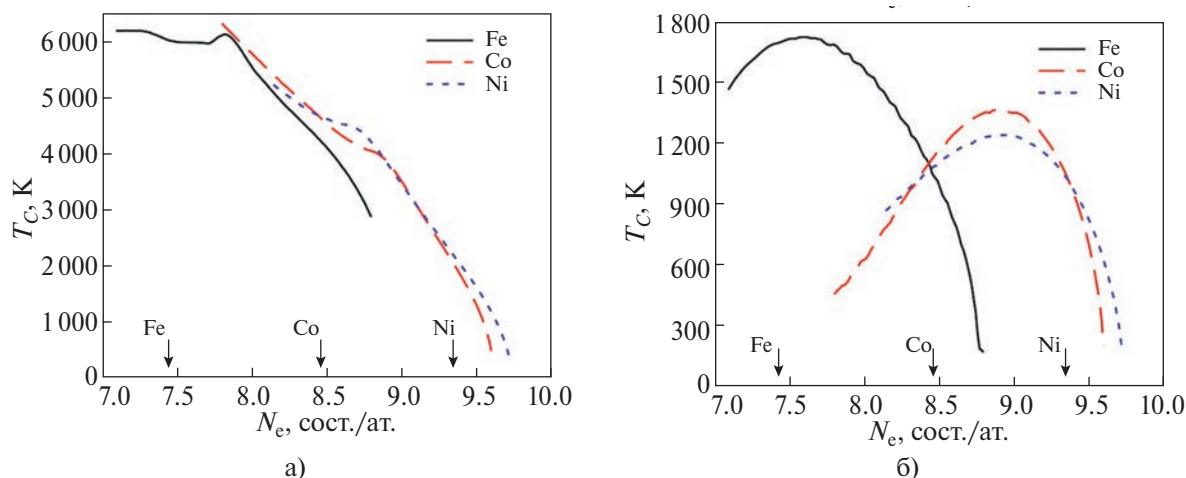


Рис. 4. Зависимость температуры Кюри T_C от числа d-электронов на атом N_e для ПЭС железа, кобальта и никеля: а) в теории Стонера и б) в ДТСФ. Стрелками обозначены значения N_e железа, кобальта и никеля.

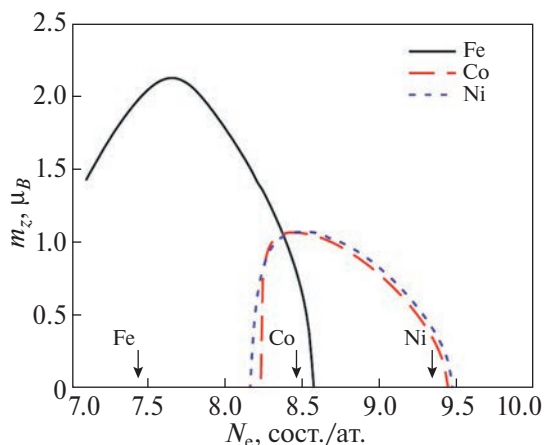


Рис. 5. Зависимость среднего магнитного момента m_z для ПЭС железа, кобальта и никеля от числа d-электронов на атом в ДТСФ при $T = 870$ K (соответствует максимальной T_C для ГЦК-фазы сплавов Fe-Ni [25]). Стрелками обозначены значения N_e железа, кобальта и никеля.

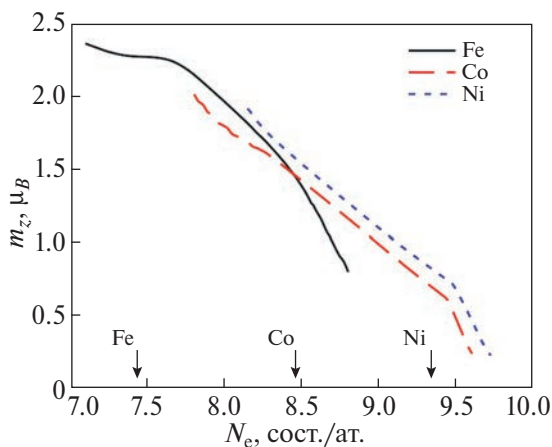


Рис. 6. Зависимость локального момента m_L для ПЭС железа, кобальта и никеля от числа d-электронов на атом в ДТСФ при $T = 870$ K. Стрелками обозначены значения N_e железа, кобальта и никеля.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теория Стонера дает кривую Слэтера-Полинга при нулевой температуре, но не дает удовлетворительного описания магнитного момента при конечных температурах, а магнитная фазовая диаграмма в теории Стонера даже качественно отличается от эксперимента. Последовательный учет квантового и нелокального характера спиновых флуктуаций в ДТСФ позволяет получить вид кривой Слэтера-Полинга при конечных температурах, магнитную фазовую диаграмму и зависимость других магнитных характеристик от числа d-электронов на атом.

Варьируя значение числа d-электронов на атом N_e вблизи основного пика ПЭС железа, кобальта и никеля, мы показали, что зависимость среднего магнитного момента $m_z(N_e)$ и температуры Кюри $T_C(N_e)$ имеет ярко выраженный локальный максимум в окрестности основного пика ПЭС. Кроме того, кривые $m_z(N_e)$ и $T_C(N_e)$ для ПЭС ОЦК железа резко отличаются от кривых для ПЭС ГЦК кобальта и никеля, которые близки между собой. Аналогичная зависимость наблюдается в экспериментальных кривых $m_z(N_e)$ и $T_C(N_e)$ для сплавов Fe-Ni и Fe-Co. Кривые локального момента $m_L(N_e)$ для ПЭС железа, кобальта и никеля слабо зависят от температуры и лежат практически на одной прямой при всех T .

Отметим, что кривая Слэтера-Полинга относится как к двойным сплавам 3d-металлов [14], так и к более сложным сплавам, например тройным [26]. Детальное изучение связи магнетизма с электронной структурой для ферромагнитных сплавов в ДТСФ является задачей для дальнейшего исследования.

БЛАГОДАРНОСТИ

Мы благодарны рецензентам за полезные замечания. Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема “Квант” № 122021000038-7).

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Köbler U. Sample-size dependent temperature dependence of the spontaneous magnetization // J. Magn. Mater. 2019. V. 491. P. 165632.
2. Leedahl B., Korolev A.V., Zhidkov I.S., Skorniyakov S.L., Anisimov V.I., Belozerov A.S., Kukharensko A.I., Kurmaev E.Z., Grokhovskii V.I., Cholakh S.O., Moewes A. Searching for pure iron in nature: the Chelyabinsk meteorite // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 85844–85851.
3. Mushnikov N., Popov A., Gaviko V., Protasov A., Kleinerman N., Golovnya O., Naumov S. Peculiarities of phase diagram of Fe-Ni system at Ni concentrations 0–20 at.% // Acta Mater. 2022. V. 240. P. 118330.
4. Lichtenstein A.I., Katsnelson M.I., Kotliar G. Finite-temperature magnetism of transition metals: An ab initio dynamical mean-field theory // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87. P. 067205.
5. Kakehashi Y. Modern Theory of Magnetism in Metals and Alloys. Berlin: Springer, 2013.
6. Belozerov A.S., Leonov I., Anisimov V.I. Magnetism of iron and nickel from rotationally invariant Hirsch-Fye quantum Monte Carlo calculations // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 125138.
7. Ruban A.V., Khmelevskiy S., Mohn P., Johansson B. Temperature-induced longitudinal spin fluctuations in Fe and Ni // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 054402.
8. Gambino D., Brännvall M.A., Ehn A., Hedström Y., Alling B. Longitudinal spin fluctuations in bcc and liquid Fe at high temperature and pressure calculated with a supercell approach // Phys. Rev. B. 2020. V. 102. P. 014402.
9. Melnikov N.B., Reser B.I. Magnetism of metals in the dynamic spin-fluctuation theory // Phys. Met. Metallogr. 2016. V. 117, no. 13. P. 1328–1383.
10. Melnikov N., Reser B. Dynamic Spin Fluctuation Theory of Metallic Magnetism. Berlin, Springer, 2018.
11. Paradezhenko G.V., Yudin D., Pervishko A.A. Random iron-nickel alloys: From first principles to dynamic spin fluctuation theory // Phys. Rev. B. 2021. V. 104. P. 245102.
12. Swartzendruber L.J., Ikin V.P., Alcock C.B. The Fe-Ni (Iron-Nickel) System // J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. P. 288–312.
13. Xiong W., Zhang H., Vitos L., Selleby M. Magnetic phase diagram of the Fe–Ni system // Acta Mater. 2011. V. 59. no. 2, P. 521–530.
14. Ebert H., Mankovsky S., Wimmer S. “Electronic structure: Metals and insulators” in Handbook of Magnetism and Magnetic Materials (M. Coey and S. Parkin, eds.). Berlin: Springer, 2020. P. 1–73.
15. Ayuela A., March N.H. The magnetic moments and their long-range ordering for Fe atoms in a wide variety of metallic environments // Int. J. Quantum Chem. 2010. V. 110. P. 2725–2733.
16. Grebennikov V.I. The dynamic theory of thermal spin fluctuations in magnets // Phys. Solid State. 1998. V. 40. P. 79–86.
17. Reser B.I., Grebennikov V.I. Effect of dynamic nonlocal spin fluctuations on the temperature dependence of magnetic properties of ferromagnetic metals // Phys. Met. Metallogr. 1998. V. 85. P. 20–27.
18. Paradezhenko G.V., Melnikov N.B., Reser B.I. Numerical continuation method for nonlinear system of scalar and functional equations // Comp. Math. Math. Phys. 2020. V. 60. P. 404–410.
19. Reser B.I., Paradezhenko G.V., Melnikov N.B. Program suite MAGPROP 2.0. // Russian Federal Service for Intellectual Property (ROSPATENT), 2018.
20. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. Calculated Electronic Properties of Metals. New York, Pergamon, 1978.
21. Slater J.C. Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. 4: The Self-Consistent Field for Molecules and Solids. New York, McGraw-Hill, 1974.
22. Bozorth R.M. Ferromagnetism. New York/Piscataway, NJ, Wiley-IEEE, 2nd ed., 1993.
23. Kakehashi Y. Magnetism in amorphous transition metals // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. P. 10820.
24. Ehrenreich H., Schwartz L.M. “The electronic structure of alloys” in Solid State Physics: Advances in Research and Applications (H. Ehrenreich and F. S.D. Turnbull, eds.). New York: Academic, 1976. V. 31. P. 149–286.
25. Nelson J., Sanvito S. Predicting the Curie temperature of ferromagnets using machine learning // Phys. Rev. Mater. 2019. V. 3. P. 104405.
26. Rao Z., Ponge D., Körmann F., Ikeda Y., Schneeweiss O., Friák M., Neugebauer J., Raabe D., Li Z. Invar effects in FeNiCo medium entropy alloys: From an Invar treasure map to alloy design // Intermetallics. 2019. V. 111. P. 106520.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.715

ВЛИЯНИЕ ВСЕСТОРОННЕЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КОВКИ
НА МИКРОСТРУКТУРУ И СВЕРХПЛАСТИЧНОСТЬ СПЛАВОВ
СИСТЕМЫ Al–Mg–Si–Cu С РАЗНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ Mg и Si© 2024 г. А. Г. Мочуговский^{a,*}, Э. У. Чуквума^a, А. В. Михайловская^a^a НИТУ МИСиС, Ленинский пр-кт, 4, стр. 1, Москва, 119049 Россия

* e-mail: mochugovskiy.ag@misis.ru

Поступила в редакцию 28.07.2023 г.

После доработки 12.09.2023 г.

Принята к публикации 28.09.2023 г.

Работа посвящена исследованию влияния содержания Mg и Si, в том числе в разном соотношении, на эволюцию микроструктуры и сверхпластичность после обработки методом всесторонней изотермическойковки сплавов системы Al–Mg–Si–Cu с добавками Fe и Ni, образующих крупные частицы фаз кристаллизационного происхождения, и дисперсоидообразующих элементов Sc и Zr. Были изучены сплавы со следующим содержанием Mg/Si (мас.%): 1.2/0.4 (3), 1.2/0.7 (1.7) и 2.0/0.7 (2.8). Сплавы были подвергнуты 6 циклам всесторонней изотермическойковки (ВИК) при температуре 325 °С с накопленной деформацией до $\sum \epsilon = 14.4$. В процессе ВИК происходила фрагментация частиц эвтектических фаз Mg_2Si и Al_9FeNi и формирование частиц размером 0.6–0.7 и 1.2–1.5 мкм, соответственно. Благодаря гетерогенной структуре и реализации механизмов стимулирования зарождения рекристаллизованных зерен и сдерживания их роста в сплавах формировалась микрозернистая структура со средним размером зерна около 2 мкм. Показано, что увеличение концентрации Si при постоянном содержании Mg, а также увеличение концентрации Mg и Si при близком соотношении Mg/Si приводит к увеличению доли рекристаллизованного объема и уменьшению размера зерна после всестороннейковки. При этом, сплав с наименьшим содержанием Mg и Si показал наибольшие удлинения при сверхпластической деформации, что объяснено сниженной долей частиц фазы Mg_2Si кристаллизационного происхождения.

Ключевые слова: всесторонняя изотермическаяковка, алюминиевые сплавы, Al–Mg–Si, дисперсоиды, сверхпластичность

DOI: 10.31857/S0015323024010091, **EDN:** ZQOBRY

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы системы Al–Mg–Si–(Cu) являются перспективными материалами для нужд авиации и машиностроения. Сплавы данной группы обладают хорошей коррозионной стойкостью в сочетании с повышенными прочностными характеристиками, обеспеченными закалкой и последующим старением с выделением метастабильных модификаций фаз Mg_2Si и Q-(AlMgSiCu) [1–3]. Повысить технологические и эксплуатационные свойства сплавов данной группы возможно посредством формирования ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры. Наиболее часто реализуемым подходом к формированию УМЗ-структуры в алюминиевых сплавах является интенсивная пластическая деформация, аккумулирующая большие степени деформации [4–6]. Перспективным методом с позиций промышленного внедрения и получения массивных об-

разцов, обеспечивающим интенсификацию пластической деформации, является всесторонняя изотермическаяковка (ВИК) [7]. Влияние ВИК на микроструктуру и свойства сплавов на основе алюминия изучено подробно [8–11]. ВИК значительно измельчает зерно в алюминиевых сплавах до 0.5–2 мкм [12, 13], а размер субзерна достигает 0.2 мкм [14], что в результате повышает прочностные свойства и показатели сверхпластичности [8, 9, 15]. УМЗ структура при ВИК формируется за счет рекристаллизации динамической/постдинамической [16–18]. При этом влияние ВИК на структуру и свойства сплавов системы Al–Mg–Si исследовано слабо, что обусловлено низким содержанием легирующих элементов и отсутствием частиц дисперсоидов.

Измельчение зерна в алюминиевых сплавах, в том числе на основе системы Al–Mg–Si, возможно за счет формирования структуры опти-

мальной гетерогенности в присутствии частиц различной дисперсности [19, 20]. Формирующиеся при гетерогенизационном отжиге частицы вторичных фаз или эвтектических фазы кристаллизационного происхождения, размерами около 1–2 мкм, обеспечивают измельчение зерна за счет стимулирования образования зародышей новых рекристаллизованных зерен. Присутствие наноразмерных частиц обеспечивает измельчение зерна через ограничение роста зерен в соответствии с механизмом Зинера. Данный подход реализован на авиалах путем легирования сплавов Fe, Ni для образования крупных частиц и Zr, Sc для выделения дисперсоидов [21, 22]. Комплексное легирование алюминиевых сплавов данными элементами обеспечивает формирование когерентных частиц фазы $Al_3(Sc, Zr)$ со структурным типом $L1_2$ и размером менее 100 нм, эффективно сдерживающих рост зерен.

Состав твердого раствора является дополнительным фактором, влияющим на размер зерна. Увеличение содержания растворенных элементов в системах Al–Mg и Al–Zn–Mg приводит к повышению стабильности зеренной структуры [23–25]. Содержание основных легирующих элементов, Mg и Si, в твердом растворе сплавов Al–Mg–Si также должно оказывать влияние на формирование зеренной структуры. Увеличение содержания легирующих элементов в твердом растворе может тормозить рост зерен через образование зернограницных сегрегаций [26] или влиять на скорость диффузии, контролирующей рост зерен.

Данное исследование посвящено анализу влияния содержания Mg и Si на эволюцию параметров зеренной структуры, частиц вторых фаз и механические свойства сплавов системы Al–Mg–Si–Cu–Fe–Ni–Sc–Zr, обработанных всесторонней изотермической ковкой.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Химические составы исследованных сплавов представлены в таблице 1. Сплавы получали путем кристаллизации в медную водоохлаждаемую изложницу со скоростью охлаждения ~15 К/с. Для приготовления использовали следующие шихтовые материалы: Al марки А99, Mg марки Мг95, лигатуры Al-5%Zr, Al-12%Si, Al-53,5%Cu, Al-10%Fe, Al-18%Ni, Al-2,5%Sc, Al-5%Zr. Расплав готовили в графито-шамотном тигле в индукционной печи марки “СЭЛТ-ИПУ-20М/20-НР”. Температура расплава перед разливкой составляла $780 \pm 10^\circ\text{C}$. Контроль температуры осуществляли посредством хромель-алюмелевой термопары.

Полученные слитки подвергали двухступенчатому гомогенизационному отжигу с первой ступенью при 350°C в течение 8 ч и последующей второй ступенью при 480°C в течение 3 ч. Термическую обработку проводили в печи Nabertherm N30/65A с воздушной циркуляцией и точностью поддержания температуры $\pm 5^\circ\text{C}$.

Контроль химического состава и анализ микроструктуры проводили при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan-VEGA3 LMN, оборудованного энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (ЭДС) X-MAX80 и детектором дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ) HKL NordlysMax. Подготовка образцов для микроструктурного анализа включала шлифование на наждачной бумаге разной зернистости с последующей полировкой на суспензии на основе SiC (Struers OP-S). Подготовку образцов проводили при помощи полировальной машины Struers LaboPoll-5.

Таблица 1. Химические составы исследованных сплавов по шихте (мас.%)

Обозначение сплава	Mg	Si	Cu	Fe	Ni	Sc	Zr	Al
1	1.2	0.4	1.0	1.0	1.0	0.1	0.2	Ост.
2	1.2	0.7	1.0	1.0	1.0	0.1	0.2	Ост.
3	2.0	0.7	1.0	1.0	1.0	0.1	0.2	Ост.

Исследование структуры методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) осуществляли при помощи микроскопа JEOL JEM 2100. В качестве объектов исследования использовали образцы с диаметром 3 мм и толщиной 0.15–0.2 мм. Перед исследованием образцы подвергали двухструйной электрополировке в растворе 30% HNO_3 в метаноле при помощи установки Struers TenuPol-5 при температуре минус $20 \pm 1^\circ\text{C}$ и напряжении 19 ± 2 В.

Изображения структуры сплавов в литом и деформированном состоянии получали в режиме отраженных электронов. Зеренную и субзеренную структуру сплавов после сверхпластической деформации анализировали методом дифракции обратно рассеянных электронов. Изображения получали с областей размером 150×150 мкм² с шагом 0.3 мкм. Средний размер зерна рассчитывали, как размер областей, заключенных между высокоугловыми границами с углом разориентировки выше 15° . Для расчета среднего размера субзерна учитывали также малоугловые границы с углом разориентировки менее 15° . Долю рекристаллизованного объема оценивали методом случайных секущих. При этом нерекристаллизован-

ными считали зерна, разделенные малоугловыми границами.

Анализ зеренной структуры перед сверхпластической деформацией проводили при помощи светового микроскопа (СМ) марки Zeiss Axiovert 200 M. Исследования проводили в поляризованном свете. Для выявления зеренной структуры полированные образцы для СМ предварительно подвергали анодному оксидированию в водном растворе кислот HF и H_3BO_4 .

Показатели сверхпластичности анализировали посредством испытаний на растяжение с постоянными скоростями деформации в интервале от 2×10^{-3} до $1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ при помощи универсальной разрывной машины Walter Bai LFM-100. Постоянная скорость деформации обеспечивалась за счет поступательного увеличения скорости движения тавреры с увеличением длины образца. Для испытания использовали образцы с размерами рабочей части $6 \times 1 \times 14 \text{ мм}^3$.

Всестороннюю изотермическую ковку проводили в несколько проходов с начальной скоростью 5 мм/мин при 325°C . Деформация за один проход и полный цикл ковки составила 0.8 и 2.4, соответственно. В процессе осадки образец деформировали в двух взаимно перпендикулярных направлениях с сохранением геометрии образца после осадки. Для обеспечения многоосной деформации образец после каждого прохода поворачивали на 90° . Для минимизации трения между образцом и матрицей использовали графитовую смазку. Каждый образец подвергали 18 проходам (6 циклам) ковки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основной структурной составляющей во всех исследованных сплавах являлись дендриты алюминиевого твердого раствора (Al) (рис. 1). По границам дендритных ячеек обнаружены фазы эвтектического происхождения с более темным и светлым контрастом, чем матрица. Темные участки обогащены Mg и Si и принадлежат фазе Mg_2Si , а светлые Fe и Ni и соответствуют фазе Al_9FeNi [22]. Фазы имели пластинчатую морфологию. Толщина пластин фазы Al_9FeNi варьировалась в интервале 0.5–3 мкм, а толщина пластин фазы Mg_2Si – в интервале 0.5–2.5 мкм. Объемная доля фазы Al_9FeNi составляла $4.5 \pm 0.3\%$ во всех сплавах.

Разное соотношение Mg/Si обеспечивало разную объемную долю фазы Mg_2Si кристаллизационного происхождения. В сплаве 1 доля Mg_2Si составляла $0.5 \pm 0.1\%$, в сплаве 2 – $1.1 \pm 0.1\%$, в сплаве 3 – $2.1 \pm 0.1\%$. Также в литом состоянии присутствовали окосферические частицы белого цвета. По результатам ЭДС-анализа данные частицы были обогащены Cu и принадлежали фазе Al_2Cu . Локализация меди и железа или меди и скандия была выявлена в некоторых частицах, выделяющихся на периферии дендритных ячеек, что позволяет предположить кристаллизацию фаз $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ и (Al, Cu, Sc) [27].

После гомогенизационного отжига (рис. 2) во всех сплавах частицы Al_9FeNi и Mg_2Si приобрели более сферическую форму, фаза Al_2Cu растворилась. При этом, отдельные частицы, содержащие медь, никель и скандий, выявлены в гомогени-

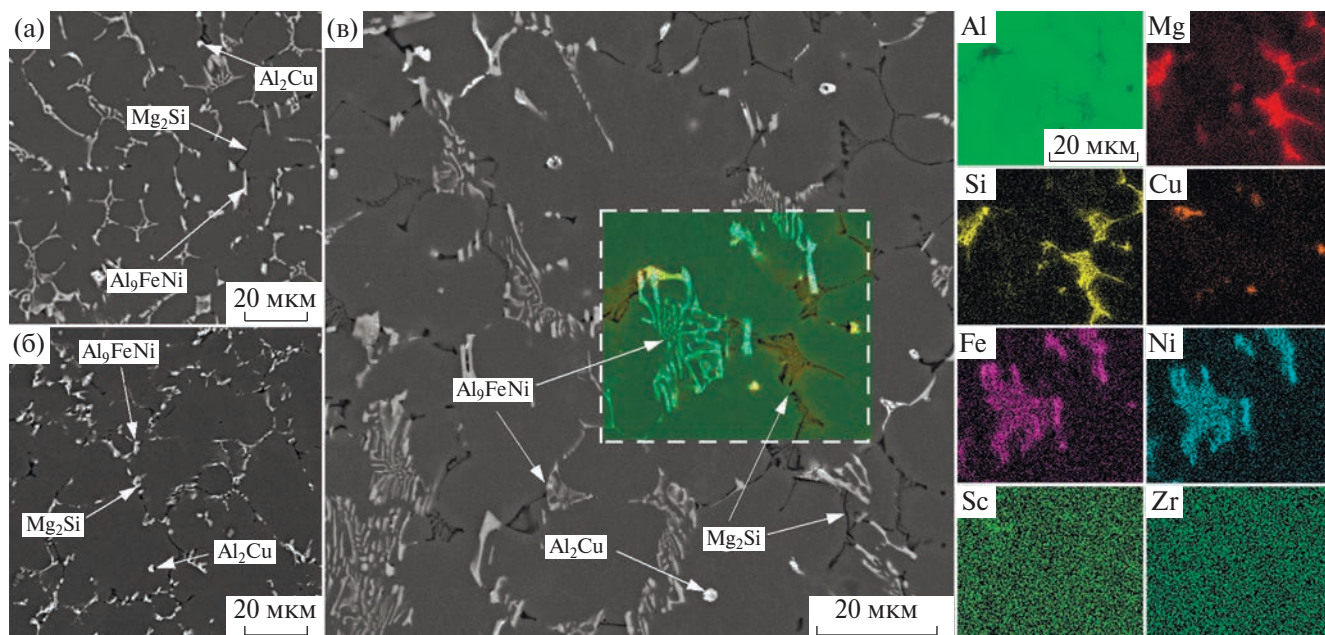


Рис. 1. Микроструктура сплавов 1 (а), 2 (б), и 3 (в) в литом состоянии и соответствующие карты распределения легирующих элементов в выделенной области (в).

зированной состоянии. Размеры частиц фазы Al_9FeNi составили 1.5 ± 0.1 , 1.4 ± 0.1 и 1.2 ± 0.1 мкм, а частиц Mg_2Si 2.1 ± 0.1 , 2.0 ± 0.1 и 1.7 ± 0.1 мкм для сплавов 1, 2 и 3, соответственно. Коэффициент формы для частиц Al_9FeNi и Mg_2Si составил 0.7 и 0.8 во всех сплавах.

На рис. 3 представлены изображения микроструктуры сплавов после 6 циклов ВИК при 325°C . Частицы кристаллизационного происхождения фрагментировались в процессе ВИК.

Размеры частиц Al_9FeNi в разных сплавах различались незначительно и составляли 0.6–0.7 мкм. Размер частиц Mg_2Si в исследованных сплавах составил 0.6–0.8 мкм (табл. 2). Методом просвечива-

ющей микроскопии после ВИК в структуре были выявлены дисперсоиды фазы $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ со структурным типом $L1_2$. Дисперсоиды во всех сплавах имели размер 13 ± 1 нм и были когерентны алюминиевой матрице, что подтверждается упорядоченным расположением сверхструктурных рефлексов на полученных электронограммах (рис. 3 г–е).

На рис. 4 представлены карты распределения границ зерен и ориентировки зерен для сплавов с разным соотношением Mg/Si . Зеренная структура исследуемых сплавов представлена равноосными рекристаллизованными зернами и вытянутыми зернами с высокой плотностью малоугловых границ. Доля высокоугловых границ

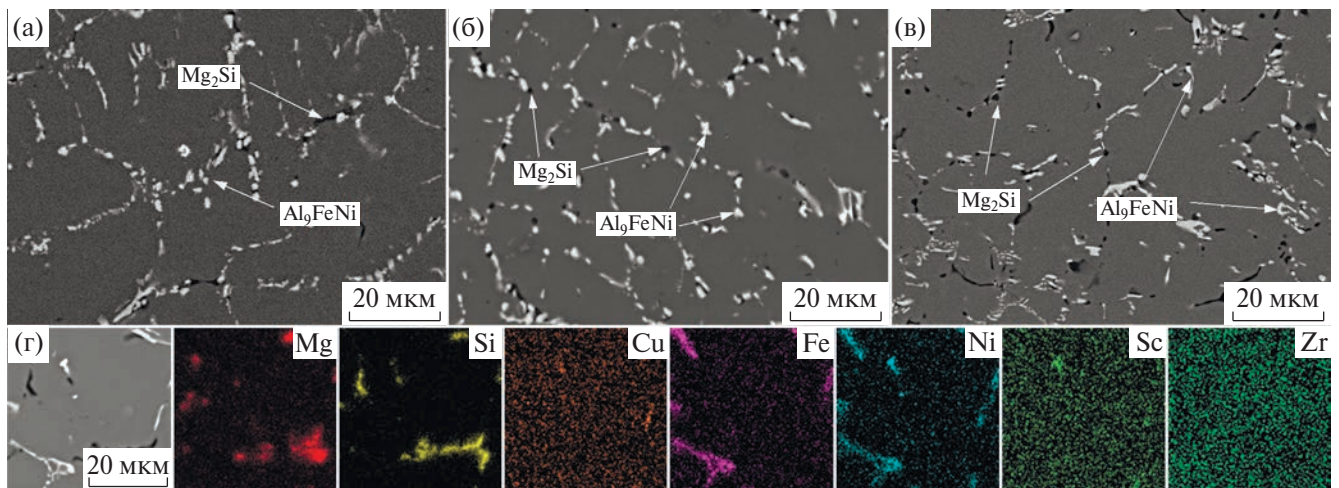


Рис. 2. Микроструктура сплава 1 (а), 2 (б, г) и 3 (в) в гомогенизированном состоянии и карты распределения легирующих элементов для области (г).

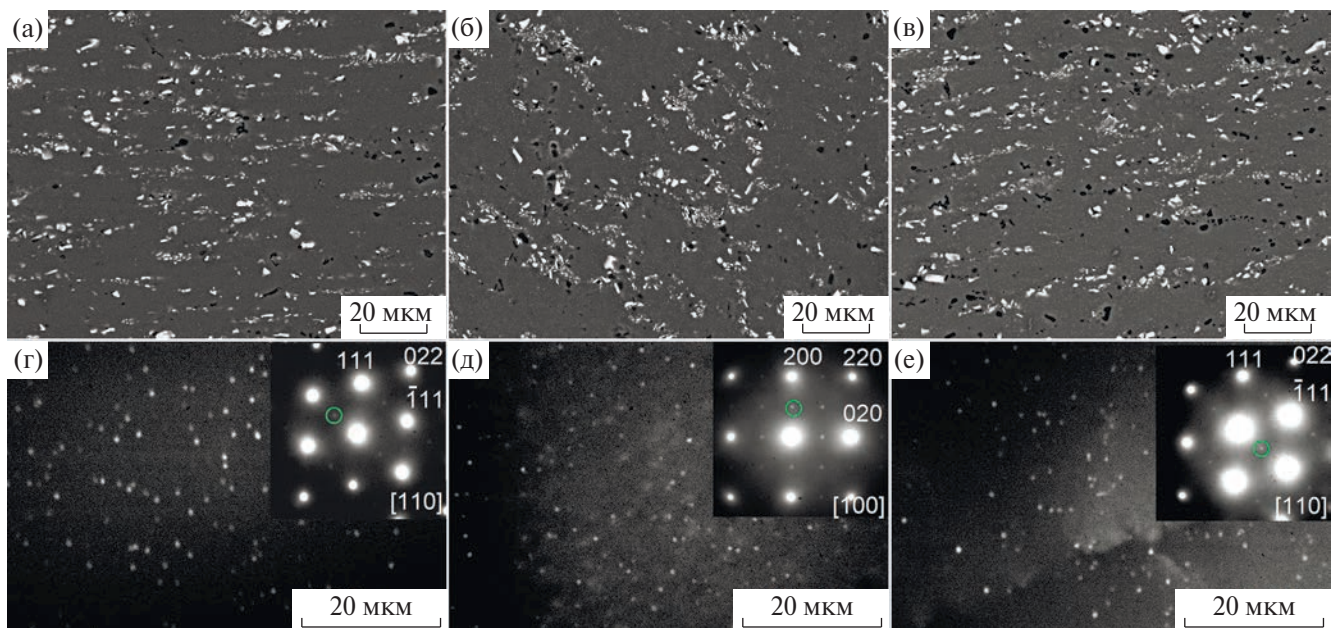


Рис. 3. Микроструктуры сплавов 1 (а, г), 2 (б, д) и 3 (в, е) после 6 циклов ВИК при 325°C при анализе в (а–в) СЭМ и (г–е) ПЭМ; (г–е) – темнопольные изображения; окружностью на электронограммах (врезки) указаны рефлекссы, в которых получены изображения (г–е).

Таблица 2. Параметры структуры исследованных сплавов после ВИК

Параметр структуры	Сплав		
	1	2	3
Доля фазы Mg_2Si , %	0.5 ± 0.1	1.1 ± 0.1	2.1 ± 0.1
Доля фазы Al_3FeNi , %	4.5 ± 0.3	4.5 ± 0.3	4.5 ± 0.2
Размер частиц Mg_2Si , мкм	0.6 ± 0.1	0.8 ± 0.1	0.8 ± 0.1
Размер частиц Al_3FeNi , мкм	0.7 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.7 ± 0.1
Коэффициент формы частиц Mg_2Si	0.81 ± 0.05	0.81 ± 0.07	0.82 ± 0.05
Коэффициент формы частиц Al_3FeNi	0.71 ± 0.07	0.75 ± 0.06	0.72 ± 0.07
Размер зерна после ВИК, мкм	2.4 ± 0.1	2.3 ± 0.1	1.8 ± 0.1
Размер субзерна после ВИК, мкм	1.8 ± 0.1	1.6 ± 0.1	1.5 ± 0.1
Доля высокоугловых границ, %	57	67	83
Доля рекристаллизованных зерен, %	60	72	90

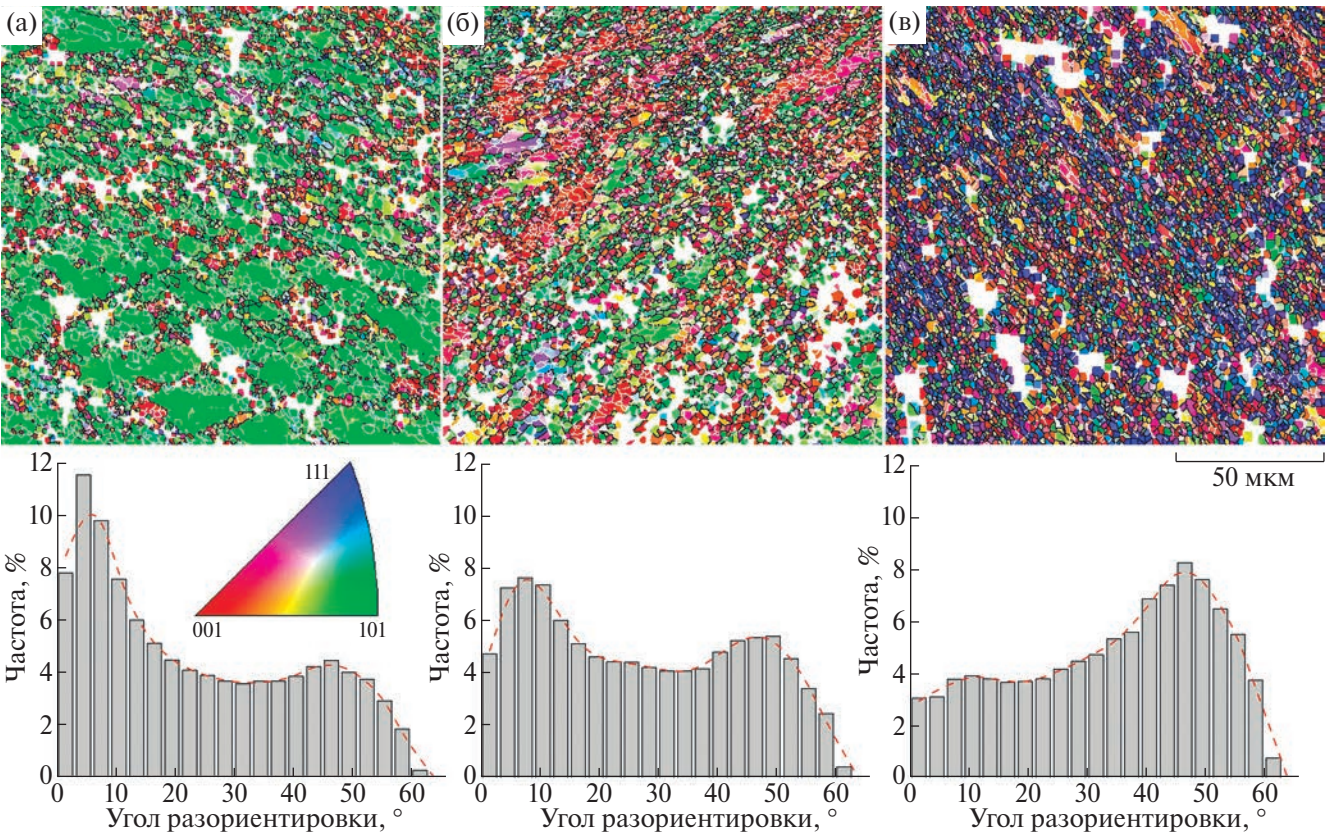


Рис. 4. Карты ДОРЭ в цветах обратной полюсной фигуры (верхний ряд) и соответствующие гистограммы распределения углов разориентировки зерен (нижний ряд) для сплава 1 (а), 2 (б) и 3 (в) после 6 циклов ВИК при 325 °С.

зерен в сплавах 1, 2 и 3 составила 57, 67 и 83%, а доля рекристаллизованных зерен – 60, 72 и 90% соответственно.

Таким образом, доля рекристаллизованного объема увеличивается с увеличением содержания легирующих элементов и особенно с ростом содержания магния в сплавах с 1.2 до 2%. Средний размер зерен/субзерен составлял $2.4 \pm 0.1/1.8 \pm 0.1$ мкм, $2.3 \pm 0.1/1.6 \pm 0.1$ мкм и $1.8 \pm 0.1/1.5 \pm 0.1$ мкм в сплавах 1, 2 и 3, соответственно. Увеличение концентрации Si при постоянном Mg, а также увеличение концентрации Mg и Si при близком соотношении Mg/Si приводит к увеличению доли рекристаллизованного объема и уменьшению размера зерна после ВИК. Данный эффект может быть обусловлен большей объемной долей частиц Mg_2Si , стимулирующих зародышеобразование при рекристаллиза-

ции, а также увеличением концентрации магния в твердом растворе на основе алюминия. Магний может способствовать ускорению рекристаллизации благодаря повышению плотности дислокаций при деформации, ввиду интенсификации деформационного упрочнения, обусловленного значительными различиями в атомных размерах Mg и Al [28]. Магний имеет склонность сегрегировать на границах зерен [26] и может сдерживать их рост [29, 30].

Сплавы 1, 2, и 3 после 6 циклов ВИК при 325°C были испытаны на растяжение с постоянными скоростями деформации в интервале $2 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ и температуре 480°C (рис. 5). Во всех сплавах наблюдали деформационное упрочнение, показатель скоростной чувствительности m снижался с 0.55–0.50 до 0.38–0.41 с увеличением деформации. Снижение m можно объяснить динамическим ростом зерна, что типично для сверхпластической деформации сплавов, особенно при повышенных температурах [31]. При этом, сплав 3 с повышенным содержанием магния до 2%, благодаря более мелкому зерну и большей доли рекристаллизованной структуры, показал несколько большие значения m при меньших значениях напряжения течения по сравнению с менее легированными сплавами. Наибольшие средние значения относительного удлинения 340–380% получены при скорости деформации $5 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (табл. 3). Отметим, что применение ВИК вместо традиционной термомеханической обработки

привело к снижению напряжений течения и смене формы кривых [32]. Алюминиевые сплавы со скандием и/или цирконием и нерекристаллизованной структурой перед началом сверхпластического течения демонстрируют разупрочнение на кривых деформации в состоянии сверхпластичности, связанное с динамической рекристаллизацией и облегчением зернограницного скольжения с ростом доли высокоугловых границ зерен [33, 34]. Ковка, как и другие методы интенсивной пластической деформации, обеспечивает рекристаллизованную или практически рекристаллизованную структуру и, при этом, более мелкое зерно перед началом сверхпластического течения, в результате деформация сопровождается упрочнением, вызванным ростом зерен [35]. Хотя относительные удлинения сплава 2, подвергнутого традиционным методам термомеханической обработки, несколько выше, 400–500% [32], более высокие значения коэффициента скоростной чувствительности (0.5–0.55 против 0.45) и низкие напряжения течения на начальной стадии деформации, обеспеченные ВИК, позволят снизить разнотолщинность в деталях и снизить давление при формообразовании. Дополнительным преимуществом ВИК является возможность получать заготовки повышенной толщины с ультрамелкозернистой структурой. Улучшить показатели сверхпластичности исследуемых сплавов, вероятно, можно через применение более сложной термомеханической обработки, включающей ВИК и последующую прокатку [26].

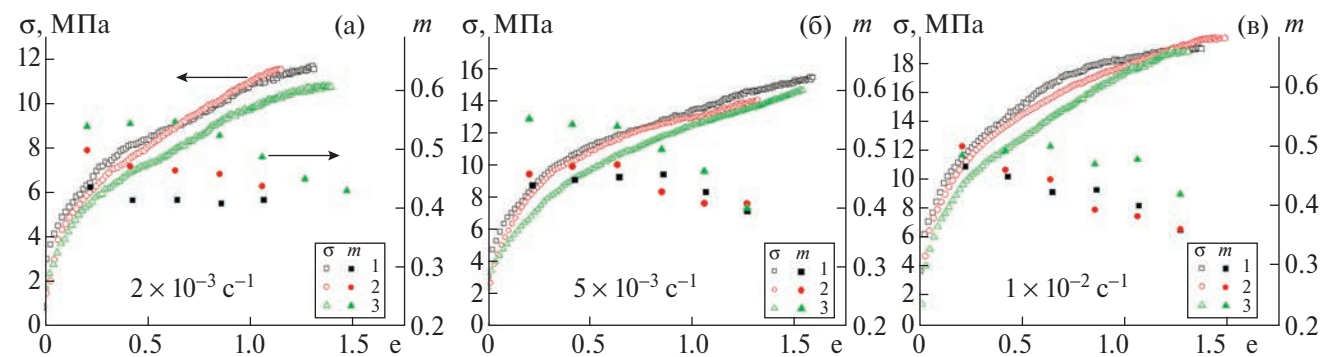


Рис. 5. Зависимости напряжения течения (линии) и показателя скоростной чувствительности напряжения течения (точки) от деформации для исследованных сплавов при температуре 480°C и скоростях деформации (а) $2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, (б) $5 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и (в) $1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.

Таблица 3. Показатели сверхпластичности исследованных сплавов при испытании на растяжение при 480°C

Скорость деформации, с^{-1}	Сплав					
	1	2	3	1	2	3
	Относительное удлинение, %			Максимальное напряжение, МПа		
1×10^{-2}	290 ± 10	300 ± 40	300 ± 20	19	20	19
5×10^{-3}	380 ± 20	340 ± 20	350 ± 30	16	16	16
2×10^{-3}	300 ± 30	220 ± 20	330 ± 20	12	12	11

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована эволюция микроструктуры при ВИК и показатели сверхпластичности в сплавах системы Al–Mg–Si–Cu с разным соотношением Mg/Si и добавками эвтектикообразующих элементов Fe и Ni и дисперсоидообразующих элементов Sc и Zr.

Показано, что в процессе ВИК происходит фрагментация частиц эвтектических фаз. При этом размер частиц фазы Al₃FeNi изменился с 1.2–1.5 мкм до 0.6–0.7 мкм, а размер частиц Mg₂Si с 1.7–2.1 мкм до 0.6–0.8 мкм.

Благодаря гетерогенной структуре и механизмам стимулирования зарождения рекристаллизованных зерен и сдерживания их роста в сплавах формировалась микрозернистая структура со средним размером зерна 1.8–2.4 мкм.

Показано, что увеличение концентрации Si при постоянном Mg, а также увеличение концентрации Mg и Si при близком соотношении Mg/Si приводит к увеличению доли рекристаллизованного объема с 60 до 90% и уменьшению размера зерна после всестороннейковки. Сплавы демонстрируют удлинения 340–380% при температуре деформации 480 °C и скорости 5×10^{-3} с⁻¹, при этом, благодаря более рекристаллизованной структуре с меньшим средним размером зерна сплав с повышенным содержанием магния до 2% демонстрировал наибольшие значения показателя скоростной чувствительности 0.55 и наименьшее напряжение течения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22–79–00253.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Staab T.E.M., Krause-Rehberg R., Hornauer U., Zschech E. Study of Artificial Aging in AlMgSi (6061) and AlMgSiCu (6013) Alloys by Positron Annihilation // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. P. 1059–1066.
2. Krishna Pal Singh Chauhan. Influence of Heat Treatment on the Mechanical Properties of Aluminium Alloys (6xxx Series): A Literature Review // Int. J. Eng. Res. 2017. V. 6. P. 386–289.
3. Chakrabarti D.J., Peng Y., Laughlin D.E. Precipitation in Al–Mg–Si Alloys with Cu Additions and the Role of the Q' and Related Phases // Mater. Sci. Forum. 2002. V. 396–402. P. 857–862.
4. Aoba T., Kobayashi M., Miura H. Effects of Aging on Mechanical Properties and Microstructure of Multi-Directionally Forged 7075 Aluminum Alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2017. V. 700. P. 220–225.
5. Avtokratova E., Sitdikov O., Markushev M., Mulyukov R. Extraordinary High-Strain Rate Superplasticity of Severely Deformed Al–Mg–Sc–Zr Alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2012. V. 538. P. 386–390.
6. Маркушев М. О принципах деформационных методов измельчения зерен алюминиевых сплавов до ультрамелких размеров. Ч. 2. Ультрамелкозернистые сплавы // ФММ. 2009. Т. 108. С. 169–179.
7. Zharebtsov S., Salishchev G., Łojkowski W. Strengthening of a Ti–6Al–4V Titanium Alloy by Means of Hydrostatic Extrusion and Other Methods // Mater. Sci. Eng. A. 2009. V. 515. P. 43–48.
8. Armstrong P.E., Hockett J.E., Sherby O.D. Large Strain Multidirectional Deformation of 1100 Aluminum at 300 K // J. Mech. Phys. Solids. 1982. V. 30. P. 37–58.
9. Rao P.N., Singh D., Jayaganthan R. Mechanical Properties and Microstructural Evolution of Al 6061 Alloy Processed by Multidirectional Forging at Liquid Nitrogen Temperature // Mater. Des. 2014. V. 56. P. 97–104.
10. Кищик М.С., Котов А.Д., Демин Д.О., Кищик А.А., Аксенов С.А., Михайловская А.В. Влияние режимов всесторонней изотермическойковки на деформационное поведение и микроструктуру сплава на основе системы Al–Mg // ФММ. 2020. Т. 121. С. 659–666.
11. Кищик А.А., Кищик М.С., Котов А.Д., Михайловская А.В. Влияние всестороннейковки на микроструктуру и механические свойства сплава системы Al–Mg–Mn–Cr // ФММ. 2020. Т. 121. С. 543–549.
12. Zhu Q., Li L., Ban C., Zhao Z., Zuo Y., Cui J. Structure Uniformity and Limits of Grain Refinement of High Purity Aluminum during Multi-Directional Forging Process at Room Temperature // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2014. V. 24. P. 1301–1306.
13. Ситдииков О.Ш., Автократова Е.В., Мухаметдинова О.Э., Гарипова Р.Н., Маркушев М.В. Влияние размера выделений Al₃(Sc, Zr) на структуру всесторонне изотермическикованого Al–Mg–Sc–Zr сплава // Физика металлов и металловедение. 2017. Т. 118. С. 1290–1299.
14. Sitdikov O., Garipova R., Avtokratova E., Mukhametdinova O., Markushev M. Effect of Temperature of Isothermal Multidirectional Forging on Microstructure Development in the Al–Mg Alloy with Nano-Size Aluminides of Sc and Zr // J. Alloys Compd. 2018. V. 746. P. 520–531.
15. Li J., Liu J., Cui Z. Microstructures and Mechanical Properties of AZ61 Magnesium Alloy after Isothermal Multidirectional Forging with Increasing Strain Rate // Mater. Sci. Eng. A. 2015. V. 643. P. 32–36.
16. Padap A.K., Chaudhari G.P., Nath S.K., Pancholi V. Ultrafine-Grained Steel Fabricated Using Warm Multi-axial Forging: Microstructure and Mechanical Properties // Mater. Sci. Eng. A. 2009. V. 527. P. 110–117.
17. Estrin Y., Vinogradov A. Extreme Grain Refinement by Severe Plastic Deformation: A Wealth of Challenging Science // Acta Mater. 2013. V. 61. P. 782–817.
18. Sakai T., Belyakov A., Kaibyshev R., Miura H., Jonas J.J. Dynamic and Post-Dynamic Recrystallization

- under Hot, Cold and Severe Plastic Deformation Conditions // *Prog. Mater. Sci.* 2014. V. 60. P. 130–207.
19. *Портной В.К.* Роль Оптимизации Гетерогенности в Подготовке Ультрамелкозернистой Структуры Сверхпластичных Сплавов // *Изв. ВУЗов. Цветная металлургия.* 1985. Т. 1. С. 93–107.
20. *Маркушев М.* О принципах деформационных методов измельчения зерен алюминиевых сплавов до ультрамелких размеров. Ч. 1. Мелкозернистые сплавы // *ФММ.* 2009. Т. 108. С. 46–53.
21. *Mikhaylovskaya A.V., Esmaeili Ghayoumabadi M., Mochugovskiy A.G.* Superplasticity and Mechanical Properties of Al–Mg–Si Alloy Doped with Eutectic-Forming Ni and Fe, and Dispersoid-Forming Sc and Zr Elements // *Mater. Sci. Eng. A.* 2021. V. 817. P. 141319.
22. *Mochugovskiy A., Kotov A., Mikhaylovskaya A., Ghayoumabadi M.E., Yakovtseva O.* A High-Strain-Rate Superplasticity of the Al–Mg–Si–Zr–Sc Alloy with Ni Addition // *Materials (Basel).* 2021. V. 14. P. 2028.
23. *Huang Y., Humphreys F.J.* The Effect of Solutes on Grain Boundary Mobility during Recrystallization and Grain Growth in Some Single-Phase Aluminium Alloys // *Mater. Chem. Phys.* 2012. V. 132. P. 166–174.
24. *Kotov A.D., Mochugovskiy A.G., Mosleh A.O., Kishchik A.A., Rofman O.V., Mikhaylovskaya A.V.* Microstructure, Superplasticity, and Mechanical Properties of Al–Mg–Er–Zr Alloys // *Mater. Charact.* 2022. V. 186. P. 111825.
25. *Котов А.Д., Михайловская А.В., Портной В.К.* Влияние состава твердого раствора на показатели сверхпластичности сплавов системы Al–Zn–Mg–Cu–Ni–Zr // *ФММ.* 2014. V. 115. P. 778.
26. *Li L., Tang J., Liu Z., Wang Y., Jiang Y., Sha G.* Micro-Alloying Effects of Ni on the Microstructure and Mechanical Properties of an Al–Zn–Mg–Cu–Sc–Zr Alloy // *J. Alloys Compd.* 2023. V. 947. P. 169667.
27. *Kharakterova M.L., Eskin D.G., Toropova L.S.* Precipitation Hardening in Ternary Alloys of the Al–Sc–Cu and Al–Sc–Si Systems // *Acta Metall. Mater.* 1994. V. 42. P. 2285–2290.
28. *Zolotarevsky N.Y., Solonin A.N., Churyumov A.Y., Zolotarevsky V.S.* Study of Work Hardening of Quenched and Naturally Aged Al–Mg and Al–Cu Alloys // *Mater. Sci. Eng. A.* 2009. V. 502. P. 111–117.
29. *Sauvage X., Enikeev N., Valiev R., Nasedkina Y., Murashkin M.* Atomic-Scale Analysis of the Segregation and Precipitation Mechanisms in a Severely Deformed Al–Mg Alloy // *Acta Mater.* 2014. V. 72. P. 125–136.
30. *Zha M., Zhang H., Jia H., Gao Y., Jin S., Sha G., Bjørge R., Mathiesen R.H., Roven H.J., Wang H., Li Y.* Prominent Role of Multi-Scale Microstructural Heterogeneities on Superplastic Deformation of a High Solid Solution Al–7Mg Alloy // *Int. J. Plast.* 2021. V. 146. P. 103108.
31. *Liang N., Zhao Y.* A Review on Thermal Stability of Nanostructured Materials // *J. Alloys Compd.* 2023. V. 938. P. 168528.
32. *Mochugovskiy A.G., Mosleh A.O., Kotov A.D., Khokhlov A.V., Kaplanskaya L.Y., Mikhaylovskaya A.V.* Microstructure Evolution, Constitutive Modelling, and Superplastic Forming of Experimental 6XXX-Type Alloys Processed with Different Thermomechanical Treatments // *Materials (Basel).* 2023. V. 16. P. 445.
33. *Kishchik A.A., Mikhaylovskaya A.V., Kotov A.D., Rofman O.V., Portnoy V.K.* Al–Mg–Fe–Ni Based Alloy for High Strain Rate Superplastic Forming // *Mater. Sci. Eng. A.* 2018. V. 718. P. 190–197.
34. *Kotov A.D., Mikhaylovskaya A.V., Kishchik M.S., Tsarkov A.A., Aksenov S.A., Portnoy V.K.* Superplasticity of High-Strength Al-Based Alloys Produced by Thermomechanical Treatment // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 688. P. 336–344.
35. *Sotoudeh K., Bate P.S.* Diffusion Creep and Superplasticity in Aluminium Alloys // *Acta Mater.* 2010. V. 58. P. 1909–1920.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 539.216.2

ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОРТОФЕРРИТА ИТТРИЯ НА САПФИРЕ

© 2024 г. А. Л. Васильев^а, И. А. Субботин^{а,*}, А. О. Беляева^а, Ю. М. Чесноков^а, В. В. Изюров^б,
К. А. Меренцова^б, М. С. Артемьев^б, С. С. Дубинин^б, А. П. Носов^б, Э. М. Пашаев^а

^а Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

^б Институт физики металлов УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

* e-mail: i.a.subbotin@gmail.com

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 25.09.2023 г.

Принята к публикации 04.10.2023 г.

Методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии были исследованы особенности кристаллической структуры ультратонких ($3 \div 50$ нм) пленок ортоферрита иттрия, полученных методом магнетронного распыления мишени стехиометрического состава на подложки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с ориентацией. В зависимости от толщины морфология и кристаллическая структура пленок существенно отличаются. В самых тонких пленках происходит формирование нескольких фаз: ортоферрита иттрия с орторомбической кристаллической решеткой ($o\text{-YFeO}_3$), гексаферрита иттрия с гексагональной кристаллической решеткой ($h\text{-YFeO}_3$), железиттриевого граната $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и оксидов железа — гематита и маггемита. Исследован локальный состав и определены ориентационные соотношения закристаллизовавшихся фаз и подложки. В пленках толщиной более 10 нм обнаружена преимущественно высокотекстурированная фаза $o\text{-YFeO}_3$ с небольшой примесью железиттриевого граната.

Ключевые слова: ортоферрит иттрия, тонкие пленки, структура, рентгеновская диагностика, электронная микроскопия

DOI: 10.31857/S0015323024010102, **EDN:** ZQMCCP

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что физические свойства (в частности, магнитные) и структурные параметры объемных кристаллов и тонких пленок материала одного и того же состава могут существенным образом различаться [1, 2]. Одними из главных физических механизмов, обуславливающих эти отличия, помимо многих других факторов, являются механические напряжения на границе раздела пленка/подложка, а также температурные градиенты, неизбежно возникающие в процессе роста пленок. Рост монокристаллов происходит, как правило, в термодинамически равновесных условиях. Для получения тонких пленок используют неравновесные процессы (распыление, испарение, абляция и многие другие), а также нагрев/охлаждение как в процессе роста, так и уже полученной структуры. При получении тонких пленок практически невозможно подобрать подложку, кристаллографическая структура и параметры решетки которой совпадали бы с таковыми для материала наносимой пленки. Анализ влияния механических напряжений на границе

раздела пленка/подложка и температурных градиентов посвящено достаточно много работ (см., например, [3]). При воздействии этих факторов возможно как образование новых фаз, так и формирование различных дефектов кристаллографической структуры.

Зависимость физических свойств тонких пленок от толщины была ранее исследована авторами для металлических наноструктур на основе 3d-ферромагнетиков [4, 5], пленок манганитов лантана с “колоссальным” магнитосопротивлением [6], а также антиферромагнитного ортоферрита иттрия YFeO_3 [2].

В настоящее время материалы с антиферромагнитным (АФМ) типом магнитного упорядочения рассматриваются как будущее спинтроники благодаря синергетическому сочетанию ряда интересных свойств: они устойчивы к возмущениям, вызванным магнитными полями, не создают полей рассеяния, в них можно реализовать сверхбыструю динамику процессов перемагничивания и наблюдать большие по величине спин-зависимые магнитотранспортные эффекты [7].

В семействе АФМ редкоземельных ортоферритов особый интерес представляет ортоферрит иттрия YFeO_3 с орторомбической кристаллической структурой. Он характеризуется рекордной сверхзвуковой скоростью распространения доменных границ [8]. В частности, в объемных монокристаллах исследования статических магнитных свойств проводились с использованием мессбауэровской спектроскопии [9] и измерений намагниченности [10]. Однако современные приложения спинтроники и сверхбыстрого перемагничивания требуют тонких пленок. Надежные экспериментальные данные по структуре и ориентации тонких пленок ортоферрита иттрия необходимы для разработки адекватного теоретического описания широкого класса спин-зависящих явлений в широком диапазоне температур.

Особенно сильно кристаллическая структура подложки может влиять на кристаллизацию ультратонких пленок, в которых этот процесс происходит быстрее. Ввиду различий кристаллических решеток Y-Fe-O -содержащих структурных фаз (YFO) и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, процесс формирования тонких пленок на сапфире может быть неравновесным и приводить к образованию побочных структурных фаз [2], влияющих на магнитные свойства пленок. Проведенные ранее исследования пленок мультиферроиков, в частности, пленок на основе YFO, выявили сильную зависимость формирования определенной кристаллической фазы от материала и кристаллических параметров подложки, а также от температуры формирования и / или кристаллизации [11–13]. Однако в открытых литературных источниках нами не обнаружены результаты исследования ультратонких слоев YFO.

Цель работы — детальное исследование формирования ультратонких слоев YFeO_3 на подложках $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с ориентацией $(1\bar{1}0\ 2)$, в том числе и на начальных стадиях кристаллизации, различными методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии.

ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОК

Ультратонкие ($3\div 50$ нм) пленки YFeO_3 были приготовлены методом магнетронного напыления на переменном токе на r -плоскостях $(1\bar{1}0\ 2)$ подложек $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Базовое давление установки магнетронного распыления составляло $2 \cdot 10^{-5}$ Па. Поликристаллическая мишень стехиометрического состава была приготовлена по стандартной технологии твердофазного синтеза из смеси порошков Fe_2O_3 и Y_2O_3 . Окончательное спекание проводилось при температуре 1723 К на воздухе в течение 5 ч. Фазовый состав мишени контролировали методом рентгеновской дифрак-

ции (XRD). В качестве подложек использовались эпитопированные монокристаллические пластины сапфира $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, с поверхностью подложки, ориентированной параллельно r -плоскости $(1\bar{1}0\ 2)$. Использовали подложки с типичными размерами $15 \times 10 \times 0,4$ мм³. Пленки осаждали с использованием газовой смеси 90% Ar + 10% O_2 при общем давлении 0.9 Па и мощности разряда 100 Вт. В процессе осаждения температура подложки поддерживалась на уровне 473 К. Типичные скорости осаждения составляли около 1.5 нм/мин. После осаждения пленки подвергались дополнительной термообработке на воздухе при 1073 К в течение 3 ч. Толщину пленок (T_{YFeO_3}) определяли с помощью оптического профилометра ZYGO (Zygo Corp., США).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На лабораторном дифрактометре Rigaku SmartLab (Rigaku Corp., Япония) были проведены дифракционные исследования тонких пленок YFO различной толщины (3 нм, 5 нм, 7 нм, 10 нм, 25 нм и 50 нм).

Рентгеновский дифрактометр Rigaku SmartLab позволяет проводить структурные исследования как в классической схеме *out-of-plane* с регистрацией отраженного излучения в вертикальной плоскости рассеяния в режиме θ - 2θ -сканирования, так и в схеме *in-plane* с регистрацией излучения в горизонтальной плоскости в режиме сканирования $2\theta_\phi - \phi$ [2].

Для коллимации рентгеновского излучения в схеме *out-of-plane* использовалось параболическое зеркало, а также высокосовременный двукратный симметричный монохроматор Ge220. Монохроматизированный пучок с длиной волны 1.54056 Å формировался системой коллимационных щелей. Для уменьшения диффузного фона и увеличения соотношения сигнал / шум, перед детектором устанавливались приемные щели. Регистрация отраженного сигнала осуществлялась двумерным рентгеновским пиксельным детектором, работающим в режиме точечного детектора (0D) с интегрированием пикселей по соответствующему щелевому окну.

Оптическая схема для *in-plane* исследований состояла из параболического коллимирующего зеркала и системы параллельных щелей Соллера, установленных вертикально. Перед детектором устанавливалась аналогичная система щелей Соллера.

Исследуемый образец устанавливался горизонтально на юстировочный столик таким образом, чтобы при нулевом азимутальном угле базовый срез подложки был параллелен оптической оси прибора. Для юстировки образца при про-

ведении дифракционных исследований и вывода вектора дифракции базового отражения подложки в плоскость рассеяния использовалась R χ Ry-подвижка, позволяющая осуществлять беспрецессионное сканирование образца.

В геометрии *in-plane* сканирование образца осуществлялось с помощью азимутального поворота ϕ на заданный угол и поворота детектора $2\theta_\phi$ на двойной угол.

Исследования методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) проводились в двулучевом растровом электронно-ионном микроскопе (РЭИМ) Versa 3D (ThermoFisher Scientific, США). Для снятия заряда перед исследованием на поверхности всех образцов в установке SPI-Module (SPI, США) напылялся наноразмерный слой золота.

Образцы для просвечивающей / растровой электронной микроскопии (ламели) также подготавливались в РЭИМ Versa 3D (ThermoFisher Scientific, США). Ламели вырезались с помощью сфокусированного ионного пучка Ga⁺ с энергией от 30 до 2 кэВ, с поэтапным снижением энергии и тока методом lift-out. Для защиты поверхности перед травлением был сформирован слой Pt с помощью газо-инжекторной системы, а для переноса ламели использовался микроманипулятор Easylift. Ламели были приготовлены из образцов с толщинами пленки YFO 3 нм, 5 нм, 7 нм и 50 нм. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) проводили в ПЭМ/ПРЭМ микроскопе Osiris (ThermoFisher Scientific) при ускоряющем напряжении 200 кэВ. Микроскоп оборудован высокоугловым кольцевым темнопольным детектором (Fischione, США) и энергодисперсионным рентгеновским спектрометром Super-X (Bruker, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены кривые дифракционного отражения (КДО), полученные в стандартной геометрии. Помимо узких дифракционных пиков от сапфировой подложки (1 1 0 2), на КДО для исследуемых образцов отчетливо проявляются дифракционные максимумы от пленки o-YFeO₃ с пространственной группой *Pbmn* и параметрами элементарной ячейки $a = 5.2819(2)$ Å, $b = 5.5957(5)$ Å и $c = 7.6046(4)$ Å [14] (обозначены знаком*). Появление дифракционных пиков на КДО для тонких пленок, вероятно, может быть связано с наличием ярко выраженной текстуры. Стоит отметить, что при уменьшении толщины пленок наблюдается уменьшение интенсивности соответствующих пиков.

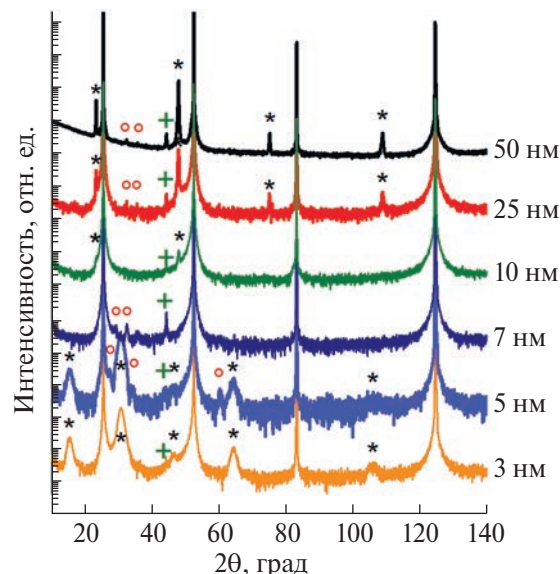


Рис. 1. Кривые дифракционного отражения в режиме θ – 2θ -сканирования тонких пленок различной толщины. Знаком * отмечены дифракционные пики от YFeO₃, o – Y₃Fe₅O₁₂, + – α -Fe₂O₃.

Помимо этого, в диапазоне углов 2θ от 30° до 60° видны дифракционные пики, соответствующие отражениям от железиттриевого граната Y₃Fe₅O₁₂ (YIG) с пространственной группой *Ia $\bar{3}d$* и параметром элементарной ячейки $a = 12.375(1)$ Å [15] (обозначены кружочком). На КДО для всех образцов присутствует также дифракционный максимум, соответствующий по своему угловому положению отражению от оксида железа α -Fe₂O₃ с ромбоэдрической кристаллической решеткой и пространственной группой *R $\bar{3}c$* и параметрами элементарной ячейки в гексагональном представлении $a = 5.038(2)$ Å, $c = 13.772(12)$ [16] (обозначен знаком +).

Для образцов с толщиной пленки 25 и 50 нм пики от YFeO₃ были проидентифицированы как рефлексы 002, 004, 006 и 008. На КДО для образца с толщиной пленки 10 нм мы наблюдаем только один дифракционный максимум, соответствующий отражению 004. Данное отражение характеризуется наибольшим структурным фактором. Отсутствие других рефлексов типа 001 может быть связано как с толщиной эффектом, так и с ухудшением самой текстуры.

Измерения в геометрии *in-plane* (рис. 2) для образцов с толщиной пленки 10 нм, 25 нм и 50 нм подтвердили наличие текстуры $\langle 001 \rangle$. Наблюдаемые дифракционные пики 200 и 400 (рис. 2а), 110 и 220 (рис. 2б), а также 020 и 040 (рис. 2в) соответствуют отражениям от плоскостей (h00), (hk0) и (0k0), перпендикулярных к (001). Отметим, что на КДО для пленки толщиной 10 нм на рис. 2а справа от пиков 200 и 400 наблюдаются дифрак-

ционные пики 120 и 240 (отмечены знаком ■). Это может быть связано с тем, что пленка толщиной 10 нм еще недостаточно текстурирована, и существуют кристаллиты, ориентированные в другом направлении. Однако плоскости типа (120) также перпендикулярны к (001), что косвенно подтверждает вывод о наличии текстуры $\langle 001 \rangle$.

КДО для более тонких пленок существенно отличаются. Как видно из рис. 1, для пленки толщиной 7 нм дифракционные пики от YFeO_3 не регистрируются, а для пленок толщиной 3 нм и 5 нм дифракционные пики, связанные с YFeO_3 , наблюдаются при других угловых положениях по сравнению с пленками толщиной 10 нм и более.

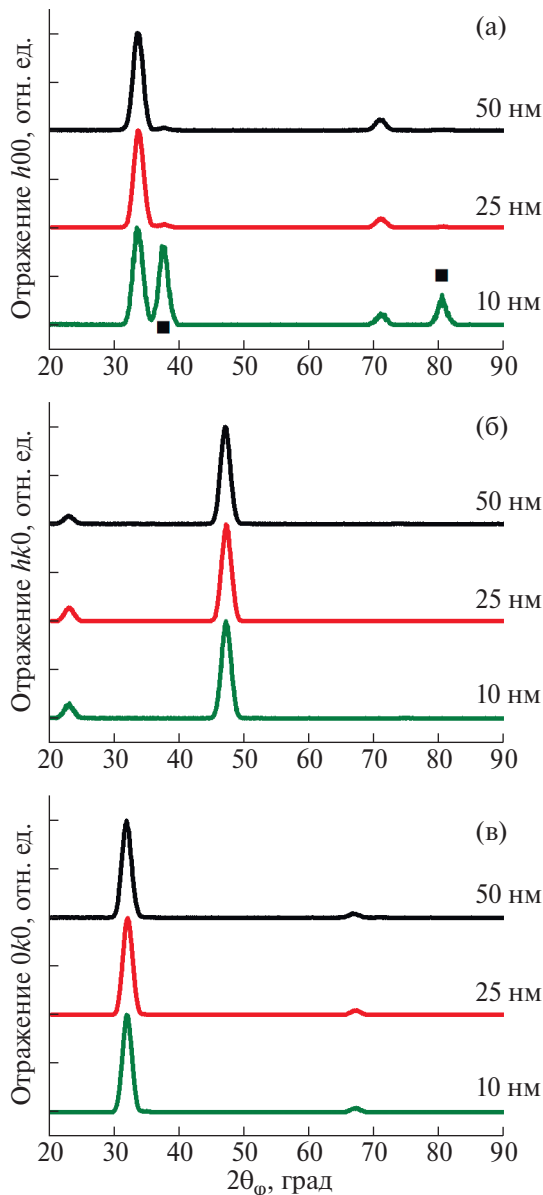


Рис. 2. Кривые дифракционного отражения типа $h00$ (а), $hk0$ (б) и $0k0$ (в) в *in-plane* геометрии для пленок YFeO_3 с толщинами 10 нм, 25 нм и 50 нм.

Поскольку толщина пленки небольшая, то дифракционные пики от такой пленки будут довольно широкими. Идентификация дифракционных пиков от пленки толщиной 3 и 5 нм оказалась немного затруднительной, поскольку полученным угловым положением пиков с учетом их ширины может соответствовать как отражения типа $0k0$ от орторомбической решетки YFeO_3 (о- YFeO_3) [14], так и отражения типа $000l$ от его гексагональной модификации (h- YFeO_3) [17, 18]. Однако в случае идентификации пиков как отражения типа $0k0$ параметры решетки о- YFeO_3 для пленки толщиной 3 и 5 нм пришлось бы значительно увеличить (примерно на 4%).

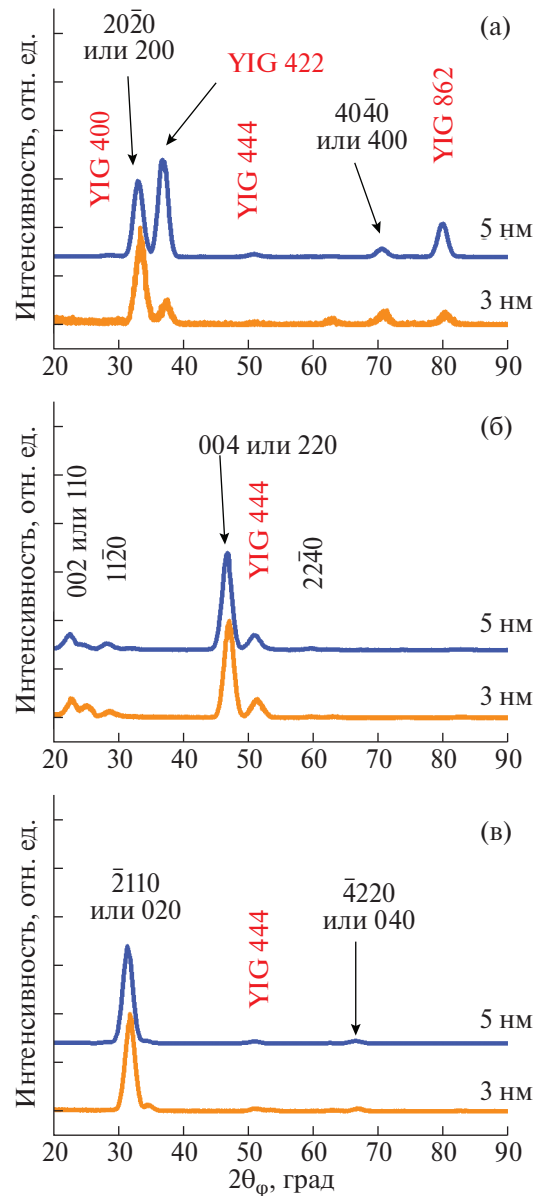


Рис. 3. Кривые дифракционного отражения типа $10\bar{1}0$ (а), $11\bar{2}0$ (б) и $21\bar{1}0$ (в) h- YFeO_3 в геометрии *in-plane* для пленок толщиной 3 нм и 5 нм.

При этом на КДО для пленок толщиной 3 и 5 нм (рис. 1) присутствует слабоинтенсивный дифракционный пик при $2\theta \sim 48^\circ$, который по своему угловому положению может соответствовать дифракционному отражению 220 или 004. В отличие от КДО для пленки толщиной 5 нм, на КДО пленки толщиной 3 нм не регистрируются отражения от железо-иттриевого граната. Это может быть связано как с малой толщиной пленки, так и с малыми размерами кристаллитов $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

На рис. 3 представлены КДО от пленки YFO толщиной 5 нм в *in-plane* геометрии. Настройка проводилась при установленном на удвоенный угол Брэгга выбранного отражения, исходя из условий ортогональности к плоскостям, близким к поверхности. Были выбраны отражения от плоскостей $(10\bar{1}0)$, $(11\bar{2}0)$ и $(2\bar{1}10)$, которые перпендикулярны к плоскости (0001) гексаферрита иттрия.

Как и в случае θ - 2θ эксперимента, идентификация дифракционных пиков на кривых 2θ – ϕ неоднозначна. Поскольку измерения проводились в скользящей *in-plane* геометрии с использованием щелей Соллера с угловой апертурой 2.5° , ширина наблюдаемых на кривых дифракционного отражения пиков получалась довольно большой.

На полученных КДО наблюдаются пики, соответствующие отражениям (2020) , 4040 , $11\bar{2}0$, (2240) , $2\bar{1}10$ и $4\bar{2}20$ от плоскостей, перпендикулярных к плоскости (0001) h-YFeO_3 , которые по своему угловому положению близки к отражениям 200 , 200 , 002 и 004 от плоскостей, перпендикулярных к (010) o-YFeO_3 . В то же время несколько дифракционных пиков могут быть идентифицированы как отражения 020 , 040 , 110 и 220 от плоскостей, перпендикулярных к плоскости (001) . При этом, как отмечено выше, были зарегистрированы отражения 200 и 400 от плоскостей (100) , которые перпендикулярны как плоскостям (010) , так и плоскостям (001) o-YFeO_3 . Дифракционная картина в геометрии *in-plane* для пленки 3 нм (рис. 3) аналогична картине, наблюдаемой для пленки 5 нм. Отметим, что в скользящей геометрии удалось зарегистрировать отражения от нанокристаллитов YIG . Однако их интенсивность была значительно меньше, чем для 5 нм пленки. Это может также указывать как на небольшие размеры кристаллитов, так и на их малое количество. Вероятно, в пленках YFO толщиной 3 и 5 нм формируются три типа кристаллитов: кристаллиты o-YFeO_3 с преобладающей ориентацией (010) , кристаллиты o-YFeO_3 , ориентированные по (001) , и кристаллиты h-YFeO_3 с ориентацией (0001) .

На рис. 4 представлены РЭМ-изображения поверхности образцов, полученные в режиме регистрации вторичных электронов.

В образце с толщиной слоя YFO , определенной оптической профилометрией в 3 нм (рис. 4а), преимущественно наблюдаются частицы с ограниченной, большая часть которых представляет собой практически равнобедренные треугольники с углами $\sim 90^\circ$ и 45° и размерами 100–300 нм. Стороны различных треугольников параллельны или располагаются под углом 90° . Кроме треугольных частиц встречаются вытянутые частицы, причем их длинные стороны также параллельны сторонам треугольников. Третий тип частиц – самые маленькие округлой формы.

Изображение поверхности образца с толщиной пленки по данным оптической профилометрии 5 нм представлено на рис. 4б и рис. 5. Эти изображения также свидетельствуют об остров-

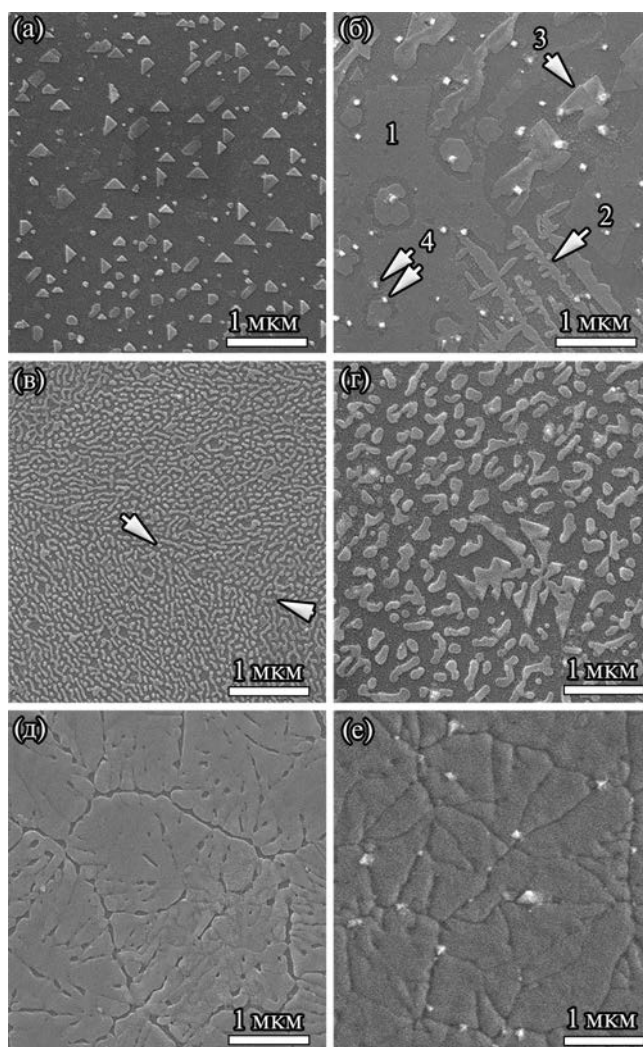


Рис. 4. РЭМ-изображения поверхности образцов с толщиной слоя YFeO_3 по данным оптической профилометрии: а – 3 нм; б – 5 нм (“1” – вытянутые плоские частицы YFO , “2” – дендриты, “3” – ограниченные частицы, “4” – относительно маленькие частицы с ярким контрастом); в – 7 нм (стрелками указана граница между разориентированными частицами), г – 10 нм, д – 25 нм, е – 50 нм.

ковом характере микроструктуры пленки, причем морфология частиц также различается и представляет несколько типов частиц: “1” — относительно протяженные частицы с ровной поверхностью (рис. 4б и 5б), “2” — частицы с дендритной морфологией, “3” — огранные частицы сравнительно большой толщины, “4” — “маленькие” частицы с ярким контрастом.

Более подробные исследования методом РЭМ, результаты которых представлены на рис. 5, выявили размеры частиц с дендритной морфологией (до 20 мкм) и более явно показали присутствие частиц третьего типа (“3” на рис. 4б и 5б) с прямоугольной огранкой у части из них и более развитой поверхностью, чем у частиц типа “1”. К сожалению, малая толщина частиц не позволила определить разницу в составе частиц различного типа методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭРМ) в РЭМ.

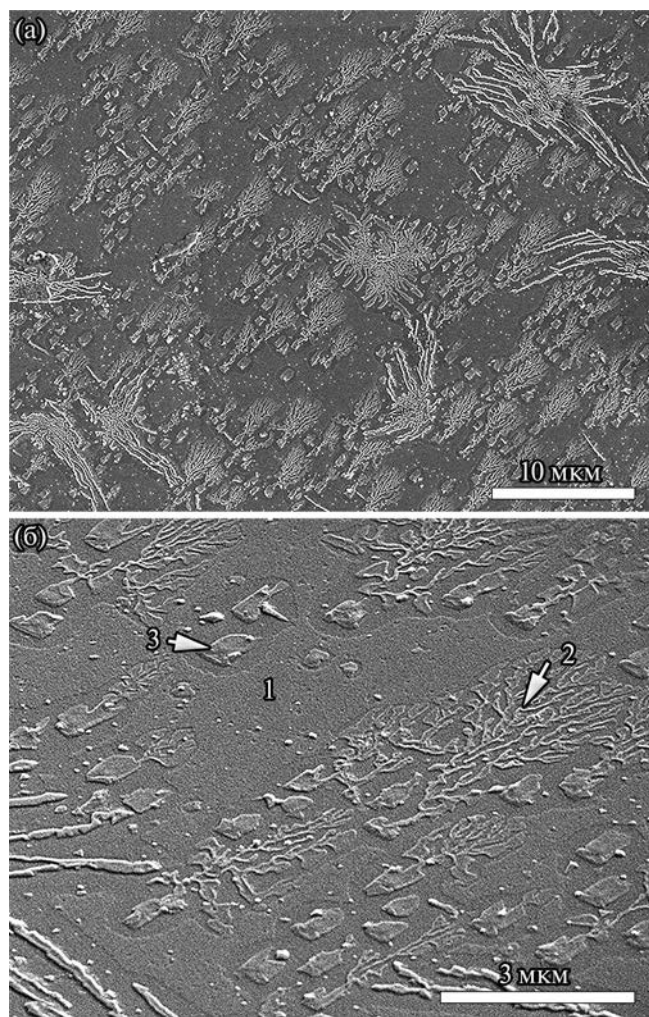


Рис. 5. РЭМ-изображения поверхности образцов с толщиной слоя YFO 5 нм: а — без наклона столика; б — с большим увеличением и наклоном столика на 52°. “1” — протяженные плоские частицы YFO, “2” — дендриты, “3” — огранные частицы.

Морфология частиц в пленке толщиной 7 нм, определенной по данным оптической профилометрии, кардинально изменилась. На поверхности наблюдаются вытянутые островки с большим аспектным соотношением — длиной от 50 нм до 1000 нм и однородным поперечным размером около 50 нм. На рис. 4в можно различить границы между областями пленки, характеризующими текстурой в различном направлении.

Морфология частиц в образце с пленкой толщиной 10 нм несколько напоминает предыдущий образец, но их плотность ниже, ширина частиц больше, а у некоторых частиц проявляется огранка. Как и в образце с толщиной пленки 7 нм частицы разных типов не наблюдались.

Поверхность образцов с заданными толщинами пленки 25 и 50 нм, практически одинаковы — сплошной слой с сетью границ.

РЭМ показала, что в самых тонких пленках, а именно: с предполагаемыми толщинами 3, 5 и 7 нм, происходят наиболее интересные события кристаллизации. Поэтому для дальнейших исследований методами ПЭМ / ПРЭМ и ЭРМ были подготовлены поперечные срезы именно этих образцов. Кроме этого, были подготовлены срезы образца с пленкой толщиной 50 нм.

Светлопольные ПРЭМ / ПЭМ изображения поперечных срезов этих образцов представлены на рис. 6. Тонкий слой, характеризующийся темным контрастом — золотая пленка на поверхности образцов, напыленная для снятия заряда.

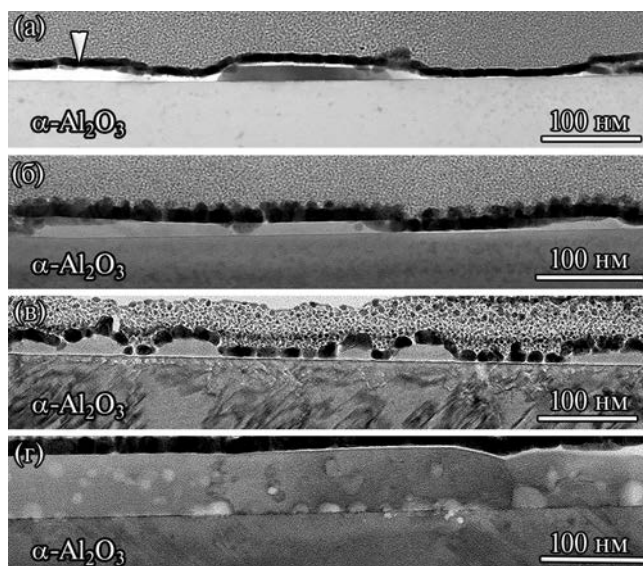


Рис. 6. Светлопольные ПЭМ / ПРЭМ изображения поперечных срезов образцов с толщиной пленок YFeO, определенных оптической профилометрией: а — 3 нм, б — 5 нм, в — 7 нм, г — 50 нм. Стрелкой показан островок, характеризующийся светлым контрастом. Полоса с темным контрастом на поверхности пленки — слой Au, напыленный на поверхность образца для снятия заряда, выше слой платины с углеродом.

Изображения образцов с толщиной пленки, определенной с помощью оптической профилометрии, в 3 нм (рис. 6а), 5 нм (рис. 6б) и 7 нм (рис. 6в) полностью подтверждают данные РЭМ об островковом характере пленок. Ниже вместо термина “частица” мы будем употреблять термин “островок”, чаще встречающийся при описании морфологии пленок.

Следует отметить, что островки в пленках 3 нм и 5 нм характеризуются разным контрастом и разной морфологией. Например, контраст островка, отмеченного стрелкой на рис. 6а, более светлый, что может быть обусловлено как дифракционным характером светлопольного ПРЭМ-изображения, так и разным составом. Часть частиц имеет ярко выраженную границу, огранка других практически отсутствует. Можно предположить, что островки с огранкой — это частицы треугольной формы, наблюдающиеся на РЭМ-изображениях. Более подробные исследования отдельных островков были сделаны методом высоко разрешающей ПЭМ (ВР ПЭМ) и ЭРМ.

ПЭМ-изображения отдельных относительно крупных (около 0.1 мкм) островков, полученные с высоким разрешением, представлены на рис. 7. Перед определением кристаллической структуры был проведен ЭРМ, и результаты микроанализа этих частиц в атомных процентах представлены в табл. 1. Количественные результаты присутствия Al не включены в расчет по двум причинам: наличие Al в держателе образца микроскопа (прижимное кольцо) и возможная флуоресценция сапфировой подложки. Однако, надо заметить, что в островке, показанном на рис. 7д, было обнаружено аномально высокое содержание Al, в несколько раз большее, чем в островках, представленных на рис. 7а и 7в. Эти островки состоят из Y, Fe и O, причем стехиометрический состав указывает на соотношение, близкое к 1:1:3, что соответствует ортоферриту иттрия YFeO_3 в его орторомбической или гексагональной полиморфной модификации, но с несколько более высоким содержанием Y. Это согласуется с обнаружением частиц оксидов железа, один из которых показан на рис. 7д (результаты ЭРМ в табл. 1), что сохраняет общую стехиометрию пленки $\text{Y:Fe:O} = 1:1:3$.

Таблица 1. Результаты ЭРМ-анализа островков, показанных на рис. 7

Элементы	Y, ат. %	Fe, ат. %	O, ат. %
Рис. 7а	19	16	65
Рис. 7в	21	16	63
Рис. 7д	0	31	69

Определение кристаллической структуры было проведено как непосредственно по ВР ПЭМ-изображениям, так и по результатам анализа двумерных спектров Фурье, полученных от ВР ПЭМ-изображений, примеры представлены на рис. 7б, 7г и 7е.

Оказалось, что большая часть островков, присутствующих в образце с толщиной пленки 3 нм — o-YFeO_3 [14]. На рис. 7а показан островок o-YFeO_3 , причем ось c структуры располагается параллельно поверхности подложки. На рис. 7в показан островок o-YFeO_3 , но ось c структуры частицы направлена перпендикулярно подложке.

Таким образом, реализуется два ориентационных соотношения между сапфировой подложкой и островками o-YFeO_3 (сапфир рассматривается в гексагональной упаковке):

$$1: (01\bar{1}2)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} / (1\bar{1}0)_{\text{o-YFeO}_3};$$

$$(2\bar{2}01)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} / (110)_{\text{o-YFeO}_3} \text{ и}$$

$$2: (01\bar{1}2)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} / (001)_{\text{o-YFeO}_3};$$

$$(2\bar{2}01)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} / (110)_{\text{o-YFeO}_3}.$$

В первом случае несоответствие параметров кристаллических решеток между плоскостями $d(10\bar{1}2)_{\text{Al}_2\text{O}_3} \approx 0.348$ нм и $d(002)_{\text{o-YFeO}_3} \approx 0.379$ нм составляет относительно большую величину — $\Delta = 9.2\%$, но во втором случае несоответствие практически тоже самое: $d(10\bar{1}2)_{\text{Al}_2\text{O}_3} \approx 0.348$ нм и $d(110)_{\text{o-YFeO}_3} \approx 0.383$ нм.

Островок со структурой оксида железа представлен на рис. 7д, и соответствующий двумерный спектр Фурье на рис. 7е. Анализ спектра Фурье и подсчет периодичностей с использованием подложки из сапфира как стандарта однозначно показал, что кристаллическая структура относится к кубической сингонии и совпадает с фазами магнетита Fe_3O_4 или маггемита — $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, но с параметром элементарной ячейки $a = 0.829$ нм. Результаты ЭРМ указывают на состав, который ближе к маггемиту (пространственная группа $R4_32_1$) [19].

Согласно литературным данным параметры элементарной ячейки маггемита $a = 0.833$ нм несколько меньше параметра элементарной ячейки магнетита $a = 0.838\text{--}0.840$ нм [20, 21]. Дополнительная особенность изображения, представленного на рис. 7д, это наличие ступенек на границе раздела, которые показаны стрелками. Неровность в области островка оксида железа может возникнуть из-за реакции подложки с оксидом железа и образованием соединения $\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$. Известное соединение Fe_2AlO_3 [22] характеризуется параметром элементарной ячейки $a = 0.8273$ нм, который близок к определенному в нашем

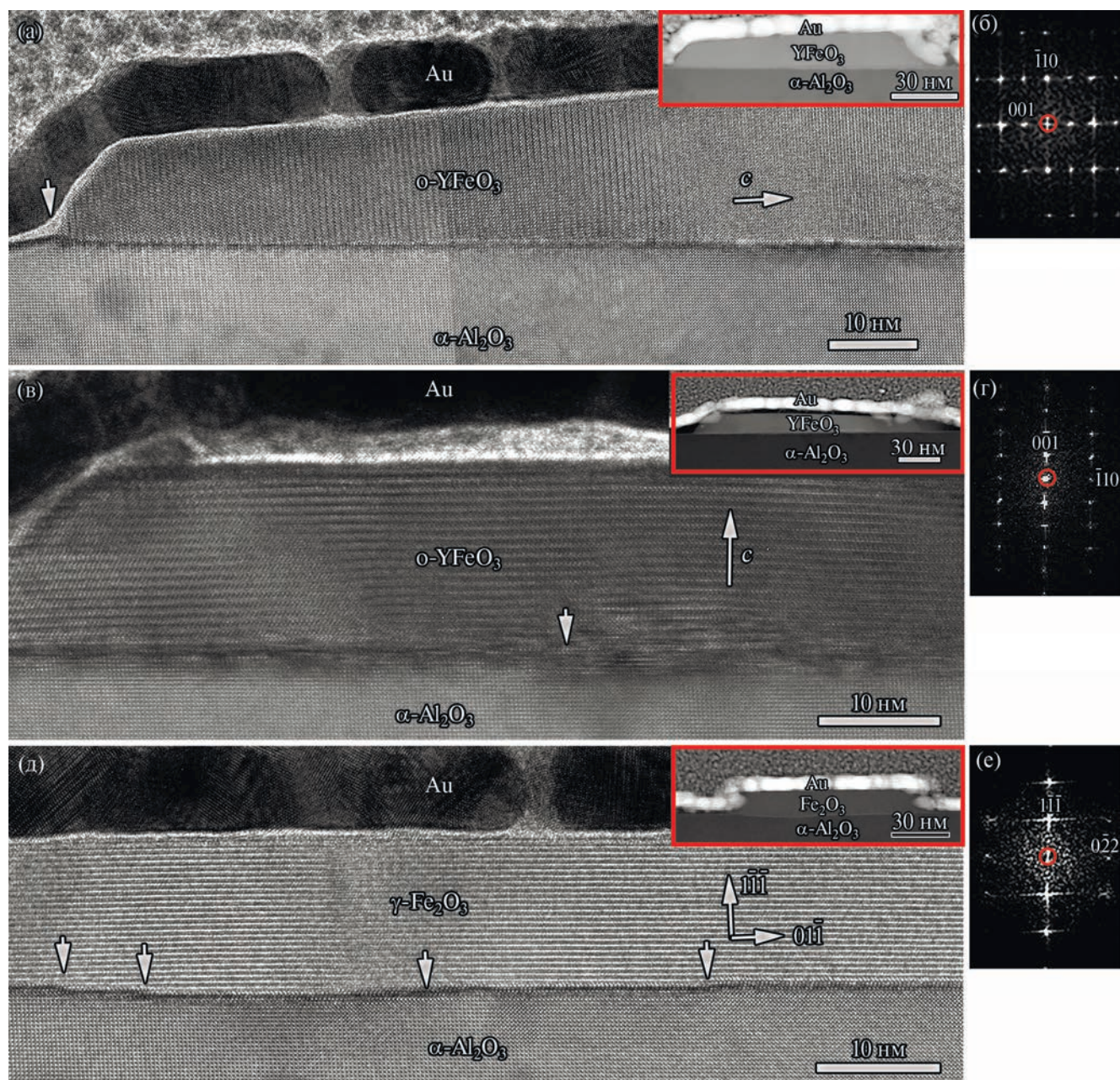


Рис. 7. ВР ПЭМ-изображение отдельных частиц в образце с толщиной пленки 3 нм (а, в, д): а — o-YFeO_3 с осью c , расположенной параллельно поверхности подложки; в — o-YFeO_3 с осью c , расположенной перпендикулярно поверхности подложки (стрелкой показана ступенька на границе раздела); д — частица с предполагаемой структурой маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, стрелками показаны ступени на поверхности подложки. На вклейках ВР ПЭМ-изображений — уменьшенные изображения исследованных островков; б, г, е — двумерные спектры Фурье, полученные от соответствующих ВР ПЭМ-изображений.

эксперименте. В работе [23] было обнаружено, что легирование маггемита ионами Al или Сг существенно, не менее чем на 300°C повышает температуру фазового перехода маггемита в гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Данные результаты подтверждают возможность формирования частиц маггемита.

Ориентационные соотношения между подложкой и материалом островка следующие:

$$(01\bar{1}2)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} // (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3};$$

$$(2\bar{2}01)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} // (211)_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}.$$

Результаты исследования группы островков меньшего размера без огранки методом ПРЭМ с регистрацией электронов, рассеянных на большие углы, и ЭРМ представлено на рис. 8. Оказалось, что группа островков состоит из ортоферритов иттрия и оксидов железа. Частицы o-YFeO_3 ориентированы осью c параллельно поверхности подложки (рис. 8з), структура одного из островков

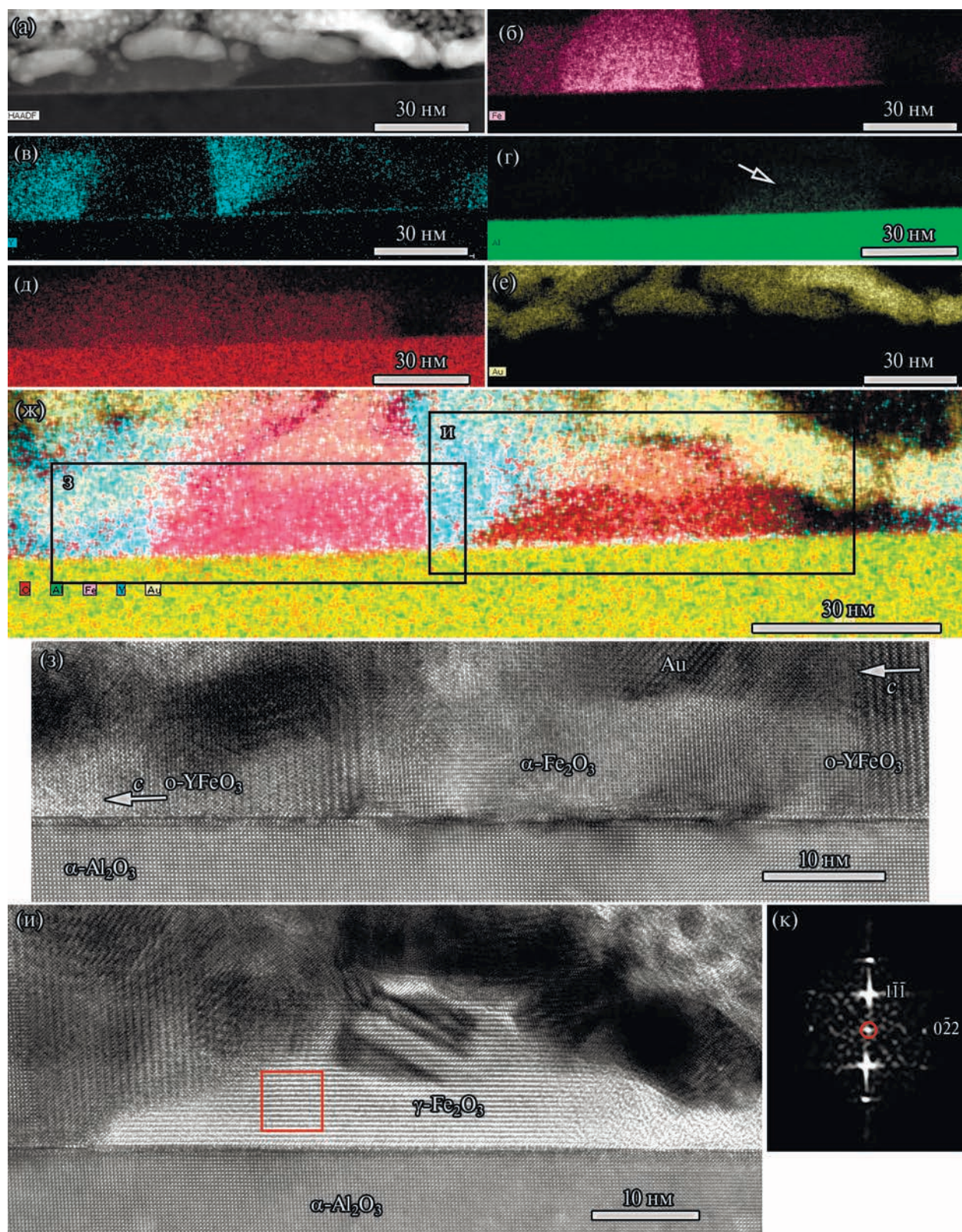


Рис. 8. Результаты ЭРМ-элементного картирования и ВР ПЭМ-изображения островков в пленке толщиной 3 нм: а — высокоугловое ПРЭМ-изображение. Карты распределения: б — Fe; в — Y; г — Al; д — O; е — Au; ж — комплексная элементная карта, цвета элементов соответствуют цветам на индивидуальных картах, прямоугольниками “з”, “и” обозначены области образца, ВР ПЭМ-изображения которых представлены на “з” и “и”. На “и” квадратом показана область, от которой был получен двумерный спектр Фурье, представленный на (к).

оксида железа на этом же изображении соответствует гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с ориентацией, полностью совпадающей с ориентацией сапфировой подложки. Неожиданно оказалось, что кристаллическая структура островка оксида железа, расположенного рядом (ВР ПЭМ-изображение которого представлено на рис. 8и), соответствует $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Необходимо отметить, что на карте распределения Al в области этого островка наблюдается слабый контраст (указан стрелкой на рис. 8г), свидетельствующий о присутствии Al в материале островка.

Анализ других ВР ПЭМ-изображений частиц оксидов железа без огранки показал, что структура этих островков в основном соответствует гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Анализ ВР ПЭМ-изображений образца с предполагаемой толщиной пленки 5 нм продемонстрировал присутствие островков o-YFeO_3 , ориентированных осью c перпендикулярно поверхности подложки (рис. 9). Ориентационные соотношения совпадают с c -ориентированными островками o-YFeO_3 , определенными выше для образцов с пленкой толщиной 3 нм.

На значительной части поверхности подложки образца обнаружен протяженный слой толщиной 4–5 нм. Этот слой ассоциирован с островком,

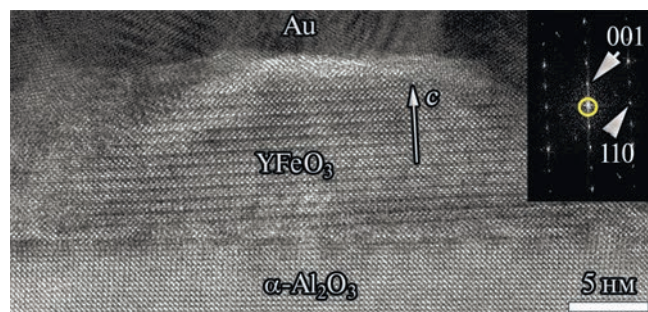


Рис. 9. ВР ПЭМ-изображение поперечного сечения островка o-YFeO_3 образца с пленкой толщиной 5 нм. На вставке — двумерный спектр Фурье.

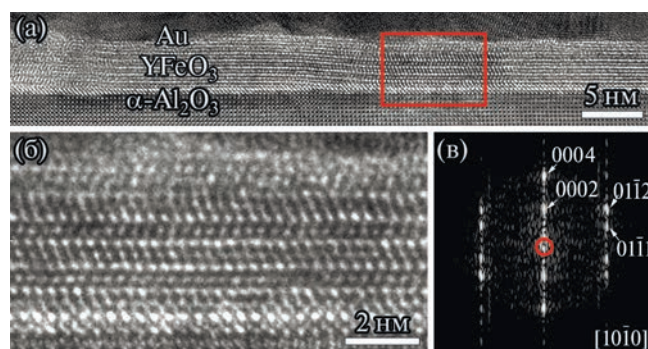


Рис. 10. (а) ВР ПЭМ-изображение поперечного сечения образца с пленкой толщиной 5 нм с островком h-YFeO_3 , прямоугольником выделен участок, увеличенное изображение которого показано на (б) и соответствующий двумерный спектр Фурье на (в).

обозначенным цифрой “1” на рис. 4б и рис. 5б. Латеральные размеры таких островков — несколько мкм, и это соответствует результатам РЭМ. На рис. 10а и рис. 10б представлены ВР ПЭМ-изображения среза образца с этим слоем. Двумерный спектр Фурье, полученный от ВР ПЭМ-изображения этого слоя (рис. 10в), указывает на гексагональную фазу h-YFeO_3 , наблюдаемую в проекции оси зоны $[10\bar{1}0]$. Межплоскостное расстояние $d(0002) \approx 5.8 \text{ \AA}$ соответствует параметру $c/2$ [15]. Анализ изображений показал, что слой состоит из немного разориентированных доменов, в слое наблюдаются малоугловые границы, причем в большинстве случаев ориентация вектора c перпендикулярно поверхности подложки сохраняется. ЭРМ показывает небольшое превышение содержания Y — 24 ат. %.

Слой h-YFeO_3 не непрерывный, в нем присутствуют разрывы с “голой” поверхностью сапфира, запыленного Au.

Дальнейшие исследования выявили еще один тип частиц в образце, и одна такая частица представлена на рис. 11а и рис. 11б. Анализ спектра Фурье (рис. 11в) однозначно показал, что островок сформирован железиттриевым гранатом — $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Межплоскостное расстояние $d(002) \approx 0.61 \text{ нм}$.

Ориентационные соотношения в этом случае следующие:

$$\begin{aligned} (01\bar{1}2)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} // (002)_{\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}}; \\ (2\bar{2}01)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} // (010)_{\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}}. \end{aligned} \quad (1)$$

На двумерных спектрах Фурье отмечается большая интенсивность рефлексов $004l$ по сравнению с рефлексами $04kl$, что может быть связано с небольшим отклонением в $1^\circ\text{--}2^\circ$ оси зоны железиттриевого граната от $[010]$. Это отклонение проявляется и на ВР ПЭМ-изображениях как отсутствие симметрии четвертого порядка.

На рис. 11г и рис. 11д представлены изображения островка $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, сформировавшегося с другими ориентационными соотношениями:

$$\begin{aligned} (01\bar{1}2)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} // (\bar{1}32)_{\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}}; \\ (2\bar{2}01)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} // (112)_{\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}}. \end{aligned} \quad (2)$$

У островков с ориентацией относительно подложки (2) огранки нет. Причем в верхней части таких островков проявляется аморфная фаза. И в этом случае ЭРМ указывает на небольшое превышение содержания Y — 20 ат. %, содержание Fe — 28 ат. %.

В этой области образца понижено содержание O — 52 ат. %, что может объясняться высоким поглощением низкоэнергетичных квантов кислорода.

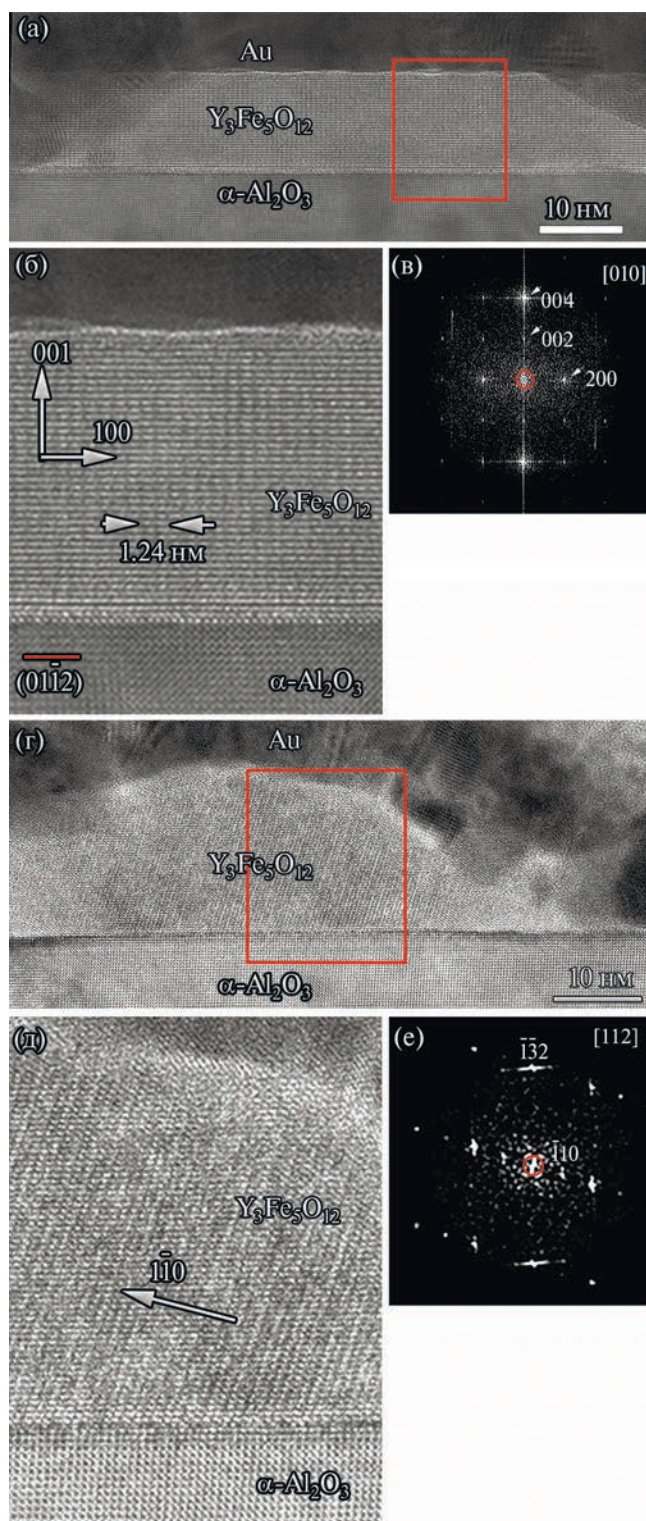


Рис. 11. ВР ПЭМ-изображения поперечного сечения образца с пленкой толщиной 5 нм с островками $Y_3Fe_5O_{12}$: а – ориентация (1); г – ориентация (2). Прямоугольниками выделены увеличенные области, показанные на (б) и (д), соответствующие двумерные спектры Фурье представлены на (в) и (е).

Высота островков превышает среднюю толщину сплошного слоя (рис. 10а) и составляет от 10 до 20 нм; ширина частиц от 40 до 100 нм.

Кроме $\alpha-YFeO_3$, $h-YFeO_3$ и $Y_3Fe_5O_{12}$ ВР ПЭМ-исследования выявили присутствие островков оксидов железа (рис. 12), подобных обнаруженным в образце с пленкой толщиной 3 нм, которые показаны на рис. 7д и рис. 8и и интерпретированы как маггемит $\gamma-Fe_2O_3$.

Кроме вышеописанных частиц в образце с пленкой толщиной 5 нм встречались частицы оксидов железа, предположительно в других ориентациях, без характерных огранок. Часть из них, по данным ВР ПЭМ, были аморфными.

РЭМ (рис. 4) и ПЭМ / ПРЭМ-исследования показали, что морфологией пленки с толщиной (по данным оптической профилометрии) 7 нм существенно отличается от морфологии пленок меньшей толщины.

Анализ ВР ПЭМ-изображений островков, один из которых вместе с двумерным спектром Фурье приведен на рис. 13, показал, что кристаллическая структура практически всех исследованных островков соответствует железоиттриевому гранату $Y_3Fe_5O_{12}$.

Высота островков – от 15 до 30 нм; ширина – от 50 до 100 нм. Морфология всех исследованных островков близка к показанной на рис. 13а, ориентация несколько различается. Было обнаружено 2 типа ориентационных соотношений:

- 1: $(01\bar{1}2)_{\alpha-Al_2O_3} // (\bar{2}62)_{Y_3Fe_5O_{12}}$;
 $(2\bar{2}01)_{\alpha-Al_2O_3} // (215)_{Y_3Fe_5O_{12}}$;
- 2: $(01\bar{1}2)_{\alpha-Al_2O_3} // (\bar{2}40)_{Y_3Fe_5O_{12}}$;
 $(2\bar{2}01)_{\alpha-Al_2O_3} // (214)_{Y_3Fe_5O_{12}}$.

И в этом образце в верхней части островков обнаружена аморфная фаза. Как и в образце с плен-

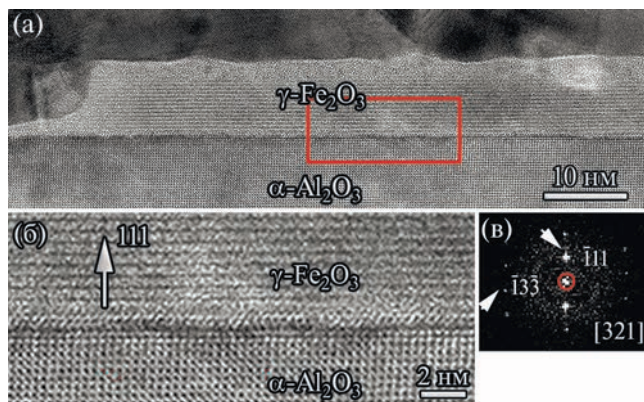


Рис. 12. ВР ПЭМ-изображение островка оксида железа на образце с пленкой толщиной 5 нм (а); прямоугольником выделена область, увеличенное изображение которой приведено на (б); на (в) представлен соответствующий двумерный спектр Фурье.

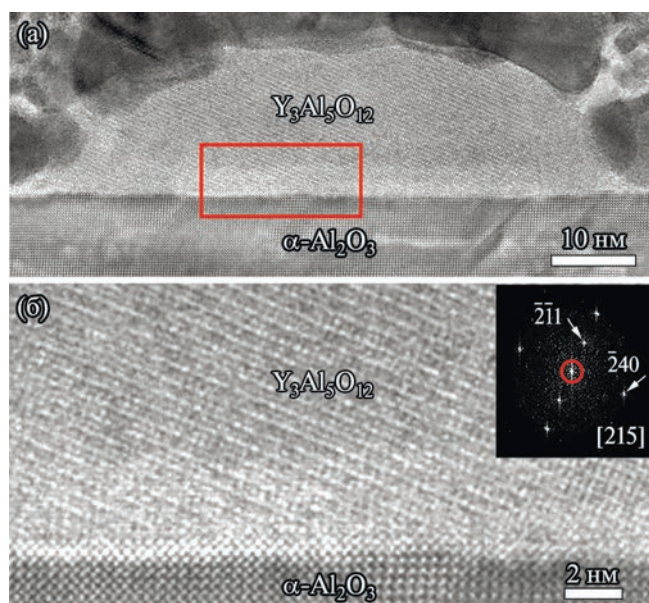


Рис. 13. (а) Типичное ВР ПЭМ-изображение островка $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ в пленке толщиной 7 нм, прямоугольником выделена область, увеличенное изображение которой приведено на (б). На вставке соответствующий двумерный спектр Фурье.

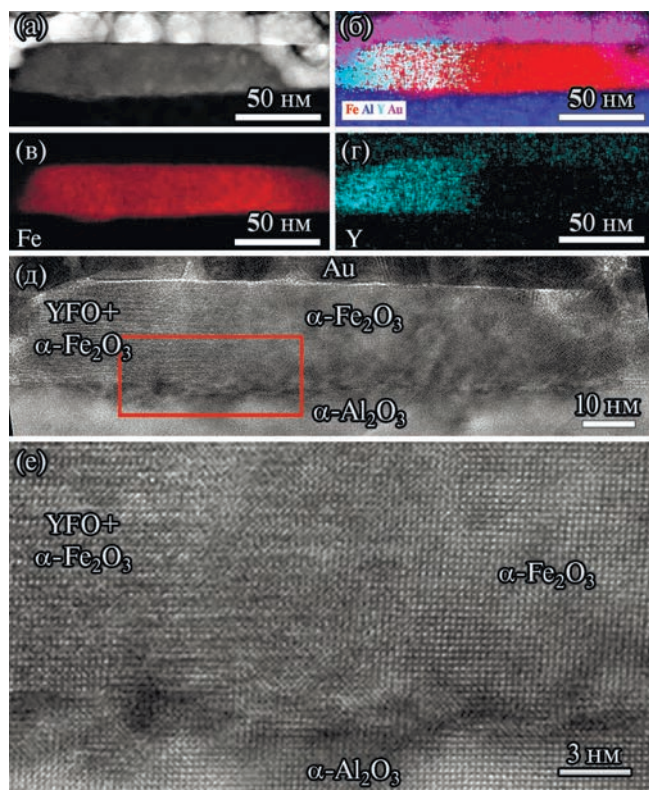


Рис. 14. (а) Темнопольное ПЭМ-изображение островка в пленке толщиной 7 нм, (б) карта распределения элементов для соответствующей области, (в) карта распределения Fe, (г) карта распределения Y, (д) ВР ПЭМ-изображение островка, прямоугольником выделена область, увеличенное изображение которой показано на (е).

кой толщиной 5 нм содержание Y выше номинального, и аморфная фаза может содержать Y.

Элементное ЭРМ-картирование и ВР ПЭМ отдельных островков показали, что в пленке формируются островки оксидов железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, и пример представлен на рис. 14. Островок состоит из двух кристаллитов — $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и кристаллической фазы YFO. Распределение всех элементов показано на рис. 14б, отдельно Fe и Y на рис. 14в и рис. 14г, соответственно. На рис. 14д представлено ВР ПЭМ-изображение островка, его увеличенная часть (выделена прямоугольником) на рис. 14е. Определены параметры $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (для гексагонального описания): $a = 5.0 \text{ \AA}$, $c = 13.7 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$. Ориентация кристаллита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ соответствует ориентации монокристалла сапфировой подложки. Рассогласование между межплоскостными расстояниями $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляет $\sim 5.6\%$. Определить кристаллическую иттрий содержащую фазу не удалось из-за наложения на нее кристаллита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Поперечный срез пленки толщиной (по данным оптической профилометрии) 50 нм представлен на рис. 15а.

Пленка фактически представляет собой доменный монокристалл. Анализ двумерного спектра Фурье показывает, что кристаллическая структура соответствует ортоферриту $o\text{-YFeO}_3$. Пленка ориентирована осью с перпендикулярно поверхности подложки. Межплоскостные расстояния, измеренные по изображениям ВР ПЭМ (рис. 15б) и двумерным спектрам Фурье (рис. 15в), составляют $d(001) \approx 7.5 \text{ \AA}$, а $d(110) \approx 3.85 \text{ \AA}$.

На ПЭМ-изображении наблюдаются поры округлой формы. Для более детального исследования были получены темнопольные ПЭМ-изображения с регистрацией электронов, рассеянных на большие углы (рис. 15г). Поры, для которых характерен более темный контраст, сформированы как на границе раздела пленка / подложка, так и в объеме пленки, количество пор уменьшается с приближением к поверхности. Слой вблизи поверхности практически не содержит пор. На границе с подложкой поры имеют форму полусфер.

Энергодисперсионный микроанализ показал, что в порах (рис. 15а) обнаружено присутствие Ag. Можно предположить, что Ag попал в пленку на стадии ее формирования в аморфном состоянии. При отжиге в момент кристаллизации за счет большей плотности кристаллической фазы $o\text{-YFeO}_3$ и происходит образование пор.

Проведенные рентгеновские и электронно-микроскопические исследования пленок ортоферрита иттрия толщиной от 3 нм до 10 нм позволили установить, что происходит многофазная кристаллизация с формированием различных

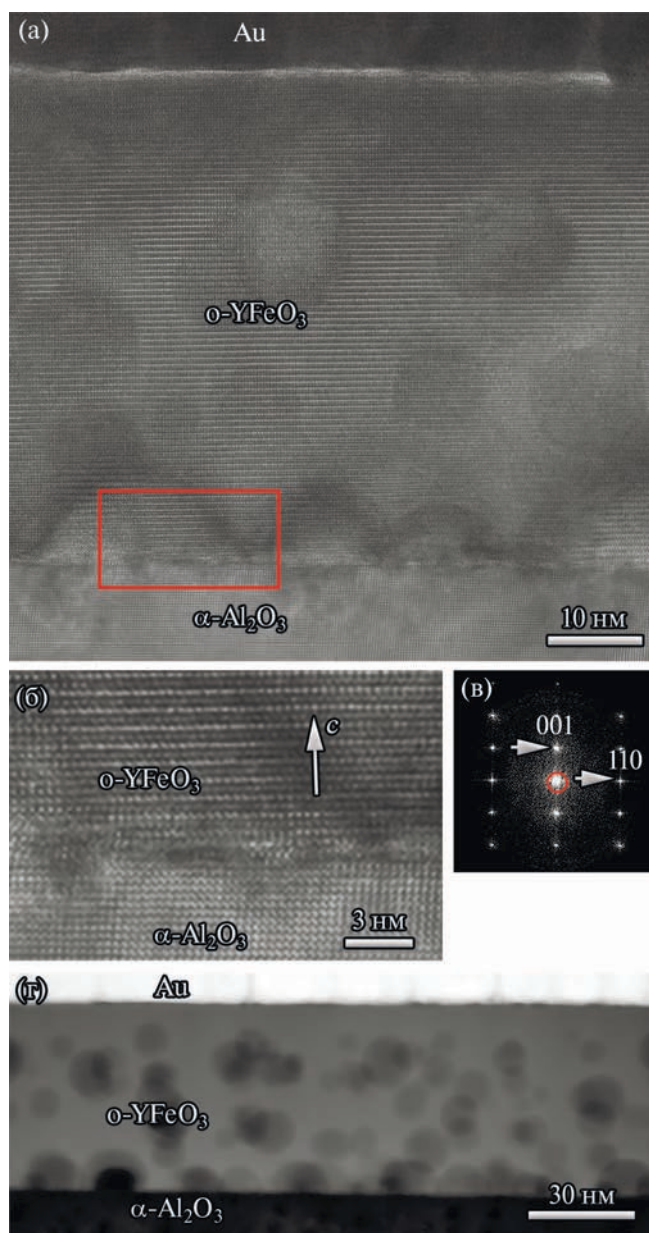


Рис. 15. (а) ВР ПЭМ-изображение поперечного сечения пленки толщиной 50 нм, прямоугольником показана область, увеличенное изображение которой представлено на (б), (в) двумерный спектр Фурье от пленки, соответствующий $o\text{-YFeO}_3$; (г) темнопольное ПРЭМ-изображение с регистрацией электронов, рассеянных на большие углы.

структурных оксидов железа (в модификации как гематита, так и маггемита), железойттриевого граната, а также ортоферрита иттрия в гексагональной и орторомбической модификациях. Показано, что на начальной стадии кристаллизации (ультратонкие пленки толщиной 3–5 нм), происходит фазовое расслоение на оксиды железа — $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, растущий эпитаксиально на r -плоскости $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ввиду их согласованности по параметрам кристаллической решетки и пространствен-

ной группы), и / или маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а также на нестехиометричную фазу $o\text{-YFeO}_3$ или фазу $h\text{-YFeO}_3$. Обе последние фазы обогащены иттрием. Вероятно, избыток иттрия встраивается в междоузлия решетки $YFeO_3$ орторомбической модификации, что приводит к искажению параметров решетки, которое наблюдается по данным рентгеновской дифракции. Удивительно, но ориентация оси c фазы $o\text{-YFeO}_3$ относительно подложки может быть разной: часть частиц сформирована с осью c перпендикулярно подложке, другая — параллельно. Также удивительным является одновременное образование $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Такое фазовое расслоение может быть связано с двумя причинами:

1) с различным элементарным составом первого слоя на поверхности сапфира: Fe-O или Y-O и

2) твердотельной реакцией оксидов железа с подложкой из сапфира с образованием маггемита.

Окончательные причины фазового расслоения будут рассмотрены в следующей работе.

Наличие большого числа различных структурных фаз, которые кристаллизуются из аморфных пленок, получаемых при распылении мишени $o\text{-YFeO}_3$, при толщинах до 5 нм может быть также связано с сильно неравновесным состоянием во время быстрой кристаллизации в ходе отжига образцов при температуре 1073 К. И если при толщине пленки до 7 нм напряжения, возникающие при кристаллизации во время отжига, приводят к фазовому расслоению, то при больших толщинах релаксация происходит исключительно за счет формирования дислокаций на границе раздела.

С ростом толщины пленок (более 10 нм) при длительном отжиге влияние напряжений на границе раздела пленка / подложка ослабевает, и кристаллизация происходит более гомогенно с более равномерным распределением элементов. В итоге происходит формирование пленки $o\text{-YFeO}_3$ на r -плоскости $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с незначительными вкраплениями поликристаллического железно-иттриевого граната.

Важно отметить, что кристаллографические параметры решетки, зарегистрированные с помощью методов рентгеновской дифракции и электронной микроскопии для фазы $h\text{-YFeO}_3$ в ориентации (0001), довольно сильно отличаются от параметров $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при r -ориентации. Как отмечалось выше:

$$d(01\bar{1}2)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} \approx 0.348 \text{ нм};$$

$$d(0002)_{h\text{-YFeO}_3} \approx 0.587 \text{ нм};$$

$$d(0004)_{h\text{-YFeO}_3} \approx 0.293 \text{ нм}.$$

В то время как $d(002)_{o-YFeO_3} \approx 0.380$ нм ближе к параметрам кристаллической решетки $\alpha-Al_2O_3$. Симметрия поверхности $\alpha-Al_2O_3$ с углом 86° между плоскостями $(01\bar{1}2)$ и $(10\bar{1}2)$ не совпадает с углами 60° между плоскостями $(1\bar{1}00)$ и $(01\bar{1}0)$ $h-YFeO_3$. Вероятно, это также стимулирует рост пленки только в модификации $o-YFeO_3$ после достижения критической толщины.

ВЫВОДЫ

С помощью методов рентгеновской дифрактометрии в геометриях *out-of-plane* и *in-plane* и электронной микроскопии (РЭМ, ПРЭМ, ВР ПЭМ и ЭРМ) проведены структурные исследования тонких пленок YFO, выращенных на *r*-плоскости кристаллических подложек $\alpha-Al_2O_3$ методом магнетронного напыления и подвергнутых послойному высокотемпературному отжигу.

Проведенные рентгеновские и электронно-микроскопические исследования пленок ортоферрита иттрия толщиной от 3 нм до 50 нм позволили проследить изменение их микроструктуры. Начальные стадии кристаллизации таких пленок характеризуются сильным влиянием подложки на формирование пленок и быстрой кристаллизацией с ограниченной из-за размеров частиц диффузией. Быстрая кристаллизация сопровождается неравновесным состоянием системы и вызывает образование кластеров (частиц) различных структурных фаз, таких как $o-YFeO_3$, $h-YFeO_3$, оксидов железа $\alpha-Fe_2O_3$ и $\gamma-Fe_2O_3$, а также железойттриевого граната $Y_3Fe_5O_{12}$. При достижении критической толщины в 7–10 нм происходит смена механизма кристаллизации с преимущественным образованием упорядоченной пленки $o-YFeO_3$ (001) и последующим уменьшением количества структурных дефектов.

Авторы выражают благодарность О.А. Кондратьеву за помощь в проведении рентгенодифракционных исследований.

Эксперименты по рентгеновской диагностике на оборудовании Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований НИЦ “Курчатовский институт” и анализ экспериментальных данных проведены при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования, соглашение № 075–15–2021–1350 от 5 октября 2021 г. (внутренний номер 15.СИН.21.0004).

Работы в ИФМ УрО РАН выполнены в рамках госзадания Минобрнауки РФ (тема “Функция” № 122021000035–6).

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ik Jae Leea, Jae-Yong Kim, Chungjong Yu, Chang-Hwan Chang, Man-Kil Joo, Young Pak Lee, Tae-Bong Hur and Hyung-Kook Kim.* Morphological and structural characterization of epitaxial $\alpha-Fe_2O_3$ (0001) deposited on Al_2O_3 (0001) by dc sputter deposition // *J. Vac. Sci. & Tech.* 2005. V. 23. P. 1450–1455.
2. *Andreeva M., Baulin R., Nosov A., Gribov I., Izyurov V., Kondratev O., Subbotin I., Pashaev E.* Mössbauer Synchrotron and X-ray Studies of Ultrathin $YFeO_3$ Film // *Magnetism.* 2022. V. 2. P. 328–339.
3. *Suhir E.* Predicted Thermal- and Lattice-Mismatch Stresses / In: *Handbook of Crystal Growth. Thin Films and Epitaxy: Basic Techniques.* V. III, Part A. Second Edition. Editor-in-Chief Tatau Nishinaga. Volume Editor Thomas F. Kuech. Elsevier, 2015. P. 983–1005.
4. *Chesnokov Yu.M., Vasiliev A.L., Prutskov G.V., Pashaev E.M., Subbotin I.A., Kravtsov E.A., Ustinov V.V.* Microstructure of periodic metallic magnetic multilayer systems // *Thin Solid Films.* 2017. V. 632. P. 79–87.
5. *Subbotin I.A., Pashaev E.M., Vasilev A.L., Chesnokov Yu.M., Prutskov G.V., Kravtsov E.A., Makarova M.V., Proglyado V.V., and Ustinov V.V.* The Influence of Microstructure on Perpendicular Magnetic Anisotropy in Co/Dy Periodic Multilayer Systems // *Physica B: Condens. Matter.* 2019. V. 573. P. 28–35.
6. *Sukhorukov Yu.P., Nosov A.P., Loshkareva N.N., Mostovshchikova E.V., Telegin A.V., Favre-Nicolin E., and Ranno L.* The influence of magnetic and electronic inhomogeneities on magnetotransmission and magnetoresistance of $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ films // *J. Appl. Phys.* 2005. V.97. P. 103710–103714.
7. *Baltz V., Manchon A., Tsoi M., Moriyama T., Ono T., Tserkovnyak Y.* Antiferromagnetic spintronics // *Rev. Mod. Phys.* 2018. V. 90. P. 15005–15061.
8. *Bar'yakhtar V.G., Ivanov B.A., and Chetkin M.V.* Dynamics of domain walls in weak ferromagnets // *Sov. Phys. Uspekhi.* 1985. V. 28. P. 563–588.
9. *Eibschutz M., Shtrikman S., and Treves D.* Mossbauer Studies of Fe57 in Orthoferrites // *Phys. Rev.* 1967. V. 156. P. 562–577.
10. *Gorodetsky G., Shtrikman S., Tenenbaum Y., and Treves D.* Temperature Dependence of the Susceptibility Tensor of a Weak Ferromagnet: $YFeO_3$ // *Phys. Rev.* 1969. V. 181. P. 823–828.
11. *Zhang R., Xiong S., Gong M., Wang X., Yu C., Lan J.* Influence of substrate orientation on structural, ferroelectric and piezoelectric properties of hexagonal $YFeO_3$ films // *J. Electroceramics.* 2018. V. 40. P. 156–161.
12. *Kumar N., Prasad S., Misra D.S., Venkataramani N., Bohra M., Krishnan R.* The influence of substrate temperature and annealing on the properties of pulsed laser-deposited YIG films on fused quartz substrate // *J. Magn. Magn. Mat.* 2008. V. 320. P. 2233–2236.
13. *Qiuping Fu, Naifeng Zhuang, Xiaolin Hu and Jianzhong Chen.* Substrate influence on the structure and proper-

- ties of YbFeO_3 films. // *Mater. Res. Express*. 2019. V. 6. P. 126120.
14. *Coppens P., Eibschuetz M.* Determination of the crystal structure of yttrium orthoferrite and refinement of gadolinium orthoferrite // *Acta Crystallogr.* 1965. V. 19. P. 524–531.
 15. *Nakatsuka A., Yoshiasa A., Takeno S.* Site preference of cations and structural variation in $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 5$) solid solutions with garnet structure // *Acta Crystallogr. B*. 1995. V. 51. P. 737–745.
 16. *Finger L.W., Hazen R.M.* Crystal structure and isothermal compression of Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , and V_2O_3 to 50 kbars // *J. Appl. Phys.* 1980. V. 51. P. 5362–5367.
 17. *Solano E., Frontera C., Puig T., Obradors X., Ricart S., Ros J.* Neutron and X-ray diffraction study of ferrite nanocrystals obtained by microwave-assisted growth. A structural comparison with the thermal synthetic route // *J. Appl. Crystallogr.* 2014. V. 47. P. 414–420.
 18. *Li J., Singh U.G., Schladt T.D., Stalick J.K., Scott S.L., and Seshadri R.* Hexagonal $\text{YFe}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_{3-\delta}$: Nonperovskite Host Compounds for Pd^{2+} and Their Catalytic Activity for CO Oxidation // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. P. 6567–6576.
 19. *Greaves C.* A powder neutron diffraction investigation of vacancy ordering and covalence in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ // *Journal of Solid State Chem.* 1983. V. 49. P. 325–333.
 20. *Montoro V.* Miscibilità fra gli ossidi salini di ferro e di manganese // *Gazz. Chim. Ital.* 1938. V. 68. P. 728–733.
 21. *Дворянкина Г.Г., Пинскер З.Г.* Электронографическое исследование Fe_3O_4 // *ДАН*. 1960. Т. 132. С. 110–113.
 22. *Verwey E.J.W., Heilmann E.L.* Physical Properties and Cation Arrangement of Oxides with Spinel Structures I. Cation Arrangement in Spinels // *J. Chem. Phys.* 1947. V. 15. P. 174–180.
 23. *Michel A., Chaudron G., and Benard J.* Properties of non-metallic ferromagnetic compounds // *J. Phys. Radium*. 1951. V. 12. P. 189–201.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 538.911: 539.261

БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК И ЕГО УСТОЙЧИВОСТЬ В МАГНИТОМЯГКОМ ЖЕЛЕЗОГАЛЛИЕВОМ СПЛАВЕ

© 2024 г. Ю. П. Черненко^а, О. П. Смирнов^а, В. А. Лукшина^б, А. В. Тимофеева^б,
М. В. Петрик^б, А. Р. Кузнецов^б, Н. В. Ершов^{б, *}, Ю. Н. Горностырев^б, Д. А. Шишкин^{б, с}

^а Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, НИЦ “Курчатовский институт”,
мкр. Орлова роща, 1, Гатчина, Ленинградская область, 188300 Россия

^б Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

^с Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

* e-mail: nershov@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 23.08.2023 г.

После доработки 24.10.2023 г.

Принята к публикации 29.10.2023 г.

Атомная структура монокристаллических образцов магнитомягких сплавов Fe – 9 ат.% Ga (область A2-фазы), подвергнутых термомагнитной обработке (ТМО), исследована методом рентгеновской дифракции. В процессе ТМО образцы отжигались в ферромагнитном состоянии при температуре 450 °С и медленно охлаждались до комнатной температуры во внешнем насыщающем магнитном поле. В сплавах, подвергнутых ТМО так же, как и термической обработке (ТО) в отсутствие магнитного поля, обнаружены кластеры B2-типа, представляющие собой пары ОЦК-ячеек, центрированные атомами Ga. Показано, что ТМО или ТО практически не влияют на размер и объемную долю B2-кластеров в исследованном сплаве. Обсуждается механизм образования и стабильности B2-кластеров и их роль в формировании наведенной магнитной анизотропии в Fe–Ga-сплавах.

Ключевые слова: магнитомягкие сплавы железо–галлий, термомагнитная обработка, рентгеновская дифракция, атомная структура, ближний порядок

DOI: 10.31857/S0015323024010115, EDN: ZQLKLS

ВВЕДЕНИЕ

Магнитомягкие прецизионные сплавы на основе железа — функциональные материалы, характеризующиеся высокой магнитной проницаемостью и низкой коэрцитивной силой, которые широко используются во многих отраслях промышленности. Обнаружение гигантской магнитострикции в сплавах Fe–Ga (Galfenol) [1] стимулировало изучение механизмов формирования магнитных свойств в сплавах железа с немагнитными легирующими 3p- и 4p-элементами (Al, Si, Ga, Ge) [2–6]. Магнитострикция сплавов Fe–Ga увеличивается пропорционально квадрату концентрации C_{Ga} и слабо зависит от температуры [7]. Магнитные свойства гальфенола сохраняются при воздействии механических напряжений [8], что делает его революционным материалом, открывающим новые возможности для разработки уникальных технических приложений [6].

Результаты исследований структуры и свойств сплавов Fe–Ga показывают, что магнитные свойства обусловлены особенностями ближнего порядка в расположении атомов легирующе-

го элемента [9–12]. Важные для практического применения магнитные свойства Fe–Ga проявляются в области неупорядоченного твердого раствора, поэтому наибольшее внимание исследователей сосредоточено на выяснении закономерностей формирования ближнего порядка атомов в сплаве, содержащем до 20 ат.% галлия [11, 13–21]. В соответствии с фазовой диаграммой [22] сплавы Fe–Ga при малых концентрациях галлия образуются твердые растворы замещения с ОЦК-кристаллической решеткой (фаза α -FeGa со структурой A2). При концентрации галлия 15–23 ат.% Ga в сплаве образуются выделения фазы α_1 (Fe₃Ga со структурой D0₃) и реализуется $\alpha + \alpha_1$ -двухфазное состояние.

В [23] методом рентгеновской дифракции исследована атомная структура монокристаллических образцов сплавов Fe–Ga, подвергнутых стандартной термической обработке (выдержка при температуре 850 °С ($T_{an} > T_c$) с последующей закалкой в воде или отжиг при 450 °С ($T_{an} < T_c$) с последующим медленным охлаждением). Анализ дифрактограмм образцов сплавов, содержащих от 4 до 18 ат.% Ga, показал, что наблюдаемые

широкие слабые пики, смещенные от расчетных положений сверхструктурных рефлексов (001), (003) и (111), являются результатом диффузного рассеяния на кластерах $B2$ -типа, имеющих средний размер ~ 0.6 нм. Объемная доля $B2$ -кластеров увеличивается пропорционально квадрату концентрации C_{Ga} , что способствует усилению магнитоупругого взаимодействия и повышению величины тетрагональной магнитострикции [12, 24–26]. В сплаве Fe – 18 ат.% Ga кроме широких пиков от $B2$ -кластеров наблюдаются узкие пики от областей $D0_3$ -фазы, формирование которых приводит к снижению магнитострикции. В закаленном из парамагнитного состояния образце объемная доля областей $D0_3$ -фазы мала, но после отжига в ферромагнитном состоянии доля $D0_3$ -фазы достигает $\sim 70\%$.

Аналогичные особенности ближнего порядка были обнаружены ранее при рентгеноструктурном анализе монокристаллических образцов сплавов Fe–Si [27–32]: в сплавах с 5–10 ат.% Si наблюдаются $B2$ -кластеры, а при 8 ат.% Si появляются области $D0_3$ -фазы со средним размером менее 2 нм, которые увеличиваются в объеме и размерах как при отжиге, так и с ростом концентрации кремния.

Как было продемонстрировано в [33], можно целенаправленно изменять магнитные свойства сплавов Fe–Ga с помощью термообработки в магнитном поле (ТМО или MFA – magnetic field annealing) или в поле механических напряжений (ТМехО), в результате чего наводится магнитная анизотропия (НМА), которая накладывается на магнитокристаллическую анизотропию и оказывает существенное влияние на зависимость магнитных свойств от направления [34]. Формирование НМА в результате воздействия ТМО было установлено также для сплавов Fe–Al [35], Fe–Si [36] и Fe–Ge [37]. Однако вопрос о формировании ближнего порядка и его роли в НМА в сплавах Fe–X (X = Al, Si, Ga, Ge), подвергнутых ТМО, остается предметом дискуссий.

Так в монокристаллах сплавов Fe–Si с 5, 6 и 8 ат.% Si, подвергнутых ТМО, обнаружено, что одновременно с появлением НМА с осью, параллельной оси [100], формируется анизотропия пространственного распределения областей с локальным упорядочением $B2$ -типа [29]. Последнее обеспечивается за счет преимущественной ориентации $B2$ -кластеров вдоль оси НМА [38–40]. При этом перемагничивание вдоль оси НМА становится более легким: увеличиваются проницаемость и остаточная намагниченность, уменьшается коэрцитивная сила, петля гистерезиса становится более прямоугольной, максимальная индукция достигается в меньших полях.

На основании результатов исследования магнитных свойств сплавов Fe–Ga, подвергнутых ТМО в постоянном магнитном поле, в [33] были сформулированы представления, согласно которым для наведения магнитной анизотропии при ТМО требуется повышенная, но не превосходящая точку Кюри температура, магнитное поле и присутствие достаточного количества $B2$ -кластеров. С увеличением концентрации атомов замещения более 16% эффективность ТМО начинает уменьшаться, что обусловлено замещением $B2$ -кластеров упорядоченной по типу $D0_3$ -фазой. В результате ТМО ок азывается эффективной в определенном концентрационном интервале 9–18 ат.% Ga.

Цель настоящей работы – исследовать влияние ТМО в постоянном или переменном магнитном поле на формирование ближнего порядка в сплаве Fe – 9 ат.% Ga. Такой состав соответствует минимальной концентрации Ga, при которой эффективность ТМО становится заметной [33]. Методом рентгеновской дифракции измерены распределения интенсивности рассеяния вдоль основных направлений в обратном пространстве, проанализировано угловое распределение интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей и определен тип ближнего упорядочения атомов галлия в исследуемом сплаве до и после ТМО. С привлечением результатов первопринципных расчетов обсуждаются причины устойчивости ближнего порядка $B2$ -типа по отношению к термической и термомагнитной обработке.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Монокристалл сплава Fe – 9 ат.% Ga, выращенный методом Бриджмена, был подвергнут гомогенизирующему отжигу при 950°C в течение 30 ч в вакууме 10^{-5} мм рт. ст. Затем из него были вырезаны образцы в виде тонких пластинок – дисков (толщина 0.5–0.6 мм, диаметр 8–9 мм) с “госсовской” ориентацией кристаллографических осей $\{011\} \langle 100 \rangle$, когда оси [001], [110] и [111] лежат в плоскости диска. Образцы – диски, подвергали рафинирующему отжигу в вакууме $5\text{--}6 \times 10^{-6}$ мм рт. ст. при температуре 1050°C в течение 4 ч с последующим медленным охлаждением с печью.

Далее выполнялась термомагнитная обработка образцов (ТМО), которая состояла в их отжиге и медленном охлаждении на воздухе под действием внешнего магнитного поля. Температура отжига $T_{an} = 450^\circ\text{C}$ ($T_{an} < T_c$), продолжительность выдержки – 10 мин. Первый образец отжигали в постоянном магнитном поле напряженностью $H_{dc} = 7.96 \times 10^5$ А/м (dc ТМО), второй – в переменном поле напряженностью $H_{ac} = 4\text{--}5 \times 10^5$ А/м

промышленной частоты 50 Гц (ас ТМО). В обоих случаях направление приложенного магнитного поля при ТМО — вдоль оси [110], лежащей в плоскости образца, перпендикулярно оси легкого намагничивания [001], также лежащей в плоскости образца.

После термических обработок толщина образцов была доведена до 40–50 мкм (оптимальной для рентгеноструктурных исследований) с помощью механической и химической полировок. Измерения рентгеновских дифрактограмм проводили при комнатной температуре на четырехкружном рентгеновском дифрактометре в лаборатории физики кристаллов (ПИЯФ НИЦ “Курчатовский институт”) в геометрии на просвет. Характеристическое излучение K_α Mo ($\lambda = 0.071$ нм) монохроматизировалось с помощью кристалла пиролиитического графита. Рассеянное излучение регистрировалось энергодисперсионным Si(Li) детектором [41], что позволяет значительно улучшить соотношение сигнал/фон [42].

Результаты рентгендифракционных измерений, полученные в настоящем исследовании атомной структуры образцов Fe–Ga сплава, подвергнутого ТМО, сравнивали с результатами аналогичных измерений образцов, прошедших термическую обработку без внешнего магнитного поля [23]. Первый из них был закален в воде после выдержки при температуре $T = 850^\circ\text{C}$ ($T > T_c$) в течение 10 мин на воздухе. Второй — отожжен на воздухе при температуре $T_{\text{ан}} = 450^\circ\text{C}$ в течение 1 ч и медленно охлажден до комнатной температуры.

Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученные при сканировании вдоль различных кристаллографических направлений, сравнивали с аналогичными сканами для монокристалла железа [41] и для монокристаллов сплава Fe – 9 ат.% Ga, термическая обработка которых проводилась без внешнего магнитного поля [23]. Это позволило выделить вклад, обусловленный рассеянием на областях с локальным упорядочением атомов Ga, а также исключить вклад рассеяния от характерных для ОЦК-решетки диффузных плоскостей и стержней, обусловленных тепловым движением атомов (TDS — thermal diffuse scattering) [41].

РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНТГЕНДИФРАКЦИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Дифракция на ОЦК-решетке сплава α -FeGa также, как и на решетке чистого α -железа, характеризуется сильными узкими рефlekсами с четной суммой индексов h, k, l , например, (110), (200), (211), (220), (310), (400) и др. Рефлексы

с другими сочетаниями целых индексов являются запрещенными. При $B2$ упорядочении в дифрактограммах сплава появляются сверхструктурные пики, у которых сумма $h + k + l$ — нечетное число, т. е. пики с индексами (100), (300), (111) и др. При переходе от α -железа к сплаву железо-галлий, подобно тому, как это происходит в случае сплавов железа с алюминием [43], основные брэгговские рефлексы остаются практически неизменными и лишь смещены в сторону меньших углов рассеяния из-за увеличения параметра ОЦК-ячейки a с ростом концентрации галлия [23]. Из угловых положений основных ОЦК-пиков были получены значения параметра a в образцах сплава Fe – 9 ат.% Ga. В закаленном образце $a = 0.287(1)$ нм, в отожженном без магнитного поля образце $a = 0.288(1)$ нм, в образцах, подвергнутых ТМО $a = 0.283(4)$ нм и $a = 0.284(2)$ нм в постоянном и переменном поле, соответственно. Параметры ОЦК-решетки в пределах двух стандартных отклонений совпадают.

Для определения корреляций в расположении атомов легирующего элемента и смещений атомов из идеальных позиций в кристаллической решетке измеряли слабое, но информативное диффузное рассеяние. На рис. 1 приведены дифрактограммы образцов сплава и α -железа, полученные при θ - 2θ -сканировании в обратном пространстве вдоль оси [001], где регистрируются узкие брэгговские рефлексы (002) и (004) и ожидаются сверхструктурные пики (001) и (003), обусловленные ближним порядком $B2$ или $D0_3$ -типа. В дифрактограммах образцов сплава наблюдаются широкие диффузные пики, смещенные из узлов (001) и (003) на несколько градусов в направлении больших углов рассеяния. Для примера на рис. 1 приведен результат разложения методом наименьших квадратов (МНК) дифрактограммы образца сплава, отожженного без внешнего магнитного поля.

Широкие пики (001) и (003) показаны штриховыми линиями, а на нижнем графике сплошными линиями и обозначены как вклад от $B2$ -фазы. Ранее в работе [44] с помощью численного моделирования распределения интенсивности диффузного рассеяния от множества $B2$ -кластеров, случайно расположенных и ориентированных в ОЦК-решетке, было показано, что смещения пиков (001) и (003) объясняются локальными деформациями — небольшими смещениями атомов железа и галлия из идеальных позиций. На рис. 1 для сравнения приведены дифрактограммы α -железа. В дифрактограммах α -железа диффузные пики не наблюдаются, что однозначно свидетельствует о том, что наблюдаемые особенности рассеяния обусловлены ближним порядком в распределении атомов Ga.

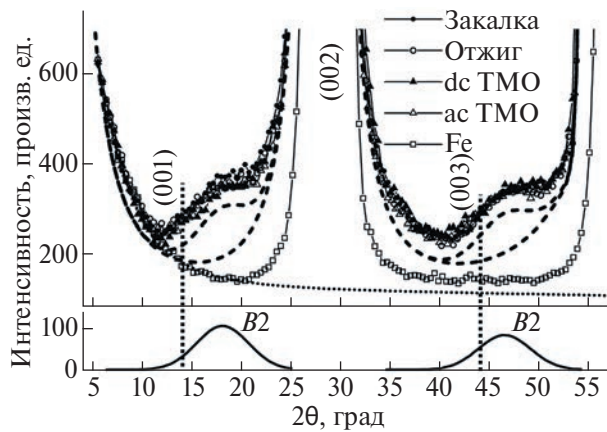


Рис. 1. Дифрактограммы, измеренные при θ - 2θ сканировании обратного пространства вдоль оси [001], образцов α -Fe и сплава Fe–Ga, подвергнутого разным термическим обработкам. Экспериментальная ошибка примерно равна размеру символа. Пунктирной линией показан фон, рассчитанный для дифрактограммы образца α -Fe. Штриховыми линиями (для наглядности немного опущены) показан результат МНК разложения дифрактограммы образца сплава, отожженного без поля. Вертикальными линиями показано расчетное положение сверхструктурных отражений (001) и (003).

Параметры диффузных сверхструктурных пиков (001) и (003): положение, ширина и высота, полученные в результате МНК разложения дифрактограмм, измеренных при сканировании вдоль направления [001] всех четырех образцов, приведены в табл. 1.

Два широких пика с максимумами на углах 2θ от 18.0° до 18.6° при погрешности от 0.1° до 0.2° – (001), и от 46.2° до 46.9° при погрешности от 0.1° до 0.3° – (003), соответствуют диффузному рассеянию на локально деформированных кластерах с упорядочением $B2$ -типа. Из ширины этих пиков (w) по формуле Шеррера [45, 46], учитывающей положение (p) и длину волны монохроматизированного $\text{Mo } K_\alpha$ -излучения, можно оценить средний размер $B2$ -областей, D . Приведенные

в таблице значения D (от 0.59 до 0.72 нм) примерно соответствуют однородному равновероятному распределению $B2$ -кластеров, состоящих из центрированных атомами галлия пар ОЦК-ячеек, в кристаллической решетке сплава по осям легкого намагничивания $\langle 100 \rangle$ [23, 44]. Разница между значениями параметра D , определенными из ширины пиков (003) и (001), стабильно составляет 0.04–0.05 нм при погрешности МНК вычислений от 0.01 до 0.03 нм.

Средний размер $B2$ -кластеров, определенный, например, из более интенсивных пиков (001), имеет наименьшее значение в случае закаленного (0.59 нм) и отожженного в постоянном магнитном поле (0.60 нм) образцов, промежуточное – после отжига без поля (0.62 нм) и наибольшее после отжига в переменном магнитном поле (0.67 нм). Максимальная разница размера $B2$ -кластеров 0.08 нм (в случае (003) пиков – 0.09 нм) в три раза превышает наибольшую погрешность определения размера D , равную 0.03 нм, но этого недостаточно для заключения о формировании анизотропии в распределении $B2$ -кластеров по осям $\langle 100 \rangle$ в образцах сплава, подвергнутых ТМО, по сравнению с закалкой в воде или отжигом без поля.

Интегральная интенсивность пиков диффузного рассеяния (001) выше, чем пиков (003), что закономерно – интенсивность рассеяния уменьшается по мере увеличения угла. Если сравнивать образцы по условиям термических обработок, то наибольшее значение интенсивности имеет пик (001), расположенный на угле $2\theta = 18.4^\circ$, в дифрактограмме закаленного образца сплава. Это значение превышает значения интенсивностей соответствующих пиков после других обработок на 3–4 ошибки МНК вычислений. Различия в интенсивности других пиков находятся в пределах одной ошибки вычислений, следовательно, вклады от $B2$ -кластеров не зависят от условий термических обработок – отжиг в магнитном поле (ТМО) или без поля (ТО).

Таблица 1. Параметры пиков ($h k l$) диффузного рассеяния в θ - 2θ -дифрактограммах, измеренных при сканировании вдоль оси [001]: положение максимума ($p = 2\theta_m$), высота (h), ширина ($w = \Delta 2\theta_m$), интегральная интенсивность ($h \times w$). Расчетное значение средней протяженности $B2$ -кластеров (D) вдоль оси [001]

Обработка	($h k l$)	p , град	h , имп	w , град	$h \times w$	D , нм
Закалка	(001)	18.4(1)	122(3)	6.6(2)	805(31)	0.59 $\pm$ 0.02
	(003)	46.9(1)	85(3)	6.6(2)	561(26)	0.63 $\pm$ 0.02
Отжиг без поля	(001)	18.1(1)	110(5)	6.2(3)	682(45)	0.62 $\pm$ 0.03
	(003)	46.5(2)	87(4)	6.2(3)	539(36)	0.67 $\pm$ 0.03
Отжиг в постоянном поле	(001)	18.6(2)	98(6)	6.5(2)	637(44)	0.60 $\pm$ 0.02
	(003)	46.5(3)	78(2)	6.5(2)	507(20)	0.65 $\pm$ 0.02
Отжиг в переменном поле	(001)	18.0(2)	110(3)	5.8(1)	638(18)	0.67 $\pm$ 0.01
	(003)	46.2(2)	90(2)	5.8(1)	522(15)	0.72 $\pm$ 0.01

На рис. 2 приведены интенсивности диффузного рассеяния, измеренные при сканировании вдоль оси $[111]$ между направлением прямого пучка – узлом (000) , и брэгговским рефлексом (222) , тех же образцов сплава и α -железа, что и на рис. 1. Для дифрактограмм и результатов МНК разложения использованы те же обозначения. Вертикальными линиями показано расчетное положение сверхструктурных отражений $(0.5\ 0.5\ 0.5)$, (111) и $(1.5\ 1.5\ 1.5)$ – пунктир, и максимумов теплового диффузного рассеяния (TDS) – штрихи.

На рис. 2 (на нижнем графике) также показан результат МНК разложения профиля интенсивности рассеяния, измеренного вдоль оси $[111]$, отожженного без поля образца сплава. Штриховой линией – вклад TDS и сплошной – вклад $B2$ -кластеров. Широкий пик с максимумом на $2\theta \approx 32^\circ$ содержит вклады как от рассеяния на $B2$ -областях, так и от рассеяния на фонах (TDS). Величина TDS вклада должна быть примерно такой же, как и в дифрактограмме α -железа (показана полыми квадратами на рис. 2), так как в соответствии с результатами работы [47], фоновые спектры α -Fe и сплава Fe – 10.8 ат.% Ga близки.

Поэтому вклад TDS сначала был выделен в дифрактограмме α -железа с помощью ее МНК разложения с учетом двух TDS пиков, расположенных на углах $2\theta \approx 18^\circ$ и 33° , затем полученные параметры: ширина пика $w = 6.3$ град и соотношение интенсивностей 1:2 – использованы в МНК разложении дифрактограмм, измеренных вдоль оси $[111]$, всех четырех образцов сплава Fe–Ga. Таким способом получены оценки параметров вклада $B2$ -областей в пик (111) с максимумом на $2\theta \approx 32^\circ$, которые приведены в табл. 2. Как и в случае сканирования вдоль оси $[001]$ вклад $B2$ -кластеров в дифрактограммах всех образцов исследуемого сплава одинаков в пределах одной ошибки МНК вычислений. Положения, ширины и интегральные интенсивности сверхструктурных рефлексов не зависят от условий термических обработок, что закалка после выдержки в парамагнитном состоянии, что ферромагнитный отжиг в магнитном поле (ТМО) или без него (ТО).

Расчетные значения средней протяженности $B2$ -кластеров вдоль осей $[001]$ и $[111]$ имеют

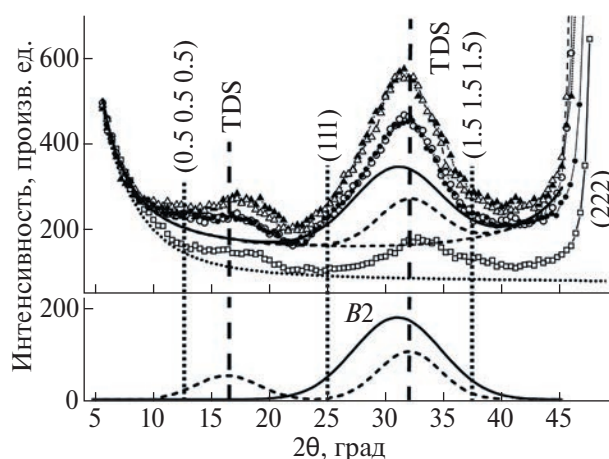


Рис. 2. Дифрактограммы, измеренные при θ - 2θ сканировании обратного пространства вдоль оси $[111]$, образцов α -Fe и сплава Fe–Ga, подвергнутого разным термическим обработкам. Обозначения кривых такие же как на рис. 1. Штриховыми (вклад TDS) и сплошной (вклад $B2$) линиями показан результат МНК разложения дифрактограммы отожженного образца сплава. Пунктирной и штриховой вертикальными линиями показаны расчетные положения сверхструктурных отражений $(0.5\ 0.5\ 0.5)$, (111) и $(1.5\ 1.5\ 1.5)$ и максимумов TDS соответственно.

естественно разные величины, поскольку оси типа $\langle 100 \rangle$ пересекают $B2$ -кластер или вдоль него (длина сечения до 0.9 нм), или поперек (длина сечения до 0.4 нм). Среднее значение параметра D , равное 0.6–0.7 нм, является результатом усреднения продольных и поперечных сечений. Для осей типа $\langle 111 \rangle$ все сечения примерно одинаковые, равные 0.5 нм.

На рис. 3 приведены дифрактограммы, измеренные при сканировании вдоль оси $[110]$ между прямым пучком – узел (000) , и брэгговским рефлексом (110) , рефлексами (110) и (220) и рефлексами (220) и (330) , образцов сплава, подвергнутых термическим обработкам, аналогичным обработкам образцов, дифрактограммы которых приведены на рис. 1 и 2.

В этих дифрактограммах сверхструктурные особенности от областей упорядоченных $B2$ - и DO_3 -фаз не ожидаются, но имеется асимметрия фона рассеяния между брэгговскими рефлексами, которая не наблюдается в дифрактограммах

Таблица 2. Параметры пиков (111) диффузного рассеяния в θ - 2θ -дифрактограммах, измеренных при сканировании вдоль оси $[111]$: положение максимума ($p = 2\theta_m$), высота (h), ширина ($w = \Delta 2\theta_m$), интегральная интенсивность ($h \times w$). Расчетное значение средней протяженности $B2$ -кластеров (D) вдоль оси $[111]$

Обработка	p , град	h , имп.	w , град	$h \times w$	D , нм
Закалка	31.1(2)	189(5)	8.8(2)	1663(58)	0.45 ± 0.01
Отжиг без поля	31.1(2)	183(6)	8.9(3)	1629(77)	0.45 ± 0.02
Отжиг в постоянном поле	31.7(2)	181(3)	8.8(2)	1593(45)	0.45 ± 0.01
Отжиг в переменном поле	31.9(2)	193(3)	8.3(2)	1602(46)	0.48 ± 0.01

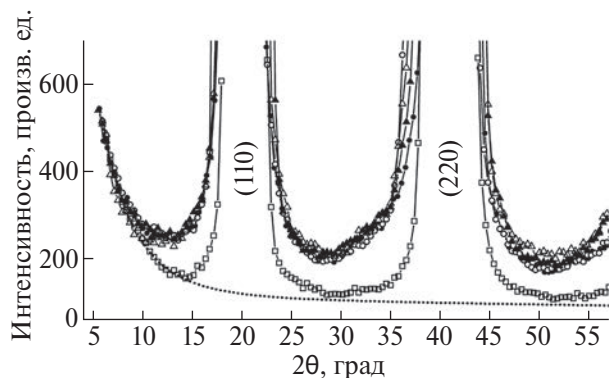


Рис. 3. Дифрактограммы, измеренные при θ - 2θ сканировании обратного пространства вдоль оси [110], образцов Fe—Ga сплава, подвергнутых разным термическим обработкам, и α -Fe. Обозначения кривых такие же, как на рис. 1.

α -железа. Такие особенности диффузного рассеяния отмечались нами ранее в дифрактограммах монокристаллов сплавов Fe—Al [43] и Fe—Ga [44]. Объяснение происхождения такой асимметрии с помощью модельных построений довольно большого кристалла Fe—Ga сплава, содержащего случайно распределенные слегка деформированные $B2$ -кластеры (относительные изменения расстояний между атомами Ga, $\Delta l/l = -2\%$ вдоль оси пары и четырех атомов Fe, $\Delta l/l = +2\%$ поперек нее), и вычисления двумерных распределений интенсивности диффузного рассеяния для сплавов системы Fe—Ga было дано в работе [44].

Описание диффузного рассеяния на структурных неоднородностях гауссианами или лоренцианами, которое было использовано при МНК разложении дифрактограмм, приведенных на рис. 1 и 2, является формальным. Реальную же картину диффузного рассеяния на структурных неоднородностях можно выяснить из анализа трехмерного распределения интенсивности рассеяния в обратном пространстве, что является трудоемкой задачей. Следует отметить, что интенсивность анализируемых здесь широких пиков диффузного рассеяния, приведенных в дифрактограммах на рис. 1 и 2, измеренных при сканировании вдоль осей [001] и [111], на 4–5 порядков слабее интенсивности основных рефлексов ОЦК-решетки. Пример измерения двумерного распределения интенсивности диффузного рассеяния в плоскости (1–1 0) и его теоретического моделирования для сплава Fe—Al можно найти в статье [43] на рис. 6 и 8. В работе [43] асимметрия фона рассеяния вблизи брэгговских рефлексов, измеренных при сканировании вдоль оси [110], также объясняется локальными деформациями ОЦК-решетки в пределах имеющихся в Fe—Al сплаве $B2$ -кластеров, состоящих из пар пристыкованных гранями $B2$ -ячеек.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты рентгеновской дифракции на монокристаллах сплава Fe — 9 ат.% Ga (рис. 1–3, табл. 1 и 2) показывают, что интенсивность диффузного рассеяния на кластерах $B2$ -типа практически не зависит от вида предшествующей термической обработки (ТО или ТМО). Этот вывод отличается от того, который был сделан ранее при исследовании аналогичных сплавов системы Fe—Si. Как было показано в [32], в случае кубической ориентации осей после ТМО в постоянном магнитном поле, приложенном вдоль оси [001], лежащей в плоскости образца, сверхструктурные диффузные пики (300) и (003) имеют разные ширины, 8° и 6° соответственно, при экспериментальной погрешности $\pm 0.6^\circ$. Оценка по методу Шерера [45] дает средние размеры областей, имеющих упорядочение $B2$ -типа: 0.69(5) нм вдоль оси [001] и 0.53(5) нм — поперек нее. Аналогичная оценка средних размеров областей $B2$ -фазы в образцах, которые охлаждались без внешнего поля или во вращающемся поле, показывает изотропное распределение по направлениям при размерах от 0.7 до 0.8 нм.

Анизотропия средних размеров областей $B2$ -фазы, наблюдаемая в монокристаллах после ТМО в постоянном магнитном поле, объясняется преимущественной ориентацией осей $B2$ -кластеров вдоль направления приложения поля или вдоль оси НМА. Можно было ожидать проявления аналогичной анизотропии распределения $B2$ -кластеров (пар Ga — Ga) и в монокристаллах сплавов железа с галлием при содержании галлия 9 ат.%. Однако представленные результаты рентгеновской дифракции не свидетельствуют об анизотропии распределения $B2$ -кластеров. Возможная причина состоит в том, что максимальная эффективность ТМО достигается при 15 ат.% Ga, а при 9 ат.% она весьма мала [33]. Тем не менее во всех образцах сплава железа с 9 ат.% галлия, независимо от условий их термической обработки, имеются области $B2$ -фазы, реализованные в виде анизотропных $B2$ -кластеров.

Следует отметить, что интегральная интенсивность, $h \times w$, вклада $B2$ -кластеров в сверхструктурном пике (001) дифрактограммы на 20–25% больше в закаленном образце сплава в сравнении с образцами, отожженными в ферромагнитном состоянии в магнитном поле или без него (см. табл. 1). Этот результат указывает, что $B2$ -кластеры формируются в парамагнитном состоянии и сохраняются при последующем охлаждении и отжиге; аналогичная особенность наблюдалась ранее в сплаве Fe—Si [30].

В результате Монте-Карло моделирования сплава Fe—Ga с первопринципными Ga—Ga вза-

имедействиями [48] было показано, что ближний порядок в сплаве Fe–Ga (аналогично сплавам железа с кремнием или алюминием [30]) изменяется с ростом температуры и переходом из ферромагнитного состояния в парамагнитное. Основной причиной этого является зависимость эффективной энергии Ga–Ga взаимодействия от магнитного состояния матрицы ОЦК-железа. В результате ближний порядок $D0_3$ -типа (пары Ga–Ga – третьи соседи), отвечающий ферромагнитному состоянию, сменяется на ближний порядок $B2$ -типа (пары Ga–Ga – вторые соседи) при повышении температуры и переходе в парамагнитное состояние. Поэтому наибольшее количество $B2$ -кластеров наблюдается в закаленном из парамагнитного состояния образце Fe–Ga-сплава.

Как было показано в [30], в сплаве Fe–Si при выдержке в ферромагнитном состоянии $B2$ -кластеры не трансформируются спонтанно в кластеры $D0_3$ -фазы, поскольку на пути перестройки ближнего порядка из $B2$ в $D0_3$ имеется энергетический барьер, для преодоления которого требуется термическая активация. С целью выяснить возможность перестройки $B2$ -кластеров в $D0_3$ в сплаве Fe–Ga методом PAW–VASP [49–51] мы провели первопринципный расчет энергий различных $2\text{Ga}+\text{V}$ конфигураций, содержащих два атома Ga и одну вакансию. Обменно-корреляционный вклад учитывался в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) [52]. Энергия обрезания волновых функций в PAW расчетах составляла 370 эВ. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось с использованием $4 \times 4 \times 4$ сеток k -точек. Для расчетов использовался 128-атомный кристаллит, в котором проводилась полная оптимизация по положениям атомов.

В результате проведенных расчетов мы нашли, что вакансия образует довольно прочный комплекс с одним атомом Ga в положении первых соседей. Соответствующая энергия Ga–V связи составляет -0.42 эВ, что вдвое больше, чем в сплаве Fe–Si, где энергия Si–V связи -0.22 эВ. Результаты расчетов энергии образования $2\text{Ga}+\text{V}$ комплекса

$$\Delta E(i; jk) = E(i; jk) - E^{(i)}(2\text{Ga}) - E(V) \quad (1)$$

приведены в табл. 3. Здесь $E(I; jk)$ – энергия кристаллита, содержащего $2\text{Ga}+\text{V}$ -комплекс, в котором атомы Ga находятся в положениях i -х соседей, а вакансия является j -м и k -м соседом атомов Ga, $E^{(i)}(2\text{Ga})$ – энергия кристаллита, содержащего два атома Ga в положениях i -х соседей, и $E(V)$ – энергия вакансии. Из табл. 3 видно, что образование комплексов $2\text{Ga}+\text{V}$ энергетически более выгодно, чем Ga–V, если атомы Ga находятся в положении 2-х, 3-х или 5-х соседей.

Таблица 3. Энергии образования $2\text{Ga}+\text{V}$ -комплекса (эВ) в конфигурации – $i; jk$

Конфигурация	1;12	2;11	3;11	5;11
ΔE , эВ	–0.31	–0.59	–0.72	–0.73

Перестройка $B2$ -кластеров (атомы Ga в положении 2-х соседей, конфигурация (2;11)) в $D0_3$ -кластеры (атомы Ga в положении 3-х соседей, конфигурация (3;11)) требует участия вакансий и приводит на первом этапе к образованию конфигурации (1;12) с более высокой энергией (см. рис. 4 и обсуждение в [30]). В результате $B2 \rightarrow D0_3$ -перестройка кластеров оказывается затруднена, поскольку требует преодоления значительного энергетического барьера ~ 0.28 эВ. Таким образом, результаты расчетов указывают на повышенную стабильность $B2$ -кластеров относительно $B2 \rightarrow D0_3$ -перестройки. Это может быть причиной наблюдаемых особенностей диффузного рассеяния, которые свидетельствуют о том, что концентрация $B2$ -кластеров практически не зависит от предварительной обработки (ТО или ТМО) в сплаве Fe–Ga исследованного состава.

Ранее дифрактограммы закаленного (от $T=850^\circ\text{C}$) и отожженного (при $T=450^\circ\text{C}$) сплава, содержащего 9 ат.% Ga (в отсутствие ТМО), приводились в статье [23], где они сравнивались с аналогичными дифрактограммами закаленных и отожженных сплавов, содержащих 4 и 18 ат.% Ga, и дифрактограммами монокристалла чистого α -железа. Анализ дифрактограмм показал, что при всех составах вблизи узлов (001), (003) и (111) наблюдаются диффузные пики, появление которых связано с наличием кластеров $B2$ -типа. Ближний порядок типа $D0_3$ формируется в сплаве с 18 ат.% галлия, и объем областей $D0_3$ -фазы значительно

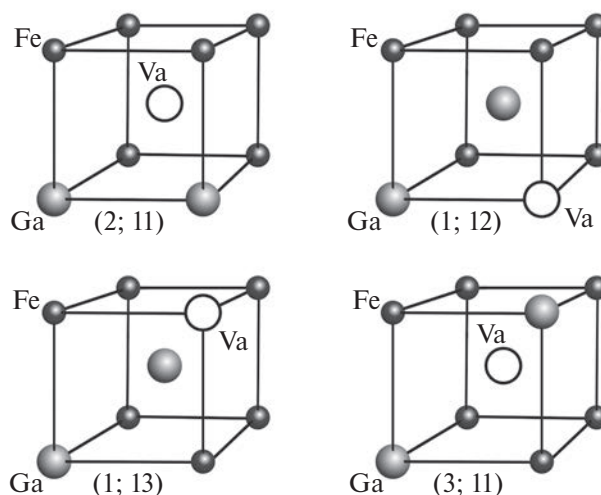


Рис. 4. Перестройка ближнего порядка в расположении атомов Ga $B2$ (2;11) $\rightarrow D0_3$ (3;11) с участием вакансии (Va).

увеличивается при отжиге [44]. Сравнение интегральной интенсивности диффузных пиков (001), (003) и (111) показало, что при переходе как от 4 к 9, так и от 9 к 18 ат.% Ga объемная доля $B2$ -кластеров увеличивается примерно в четыре раза. Увеличение числа $B2$ -кластеров с ростом концентрации Ga должно способствовать наведению магнитной анизотропии при ТМО, усилению магнитоупругих взаимодействий и повышению величины тетрагональной магнитострикции [23].

ВЫВОДЫ

Проведены рентгенодифракционные исследования влияния ТМО в постоянном и переменном магнитном поле на атомную структуру монокристаллов сплава железо–галлий с содержанием галлия 9 ат.%. Магнитное поле прилагалось вдоль оси [110] и поперек оси [001], которые лежат в плоскости образцов сплавов, имеющих форму диска. Измеряли и анализировали брэгговские пики рассеяния от основной структуры, сверхструктурные рефлексы и диффузное рассеяние на локальных неоднородностях атомной структуры. Анализ дифрактограмм проводили в сравнении с аналогичными дифрактограммами, полученными ранее для образцов этого же сплава, один из которых был закален в воде после выдержки при температуре 850 °С в течение 10 мин на воздухе, а второй – отожжен на воздухе при температуре 450 °С в течение 1 ч и медленно охлажден до комнатной температуры.

Показано, что в дифрактограммах, измеренных при сканировании вдоль осей [001] и [111], имеются диффузные пики шириной от 6 до 9 градусов, смещенные из узлов (001), (003) и (111) в направлении больших углов рассеяния, обусловленные присутствием кластеров атомов Ga $B2$ -типа. Средняя протяженность $B2$ -кластеров вдоль оси [001] во всех образцах сплава оценивается как ~ 0.64 нм независимо от вида обработки.

Установлено, что если для отожженных образцов вклад $B2$ -кластеров в диффузное рассеяние примерно одинаков, то для закаленного образца он заметно больше. Последнее может быть обусловлено изменением характера Ga–Ga взаимодействия при переходе из ферромагнитного в парамагнитное состояние, в результате чего ближний порядок $B2$ -типа оказывается предпочтительным.

Результаты первопринципных расчетов указывают на повышенную стабильность $B2$ -кластеров в сплаве Fe–Ga относительно $B2 \rightarrow D0_3$ -перестройки, что может объяснять наблюдаемые особенности диффузного рассеяния, которые практически не зависят от вида ТО или ТМО сплава исследованного состава.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (грант № 22–12–00179).

Работа была выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса” НИЦ “Курчатовский институт”, <http://ckp.nrcki.ru/>.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Clark A.E., Restorff J.B., Wun-Fogle M., Lograsso T.A., Schlagel D.L. Magnetostrictive properties of body-centered cubic Fe–Ga and Fe–Ga–Al alloys // IEEE Trans. Magn. 2000. V. 36. № 5. P. 3238–3240.
2. Summers E.M., Lograsso T.A., Wun-Fogle M. Magnetostriction of binary and ternary Fe–Ga alloys // J. Mat. Sci. 2007. V. 42. № . P. 9582–9594.
3. Cullen J.R., Clark A.E., Wun-Fogle M., Restorff J.B., Lograsso T.A. Magnetoelasticity of Fe–Ga and Fe–Al alloys // J. Magn. Magn. Mater. 2001. V. 226–230. Part 1. P. 948–949.
4. Restorff J.B., Wun-Fogle M., Hathaway K.B., Clark A.E., Lograsso T.A., Petculescu G. Tetragonal magnetostriction and– magnetoelastic coupling in Fe–Al, Fe–Ga, Fe–Ge, Fe–Si, Fe–Ga–Al and Fe–Ga–Ge alloys // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. P. 023905 (1–12).
5. Головин И.С., Палачева В.В., Мохамед А.К., Балагуров А.М., Структура и свойства Fe–Ga-сплавов – перспективных материалов для электроники // ФММ. 2020. Т. 121. С. 937–980.
6. Atulasimha J., Flatau A.B. A review of magnetostrictive iron–gallium alloys // Smart Mater. Struct. 2011. V. 20. № 4. P. 043001 (1–15).
7. Clark A.E., Restorff J.B., Wun-Fogle M., Dennis K.W., Lograsso T.A., McCallum R.W. Temperature dependence of the magnetic anisotropy and magnetostriction of $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$ ($x=8.6, 16.6, 28.5$) // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. № 10. P. 10M316.
8. Clark A.E., Yoo J.-H., Cullen J.R., Wun-Fogle M., Petculescu G., Flatau A. Stress dependent magnetostriction in highly magnetostrictive $\text{Fe}_{100-x}\text{Ga}_x$, $20 < x < 30$ // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. № 7. P. 07A913.
9. Zhang M.C., Jiang H.L., Gao X.X., Zhu J., Zhou S.Z. Magnetostriction and microstructure of the melt-spun $\text{Fe}_{83}\text{Ga}_{17}$ alloy // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. № 2. P. 023903 (1–3).
10. Pascarelli S., Ruffoni M.P., Turtelli R.S., Kubel F., Grössinger R. Local structure in magnetostrictive melt-spun $\text{Fe}_{80}\text{Ga}_{20}$ alloys // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 184406 (1–8).
11. Petculescu G., Wu R., McQueeney R.J. Magnetoelasticity of bcc Fe–Ga Alloys // Handb. Magn. Mater. 2012. V. 20. P. 123–226.
12. Wang H., Zhang Y.N., Wu R.Q., Sun L.Z., Xu D.S., Zhang Z.D. Understanding strong magnetostriction in

- Fe_{100-x}Ga_x alloys // Sci. Rep. 2013. V. 3. № 1. P. 3521 (1–5).
13. Mohamed A.K., Cheverikin V.V., Medvedeva S.V., Bobrikov I.A., Balagurov A.M., Golovin I.S. First- and second-order phase transitions in Fe– (17–19) at.% Ga alloys // Mater. Lett. 2020. V. 279. P. 128508 (1–4).
 14. Viehland D., Li J.F., Lograsso T., Wuttig M. Structural studies of Fe_{0.81}Ga_{0.19} by reciprocal space mapping // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. № 17. P. 3185–3187.
 15. Lograsso T.A., Summers E.M. Detection and quantification of D03 chemical order in Fe–Ga alloys using high resolution X-ray diffraction // Mater. Sci. Eng. A. 2006. V. 416. № 1–2. P. 240–245.
 16. Gaudet J.M., Hatchard T.D., Farrell S.P., Dunlap R.A. Properties of Fe–Ga based powders prepared by mechanical alloying // J. Magn. Magn. Mater. 2008. V. 320. № 6. P. 821–829.
 17. Cao H., Gehring P.M., Devreugd C.P., Rodriguez-Rivera J.A., Li J., Viehland D. Role of Nanoscale Precipitates on the Enhanced Magnetostriction of Heat-Treated Galfenol (Fe_{1-x}Ga_x) Alloys // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. P. 127201 (1–4).
 18. Du Y., Huang M., Chang S., Schlager D.L., Lograsso T.A., McQueeney R.J. Relation between Ga ordering and magnetostriction of Fe–Ga alloys studied by x-ray diffuse scattering // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. № 5. P. 054432 (1–9).
 19. Du Y., Huang M., Lograsso T.A., McQueeney R.J. X-ray diffuse scattering measurements of chemical short-range order and lattice strains in a highly magnetostrictive Fe_{0.813}Ga_{0.187} alloy in an applied magnetic field // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. № 21. P. 214437 (1–6).
 20. Ke Y., Jianga C., Tao J., Duan H. Local inhomogeneous structural origin of giant magnetostriction in Fe–Ga alloys // J. Alloys Compd. 2017. V. 725. № 1–2. P. 14–22.
 21. Rahman N., Li M., Ma T., Yan M. Microstructural origin of the magnetostriction deterioration in slowly cooled Fe₈₁Ga₁₉ // J. Alloys Compd. 2019. V. 786. P. 300–305.
 22. Kubaschewski O. Phase Diagrams of Binary Fe-based Systems. Springer-Verlag, Berlin. 1982. 185 p.
 23. Черненко Ю.П., Ершов Н.В., Горностырев Ю.Н., Лукишина В.А., Смирнов О.П., Шишкин Д.А. Рентгеноструктурный анализ ближнего порядка в твердых растворах железо-галлий // ФММ. 2022. Т. 123. № 10. С. 1054–1062.
 24. Wu R.Q. Origin of large magnetostriction in FeGa alloys // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. № 10. P. 7358–7360.
 25. Zhang Y.N., Cao J.X., Wu R.Q. Rigid band model for prediction of magnetostriction of iron-gallium alloys // Appl. Phys. Letters. 2010. V. 96. P. 062508.
 26. Zhang Y., Wu R. Mechanism of Large Magnetostriction of Galfenol // IEEE Trans Magn. 2011. V. 47. P. 4044–4049.
 27. Черненко Ю.П., Федоров В.И., Лукишина В.А., Соколов Б.К., Ершов Н.В. Ближний порядок в монокристаллах α-Fe–Si // ФММ. 2001. Т. 92. № 2. С. 95–100.
 28. Chernenkov Yu.P., Fedorov V.I., Lukshina V.A., Sokolov B.K., Ershov N.V. Short-range order in α-Fe–Si single crystals // J. Magn. Magn. Mater. 2003. V. 254–255. P. 346–348.
 29. Ershov N.V., Chernenkov Yu.P., Lukshina V.A., Fedorov V.I., Sokolov B.K. The structural origin of induced magnetic anisotropy in α-Fe_{1-x}Si_x (x = 0.05 – 0.08) alloys // Physica B. 2006. V. 372. № 1–2. P. 152–155.
 30. Горбатов О.И., Кузнецов А.Р., Горностырев Ю.Н., Рубан А.В., Ершов Н.В., Лукишина В.А., Черненко Ю.П., Федоров В.И. Роль магнетизма в формировании ближнего порядка в сплавах железо-кремний // ЖЭТФ. 2011. Т. 139. № 5. С. 969–982.
 31. Ершов Н.В., Черненко Ю.П., Лукишина В.А., Федоров В.И. Структура сплавов α-FeSi с 8 и 10 at.% кремния // ФТТ. 2012. Т. 54. № 9. С. 1813–1819.
 32. Chernenkov Yu.P., Ershov N.V., Lukshina V.A., Fedorov V.I., Sokolov B.K. An X-ray diffraction study of the short-range ordering in the soft-magnetic Fe–Si alloys with induced magnetic anisotropy // Physica B. 2007. V. 396. № 1–2. P. 220–230.
 33. Лукишина В.А., Шишкин Д.А., Кузнецов А.Р., Ершов Н.В., Горностырев Ю.Н. Влияние отжига в постоянном магнитном поле на магнитные свойства сплавов железо-галлий // ФТТ. 2020. Т. 62. № 10. С. 1578–1586.
 34. Лесник А.Г. Наведенная магнитная анизотропия. Киев: Наукова думка, 1976. 163 с.
 35. Sugihara M. On the effect of heat treatment in a magnetic field on magnetic properties of iron-aluminium alloys // J. Phys. Soc. Jpn. 1969. V. 15. P. 1456–1460.
 36. Forsch K. Diffusionsanisotropie in Eisen-Silizium-Legierungen // Phys. Stat. Sol. 1970. V. 42. P. 329–344.
 37. Лукишина В.А., Тимофеева А.В., Шишкин Д.А., Горностырев Ю.Н., Ершов Н.В. Влияние термоманитной обработки на магнитные свойства магнитомягких сплавов железо-германий // ФММ. 2023. Т. 124. 12 с.
 38. Néel L. Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d'orientation // J. Phys-Paris. 1954. V. 15. № 4. P. 225–239.
 39. Taniguchi S., Yamamoto M. A note on a theory of the uniaxial ferromagnetic anisotropy induced by cold work or by magnetic annealing in cubic solid solutions // Sci. Rep. Res. Tohoku A. 1954. V. 6. P. 330–332.
 40. Сериков В.В., Клейнерман Н.М., Лукишина В.А., Ершов Н.В. Ближний порядок в сплавах Fe_{1-x}Si_x (x=0.05–0.08) с наведенной магнитной анизотропией // ФТТ. 2010. Т. 52, № 2. С. 316–322.
 41. Черненко Ю.П., Федоров В.И., Лукишина В.А., Соколов Б.К., Ершов Н.В. Рентгеновское диффузное рассеяние от монокристаллов α-Fe и α-Fe_{1-x}Si_x // ФММ. 2005. Т. 100. № 3. С. 39–47.
 42. Cullity B.D., Stock S.R. Elements of X-Ray Diffraction. N.Y. Prentice-Hall Inc., 2001. 531 p.

43. Еришов Н.В., Черненко Ю.П., Лукишина В.А., Смирнов О.П. Ближний порядок в магнитомягком сплаве альфа-FeAl // ФТТ. 2018. Т. 60, № 9. Р. 1619–1631.
44. Черненко Ю.П., Еришов Н.В., Лукишина В.А. Влияние отжига в ферромагнитном состоянии на структуру сплава железа с 18 at.% галлия // ФТТ. 2019. Т. 61. № 1. С. 12–21.
45. Warren B.E. X-ray diffraction. New York. Addison–Wesley, 1969. 563 p.
46. Patterson A.L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination // Phys. Rev. B. 1939. V. 56. № 10. P. 978–981.
47. Zarestky J.L., Garlea V.O., Lograsso T.A., Schlagel D.L., Stassis C. Compositional variation of the phonon dispersion curves of bcc Fe–Ga alloys // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 180408(R).
48. Петрик М.В., Горбатов О.И., Горностырев Ю.Н. Роль магнетизма в формировании ближнего порядка в сплаве Fe–Ga // Письма ЖЭТФ. 2013. Т. 98. № 12. С. 912–915.
49. Blöchl P.E. Projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 17953–17979.
50. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 11169–11186.
51. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 1758–1775.
52. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865–3868.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 538.911: 539.261

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ ЧАСТИЦ ОКСИДА ЦЕРИЯ

© 2024 г. О. А. Горячева^{а, *}, А. В. Ушаков^а, А. А. Бакал^а, Н. Р. Попова^б

^а Институт химии Саратовского Государственного Университета им. Н.Г. Чернышевского,
ул. Астраханская, 83, Саратов, 410012 Россия

^б Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН,
ул. Институтская, 3, Пущино, Московская обл., 142290 Россия

*e-mail: olga.goryacheva.93@mail.ru

Поступила в редакцию 06.09.2023 г.

После доработки 04.10.2023 г.

Принята к публикации 29.10.2023 г.

Наночастицы оксида церия (IV) являются перспективными агентами для использования в лучевой терапии. Морфология наночастиц в значительной мере определяет их эффективность. Представлены результаты исследования условий осаждения наночастиц оксида церия (IV), проведено варьирование параметров синтезов и оценена их эффективность с точки зрения морфологии получаемых структур. Подобраны условия получения наночастиц с оптимальными физико-химическими свойствами, высокой стабильностью и воспроизводимостью синтеза.

Ключевые слова: наночастицы, структура, морфология, стабильность

DOI: 10.31857/S0015323024010128, **EDN:** ZQJYZY

ВВЕДЕНИЕ

Наноразмерный оксид церия — перспективный материал для различных приложений, в том числе для катализа и биомедицинских задач за счет своих уникальных физико-химических свойств и фотокаталитической активности. Особенностью наночастиц оксида церия (IV) (НЧ CeO_2) является изменение формальной степени окисления атомов церия при переходе в нанокристаллическое состояние [1]. Присутствие на поверхности НЧ CeO_2 ионов Ce^{3+} приводит к формированию кислородных вакансий. Обратимый переход между $\text{Ce}(\text{III})$ и $\text{Ce}(\text{IV})$ лежит в основе высокой каталитической и антибактериальной активности НЧ CeO_2 , а также ряда других уникальных свойств [2].

На сегодняшний день предложены различные способы синтеза НЧ CeO_2 , проявляющих антиоксидантную, противораковую и антибактериальную активность, а также используемых для проведения токсикологических исследований. Это осаждение, гидротермальный и микроволновый методы, а также синтез в микроэмульсиях и другие подходы [3]. Получаемые наночастицы не только способны вступать в окислительно-восстановительные реакции, но и характеризуются долгосрочной стабильностью и низкой токсичностью [4, 5]. Метод осаждения — самый простой

и широко используемый способ получения НЧ CeO_2 , в связи с чем он наиболее коммерчески эффективен [6].

Вместе с тем на сегодняшний день не до конца оптимизированы детали синтеза, позволяющие воспроизводимо получать НЧ CeO_2 с заданным размером и высокой коллоидной стабильностью. В данной работе для получения НЧ CeO_2 проводили различные модификации синтеза на основе нитрата церия (варьирование среды, условий добавления реагентов, методик сушки и прокаливания). Все эти особенности синтеза оказывают влияние как на размер получаемых НЧ CeO_2 , так и на их возможную дальнейшую агломерацию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы эксперимента

Для смешивания водных растворов использовали насос инфузионный шприцевой SPLab02 2-канальный, для сушки отдельных образцов — лиофильную сушку (Labconco Corp.), сушильный шкаф или муфельную печь.

С помощью прибора Zetzsizer Ultra Red Lshne (Malvern) определяли размер наночастиц и их дзета-потенциал. Рентгенофазовый анализ осуществляли с применением многофункционального рентгеновского дифрактометра ДРОН-8Т

(АО “ИЦ “Буревестник”, Санкт-Петербург, Россия). Для регистрации дифрактограмм НЧ CeO_2 применяли $\text{CuK}\alpha$ -излучение, параболическое зеркало Гебеля и позиционно-чувствительный детектор Mythen 2R1D с дискретностью $0,0144^\circ$. Морфологию частиц изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) MIRA II LMU. Проводили также исследования с использованием рамановского спектрометра (Renishaw inVia, UK), многофункционального планшетного ридера Synergy™ H1, BioTek, ИК фурье-спектрометра ФТ-801, Симекс.

Сравнение способов осаждения

По стандартной методике 20 мл $0,0375 \text{ M}$ водного раствора нитрата церия смешивали с 3 мл $3,2 \text{ n.}$ водного раствора NH_4OH и сушили при 80°C . Во всех экспериментах с нитратом церия использовали деионизованную воду. Для получения НЧ CeO_2 было апробировано три варианта смешивания: (i) быстрый впрыск NH_4OH в водный раствор нитрата церия; (ii) медленное добавление NH_4OH в водный раствор нитрата церия; (iii) одновременное медленное введение растворов NH_4OH и нитрата церия. Затем реакционную смесь перемешивали в течение одного часа в закрытой емкости при комнатной температуре со скоростью 250 об/мин, полученные НЧ CeO_2 отщипали от побочных продуктов реакции осаждением. Для этого полученный коллоидный раствор центрифугировали в течение 2,5 мин со скоростью 5000 об/мин и ресуспендировали в воде. Процесс повторяли до тех пор, пока надосадочная жидкость не становилась прозрачной. На финальном этапе порошок НЧ CeO_2 получали сушкой коллоида потоком воздуха комнатной температуры.

Установлено, что при использовании одновременного медленного добавления NH_4OH и нитрата церия (подход iii) в реакционной смеси отсутствуют крупные агломераты и частицы,

что говорит о равномерном образовании нанокристаллов.

Сравнение условий сушки

Для детального исследования влияния условий сушки на характеристики НЧ CeO_2 образцы, полученные при различных вариантах смешивания, делили на две части и подвергли сушке либо в течение 16 ч при температуре 120°C в сушильном шкафу, либо в течение 2 ч при температуре 600°C в муфельной печи. Полученные образцы ресуспендировали в фосфатносолевом буфере и помещали в ультразвуковую ванну на 15 мин.

Размер наночастиц и их дзета-потенциал в полученных водных коллоидах были измерены при помощи динамического рассеяния света. Средний ζ -потенциал полученных НЧ CeO_2 варьируется в широком диапазоне от -2 до -30 мВ (табл. 1). Значения близкие к нулю свидетельствуют о наличии крупных агломератов и низкой коллоидной стабильности. Высокие значения индекса полидисперсности (PI) также свидетельствовали о большом разбросе размеров получаемых частиц. Как видно из данных таблицы, максимальное (по модулю) значение ζ -потенциала (-30 мВ) и минимальный размер частиц (140 нм) выявлены для образцов, полученных по методике одновременного добавления (подход iii), что говорит о зависимости формирования НЧ CeO_2 от метода впрыска.

Для уточнения морфологии и размера НЧ CeO_2 был использован метод сканирующей электронной микроскопии. Обнаружено, что при получении НЧ CeO_2 с использованием вариантов быстрого впрыска (i) и медленного добавления (ii) присутствуют большие частицы, в то же время при одновременном медленном добавлении реагентов наблюдались частицы меньшего размера (от 20 нм и выше), что указывает на то, что такой метод добавления является оптимальным для получения НЧ CeO_2 (рис. 1). Изучение морфоло-

Таблица 1. ζ -потенциал и размер наночастиц оксида церия (IV), полученные при разных вариантах смешивания реагентов и условий сушки

Вариант смешивания	Вариант сушки	ζ -потенциал, мВ	Гидродинамический диаметр, нм
Быстрый впрыск (i)	120°C , 16 ч (i-120)	1.6	173 (~50%) 374 (~50%)
	600°C , 2 ч (i-600)	-6	150
Медленное добавление (ii)	120°C , 16 ч (ii-120)	-31	531
	600°C , 2 ч (ii-600)	-2.5	124
Одновременное добавление (iii)	120°C , 16 ч (iii – 120)	-20	140
	600°C , 2 ч (iii – 600)	-30	654 (~95%) 1317 (~5%)

гии показало, что агломераты состоят из наночастиц размером примерно 20–30 нм. При этом при сушке в течение 16 ч при 120 °С происходит высыхание с образованием частиц желтого цвета на поверхности тигля, а при увеличении температуры нагрева со 120 до 600 °С коллоид высыхает с образованием равномерного слоя, который позже поддается измельчению перетиранием в ступке (рис. 1).

Так как для образца НЧ CeO_2 , полученного при одновременном медленном введении растворов NH_4OH и нитрата церия в реакционную смесь, прокаливание при температуре 600 °С приводит

ло к значительной агломерации частиц (данные табл. 1), то было решено отказаться от использования высоких температур и провести детальное исследование образца НЧ CeO_2 , полученного одновременным медленным добавлением реагентов и просушкой при 120 °С, 16 ч (iii-120). Результаты рентгенофазового анализа данного образца приведены на рис. 2. Представленные пики соответствуют рефлексам CeO_2 с индексами hkl (при углах $2\theta, ^\circ$): 111 (28.54°), 200 (33.08°), 220 (47.48°), 311 (56.28°), 222 (59.06°), 400 (69.62°), 331 (76.72°) [7].

Для образцов оценивали средние размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) и величи-

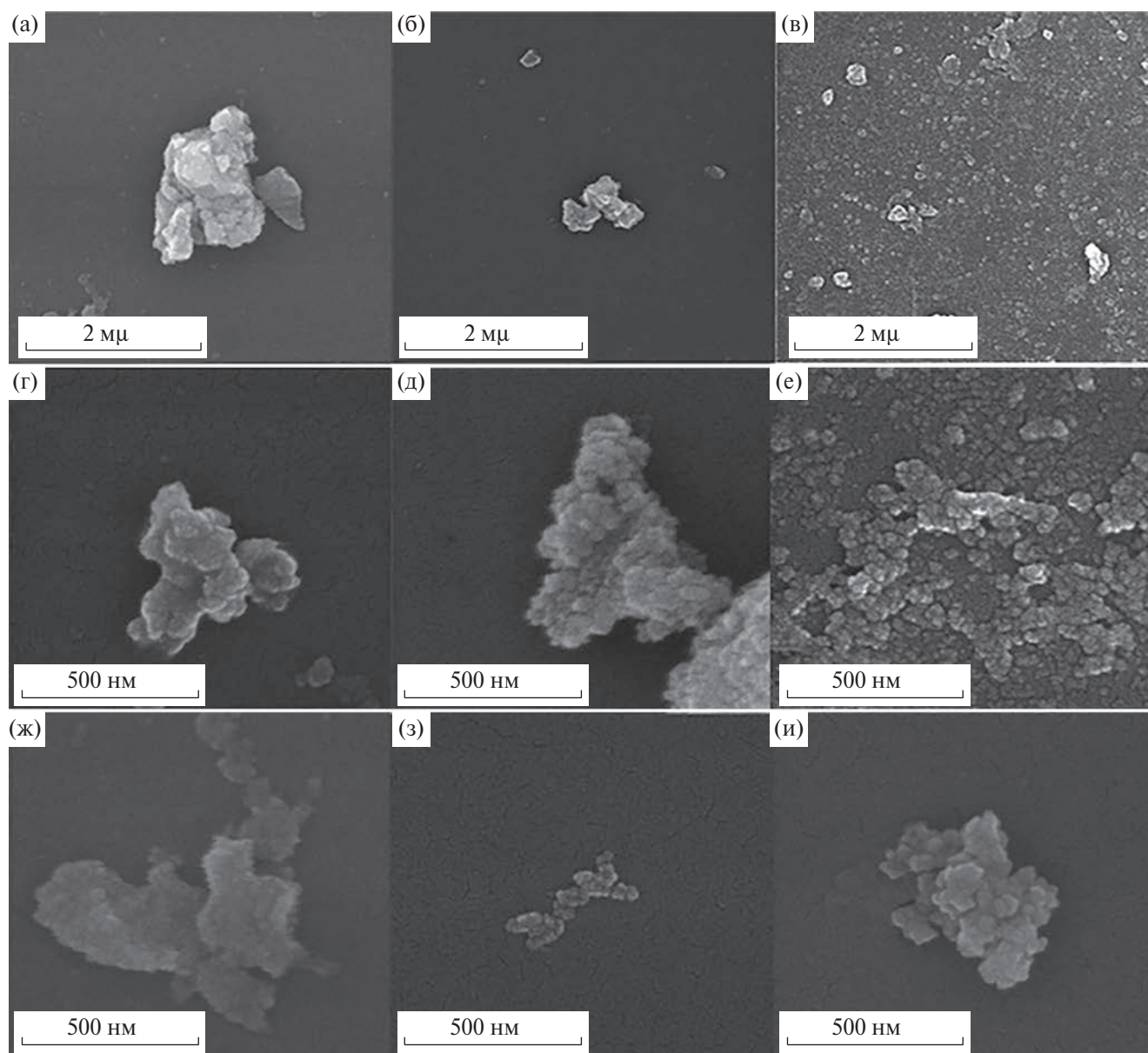


Рис. 1. Изображения, полученные сканирующей электронной микроскопией: НЧ CeO_2 после этапа просушки при 80 °С в течение 2.5 ч (а–в), в течение 16 ч при 120 °С (г–е) или в течение 2 ч при 600 °С (ж–и): (а, г, ж) быстрый впрыск NH_4OH в водный раствор нитрата церия; (б, д, з) медленное добавление NH_4OH в водный раствор нитрата церия; (в, е, и) одновременное медленное добавления NH_4OH и нитрата церия.

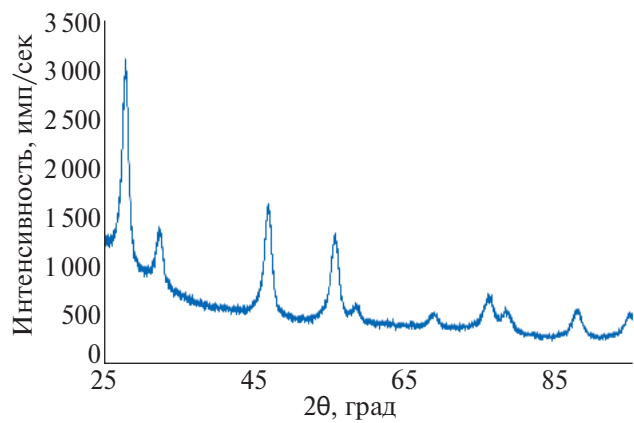


Рис. 2. Экспериментальная дифрактограмма образца НЧ CeO_2 , полученного одновременным медленным добавлением реагентов (iii-120).

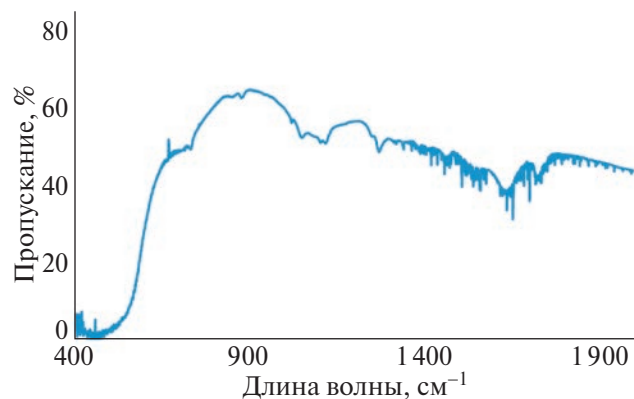


Рис. 3. Данные инфракрасной спектроскопии для НЧ CeO_2 , полученных одновременным впрыском реагентов и последующей сушкой при 120 °С (iii-120).

ны микродеформаций в форме $\langle \varepsilon^2 \rangle$. Уширение пиков, обусловленное малым размером ОКР, и уширение, обусловленное микронапряжениями, разделяются в соответствии с графическим подходом Вильямсона–Холла для пиков гауссовской формы. Для образца с минимальным размером наночастиц, который был установлен по данным динамического рассеивания света и ска-

нирующей электронной микроскопии, метод Вильямсона–Холла показал размер ОКР 13 ± 2 нм, что подтверждает теорию о зарождении наночастиц с их дальнейшей агломерацией.

На рис. 3 показано, что на инфракрасных (ИК) спектрах НЧ CeO_2 присутствуют характеристические колебания связи $\text{Ce}-\text{O}$ 734 см^{-1} . Полоса при 462 см^{-1} характеризует симметрию $F2g$, которая является единственной комбинационной модой флюорита. На подповерхностные вакансии кислорода указывают полосы при 611 , 803 и 1061 см^{-1} . Увеличение интенсивности в длинноволновой области для образцов iii-120 предположительно связаны с флуоресцентным фоном, создаваемым НЧ CeO_2 .

Детально исследовали влияние различных подходов к сушке при низких температурах, а также оценили влияние ультразвука на размер кристаллов CeO_2 . Этап осаждения проводили с использованием шприцевого насоса для более равномерного распределения получаемых наночастиц по размерам, после чего образцы разделяли на 2 части. Половина коллоида была обработана ультразвуковым шупом с частотой 2.5 МГц 3 раза в течение 30 сек с перерывом в 2 мин с целью предотвращения вскипания образца. После этого оба образца были разделены на три части и высушены с использованием разных подходов: 2.5 ч при температуре 80°C , лиофильной сушкой и потоком воздуха при комнатной температуре в течение 18 ч, и охарактеризованы методом динамического светорассеяния (табл. 2).

Показано, что использование ультразвука не позволило предотвратить формирование крупных агрегатов. Агломерация частиц настолько высока, что получившиеся агломераты выпадают в осадок, что подтверждается низкими значениями ζ -потенциала, а также высоким уровнем полидисперсности. Образцы НЧ CeO_2 , полученные путем лиофильной сушки и сушки при повышенной температуре, более склонны к образованию крупных агломератов (рис. 4). Таким образом,

Таблица 2. Размер и ζ -потенциал полученных при осаждении наночастиц оксида церия (IV)

Обработка		Гидродинамический диаметр, нм	ζ -потенциал, мВ
Осаждение	Сушка 80°C	1068	–10
	Леофильная сушка	461	+4.9
	Сушка потоком воздуха	174	–18
Осаждение + Ультразвук	Сушка 80°C	2149 (~90%) 702 (~10%)	–4
	Леофильная сушка	462 (~99%) 654 (~1%)	–0.95
		131 (~89%) 264 (~11%)	
	Сушка потоком воздуха		–34

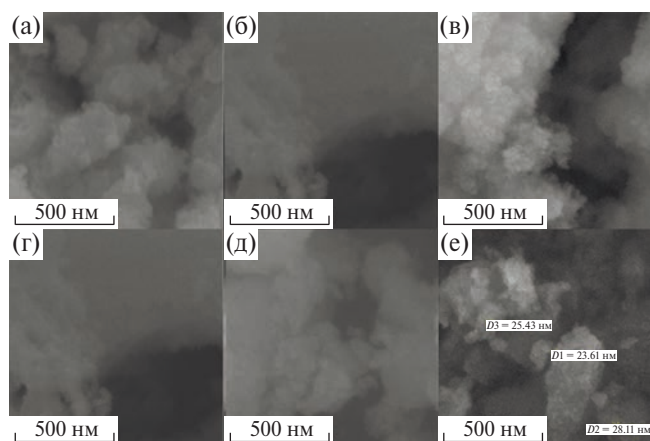


Рис. 4. СЭМ-изображения НЧ CeO_2 , полученных осаждением при одновременном введении растворов нитрата церия и аммиака без ультразвукового воздействия (а–в) и с ультразвуковой обработкой (г–е) и с последующей сушкой при 80°C (а, г); при лиофильной сушке (б, д); при сушке потоком воздуха (в, е).

наиболее мелкие частицы могут быть получены при использовании осаждения путем одновременного медленного добавления реагентов с последующей сушкой за счет потока воздуха при комнатной температуре.

Из данных комбинационного рассеяния видно (рис. 5), что образцы, полученные осаждением с сушкой потоком воздуха и нагреванием, обладают схожими полосами в спектрах. Увеличение интенсивности сигналов в длинноволновой части спектра, вероятнее всего, связано с наложением флуоресценции наночастиц CeO_2 , что подтверждается спектрами поглощения и флуоресценции. Изменение в нанокристалле кислородной стехиометрии и образование ионов Ce^{3+} вызовет изменение оптических и люминес-

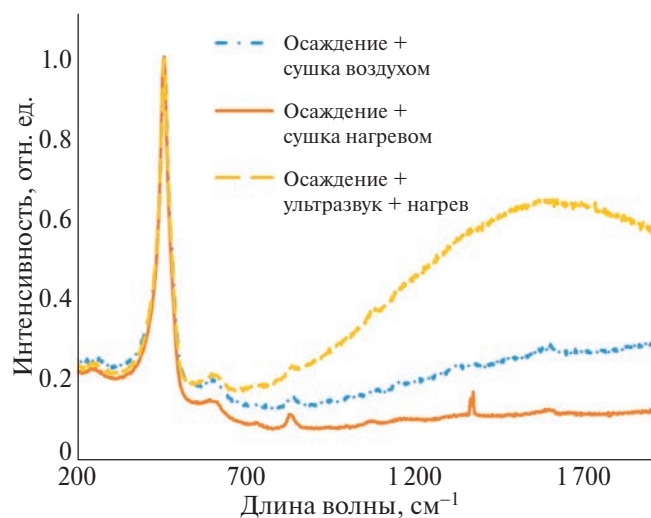


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния НЧ CeO_2 время накопления сигнала 60 с.

центных свойств НЧ оксида церия. При ультразвуковом воздействии на осажденный образец происходит увеличение интенсивности в длинноволновой области, при этом характер полос флюорита с поверхностными кислородными вакансиями не изменяется (полосы при 462 и 623 см^{-1}). Спектры поглощения и флуоресценции представлены на рис. 6.

Влияние среды, в которой происходит осаждение

Для изучения влияния среды на процесс осаждения НЧ CeO_2 водная среда была частично заменена на менее полярный растворитель — этанол. Нитрат церия (1 грамм) растворяли в 17 мл деионизированной воды. При постоянном перемешивании добавляли 7 мл этанола, после чего раствор

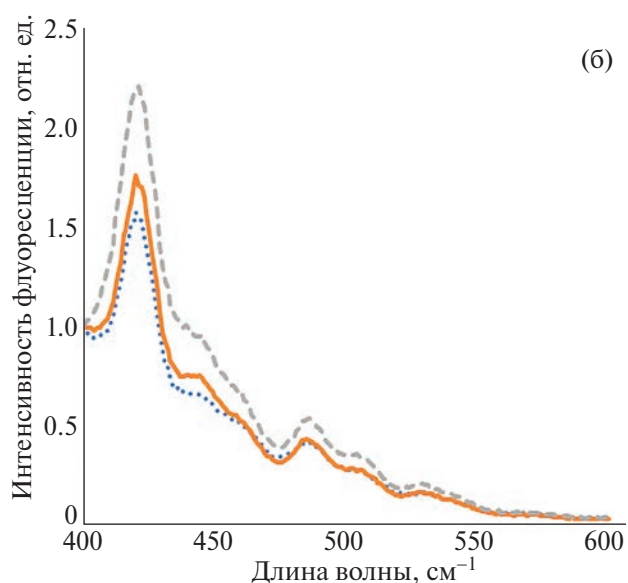
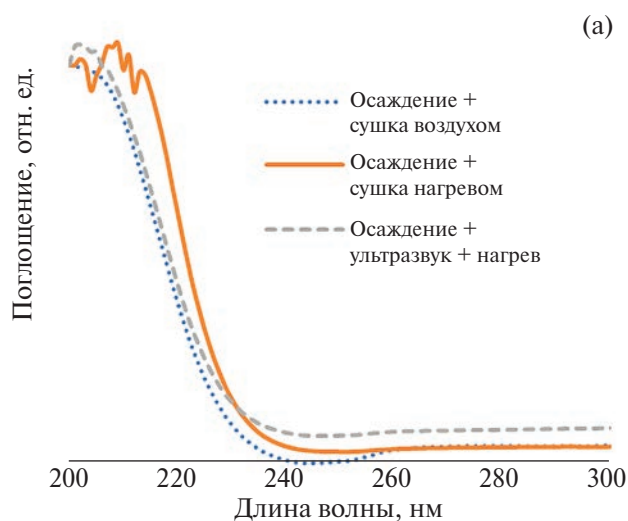


Рис. 6. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (длина волны возбуждения = 380 нм) (б) НЧ CeO_2 .

доводили до pH 8 раствором аммиака и перемешивали еще 4 ч при комнатной температуре. Полученный серый коллоид осаждали центрифугированием при 5000 об/мин в течение 2 мин, процедуру повторяли два раза. Осадок просушивали потоком воздуха в течение 16 ч до формирования светло-желтого вещества. Значение ζ -потенциала НЧ CeO_2 , полученных в присутствии этанола, составило -37 мВ; гидродинамический диаметр составил 60 нм (75%) и 2529 нм (25%) с PI 1.12, что говорит о неоднородном распределении НЧ по размеру. Относительно маленький размер НЧ подтверждают СЭМ-исследования ~ 100 нм (рис. 7).

Расширение характерных для оксида церия пиков на дифрактограмме НЧ CeO_2 , полученных в присутствии этанола, свидетельствует о наноразмерности частиц. Анализ уширения пиков показал размеры областей когерентного рассеяния 8 нм (рис. 8). Таким образом, изменение полярности среды значительно влияет на размер наночастиц и их агрегацию.

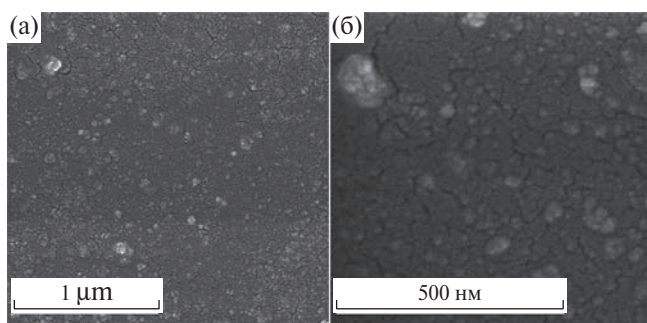


Рис. 7. СЭМ-изображения наночастиц НЧ CeO_2 , полученных осаждением в присутствии этанола.

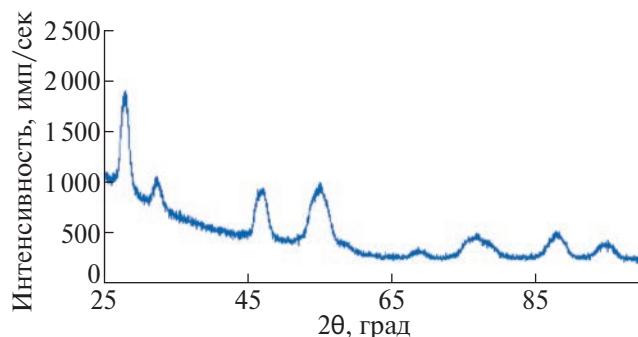


Рис. 8. Дифрактограмма НЧ CeO_2 , полученных в присутствии этанола.

Таким образом, применение дополнительных инструментов, таких как использование ультразвука для разрушения агрегатов, либо измене-

ние свойств среды за счет добавления этанола, не продемонстрировали своей эффективности.

ВЫВОДЫ

Сравнение различных подходов и оптимизация отдельных этапов получения НЧ CeO_2 показали, что оптимальным методом, позволяющим получить наночастицы размером от 20 нм при их небольшой степени агрегации (в сравнении с другими методами), является последовательное использование следующих операций: осаждение при одновременном медленном введении в реакционную смесь с помощью шприцевого насоса растворов нитрата церия и аммиака; использование мягкой сушки при комнатной температуре в потоке воздуха.

Работа выполнена при поддержке РНФ Работа 22–63–00082.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsunekawa S., Ishikawa K., Li Z.-Q., Kawazoe Y., Kasuya A. Origin of anomalous lattice expansion in oxide nanoparticles // Phys. Review Letters. 2000. V. 85. № 16. P. 3440.
2. Щербakov А.Б., Жолобак Н.М., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д., Спивак Н.Я. Наноматериалы на основе диоксида церия: свойства и перспективы использования в биологии и медицине // Biotechnologia Acta. 2011. Т. 4. № 1. С. 009–028.
3. Rajeshkumar S., Naik P. Synthesis and biomedical applications of cerium oxide nanoparticles – a review // Biotechnology Reports. 2018. V. 17. P. 1–5.
4. Nyoka M., Choonara Y.E., Kumar P., Kondiah P.P.D., Pillay V. Synthesis of cerium oxide nanoparticles using various methods: implications for biomedical applications // Nanomaterials. 2020. V. 10. № 2. P. 242.
5. Ramachandran M., Subadevi R., Sivakumar M. Role of pH on synthesis and characterization of cerium oxide (CeO_2) nano particles by modified co-precipitation method // Vacuum. 2019. V. 161. P. 220–224.
6. Lin Y.-H., Shen L.-J., Chou T.-H., Shih Y.-h. Synthesis, stability, and cytotoxicity of novel cerium oxide nanoparticles for biomedical applications // J. Cluster Sci. 2021. V. 32. P. 405–413.
7. Suresh R., Ponnuswamy V., Mariappan R. Effect of annealing temperature on the microstructural, optical and electrical properties of CeO_2 nanoparticles by chemical precipitation method // Applied Surface Science. 2013. T. 273. С. 457–464.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 621.039.53

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАГНИТНОГО РАССЕЯНИЯ НА АНАЛИЗ НАНОСТРУКТУРЫ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ ОКСИДАМИ СТАЛЕЙ МЕТОДАМИ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

© 2024 г. С. В. Рогожкин^{a, b, *, **}, А. В. Клауз^{a, b}, Ю. Е. Горшкова^{c, d}, Г. Д. Бокучава^c,
А. А. Хомич^{a, b}, А. А. Богачев^{a, b}, А. А. Никитин^{a, b}, Л. Алмаши^e, Г. П. Копица^{f, g}

^a Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Акад. Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

^b Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Каширское шоссе, 31, Москва, 115409 Россия

^c Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио Кюри, 6, Дубна, 141980 Россия

^d Институт физики, Казанский федеральный университет, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008 Россия

^e Институт энергетической и экологической безопасности, Центр энергетических исследований,
Будапешт, 1121 Венгрия

^f НИЦ “Курчатовский институт” — Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова,
мкр. Орлова роща, 1, Гатчина, Ленинградская область, 188300 Россия

^g Институт химии силикатов им. И.В. Гребенищикова РАН, наб. адм. Макарова, 2,
Санкт-Петербург, 199034 Россия

* e-mail: Sergey.Rogozhkin@itep.ru

** e-mail: SVRogozhkin@mephi.ru

Поступила в редакцию 14.10.2023 г.

После доработки 15.10.2023 г.

Принята к публикации 29.10.2023 г.

Отличительной особенностью дисперсно-упрочненных оксидами сплавов и сталей, обеспечивающей существенное повышение жаропрочности в сравнении с традиционными материалами, является значительное число равномерно распределенных наноразмерных включений (оксидов и кластеров). Для детальной характеристики таких материалов применяют комплекс методик, таких как просвечивающая электронная микроскопия, атомно-зондовая томография, а также малоугловое рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов. Последняя указанная методика позволяет анализировать наибольшие объемы материала, при этом сохраняет возможность детектирования различных наноразмерных особенностей. Поскольку ферритно-мартенситные дисперсно-упрочненные оксидами стали — ферромагнитные материалы, то при использовании малоуглового рассеяния нейтронов необходимо учитывать магнитное рассеяние. В данной работе методом малоуглового рассеяния нейтронов исследуется наноструктура ферритно-мартенситных дисперсно-упрочненных оксидами сталей с различными системами легирования (различное содержание Cr, V, W, Al и Zr). Проведено сопоставление результатов исследования наноструктуры сталей (оксидных частиц и кластеров) в ферромагнитном состоянии с учетом и без учета магнитного рассеяния. Показано, что оксидные частицы имеют существенно больший магнитный контраст в сравнении с наноразмерными кластерами. В то же время наиболее точные значения твердости удается получить, учитывая как оксидные включения, так и кластеры.

Ключевые слова: дисперсно-упрочненная оксидами сталь, малоугловое рассеяние нейтронов, магнитное рассеяние, оксидная частица, нанокластер, твердость

DOI: 10.31857/S0015323024010137, EDN: ZQGHU

ВВЕДЕНИЕ

Отличительной особенностью дисперсно-упрочненных оксидами (ДУО) сплавов и сталей, обеспечивающей существенное повышение жаропрочности в сравнении с традиционными мате-

риалами, является значительное число равномерно распределенных наноразмерных оксидов [1, 2]. Для детальной характеристики таких материалов применяют комплекс методик, таких как просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) [3, 4], атомно-зондовая томография (АЗТ) [5, 6],

малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР) [7, 8] и малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН) [9, 10]. Если ПЭМ и АЗТ с высокой точностью могут охарактеризовать типы имеющихся включений (оксидов и кластеров), то МУРР и МУРН позволяют наиболее достоверно определить средние характеристики включений в макроскопических объемах материала (размеры и объемную плотность). При этом МУРН позволяет получать наиболее представительные данные с образцов толщиной ~1 мм, в то время как МУРР – с образцов толщиной ~100 мкм. Достоинством МУРН является также использование не только ядерного, но и магнитного контраста для анализа наноструктуры материалов. Это особенно важно для анализа наноструктуры ферритно-мартенситных сталей, являющихся ферромагнитными материалами. Для такого рода исследований МУРН анализ ДУО-сталей проводится в насыщающем магнитном поле, но учет вклада магнитного рассеяния необходим и в экспериментах без внешнего магнитного поля, поскольку образцы могут находиться в ферромагнитном состоянии. Целью настоящей работы является выявление роли магнитного рассеяния при анализе наноструктуры ДУО ферритно-мартенситных сталей.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследованы стали Eurofer ODS, 13.5Cr-Fe₃Y ODS, разработанные в Технологическом институте Карлсруэ (KIT, Германия), и сталь KP-4 gen-1 ODS из Киотского университета (Япония). Стали изготовлены путем механического легирования металлических порошков и порошков оксидов. При изготовлении Eurofer ODS и KP-4 gen-1 ODS использованы металлические порошки и порошок оксида Y₂O₃, а при изготовлении 13.5Cr-Fe₃Y ODS – порошок интерметаллида Fe₃Y и окисленный порошок матричной стали. Химические составы образцов ДУО-сталей представлены в табл. 1. Эти стали уже изучались нами ранее методами ПЭМ и АЗТ [11–13], а также методом МУРН [14]. Там же представлены дополнительные детали изготовления этих сталей. Образцы ДУО-сталей размерами 17×17 мм и толщиной 2 мм изучались на малоугловом дифрактометре Yellow Submarine (реактор BNC, Буда-

пешт, Венгрия) [15, 16], который работает в геометрии, близкой к точечной. Измерения проводили на двух длинах волн нейтронов λ = 0.42 и 1.01 нм, Δλ/λ = 18%. Использование двух дистанций образец–детектор SD = 1.3 и 5.6 м позволяло измерять интенсивность рассеяния нейтронов в диапазоне переданных импульсов 0.06 < Q < 4.5 нм⁻¹. Рассеянные нейтроны регистрировали двумерным позиционно-чувствительным BF₃ детектором. Образцы сталей крепили на стандартный держатель на 6 позиций с диаметром пучка 12 мм. Исходные спектры для каждого интервала по Q корректировали с применением стандартной процедуры с учетом рассеяния арматурой установки и кюветой, а также фона зала. Полученные двумерные изотропные спектры были азимутально усреднены и приведены к абсолютным значениям путем нормировки на сечение некогерентного рассеяния 1 мм воды с учетом эффективности детектора и толщины L для каждого из образцов. Все измерения проводили при комнатной температуре. Обработка данных выполнена в пакете Irena SANS для Igor Pro software [17].

ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ
МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ
НЕЙТРОНОВ

Кривые МУРН для трех исследованных сталей, полученные на спектрометре “Yellow Submarine” в диапазоне переданных импульсов (0.06–4.5 нм⁻¹), представлены на рис. 1. Для обработки данных использовали модель сферических включений с логнормальным распределением этих включений по размеру. Расчет параметров распределения числа включений по размерам, их средний размер и объемная плотность определены исходя из зависимости интенсивности рассеяния I от вектора рассеяния Q:

$$I(Q) = A Q^{-4} + \Delta \rho^2 \int_0^\infty n(R) V(R)^2 F(Q, R)^2 dR + B. \quad (1)$$

Здесь B – некогерентный шум (считается обусловленным некогерентным рассеянием на матрице). Первое слагаемое описывает рассеяние на малых векторах Q, определяемое рассеянием типа Порода на больших частицах вторичных фаз, либо границах зерен (A – параметр функции). Вто-

Таблица 1. Химический состав исследуемых ДУО-сталей (баланс по Fe)

Сталь	Содержание элементов, ат.%											
	Al	Ni	Zr	Mn	Cr	W	Y	O	V	C	N	Si
Eurofer ODS	—	0.02	—	0.39	9.8	0.34	0.13	0.34	0.22	0.40	0.21	0.06
KP-4 gen-1 ODS	7.56	—	0.19	—	15.9	0.58	0.16	0.57	—	—	—	—
13.5Cr-Fe ₃ Y ODS	—	—	—	—	14.6	0.6	0.3	—	—	—	—	—

рое слагаемое — интенсивность рассеяния от различных наноразмерных включений. Таких слагаемых может быть несколько, если имеется несколько типов включений (R — радиус включения; $V(R) = \frac{4}{3}\pi R^3$ — объем отдельного включения; $\Delta\rho$ — разность плотности длины рассеяния (контраст) между матрицей и включением;

$$n(R) = \frac{N}{R\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln(R) - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) - \text{логнормальное}$$

распределение числа включений по размерам; $\int_0^\infty n(R) dR = N$ — суммарное число включений;

$$F(Q, R) = 3 \frac{\sin(QR) - QR \cos(QR)}{(QR)^3} - \text{форм-фактор}$$

включения сферической формы. В магнитных материалах контраст должен учитывать как ядерное, так и магнитное рассеяние:

$$\Delta\rho^2 = \Delta\rho_{\text{nucl}}^2 + \Delta\rho_{\text{mag}}^2 \sin^2 \alpha, \quad (2)$$

где $\Delta\rho_{\text{nucl, mag}}$ — ядерный и магнитный контраст, соответственно, α — угол к направлению магнитного поля (либо к направлению магнитного упорядочения).

Если эксперимент проводить в насыщающем магнитном поле H , то магнитные моменты атомов выстраиваются в направлении приложенного магнитного поля. При ориентации поля перпендикулярно пучку (вдоль плоскости детектора) угол α задается в плоскости детектора. Тогда интенсивности рассеяния, полученные в двух перпендикулярных направлениях $\perp$ и $\parallel$ к полю),

Таблица 2. Состав матрицы и включений в исследуемых ДУО-сталях (d — средний размер; N — объемная плотность) [13, 17], ядерный $\Delta\rho_{\text{nucl}}^2$ и магнитный $\Delta\rho_{\text{mag}}^2$ контраст включений

Сталь	Фаза	Состав	d , нм	N , 10^{22} м^{-3}	$\Delta\rho_{\text{nucl}}^2$ (SLD), 10^{21}	$\Delta\rho_{\text{mag}}^2$ (SLD), 10^{21}
Eurofer ODS	Матрица	Fe89 Cr10 Mn0.4 V0.2 N0.1 O0.1 W0.3 Y0.1	—	—	—	—
	Оксиды	Y_2O_3	6 ± 2	4 ± 1	0.98	2.3
	Кластеры	Fe46 Cr20 V9 O11 Y10 W0.3 Mn0.5 N0.1	2 ± 1	32 ± 5	0.43	0.24
13.5Cr-Fe ₃ Y ODS	Матрица	Fe85 Cr13 Mn0.7 O0.2 V0.1 Y0.4 Ni0.2 Si0.1 W0.4	—	—	—	—
	Оксиды	Y_2O_3	6 ± 1	0.8 ± 0.2	0.9	2.2
	Кластеры	Fe50 Cr14 Mn0.5 O6 Y11 Ni0.6 Si0.2 W0.11	2 ± 1	32 ± 4	0.5	0.27
KP-4 ODS gen-1	Матрица	Fe76 Cr16 O0,4 Y0,1 Al7 Zr0.2 W0.6	—	—	—	—
	Оксиды	$\text{Y}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$	5 ± 2	2 ± 1	0.9	2.2
	Кластеры	Fe49 Cr12 O19 Y12 Al5 Zr3	3 ± 1	10 ± 2	0.5	0.27

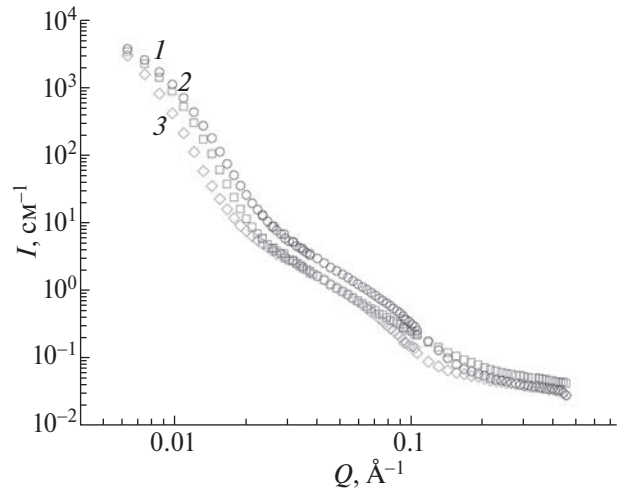


Рис. 1. Кривые малоуглового рассеяния нейтронов для сталей Eurofer ODS, 13.5Cr-Fe₃Y ODS и KP-4 gen-1 ODS.

соответствующих $\alpha = 90^\circ$ и $\alpha = 0^\circ$, можно рассматривать отдельно. Разница этих двух вкладов дает магнитное рассеяние, а интенсивность вдоль поля ($\parallel$ полю) — ядерное рассеяние. В случае ферромагнитного материала при температурах ниже точки Кюри T_C магнитные моменты атомов упорядочиваются без внешнего магнитного поля внутри доменов. Если намагниченность образца отсутствует, то магнитные домены случайно ориентированы к падающему пучку нейтронов и при рассеянии на объемном материале при температурах, достаточно низких по сравнению с T_C , при усреднении по телесному углу получают:

$$\Delta\rho^2 = \Delta\rho_{\text{nucl}}^2 + 2/3 \Delta\rho_{\text{mag}}^2. \quad (3)$$

Для расшифровки МУРН-спектров необходим расчет ядерного и магнитного контрастов включений, для чего необходима информация о составе включений и матрицы материала. В исследуемых ДУО-сталях присутствуют различные включения, отличающиеся как по характерным размерам, так и по составу. Включения больших размеров (десятки нанометров) являются стехиометрическими оксидами, а малые наноразмерные включения — либо оксиды, либо кластеры. Результаты ПЭМ- и АЗТ-анализа по составу матрицы и включений, размерам и плотностям включений представлены в табл. 2. Там же представлены рассчитанные значения контрастов $\Delta\rho_{\text{nucl}}^2$ и $\Delta\rho_{\text{mag}}^2$. Метод расчета контраста включений в ДУО-сталях представлен в [10]. В настоящей работе ядерный контраст $\Delta\rho_{\text{nucl}}^2$ рассчитывали в программе Igor Pro с модулем Irena, исходя из состава оксидов и кластеров, а также матрицы материала. Магнитный контраст $\Delta\rho_{\text{mag}}^2$ рассчитывали, исходя из магнитных моментов $\mu_{\text{Fe}} = 2.2 \mu_{\text{B}}$ и $\mu_{\text{Cr}} = 2.8 \mu_{\text{B}}$ и их доли (C_i) в матрице и частицах: $\sum_i C_i$ [18, 19].

Для выявления отмеченных выше особенностей полученные кривые МУРН (рис. 1) аппроксимировали двумя логнормальными распределениями частиц с большими (десятки нм) и малыми (несколько нм) размерами ($n_L(R)$ и $n_S(R)$). Поскольку в области малых размеров присутствует два типа объектов (оксиды и кластеры), то аппроксимацию проводили отдельно для случая оксидов и для случая кластеров (пример такой аппроксимации для оксидов представлен на рис. 2). Полученные данные по средним размерам и объемным плотностям включений представлены в табл. 3. На рис. 3 изображены измеренные и рассчитанные значения твердости.

Поскольку в области малых размеров в исследуемых ДУО-сталях имеются как кластеры, так и оксиды, то расчет плотностей малых включения был произведен для двух типов включений: оксидов и кластеров (табл. 3).

ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение средних размеров и объемных плотностей включений, обнаруженных методами ПЭМ и АЗТ [11–13], с результатами исследования МУРН представлены в табл. 3 и 4. Так, согласно ПЭМ и АЗТ, средний размер оксидных частиц в этих сталях 5–6 нм, объемная плотность составляет от 0.8×10^{22} до $4 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$, а средний размер кластеров 2–3 нм и объемная плотность от $1 \times 10^{23} \text{ м}^{-3}$ до $3.2 \times 10^{23} \text{ м}^{-3}$.

Отметим, что обнаруженные в этих сталях большие включения имеют характерные размеры $\sim 40\text{--}60 \text{ нм}$ и очень низкую объемную плотность, по сравнению с объемной плотностью нановключений (см. табл. 3). Статистически достоверные

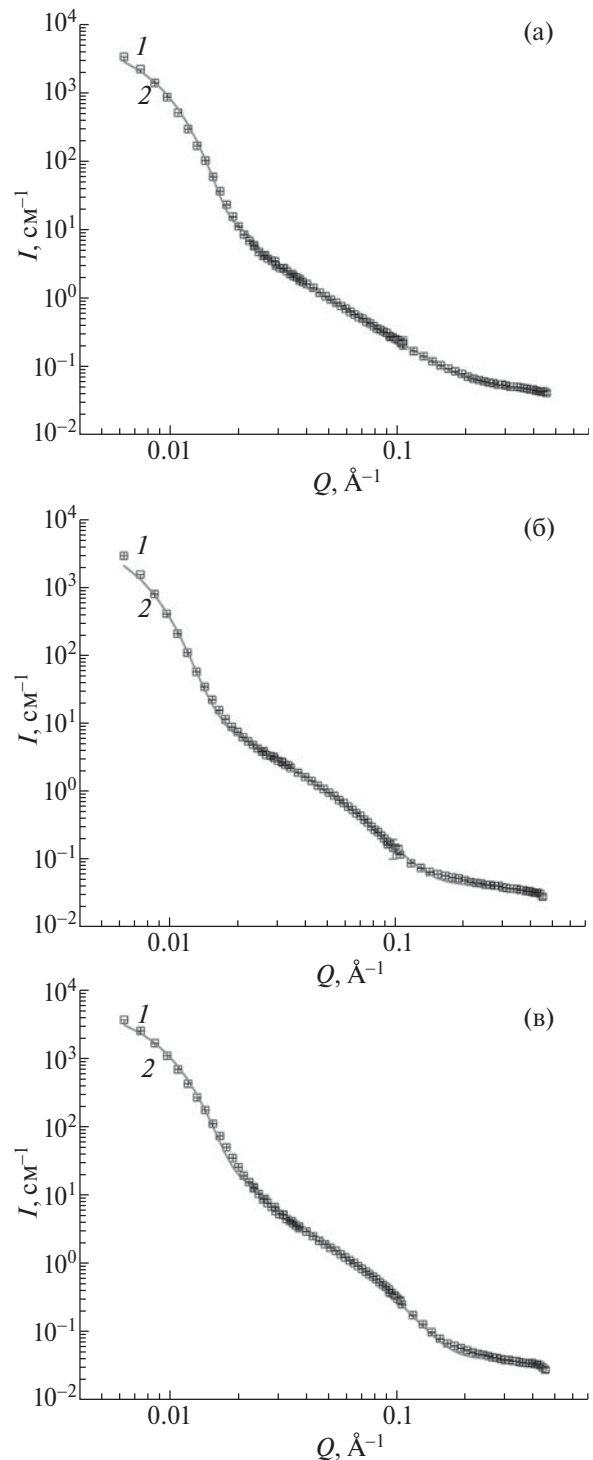


Рис. 2. Подгонка кривых МУРН для образцов ДУО-сталей Eurofer ODS (а), 13.5Cr–Fe₃Y ODS (б) и KP-4 gen-1 ODS (в) методом наименьших квадратов по двум логнормальным распределениям: (1) — экспериментальная кривая, (2) — модельная кривая.

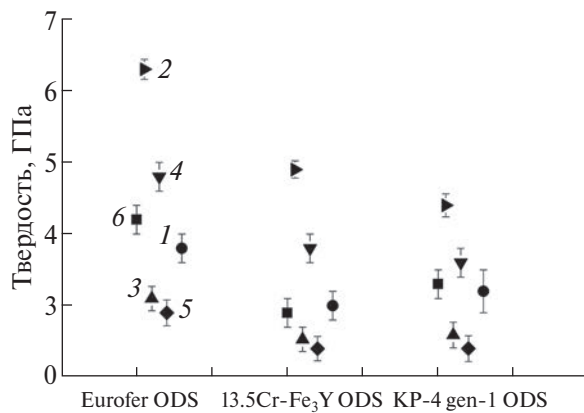


Рис. 3. Измеренные значения микротвёрдости (1); результаты расчета твердости по DBN модели с результатами обработки МУРН спектров: с учетом ядерного рассеяния на оксидных включениях (2); с учетом ядерного рассеяния на кластерах (3); с учетом ядерного и магнитного рассеяния на оксидных включениях (4); с учетом ядерного и магнитного рассеяния на кластерах (5); результаты расчета по DBN модели с результатами ПЭМ- и АЗТ-анализа (6).

данные по таким объектам методом ПЭМ получены не были. Метод МУРН дает значение их плотности от 3 до $30 \times 10^{18} \text{ м}^{-3}$ в разных сталях. При расчетах параметров малых включений видна заметная роль вклада магнитного рассеяния, поскольку отсутствие такого вклада дает завышенные параметры плотности включений (см. табл. 3).

Сравнение расчетов МУРН с одним типом малых включений показывает хорошее согласие

с ПЭМ- и АЗТ-данными как по средним размерам включений, так и по их плотностям (см. табл. 4). В то же время видно, что при выборе оксидов в качестве мелких включений получаемые из кривых МУРН плотности мелких оксидов несколько больше плотностей включений, наблюдаемых в ПЭМ. А при выборе кластеров в качестве мелких включений, получаемые из кривых МУРН плотности кластеров меньше плотностей кластеров, наблюдаемых в АЗТ.

Одной из причин отличия детектируемых методами МУРН мелких включений, оксидов и кластеров, возможно, является то, что эти объекты одновременно присутствуют в материале и имеют достаточно близкие размеры, и, в результате, пересекаются при восстановлении информации о включениях из данных МУРН.

Для выявления роли магнитного вклада в рассеяние нейтронов, а также роли оксидов и кластеров был проведен расчет упрочнения изучаемых сталей с учетом полученных данных.

Для этого использовали модель дисперсного барьерного упрочнения (модель DBN) (см., напр., [20]). В этой модели каждый тип барьера способствует упрочнению в соответствии с формулой Орована (4):

$$\Delta\sigma_i = M_T \alpha_i \mu b \sqrt{N_i d_i}, \quad (4)$$

где α_i — сила барьера; M_T — коэффициент Тейлора; μ — модуль сдвига; b — модуль вектора Бюргерса; N_i и d_i — объемная плотность и средний размер

Таблица 3. Результаты обработки данных МУРН для включений различного размера: d — средний размер; N — объемная плотность

Сталь	Крупные включения (без/с учетом магнитного рассеяния)		Мелкие включения (без/с учетом магнитного рассеяния)			
			Оксиды		Кластеры	
	d , нм	N , $\times 10^{18} \text{ м}^{-3}$	d , нм	N , $\times 10^{22} \text{ м}^{-3}$	d , нм	N , $\times 10^{22} \text{ м}^{-3}$
Eurofer ODS	51	5/2.7	5	21 / 8.6	5	35/21.2
13.5Cr-Fe ₃ Y ODS	52	4/2.5	4	15 / 6	4	28/16.6
KP-4 gen-1 ODS	70	30/8.3	6	6 / 2.6	6	13/6.4

Таблица 4. Средний размер и плотность объектов, обнаруженных методами ПЭМ, АЗТ и МУРН (с учетом магнитного рассеяния) в исследуемых ДУО-сталях: d — средний размер; N — объемная плотность

Сталь	ПЭМ		АЗТ		МУРН (малые включения)		Условия расчета
	d , нм	N , $\times 10^{22} \text{ м}^{-3}$	d , нм	N , $\times 10^{22} \text{ м}^{-3}$	d , нм	N , $\times 10^{22} \text{ м}^{-3}$	
Eurofer ODS	6 ± 2	4 ± 1	2 ± 1	32 ± 5	5	21 9	Кластеры Оксиды
13.5Cr-Fe ₃ Y ODS	6 ± 1	0.8 ± 0.2	2 ± 1	32 ± 4	4	17 6	Кластеры Оксиды
KP-4 gen-1 ODS	5 ± 2	2 ± 1	3 ± 1	10 ± 2	6	6 3	Кластеры Оксиды

Таблица 5. Результаты расчета в рамках DBH-модели с учетом данных ПЭМ и АЗТ либо с учетом данных МУРН с ядерным и магнитным рассеянием, и данные измерения микротвердости

Сталь	DBH (ПЭМ и АЗТ), ГПа	DBH (МУРН), ГПа				Микротвердость, H_v , ГПа
		Ядерное рассеяние		Ядерное и магнитное рассеяние		
		Оксиды	Кластеры	Оксиды	Кластеры	
Eurofer ODS	4.2 ± 0.2	6.3 ± 0.2	3.1 ± 0.2	4.8 ± 0.2	2.9 ± 0.2	3.8 ± 0.2
13.5Cr-Fe ₃ Y ODS	2.9 ± 0.2	4.9 ± 0.2	2.5 ± 0.2	3.8 ± 0.2	2.4 ± 0.2	3.0 ± 0.2
KP-4 gen-1 ODS	3.3 ± 0.2	4.4 ± 0.2	2.6 ± 0.2	3.6 ± 0.2	2.4 ± 0.2	3.2 ± 0.3

барьера данного типа. Отметим, что значения силы барьера σ_i различны для оксидных включений и кластеров: 0.1 для кластеров [21] и 0.63 для оксидных включений [22].

Общее упрочнение всех типов барьеров было рассчитано по формуле (см., напр., [23]):

$$\sigma_y = \sigma_i + \sigma_m + \sigma_{gb}, \tag{5}$$

где σ_i – упрочнение от включений, σ_m – твердофазное упрочнение для ферритно-мартенситных сталей выбирали $\sigma_m = 255$ МПа [22], $\sigma_{gb} = kD^{-1/2}$ – упрочнение от границ зерен (соотношением Холла – Петча, где D – размер зерна, $k = 338$ МПа/мкм).

Результаты расчетов твердости, в сравнении с измеренными значениями, приведены в табл. 5. Видно, что расчеты в предположении, что малые включения – оксиды, дают завышенные значения твердости, а в предположении, что малые включения – кластеры, дают заниженные значения твердости. Учет магнитного рассеяния заметно проявляется при анализе влияния оксидов на упрочнение: отклонение расчетного упрочнения от измеренного значения заметно уменьшается, в то время как при анализе вклада кластеров влияние магнитного рассеяния незначительно. Этот результат коррелирует с тем, что кластеры обладают существенно меньшим магнитным контрастом, в сравнении с оксидами (см. табл. 2). Полученные результаты также свидетельствуют о том, что наиболее корректную оценку влияния наноразмерных барьеров можно получить, рассматривая комбинированную модель с кластерами и оксидами. Именно это демонстрирует расчет, учитывающий одновременно ПЭМ- и АЗТ-данные, который дает наилучшее согласие с результатом прямого измерения твердости (см. рис. 3 и табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ наноструктуры трех ДУО сталей Eurofer ODS, 13.5Cr-Fe₃Y ODS и KP-4 gen-1 ODS с различными системами легирова-

ния методом малоуглового рассеяния нейтронов с учетом магнитного рассеяния в ферромагнитном состоянии этих сталей. Исследуемые стали содержат значительное число оксидных включений и кластеров, детектируемых методами ПЭМ и АЗТ.

Методом МУРН определены средние размеры и плотности больших оксидных включений. Средние размеры крупных частиц варьировались в диапазоне 50–70 нм, а их объемная плотность в диапазоне $(0.3\text{--}0.8) \times 10^{19}$ м⁻³. Средние размеры мелких частиц варьировались в диапазоне 4–6 нм, а их объемная плотность в диапазоне $(3\text{--}21) \times 10^{22}$ м⁻³.

Средний размер детектированных методом МУРН нановключений находится между значениями средних размеров включений, детектируемых методами ПЭМ и АЗТ во всех сталях, что указывает на необходимость рассматривать модели, комбинирующие различные типы включений, при анализе МУРН-данных. Показано, что учет магнитного рассеяния дает значения объемной плотности включений, определяемые из МУРН-данных, в большей степени согласующиеся с результатами ПЭМ и АЗТ, и повышает точность расчетов упрочнения сталей за счет включений в сравнении с измеренными величинами твердости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования РФ (Соглашение № 075–15–2021–1352). Томографический атомно-зондовый анализ выполнен на оборудовании Центра коллективного пользования КАМИКС (<http://kamiks.itep.ru/>) НИЦ “Курчатовский институт”.

Авторы выражают благодарность доктору П. Владимирову из Института технологий Карлсруэ (Германия) и профессору А. Кимуре из Университета Киото (Япония) за предоставленные образцы ДУО-сталей.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Klueh R.L., Shingledecker J.P., Swindeman R.W., Hoelzer D.T. Oxide dispersion-strengthened steels: A comparison of some commercial and experimental alloys // J. Nucl. Mater. 2005. V. 341. P. 103–114.
2. Ukai S., Fujiwara M. Perspective of ODS alloys application in nuclear environments // J. Nucl. Mater. 2002. V. 307–311. P. 749–757.
3. Klimiankou M., Lindau R., Möslang A. TEM characterization of structure and composition of nanosized ODS particles in reduced activation ferritic–martensitic steels // J. Nucl. Mater. 2004. V. 329. P. 347–351.
4. Rogozhkin S.V., Bogachev A.A., Nikitin A.A., Vasiliev A.L., Presnyakov M.Yu., Tomut M., Trautmann C. TEM analysis of radiation effects in ODS steels induced by swift heavy ions // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2021. V. 486. P. 1–10.
5. Rogozhkin S.V., Aleev A.A., Zaluzhnyi A.G., Nikitin A.A., Iskandarov N.A., Vladimirov P., Lindau R., Möslang A. Atom probe characterization of nano-scaled features in irradiated ODS Eurofer steel // J. Nucl. Mater. 2011. V. 40. P. 94–99.
6. Rogozhkin S.V., Orlov N.N., Nikitin A.A., Aleev A.A., Zaluzhnyi A.G., Kozodaev M.A., Lindau R., Möslang A., Vladimirov P. Nanoscale characterization of 13.5% Cr oxide dispersion strengthened steels with various titanium concentrations // Inorganic Mater. Appl. Research. 2015. V. 6. № 2. P. 151–155.
7. Oono N., Ukai S. Precipitation of Oxide Particles in Oxide Dispersion Strengthened (ODS) Ferritic Steels // Mater. Trans. 2018. V. 59. № 10. P. 651–658.
8. Rogozhkin S.V., Khomich A.A., Klauz A.V., Bogachev A.A., Gorshkova Y.E., Bokuchava G.D., Nikitin A.A., Lukyanchuk A.A., Raznitsyn O.A., Shutov A.S., Zaluzhnyi A.G. // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2022. V. 16. № 6. P. 1189.
9. Coppola R., Klimiankou M., Lindau R., May R.P., Vali M. SANS and TEM study of Y₂O₃ particle distributions in oxide-dispersion strengthened EUROFER martensitic steel for fusion reactors // Physica B. 2004. V. 350. P. E545–E548.
10. Mathon M.H., Perrut M., Zhong S.Y., de Carlan Y. Small angle neutron scattering study of martensitic/ferritic ODS alloys // J. of Nuclear Materials. 2012. V. 428. P. 147–153.
11. Rogozhkin S.V., Khomich A.A., Bogachev A.A., Nikitin A.A., Khoroshilov V.V., Lukyanchuk A.A., Raznitsyn O.A., Shutov A.S., Vasiliev A.L., Presniakov M.Yu. Comprehensive Analysis of Nanostructure of Oxide Dispersion Strengthened Steels as Prospective Materials for Nuclear Reactors // Phys. Atomic Nuclei. 2020. V. 83. № 10. P. 1425–1433.
12. Rogozhkin S.V., Khomich A.A., Klauz A.V., Bogachev A.A., Gorshkova Y.E., Bokuchava G.D., Nikitin A.A., Lukyanchuk A.A., Raznitsyn O.A., Shutov A.S., Zaluzhnyi A.G. Comprehensive Analysis of Nanostructure of Oxide Dispersion-Strengthened Steels by Ultra-
- microscopy Methods // J. Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2022. V. 16. № 6. P. 1189–1200.
13. Rogozhkin S.V., Klauz A.V., Khomich A.A., Bogachev A.A., Nikitin A.A., Lukyanchuk A.A., Raznitsyn O.A., Shutov A.S., Khalyavina A.A., Zaluzhnyi A.G. Study of nanostructures in high-chromium oxide dispersion-strengthened steels // J. Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2023. V. 17. Suppl. 1. P. S282–S288.
14. Rogozhkin S.V., Gorshkova Yu.E., Bokuchava G.D., Klauz A.V., Khomich A.A., Bogachev A.A., Nikitin A.A., Almásy László, Kopitsa G.P. Study of the nanostructure of oxide dispersion-strengthened steels with small-angle neutron scattering // J. Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Technique. 2023. V. 17, Suppl. 1. P. S6–S11.
15. YS-SANS – Small Angle Neutron Scattering Instrument – “Yellow Submarine [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://bnc.hu/sans/> 1 свободный – Загр. с экрана.
16. Almásy L. New Measurement Control Software on the Yellow Submarine SANS Instrument at the Budapest Neutron Centre // J. Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2021. V. 15. № 3. P. 527–531.
17. Ilavsky J., Jemian P.R. Irena: tool suite for modeling and analysis of small-angle scattering. J. Appl. Crystallography. 2009. V. 42(2). P. 347–353.
18. Razee S.S.A., Assaad R.O. Onset of magnetic order in multilayers of Fe and Ni on and embedded in fcc-Cu(100) substrates // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 446. P. 177–184.
19. Rodic D., Antic B., Tellgren R., Rundlof H., Blanas J. A change of magnetic moment of Cr ion with the magnetic phase transition in CuCr₂Se₄ // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1998. V. 187(1). P. 88–92.
20. Swenson M.J., Dolph C.K., Wharry J.P. The effects of oxide evolution on mechanical properties in proton- and neutron-irradiated Fe-9%Cr ODS steel // J. Nucl. Mater. 2016. V. 479. P. 426–435.
21. Gil E., Ordás, C. García-Rosales N., Iturriza I. Microstructural characterization of ODS ferritic steels at different processing stages // Fusion Eng. Design. 2015. V. 98–99. P. 1973–1977.
22. Kim J.H., Byun T.S., Hoelzer D.T., Park C.H., Yeom J.-T., Hong J.-K. Temperature dependence of strengthening mechanisms in the nanostructured ferritic alloy 14YWT: Part II – Mechanistic models and predictions // Mater. Sci. Eng.. 2013. V. 559. P. 111–118.
23. Mouawad B., Boulnat X., Fabrègue D., Perez M., de Carlan Y. Tailoring the microstructure and the mechanical properties of ultrafine grained high strength ferritic steels by powder metallurgy // J. Nucl. Mater. 2015. V. 465. P. 54–62.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.295:539.26

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНО-СКОРОСТНЫХ ПАРАМЕТРОВ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И СВОЙСТВА СПЛАВА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИДА ТИТАНА Ti_2AlNb

© 2024 г. С. Л. Демаков^а, Ф. В. Водолазский^а, А. Г. Илларионов^{а, б, *},
М. А. Шабанов^а, М. С. Карабаналов^а

^а ФГАОУ ВО Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

^б Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18,
Екатеринбург, 620108 Россия

* e-mail: a.g.illarionov@urfu.ru

Поступила в редакцию 20.07.2023 г.

После доработки 06.09.2023 г.

Принята к публикации 10.10.2023 г.

Методами дифференциального термического анализа, растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного фазового анализа, микроиндентирования изучено изменение структуры, фазового состава, микротвердости, контактного модуля упругости жаропрочного сплава на основе интерметаллида титана Ti_2AlNb в условиях варьирования скорости охлаждения ($10...80^\circ/\text{мин}$) с температур нагрева 950 и 970°C . По результатам работы построены термокинетические диаграммы распада высокотемпературного $\beta(B2)$ -твердого раствора.

Ключевые слова: сплав на основе интерметаллида титана Ti_2AlNb , термообработка, скорость охлаждения, распад, структура, фазовый состав, механические свойства, микротвердость, модуль упругости, термокинетическая диаграмма

DOI: 10.31857/S0015323024010142, EDN: ZPVJCG

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе интерметаллида титана Ti_2AlNb (О-сплавы), включая исследуемый в работе сплав ВТИ-4, — жаропрочные материалы, которые работают при температурах до 700°C [1, 2]. Их получают, используя как традиционные (обработка металлов давлением, порошковая металлургия [3–4]), так и перспективные аддитивные технологии [5–8]. О-сплавы обладают лучшей трещиностойкостью, более высокой пластичностью, вязкостью разрушения при комнатной температуре по сравнению с γ -сплавами на основе интерметаллида $TiAl$ и имеют более высокие прочностные характеристики при повышенных температурах относительно сплавов на основе α_2 -фазы (Ti_3Al) [1, 9, 10]. Плотность О-сплавов на $35\text{--}40\%$ ниже плотности жаропрочных сплавов железа и никеля при сопоставимых прочностных характеристиках до температуры 700°C [1, 11, 12].

В отличие от сплавов титана на основе неупорядоченных β - и α -твердых растворов с ОЦК- и ГПУ-решеткой соответственно, фазовый состав О-сплавов может включать β -фазу с ОЦК-решеткой, $B2$ -фазу с упорядоченной ОЦК-решеткой,

О-фазу на основе алюминидов титана Ti_2AlNb с орторомбической решеткой, α_2 -фазу на основе интерметаллида Ti_3Al с упорядоченной ГПУ-решеткой [13–16].

Комплекс свойств О-сплавов, во многом, зависит от режима их термической обработки [16–21], выбор которой затруднителен без знания закономерностей изменения структурно-фазового состояния и свойств сплава при варьировании температуры нагрева и скорости охлаждения и без наличия изотермических и термокинетических диаграмм (ТКД) распада высокотемпературного $\beta(B2)$ -твердого раствора. Ранее в работах [22, 23] построены изотермические диаграммы и ТКД распада $\beta(B2)$ -твердого раствора для О-сплавов с температур нагрева, соответствующих β -области. Однако построение ТКД с температур нагрева ниже температуры полного перехода в β -область ($T_{\text{пп}}$) для О-сплавов практически не проводилось, хотя режимы их обработки часто связаны с охлаждением с температур нагрева ниже $T_{\text{пп}}$ [16, 17].

Построение ТКД можно осуществлять по данным дифференциальных методов термического анализа [24], позволяющих определять, в том

числе для О-сплавов, температурные интервалы протекания фазовых превращений [25, 26]. Для установления природы фазовых превращений, фиксируемых при термоанализе, также исследуют структуру, фазовый состав и определяют физико-механические свойства сплавов [27]. Исходя из вышесказанного, цель работы – изучение влияния температурно-скоростных параметров термического воздействия на формирование структурно-фазового состояния и комплекс физико-механических свойств, построение ТКД О-сплава ВТИ-4.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалом для исследования служил полученный по опытной технологии плоский полуфабрикат из ВТИ-4 – сплава на базе алюминид титана Ti_2AlNb с суммарным содержанием дополнительных легирующих элементов V, Mo, Zr, Si до 3 ат. % [28]. Температура полного перехода в β -область, рассчитанная по формуле $T = 890 + 22 \times \%Al - 2 \times \%Nb - 10 \times (\%V + \%Mo)$ [29], где содержание элементов в сплаве в мас. % (определено методом микрорентгеноспектрального анализа), составила $\approx 1010^\circ C$.

Электроискровым способом для термоанализа вырезаны шайбы диаметром 5 мм и высотой 2 мм. Влияние скорости охлаждения с высокотемпературного нагрева на протекание фазовых превращений в сплаве изучали на приборе синхронного термического анализа (СТА) NETZSCH STA 449 C Jupiter в инертной атмосфере аргона высокой чистоты. При термоанализе использовали температуры нагрева $950, 970^\circ C$ и скорости охлаждения 10, 20, 37, 50, $80^\circ C/мин$. Температуры нагрева выбраны с учетом того, что при термомеханических обработках титановых сплавов нагрев производится преимущественно ниже $T_{\text{пл}}$ [30]. Диапазон скоростей охлаждения в приборе СТА подобран таким образом, чтобы перекрыть возможные скорости охлаждения на воздухе полуфабрикатов из сплава ВТИ-4 различного сечения. Так же с указанных температур нагрева, который проводили в лабораторной камерной печи, произведена закалка сплава в воду для фиксации высокотемпературного состояния, как это делается при упрочняющей обработке О-сплавов [31] и часто реализуется при использовании аддитивных технологий [8].

Исследование структуры сплава после термообработки осуществляли в растровом электронном микроскопе (РЭМ) ThermoScientific Scios 2 LoVac. На полученных при большом увеличении микроструктурах с использованием специализированной программы SIAMS700 проведена оценка толщины (наслоения, пластин) вторич-

ной О-фазы, образующейся при термоанализе, погрешность измерения составила ± 20 нм. Рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА) проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance в медном K_α -излучении с записью дифрактограмм в диапазоне углов $2\theta = 15^\circ \dots 120^\circ$. Расчет периодов решеток фиксируемых фаз осуществляли в программе TOPAS[®] 4.2, погрешность измерения составила $\pm 0,0001$ нм. Проведена оценка объемной доли О-фазы в структуре методом Ритвельда, погрешность измерения составила $\pm 2\%$. Для измерения твердости и контактного модуля упругости сплава использовали прибор для микроиндентирования МНТХ производства CSM Instruments. Нагрузка при измерении составляла 9 Н. Погрешность измерения твердости составила ± 5 HV, модуля упругости ± 2 ГПа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограмма, снятая с исходного полуфабриката, и изображение структуры сплава ВТИ-4 в исходном состоянии представлены на рис. 1.

Расчет дифрактограммы и анализ структуры показал, что сплав до термообработки находится в трехфазном $\beta + O + \alpha_2$ – состоянии. О-фаза присутствует в виде близких к равноосной форме первичных частиц (O_I) размером 1...3 мкм, сформировавшихся в высокотемпературной области, и дисперсных средней толщиной около 50 нм вторичных пластинчатых выделений (O_{II}) в β -матрице, образовавшихся в ходе охлаждения сплава до комнатной температуры. α_2 -фаза сходна по морфологии с O_I -фазой, но имеет за счет Z-контраста более темный фон, связанный с повышенным содержанием наиболее легкого легирующего элемента – алюминия [16, 32], в этой фазе. Расчет периодов решеток β , О-фаз дал следующие результаты: $a_\beta = 0,3264$ нм; $a_O = 0,6067$ нм, $b_O = 0,9615$ нм, $c_O = 0,4664$ нм. Значение периода a_β близко к максимальной величине (0,327 нм), характерной для О-сплавов [33]. Это свидетельствует о формировании в исходном состоянии относительно равновесной структуры β -фазы за счет достаточно полного ее распада и в результате этого насыщенного основным β -стабилизатором ниобием и обедненной алюминием, имеющими соответственно больший (0,147 нм) и меньший (0,143 нм) атомный радиус, чем титан (0,146 нм) [34]. Периоды решетки О-фазы укладываются в типичные диапазоны [16]. Среднее значение твердости по Виккерсу сплава ВТИ-4 в исходном состоянии составило 480 HV.

Закалка в воду исходного полуфабриката с температур нагрева $950, 970^\circ C$ привела к изменению интенсивности линий фаз на дифрактограммах (рис. 2) и структуры (рис. 3).

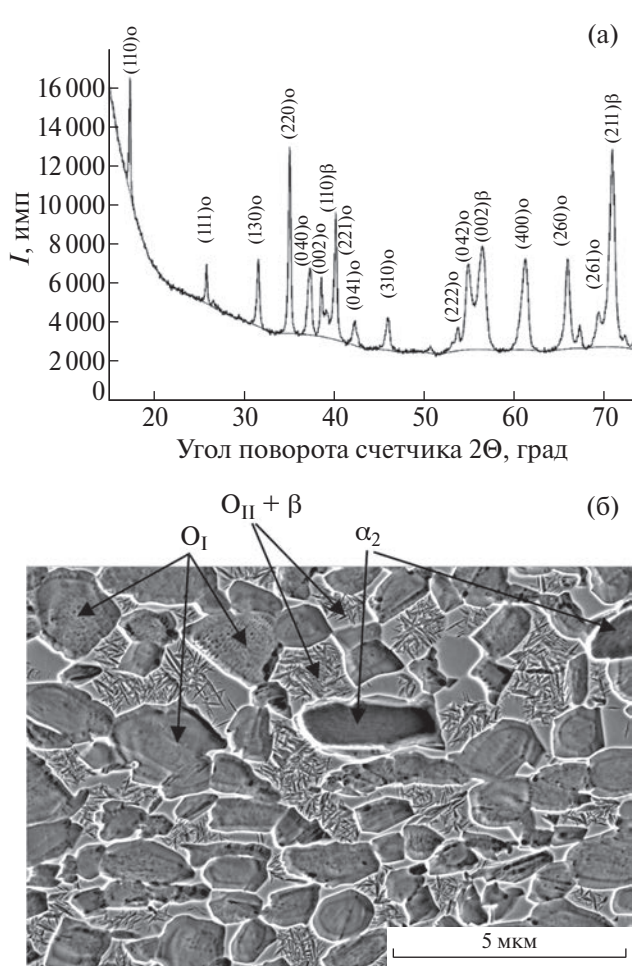


Рис. 1. Участок дифрактограммы, полученной со сплава ВТИ-4 в исходном состоянии (а) и соответствующая структура сплава (б).

С повышением температуры закалки с 950 до 970 °С на дифрактограммах (рис. 2) наблюдается рост интенсивности линий β -, α_2 -фаз и снижение интенсивности линий O -фазы. После закалки появляются сверхструктурные линии, в частности 100_{B2} , свидетельствующие об упорядочении ОЦК-решетки β -твердого раствора по типу $B2$. Упорядочение связано с фиксируемыми РСФА и в структуре (рис. 3) процессами растворения O -фазы в β -матрице при нагреве и выдержке под закалку. Это способствует, как показано ранее [35], обогащению β -фазы по алюминию и обеднению по β -стабилизаторам (Nb, V, Mo), стимулируя процесс упорядочения $\beta \rightarrow B2$ в процессе выдержки при температуре нагрева. Следует отметить, что нагрев на 950 °С приводит, в первую очередь, к растворению пластин O_{II} -фазы в β -матрице, а нагрев на 970 °С способствует еще и активному растворению O_I -выделений в β -твердом растворе (рис. 3).

Активизация протекания $O \rightarrow \beta$ -превращения с ростом закалочной температуры обеспечива-

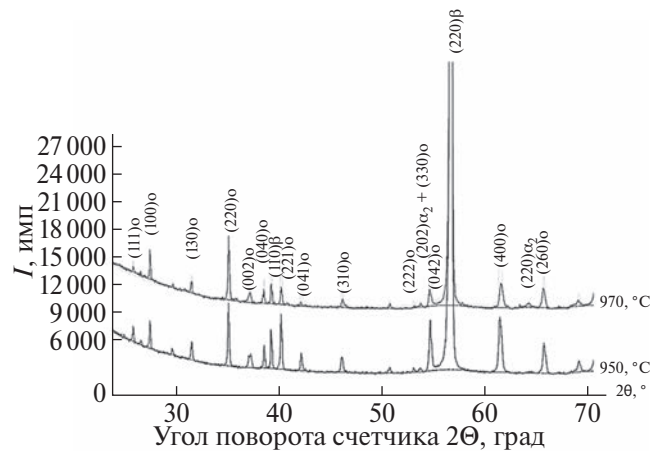


Рис. 2. Участки дифрактограмм, снятые со сплава ВТИ-4, закаленного с температур 950, 970 °С.

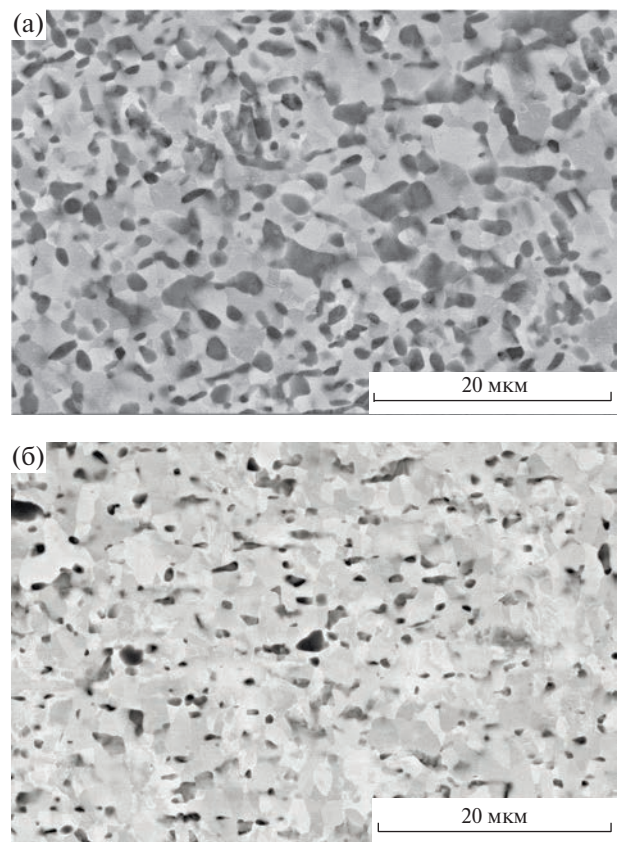


Рис. 3. Структура сплава ВТИ-4, закаленного в воду с температур нагрева 950 (а) и 970 °С (б).

ет снижение периода решетки $\beta(B2)$ -фазы до 0,3247 нм (950 °С) и 0,3245 нм (970 °С) относительно его значения в исходном состоянии (0,3264 нм). Это результат обогащения $\beta(B2)$ -твердого раствора при $O \rightarrow \beta$ -переходе алюминием и обеднения ниобием, имеющих, как отмечено выше, атомный радиус меньше (Al) и больше (Nb), чем у титана, так как известно [32], что O -фаза содержит больше алюминия и меньше ниобия, чем $\beta(B2)$ -фаза. Кроме того, растворение выделений

О-фазы, в первую очередь, O_{II} -пластин, упрочняющих сплав, способствует снижению дюротических характеристик с исходных 480 HV до 445 HV (950 °C) и 435 HV (970 °C) после закалки.

Термограммы охлаждения с разными скоростями сплава ВТИ-4, нагретого на 950 и 970 °C, даны на рис. 4. На кривых охлаждения (рис. 4) можно выделить два экзотермических эффекта, связанных с протеканием распада $\beta(B2)$ -фазы в различных диапазонах температур. Используя методические рекомендации, представленные в работах [24, 36], и специализированную программу "Proteus Analysis", разработанную фирмой NETZSCH, были определены температуры начала, конца и максимумов обнаруженных экзотермических эффектов, которые приведены на рис. 4. При увеличении скорости охлаждения оба экзотермических эффекта на термограммах смещаются в область более низких температур.

Для выявления природы превращений, ответственных за экзоэффекты на термограммах, изучена структура и фазовый состав сплава после термоанализа. В микроструктуре (рис. 5) сплава выявлено наличие трех характерных структурных

составляющих, которые условно названы первая, вторая, третья. Первая — это первичные, близкие к равноосным $O(\alpha_2)$ -частицы; вторая — области β -матрицы свободные от выделений (ОСВ); третья — области β -превращенной структуры, содержащие пластины вторичной О-фазы различной дисперсности в β -матрице (рис. 5).

После охлаждения в приборе СТА для первой структурной составляющей, по сравнению с закаленным состоянием, характерно увеличение размера первичных $O(\alpha_2)$ -частиц, связанное, исходя из контраста на РЭМ-изображениях, с выделением (наслоением) части образующейся при охлаждении О-фазы в виде оторочки (ободка) на имеющихся первичных выделениях в результате движения межфазной границы раздела $O(\alpha_2)/\beta$ в сторону β — матрицы (рис. 5). При этом с уменьшением скорости охлаждения с 80 до 10 °C/мин наблюдается увеличение толщины образующейся оторочки из вторичной О-фазы (рис. 6). При охлаждении с температуры нагрева 950 °C, как отмечено выше (рис. 2, 3а), первичные выделения преимущественно являются О-фазой (O_I) и имеют ту же кристаллическую решетку, что и образующаяся при наслоении вторичная О-фаза (O_{II}). Поэтому граница раздела O_I/O_{II} имеет слабый контраст и наслоение идет достаточно равномерно по всей поверхности частиц. При охлаждении с 970 °C исходно заметную долю первичных выделений составляет α_2 -фаза (α_{2I}) (рис. 2, 3б) с упорядоченной ГПУ-решеткой, отличной от орторомбической решетки, образующейся наслоением вторичной O_{II} -фазы. В результате этого граница раздела α_{2I}/O_{II} имеет более четкий контраст (рис. 5 е–к), а процесс наслоения идет неравномерно по поверхности α_{2I} , что хорошо заметно на изображениях РЭМ при съемке в упруго-отраженных электронах (рис. 5 л–н).

Для второй структурной составляющей (ОСВ) характерно, что она располагается либо в центре β — зерен (субзерен) (I тип ОСВ), либо в виде прослоек между первичными $O(\alpha_2)$ -частицами (II тип ОСВ). I тип ОСВ фиксируется преимущественно при относительно быстром охлаждении (рис. 5а, б, е, з). II тип ОСВ проявляется, главным образом, при медленных скоростях охлаждения (рис. 5г, д, и, к), когда наиболее активно происходит уменьшение областей β -матрицы в результате укрупнения первичных $O(\alpha_2)$ -выделений из-за наслоения на них.

Наличие в структуре сплава после охлаждения с заданными скоростями вторичных О-пластин (O_{II}) различной дисперсности в β -матрице (третьей структурной составляющей), наряду с O_{II} свидетельствует о том, что распад β — твердого раствора в ходе охлаждения протекает с образованием О-фазы по двум механизмам, как за счет

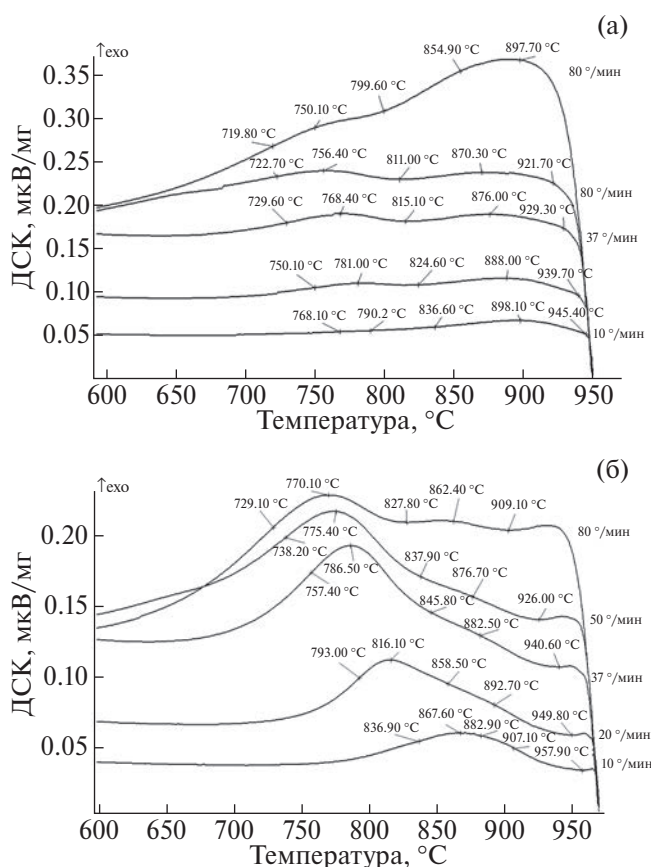


Рис. 4. Термограммы, снятые в процессе охлаждения сплава ВТИ-4 со скоростями 10, 20, 37, 50, 80 °C/мин с температур нагрева: а — 950 °C, б — 970 °C (скорость охлаждения увеличивается на рисунках от нижней к верхней кривой).

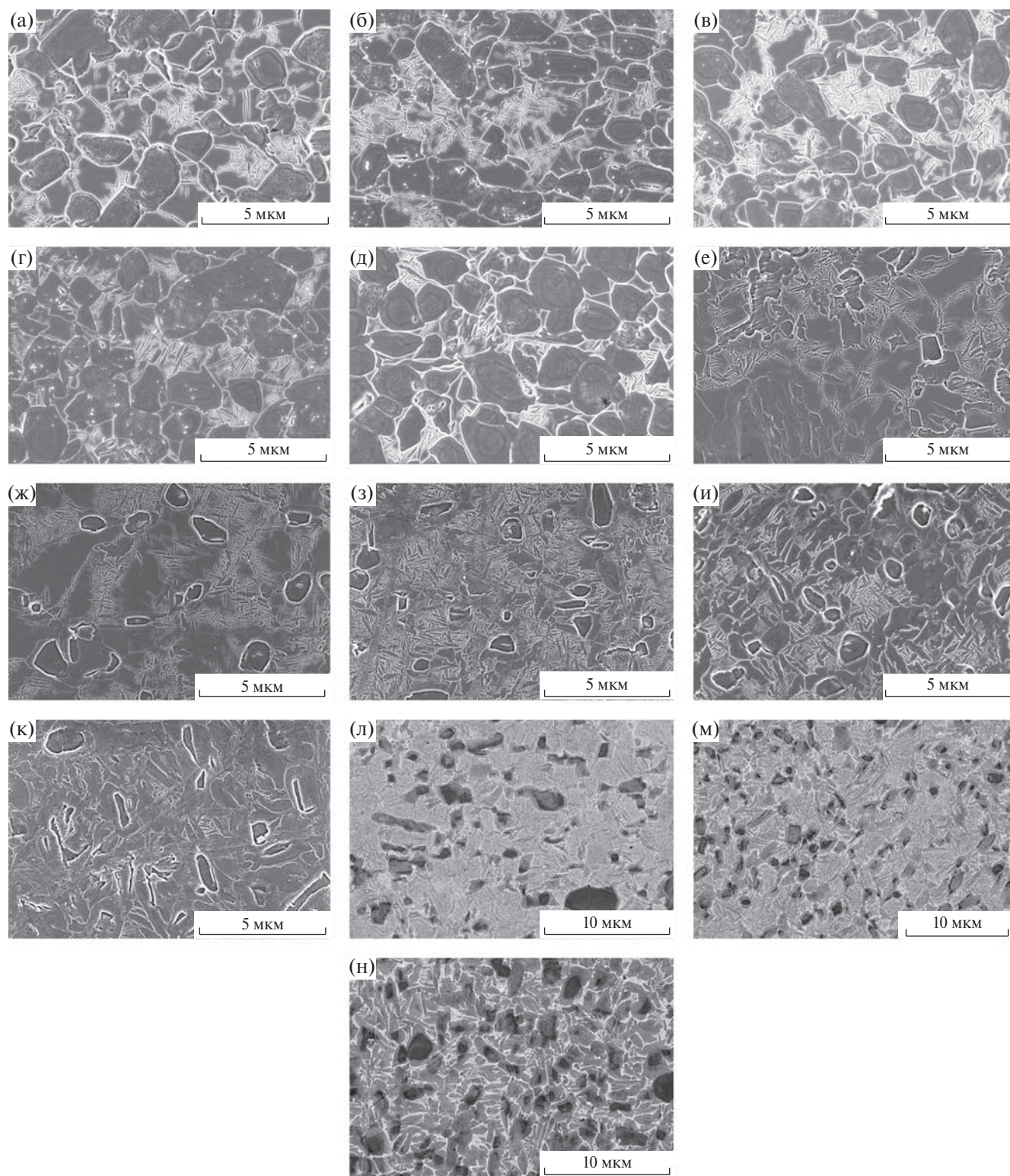


Рис. 5. Микроструктура сплава ВТИ-4 после охлаждения с различными скоростями (v) с температур нагрева (T): а – д – $T=950^{\circ}\text{C}$, е–н – $T=970^{\circ}\text{C}$; а, е – $v=80^{\circ}/\text{мин}$; б, ж – $v=50^{\circ}/\text{мин}$; в, з, л – $v=37^{\circ}/\text{мин}$; г, и, м – $v=20^{\circ}/\text{мин}$; д, к, н – $v=10^{\circ}/\text{мин}$; а–к – РЭМ, съемка во вторичных электронах, л–н – РЭМ, съемка в упруго-отраженных электронах.

ее “наслоения” на первичные $\text{O}(\alpha_2)$ -выделения (механизм I), так и за счет образования и роста новых вторичных O-пластин в теле β -зерна (механизм II).

Распад β -фазы по механизму II идет вначале от границ и субграниц, а затем фронт распада продвигается к центру зерна (субзерна) (рис. 5). При относительно медленных скоростях механизм

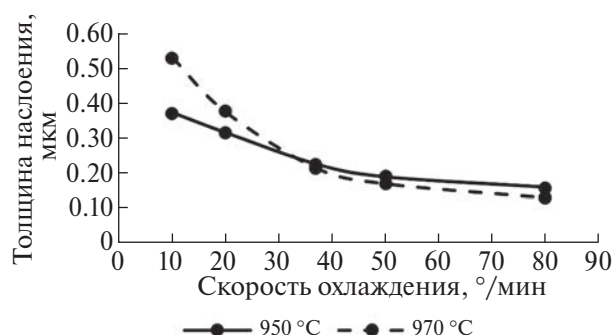


Рис. 6. Влияние скорости охлаждения сплава ВТИ-4 на толщину наслоения O_{II} .

II распада реализуется достаточно полно, и вторичные О-пластины заполняют практически всю площадь β -зерна (субзерна), что приводит к естественному исчезновению областей структурно свободной β -фазы (I типа ОСВ) (рис. 5в-д, л-н). Соответственно при более высоких скоростях охлаждения наблюдается прерывание распада высокотемпературного β -твердого раствора, в результате чего в центре β -зерен (субзерен) фиксируется I тип ОСВ, химический состав β -фазы практически соответствует ее составу при высокой температуре (рис. 5а, б, е, ж). II тип ОСВ (в прослойках между $O_I + O_{II}$) является частным случаем β -превращенной структуры, и химический состав β -фазы в ОСВ II типа изменяется в результате распада по I-му механизму.

Размер и объемная доля вторичных О-пластин определяется скоростью охлаждения. Наиболее крупные пластины зафиксированы в случае охлаждения с минимальной скоростью 10°/мин при температуре нагрева 970°С. С ростом скорости охлаждения средняя толщина пластин уменьшается с 220 до 50 нм (рис. 7).

Установленные механизмы распада β -твердого раствора — за счет движения межфазной $O(\alpha_2)/\beta$ границы (механизм I), а так же образования и роста новых О-пластин в β -фазе (меха-

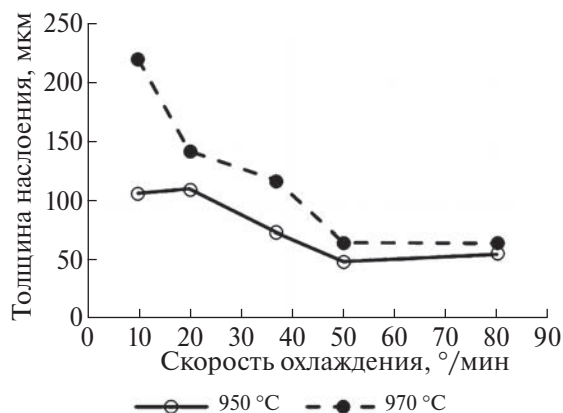


Рис. 7. Средняя толщина пластин вторичной О-фазы в зависимости от скорости охлаждения сплава ВТИ-4.

низм II) — являются конкурирующими. Во время охлаждения первоначально реализуется механизм I, в свою очередь, последующее развитие II-го механизма приводит к торможению и в итоге к полному прекращению распада по механизму I. В целом, при медленных скоростях охлаждения в первую очередь с температуры 950°С в области тонких прослоек β -фазы распад протекает по механизму I без образования дисперсных частиц и с фиксацией между первичными $O(\alpha_2)$ -частицами β -фазы, обедненной по алюминию и обогащенной по ниобию относительно ее высокотемпературного состояния (II тип ОСВ).

Участки дифрактограмм, снятые с образцов, охлажденных с разными скоростями, представлены на рис. 8.

Анализ данных на рис. 8 показал, что после охлаждения в ячейке СТА со скоростями 10...80°С/мин с температур нагрева 950, 970°С на дифрактограммах присутствуют только линии О-, β -фаз. Линии α_2 -фазы, наблюдавшиеся после закалки с 970°С, отсутствуют, но при этом возникают, например, слабые дополнительные линии на углах $\approx 62^\circ...63^\circ$ и $\approx 64^\circ...65^\circ$ типа 400° и 260°, характерные для О-фазы, имеющей низкую ромбичность из-за относительно малого содержания

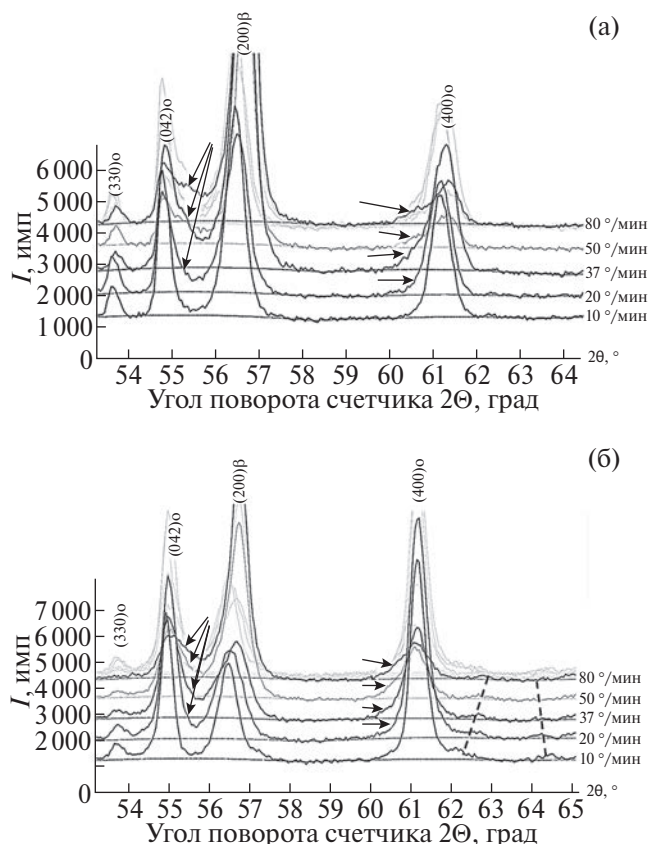


Рис. 8. Участки дифрактограмм сплава ВТИ-4, снятые после его охлаждения с разными скоростями в приборе СТА с температур 950°С (а), 970°С (б).

в ней ниобия [37, 38] (показано на рис. 8б пунктиром изменение положения этих линий в зависимости от скорости охлаждения). Из этого можно заключить, что в ходе замедленного охлаждения происходит трансформация неравновесной при низких температурах α_2 -фазы в О-фазу, что наблюдали и ранее [39].

Для О-фазы, полученной при скоростях охлаждения 20–80 °С/мин, наблюдается появление на дифрактограммах (рис. 8) асимметрии основных линий О-фазы, в частности со стороны меньших углов для линии 400 и, наоборот, со стороны больших углов для линии 042 (показаны стрелками на дифрактограммах). Это характерно при образовании вторичной О-фазы с высокой ромбичностью из-за повышенного содержания в ней ниобия [37], формирующейся из β -твердого раствора при пониженных температурах в ходе охлаждения. С уменьшением скорости охлаждения на дифрактограммах (рис. 8) наблюдается рост интенсивности линий О-фазы и снижение интенсивности линий матричной β -фазы вследствие более полной реализации $\beta \rightarrow \text{O}$ превращения.

После скоростей охлаждения 20...80°/мин на дифрактограммах отмечена несимметричность линий β -фазы, характеризующаяся появлением у них “затяга” со стороны меньших углов (рис. 8). Эти “затяги” свидетельствуют об образовании областей β -фазы с пониженным содержанием алюминия и более высоким периодом решетки, что, наиболее вероятно, характерно для ее прослоек в β -превращенных участках (3-я структурная составляющая), но при этом сохраняется и высокотемпературная β -фаза (I тип ОСВ), связанная с основным максимумом линий β -фазы на дифрактограммах. Описанная ситуация возможна в случае неполного протекания (прерывания) $\beta \rightarrow \text{O}$ -превращения.

При самой медленной скорости охлаждения 10°/мин линии β -фазы являются симметричными, имеют наименьшую интенсивность и смещены в сторону меньших углов, по сравнению с их положением после закалки (рис. 2, 8). Смещение линий является результатом увеличения периода решетки a_β за счет отмеченного выше обеднения β -фазы по алюминию из-за прохождения $\beta \rightarrow \text{O}$ -превращения. А симметричность линий, соответственно, свидетельствует о формировании гомогенного остаточного β -твердого раствора вследствие достаточно полного протекания диффузионных процессов при распаде в условиях замедленного охлаждения.

В целом, уменьшение скорости охлаждения сплава ВТИ-4 при СТА приводит к росту средних значений периода решетки β -фазы — a_β (рис. 9) за счет более полного протекания

$\beta \rightarrow \text{O}$ -превращения, приводящего к обеднению β -твердого раствора по алюминию. Аналогичный эффект в сплаве ВТИ-4 наблюдали ранее в работе [35].

Исходя из изменения периода a_β (рис. 9), при одинаковых скоростях охлаждения более активно процесс распада идет в сплаве, нагретом на 970 °С, который исходно имеет менее стабильный матричный β -твердый раствор, исходя из представленных выше периодов решетки β -фазы после закалки.

Данные по влиянию скорости охлаждения сплава ВТИ-4 на твердость и контактный модуль упругости приведены на рис. 10.

Сопоставление твердости (рис. 10а) с данными фазового состава и структуры (рис. 5, 8) позволило оценить вклад разных структурных составляющих в изменение твердости. С уменьшением скорости охлаждения при термоанализе увеличивается доля первичных (с учетом наслоения) выделений и уменьшается доля ОСВ, которые совместно, исходя из их относительно крупных размеров, мало влияют на изменение величины твердо-

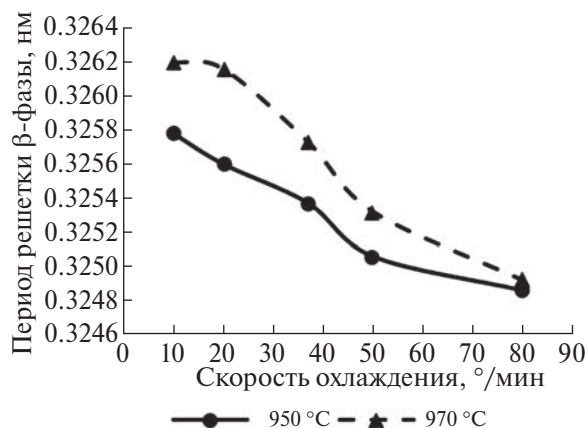


Рис. 9. Изменение периода решетки β -фазы в зависимости от скорости охлаждения при термоанализе сплава ВТИ-4.

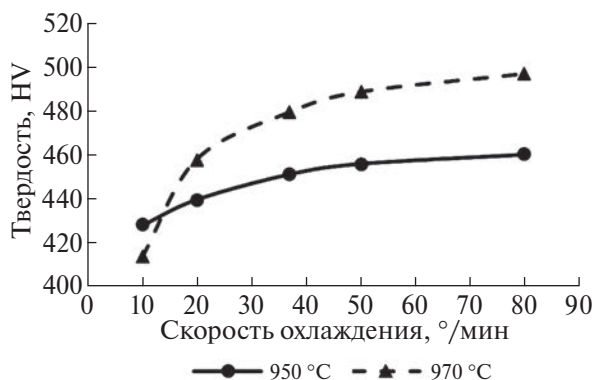


Рис. 10. Влияние скорости охлаждения на изменение твердости (а) и контактного модуля упругости (б) сплава ВТИ-4.

сти. Наиболее значимое влияние на твердость оказывает третья структурная составляющая — β -превращенная структура с O_{II} . Дисперсность O_{II} частиц преимущественно увеличивается по мере повышения скорости охлаждения (рис. 7), что коррелирует с ростом твердости. Наиболее крупные вторичные O_{II} выделения наблюдали после охлаждения со скоростью $10^\circ/\text{мин}$ с 970°C (рис. 5, 7), что и определило минимальную твердость после этой обработки сплава (рис. 10). При более высоких скоростях охлаждения объемная доля β -превращенной структуры в случае охлаждения с 970°C выше, чем с температуры нагрева 950°C (рис. 5), при сопоставимой дисперсности (рис. 7), что обуславливает более высокие значения твердости при одинаковой скорости охлаждения с 970°C .

Известно [40], что величина модуля упругости в сплавах мало зависит от структуры и, в первую очередь, определяется объемной долей фиксируемых в структуре фаз, в нашем случае β и O -фаз, каждая из которых характеризуется своим уровнем упругих характеристик. Поэтому в отличие от твердости с уменьшением скорости охлаждения модуль упругости сплава ВТИ-4 увеличивается, так как растет объемная доля в структуре O -фазы (рис. 11), которая, исходя из работ [41, 42], имеет более высокие характеристики модуля Юнга по сравнению с матричным β -твердым раствором. Повышение температуры нагрева с 950 до 970°C способствует получению более высоких значений модуля упругости при одинаковой скорости охлаждения сплава ВТИ-4 в результате фиксации после охлаждения с 970°C большей объемной доли высокомодульной O -фазы в структуре (рис. 11).

На основании полученных данных термоанализа, РСФА и РЭМ построены термокинетические диаграммы распада высокотемпературной $\beta(B2)$ -фазы при охлаждении от температур 950 и 970°C (рис. 12).

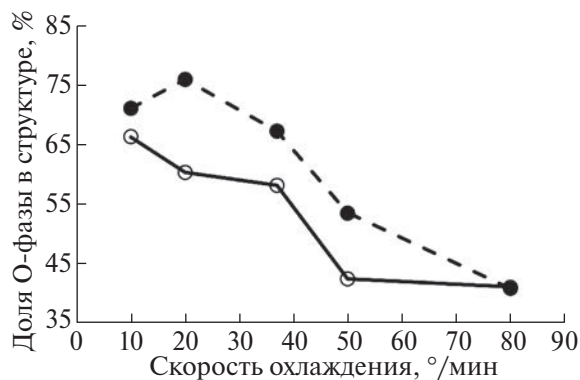


Рис. 11. Доля O -фазы в структуре сплава ВТИ-4 в зависимости от скорости охлаждения при термоанализе (по данным количественного РСФА).

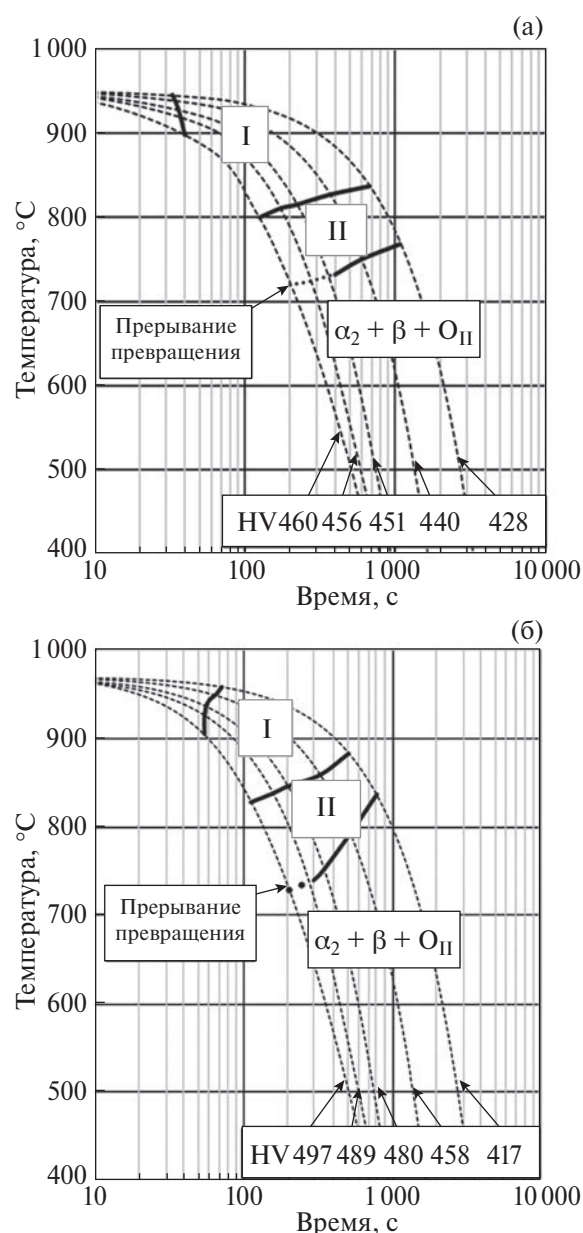


Рис. 12. Диаграммы распада высокотемпературной $\beta(B2)$ -фазы в сплаве ВТИ-4 при охлаждении с температур нагрева 950°C (а) и 970°C (б). Область I — распад протекает за счет движения межфазной O_{II}/β -границы, область II — распад протекает с образованием пластин вторичной O -фазы.

На диаграмме выделена область I, в которой распад протекает преимущественно за счет движения межфазной O_{II}/β -границы (границы выделены исходя из диапазона высокотемпературного экзоэффекта на термограммах — рис. 4) с образованием O_{II} . В области II распад протекает с образованием пластин вторичной O -фазы (диапазон низкотемпературного экзоэффекта — рис. 4). Согласно положению пиков на термограммах (рис. 4) при повышении температуры нагрева с 950 до 970°C области протекания распада I и II

смещаются на термокинетической диаграмме вверх по температуре.

При скоростях 10–20°/мин большая доля распада реализуется в области I и сопровождается значительным ростом первичных выделений за счет O_{III} -фазы, доля распада в области II с образованием O_{III} относительно невелика. Повышение скорости охлаждения до 37–80°/мин приводит к расширению распада в области II и образованию более дисперсных выделений O_{III} -фазы по мере роста скорости охлаждения, способствуя росту твердости. При скорости охлаждения 50...80°/мин по структуре фиксируется неполная реализация (приостановка) $\beta \rightarrow O$ -превращения в области II с сохранением большого количества ОСВ I-типа. В обоих случаях приостановка происходит в диапазоне 720–730°С.

ВЫВОДЫ

Построены термокинетические диаграммы распада высокотемпературной $\beta(B2)$ -фазы при охлаждении от температуры 950°С и 970°С в сплаве ВТИ-4. На диаграммах показаны две области протекания $\beta(B2)$ - O -превращения по разным механизмам — высокотемпературная, за счет движения межфазной границы, и низкотемпературная, за счет образования дисперсных O -пластин. Обнаружено, что с увеличением скорости охлаждения с 10 до 80°/мин уменьшается высокотемпературный интервал выделения O -фазы и расширяется интервал температур образования вторичных O -пластин. Установлено наличие приостановки $\beta \rightarrow O$ -превращения в области температур 720–730°С при скоростях охлаждения 50...80°/мин с обеих температур нагрева.

Выявлены три характерные структурные составляющие, фиксируемые в сплаве ВТИ-4 после охлаждения с 950, 970°С: первичные $O(\alpha_2)$ -частицы с наслоением вторичной O -фазы; области β -матрицы свободные от выделений; области β -превращенной структуры с вторичными O -пластинами. Проведена оценка изменений каждой отдельно взятой структурной составляющей в зависимости от температуры нагрева и скорости охлаждения сплава ВТИ-4. Отмечено, что повышение температуры нагрева и снижение скорости охлаждения способствует более активному увеличению толщины как пластин, так и наслоений вторичной O -фазы.

Установлена взаимосвязь формируемого в ходе охлаждения с разными скоростями структурно-фазового состояния с получаемым уровнем твердости и контактного модуля упругости в сплаве ВТИ-4. Показано, что с уменьшением скорости охлаждения с 80 до 10°/мин с темпе-

ратур нагрева 950, 970°С происходит снижение твердости в результате уменьшения дисперсности образующихся вторичных O -пластин, а контактный модуль упругости имеет тенденцию к повышению, коррелируя с ростом объемной доли O -фазы в структуре.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ-Индия № 22–49–02066, <https://rscf.ru/project/22–49–02066/>.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kumpf J. Intermetallic alloys based on orthorhombic titanium aluminide // *Adv. Eng. Mater.* 2001. V. 3. № 11. P. 851–864.
2. Ночовная Н.А., Базылева О.А., Каблов Д.Е., Панин П.В. Интерметаллидные сплавы на основе титана и никеля. (2-е издание с изменениями и дополнениями). Москва, 2019. 316 с.
3. Chen W., Li J.W., Xu L., Lu B. Development of Ti2AlNb alloys: opportunities and challenges // *Adv. Mater. & Processes.* 2014. V. 5. P. 23–27.
4. Niu H.Z., Chen Y.F., Zhang D.L., Zhang W., Zhang P.X. Fabrication of a powder metallurgy Ti2AlNb-based alloy by spark plasma sintering and associated microstructure optimization // *Materials and Design.* 2016. V. 89. P. 823–829.
5. Zhou Y.H., Li W.P., Wang D.W., Zhang L., Ohara K., Shen J., Ebel T., Yan M. Selective laser melting enabled additive manufacturing of Ti22Al25Nb intermetallic: Excellent combination of strength and ductility, and unique microstructural features associated // *Acta Materialia.* 2019. V. 173. P. 117–129.
6. Polozov I., Sufiarov V., Kanyukov A., Razumov N., Goncharov I., Makhmutov T., Silin A., Kim A., Starikov K., Shamshurin A., Popovich A. Microstructure, densification, and mechanical properties of titanium intermetallic alloy manufactured by laser powder bed fusion additive manufacturing with high-temperature preheating using gas atomized and mechanically alloyed plasma spheroidized powders // *Additive Manufacturing.* 2020. V. 34. P. 101374.
7. Li Zixiang, Cui Yinan, Li Wang, Zhang Haoyu, Liang Zhiyue, Liu Changmeng, Du Dong. An investigation into Ti-22Al-25Nb in-situ fabricated by electron beam freeform fabrication with an innovative twin-wire parallel feeding method // *Additive Manufacturing.* 2022. V. 59. P. 102552.
8. Illarionov A.G., Stepanov S.I., Naschetnikova I.A., Popov A.A., Soundappan P., Thulasi Raman K.H. and Suwas S. A Review – Additive Manufacturing of Intermetallic Alloys Based on Orthorhombic Titanium Aluminide Ti2AlNb // *Materials.* 2023. V. 16. № 3. P. 991
9. Zheng Y., Zeng W., Li D., Xu J., Ma X., Liang X., Zhang J. Orthorhombic precipitate variant selection in a Ti2AlNb based alloy // *Mater. Des.* 2018. V. 158. P. 46–61.

10. *Shao B., Shan D., Guo B., Zong Y.* Plastic deformation mechanism and interaction of B2, α_2 , and O phases in Ti-22Al-25Nb alloy at room temperature // *Int. J. Plast.* 2019. V. 113. P. 18–34.
11. *Guo Q., Li Y., Chen B., Ding R., Yu L., Liu Y.* Effect of High-Temperature Ageing on Microstructure and Creep Properties of S31042 Heat-Resistant Steel // *Acta Metall. Sin.* 2021. V. 57. P. 82–94.
12. *Zhang X., Li H., Zhan M., Zheng Z., Gao J., Shao G.* Electron force-induced dislocations annihilation and regeneration of a superalloy through electrical in-situ transmission electron microscopy observations // *J. Mater. Sci. Technol.* 2020. V. 36. P. 79–83.
13. *Banerjee D.* The intermetallic Ti2AlNb // *Prog. Mater. Sci.* 1997. V. 42. P. 135–158.
14. *Sarosi P.M., Hriljac J.A., Jones I.P.* Atom location by channelling-enhanced microanalysis and the ordering of Ti2AlNb // *Philos. Mag. A.* 2003. V. 83. P. 4031–4044.
15. *Muraleedharan K., Nandy T.K., Banerjee D., Lele S.* Phase stability and ordering behaviour of the O phase in Ti-Al-Nb alloys // *Intermetallics.* 1995. V. 3. P. 187–199.
16. *Илларионов А.Г., Демаков С.Л., Водолазский Ф.В., Степанов С.И., Илларионова С.М., Шабанов М.А., Попов А.А.* Сплавы на основе орторомбического интерметаллида титана Ti₂AlNb: фазовый состав, легирование, структура, свойства // *Металлург.* 2023. № 3. С. 42–54.
17. *Goyal K., Sardana N.* Mechanical Properties of the Ti2AlNb Intermetallic: A Review // *Trans Indian Inst Met.* 2021. V. 74. № 8. P. 1839–1853.
18. *Иванов В.И., Ночовная Н.А.* Перспективы применения жаропрочных материалов на основе алюминидов титана // *Титан.* 2007. № 1. С. 44–48.
19. *Skvortsova S.V., Il'in A.A., Mamonov A.M., Nochovnaya N.A., Umarova O.Z.* Structure and properties of semifinished sheet products made of an intermetallic refractory alloy based on Ti2AlNb // *Mater. Sci.* 2016. V. 51. No. 6. P. 821–826.
20. *Zhou Y.H., Wang D.W., Song L.J., Mukhtar A., Huang D.N., Yang C., Yan M.* Effect of heat treatments on the microstructure and mechanical properties of Ti2AlNb intermetallic fabricated by selective laser melting // *Mater. Sci. & Eng. A.* 2021. V. 817. P. 141352.
21. *Yang X., Zhang B., Bai Q., Xie G.* Correlation of microstructure and mechanical properties of Ti2AlNb manufactured by SLM and heat treatment // *Intermetallics.* 2021. V.139. P. 107367.
22. *Demakov S.L., Komolikova E.M., Vodolazskii F.V., Popov A.A.* A Diagram of isothermal decomposition of the β -phase in Ti-22Al-26Nb-0.5Zr-0.4Mo Alloy // *Mater. Sci.* 2008. V. 44. No. 3. P. 374–379.
23. *Bu Z.Q., Zhang Y.G., Yang L., Kang J.M., Li J.F.* Effect of cooling rate on phase transformation in Ti2Al-Nb alloy // *J. Alloys and Compounds.* 2022. № 893. P. 162364.
24. *Уэндландт У.* Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 527 с.
25. *Sadi F.A., Servant C.* On the B2→O phase transformation in Ti–Al–Nb alloys // *Mater. Sci. Eng.: A.* 2003. V. 346. P. 19–28.
26. *Illarionov A.G., Grib S.V., Popov A.A.* Phase transformations in the quenched alloy based on orthorhombic titanium aluminide during heating // *Solid State Phenomena.* 2021. V. 316. P. 473–478.
27. *Демаков С.Л., Водолазский Ф.В., Рыжков М.А., Степанов С.И., Гадеев Д.В.* Термокинетические диаграммы превращения β -фазы сплава ВТ8М // *Титан.* 2012. № 2. С. 29–34.
28. *Zavodov A.V., Nochovnaya N.A., Lyakhov A.A., Filonova E.V.* Effect of deformation band on the strength of a rolled plate of intermetallic titanium alloy based on Ti-22Al-25Nb system // *Mater. Characterization.* 2021. V. 180. P. 111438.
29. *Колачев Б.А., Егорова Ю.Б., Белова С.Б.* О связи температуры $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ -перехода промышленных титановых сплавов с их химическим составом // *Металловедение и термич. обр. металлов.* 2008. № 8. С. 10–14.
30. *Александров В.К., Аношкин А.Ф., Белозеров А.П., Бочвар Г.А., Брун М.Я., Гельман А.А., Данилкин В.А., Дьяконов Ю.А., Евменов О.П., Ерманок М.З., Илларионов Э.И., Исаев А.А., Казаков К.А., Королева А.И., Корякин С.С., Кушакевич С.А., Ледер О.Р., Ловцов В.М., Лошкин М.З., Микляев П.Г., Павлов С.В., Перцовский Н.З., Пилипенко А.Л., Плотников Т.П., Полькин И.С., Русанов Н.В., Сигалов Ю.М., Слобцов П.И., Согришин Ю.П., Соболев Ю.П., Тетюхин В.В., Тимофеева Л.Н., Усова ВВ., Цапалова Н.К., Шамраев В.Н., Шаханова Г.В., Шилин О.К.* Полуфабрикаты из титановых сплавов / Под ред. А.Ф. Аношкина, М.З. Ерманака. М.: ВИЛС, 1996. 581 с.
31. *Хаджиева О.Г., Илларионов А.Г., Попов А.А.* Влияние старения на структуру и свойства закаленного сплава на основе орторомбического алюминида титана (Ti2AlNb) // *ФММ.* 2014. Т. 115. № 1. С. 14–22.
32. *Kestner-Weykamp H.T., Ward C.H., Broderick T.F., Kaufman M.J.* Microstructures and phase relationships in the Ti₃Al + Nb system // *Scripta Metal.* 1989. V. 23. P. 1697–1702.
33. *Tretyachenko L.* Aluminium–Niobium–Titanium, in: Landolt-Bornstein, "Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (New Series), Group IV: Physical Chemistry. Ed.W. Martensen, "Ternary Alloy Systems. Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data Critically Evaluated by MSIT". G. Effenberg, S. Ilyenko (Eds.). Springer-Verlag. 2005. V. 11A3. P. 334–379.
34. *Окишев К.Ю.* Кристаллохимия и дефекты кристаллического строения. Учебное пособие. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2007. 97 с.
35. *Попов А.А., Илларионов А.Г., Греб С.В., Демаков С.Л., Карабанов М.С., Елкина О.А.* Фазовые

- и структурные превращения в сплаве на основе орторомбического алюминид титана // ФММ. 2008. Т. 106. № 4. С. 414–425.
36. Попов А.А., Гадеев Д.В., Илларионов А.Г., Демаков С.Л. Способ определения температуры полного полиморфного превращения жаропрочных двухфазных титановых сплавов (альфа+бета)-мартенситного класса Патент на изобретение RU2498280C1, 10.11.2013. Заявка № 2012120737/28 от 18.05.2012.
37. Демаков С.Л., Водозазский Ф.В. Исследование влияния температуры закалки на структуру и свойства сплава Ti – 19,6Al – 12,4Nb – 1,5V – 0,9Zr – 0,6Mo // Металловедение и термич. обр. металлов. 2018. № 5. С. 35–41.
38. Demakov S., Kylosova I., Stepanov S., Bönisch M. A General model for the crystal structure of orthorhombic martensite in ti alloys // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. 2021. Т. 77. № 2. С. 749–762.
39. Demakov S.L., Stepanov L.S., Popov A.A. Phase transformations in an α_2 titanium superalloy: I. Effects of the quenching temperature and time at quenching temperature on the phase composition and structure of the alloy // Phys. Met. Metal. 1998. Т. 86. № 5. С. 497–502.
40. Лившиц Б.Г., Крапошин В.С., Линецкий Я.Л. Физические свойства металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1980. 320 с.
41. Zhou Y.H., Wang D.W., Song L.J., Mukhtar A., Huang D.N., Yang C., Yan M. Effect of Heat Treatments on the Microstructure and Mechanical Properties of Ti2AlNb Intermetallic Fabricated by Selective Laser Melting // Mater. Sci. Eng. A. 2021. V. 817. P. 141352.
42. Демаков С.Л., Водозазский Ф.В., Илларионов А.Г., Шабанов М.А. Влияние условий охлаждения на структуру и свойства сплава ВТИ-4 // Металловедение и термич. обр. металлов. 2022. № 8. С. 34–39.