

ISSN 0015-3230

Том 124, Номер 2

Февраль 2023



ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 124, номер 2, 2023

Электрические и магнитные свойства

Особенности магнитного состояния упорядоченного массива ферромагнитных лент

*В. А. Орлов, Р. Ю. Руденко, А. В. Лукьяненко, В. Ю. Яковчук, В. А. Комаров,
В. С. Прокопенко, И. Н. Орлова* 117

Влияние обменно-корреляционных эффектов на стабилизацию полуметаллических свойств сплавов Mn_2VAl и Mn_2VSi

В. Д. Бучельников, Д. Р. Байгутлин, В. В. Соколовский, О. Н. Мирошкина 126

Магнитооптическая спектроскопия нанокompозитов $(CoFeB)_x(LiNbO_3)_{100-x}$ до порога перколяции: от суперпарамагнетизма и суперферромагнетизма до ферромагнетизма

*Е. А. Ганьшина, И. М. Припеченков, Н. Н. Перова, Е. С. Каназакова, С. Н. Николаев,
А. С. Ситников, А. Б. Грановский, В. В. Рыльков* 134

Эволюция магнитных свойств монокристаллов бората железа при допировании галлием

*Н. И. Снегирёв, А. В. Богач, И. С. Любутин, М. А. Чуев, С. В. Ягунов, Ю. А. Могиленец,
К. А. Селезнева, М. Б. Стругацкий* 141

Атомное упорядочение в сплавах Fe_2NiZ ($Z = Al, Ga, In, Sn$): влияние на анизотропию и свойства основного состояния

В. В. Соколовский, О. Н. Мирошкина, В. Д. Бучельников, М. Э. Грюнер 146

Нелинейная динамика намагниченности и упругого смещения пленки ЖИГ при частотно-модулированном возбуждении переменным магнитным полем

Д. А. Плешев, Ф. Ф. Асадуллин, В. С. Власов, Л. Н. Котов 154

Взаимосвязь валентности атомов Fe и кислородных вакансий в замещенном ортоферрите $La_{0.67}Sr_{0.33}FeO_{3-\gamma}$ в процессе термообработки

В. Д. Седых, В. С. Русаков, Т. В. Губайдулина, О. Г. Рыбченко, В. И. Кулаков 161

Влияние ширины интерфейса на константу обменного взаимодействия между ферро- и антиферромагнетиком

Л. Л. Афремов, Л. О. Брыкин, И. Г. Ильюшин 169

Влияние межфазного обменного взаимодействия на метастабильность магнитных состояний наночастиц ядро/оболочка

И. Г. Ильюшин, Л. Л. Афремов, В. Н. Харитонов 175

Эффективный способ магнитной гипертермии, основанный на явлении ферромагнитного резонанса

*С. В. Столяр, О. А. Ли, Е. Д. Николаева, А. М. Воротынов, Д. А. Великанов, Ю. В. Князев,
О. А. Баюков, Р. С. Исхаков, В. Ф. Пьянков, М. Н. Волочаев* 182

К механизму магнитоэлектрических явлений в пленках ферритов-гранатов

А. С. Каминский, Н. В. Мясников, А. П. Пятаков 190

Обратный эффект близости в гетероструктурах сверхпроводник–ферромагнитный диэлектрик

Д. В. Селезнев, В. О. Яговцев, Н. Г. Пугач, Я. В. Туркин, Е. Г. Екомасов, Б. Г. Львов 196

Хиральная спин-орбитроника гетероперехода гелимагнетик–нормальный металл

В. В. Устинов, И. А. Ясюлевич, Н. Г. Бебенин 204

Структура, фазовые превращения и диффузия

Кристаллизация и распад соединений с кристаллической структурой ауривиллиуса в псевдобинарной метастабильной системе $\text{Bi}_2\text{GeO}_5\text{--Bi}_2\text{SiO}_5$

Т. В. Бермешев, Е. Ю. Подшибякина, М. П. Бундин, Е. В. Мазурова, А. С. Самойло, А. С. Ясинский, О. В. Юшкова, Д. С. Ворошилов, В. М. Беспалов, А. Н. Залого, П. О. Юрьев 214

Изменение микроструктуры и фазового состава 3D-напечатанного сплава Ti--6Al--4V при механическом нагружении

А. В. Панин, М. С. Казаченок, Л. А. Казанцева, О. Б. Перевалова, С. А. Мартынов 226

Анализ композиционных эффектов ядерной трансмутации при облучении ванадиевых сплавов

А. Р. Белозерова, С. В. Белозеров 233

Структура и механические свойства стареющего сплава $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$ с эффектами памяти формы после механо-термической обработки

Н. Н. Куранова, В. В. Макаров, В. Г. Пушин, Н. А. Попов 239

Прочность и пластичность

Сравнительная характеристика структуры и функциональных свойств покрытий, формируемых на алюминиевых сплавах 2xxx и 7xxx серии методом плазменного электролитического оксидирования

Н. В. Летягин, А. А. Сокорев, В. Н. Кокарев, А. С. Шатров, А. Г. Цыденов, А. С. Финогеев, А. Ф. Мусин, М. И. Петржик 248

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622

ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНОГО СОСТОЯНИЯ УПОРЯДОЧЕННОГО МАССИВА ФЕРРОМАГНИТНЫХ ЛЕНТ

© 2023 г. В. А. Орлов^{a, b, *}, Р. Ю. Руденко^a, А. В. Лукьяненко^b, В. Ю. Яковчук^b, В. А. Комаров^b,
В. С. Прокопенко^c, И. Н. Орлова^c

^aСибирский федеральный университет, просп. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

^bИнститут физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок, 50, стр. 38, Красноярск 660036 Россия

^cКрасноярский государственный педагогический университет им. В.П. Астафьева,
ул. Ады Лебедевой, 89, Красноярск, 660049 Россия

*e-mail: vaorlov@sfu-kras.ru

Поступила в редакцию 21.09.2022 г.

После доработки 20.11.2022 г.

Принята к публикации 22.11.2022 г.

Обсуждаются особенности магнитного состояния массива параллельно ориентированных пермалловых лент. Массивы изготовлены методом взрывной литографии. Толщины лент составляли 180 нм, ширины 2.8 мкм, длины порядка 4 мм. Расстояния между лентами в разных образцах варьировались от 300 нм до 4 мкм. Обнаружено, что вдали от торцов ленты находятся в монокристаллическом состоянии с малоугловой рябью, распределение намагниченности которой коррелирует с неоднородностями боковых поверхностей лент. Помимо этого, наблюдается отчетливая связь в пространственном распределении ряби соседних лент при относительно малом расстоянии между ними. Это обстоятельство позволяет оценить роль магнитостатической связи магнитных подсистем элементов массива и оценить характерное значение случайного поля рассеяния, закрепляющего намагниченность.

Ключевые слова: магнитная доменная стенка, магнитный вихрь, ферромагнитная лента

DOI: 10.31857/S0015323022601295, **EDN:** HKKUJT

ВВЕДЕНИЕ

Низкомерные объекты подобные ферромагнитным микро-, нанолентам считаются перспективными объектами для использования в устройствах хранения информации и других устройствах спинтроники нового поколения [1–4]. Интерес к лентам обусловлен несколькими факторами. В частности, открывается возможность кратно увеличить плотность записи с одновременной миниатюризацией устройств. Решение этой двойственной задачи вынуждают исследовать магнитные свойства не только индивидуальных нанообъектов, но и их массивов [5–9]. Это обстоятельство неизбежно подводит к необходимости исследовать влияние взаимодействия магнитных подсистем нанообъектов на свойства массивов. Особенно это важно для устройств с высоким быстродействием и/или устройств спинтроники, в основе которых лежат быстро протекающие процессы перемангничивания [10–13].

В частности, в устройствах хранения информации нового поколения носителями бита являются топологические неоднородности намагниченности в магнитных лентах/проводах: маг-

нитные вихри/скирмионы, доменные стенки разных типов [14–20]. Важным является разработка надежного способа управления магнитным состоянием таких объектов. Как правило, процедура записи и считывания информации связана с управляемым скольжением топологических неоднородностей, которое спровоцировано наличием электромагнитных полей, спин-поляризованных токов и прочими факторами. На подвижность носителей бита влияют дефекты структуры, неоднородности полей и пр. В том числе на статическое магнитное состояние и процессы перемангничивания существенное влияние оказывают неоднородности полей рассеяния, за существование которых ответственны дефекты поверхности (шероховатости) нанопроволок/нанолент [21–25]. Более того, основным механизмом взаимодействия магнитных подсистем элементов в массивах может являться магнитостатическое взаимодействие посредством полей рассеяния.

В настоящей работе мы представляем экспериментальные результаты исследования упорядоченных массивов ферромагнитных лент с различным периодом следования элементов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Массивы параллельно ориентированных лент были сформированы методом взрывной литографии. На подготовленную кремниевую подложку наносился слой негативного фоторезиста AZ Nlof 2035. Данный фоторезист был выбран из-за высокой термостабильности (до 250°) и высокой химической стойкости. Стадией формирования маски резиста является создание равномерной пленки определенной толщины. Для этой операции использовалось центрифугирование, позволяющее получать равномерные пленки (отклонения от средней толщины вдоль поверхности не более $\pm 10\%$). Подложка закрепляется вакуумным присосом на центрифуге и после нанесения нескольких капель резиста раскручивается со скоростью 3000 об./мин. Планируемое действие центробежных сил приводит к образованию сверхгладких пленок с однородностью по толщине $\sim 1\%$, которую нельзя получить каким-либо другим способом. Затем производилась засветка через заранее подготовленный фотошаблон. На этапе экспонирования в качестве источника актиничного электромагнитного излучения использовалась ртутная лампа ДРШ-350, которая характеризуется высокой интенсивностью излучения, параллельностью светового пучка и его равномерностью. Затем образец промывался в проявителе, удаляющем фоторезист с неизменной структурой. После чего в высоком вакууме на подложку с фоторезистом производилось осаждение пленки термическим методом из сплава 80НХС. После осаждения покрытия образец погружается в органический растворитель, растворяющий фоторезист и обеспечивающий его удаление с поверхности полупроводника. При этом вместе с фоторезистом удаляются ненужные слои осажденного металла.

Таким образом были получены массивы лент размером 4×4 мм². Толщина лент $b = 180$ нм. Расстояние между лентами в различных массивах варьировалось от 4 до 0.3 мкм. На рис. 1 представлены морфологии образцов, полученные методом сканирующей зондовой силовой микроскопии. На рис. 2 показан пример морфологии лент на торцах. Форма в этой области имеет особенности в виде “вилки”.

Состояние намагниченности исследовалось методом магнитно-силовой микроскопии на микроскопе Veeco MultiMode NanoScope IIIa SPM System по двухпроходной методике в режиме регистрации частоты в качестве МСМ контраста. Детали магнитного состояния массива обсудим в следующем разделе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате анализа данных магнитно-силовой микроскопии обнаружено, что состояние лент практически однодоменное (преобладает ориентация намагниченности вдоль длинной оси) с замыканием потока на торцах лент посредством комбинированных доменных стенок, включающих в себя магнитные вихри (см. рис. 3).

Вихревому и квазивихревому распределению намагниченности на краях лент способствует дендридная форма с элементами полуокружностей. В работах [27–29] теоретически и в компьютерном моделировании получены диаграммы, определяющие соотношения линейных размеров наноразмерных магнетиков, при которых реализуются различные типы магнитных состояний (магнитный вихрь, намагниченность в плоскости, намагниченность перпендикулярно плоскости и пр.). Отношение толщины b к характерному радиусу кривизны R на границе лент (в нашем случае $b/R \approx 0.3$) по данным этих авторов соответствует состоянию магнитного вихря или вихревой доменной стенки. Это фактически подтверждается данными микроскопии.

Мы предполагаем, что при включении поля вихревые объекты, образованные на торцах лент и разделяющие домены, приходят в движение, перемещаясь вдоль длинной оси лент. При этом вихревые стенки движутся в случайном потенциале полей рассеяния, созданных неровностями поверхности. Это процесс перематывания лент является доминирующим [30].

Вдали от торцов наблюдается рябь намагниченности, практически повторяющая неровности боковых поверхностей лент (см. рис. 4). Поэтому мы связываем существование этой ряби с неоднородностями боковых поверхностей лент, где возникают поля рассеяния. Это справедливо для образцов а и б, где расстояние между лентами относительно велико и роль взаимодействия магнитных подсистем разных лент невелика.

Анализ контраста показал, что угловой разброс направления намагниченности вдали от торцов не превышает $\pm 20^\circ$. Эта оценка была получена из анализа МСМ-изображения путем проведения поперечного среза вдоль оси ленты – cross section анализ. На рис. 5 приведен пример для образца (б), на основе которого была определена связь между углом разориентации намагниченности и частотой. Между участками, имеющими максимальное различие в частоте на поперечном срезе, которое имеет значение $\Delta\nu = 1.2$ Гц, будет и максимальный угол между векторами намагниченности. При повороте магнитного момента примерно на 90° разность частот составляет $\Delta\nu = 2.5$ Гц. Эта связь угла с частотой была установлена благодаря анализу МСМ-изображения на краю той же самой ленты (см. рис. 6), где нам из-

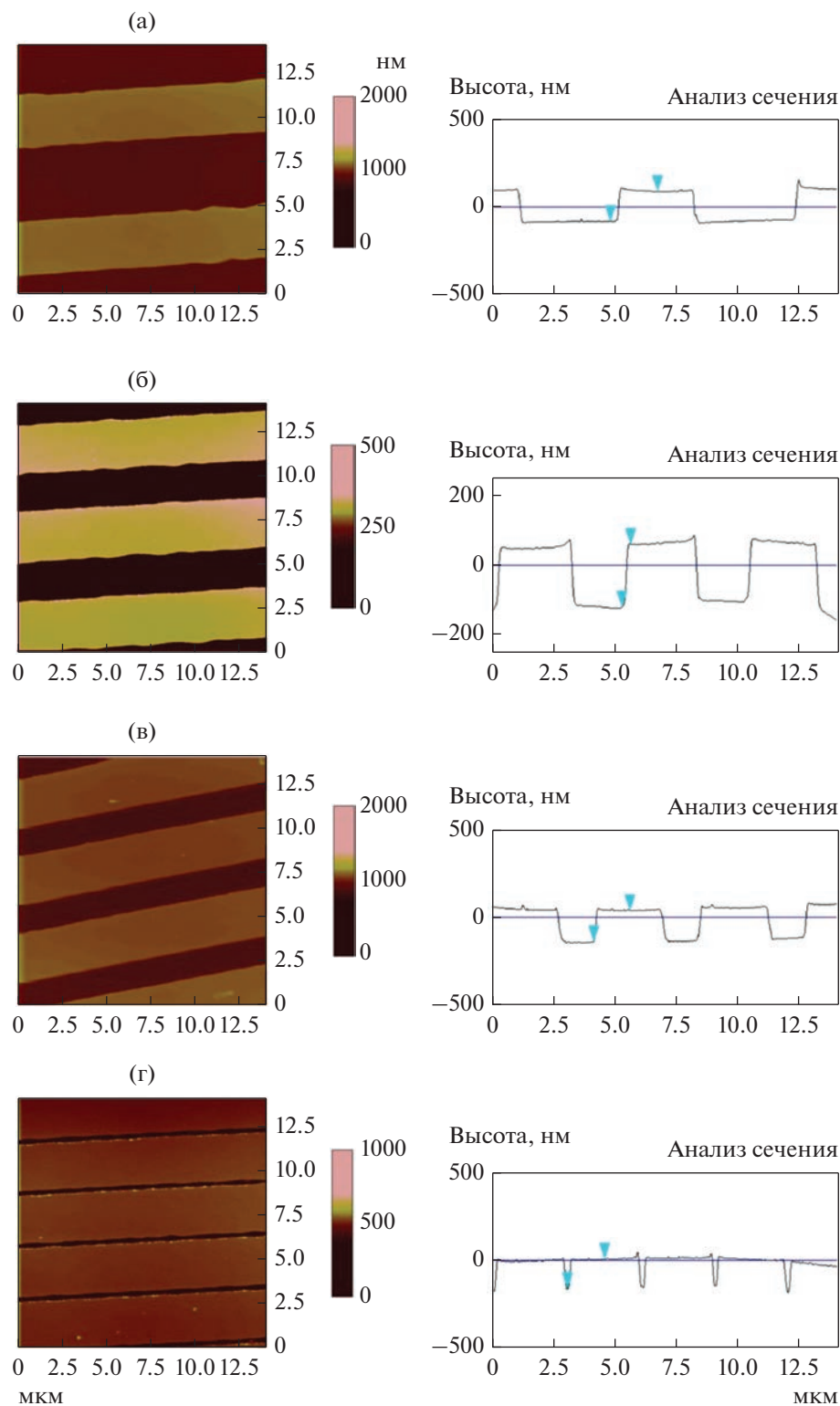


Рис. 1. Морфология упорядоченных массивов лент. Изображения получены вдали от торцов лент. Ширина лент составляет 2.8 мкм: а – расстояние между лентами ≈ 4 мкм; б – ≈ 2 мкм; в – ≈ 1.5 мкм; г – ≈ 0.3 мкм.

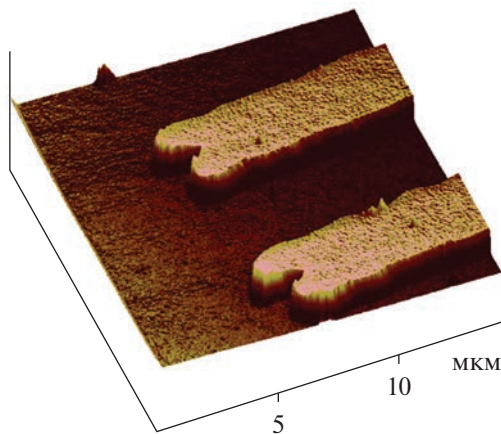


Рис. 2. Морфология лент на торцах.

вестно угловое распределение намагниченности, например, для магнитного вихря вблизи торца.

Важным обстоятельством является тот факт, что в массиве с близко расположенными лентами (образцы (в) и (г), см. рис. 7) распределения ряби намагниченности в разных лентах заметно коррелирует, что позволяет сделать вывод о значительном магнитостатическом механизме взаимодействия магнитных подсистем посредством полей рассеяния на неоднородностях боковых поверхностей. Это позволяет сделать оценку средней константы эффективной случайной анизотропии, выполняющей роль закрепляющего фактора, связанного с дефектами поверхности.

В работе [31] предложен теоретический метод оценки полей рассеяния, созданных шероховатостями поверхности ферромагнетика. Этот метод был развит в [32, 33] применительно к моделям со случайно распределенными неровностями. Согласно [31–33], поле, созданное неровностями можно оценить с помощью выражения

$$H = M_s \frac{\pi^2 h^2}{\sqrt{2} \lambda L} \exp\left(-\frac{2\pi d \sqrt{2}}{\lambda}\right). \quad (1)$$

Здесь M_s — намагниченность насыщения, h и λ — средняя глубина неровностей и средний период их следования соответственно, L — ширина магнетика (ширина лент), d — ширина немагнитного зазора (расстояние между лентами).

Оценить константу случайной анизотропии K_{ef} , связанной с существованием полей рассеяния можно из следующих простых рассуждений. Если между рябью намагниченности соседствующих лент проявляется заметная связь (как на рис. 5), то поле рассеяния, в котором находится выделенная лента, начинает выигрывать конкуренцию с закрепляющим полем эффективной анизотропии, со-

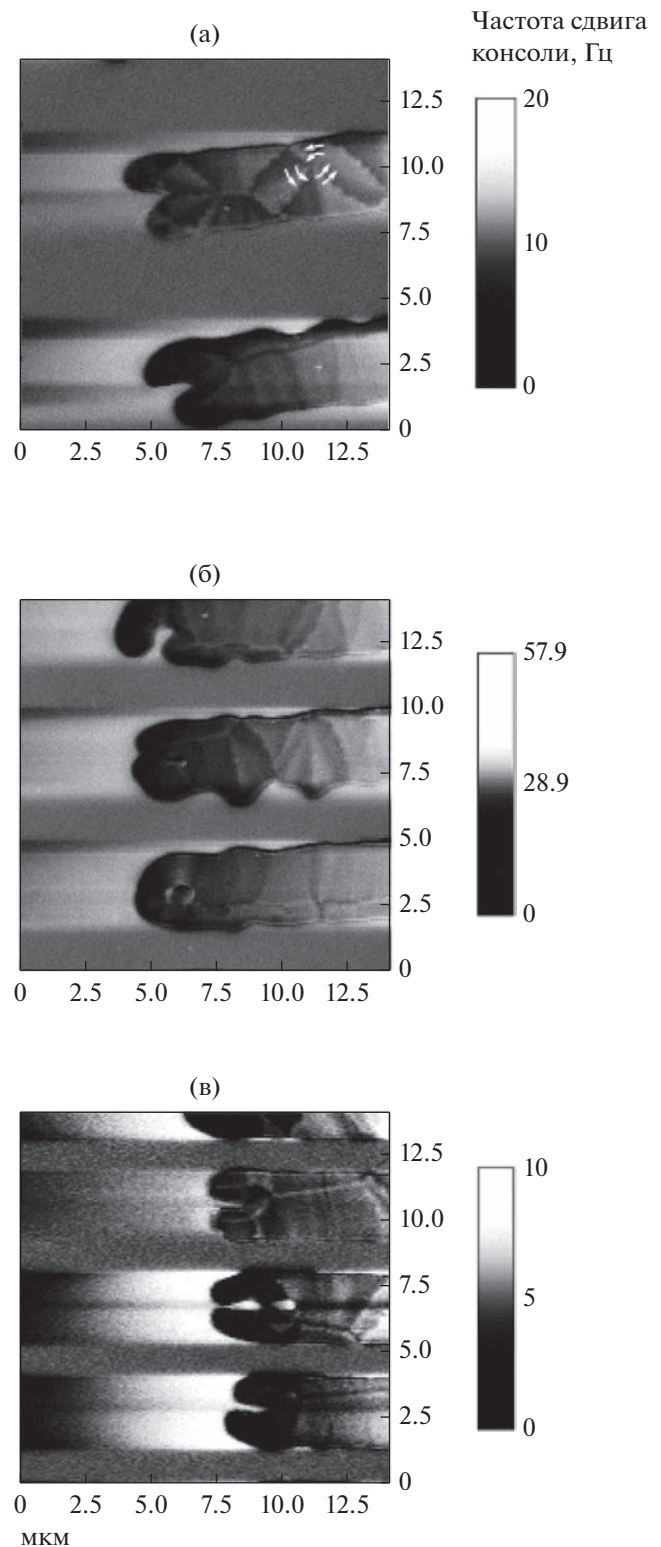


Рис. 3. Магнитно-силовой контраст вблизи торцов лент у массивов а, б, в. Светлыми стрелками на рисунке для образца а) показана примерная ориентация намагниченности вблизи вихревых образований.

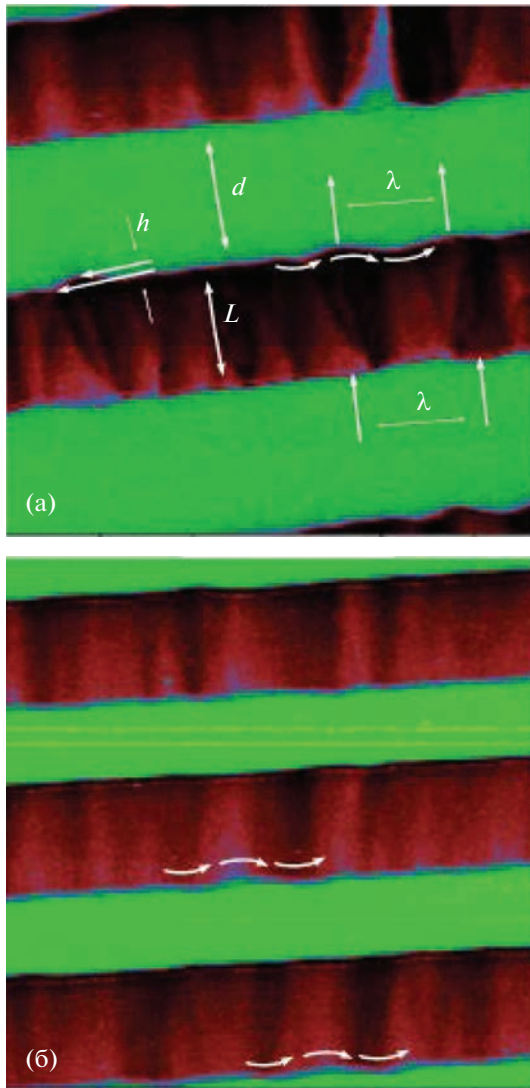


Рис. 4. Магнитно-силовой контраст вдали от торцов лент у массивов а, б. Светлыми стрелками вблизи боковых поверхностей показана примерная ориентация намагниченности.

зданной шероховатостями (эти поля сравнимы). Тогда для константы K_{ef} можно записать:

$$K_{ef} = H_M M_S. \quad (2)$$

Здесь H_M — поле рассеяния созданное всеми элементами массива вследствие дальнедействующего характера магнитостатического взаимодействия. В предположении, что все ленты намагничены в одном направлении, H_M можно оценить, проведя суммирование (1):

$$\begin{aligned} H_M &\approx 2M_S \frac{\pi^2}{\sqrt{2}\lambda L} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{2\pi d\sqrt{2}}{\lambda}\right) = \\ &= M_S \sqrt{2} \frac{\pi^2 h^2}{\lambda L} \left(\exp\left(\frac{2\pi d\sqrt{2}}{\lambda}\right) - 1 \right)^{-1}. \end{aligned} \quad (3)$$

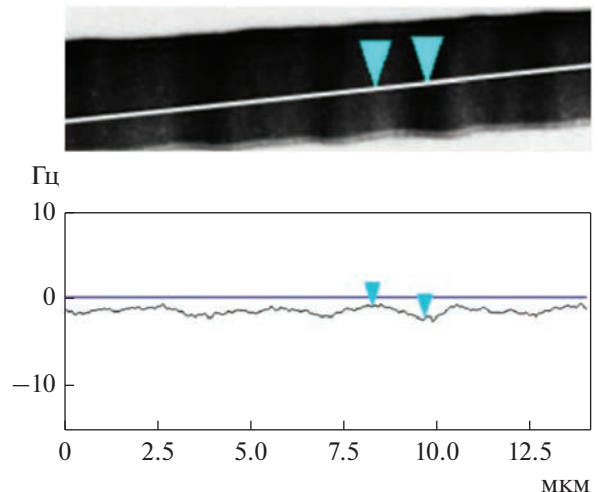


Рис. 5. Пример результата cross section вдоль длинной оси ленты вдали от торца.

Заметное ослабление корреляции ряби намагниченности лент мы наблюдаем на рис. 5 для образца (в). В образце (б) (см. рис. 4), этой связи практически нет. Поэтому можно утверждать, что интересующее нас расстояние d в формуле (3) примерно соответствует расстоянию между лентами в массиве с ($d \approx 1.5$ мкм). Характерная величина глубин шероховатостей h составляет примерно 0.2 мкм (см. верхний рис. 4), а период следования $\lambda \approx 4$ мкм (см. рис. 4). С учетом этих данных из выражений (2) и (3) для константы получим:

$$K_{ef} \approx 0.026 M_S^2. \quad (4)$$

В рамках магнитных измерений были получены петли гистерезиса методом Керра. Результаты показаны на рис. 6. Линейный размер участка, охваченного измерением, составлял порядок 3 мкм. В качестве источника света использовался лазер с круглой формой пятна. Измерения проведены по разным участкам каждого из образцов. Различий в петлях, принадлежащих одному массиву, снятых на разных участках, не обнаружено.

На кривых образцов (б) и (в) особенно выражены перетяжки, т.е. участки петли на которых происходит заметное понижение коэрцитивной силы по сравнению с петлями, полученными для сплошных пленок. Графики с перетяжками выглядят так, как будто по оси напряженности поля петля несколько сжата. Это позволят считать, что перемагничивание происходит подобно двух- (или более) компонентной системе. Действительно, в измеряемую область методом Керра частично попадают не более двух-трех лент. При этом для массивов (б) и (в) расстояние между лентами не настолько велико, чтобы считать их не взаимодействующими, но и не настолько мало, чтобы

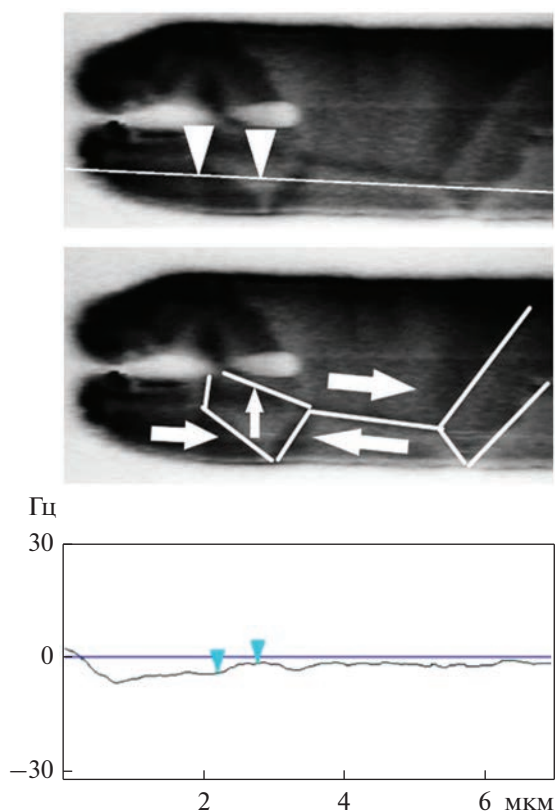


Рис. 6. Пример результата cross section вдоль длинной оси ленты вблизи торца.

это взаимодействие обеспечивало синхронное перемагничивание, подобное сплошной пленке. Для образцов (а) и (г) особенности в виде перетяжек практически не проявляются. Действительно, в случае массива (а) в область измерений попадает лишь одна лента (ведет себя как сплошная пленка), а в случае (г) магнитостатическая связь настолько велика, что перемагничивание происходит практически одновременно (подобно сплошному магнетику). Относительно небольшие значения коэрцитивной силы косвенно говорят о том, что процесс зарождения и движения вихревых доменных стенок вблизи торцов лент происходит в небольших полях по сравнению, например, с проволоками, где процесс перемагничивания обеспечивается скольжением традиционных стенок [34]. Основным механизмом перемагничивания в перпендикулярном направлении к оси лент (нижний ряд графиков на рис. 6) является процесс вращения намагниченности. Но присутствуют и особенности (перетяжки), которые мы связываем с исчезновением вихревой структуры по мере увеличения поля и приближения к насыщению.

Подведем итоги. Исследование методом магнитно-силовой микроскопии упорядоченных двумерных массивов ферромагнитных лент пока-

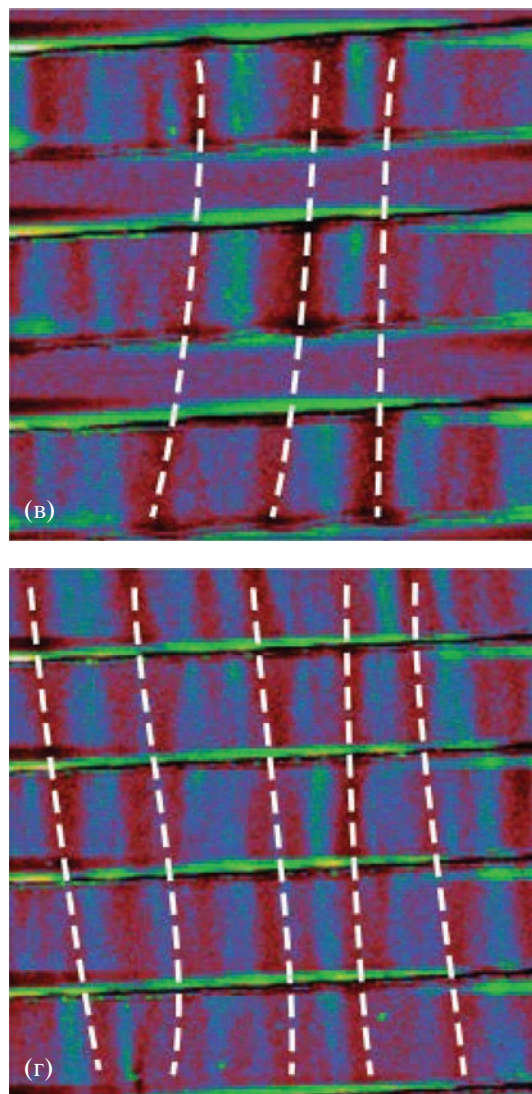


Рис. 7. Магнитно-силовой контраст вдали от торцов лент у массивов в, г. Светлыми штрих-пунктирными линиями показаны синхронизированные участки ряби намагниченности, принадлежащие разным лентам.

зало, что равновесным является практически однородное состояние намагниченности, ориентированное вдоль длинной оси лент с наложением малоугловой ряби. Период ряби определяется периодом неоднородностей боковых поверхностей лент. Это утверждение нарушается в массивах с относительно малым расстоянием между лентами, где наблюдается синхронизация ряби намагниченности разных лент вне зависимости от положения шероховатостей поверхности. Явление синхронизации мы связываем с наличием полей рассеяния, индуцированных дефектами поверхности.

Структурные неоднородности лент фактически создают случайный потенциал, в котором

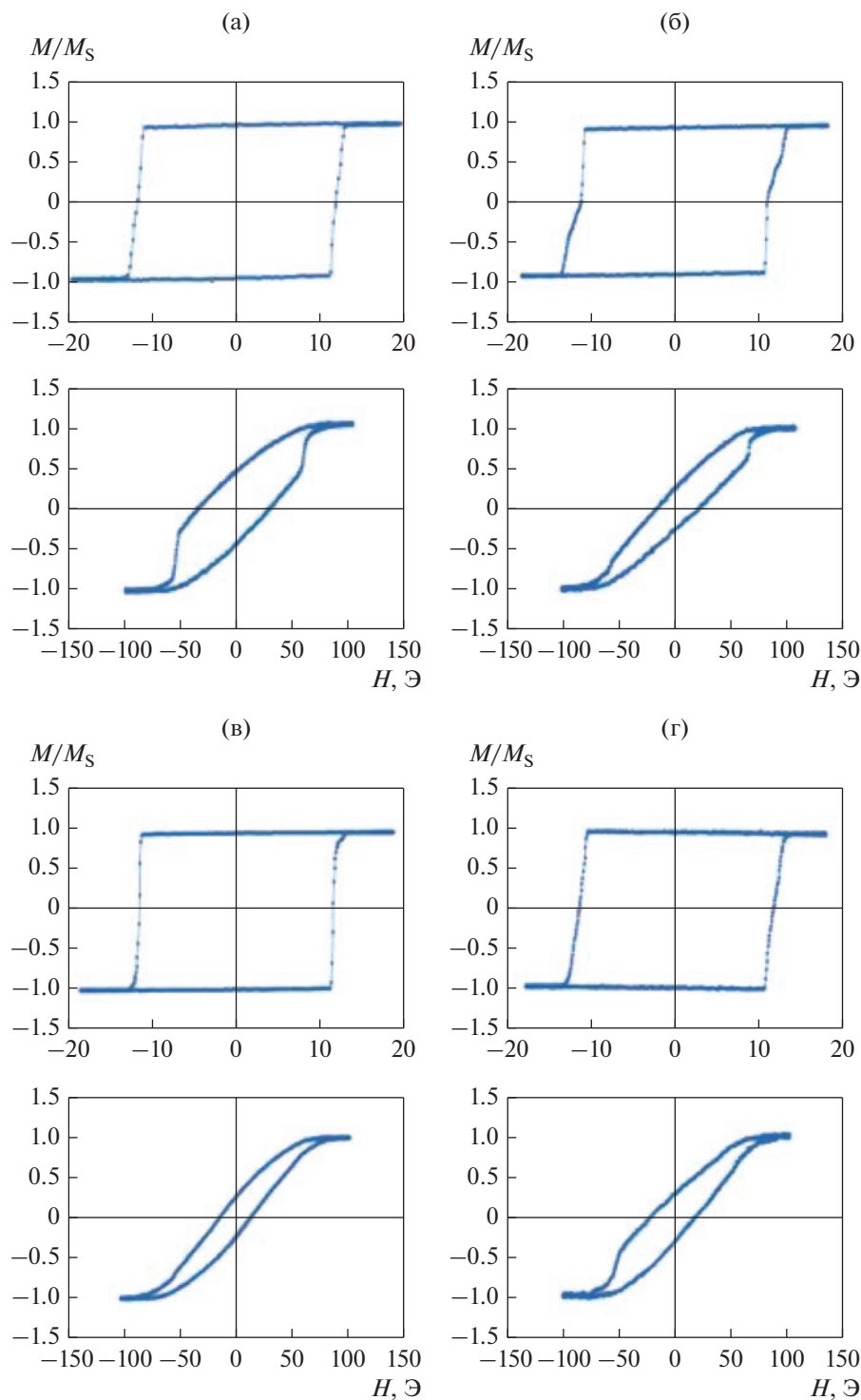


Рис. 8. Кривые перемагничивания массивов. Левый ряд рисунков соответствуют перемагничиванию вдоль длинной оси лент, правый ряд — перемагничивание под прямым углом к оси лент в плоскости массивов.

движутся доменные стенки при перемагничивании лент. Сравнение магнитного состояния образцов с различным расстоянием между элементами позволило оценить характерную величину случайного закрепляющего поля или среднюю

константу случайной анизотропии, наведенной неоднородностями поверхности.

Важно заметить, что снимки магнитно-силовой микроскопии говорят о наличии вихревых образований на торцах лент, что соответствует

теоретическим предсказаниям для образцов исследуемых геометрических размеров. Мы предполагаем, что в процессе перемагничивания комбинированные доменные стенки (смесь неелевских разворотов и магнитных вихрей), возникающие на концах лент, приходят в движение и скользят в случайном потенциале, созданном полями рассеяния, подобно движению вихревых стенок в поле случайной анизотропии [35].

Таким образом, разумно предположить, что эффекты, связанные с взаимодействием между элементами массивов, заметно влияют на магнитные состояния. Эти эффекты следует учитывать при проектировании устройств хранения данных особенно на основе массивов плотноупакованных элементов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-02-00696 в части изготовления образцов, и в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ темы FSRZ-2020-0011) в части магнитных измерений и теоретических расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Allwood D.A., Xiong G., Faulkner C.C., Atkinson D., Petit D., Cowburn R.P. Magnetic Domain-Wall Logic // *Science* 2005. V. 309. P. 1688–1692.
2. Hayashi M., Thomas L., Moriya R., Rettner C., Parkin S.S.P. Current-Controlled Magnetic Domain-Wall Nanowire Shift Register // *Science* 2008. V. 320. P. 209–211.
3. Parkin S.S.P., Hayashi M., Thomas L. Magnetic Domain-Wall Racetrack Memory // *Science* 2008. V. 320. P. 190–194.
4. Walker B.W., Cui C., Garcia-Sanchez F., Inorvia J.A.C., Hu X., Friedman J.S. Skymion Logic Clocked via Voltage Controlled Magnetic Anisotropy // (arXiv:2103.02724v2 [cond-mat.mes-hall] 5 Mar 2021).
5. Song J.-F., Bird J.P., Ochiai Y. A nanowire magnetic memory cell based on a periodic magnetic superlattice // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2005. V. 17. P. 5263–5268.
6. Kozlov A.G., Stebly M.E., Ognev A.V., Samardak A.S., Davydenko A.V., Chebotkevich L.A. Effective magnetic anisotropy manipulation by oblique deposition in magnetostatically coupled co nanostrip arrays // *J. Magn. Mater.* 2017. V. 422. P. 452–457.
7. Kozlov A.G., Stebly M.E., Ognev A.V., Samardak A.S., Chebotkevich L.A. Micromagnetic Structure of Co Stripe Arrays With Tuned Anisotropy // *IEEE Trans ON Magn.* 2015. V. 51(11). P. 2301604.
8. Purnama I., Chandra Sekhar M., Goolaup S., Lew W.S. Current-induced coupled domain wall motions in a two-nanowire system // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 99. P. 152501.
9. Iglesias-Freire O., Jaafar M., Perez L., O. de Abril, Vazquez M., Asenjo A. Domain configuration and magnetization switching in arrays of permalloy nanostrips // *J. Magn. Mater.* 2014. V. 355. P. 152–157.
10. Krishnia S., Purnama I., Lew W.S. Remote Walker breakdown and coupling breaking in parallel nanowire systems // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 105. P. 042404.
11. O'Brien D., Lewis L.R., Fernandez-Pacheco A., Petit D., Cowburn R.P. Dynamic Oscillations of Coupled Domain Walls // *Phys. Rev. Lett.* 2012. V. 108. P. 187202.
12. Su Y., Sun J., Hu J., Lei H. Current-driven spring-like oscillatory motion of coupled vortex walls in a two-nanostripe system // *EPL* 2013. V. 103. P. 67004.
13. Galkiewicz A.T., O'Brien L., Keatley P.S., Cowburn R.P., Crowell P.A. Resonance in magnetostatically coupled transverse domain walls // *Phys. Rev. B* 2014. V. 90. P. 024420.
14. Youk H., Chern G.-W., Merit K., Oppenheimer B., Tchernyshyov O. Composite domain walls in flat nanomagnets: The magnetostatic limit // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 99. P. 08B101.
15. Rougemaille N., Uhlir V., Fruchart O., Pizzini S., Vogel J., Toussaint J.C. Phase diagram of magnetic domain walls in spin valve nano-strips // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. P. 172404.
16. Thiaville A., Nakatani Y. Domain-Wall Dynamics in Nanowires and Nanostrips // *Appl. Phys.* 2006. V. 101. P. 161–205.
17. Jamet S., Rougemaille N., Toussaint J.C., Fruchart O. 25 – Head-to-head domain walls in one-dimensional nanostructures: An extended phase diagram ranging from strips to cylindrical wires, Editor(s): Manuel Vazquez // In Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, Magnetic Nano- and Microwires, Woodhead Publishing, 2015. P. 783–811 (ISBN 9780081001646)
18. Janutka A. Complexes of Domain Walls in Ferromagnetic Stripes // *Acta Phys. Polonica A.* 2013. V. 124. P. 641–648.
19. Orlov V.A., Ivanov A.A., Orlova I.N. On the Effect of Magnetostatic Interaction on the Collective Motion of Vortex Domain Walls in a Pair of Nanostrips // *Phys. Stat. Sol. B.* 2019. P. 1900113.
20. Nguyen V.D., Fruchart O., Pizzini S., Vogel J., Toussaint J.-C., Rougemaille N. Third type of domain wall in soft magnetic nanostrips // *Scientific RepoRts*. V. 5. P. 12417. <https://doi.org/10.1038/srep12417>
21. Иванов А.А., Орлов В.А. Сравнительный анализ механизмов закрепления доменной стенки в нанопроволоке // *ФТТ*. 2011. Т. 53. С. 2318–2326.
22. Bogart L.K., Atkinson D., O'Shea K., McGrouther D., McVitie S. Dependence of domain wall pinning potential landscapes on domain wall chirality and pinning site geometry in planar nanowires // *Phys. Rev. B* 2009. V. 79. P. 054414.
23. Brandao J., Novak L.K., Lozano H., Soledade P.R., Mello A., Garcia F., Sampaio L.C. Control of the magnetic vortex chirality in Permalloy nanowires with asymmetric notches // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 116. P. 193902.
24. Burn D.M., Arac E., Atkinson D. Magnetization switching and domain-wall propagation behavior in edge-modulated ferromagnetic nanowire structures // *Phys. Rev. B* 2013. V. 88. P. 104422.
25. Kim K.-J., Gim G.-H., Lee J.-C., Ahn S.-M., Lee K.-S., Cho Y. J., Lee C.-W., Seo S., Shin K.-H., Choe S.-B.

- Depinning Field at Notches of Ferromagnetic Nanowires With Perpendicular Magnetic Anisotropy // IEEE Trans. On Magn. 2009. V. 45(10). P. 4056–4058.
26. Vidal E.V., Ivanov Y.P., Mohammed H., Kosel J. A detailed study of magnetization reversal in individual Ni nanowires // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 106, P. 032403.
27. Guslienko K.Yu., Novosad V. Vortex state stability in soft magnetic cylindrical nanodots // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. P. 4451.
28. Scholz W., Guslienko K.Yu., Novosad V., Suess D., Schrefl T., Chantrell R.W., Fidler J. Transition from single-domain to vortex state in soft magnetic cylindrical nanodots // J. Magn. Magn. Mater. 2003. V. 266. P. 155–163.
29. Rougemaille N., Uhlor V., Fruchart O., Pizzini S., Vogel J., Toussaint J.-C. Phase diagram of magnetic domain walls in spin valve nano-strips // App. Phys. Lett. 2012. V. 100(17). P. 172404.
30. Иванов А.А., Орлов В.А. Сценарии перемагничивания тонких проволок // ФТТ. 2015. Т. 57. С. 2143–2150.
31. Neel L. Sur un nouveau mode de couplage entre les aimantations de deux couches minces ferromagnétiques. Comptes Rendus Hebdomadaires Des Sciences De // Academ. des Sci. 1962. V. 255(15). P. 1676–1681.
32. Kamali Ashtiani M.J., Mokhtarzadeh M., Hamdi M., Mohseni S.M. Morphological magnetostatic coupling in spin valves due to anisotropic self-affine interface roughness // J. Appl. Phys. 2020. V. 127. P. 095301.
33. Tiusan C., Hehn M., Ounadjela K. Magnetic-roughness-induced magnetostatic interactions in magnetic tunnel junctions // Eur. Phys. J. B 2002. V. 26. P. 431–434.
34. Goolaup S., Singh N., Adeyeye A.O. Coercivity Variation in $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ Ferromagnetic Nanowires // IEEE Trans. Nanotech. 2005. V. 4(5). P. 523–526.
35. Orlov V.A., Patrin G.S., Dolgoplova M.V., Orlova I.N. Magnetic vortex near the extended linear magnetic inhomogeneity // J. Magn. Magn. Mater. 2021. V. 533. P. 167999.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622

ВЛИЯНИЕ ОБМЕННО-КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ НА СТАБИЛИЗАЦИЮ ПОЛУМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ Mn_2VAl и Mn_2VSi

© 2023 г. В. Д. Бучельников^{а, *}, Д. Р. Байгутлин^а, В. В. Соколовский^а, О. Н. Мирошкина^б

^аЧелябинский государственный университет, ул. Бр. Кашириных, 129, Челябинск, 454001 Россия

^бУниверситет Дуйсбурга-Эссена, ул. Лотарштрассе, 1-21, Дуйсбург, 47057 Германия

*e-mail: buche@csu.ru

Поступила в редакцию 21.09.2022 г.

После доработки 02.11.2022 г.

Принята к публикации 05.12.2022 г.

Представлены теоретические исследования роли обменно-корреляционных эффектов в предсказании полуметаллических свойств ферромагнитных сплавов Гейслера Mn_2VAl и Mn_2VSi , представляющих особый интерес в спинтронике. Электронные, магнитные и структурные свойства изучены в рамках теории функционала плотности. Показано, что учет дополнительных корреляционных эффектов позволяет обнаружить два состояния, близких по энергии, но с различающимися магнитными моментами. Состояние с низкой намагниченностью демонстрирует полуметаллический характер со 100%-ной спиновой поляризацией, тогда как состояние с высокой намагниченностью обладает металлическим характером.

Ключевые слова: первопринципные вычисления, полуметаллический ферромагнетик, обменно-корреляционный функционал, GGA, мета-GGA

DOI: 10.31857/S0015323022601301, **EDN:** HKPCLY

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы все больший интерес мирового научного сообщества направлен на исследования материалов, применимых в спинтронике — одной из современных областей электроники. В основе спинтроники лежит возможность управления спиновыми степенями свободы носителей заряда в ферро-, ферри- и антиферромагнитных полуметаллах, влекущая за собой протекание спин-поляризованного тока и, как следствие, спин-зависимых физических эффектов (магнитосопротивления и эффекта переноса спина). Главной особенностью магнитоупорядоченных полуметаллических сплавов является наличие энергетической щели на уровне Ферми для одного из электронных состояний (“спин вверх” или “спин вниз”) и ее отсутствие в другом электронном состоянии. Такая комбинация обеспечивает 100%-ную спиновую поляризацию носителей заряда в одном из электронных состояний, и в результате они могут проявлять металлический характер в одном спиновом направлении (канале) и полупроводниковый — в другом.

Яркими представителями материалов, перспективных для применения в устройствах спинтроники, являются полуметаллические ферро- и

ферромагнетики и спиновые бесщелевые полупроводники на основе сплавов Гейслера [1–5]. Такие сплавы демонстрируют стабильную полуметаллическость, высокую температуру Кюри T_C , совместимость кристаллических структур для создания гетероструктур, предсказуемость их физических свойств простым эмпирическим соотношением, таким как правило Слейтера–Полинга, или степенью атомного беспорядка и силой обменных взаимодействий. Кроме того, сплавы Гейслера являются тройными интерметаллическими соединениями, и комбинация входящих в состав элементов, а также их процентное соотношение позволяют добиться тех или иных желаемых свойств уже известных и новых композиций.

Наиболее известным классом ферромагнитных (ФиМ) сплавов Гейслера, демонстрирующих полуметаллические свойства, являются соединения на основе Mn (Mn_2YZ , где $Y = V, Cr, Fe, Co, Ni$ и $Z = Al, Ga, Si, Ge, Sn, In$ [6–13]). Они обладают низким магнитным моментом (ввиду спиновой компенсации атомов Mn) и высокой температурой Кюри, сравнимой с T_C полуметаллических ферромагнетиков, что в совокупности позволяет снизить паразитные поля. Среди сплавов Mn_2YZ первым полуметаллическим ферромагнетиком,

теоретически предсказанным в рамках расчетов зонной структуры [14], был Mn_2VAl . Для данного сплава обнаружена энергетическая щель на уровне Ферми для канала “спин вверх” в противоположность полуметаллическим ферромагнитным (ФМ) сплавам Гейслера с энергетической щелью на канале “спин вниз”. Данная работа показала, что такое поведение можно предсказать из правила Слейтера–Полинга [15] в случае, когда из него следует отрицательное значение магнитного момента (данное правило связывает магнитный момент m и число валентных электронов N_v в полуметаллических соединениях Гейслера как $m = N_v - 24$). Галанакис и др. [16] рассмотрели влияние легирования Co и Fe на полуметаллические свойства сплавов Mn_2VAl и Mn_2VSi . Авторы пришли к выводу, что соединения с добавкой Fe становятся немагнитными полуметаллами, тогда как частичное замещение атомов Mn атомами Co приводит к проявлению полуметаллического антиферромагнитного характера. В последнем случае при нулевой температуре достигается полная спиновая компенсация, обусловленная антипараллельным упорядочением магнитных моментов Mn и Co. Рост температуры приводит к возникновению небольшого магнитного момента из-за формирования неэквивалентных магнитных подрешеток [17]. Интерес мирового научного сообщества также вызывают соединения Mn_2CoZ ($Z = \text{Al, Si, Ge, Sn, Sb}$) [18–20], Mn_2FeZ ($Z = \text{Al, Sb}$) [8] и Mn_2CrZ ($Z = \text{Al, Sb}$) [6] вследствие их ярко выраженных полуметаллических свойств.

В настоящее время в литературе можно найти достаточно большое количество исследований, посвященных изучению полуметаллического характера сплавов Mn_2YZ в рамках первопринципных расчетов зонной структуры. Однако до сих пор остаются открытыми вопросы влияния обменно-корреляционных эффектов на предсказание электронной структуры и полуметаллических свойств таких материалов. На сегодняшний день самым распространенным методом описания обменно-корреляционных эффектов остается приближение обобщенного градиента (generalized gradient approximation, GGA). Однако в случае полуметаллических сплавов данное приближение не позволяет получить энергетическую щель в канале “спин вверх” или “спин вниз” на уровне Ферми, ответственную за полуметаллическость. Предполагается, что учёт дополнительных взаимодействий в рамках аппроксимаций более новых поколений позволит решить эту проблему и повысит точность вычислений. В связи с этим в данной работе основное внимание уделено выявлению роли обменно-корреляционных эффектов при описании электронной структуры, полуметаллических, магнитных и структурных свойств сплавов Mn_2VAl и Mn_2VSi .

ДЕТАЛИ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Исследования выполнены в рамках теории функционала плотности с помощью метода связанных проекционных плоских волн (PAW), реализованного в программном пакете VASP [21, 22]. Учет обменно-корреляционных эффектов осуществлен в рамках приближения обобщенного градиента (GGA), учитывающего градиент электронной плотности (функционал PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof) [23]), и мета-обобщенного градиента (мета-GGA), дополнительно учитывающего зависимость от плотности кинетической энергии. Данное приближение реализовано в недавно разработанном функционале SCAN (strongly constrained and appropriately normed) [24].

Расчеты выполнены для элементарной ячейки, состоящей из 16 атомов и позволяющей смоделировать два типа кристаллических структур – прямую и обратную гейслеровские решетки. В прямой $L2_1$ -решетке (рис. 1а) атомы Mn располагаются в эквивалентных позициях $8c$ ($1/4, 1/4, 1/4$) и $(3/4, 3/4, 3/4)$, в то время как атомы Al (Si) и V занимают $4a$ ($0, 0, 0$) и $4b$ ($1/2, 1/2, 1/2$) позиции Вайкоффа. В обратной XA гейслеровской структуре (рис. 1б) атомы Mn размещены в неэквивалентных позициях $4a$ ($0, 0, 0$) и $4c$ ($1/4, 1/4, 1/4$), тогда как V и Al (Si) – в позициях $4b$ ($1/2, 1/2, 1/2$) и $4d$ ($3/4, 3/4, 3/4$) соответственно.

Для PAW-потенциалов использованы следующие конфигурации валентных электронов: $3s^23p^64s^23d^5$ для Mn, $3s^23p^64s^23d^3$ для V, $3s^23p^1$ для Al и $3s^23p^2$ для Si. Энергия обрезания плоских волн составляла 450 эВ. Генерация сетки k -точек в обратном пространстве выполнена по схеме Монкхорста–Пака. Геометрическая оптимизация кристаллической структуры выполнена на сетке $8 \times 8 \times 8$ k -точек, тогда как расчеты плотностей электронных состояний (densities of states, DOS) и зонной структуры – на сетке $17 \times 17 \times 17$ k -точек. Критерии сходимости полной энергии и остаточных атомных сил выбраны 10^{-6} эВ и 10^{-2} эВ/Å, соответственно. При оптимизации проведена полная релаксация объема кристалла и найден минимум энергии, соответствующий равновесному параметру решетки. Крайние значения, используемые при релаксации, взяты исходя из того, что для хорошо изученных сплавов Гейслера на основе $3d$ -переходных металлов значение параметра решетки находится в диапазоне от ≈ 5.6 Å до ≈ 6.4 Å [6–13]. После этого параметр решетки дополнительно уточнен с помощью релаксации структуры, считая степенями свободы позиции ионов, объем и форму ячейки с помощью алгоритма сопряженного градиента.

В качестве магнитных конфигураций рассмотрены ФМ и антиферромагнитное (АФМ) упорядочения. В ФМ состоянии магнитные моменты

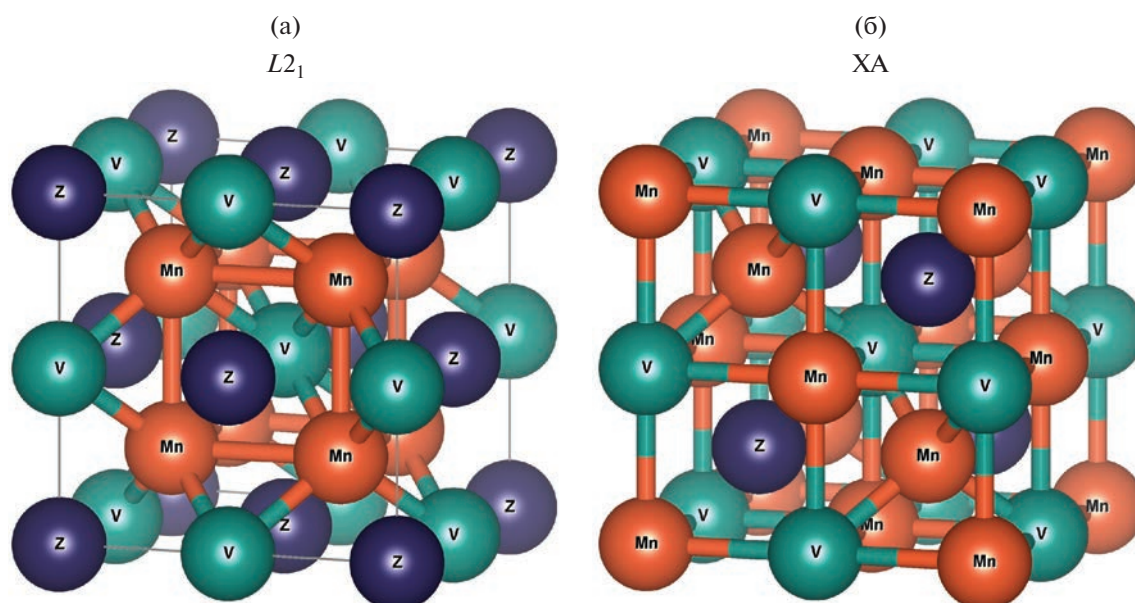


Рис. 1. Два типа кристаллических решеток сплавов Гейслера Mn_2VZ : (а) прямая $L2_1$ (пространственная группа $Fm\bar{3}m$, № 225, прототип: Cu_2MnAl) и (б) обратная ХА (пространственная группа $F43m$, № 216, прототип: Hg_2TiCu) структуры.

атомов Mn параллельны друг другу, тогда как магнитные моменты атомов V ориентированы антипараллельно им. В случае АФМ состояния магнитные моменты атомов Mn антипараллельны друг другу в шахматном порядке, тогда как магнитный момент атомов V равен нулю.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что сплавы Гейслера на основе Mn (Mn_2YZ) могут кристаллизоваться в прямую $L2_1$ или обратную ХА кубические структуры в зависимости от соотношения между зарядовыми числами X и Y элементов. Конкуренция между указанными типами кристаллических структур может приводить к возникновению АФМ взаимодействия атомов Mn и, следовательно, ФМ или АФМ упорядочению. В связи с этим первый этап исследований связан с выполнением геометрической оптимизации обеих кристаллических структур с учетом различного магнитного упорядочения.

На рис. 2 представлены результаты расчетов полной энергии рассматриваемых структур относительно структуры с наименьшей энергией в зависимости от параметра решетки сплавов Mn_2VAl и Mn_2VSi , выполненных с использованием PBE и SCAN функционалов. Видно, что оба функционала предсказывают $L2_1$ структуру с ФМ упорядочением как энергетически наиболее выгодную для Mn_2VAl и Mn_2VSi . Стоит отметить, что предпочтительность прямой структуры является типичным результатом для сплавов Гейслера X_2YZ , у

которых валентность X элемента больше валентности Y элемента.

В качестве различий PBE и SCAN в описании свойств основного состояния можно отметить, что разница энергий ΔE между прямой и обратной структурами меньше в случае расчетов с помощью SCAN. Однако даже наименьшая $\Delta E = E^{AFM} - E^{FM} \approx 35$ мэВ/атом для Mn_2VSi представляется довольно большой, и обратная решетка с АФМ упорядочением не может рассматриваться в качестве конкурентной для ФМ $L2_1$.

В связи с этим остановимся подробнее на рассмотрении кривых $\Delta E(a)$ наиболее выгодной конфигурации ФМ $L2_1$. В случае PBE расчетов, на кривой $\Delta E^{FM}(a)$ наблюдается один глобальный минимум при ≈ 5.8 и 5.65 Å для Mn_2VAl и Mn_2VSi , (рис. 2а, 2б). Полученные равновесные параметры решетки находятся в хорошем согласии с экспериментальными и теоретическими работами, результаты которых для сравнения приведены в табл. 1 (во всех работах, цитируемых в табл. 1, тип решетки установлен как $L2_1$). Однако стоит отметить, что расширение решетки приводит к небольшому изгибу кривой $\Delta E(a)$ для Mn_2VAl при $a \approx 6.15$ Å, что связано с появлением фазы с высоким магнитным моментом, как будет показано позже. Аналогичный изгиб наблюдается и для Mn_2VSi при большем параметре решетки (не показан на рис. 2б в выбранном масштабе).

Дополнительный учет корреляционных эффектов в рамках SCAN функционала приводит к принципиально отличному поведению полной

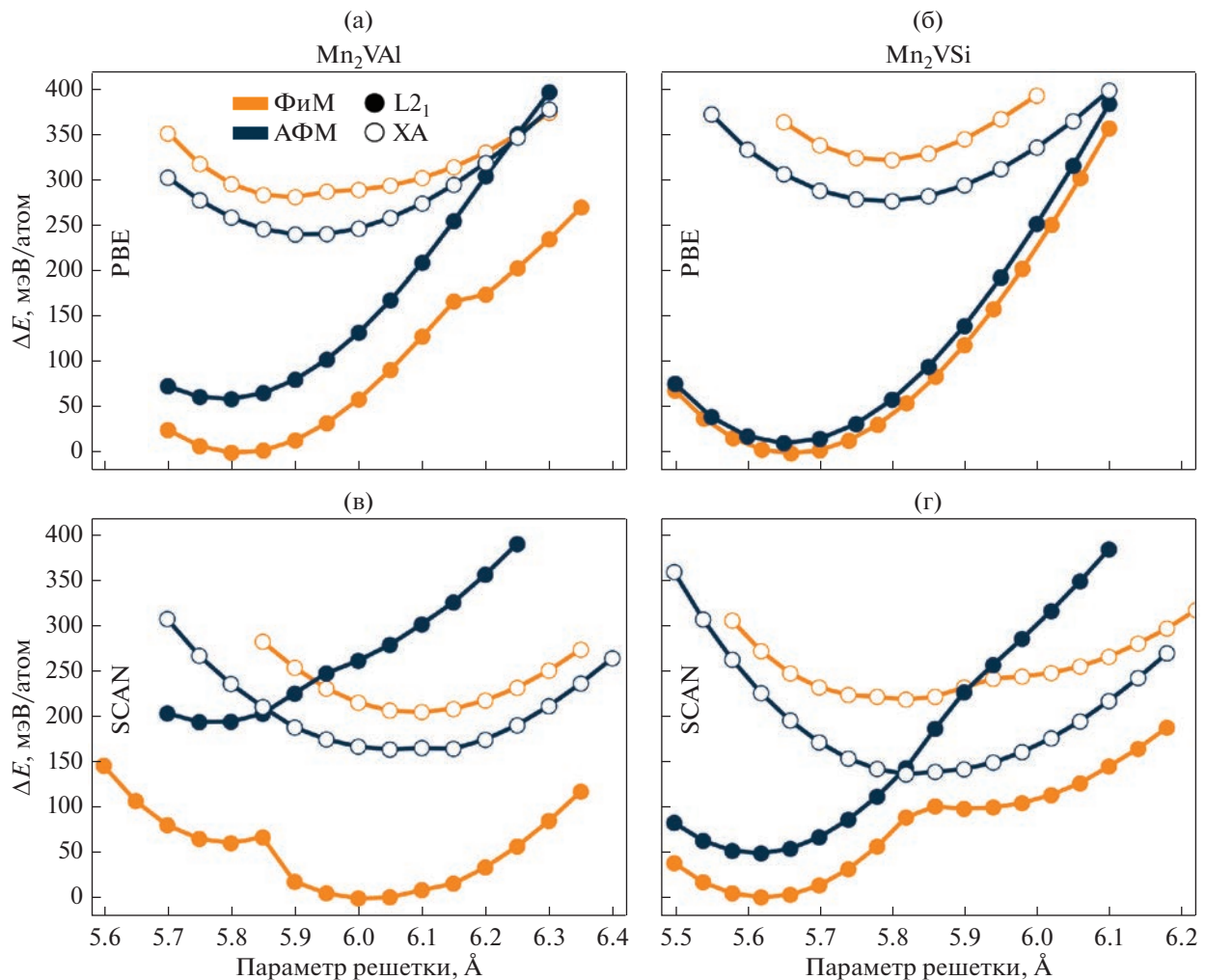


Рис. 2. Разность полных энергий (ΔE) для Mn_2VAI и Mn_2VSi как функции параметра решетки, рассчитанных с помощью (а, б) PBE и (в, г) SCAN функционалов. Для каждого случая ΔE построена по отношению к фазе с наименьшей энергией. Результаты представлены для кубических структур L_{21} и XA типа с ФМ и АФМ упорядочением.

энергии сплавов. SCAN кривые $\Delta E^{\text{ФМ}}(a)$ для обоих сплавов характеризуются двумя ярко выраженными минимумами. Для сплава Mn_2VSi глобальный энергетический минимум наблюдается при том же значении постоянной решетки $a \approx 5.65 \text{ \AA}$, что и в случае PBE, тогда как локальный минимум соответствует большему значению a^{SCAN} (рис. 2г). Напротив, для Mn_2VAI глобальный минимум обнаружен при параметре решетки $a^{\text{SCAN}} \approx 6 \text{ \AA}$, большем, чем соответствующий левому (локальному) минимуму кривой ΔE и полученный с помощью PBE $a \approx 5.8 \text{ \AA}$. Для обоих сплавов разница энергий между глобальным и локальным минимумами не превышает 100 мВ/атом, и поиск возможных способов уменьшения этой разницы может лечь в основу дальнейших исследований. Так как минимум с небольшим магнитным моментом соответствует полуметаллическому состоянию, а минимум с высоким магнитным моментом — метал-

лическому, это позволяет создать устройство с переключаемым давлением/магнитным полем состоянием полуметалл—металл, что можно использовать, например, для создания материальной базы троичных компьютеров или диодов с управляемой поляризацией. Для этого необходимо реализовать ситуацию (например, с помощью внешних напряжения, магнитного поля или легирования), когда в сплаве оба минимума сравниваются по энергии. Предполагается, что в таком случае можно получить образцы с различным характером “металличности” и применять их для переключения с полуметаллического на металлическое состояние и наоборот.

Рассмотрим теперь поведение намагниченности ФМ L_{21} структуры сплавов Mn_2VAI и Mn_2VSi . Зависимости полных магнитных моментов от параметра решетки, полученные с помощью PBE и SCAN функционалов, приведены на

Таблица 1. Параметр решетки (a , Å), спиновые магнитные моменты атомов Mn и V (μ_{Mn} и μ_{V} , $\mu_{\text{B}}/\text{атом}$) и полные магнитные моменты ($\mu_{\text{пол}}$, $\mu_{\text{B}}/\text{ф.е.}$) сплавов Mn_2VSi и Mn_2VAl , полученные с помощью функционалов PBE и SCAN для состояний с низким магнитным моментом (LMS) и высоким магнитным моментом (HMS)

Mn_2VSi					Mn_2VAl				
	a	μ_{Mn}	μ_{V}	$\mu_{\text{пол}}$		a	μ_{Mn}	μ_{V}	$\mu_{\text{пол}}$
PBE (LMS)	5.657	0.639	−0.374	0.941	PBE (LMS)	5.804	1.344	−0.807	1.999
SCAN (LMS)	5.617	0.859	−0.715	1.000	SCAN (LMS)	5.798	1.732	−1.462	2.013
SCAN (HMS)	5.885	3.072	−1.774	4.529	SCAN (HMS)	6.002	3.115	−2.086	4.215
Расчет [28]	—	0.700	−0.390	0.970	Расчет [27]	5.687	1.264	−0.581	1.930
Расчет [27]	5.56	0.000	0.000	0.000	Расчет [28]	—	1.520	−0.950	2.000
Расчет [16]	6.175	−0.960	0.856	1.000	Расчет [14]	5.875	1.500	−0.900	2.100
—	—	—	—	—	Эксп. [25]	5.875	1.2	−0.700	1.700
—	—	—	—	—	Эксп. [26]	—	1.500	−0.900	2.100
—	—	—	—	—	Эксп. [29]	—	1.430	−1.040	1.820

рис. 3. Для всех случаев наблюдается ступенчатое поведение магнитного момента при нулевой температуре, что указывает на возможность существования данных сплавов в двух $\Phi\text{иМ}$ состояни-

ях: состояние с низкой намагниченностью при меньшем параметре решетки (левый минимум кривой $\Delta E^{\Phi\text{иМ}}(a)$) и состояние с высокой намагниченностью при большем a (правый минимум кривой $\Delta E^{\Phi\text{иМ}}(a)$).

Стоит отметить, что оба функционала предсказывают целое значение магнитного момента при равновесном параметре решетки (в данном случае — для левого минимума ΔE^{SCAN}), свидетельствуя о полуметаллическом характере электронных свойств рассматриваемых сплавов. Полученные с помощью PBE и SCAN полные магнитные моменты равны 2 $\mu_{\text{B}}/\text{ф.е.}$ для Mn_2VAl и 1 $\mu_{\text{B}}/\text{ф.е.}$ для Mn_2VSi и находятся в согласии с правилом Слейтера–Полинга [15].

Рассмотрим $\Phi\text{иМ}$ состояние с высоким магнитным моментом (рис. 3). Переход в данное состояние при изменении объема решетки сопровождается изломом кривой $\Delta E(a)$ в случае PBE функционала и возникновением явного минимума (глобального для Mn_2VAl и локального для Mn_2VSi) в случае SCAN функционала (рис. 2). При этом магнитные моменты для Mn_2VAl и Mn_2VSi принимают дробные значения для обоих функционалов, что указывает на металлический характер электронной структуры вблизи уровня Ферми. Таким образом, учет дополнительных электронных взаимодействий в обменно-корреляционной энергии приводит к возможности обнаружения двух магнитных фаз с низким и высоким магнитным моментом, характеризующихся полуметаллическим и металлическим поведением. При этом переход между двумя состояниями наблюдается вблизи равновесного параметра решетки (см. рис. 3).

Для более детального анализа магнитных свойств Mn_2VAl и Mn_2VSi спиновые моменты атомов Mn и V, а также полный спиновый магнитный момент приведены в табл. 1. Магнитные моменты атомов Mn и V разноразнаправлены, благодаря чему полный магнитный момент становится

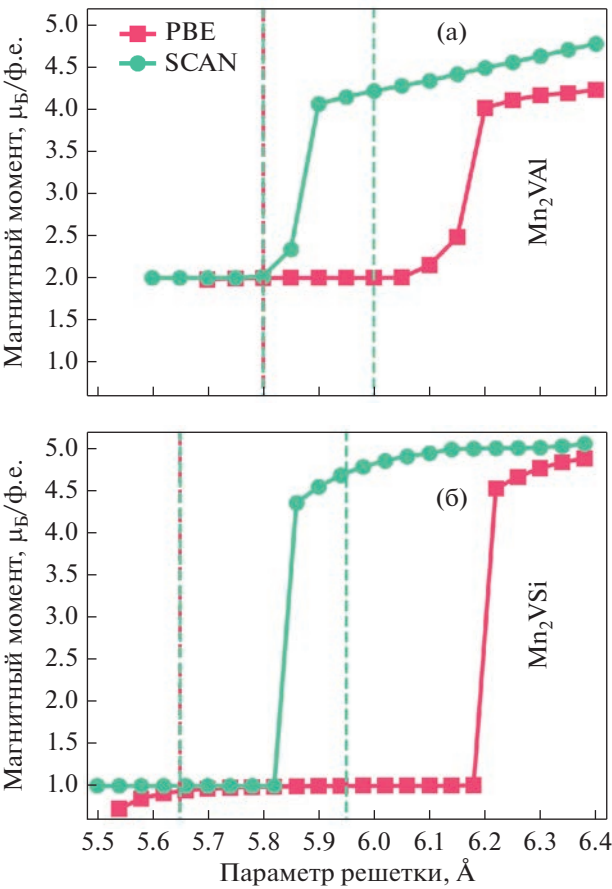


Рис. 3. Полный магнитный момент как функция параметра решетки для энергетически выгодной $L2_1$ фазы сплавов (а) Mn_2VAl и (б) Mn_2VSi с $\Phi\text{иМ}$ упорядочением. Результаты получены с помощью PBE и SCAN функционалов. Штриховыми линиями показаны равновесные параметры решетки для слабо- и сильномагнитной фазы.

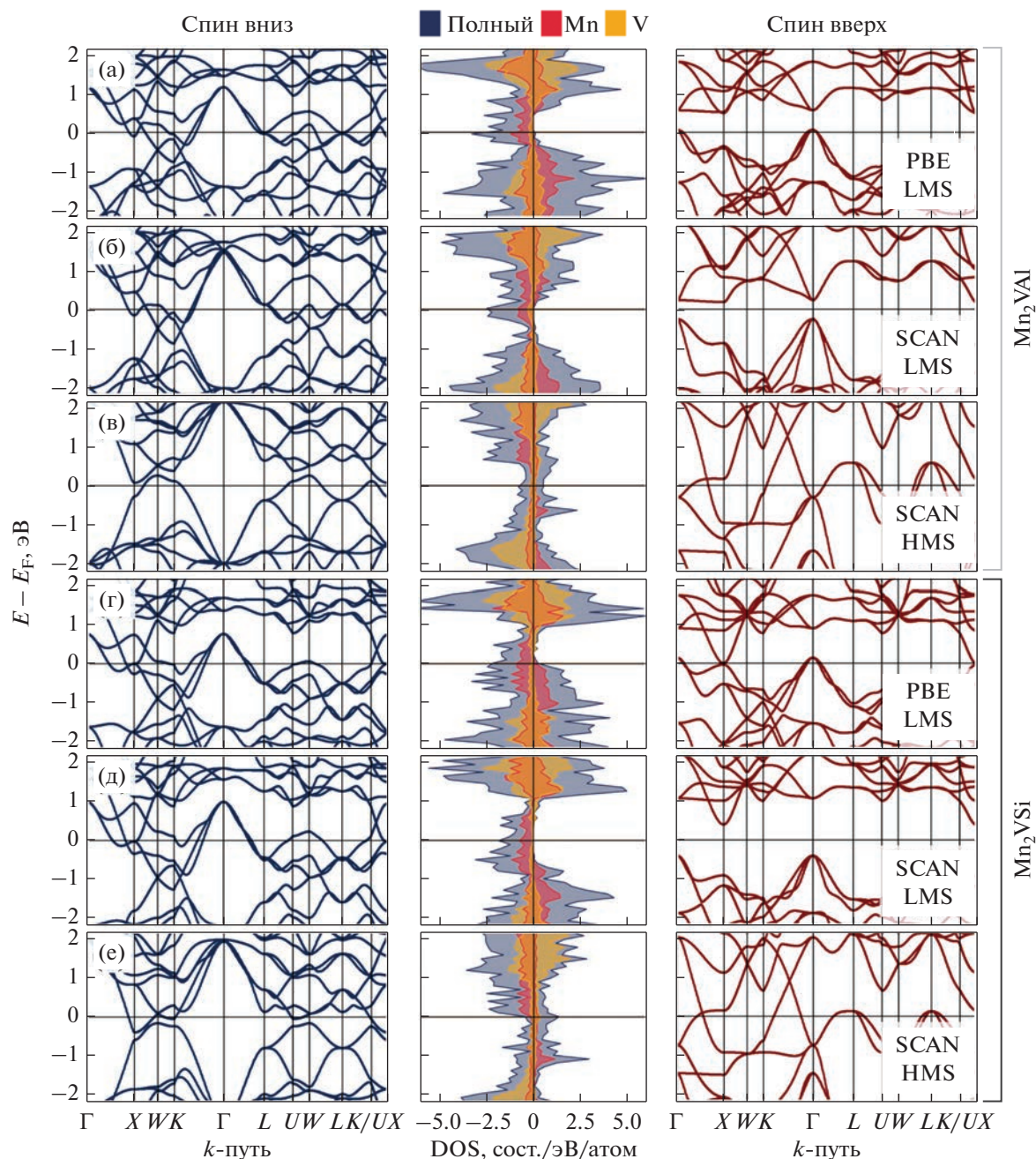


Рис. 4. Зонная структура и плотность электронных состояний для Mn_2VAl и Mn_2VSi , рассчитанные с помощью функционалов PBE и SCAN для слабомагнитной (а, б, г, д) и сильномагнитной (в, е) фаз.

небольшим. Отметим, что величина и направление магнитных моментов атомов Mn и V в случае Mn_2VAl для низкомагнитного состояния (LMS) имеют хорошее согласие с экспериментальными данными, полученными с помощью спинового ЯМР [25] и нейтронной дифракции [26], а также с расчетными данными [27, 28]. В случае Mn_2VSi экспериментальные результаты для объемного образца отсутствуют, однако также наблюдается

хорошее согласие полученных нами результатов с расчетами [28].

Для анализа электронной структуры сплавов $\text{Mn}_2\text{V(Al, Si)}$ в состояниях с высоким (HMS) и низким (LMS) магнитным моментом вычислены плотности электронных состояний и зонная структура с использованием PBE и SCAN функционалов (рис. 4). Зонная структура и DOS подтверждают предположение о полуметаллической природе низкомагнитной фазы. Профиль DOS

имеет хорошее согласие с данными работ [27, 29, 30]. Однако в случае РВЕ 100%-ная спиновая поляризация не достигается, т.к. наблюдаются пересечения в Γ точке для Mn_2VAl и в Γ и X точках для Mn_2VSi . Неидеальная поляризация также отмечена на плотностях состояний, полученных в работах [27, 29, 30] при использовании функционала РВЕ. Энергетическая щель обнаружена для канала “спин вверх”, что соответствует полуметаллу I_4 типа по классификации [1]. Для обоих сплавов предсказано наличие не прямой запрещенной зоны $E_{\Gamma-X}$, причем ширина запрещенной зоны для Mn_2VSi больше, чем для Mn_2VAl . Также следует отметить, что в случае РВЕ ширина запрещенной зоны в точке X для Mn_2VSi равняется нулю, и сплав демонстрирует поведение бесщелевого полупроводника.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены структурные, магнитные и электронные свойства полуметаллических ферромагнетиков Mn_2VAl и Mn_2VSi в рамках теории функционала плотности с учетом обменно-корреляционных эффектов в рамках функционалов разных поколений (GGA РВЕ и мета-GGA SCAN). Показано, что исследуемые соединения кристаллизуются в прямую $L2_1$ структуру с ФМ упорядочением. При этом разница энергий между $L2_1$ и ХА структурами уменьшается в случае учета дополнительных корреляционных эффектов. В рамках GGA схемы можно получить лишь одно состояние с псевдо-полуметаллическим поведением, обусловленным перекрытием уровня Ферми для “спин вверх” состояний в Γ -точке. Учет дополнительных корреляционных эффектов в рамках мета-GGA приближения приводит к возникновению двух минимумов на кривой зависимости энергии от параметра решетки. Эти минимумы соответствуют ФМ состояниям с низким и высоким магнитным моментом.

Анализ зонной структуры сплавов Mn_2VAl и Mn_2VSi показывает, что оба соединения при меньшем объеме кубической решетки находятся в низкомагнитном полуметаллическом состоянии со 100%-ной спиновой поляризацией и целым магнитным моментом, тогда как увеличение объема решетки приводит к скачку намагниченности и переходу систем в металлическое состояние. Можно предположить, что для данных систем переход из полуметаллического в металлическое состояние возможен с помощью приложения внешнего давления или магнитного поля, а также при изменении температуры. В этом случае сплавы Mn_2VAl и Mn_2VSi могут стать основой для новых функциональных материалов, использующихся в устройствах спинтроники.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-12-20032 (вычисления функционалом SCAN) и государственного задания Минобрнауки РФ № 075-01391-22-03 (вычисления функционалом РВЕ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Felser C., Fecher G.H., Balke B. Spintronics: a challenge for materials science and solid-state chemistry // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. № 5. P. 668–699.
2. Elphick K., Frost W., Samiepour M., Kubota T., Takanashi K., Sukegawa H., Mitani S., Hirohata A. Heusler alloys for spintronic devices: review on recent development and future perspectives // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2021. V. 22. № 1. P. 235–271.
3. Bainsla L., Suresh K. Equiatomic quaternary Heusler alloys: A material perspective for spintronic applications // *Appl. Phys. Rev.* 2016. V. 3. № 3. P. 031101.
4. Hirohata A., Sagar J., Fleet L.R., Parkin S.S. Heusler alloy films for spintronic devices. Springer, 2016. P. 219–248.
5. Marchenkov V., Irkhin V.Y. Half-metallic ferromagnets, spin gapless semiconductors, and topological semimetals based on Heusler alloys: Theory and experiment // *Phys. Met. Metallogr.* 2021. V. 122. № 12. P. 1133–1157.
6. Luo H., Zhu Z., Liu G., Xu S., Wu G., Liu H., Qu J., Li Y. Prediction of half-metallic properties for the Heusler alloys Mn_2CrZ ($Z = \text{Al, Ga, Si, Ge, Sb}$): A first-principles study // *J. Magn. Magn. Mater.* 2008. V. 320. № 3–4. P. 421–428.
7. Zenasni H., Faraoun H., Esling C. First-principle prediction of half-metallic ferrimagnetism in Mn-based full-Heusler alloys with highly ordered structure // *J. Magn. Magn. Mater.* 2013. V. 333. P. 162–168.
8. Luo H., Zhang H., Zhu Z., Ma L., Xu S., Wu G., Zhu X., Jiang C., Xu H. Half-metallic properties for the Mn_2FeZ ($Z = \text{Al, Ga, Si, Ge, Sb}$) Heusler alloys: A first-principles study // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 103. № 8. P. 083908.
9. Sokolovskiy V.V., Zagrebin M.A., Sokolovskaya Y., Buchelnikov V.D. Structural and magnetic properties of Mn_2NiZ ($Z = \text{Ga, In, Sn, Sb}$) Heusler alloys from *ab initio* calculations // *Solid State Phenomena / Trans Tech Publ.* V. 233. 2015. P. 229–232.
10. Ram M., Saxena A., Aly A.E., Shankar A. Half-metallicity in new Heusler alloys Mn_2ScZ ($Z = \text{Si, Ge, Sn}$) // *RSC Adv.* 2020. V. 10. № 13. P. 7661–7670.
11. Chadov S., Qi X., Kübler J., Fecher G.H., Felser C., Zhang S.C. Tunable multifunctional topological insulators in ternary Heusler compounds // *Nat. Mater.* 2010. V. 9. № 7. P. 541–545.
12. Graf T., Parkin S., Felser C. Heusler compounds – A material class with exceptional properties // *IEEE Trans. Magn.* 2010. V. 47. № 2. P. 367–373.
13. Nayak A.K., Nicklas M., Chadov S., Khuntia P., Shekhar C., Kalache A., Baenitz M., Skourski Y., Guduru V.K., Puri A. et al. Design of compensated fer-

- rimagnetic Heusler alloys for giant tunable exchange bias // *Nat. Mater.* 2015. V. 14. № 7. P. 679–684.
14. *Weht R., Pickett W.E.* Half-metallic ferrimagnetism in Mn_2VAl // *Phys. Rev. B.* 1999. V. 60. № 18. P. 13006.
 15. *Felser C., Fecher G.H.* Spintronics: from Materials to Devices. N.Y., USA: Springer, 2013. 369 p.
 16. *Galanakis I., Özdoğan K., Şaşıoğlu E., Aktaş B.* Doping of Mn_2VAl and Mn_2VSi Heusler alloys as a route to half-metallic antiferromagnetism // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 75. № 9. P. 092407.
 17. *Şaşıoğlu E.* Nonzero macroscopic magnetization in half-metallic antiferromagnets at finite temperatures // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 79. № 10. P. 100406.
 18. *Dai X., Liu G., Chen L., Chen J., Wu G.* Mn_2CoSb compound: Structural, electronic, transport and magnetic properties // *Solid State Commun.* 2006. V. 140. № 11–12. P. 533–537.
 19. *Luo H., Zhu Z., Ma L., Xu S., Zhu X., Jiang C., Xu H., Wu G.* Effect of site preference of 3d atoms on the electronic structure and half-metallicity of Heusler alloy Mn_2YAl // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. V. 41. № 5. P. 055010.
 20. *Liu G., Dai X., Liu H., Chen J., Li Y., Xiao G., Wu. G.* Mn_2CoZ ($Z = \text{Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Sb}$) compounds: Structural, electronic, and magnetic properties // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 77. № 1. P. 014424.
 21. *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. 11 169–11 186.
 22. *Kresse G., Joubert D.* From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // *Phys. Rev. B.* 1999. V. 59. P. 1758.
 23. *Perdew J., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865.
 24. *Sun J., Ruzsinszky A., Perdew J.P.* Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional // *Phys. Rev. Lett.* 2015. V. 115. P. 036402.
 25. *Nakamichi T., Stager C.* Phenomenological formula of NMR satellite of Heusler alloys and magnetic structure of Mn_2VAl // *J. Magn. Magn. Mater.* 1983. V. 31. P. 85–87.
 26. *Itoh H., Nakamichi T., Yamaguchi Y., Kazama N.* Neutron diffraction study of Heusler type alloy $\text{Mn}_{0.47}\text{V}_{0.28}\text{Al}_{0.25}$ // *Trans. Jpn. Inst. Met.* 1983. V. 24. № 5. P. 265–271.
 27. *Özdoğan K., Galanakis I., Şaşıoğlu E., Aktaş B.* Search for half-metallic ferrimagnetism in V-based Heusler alloys Mn_2VZ ($Z = \text{Al, Ga, In, Si, Ge, Sn}$) // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2006. V. 18. № 10. P. 2905.
 28. *Wurmehl S., Kandpal H.C., Fecher G.H., Felser C.* Valence electron rules for prediction of half-metallic compensated-ferrimagnetic behaviour of Heusler compounds with complete spin polarization // *J. Condens. Matter Phys.* 2006. V. 18. № 27. P. 6171.
 29. *Nagai K., Fujiwara H., Aratani H., Fujioka S., Yomosa H., Nakatani Y., Kiss T., Sekiyama A., Kuroda F., Fujii H. et al.* Electronic structure and magnetic properties of the half-metallic ferrimagnet Mn_2VAl probed by soft X-ray spectroscopies // *Phys. Rev. B.* 2018. V. 97. № 3. P. 035143.
 30. *Li H., Hayashi K., Dong J., Li J.-F., Miyazaki Y.* Distinct impact of order degree on thermoelectric power factor of *p*-type full-Heusler Mn_2VAl compounds // *Mater. Res. Express.* 2020. V. 7. № 5. P. 055503.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 669.854'892'74'787:669.017.3

МАГНИТООПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ (CoFeB)_x(LiNbO₃)_{100-x} ДО ПОРОГА ПЕРКОЛЯЦИИ: ОТ СУПЕРПАРАМАГНЕТИЗМА И СУПЕРФЕРРОМАГНЕТИЗМА ДО ФЕРРОМАГНЕТИЗМА

© 2023 г. Е. А. Ганьшина^{а, *}, И. М. Припеченков^а, Н. Н. Перова^а, Е. С. Каназакова^а,
С. Н. Николаев^б, А. С. Ситников^{б, с}, А. Б. Грановский^{а, д}, В. В. Рыльков^{б, д}

^аФизический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

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

^сВоронежский государственный технический университет, Московский просп., 14, Воронеж, 394026 Россия

^дИнститут теоретической и прикладной электродинамики РАН, ул. Ижорская, 13, Москва, 125412 Россия

*e-mail: eagan@mail.ru

Поступила в редакцию 21.09.2022 г.

После доработки 02.12.2022 г.

Принята к публикации 05.12.2022 г.

Распылением составной мишени Co₄₀Fe₄₀B₂₀ и LiNbO₃ ионным пучком на подложки из кремния получены наноконпозиты (CoFeB)_x(LiNbO₃)_{100-x} с $x = 17-48$ ат. % и магнитооптическими методами исследован переход от суперпарамагнитного состояния к суперферромагнитному и ферромагнитному при повышении концентрации магнитной компоненты. Магнитооптические свойства исследованы в геометрии экваториального (поперечного) эффекта Керра (ТКЕ). Получены магнитооптические спектры в диапазоне 0.5–4.0 эВ в полях до 2.5 кЭ при 20–300 К, полевые и температурные зависимости ТКЕ при определенных длинах волн, визуализирована доменная структура при перемагничивании с помощью магнитооптического Керровского микроскопа. Показано, что при $x = 17$ ат. % образец суперпарамагнитный при температуре выше температуры блокировки ≈ 30 К, взаимодействие между гранулами существенно уже при 20 ат. %, переход к суперферромагнитному состоянию осуществляется при $\approx 32-36$ ат. %, а к ферромагнитному при ≈ 44 ат. % вблизи перехода металл–диэлектрик, то есть при концентрации, меньшей транспортного порога перколяции.

Ключевые слова: наноконпозиты, магнитооптика, суперпарамагнетизм, суперферромагнетизм

DOI: 10.31857/S0015323022601313, **EDN:** HKTUCR

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные наноконпозиты или наногранулированные магнитные пленки “ферромагнитный металл–диэлектрик”, представляют собой ансамбли однодоменных ферромагнитных частиц металла в матрице диэлектрика. В зависимости от содержания металла, и особенно вблизи порога перколяции, они проявляют интересные магнитные, магнитотранспортные, оптические, магнитооптические и высокочастотные свойства. Магнитные наноконпозиты широко используются в технике, как например, в магнитной записи информации или для высокочастотных отражающих покрытий. Они также перспективны для применений в системах записи и хранения ин-

формации, создания магнитных сенсоров, разработки материалов оптоэлектроники и др. [1]. Недавно показано, что магнитные наноконпозиты также проявляют эффекты обратимого резистивного переключения, что перспективно для создания мемристорных устройств, имитирующих сигналы в нейроморфных системах [2]. Мемристорный эффект наиболее ярко выражен в наноконпозитах (CoFeB)_x(LiNbO₃)_{100-x} при концентрации металла до порога перколяции. В силу высокой чувствительности магнитооптических методик, магнитные наноконпозиты можно рассматривать как оптимальную платформу для изучения разнообразных свойств неупорядоченных систем магнитооптическими методами.

При малой концентрации магнитных наночастиц, много меньшей порога перколяции x_{per} , они слабо взаимодействуют между собой посредством диполь-дипольного или обменного взаимодействия, тогда наноккомпозит представляет собой ансамбль однодоменных частиц при температурах ниже температуры блокировки T_b и ансамбль суперпарамагнитных частиц при $T_b < T < T_C$, где T_C — температура Кюри отдельной частицы. При повышении x взаимодействие между магнитными частицами при $T < T_s$, где T_s определяется интенсивностью взаимодействия, приводит к суперферромагнитному состоянию [3], которое при более высоких температурах $T_s < T < T_C$ сменяется на суперпарамагнитное поведение. В идеальном случае суперферромагнетизм характерен для ансамбля, в котором магнитные моменты всех наночастиц преимущественно ориентированы в одном направлении. В неидеальном случае система состоит из суперферромагнитных областей и суперпарамагнитных частиц. Наконец, при дальнейшем повышении концентрации до x_{ferro} происходит переход в ферромагнитное состояние. Ферромагнитный порог перколяции x_{ferro} отнюдь не совпадает с транспортным порогом перколяции x_{per} . При $x > x_{\text{per}}$ композит является металлом, но переход в диэлектрическое состояние с прыжковым типом проводимости происходит при $x = x_{\text{MI}}$, а в диапазоне $x_{\text{MI}} < x < x_{\text{per}}$ композит характеризуется туннельным типом проводимости [4]. Следует также отметить, что наличие магнитных ионов в межгранульных зазорах существенно влияет на значения критических параметров x_{ferro} , x_{MI} , x_{per} , что усложняет возможные сценарии магнитного поведения [1].

В данной работе метод магнитооптической (МО) спектроскопии применен для анализа магнитных свойств наноккомпозитов $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ с содержанием металлической фазы меньшей транспортного порога перколяции. В работах [1, 2, 5–9] для оптимизации мемристорных свойств исследованы структурные, магнитные, транспортные свойства наноккомпозитов $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$, изготовленных в разных технологических условиях и на разных подложках. Магнитооптические методики для исследования магнитных свойств этих наноккомпозитов, и в том числе для изучения перехода от суперпарамагнитного поведения к суперферромагнитному и ферромагнитному, ранее не использовали. Целью настоящей работы является изучение особенностей магнитных свойств наноккомпозитов методами магнитооптической спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы наногранулированных пленок $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ с $x = 17$ –48 ат. % были получены распылением составной мишени из $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ и LiNbO_3 ионным пучком на подложки из кремния. Толщина пленок составляла 0.16 мкм. Детали получения образцов и их структурная характеристика аналогичны описанным ранее [1, 2].

Электронно-микроскопические исследования с нанометровым разрешением, выполненные с помощью растрового электронного микроскопа (ТЕМ/STEM) TITAN 80–300 (FEI, США), показали, что наноккомпозитные пленки состоят из металлических гранул в аморфной нестехиометрической матрице LiNbO_3 . При этом гранулы имеют размер $d \sim 2$ –5 нм и форму, близкую к сферической с небольшой вытянутостью вдоль направления роста.

Измерения сопротивления показали, что для образца с $x = 48$ ат. % температурная зависимость проводимости описывается логарифмическим законом, характерным для сильной туннельной связи, а для образца с $x = 42$ ат. % законом, характерным для прыжковой проводимости. Это означает, что транспортный порог перколяции $x_{\text{per}} \geq 48$ ат. %, все исследованные образцы по составу находятся ниже транспортного порога перколяции, а переход металл–диэлектрик осуществляется в окрестности $x = 42$ –44 ат. %.

Магнитные измерения выполнены с использованием СКВИД-магнитометра QuantumDesign MPMS-XL7. Измерения выполнены при температурах 1.9–350 К в полях, ориентированных в плоскости образцов. Были исследованы температурные зависимости магнитного момента структур $M(T)$ при нагревании в поле 100 Э, полученные при предварительном остывании в различных условиях: в отсутствие поля (ZFC), в поле 100 Э (FC1) и 10 кЭ (FC2).

На рис. 1 представлены температурные зависимости $M(T)$ для образцов с содержанием металла $x = 17$ ат. % и $x = 42$ ат. %. Видно, что в обоих образцах ниже ~ 30 –40 К намагниченность оказывается значительно выше в случае охлаждения в магнитном поле, то есть температура блокировки при $x = 17$ ат. % составляет ~ 30 –40 К.

Магнитооптические (МО) исследования проводили в геометрии экваториального эффекта Керра (Transverse Kerr effect (ТКЕ)) при $T = 20$ –300 К в спектральном диапазоне 0.5–3.8 эВ в магнитном поле до 2.5 кЭ. Использовали p -поляризованный свет при угле падения 69.5° . Для каждой концентрации измеряли спектральную зависимость в максимальном магнитном поле, темпера-

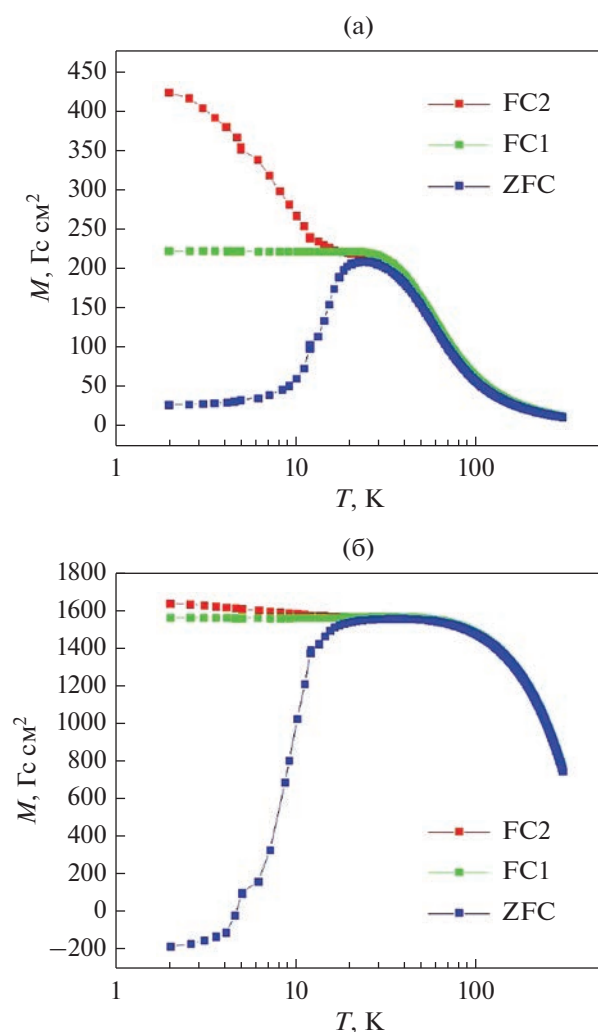


Рис. 1. Температурные зависимости магнитного момента структур с $x = 17$ ат. % (а) и $x = 42$ ат. % (б), измеренные при их нагреве в поле 100 Э после охлаждения в нулевом поле (ZFC), в поле 100 Э (FC1) и 10 кЭ (FC2).

турные и полевые зависимости МО-сигнала для ряда выбранных длин волн. Измерения выполнены динамическим методом, при котором параметр ТКЕ есть относительное изменение интенсивности отраженного света при намагничивании образца переменным магнитным полем частотой 40 Гц. Кроме этого, с помощью МО Керр микроскопа Evicomagnetics GmbH, Германия [10] визуализировали доменную структуру образцов в процессе перемагничивания и определяли петли гистерезиса приповерхностной области. Измерения были выполнены при комнатной температуре в высоком разрешении (область пятна ~ 500 мкм). Обработка изображений проведена программой

KerrLab, предоставляемой изготовителями оборудования.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

Полевая зависимость МО сигнала для образца с $x = 17$ ат. % стремится к насыщению в сильном поле при низких температурах и строго линейна при комнатной температуре (рис. 2).

Температурная зависимость выше 40 К описывается законом $1/T$. Это означает, что этот образец является суперпарамагнитным при $T < T_b \sim 30\text{--}40$ К. Это значение температуры блокировки хорошо согласуется с данными магнитных измерений (рис. 1). Здесь следует отметить, что МО-сигнал на отражении формируется на глубине $\lambda/4\pi k$, где λ — длина волны излучения, k — мнимая часть коэффициента преломления композита (коэффициент затухания) [11]. Эта глубина порядка 15–20 нм и заведомо меньше толщины пленки. Таким образом, МО определение T_b может отличаться от определения T_b магнитными методами, характеризующими усредненную по всей толщине величину. Согласно структурным данным [9], в пленках $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ на ситалловых подложках вблизи подложки образуется колончатая структура, которая при приближении к поверхности сменяется образующимися гранулами сферической формы. Практическое совпадение определенных значений T_b МО и магнитными методами говорит о том, что высота колончатой структуры в исследуемых образцах на подложках из кремния незначительна по сравнению с толщиной пленки и нет существенных изменений константы магнитной анизотропии по толщине пленки.

Полевые зависимости МО-сигнала при энергии фотона 1.97 эВ приведены на рис. 3. Выбор данной энергии фотона был сделан так, чтобы ярче показать выявленные особенности МО свойств в суперферромагнитном состоянии.

Уже при $x = 20$ ат. % сигнал ТКЕ становится нелинейным по полю (рис. 3а). Это однозначно свидетельствует о возникновении взаимодействия между гранулами. С увеличением x полевая зависимость ТКЕ становится все более нелинейной и похожей на аналогичную для ферромагнетика.

Для составов с $x = 48$ и 44 ат. % с помощью Керр-магнитометра визуализируется доменная структура, а по изменению контраста при перемагничивании детектируются петли гистерезиса (рис. 4). При $x = 36$ ат. % нам не удалось визуализировать доменную структуру. Таким образом, ферромагнитный порог перколяции приходится на окрестность ~ 44 ат. %, он меньше транспорт-

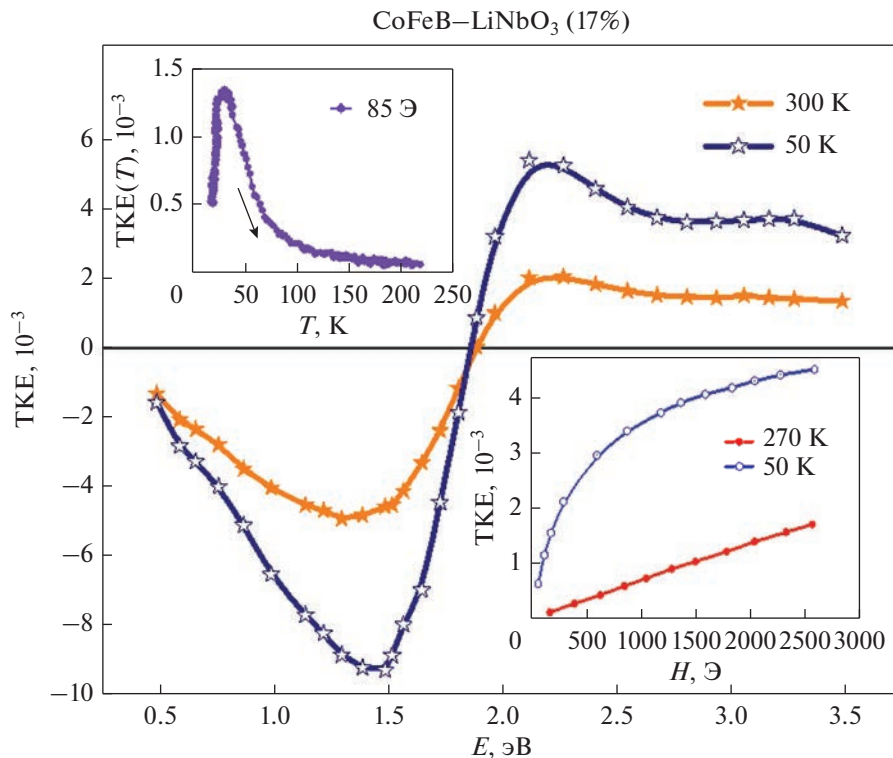


Рис. 2. Спектральные зависимости ТКЕ при двух температурах для нанокompозита при $x = 17$ ат. %. На вставках температурная и полевые зависимости ТКЕ.

ного порога перколяции и близок к переходу металл-диэлектрик. Т. е. дальний ферромагнитный порядок уже появляется, когда в образце еще не образован перколяционный кластер для проводимости и существуют туннельные зазоры между ферромагнитными частицами. Обменное взаимодействие между гранулами осуществляется через тонкие диэлектрические прослойки.

Следует отметить две особенности магнитного поведения образца с $x = 44$ ат. %: образец легко намагничивается и перемагничивается в слабых магнитных полях, демонстрируя магнитную мягкость, но температурная зависимость МО сигнала не характерна для намагниченности ферромагнетика с высокой температурой Кюри, соответствующей CoFeB (рис. 5). Возможны следующие причины такого поведения. Во-первых, состав гранул не тождественен составу мишени при ионно-лучевом распылении. Во-вторых, температура Кюри наночастиц может значительно отличаться от температуры Кюри объемного материала. В-третьих, температура Кюри для образца вблизи ферромагнитной перколяции определяется не обменным взаимодействием внутри гранул, а обменным взаимодействием между гранулами, которое меньше при туннельном режиме. Мы считаем, что именно последний механизм играет

главную роль, а первые два механизма не могут существенно изменить температуру Кюри.

Наличие доменной структуры и коэрцитивной силы характерно как в ферромагнитном, так и в суперферромагнитном состоянии [3], что препятствует нахождению строго определенного порога перехода между этими состояниями. Что касается образца с $x = 36$ ат. %, то можно констатировать, что он находится в промежуточном состоянии, когда существуют макрообласти с преимущественной ориентацией магнитных моментов наночастиц (суперферромагнитные области) и изолированные суперпарамагнитные частицы.

Это следует не только из вида петли гистерезиса (рис. 6а), но и из аномальной полевой зависимости МО-сигнала. При энергии кванта света 1.97 эВ сигнал сначала увеличивается в поле, а затем начинает уменьшаться в сильных полях, тогда как намагниченность растет. Для других длин волн (например, при 2.81 эВ) ТКЕ увеличивается с полем, как и намагниченность. (рис. 6).

Это означает, что существуют две фракции в образце с разными магнитными свойствами. Конкуренция вкладов в МО-сигнал, а именно, отклика от суперферромагнитных макрообластей и суперпарамагнитных частиц, приводит к появлению аномальной полевой зависимости ТКЕ в

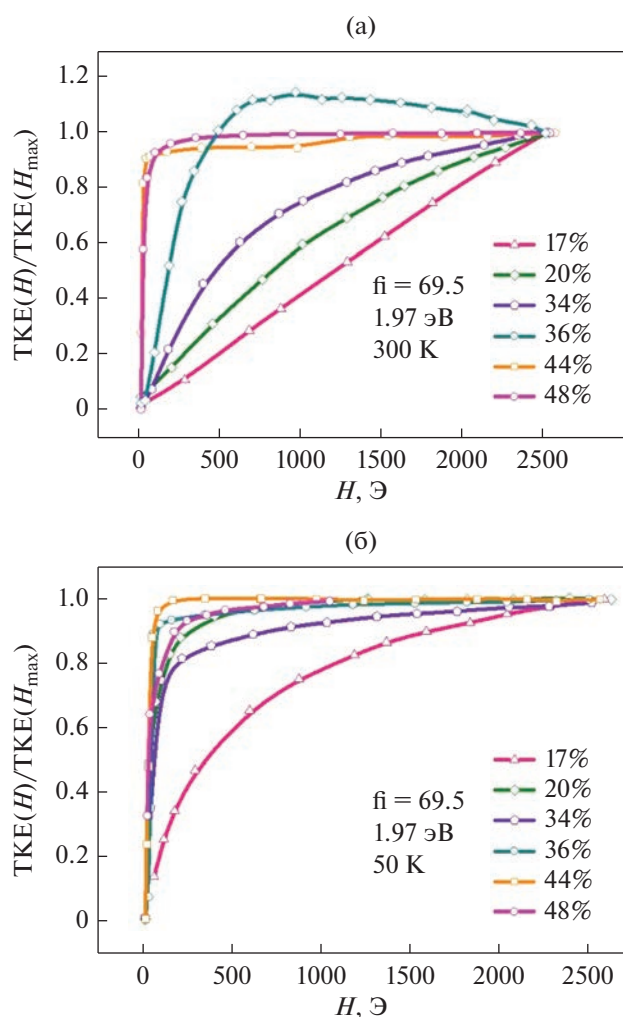


Рис. 3. Нормированные полевые зависимости $TKE(H)/TKE(H_{\max})$ нанокompозитов $(CoFeB)_x(LiNbO_3)_{100-x}$ при комнатной (а) и низкой 50 К (б) температурах.

области спектра, где эти вклады имеют разные знаки [12]. Таким образом, МО-методы позволяют определить наличие суперферромагнитного состояния.

МО-спектры нанокompозитов представлены на рис. 7. Сильные изменения в положениях характерных пиков происходят именно при переходе от суперпарамагнитного поведения ($x = 17-20$ ат. %) к суперферромагнитному. Форма спектра существенно отличается от спектра пленок с тем же ферромагнитным материалом $(CoFeB)_x(Al_2O_3)_{100-x}$ [12], но другим диэлектриком. Вид спектра нанокompозитов зависит от многих факторов, таких как материал матрицы, размер и форма магнитных наночастиц, однако доминирующую роль играет материал ферромагнитных включений [13]. По-видимому, состав гранул зависит не только от

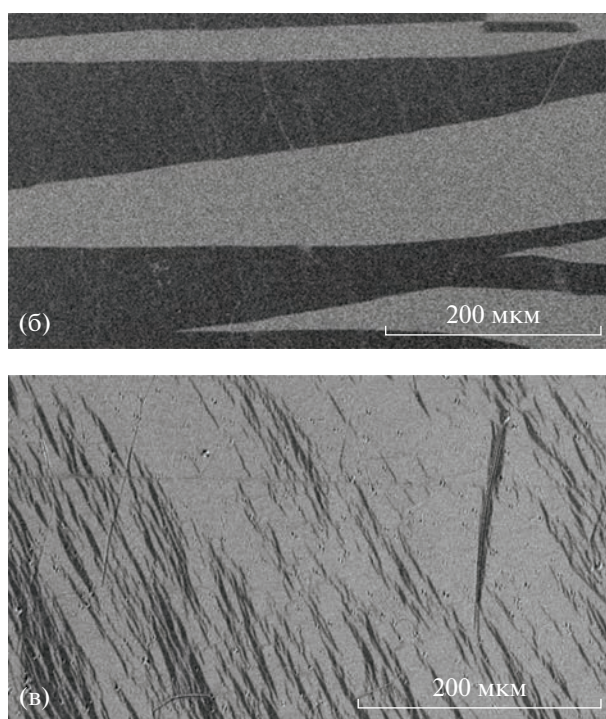
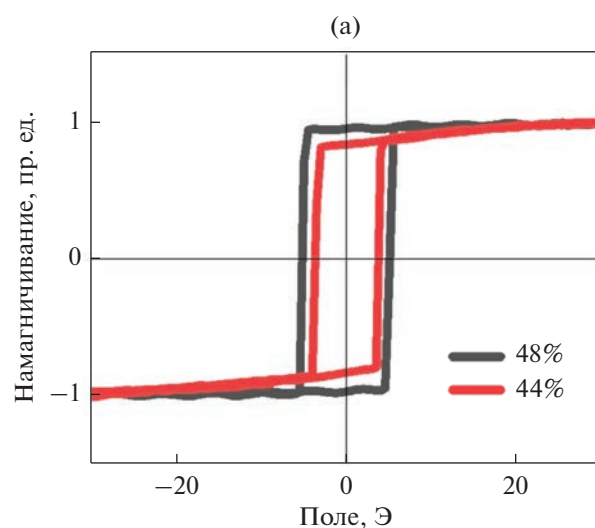


Рис. 4. Нормированные петли гистерезиса для нанокompозитов (а) и изображения доменной структуры 44 ат. % легкая ось (б) и трудная (в), полученные на МО-микроскопе.

состава мишени, но и от технологических условий получения пленок.

ВЫВОДЫ

Магнитооптическими методиками показано, что при $x = 17$ ат. % нанокompозиты $(CoFeB)_x(LiNbO_3)_{100-x}$ проявляют суперпарамагнитное поведение при температуре выше температуры блокировки 30 К.

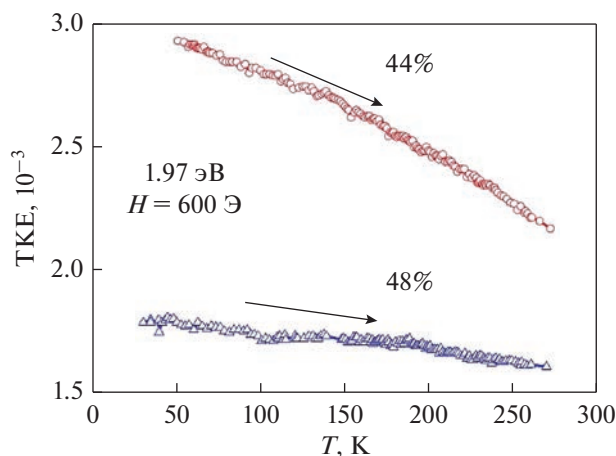


Рис. 5. Температурные зависимости ТКЕ(T) наноконкомпозитов $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$.

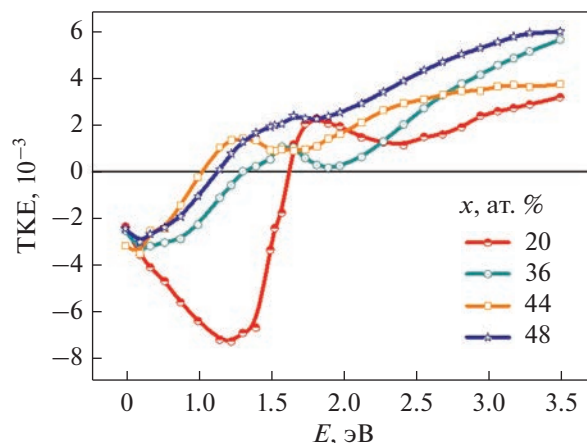


Рис. 7. Спектральные зависимости ТКЕ наноконкомпозитов $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ при комнатной температуре, угол падения света 69.5° .

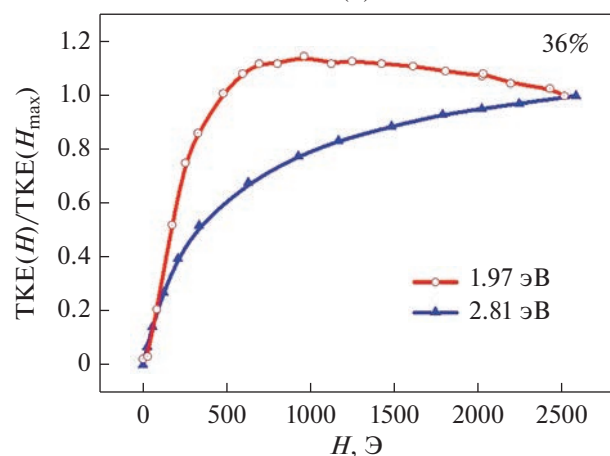
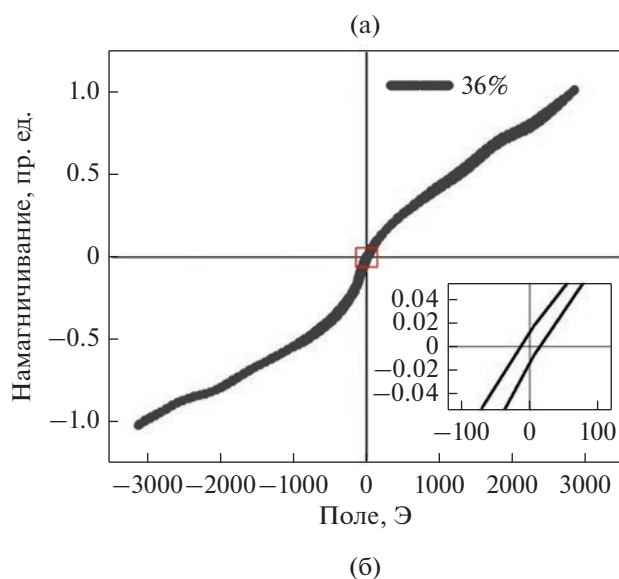


Рис. 6. Петля гистерезиса, полученная на МО микроскопе (а) и нормированные полевые зависимости $\text{ТКЕ}(H)/\text{ТКЕ}(H_{\max})$ наноконкомпозитов с $x = 36$ ат. % (б).

При повышении концентрации металла обменное и диполь-дипольное взаимодействие между гранулами начинает играть все большую роль, что приводит к нелинейным полевым зависимостям ТКЕ при комнатной температуре без раскрытия петли гистерезиса при $x \leq 36$ ат. %. Аномальное поведение полевых зависимостей МО-сигнала при 36 ат. % доказывает образование суперферромагнитного состояния.

Дальний ферромагнитный порядок возникает в окрестности 44 ат. %, т.е. при концентрации, когда еще осуществляется туннельный режим проводимости, следовательно, ферромагнитный порог перколяции меньше транспортного.

Работа поддержана РФФ (грант № 22-29-00392) и выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рыльков В.В., Емельянов А.В., Николаев С.Н., Никитин К.Э., Ситников А.В., Фадеев Е.А., Демин В.А., Грановский А.Б. Транспортные свойства магнитных наногранулированных композитов с диспергированными ионами в изолирующей матрице // ЖЭТФ. 2020. Т. 158. № 1(7). С. 164–183.
2. Martyshov M. N., Emelyanov A.V., Demin V.A., Nikiruy K.E., Minnekhanov A.A., Nikolaev S.N., Taldenkov A.N., Ovcharov A.V., Presnyakov M.Yu., Sitenkov A.V., Vasiliev A.L., Forsh P.A., Granovsky A.B., Kashkarov P.K., Kovalchuk M.V., Rylkov V. V. Multifilamentary character of anticorrelated capacitive and resistive switching in memristive structures based on $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ nanocomposite // Phys. Rev. Appl. 2020. V. 14. № 3. Art. No. 034016.
3. Bedanta S., Kleemann W. Supermagnetism // J. Phys. D: Applied Physics. 2008. V. 42. № 1. Art. No. 013001.

4. Beloborodov I. S., Lopatin A.V., Vinokur V.M., Efetov K.B. Granular electronic systems // *Rev. Modern Physics*. 2007. V. 79. №. 2. Art. No. 469.
5. Рыльков В.В., Николаев С.Н., Демин В.А., Емельянов А.В., Ситников А.В., Никируй К.Э., Леванов В.А., Пресняков М.Ю., Талденков А.Н., Васильев А.Л., Черноглазов К.Ю., Веденеев А.С., Калинин Ю.Е., Грановский А.Б., Тугусhev В.В., Бугаев А.С. Транспортные, магнитные и мемристивные свойства наногранулированного композита $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$ // *ЖЭТФ*. 2018. Т. 153. № 3. С. 424–441.
6. Рыльков В.В., Дровосеков А.Б., Талденков А.Н., Николаев С.Н., Удалов О.Г., Емельянов А.В., Ситников А.В., Черноглазов К.Ю., Демин В.А., Новодворский О.А., Веденеев А.С., Бугаев А.С. Необычное поведение коэрцитивной силы в нанокompозите $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$ с высоким содержанием магнитных ионов в изолирующей матрице // *ЖЭТФ*. 2019. Т. 155. № 1. С. 127–137.
7. Николаев С.Н., Емельянов А.В., Чумаков Р.Г., Рыльков В.В., Ситников А.В., Пресняков М.Ю., Кукуева Е.В., Демин В.А. Свойства мемристивных структур на основе нанокompозита $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$ синтезированных на SiO_2/Si -подложках // *ЖЭТФ*. 2020. Т. 90. № 2. С. 257–263.
8. Никируй К.Э., Емельянов А.В., Мацукатова А.Н., Кукуева Е.В., Васильев А.Л., Ситников А.В., Демин В.А., Рыльков В.В. Влияние эффекта перколяции на резистивные переключения структур на базе нанокompозита $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$ // *ФТТ*. 2022. Т. 64. № 11. С. 1693–1694.
9. Rylkov V. V., Sitnikov A.V., Nikolaev S.N., Demin V.A., Taldenkov A.N., Presnyakov M.Yu., Emelyanov A.V., Vasiliev A.L., Kalinin Yu.E., Bugaev A.S., Tugushev V.V., Granovsky A.B. Properties of granular $(\text{CoFeB})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ and $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$ nanocomposites: Manifestation of superferromagnetic ordering effects // *J. Magn. Magn. Mater.* 2018. V. 459. P. 197–201.
10. <http://evicomagnetics.com/productss/magneto-optical-kerr-microscope-magnetometer>.
11. Traeger G., Wenzel L., Hubert A. Computer experiments on the information depth and the figure of merit in magneto-optics // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1992. V. 131. № 1. P. 201–227.
12. Gan'shina E. A., Granovsky A.B., Sitnikov A.V., Lahderanta E., Rylkov V.V. Magneto-optical spectroscopy of $(\text{CoFeB})_x(\text{Al}-\text{O})_{100-x}$ nanocomposites: evidence of superferromagnetism // *IEEE Magnetics Letters*. 2020. V. 11. P. 1–4.
13. Ганьшина Е.А., Вашук М.В., Виноградов А.Н., Грановский А.Б., Гуцин В.С., Щербак П.Н., Калинин Ю.П., Ситников А.В. Эволюция оптических и магнитооптических свойств в нанокompозитах аморфный металл–диэлектрик // *ЖЭТФ*. 2004. Т. 125. № 5. С. 1172–1183.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622

ЭВОЛЮЦИЯ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ БОРАТА ЖЕЛЕЗА ПРИ ДОПИРОВАНИИ ГАЛЛИЕМ

© 2023 г. Н. И. Снегирёв^{a,*}, А. В. Богач^b, И. С. Любутин^a, М. А. Чуев^c, С. В. Ягупов^d,
Ю. А. Могиленец^d, К. А. Селезнева^d, М. Б. Стругацкий^d

^aИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
Ленинский просп., 59, Москва, 119333 Россия

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

^cФизико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН, Нахимовский просп., 36, Москва, 117218 Россия

^dФизико-технический институт ФГАОУ ВО “КФУ им. В.И. Вернадского”,
просп. Академика Вернадского, 4, Симферополь, 295007 Россия

*e-mail: niksnegir@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.09.2022 г.

После доработки 20.11.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Высокосовершенные монокристаллы FeBO_3 и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$ исследованы с помощью SQUID-магнитометрии в широком диапазоне температур. Разработана теоретическая модель, описывающая температурные и полевые зависимости намагниченности монокристаллов. Установлено, что даже небольшая концентрация диамагнитной примеси галлия существенно влияет на магнитные свойства монокристаллов FeBO_3 . В частности, кристалл $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$ отличается от образца чистой фазы FeBO_3 пониженной температурой магнитного фазового перехода и повышенной антиферромагнитной восприимчивостью при низких температурах.

Ключевые слова: борат железа, монокристаллы, магнитные свойства, теоретический анализ

DOI: 10.31857/S0015323022601325, **EDN:** KVXUCB

ВВЕДЕНИЕ

Борат железа FeBO_3 кристаллизуется в пространственной группе симметрии $R\bar{3}c$ [1]. Известны способы его выращивания из растворов в высокотемпературных расплавах [2], методом из газовой фазы [3] и с помощью твердофазного синтеза [4].

В борате железа магнитные моменты двух подрешеток, образованных ионами Fe, направлены антипараллельно, однако небольшое отклонение в их ориентации, обусловленное эффектом Дзялошинского, приводит к образованию слабого ферромагнитного момента [5]. Температура Нееля кристалла FeBO_3 составляет $T_N = 348.3$ К [5].

В последние годы появились работы по изучению механизмов внутрикристаллических взаимодействий в борате железа и уточнению его атомной структуры. Прогресс в этой области обусловлен синтезом высокосовершенных изоструктурных борату железа монокристаллов $\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x\text{BO}_3$ (Me = Ga, Sc, Al) [6, 7]. Исследовано влияние степени диамагнитного разбавления кристаллов бората железа ионами галлия на величину поля Дзялошинского, которое определяет скос магнитных подрешеток в антиферромагнитном кристалле

[8]. Недавно была синтезирована тонкая магнитная пленка FeBO_3 на изоструктурной диамагнитной подложке GaBO_3 [9]. По данным магниторезонансных исследований определено поле Дзялошинского и изотропная энергетическая щель низкочастотной моды АФМР [9]. Тонкая пленка интересна, в частности, для детального изучения поверхностных магнитных свойств в борате железа, которые существенно отличаются от объемных. Показано, что “поверхностный магнетизм” проявляется в существовании очень большой магнитной анизотропии на поверхности кристалла [10]. Еще одно проявление размерного эффекта наблюдали в работе [11] при исследовании наночастиц бората железа, в которых обнаружена гораздо большая магнитная анизотропия, чем в обычных монокристаллах бората железа.

Борат железа является весьма “научеёмким” модельным материалом, на котором получены интересные и важные фундаментальные результаты [7–11]. Открываются многообещающие перспективы применения монокристаллов FeBO_3 , а также композиций на его основе, в новых отраслях науки и техники [12, 13]. В этой связи важной оказывается возможность управляемо изменять магнитные и резонансные свойства бората железа

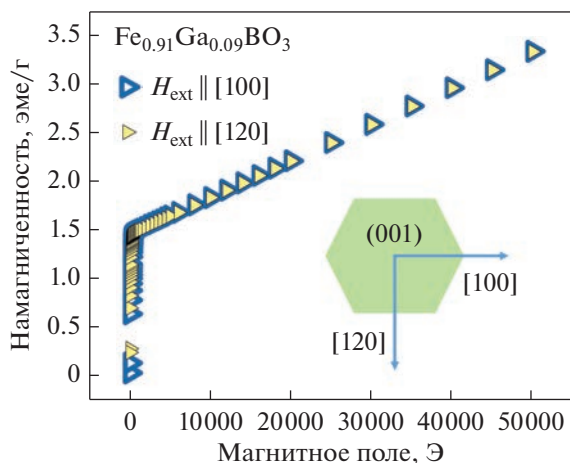


Рис. 1. Полевые зависимости намагниченности кристалла $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$, измеренные при температуре 300 К при приложении внешнего магнитного поля H_{ext} вдоль направлений [100] (синие треугольники) и [120] (желтые треугольники). На вставке схематически показано взаимное расположение базисной плоскости (001) и кристаллографических направлений.

за счет введения в состав кристаллов функциональных примесей.

Цель настоящей работы — прецизионно изучить влияние допирования галлием на магнитные свойства монокристаллов FeBO_3 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллы FeBO_3 и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$ были синтезированы из раствора в высокотемпературном расплаве по методике, развитой в работе [2]. Высокая степень их структурного совершенства была подтверждена рентгеновскими и электронно-микроскопическими методами [13]. Кристаллы имели форму почти правильных гексагональных пластин с базисной плоскостью (001) (здесь и далее обозначения приведены в трехвекторной гексагональной установке), с линейными размерами ~5 мм и толщиной ~0.05 мм.

Фактическое содержание Fe и Ga в исследованном кристалле определено с помощью рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре EDAX Orbis PC Micro-XRF Analyzer.

Температурные и полевые зависимости намагниченности кристаллов были измерены в широком диапазоне температур 10–400 К с помощью SQUID-магнетометра Quantum Design MPMS XL-5. Температурные измерения намагниченности проводили последовательно в режимах охлаждения в нулевом магнитном поле (zero-field-cooling, ZFC), последующем нагреве во внешнем магнитном поле 100 Э (field-heating, FH) и охлаждения в этом же магнитном поле (field-cooling, FC).

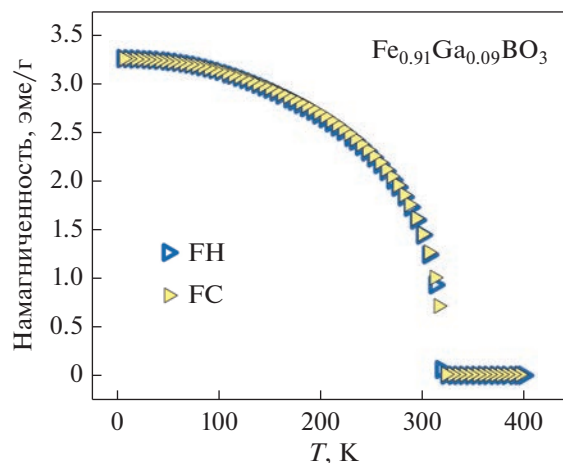


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности кристалла $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$, измеренные во внешнем магнитном поле 100 Э в режимах FH (синие треугольники) и FC (желтые треугольники).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что для кристаллов FeBO_3 базисная плоскость (001) является плоскостью легкого намагничивания. Магнитные моменты двух антиферромагнитных подрешеток лежат в этой плоскости, как и результирующий слабый ферромагнитный момент, наличие которого обуславливает процессы перемagnetизации во внешнем магнитном поле. Вместе с тем в борате железа имеет место и базисная магнитная анизотропия [14, 15]. Однако ввиду чрезвычайной малости, она практически не влияет на форму кривых намагничивания, полученных при приложении даже небольшого внешнего магнитного поля вдоль различных направлений в базисной плоскости кристалла.

На рис. 1 показаны кривые намагничивания кристалла $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$, полученные при комнатной температуре при приложении магнитного поля до 50 кЭ вдоль неэквивалентных кристаллографических направлений [100] и [120], лежащих в плоскости (001).

Установлено, что полевые зависимости намагниченности, измеренные вдоль этих двух направлений, идентичны. В этой связи все дальнейшие измерения проводили с произвольной ориентацией внешнего магнитного поля в плоскости (001) кристаллов.

На рис. 2 показаны температурные зависимости намагниченности кристалла $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$, измеренные во внешнем магнитном поле 100 Э, в режиме FH после ZFC и в режиме FC. Эти зависимости идентичны; из этого следует, что в кристалле $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$ отсутствует температурный гистерезис намагниченности.

На рис. 3 представлены кривые намагничивания в полях до 50 кЭ для монокристаллов FeBO_3 и

$\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$, полученные при различных температурах. Эти кривые демонстрируют два разных типа поведения: резкий рост намагниченности в слабых магнитных полях, а также линейный рост намагниченности в сильных магнитных полях.

Первая особенность обусловлена наличием взаимодействия Дзялошинского в исследуемых антиферромагнитных монокристаллах, которое приводит к появлению нескомпенсированного магнитного момента для двух магнитных подрешеток. Перемагничивание именно этого слабого ферромагнитного момента приводит к появлению петель гистерезиса. В свою очередь, высокополевое поведение намагниченности является следствием изменения скоса подрешеток в магнитных полях [15], сопоставимых с полем Дзялошинского, которое приводит к линейному росту намагниченности с увеличением магнитного поля. Это поведение можно связать с восприимчивостью

$$\chi_{\text{AFM}} = \frac{1}{2A}, \quad (1)$$

где A — константа антиферромагнитного обменного взаимодействия [16].

Для описания экспериментальных кривых намагничивания мы использовали подход, основанный на модели Стонера–Вольфарта [17] и ее обобщении [18]. При этом антиферромагнитный характер исследуемого материала учитывали в первом приближении в виде дополнительного вклада в магнитную восприимчивость Нееля [19]. Отметим, что рассматриваемая модель, предполагающая наличие множества микроскопических доменов со статистическим разбросом ориентаций намагниченности в них, является весьма грубым приближением в случае бората железа. В то же время она позволила описать основные закономерности процессов намагничивания монокристаллов бората железа.

В такой модели плотность энергии антиферромагнетика с нескомпенсированным магнитным моментом с намагниченностью M_0 во внешнем магнитном поле H записывается в виде:

$$E = -K \cos^2(\theta - \phi) - HM_0 \cos \phi - \chi_{\text{AF}} H^2 \cos^2 \phi, \quad (2)$$

где θ — угол между направлением вектора магнитного поля и осью легчайшего намагничивания, ϕ — угол между направлениями векторов намагниченности и внешнего поля.

Первое слагаемое в формуле (2) описывает магнитную анизотропию и в низкополевой области определяет процесс намагничивания.

Однако при слабой анизотропии возможен и еще один механизм намагничивания, связанный с действием поля размагничивания. Тогда константу K можно рассматривать как эффективную величину.

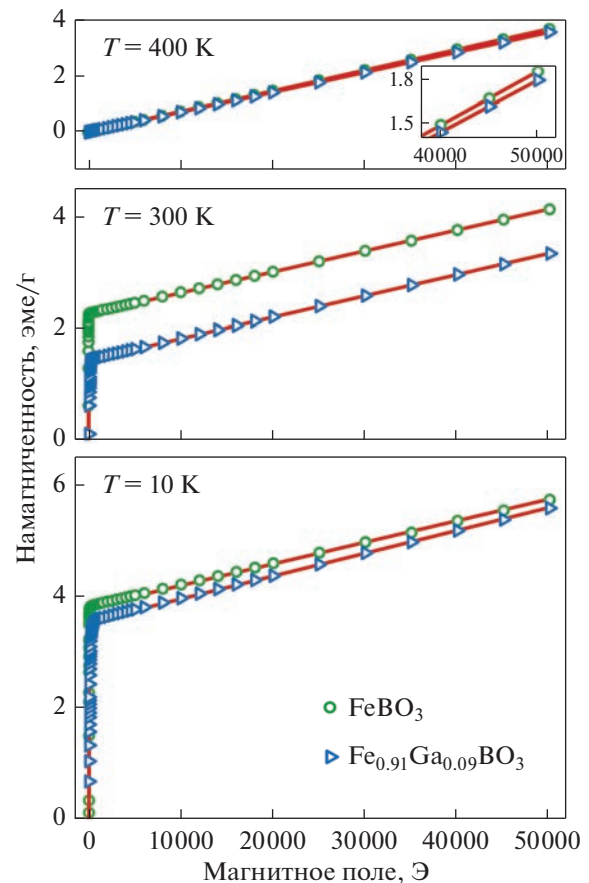


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности кристаллов FeBO_3 (зеленые круги) и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$ (синие треугольники), измеренные при различных температурах. Красными линиями показан результат моделирования.

Оптимальные значения параметров K , M_0 , и χ_{AFM} определяли в процессе подгонки экспериментальных и расчетных кривых.

В результате обработки экспериментальных данных установлено, что удельная намагниченность насыщения нескомпенсированного момента (т.е. величина спонтанной намагниченности) для кристалла FeBO_3 составляет 3.811(6) эме/г при 10 К и 2.255(8) эме/г при 300 К. Кристалл $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$ обладает меньшими значениями удельной намагниченности насыщения: 3.527(6) эме/г при 10 К и 1.442(5) эме/г при 300 К. Это связано, очевидно, с ослаблением взаимодействия между ионами Fe в структуре $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$ из-за появления в их окружении диамагнитных “соседей” Ga.

В парамагнитной области (при температуре 400 К, см. рис. 3) кривые намагничивания демонстрируют явление, получившее название индуцированный магнитным полем антиферромагнетизм [20, 21]. С увеличением напряженности

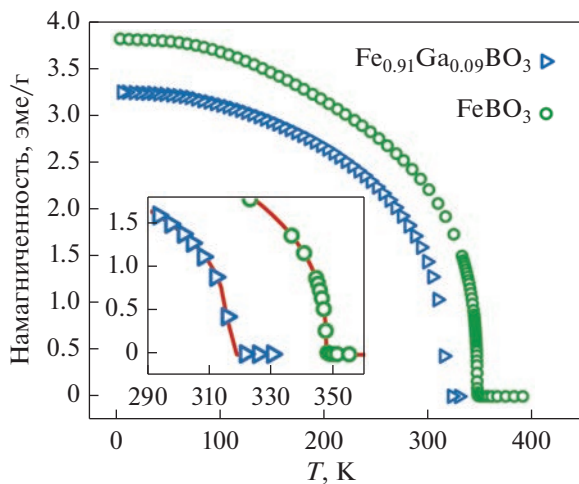


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности кристаллов FeBO_3 (зеленые круги) и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ (синие треугольники), измеренные во внешнем магнитном поле 100 Э. На вставке показан результат аппроксимации высокотемпературного диапазона зависимости в соответствии с выражением (3).

внешнего поля происходит эффективное восстановление антиферромагнитной структуры, вероятно, за счет частичного подавления тепловых колебаний, разрушающих магнитное упорядочение. Для моделирования кривой намагничивания в парамагнитной области во внимание принимали только третий член в формуле (2).

Для кристалла $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ при температуре 10 К в диапазоне высоких полей можно видеть более крутую, чем в чистом FeBO_3 , зависимость намагниченности от поля. Это объясняется более высоким значением удельной антиферромагнитной восприимчивости χ_{AFM} , которая при 10 К составляет 4.01(5) и 3.86(5) эме/г для кристаллов $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ и FeBO_3 , соответственно. При более высоких температурах такого существенного различия не наблюдается, и при 300 К значение χ_{AFM} составляет $3.78(3) \times 10^{-5}$ эме/г для $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ и $3.73(6) \times 10^{-5}$ эме/г для FeBO_3 . Отметим, что для FeBO_3 значения χ_{AFM} при 10 и 300 К отличаются на ~2%, а для $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ — на ~6%. Можно заключить, что в допированных галлием кристаллах зависимость χ_{AFM} от температуры более выражена.

Константа K существенно выше для кристалла $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ по сравнению с FeBO_3 и составляет, соответственно, 44.9(2) и 27.4(1) эрг/см³ при 300 К.

Температурные зависимости намагниченности кристаллов, полученные при приложении к кристаллу магнитного поля 100 Э, показаны на рис. 4. Намагниченности естественным образом уменьшаются с ростом температуры. Более плавный характер перехода в парамагнитное состоя-

ние для кристалла $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ можно объяснить релаксационными эффектами и большей чувствительностью к тепловым возмущениям магнитных моментов атомов Fe, в окружении которых имеются атомы Ga.

Для уточнения температуры магнитного фазового перехода высокотемпературный диапазон зависимости $M(T)$ аппроксимирован по методу критических коэффициентов [22] в соответствии с выражением (см. рис. 4, на вставке):

$$M(T) = D \left(1 - \frac{T}{T_N} \right)^\beta. \quad (3)$$

Здесь D (эме/г) — нормировочная константа.

Значения критического коэффициента β определены равными 0.36(1) и 0.33(1) для FeBO_3 и $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ соответственно. Такие параметры β характерны для трехмерной модели Гейзенберга [18].

Рассчитанные значения температуры Нееля T_N составляют 348.3 К для FeBO_3 и 315.8 К для $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$. Температура магнитного фазового для кристалла бората железа находится в хорошем согласии с результатами измерений другими методами, например, с помощью эффекта Мёсбауэра [12].

ВЫВОДЫ

Установлено, что допирование галлием монокристаллов бората железа ведет к уменьшению их удельной намагниченности и понижению температуры Нееля. Удельная антиферромагнитная восприимчивость в кристалле $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ изменяется при увеличении температуры, чего не обнаружено в кристаллах чистой фазы бората железа. Кроме того, для кристалла $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ магнитная анизотропия оказывается существенно более выраженной, чем для FeBO_3 . Полученные результаты будут важны для описания природы эффектов, наблюдаемых при допировании галлием монокристаллов FeBO_3 .

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-29-12016/21-мк, в части подготовки кристаллических образцов и теоретического анализа.

Рентгенофлуоресцентные измерения проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” с использованием оборудования ЦКП.

Математические расчеты выполнены в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме FFNN-2022-0019.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Smirnova E.S., Snegirev N.I., Lyubutin I.S., Starchikov S.S., Artemov V.V., Lyubutina M.V., Yagupov S.V., Strugatsky M.B., Mogilenec Y.A., Seleznyova K.A., Alekseeva O.A. Flux growth, structure refinement and Mössbauer studies of $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ single crystals. // *Acta Crystallogr. B: Structural Science, Crystal Eng. Mater.* 2020. V. 76(6) P. 1100–1108.
2. Yagupov S., Strugatsky M., Seleznyova K., Mogilenec Yu., Snegirev N., Marchenkov N., Kulikov A., Eliovich Ya., Frolov K., Ogarkova Yu., Lyubutin I. Development of a Synthesis Technique and Characterization of High-Quality Iron Borate FeBO_3 Single Crystals for Applications in Synchrotron Technologies of a New Generation // *Cryst. Growth Des.* 2018. V. 18. P. 7435–7440.
3. Панкратов А.К., Стругацкий М.Б., Ягунов С.В. Газотранспортный синтез и морфология изометричных монокристаллов бората железа // *Ученые записки ТНУ им. В.И. Вернадского.* 2007. Т. 20(59). С. 64–73.
4. Joubert J.C., Shirk T., White W.B., Roy R. Stability, Infrared Spectrum and Magnetic Properties of FeBO_3 // *Mater. Res. Bull.* 1968. V. 3. P. 671–676.
5. Pernet M., Elmale D., Joubert J. C. Structure Magnétique Du Metaborate de Fer FeBO_3 // *Solid State Commun.* 1970. V. 8. P. 1583–1587.
6. Mogilenec Y., Seleznyova K., Yagupov S., Seleznev K., Nauhatsky I., Maksimova E., Strugatsky M. Structure of $\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x\text{BO}_3$ (Me = Al, Sc) single crystals with low x-values // *J. Physics: Conference Series* 2021. V. 2103. P. 012069.
7. Mogilenec Y., Seleznyova K., Yagupov S., Strugatsky M., Kliava J. Dzyaloshinskii-Moriya interaction constant in iron-gallium borate single crystals // *J. Phys.: Conference Series.* 2020. V. 1697(1). P. 012083.
8. Seleznyova K., Strugatsky M., Yagupov S., Mogilenec Y., Drovosekov A., Kreine N., Rosa P., Kliava J. Electron magnetic resonance of iron-gallium borate single crystals // *J. Appl. Physics.* 2019. V. 125. P. 223905.
9. Yagupov S., Strugatsky M., Seleznyova K. Mogilenec Y., Milyukova E., Maksimova E., Nauhatsky I., Drovosekov A., Kreines N., Kliava J. Iron borate films: Synthesis and characterization // *J. Magn. Magn. Mater.* 2016. V. 417. P. 338–343.
10. Maksimova E.M., Nauhatsky I.A., Strugatsky M.B., Zubov V.E. Magnetism of real iron borate monocrystal // *J. Magn. Magn. Mater.* 2010. V. 322. P. 477–480.
11. Snegirev N.I., Lyubutin I.S., Yagupov S.V. Chuev M.A., Chumakov N.K., Zhigalina O.M., Khmelenin D.N., Strugatsky M.B. Size Effects in Iron Borate FeBO_3 Nanoparticles // *Russian J. Inorganic Chemistry.* 2021. V. 66(8). P. 1217–1222.
12. Lyubutin I.S., Snegirev N.I., Chuev M.A., Starchikov S., Smirnova E., Lyubutina M., Yagupov S., Strugatsky M., Alekseeva O. Magnetic and electric hyperfine parameters of antiferromagnet FeBO_3 intended for monochromatization of synchrotron radiation // *J. Alloys and Compd.* 2022. V. 906. P. 164348.
13. Snegirev N., Lyubutin I., Kulikov A., Zolotov D., Vasiliev A., Lyubutina M., Yagupov S., Mogilenec Y., Seleznyova K., Strugatsky M. Structural perfection of $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ single crystals designed for nuclear resonant synchrotron experiments // *J. Alloys and Compd.* 2022. V. 889. P. 161702.
14. Дорошев В.Д., Ковтун Н.М., Лукин С.Н., Молчанов А.Н. Базисная магнитная анизотропия слабого ферромагнетика FeBO_3 // *Письма в ЖЭТФ.* 1979. Т. 29(5). С. 286–290.
15. Strugatsky M., Seleznyova K., Yagupov S., Drovosekov A., Kliava J. Nature of magnetocrystalline anisotropy in the basal plane of iron borate // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. V. 442. P. 417–422.
16. Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука. 1971. 1032 с.
17. Stoner E.C., Wohlfarth E.P. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys // *Phil. Trans. Royal Soc. London A.* 1948. V. 240. P. 599–642.
18. Chuev M.A., Hesse J. Nanomagnetism: extension of the Stoner–Wohlfarth model within Néel’s ideas and useful plots // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2007. V.19. P. 506201.
19. Néel L. Influence des fluctuations thermiques sur l’aimantation de grains ferromagnétiques très fins // *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences.* 1949. V. 228(8). P. 664–666.
20. Yakimov S.S., Ozhogin V.I., Gamlitskii V.Ya. Cherepanov V.M., Pudkov S.D. Magnetic field induced antiferromagnetism in FeBO_3 // *Phys. Lett. A.* 1972. V. 39A. N5. P. 421–423.
21. Великов Л.В., Рудашевский Е.Г., Селезнев В.Н. Наблюдение антиферромагнитного резонанса в борате железе выше температуры Нееля // *Изв. АН СССР. Сер. физическая.* 1972. № 7. С. 1531–1534.
22. Stanley H.E. Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena. Oxford University Press. 1971. P. 333.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622

АТОМНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В СПЛАВАХ Fe_2NiZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Sn}$): ВЛИЯНИЕ НА АНИЗОТРОПИЮ И СВОЙСТВА ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ

© 2023 г. В. В. Соколовский^{a, b, *}, О. Н. Мирошкина^c, В. Д. Бучельников^a, М. Э. Грюнер^c

^aЧелябинский государственный университет, ул. Бр. Кашириных, 129, Челябинск, 454001 Россия

^bНИТУ «МИСИС», Ленинский просп. 4, Москва, 119049 Россия

^cУниверситет Дуйсбурга-Эссена, ул. Лотарштрассе, 1-21, Дуйсбург, 47057 Германия

*e-mail: vsokolovsky84@mail.ru

Поступила в редакцию 22.09.2022 г.

После доработки 22.11.2022 г.

Принята к публикации 30.11.2022 г.

В рамках теории функционала плотности исследовано влияние атомных конфигураций на магнитные и структурные свойства сплавов Гейслера Fe_2NiZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Sn}$). Обсуждена конкуренция между пятью структурными мотивами кубической фазы, полученными путем перестановок атомов Fe и Ni. Предсказана новая структура кубической фазы с послойным атомным упорядочением атомов Fe и Ni в качестве основного состояния. Рассмотренные соединения в данной структуре обладают высокими значениями магнитокристаллической анизотропии, превосходящими в несколько раз значения для сплава FeNi с тетрагональной симметрией.

Ключевые слова: сплавы Гейслера, магнитокристаллическая анизотропия, *ab initio* вычисления

DOI: 10.31857/S0015323022601337, **EDN:** KVZXVA

ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых магнитотвердых материалов является актуальной задачей современного материаловедения, поскольку постоянные магниты являются стратегической продукцией и обладают широчайшей областью применения на макро- и микроуровне: в электрогенераторах, моторах и трансформаторах, различных электроприводах, силовой и бытовой электронике, запоминающих устройствах и т.д. К наиболее мощным постоянным магнитам относят интерметаллические соединения на основе редкоземельных металлов (Nd, Sm, Dy, Tb) и $3d$ переходных металлов Fe и Co. Редкоземельные элементы обладают сильной спин-орбитальной связью, способствующей возникновению высокой магнитокристаллической анизотропии и широкому магнитному гистерезису, в то время как $3d$ -металлы ответственны за высокую спонтанную намагниченность и температуру Кюри. Однако стоимость таких магнитотвердых материалов очень высока, и перед материаловедом стоит задача поиска более дешевых, но не уступающих по свойствам магнитотвердых материалов, не содержащих редкоземельных элементов.

Ряд обзорных статей [1–7] посвящен данной задаче. Например, к недавно изученным перспективным кандидатам можно отнести сплавы Fe–Co, легированные В и С, MnBi, FePt, CoNi, MnAl и Fe–Ni с тетрагональной структурой $L1_0$. Сплавы на

основе Fe являются одними из многообещающих кандидатов для производства безредкоземельных постоянных магнитов. Тем не менее в большинстве случаев ряд перспективных сплавов обладают кубической кристаллической структурой, что отражается в низких значениях магнитной анизотропии и коэрцитивной силы.

Фундаментальные исследования в рамках теории функционала плотности (ТФП) позволяют расширить область поиска безредкоземельных постоянных магнитов и обеспечивают возможность сравнительно простого поиска и дизайна новых высокоэффективных магнитотвердых материалов. На сегодняшний день ТФП зарекомендовала себя как мощный инструмент для изучения электронной структуры и свойств основного состояния, позволяющий предсказать намагниченность насыщения, магнитокристаллическую анизотропию, параметры обменного и спин-орбитального взаимодействий. К популярным объектам теоретического исследования в вопросах поиска эффективных магнитотвердых материалов можно отнести бинарные соединения Fe–Ni [8–10], Fe–N [11], Fe–B [12], Co–Ni, Mn–Al, Mn–Ga [8], трех- и четырехкомпонентные соединения на их основе, такие как Fe–Co–C [13], Fe–P–B с добавкой Co [14], Fe–Si–B с добавками P, S, и Co [15], Fe–Co–B [12, 16].

В течение последних десятилетий на роль постоянных магнитов рассматриваются сплавы Гейслера X_2YZ , которые хорошо зарекомендовали себя в различных технологических областях. Одним из преимуществ сплавов Гейслера является то, что их свойства очень гибко варьируются в зависимости от состава и дефектности структуры. В ряде теоретических работ [17–19] рассматривались сплавы Гейслера на основе Ni [17, 18], Fe и Co [18, 19], Rh, Au, Mn [18]. В указанных работах исследовано влияние Y и Z элементов, добавки четвертого элемента, а также деформации решетки на энергию магнитокристаллической анизотропии (ЭМА). Показано, что добавка четвертого элемента из главной подгруппы III и IV групп позволяет усилить фазовую стабильность и увеличить ЭМА. Кроме того, добиться роста ЭМА можно с помощью небольшого тетрагонального искажения кубической структуры. Для большинства систем ЭМА демонстрирует квазилинейное поведение со сменой знака при степени тетрагональности $c/a \cong 1$. Для ряда составов на основе Ni, Fe, Co, Rh, Au, Mn рассмотрено влияние атомов внедрения (H, B, C и N) на ЭМА [18] и показано, что атомы внедрения стабилизируют тетрагональную структуру $L1_0$. Обнаружено 32 состава сплавов с $L1_0$ структурой, обладающих большой энергией одноосной анизотропии (>0.4 МДж/м³), и 10 составов с отрицательной энергией анизотропии в плоскости.

Следует отметить, что для магнитотвердых материалов интерес представляют только положительные значения ЭМА, которые соответствуют случаю ориентации магнитных моментов вдоль оси тетрагональной деформации. Однако в большинстве исследований уделено внимание только прямой и инверсионной гейслеровским структурам и не рассмотрены варианты с альтернативным атомным упорядочением. В недавней работе [20] нами было показано, что послойное атомное упорядочение атомов Fe и Ni в кубической фазе сплава Fe_2NiAl приводит к высокой ЭМА (1.05 МДж/м³), превосходящей ЭМА сплава FeNi с тетрагональной симметрией. Полученные результаты стимулируют дальнейшие исследования сплавов Гейслера на основе Fe. Данная работа посвящена исследованию вопросов влияния атомного упорядочения в кубической и тетрагональной фазах сплавов Fe_2NiZ ($Z = \text{Al, Ga, In, Sn}$) на магнитные свойства и ЭМА в рамках ТФП.

ДЕТАЛИ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Исследования выполнены с использованием метода проекционных присоединенных плоских волн (projector augmented wave, PAW), реализованного в программном пакете VASP [21, 22]. Для расчета обменно-корреляционной энергии выбрано приближение обобщенного градиента в

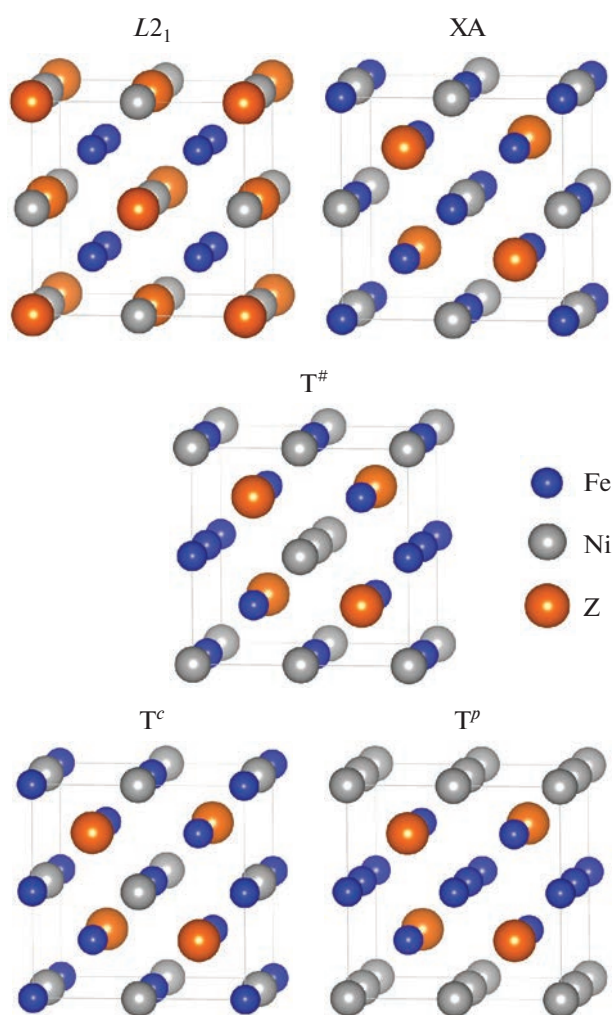


Рис. 1. Пять кристаллических структур кубической фазы Fe_2NiZ ($Z = \text{Al, Ga, In, Sn}$). Подробное описание $T^\#$, T^c и T^p структур представлено в работах [20, 24].

формулировке Пердью, Бурке и Эрнзерхофа [23]. Для описания электрон-ионных взаимодействий использованы PAW потенциалы со следующими электронными конфигурациями: $3p^6 3d^7 4s^1$ для Fe, $3p^6 3d^8 4s^2$ для Ni, $3s^2 3p^1$ для Al, $3d^{10} 4s^2 4p^1$ для Ga, $4d^{10} 5s^2 5p^1$ для In и $4d^{10} 5s^2 5p^2$ для Sn. Энергия обрезания плоских волн составляла 500 эВ. Для интегрирования зоны Бриллюэна в обратном пространстве применена схема Монкхорста–Пака с плотностью k -точек $15 \times 15 \times 15$. Критерии сходимости по полной энергии и остаточным силам равны 10^{-6} эВ/ат. и 10^{-3} эВ/Å соответственно.

Оптимизация геометрии кристаллической структуры выполнена на суперячейке из 16 атомов. Рассмотрены следующие структуры, изображенные на рис. 1: $L2_1$ ($Fm\bar{3}m$, №225, прямая гейслеровская структура), XA ($F4\bar{3}m$, № 216, инверсионная гейслеровская структура), а также три структуры тетрагональной симметрии с парамет-

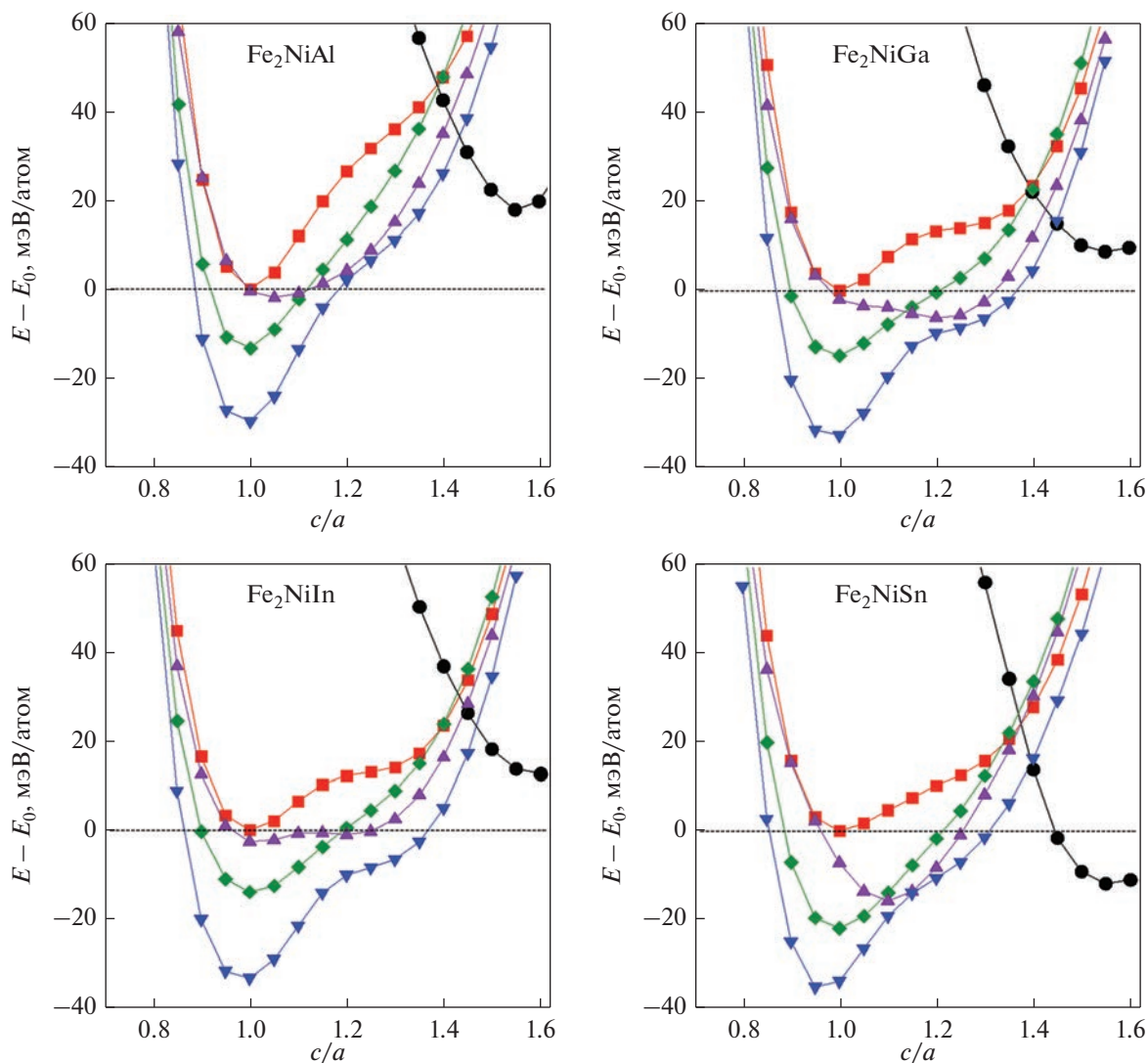


Рис. 2. Изменение полной энергии как функция степени тетрагонального искажения кубических кристаллических структур $L2_1$, XA, $T^\#$, T^c и T^p соединений Fe_2NiZ ($Z = Al, Ga, In, Sn$). В качестве E_0 взята энергия инверсионной XA структуры. Символы $\bullet$, $\blacksquare$, $\blacklozenge$, $\blacktriangle$ и $\blacktriangledown$ соответствуют структурам $L2_1$, XA, $T^\#$, T^c и T^p .

рами решетки $a = b \approx c$: $T^\#$ ($P4222$, № 93), T^c ($P42/mmc$, № 131) и T^p ($P4/nmm$, № 129). Последние структуры получены на базе инверсионной структуры путем различных перестановок пар атомов Fe и Ni, расположенных в позициях Вайкоффа $4a$ (0, 0, 0) и $4b$ (1/2, 1/2, 1/2) соответственно [24].

Для определения ЭМА выполнены последовательные самосогласованные расчеты с учетом спин-орбитального взаимодействия для структур с ориентацией магнитных моментов вдоль направлений $[001]$ и $[100]$ с использованием волновых функций из самосогласованных вычислений. ЭМА определена следующим образом: $E_{ЭМА} = E_{100} - E_{001}$, где E_{100} и E_{001} — полные энергии соединений с учетом соответствующих ориентаций магнитных моментов. Отрицательный знак $E_{ЭМА}$

говорит об анизотропии типа “легкая плоскость”, а положительный знак указывает на анизотропию типа “легкая ось”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для расчета свойств основного состояния сплавов Fe_2NiZ ($Z = Al, Ga, In, Sn$) и определения энергетически выгодных структур в кубической и тетрагональной фазах на первом этапе исследования выполнена задача минимизации энергии в рамках полной геометрической оптимизации рассматриваемых кристаллических структур. На рис. 2 представлены зависимости полной энергии от степени тетрагонального искажения кубических решеток с различным атомным упорядочением.

Таблица 1. Равновесные параметры решетки (a и c), тетрагональное соотношение (c/a), объем ячейки, приходящийся на атом (V), и полный магнитный момент (μ_{tot}) сплавов Fe₂NiZ (Z = Al, Ga, In, Sn) с различными вариантами кристаллического упорядочения

Соединение	Структура	a , Å	c , Å	c/a	V , Å ³ /ат.	μ_{tot} , $\mu_B/\text{ф.е.}$
Fe ₂ NiAl	$L1_0$	4.943	7.721	1.562	11.791	4.555
	XA	5.729	5.728	0.999	11.750	4.785
	T [#]	5.744	5.682	0.989	11.717	4.616
	T ^c	5.658	5.866	1.036	11.737	4.685
	T ^p	5.741	5.697	0.992	11.735	4.696
Fe ₂ NiGa	$L1_0$	4.974	7.686	1.545	11.884	4.752
	XA	5.751	5.750	0.999	11.886	4.880
	T [#]	5.750	5.737	0.997	11.855	4.797
	T ^c	5.409	6.494	1.201	11.875	4.794
	T ^p	5.766	5.723	0.992	11.892	4.825
Fe ₂ NiIn	$L1_0$	5.200	8.078	1.553	13.652	5.149
	XA	6.016	6.014	0.999	13.604	5.199
	T [#]	6.005	6.009	1.001	13.543	5.137
	T ^c	6.023	6.022	0.999	13.653	5.302
	T ^p	6.025	5.982	0.992	13.572	5.009
Fe ₂ NiSn	$L1_0$	5.209	7.985	1.532	13.541	4.976
	XA	6.018	6.017	0.999	13.619	5.225
	T [#]	6.017	5.986	0.994	13.545	5.010
	T ^c	5.826	6.379	1.090	13.532	5.008
	T ^p	6.059	5.918	0.976	13.579	5.112

В данном случае полагалось равенство объемов кубической ($c/a = 1$) и тетрагональной ($c/a \neq 1$) фаз. Из рисунков видно, что для всех соединений в состоянии кубической фазы предложенные структуры T[#], T^c и T^p, сформированные на основе инверсионной структуры, являются энергетически выгодными по сравнению с общеизвестными гейслеровскими кубическими структурами $L2_1$ и XA. При этом T^p структура с послойным упорядочением атомов Fe и Ni выступает в качестве основного состояния. В целом для всех сплавов разница энергий между T^p и XA структурами при $c/a = 1$ лежит в интервале от 30 до 35 мэВ/атом, тогда как для структур T^p и $L2_1$ разница энергий значительно больше: $\approx 175\text{--}180$ мэВ/атом для Fe₂Ni(Ga, Sn) и ≈ 210 мэВ/атом для Fe₂Ni(Al, In). Отметим, что зависимости энергии от тетрагональной деформации кубической структуры $L2_1$ для $c/a < 1.3$ лежат за областью рис. 2.

Для XA, T[#] и T^p структур наблюдается один глобальный минимум энергии в области кубической фазы, что говорит об отсутствии тетрагональной фазы. В сплавах Fe₂NiGa и Fe₂NiSn со структурой T^c наблюдается тетрагональная фаза со степенью тетрагональности 1.25 и 1.15, соответственно, тогда как в соединении Fe₂NiIn кубическая и тетрагональная структура T^c обладают

близкими значениями энергии. Тетрагональное искажение структуры $L2_1$ для всех сплавов приводит к появлению минимума энергии при $c/a \approx 1.55$, указывающего на тетрагональную фазу $L1_0$. Можно видеть, что при переходе от Al к Sn, т.е. при увеличении порядкового номера Z-элемента, минимум энергии тетрагональной $L1_0$ фазы приближается к значению для XA структуры. В случае Fe₂NiSn структура $L1_0$ с соотношением $c/a \approx 1.55$ становится энергетически выгодной по сравнению с инверсионной кубической XA структурой. Схожие результаты были получены ранее в работе [19]. Авторы показали, что степень тетрагонального искажения зависит от плотности электронных состояний на уровне Ферми для кубической и тетрагональной фазы. Следует также отметить, что энергия структуры $L1_0$ близка к значению энергии тетрагональной ($c/a \approx 1.15$) структуры T^c (см. рис. 2, Fe₂NiSn).

В табл. 1 представлены результаты расчетов параметров решетки и магнитного момента для исследуемых соединений. В случае прямой гейслеровской структуры данные приведены для тетрагональной фазы $L1_0$. Можно видеть, что для всех сплавов структура XA наиболее близка к идеальной кубической структуре ($c/a \approx 0.999$), тогда как предложенные T[#], T^c, T^p структуры тетрагональной симметрии характеризуются незначи-

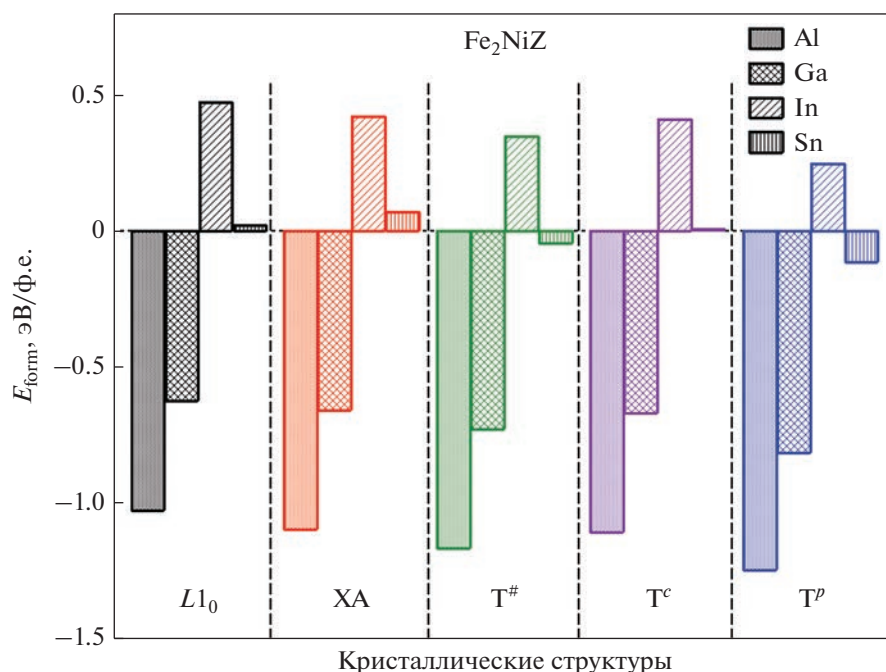


Рис. 3. Энергия формирования E_{form} для сплавов Fe_2NiZ ($Z = \text{Al, Ga, In, Sn}$) со структурами $L1_0$, XA, $T^\#$, T^c и T^p . Результаты приведены для конфигураций из табл. 1.

тельными искажениями: $c/a \lesssim 0.995$ для $T^\#$ и T^p , $c/a \gtrsim 1.003$ для T^c . Тетрагональная фаза соединения Fe_2NiSn со структурами T^c и T^p характеризуется несколько большими отклонениями c/a от 1: $c/a = 1.09$ и 0.976 соответственно. Из табл. 1 также видно, что с увеличением порядкового номера Z -элемента в соединениях Fe_2NiZ ($Z = \text{Al, Ga, In, Sn}$) наблюдается рост объема элементарных ячеек рассмотренных структур, сопровождающийся возрастанием полного магнитного момента. Данная тенденция четко прослеживается для всех составов со структурами XA и T^p вследствие их несущественных тетрагональных искажений. Тем не менее сплав Fe_2NiIn со структурами $T^\#$, T^c и $L1_0$ обладает несколько большим магнитным моментом по сравнению с Fe_2NiSn .

Для определения термодинамической стабильности рассмотренных соединений были выполнены расчеты энергии формирования (E_{form}) каждой из кристаллических структур, отмеченных в табл. 1. В данном случае E_{form} рассчитывалась как разница полной энергии соединения и суммы полных энергий составляющих это соединение элементов в своих кристаллических структурах. Отрицательные значения E_{form} говорят о термодинамической стабильности соединений. Для чистых элементов рассмотрены следующие структуры: ОЦК для Fe, ГЦК для Ni и Al, орторомбическая для Ga, тетрагональная для In, кубическая алмазного типа для Sn.

Результаты расчетов E_{form} представлены на рис. 3. Видно, что энергии формирования сплавов Fe_2NiAl и Fe_2NiGa во всех кристаллических структурах имеют отрицательные значения, что свидетельствует о термодинамической устойчивости этих фаз. Напротив, для сплава Fe_2NiIn получены положительные значения E_{form} . Наименьшее положительное значение E_{form} получено для слоистой T^p структуры. Данный результат говорит о ее возможном метастабильном состоянии. Сплав Fe_2NiSn характеризуется положительными, но близкими к нулю значениями E_{form} для XA и $L1_0$ структур, тогда как предложенные структуры тетрагональной симметрии $T^\#$, T^c и T^p являются стабильными. При этом T^p структура является наиболее устойчивой, так как обладает наибольшей по модулю отрицательной E_{form} .

Перейдем к обсуждению расчетов ЭМА в зависимости от типа атомного упорядочения, представленных на рис. 4. Отметим, что структура XA не представлена на рисунке, так как для всех составов ЭМА равна нулю ввиду сохранения кубической симметрии ($c/a \approx 0.999$). Рассмотрим сначала результаты расчетов ЭМА для соединений с тетрагональной структурой $L1_0$. В силу большой степени тетрагональности ($c/a \approx 1.55$ для всех соединений) значения ЭМА лежат в интервале от 0.5 до 1.0 МДж/м³. Можно видеть, что ЭМА возрастает при переходе от Fe_2NiAl к Fe_2NiSn , что

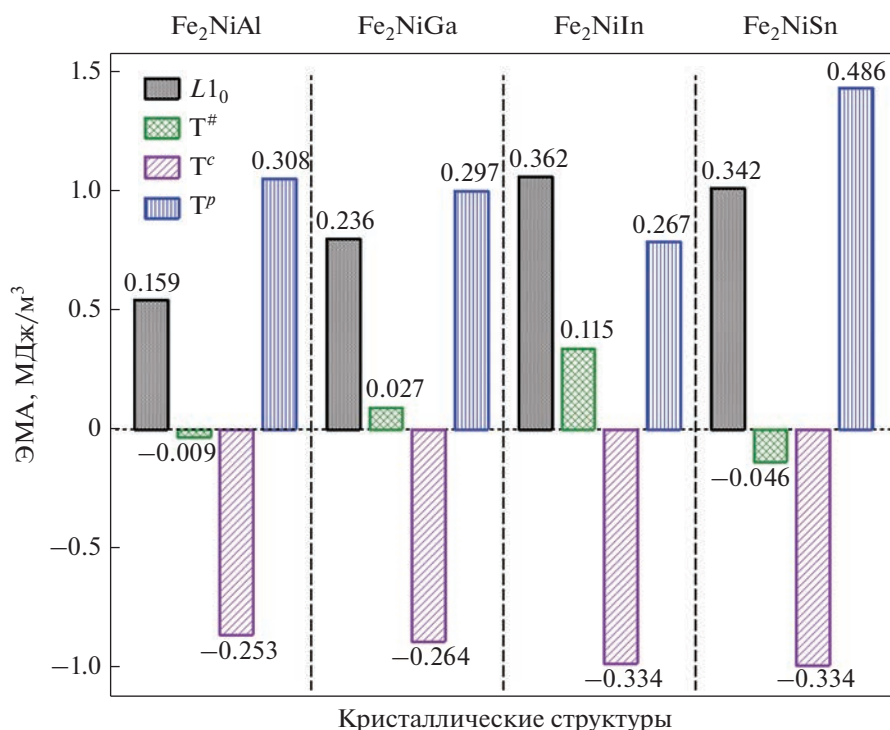


Рис. 4. Энергия магнитокристаллической анизотропии для сплавов Fe_2NiZ ($Z = \text{Al, Ga, In, Sn}$) со структурами L_{10} , $T^\#$, T^c и T^p . Результаты приведены для конфигураций из табл. 1. Над столбцами указаны значения ЭМА в мЭВ/ф.е.

связано с ростом полного магнитного момента (см. табл. 1).

Интересно отметить, что соединения в предложенных структурах тетрагональной симметрии $T^\#$, T^c и T^p также обладают ЭМА, несмотря на слабую степень искажения кубической решетки ($c/a \approx 1$). При этом ЭМА T^c и T^p структур больше, чем ЭМА структуры L_{10} . Практически для всех соединений наибольшая анизотропия наблюдается для структуры T^p с послойным упорядочением атомов Fe и Ni. Полученные значения примерно в два-три раза превышают величину ЭМА для бинарного сплава FeNi в тетрагональной L_{10} фазе. Теоретические значения ЭМА для FeNi, полученные другими авторами, лежат в диапазоне от 0.22 до 0.77 МДж/м³ [8, 9, 25, 26], тогда как экспериментальные значения — от 0.32 до 1.3 МДж/м³ [27–29]. Однако хорошо известно, что упорядоченная фаза L_{10} -FeNi образуется в течение длительного времени в космических телах, и вопросы ее синтеза в современных лабораториях остаются открытыми. В недавней работе [20] нами было показано, что большая ЭМА в структуре T^p сплава Fe_2NiAl обеспечивается за счет вкладов спин-орбитальной связи в атомах Fe и Ni, которые в 2–3 раза больше по сравнению с вкладами в L_{10} -FeNi.

В целом можно видеть, что для всех структур за исключением T^c и $T^\#$ в Fe_2NiAl и Fe_2NiSn наблюдаются положительные значения ЭМА, которые указывают на одноосную анизотропию типа “легкая ось”, тогда как в T^c структуре реализуется анизотропия типа “легкая плоскость”. Стоит отметить, что именно наведенная одноосная анизотропия является предпочтительным фактором для создания постоянных магнитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе рассмотрено влияние атомного упорядочения в кубической фазе соединений Fe_2NiZ ($Z = \text{Al, Ga, In, Sn}$) в рамках ТФП. Выполнена полная оптимизация геометрии систем с прямой и инверсионной гейслеровскими структурами, а также с тремя предложенными структурами $T^\#$, T^c и T^p тетрагональной симметрии. Последние структуры сформированы на основе ХА структуры путем перестановки пар атомов Fe и Ni по типу анти-сайт дефекта. Согласно расчетам, T^p структура ($c/a \approx 1$), характеризующаяся чередующимися в плоскости (110) слоями атомов Fe и Ni, является энергетически выгодной для всех соединений Fe_2NiZ . При этом $T^\#$ и T^c также представляются предпочтительными по сравнению с кубическими прямой $L2_1$ и инверсионной ХА структурами ($c/a = 1$).

Исследование вопросов устойчивости сплавов Fe_2NiZ в рамках вычислений энергии формирования (возможности распада на отдельные элементы) показало, что все предложенные структуры сплавов Fe_2NiAl и Fe_2NiGa являются устойчивыми, тогда как система Fe_2NiSn стабильна только в $T^\#$ и T^p структурах. Остальные варианты кристаллического упорядочения в сплавах Fe_2Ni (Sn, In) можно рассматривать как метастабильные фазы.

В работе также выполнены расчеты ЭМА для всех рассмотренных составов. Показано, что послойное упорядочение атомов Fe и Ni в структуре T^p приводит к существенному увеличению ЭМА типа “легкая ось” по сравнению с другими структурами рассматриваемых соединений и даже со сплавом $L1_0\text{-FeNi}$ — наиболее популярным кандидатом на роль постоянного магнита. Наибольшая величина ЭМА (≈ 1.48 МДж/м³) предсказана для Fe_2NiSn . Таким образом, можно полагать, что изучение слоистых структур в сплавах Гейслера на основе Fe имеет особую важность, так как они должны обладать высокой ЭМА, при этом их составляющие элементы дешевле по сравнению с редкоземельными составами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания № 075-01391-22-03. Расчеты энергии формирования выполнены финансовой поддержкой Программы “Приоритет-2030” НИТУ “МИСИС” (грант № K2-2022-022).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuz'min M.D., Skokov K.P., Jian H., Radulov I., Gutfleisch O. Towards high-performance permanent magnets without rare earths // J. Phys. Condens. Matter. 2014. V. 26. № 6. P. 064205.
2. McCallum R.W., Lewis L.H., Skomski R., Kramer M.J., Anderson I.E. Practical aspects of modern and future permanent magnets // Annu. Rev. Mater. Res. 2014. V. 44. P. 451–477.
3. Niarchos D., Giannopoulos G., Gjoka M., Sarafidis C., Psycharis V., Rusz J., Edström A.A., Eriksson O., Toson P., Fidler J., Anagnostopoulou E., Sanyal U., Ott F., Lacroix L.M., Viau G., Bran C., Vazquez M., Reichel L., Schultz L., Fähler S. Toward rare-earth-free permanent magnets: a combinatorial approach exploiting the possibilities of modeling, shape anisotropy in elongated nanoparticles, and combinatorial thin-film approach // JOM. 2015. V. 67. № 6. P. 1318–1328.
4. Hirose S. Current status of research and development toward permanent magnets free from critical elements // J. Magn. Soc. Jpn. 2015. V. 39. № 3. P. 85–95.
5. Skomski R., Coey J.M.D. Magnetic anisotropy—How much is enough for a permanent magnet? // Scr. Mater. 2016. V. 112. P. 3–8.
6. Li D., Pan D., Li S., Zhang Z. Recent developments of rare-earth-free hard-magnetic materials // Sci. China Phys. Mech. Astron. 2016. V. 59. № 1. P. 617501.
7. Skokov K.P., Gutfleisch O. Heavy rare earth free, free rare earth and rare earth free magnets—Vision and reality // Scr. Mater. 2018. V. 154. P. 289–294.
8. Edström A., Chico J., Jakobsson A., Bergman A., Rusz J. Electronic structure and magnetic properties of $L1_0$ binary alloys // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. № 1. P. 014402.
9. Werwin'ski M., Marciniak W. Ab initio study of magnetocrystalline anisotropy, magnetostriction, and Fermi surface of $L1_0$ FeNi (tetraenite) // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50. № 49. P. 495008.
10. Tian L.-Y., Levamäki H., Eriksson O., Kokko K., Nagy Á., Delczeg-Czirjak E.K., Vitos L. Density Functional Theory description of the order-disorder transformation in Fe-Ni // Sci. Rep. 2019. V. 9. № 1. P. 1–7.
11. Bhattacharjee S., Lee S.-C. First-principles study of the complex magnetism in Fe_{16}N_2 // Sci. Rep. 2019. V. 9. № 1. P. 1–9.
12. Reichel L., Schultz L., Pohl D., Oswald S., Fähler S., Werwin'ski M., Edström A., Delczeg-Czirjak E.K., Rusz J. From soft to hard magnetic Fe-Co-B by spontaneous strain: a combined first principles and thin film study // J. Condens. Matter Phys. 2015. V. 27. № 47. P. 476002.
13. Delczeg-Czirjak E.K., Edström A., Werwin'ski M., Rusz J., Skorodumova N.V., Vitos L., Eriksson O. Stabilization of the tetragonal distortion of $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ alloys by C impurities: A potential new permanent magnet // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. № 14. P. 144403.
14. Werwin'ski M., Edström A., Rusz J., Hedlund D., Gunnarsson K., Svedlindh P., Cedervall J., Sahlberg M. Magnetocrystalline anisotropy of Fe_5PB_2 and its alloys with Co and 5d elements: A combined first-principles and experimental study // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. № 21. P. 214431.
15. Werwin'ski M., Kontos S., Gunnarsson K., Svedlindh P., Cedervall J., Högl V., Sahlberg M., Edström A., Eriksson O., Rusz J. Magnetic properties of Fe_5SiB_2 and its alloys with P, S, and Co // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. № 17. P. 174412.
16. Edström A., Werwin'ski M., Işan D., Rusz J., Eriksson O., Skokov K.P., Radulov I.A., Ener S., Kuz'min M.D., Hong J. et al. Magnetic properties of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}$ alloys and the effect of doping by 5d elements // Phys. Rev. B. 2015. V. 92. № 17. P. 174413.
17. Herper H.C. Ni-based Heusler compounds: How to tune the magnetocrystalline anisotropy // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. № 1. P. 014411.
18. Gao Q., Opahle I., Gutfleisch O., Zhang H. Designing rare-earth free permanent magnets in Heusler alloys via interstitial doping // Acta Mater. 2020. V. 186. P. 355–362.
19. Matsushita Y.I., Madjarova G., Dewhurst J.K., Shallcross S., Felser C., Sharma S., Gross E.K.U. Large magnetocrystalline anisotropy in tetragonally distorted Heuslers: a systematic study // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50. № 9. P. 095002.
20. Sokolovskiy V.V., Miroshkina O.N., Buchelnikov V.D., Gruner M.E. Impact of local arrangement of Fe and Ni on the phase stability and magnetocrystalline anisotropy

- py in Fe–Ni–Al Heusler alloys // *Phys. Rev. Mater.* 2022. V. 6. № 2. P. 025402.
21. *Kresse G., Furthmüller J.* Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev. B.* 1996. Oct. V. 54. P. 11 169–11 186.
22. *Kresse G., Joubert D.* From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // *Phys. Rev. B.* 1999. V. 59. P. 1758.
23. *Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865.
24. *Neibecker P., Gruner M.E., Xu X., Kainuma R., Petry W., Pentcheva R., Leitner M.* Ordering tendencies and electronic properties in quaternary Heusler derivatives // *Phys. Rev. B.* 2017. V. 96. № 16. P. 165131.
25. *Wu R., Freeman A.J.* Spin-orbit induced magnetic phenomena in bulk metals and their surfaces and interfaces // *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. V. 200. № 1. P. 498–514.
26. *Bruno P.* Tight-binding approach to the orbital magnetic moment and magnetocrystalline anisotropy of transition-metal monolayers // *Phys. Rev. B.* 1989. V. 39. № 1. P. 865.
27. *Paulevé J., Chamberod A., Krebs K., Bourret A.* Magnetization curves of Fe–Ni (50–50) single crystals ordered by neutron irradiation with an applied magnetic field // *J. Appl. Phys.* 1968. V. 39. № 2. P. 989–990.
28. *Poirier E., Pinkerton F.E., Kubic R., Mishra R.K., Bordeaux N., Mubarak A., Lewis L.H., Goldstein J.I., Skomski R., Barmak K.* Intrinsic magnetic properties of L1₀ FeNi obtained from meteorite NWA 6259 // *J. Appl. Phys.* 2015. V. 117. № 17. P. 17E318.
29. *Lewis L.H., Pinkerton F.E., Bordeaux N., Mubarak A., Poirier E., Goldstein J.I., Skomski R., Barmak K.* De Magnete et Meteorite: Cosmically Motivated Materials // *IEEE Magn. Lett.* 2014. V. 5. P. 1–4.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.216.2:537.622

НЕЛИНЕЙНАЯ ДИНАМИКА НАМАГНИЧЕННОСТИ И УПРУГОГО СМЕЩЕНИЯ ПЛЕНКИ ЖИГ ПРИ ЧАСТОТНО-МОДУЛИРОВАННОМ ВОЗБУЖДЕНИИ ПЕРЕМЕННЫМ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ

© 2023 г. Д. А. Плешев^{a, b, *}, Ф. Ф. Асадуллин^a, В. С. Власов^b, Л. Н. Котов^b

^aСПбГЛТУ им. С.М. Кирова, Институтский переулок, 5 Литер У, Санкт-Петербург, 192021 Россия

^bСГУ им. Питирима Сорокина, Октябрьский просп., 55, Сыктывкар, 167001 Россия

*e-mail: dpleshev@gmail.com

Поступила в редакцию 26.09.2022 г.

После доработки 17.11.2022 г.

Принята к публикации 30.11.2022 г.

Исследуется нелинейная динамика магнитной и упругой подсистем пленки железо-иттриевого граната, возбуждаемая переменным частотно-модулированным магнитным полем. Рассмотрена возможность детектирования частотно-модулированного сигнала на СВЧ пленочном магнитострикционном преобразователе. Определена зависимость возбуждения колебаний вектора намагниченности и упругого смещения от материальных параметров и параметров возбуждения.

Ключевые слова: детектирование колебаний, магнитострикционные преобразователи, магнитные пленки, магнитоакустика, нелинейные колебания

DOI: 10.31857/S0015323022601362, **EDN:** KWBMBS

ВВЕДЕНИЕ

Традиционными инструментами возбуждения мощных ультразвуковых колебаний являются магнитострикционные преобразователи, которые применимы для обработки сигналов СВЧ, тогда как эффективность полупроводниковых устройств в данном диапазоне ограничивается высокой межэлектродной емкостью [1].

Появление магнитострикционных преобразователей на основе железоиттриевого граната (ЖИГ) со значительной механической добротностью открыло ряд перспектив для применения в широком спектре радиотехнических устройств на их основе [2, 3].

В последнее время значительное внимание обращено как на проблематику возбуждения и исследования динамики магнитоупругих колебаний, генерируемых сверхкороткими импульсами [4, 5], так и на традиционную обработку сигналов в СВЧ-диапазоне [6].

Однако открытым остается вопрос приема сверхкоротких волн и выделения из СВЧ-сигнала передаваемой в нем информации.

Использование магнитоупругих детекторов частотно-модулированных сигналов позволяет снять большинство ограничений по эффективности приема, а использование детектором геометрии тонкой нормально намагниченной пленки

позволяет избежать влияния обменных спиновых волн при их параметрическом возбуждении [7].

Общая схема детектирования частотно-модулированного сигнала на магнитострикционном детекторе подробно описана в работах [8, 9]. Однако зависимость динамики магнитной и упругой подсистемы от типа поляризации возмущающего переменного магнитного поля, характер параметрических портретов намагниченности и упругого смещения и анализ АЧХ этих колебаний приведены лишь частично, а процесс детектирования при амплитуде переменных магнитных полей свыше 1 Э не рассматривали.

Настоящая работа посвящена исследованию динамики колебаний компонент намагниченности и упругого смещения при возбуждении переменным модулированным по частоте магнитным полем, а также выявлению режимов и анализу различных характеристик этих колебаний в различных условиях возбуждения.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Изображение плоскопараллельной однослойной монокристаллической пленки железо-иттриевого граната, помещенной в направленное по нормали к плоскости пленки постоянное магнитное поле H_0 , представлено на рис. 1. Задача решается в декартовой системе координат, и на-

правление поля $\mathbf{H}_0$ совпадает с положительным направлением оси Oz . Переменное частотно-модулированное магнитное поле $\mathbf{h}_0$ лежит в плоскости пленки. Поверхности пленки имеют координаты $x = \pm d/2$, где d – толщина пленки.

Пусть полная плотность энергии ферромагнитной пленки U в магнитном поле $\mathbf{H} = \{h_x; h_y; H_0\}$ равна сумме магнитной, магнитоупругой и упругой энергий:

$$U = -M_0 h_x m_x - M_0 h_y m_y - M_0 H_0 m_z + 2\pi M_0^2 m_z^2 + 2c_{44}(u_{xy}^2 + u_{yz}^2 + u_{zx}^2) + 2B_2(m_x m_y u_{xy} + m_y m_z u_{yz} + m_z m_x u_{zx}), \quad (1)$$

где $\mathbf{m} = \mathbf{M}/M_0$ – нормированный вектор намагниченности, M_0 – намагниченность насыщения; c_{44} – константа (модуль) упругости; B_2 – константа магнитоупругого взаимодействия.

Компоненты тензора деформаций равны:

$$u_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right), \quad (2)$$

где u_i – компоненты упругого смещения при $i = x, y, z$, x_i – координаты x, y, z .

Для снижения сложности решения задачи введем два упрощения:

- прецессия намагниченности однородна в объеме пленки и не зависит от координат;
- продольные колебания упругого смещения вдоль оси Oz не связаны с колебаниями намагниченности, т.е. $u_z = 0$.

При принятых параметрах модели система уравнений для намагниченности и упругих смещений имеет вид (3), (4) и решается численно методом Рунге–Кутты 7–8 порядка с контролем точности на каждом шаге [10, 11]:

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = -\gamma [\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}}] + \frac{\alpha}{M} \left[\mathbf{M} \times \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} \right]; \quad (3)$$

$$\frac{\partial^2 u_{x,y}}{\partial t^2} = -2\beta \frac{\partial u_{x,y}}{\partial t} + \frac{c_{44}}{\rho} \frac{\partial^2 u_{x,y}}{\partial z^2}, \quad (4)$$

где γ – гиромагнитная постоянная, α – параметр магнитного затухания, ρ – плотность материала пластины, β – параметр упругого затухания.

Граничные условия выглядят следующим образом:

$$c_{44} \frac{\partial u_{x,y}}{\partial z} \Big|_{z=\pm d/2} = -B_2 m_{x,y} m_z. \quad (5)$$

Частотная модуляция для возмущающего переменного магнитного поля вводится в классическом виде [2, 3]:

$$h_x = h_0 \sin[2\pi f_0 t + C_m \sin(2\pi f_m t)], \quad (6)$$

$$h_y = -h_0 \cos[2\pi f_0 t + C_m \sin(2\pi f_m t)], \quad (7)$$

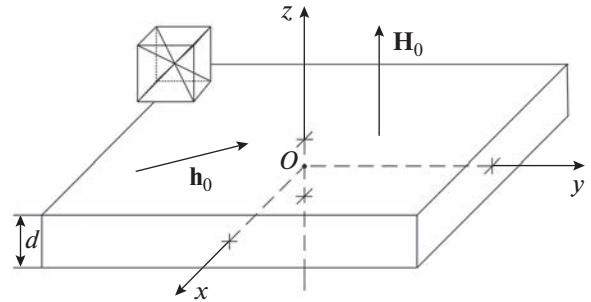


Рис. 1. Геометрия задачи.

где C_m – коэффициент модуляции или, по аналогии с амплитудной модуляцией, глубина модуляции, f_0 – несущая частота, f_m – частота модуляции. При этом

$$\Delta f = C_m f_m, \quad (8)$$

где Δf – частотное отклонение, или девиация частоты.

Материальные параметры пленки выбраны характерными для железиттриевого граната (ЖИГ): $M_0 = 139$ Гс, $H_0 = 2750$ Э. Параметры диссипации магнитной и упругой подсистемы взяты равными $\alpha = 0.02$ и $\beta = 2 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$ соответственно, что больше реальных значений, но обеспечивает быструю релаксацию магнитной и упругой подсистем. Константа магнитоупругого взаимодействия $B_2 = 6.96 \times 10^6 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-3}$, константа (модуль) упругости $c_{44} = 7.64 \times 10^{11} \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-3}$, напряженность переменного магнитного поля принимает значения от 1 до 10^3 Э. Частота ФМР равна несущей частоте частотно-модулированного поля и составляет 2800 МГц, а частота модуляции равна частоте акустического резонанса при толщине пленки 6.865 мкм, что соответствует 280 МГц. Коэффициент модуляции C_m принимает значения от 0.5 до 12 с шагом 0.5.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Рассмотрим динамику магнитной и упругой подсистем на примере колебаний компонент вектора намагниченности и упругого смещения точки на верхней плоскости пленки в зависимости от поляризации и амплитуды переменного частотно-модулированного магнитного поля.

Как показал анализ результатов исследования, изменение напряженности модулированного по частоте переменного магнитного поля в диапазоне значений от 1 до 10^3 Э не оказывает существенного влияния на характер колебаний намагниченности и упругого смещения. Происходит исключительно увеличение угла прецессии намагниченности и амплитуды колебаний упру-

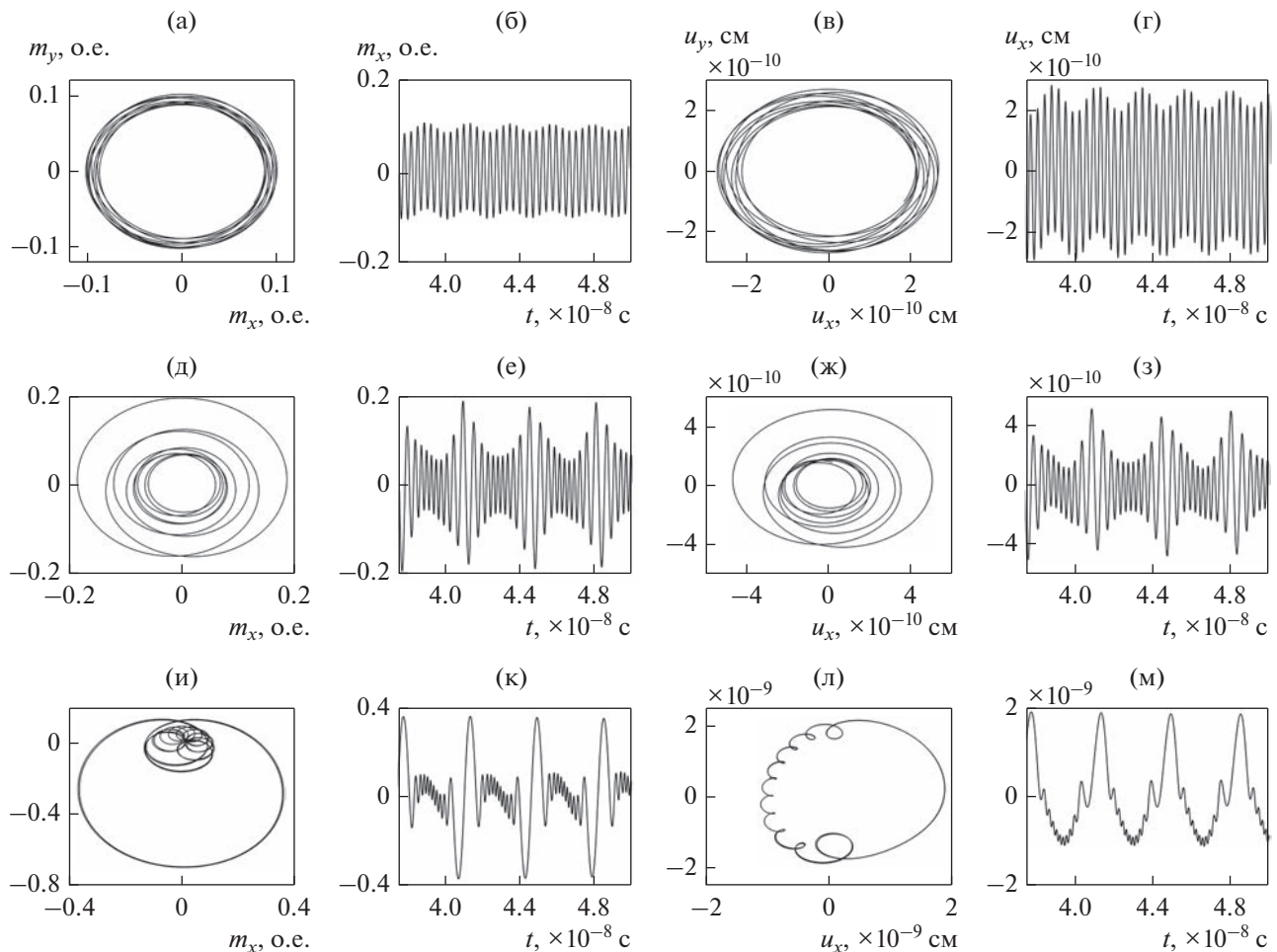


Рис. 2. Параметрические портреты и развертки во времени колебаний намагниченности (а, б, д, е, и, к) и упругого смещения (в, г, ж, з, л, м) при круговой поляризации переменного магнитного поля при различной глубине модуляции. Напряженность переменного магнитного поля $h_0 = 500$ Э, глубина модуляции $C_m = 0.5$ (а–г), $C_m = 4$ (д–з), $C_m = 12$ (и–м). Режимы: Режим I (а–г); Режим II (д–з); Режим III (и–м).

гого смещения, что соответствует результатам исследования для магнитных полей с амплитудами напряженности до 1 Э [8].

При этом существенное влияние на характер колебаний и нелинейность системы оказывает не высокая амплитуда возбуждения, а большая глубина модуляции C_m .

При малых значениях глубины модуляции до $C_m = 1.5$ при круговой поляризации магнитного поля параметрические портреты колебаний намагниченности (рис. 2а) и упругого смещения (рис. 2в) представляют собой окружность, при этом нулевые линии этих колебаний испытывают периодическое смещение по гармоническому закону с частотой модуляции (рис. 2б, 2г). Данный режим колебаний упругого смещения нулевой линии назовем Режим I.

Дальнейшее увеличение глубины модуляции до значений $C_m = 5$ приводит к смене режима ко-

лебаний, который аналогичен амплитудно-частотной модуляции, т.е. одновременно реализуется изменение амплитуды и фазы — Режим II.

Последующее увеличение глубины модуляции $C_m > 5$ приводит к установлению режима детектирования — Режим III. В данном режиме составляющая на несущей частоте f_0 резко уменьшается, а составляющая на частоте модуляции f_m растет по амплитуде. Таким образом, реализуется детектирование модулированного по частоте сигнала, при этом параметрические портреты колебаний намагниченности и упругого смещения принимают фракталоподобный характер (рис. 2и, 2л).

Рассмотрим аналогичную систему, но при возбуждении линейно поляризованным магнитным полем.

Линейная поляризация приводит в Режиме I и II к значительным смещениям нулевой линии колебаний относительно нулевых осей (рис. 3а, 3в,

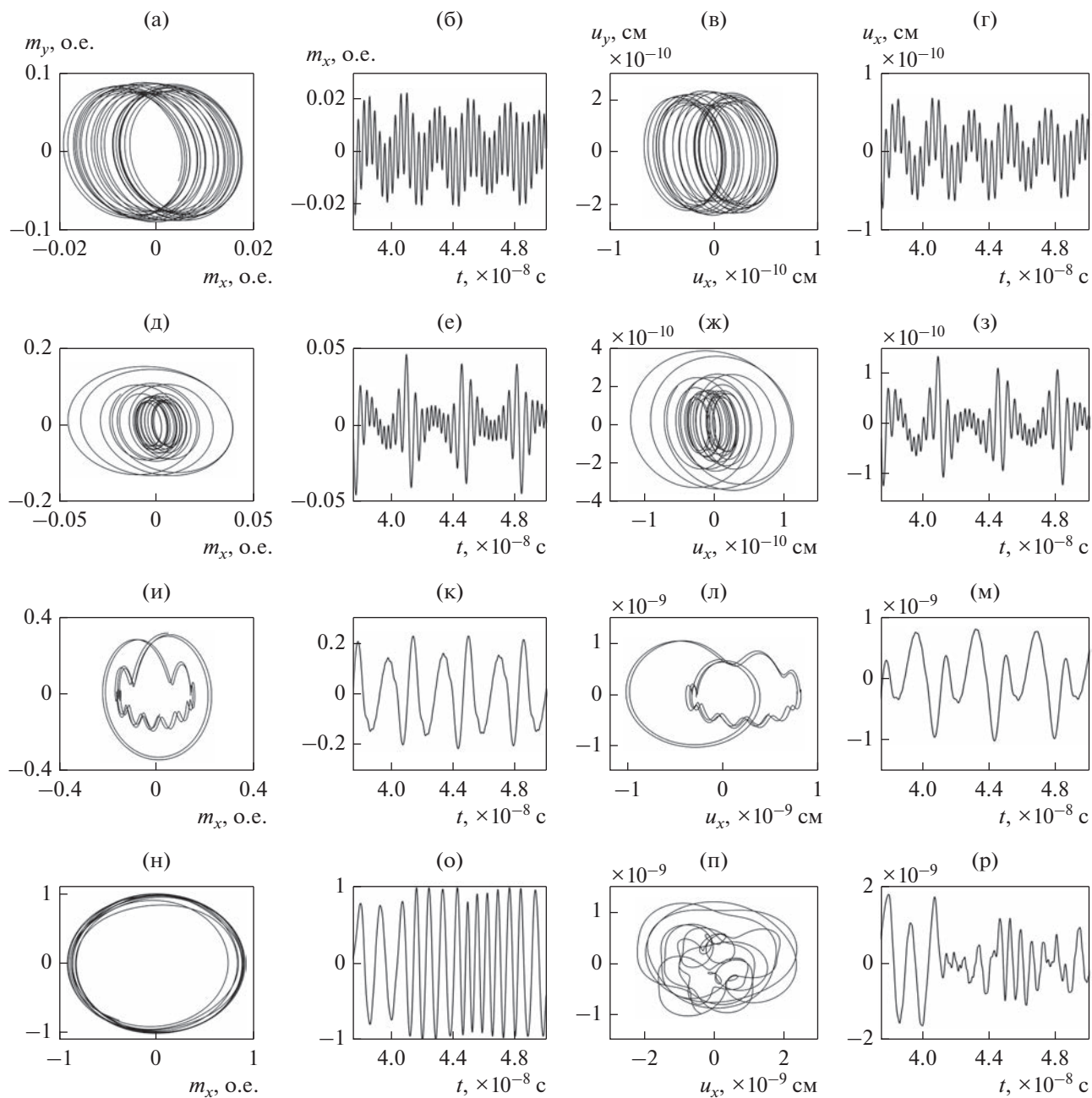


Рис. 3. Параметрические портреты и развертки во времени колебаний намагниченности (а, б, д, е, и, к, н, о) и упругого смещения (в, г, ж, з, л, м, п, р) при линейной поляризации переменного магнитного поля при различной глубине модуляции. Напряженность переменного магнитного поля $h_0 = 500$ Э (а–м), $h_0 = 900$ Э (н–р), глубина модуляции $C_m = 0.5$ (а–г), $C_m = 4$ (д–з), $C_m = 12$ (и–р). Режимы: Режим I (а–г); Режим II (д–з); Режим III (и–м); Режим IV (н–р).

Зд, Зж), что обуславливает существенные нелинейные искажения формы колебаний (рис. 3б, 3г, 3е, 3з) и затягивание релаксационных процессов.

Режим детектирования также претерпевает существенные изменения. На рис. 3и, 3к, 3л, 3м видно присутствие гармоники на удвоенной частоте модуляции, что обусловлено сменой направления вектора эффективного магнитного по-

ля $\mathbf{H}_{\text{eff}}$ при линейной поляризации переменного поля $\mathbf{h}_0$.

Отметим, что при сохранении напряженности переменного поля $h_0 = 500$ Э увеличение значения C_m приводит к увеличению амплитуды колебаний намагниченности и упругого смещения.

Несмотря на то что нелинейность системы в большей степени обусловлена глубиной модуля-

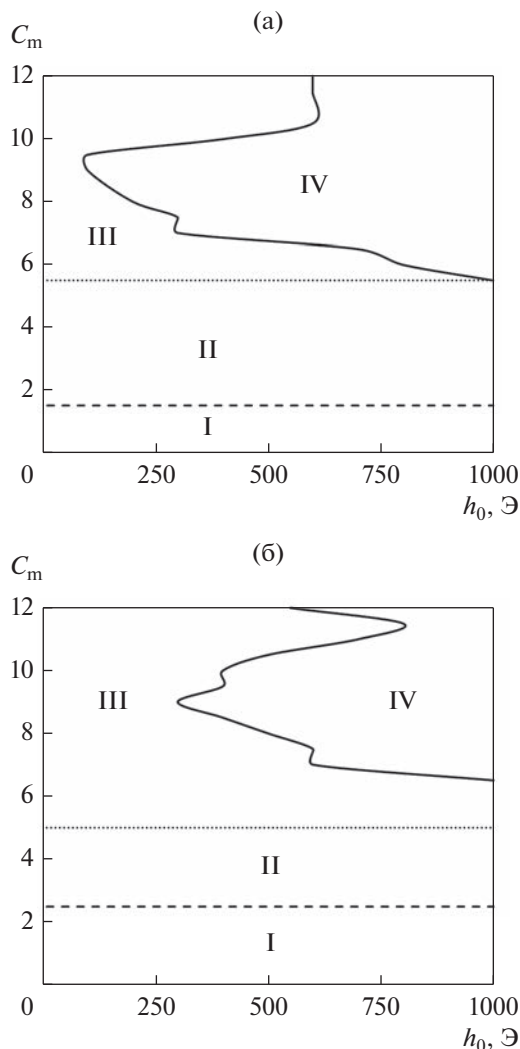


Рис. 4. Области установления режимов колебаний упругого смещения при круговой (а) и линейной (б) поляризации переменного магнитного поля. Римские цифры соответствуют реализуемому режиму.

ции, при амплитудах переменного поля $h_0 > 600$ Э, т.е. в сильно нелинейном случае, как в случае круговой, так и в случае линейной поляризации реализуется режим квазихотических колебаний — Режим IV (рис. 3п, 3р).

Зависимость установления соответствующих режимов колебаний от напряженности переменного магнитного поля и глубины модуляции представлена на рис. 4. Из рис. 4а, 4б видно, что границы между Режимами I, II и III расположены линейно относительно глубины модуляции. Отметим тот факт, что граница между Режимом III и IV имеет сложную форму и достаточно условна, т.к. только при полях до $h_0 \sim 700$ Э возможна реализация детектирования сигнала, а при больших

полях их нелинейный вклад делает невозможным детектирование сигнала.

Анализ спектров колебаний намагниченности при круговой и линейной поляризации переменного магнитного поля, представленных на рис. 3 и 4, показал, что в случае реализации Режим I для круговой и линейной поляризации (рис. 5а–5г) переменного поля колебания намагниченности и упругого смещения возбуждаются на частоте, соответствующей несущей частоте $f_0 = 2800$ МГц, и на частотах, находящихся в окрестности 440 МГц. Вторая область неустойчивости соответствует частотам девиации, в которых находится система при максимальном отклонении вектора намагниченности и упругого смещения от нулевой линии. Детектирование в данном режиме не реализуется.

В Режиме II, как видно из рис. 5д–5з, спектр обогащен большим количеством спутных и комбинационных частот. При этом составляющие спектра на несущей частоте возбуждения и частоте модуляции не играют существенной роли в формировании магнитных и упругих колебаний. Детектирование в данном режиме не реализуется.

Режим III также характеризуется большим количеством возбуждаемых комбинационных частот (рис. 5и–5м). Однако при круговой поляризации составляющая на частоте модуляции колебаний упругого смещения более чем в 3 раза превышает по уровню составляющие на других частотах, реализуя таким образом детектирование модулированного по частоте сигнала. При линейной поляризации переменного магнитного поля составляющая упругих колебаний на частоте модуляции также вносит значительный вклад, но уступает более чем на 20% по амплитуде колебаниям, реализующимся на удвоенной частоте модуляции $2f_m$. На спектрах колебаний компоненты намагниченности m_x при любой поляризации, благодаря обратной магнитоупругой связи, также присутствуют составляющие на частотах модуляции, но их вклад не позволяет реализовать детектирование на магнитной подсистеме. Это характерно и для случая линейной поляризации, когда составляющая на удвоенной частоте более чем в 2 раза превышает по амплитуде вклад других частот.

При реализации режима хаотических колебаний — Режим IV (рис. 5н, 5о) спектр колебаний компоненты вектора намагниченности m_x и упругих колебаний u_x становится непрерывным, составляющие на частоте модуляции и несущей частоте значительно уступают по амплитуде другим возбуждаемым частотам. Детектирование в данном режиме реализуется около границы с Режимом III.

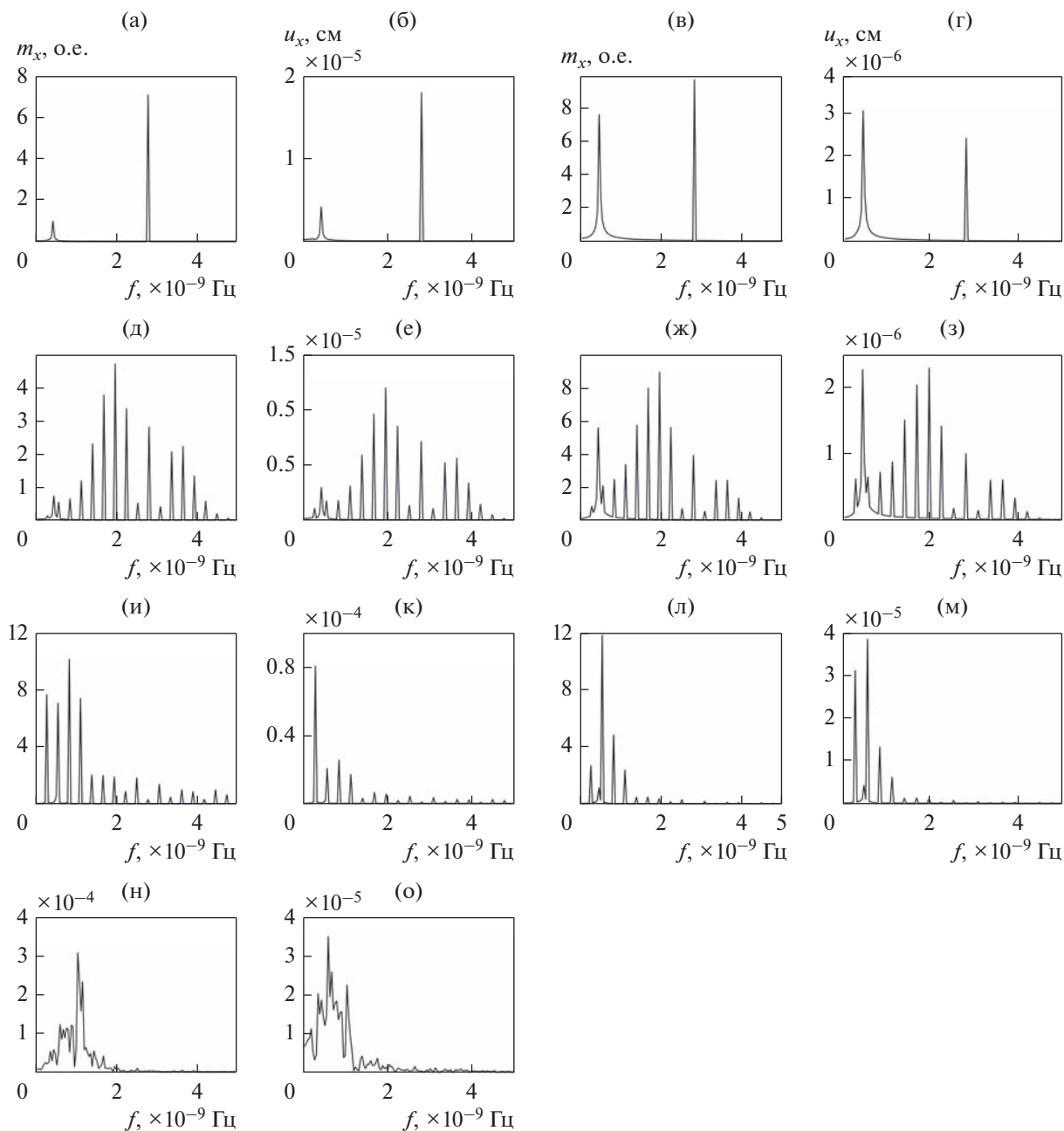


Рис. 5. Спектры колебаний компоненты намагниченности (а, в, д, ж, и, л, н) и упругого смещения (б, г, е, з, к, м, о) при круговой (а, б, д, е, и, к) и линейной (в, г, ж, з, л, м, н, о) поляризации переменного магнитного поля при глубине модуляции $C_m = 0.5$ (а–г), $C_m = 4$ (д–з), $C_m = 12$ (и–о). Напряженность переменного магнитного поля $h_0 = 500$ Э (а–м), $h_0 = 900$ Э (н, о).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрена возможность использования нелинейной динамики намагниченности и упругого смещения для осуществления детектирования частотно модулированного переменного магнитного поля, путем выделения на упругой подсистеме частоты модуляции за счет резонансных магнитострикционных свойств пленки.

Выявлено, что при малых значениях глубины модуляции $C_m < 5.5$ при круговой поляризации и $C_m < 5$ при линейной поляризации переменного магнитного поля невозможна реализация детектирования. Это связано с тем, что амплитуда детектируемых колебаний на частоте модуляции меньше амплитуд колебаний, возбуждаемых на частоте модуляции, комбинационных и спутных частотах.

Определены 4 режима колебаний упругого смещения и области их реализации в зависимости от напряженности переменного поля и глубины модуляции. Выявлено, что только в двух режимах из четырех возможна реализация детектирования.

Установлено, что для высоких значений напряженности переменного магнитного поля от 1 до 10^3 Э эффект детектирования является нелинейным по глубине модуляции, а не по амплитуде поля.

Выявлено, что при глубине модуляции $C_m > 6$ и амплитудах напряженности переменного поля $h_0 > 200$ Э для круговой поляризации и $h_0 > 300$ Э для линейной поляризации наблюдается хаотизация колебаний намагниченности и упругого смещения. Это приводит к тому, что детектирование в рамках этого режима нестабильно и реализуется только вблизи границы с режимом детектирования.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-72-20048).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голямина И.П. Магнитострикционные излучатели из ферритов / Физика и техника мощного ультразвука. Кн. 1. Источники мощного ультразвука / Под ред. Л.Д. Розенберга. М.: Наука. 1967. С. 111–206.
2. Eshbach J.R. Spin-wave propagation and the magnetoelastic interaction in yttrium iron garnet / J.R. Eshbach // JAP. 1963. V. 34. № 4. P. 1298.
3. Eggers F.G., Strauss W.A. UHF delay line using single-crystal yttrium iron garnet // JAP. 1963. V. 34. № 4. P. 1180.
4. Калашикова А.М., Кимель А.В., Писарев Р.В. Сверхбыстрый оптомагнетизм // УФН. 2015. V. 185. № 10. P. 1064–1076.
5. Yang W.G., Schmidt H. Acoustic control of magnetism toward energy-efficient applications // Appl. Phys. Rev. 2021. V. 8. P. 021304.
6. Локк Э.Г., Герус С.В., Анненков А.Ю. // РЭ. 2018. Т. 63. № 10. С. 1089.
7. Гуляев Ю.В., Зильберман П.Е., Темирязов А.Г., Тихомирова М.П. Основная мода нелинейного спин-волнового резонанса в нормально намагниченных ферритовых пленках // ФТТ. 2000. Т. 42. № 6. С. 1062.
8. Власов В.С., Плешев Д.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Детектирование частотно-модулированного СВЧ сигнала с помощью магнитострикционного преобразователя // Журн. радиоэлектроники. 2020. № 7. С. 1–41.
9. Плешев Д.А., Асадуллин Ф.Ф., Власов В.С., Щеглов В.И. Детектирование модулированных магнитных полей. Сыктывкар: СЛИ, 2022. 108 с.
10. Pleshev D.A., Asadullin F.F., Poleshikov S.M., Vlasov V.S., Kotov L.N., Shavrov V.G., Shcheglov V.I. Investigation of nonlinear dynamics of magnetoelastic oscillations in normal magnetized ferrite plate // Solid State Phenomena. 2015. T. 233–234. P. 471–475.
11. Pleshev D., Asadullin F., Poleshchikov S., Vlasov V., Kotov L., Shavrov V., Shcheglov V. Conditions for division and multiplication of frequencies in ferrite // EPJ Web of Conferences. Moscow International Symposium on Magnetism, MISM. 2017, 2018. C. 02004.
12. Харкевич А.А. Основы радиотехники. М.: Физматлит, 2007. 560 с.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622

ВЗАИМОСВЯЗЬ ВАЛЕНТНОСТИ АТОМОВ Fe И КИСЛОРОДНЫХ ВАКАНСИЙ В ЗАМЕЩЕННОМ ОРТОФЕРРИТЕ $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_3 - \gamma$ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООБРАБОТКИ

© 2023 г. В. Д. Седых^{а, *}, В. С. Русаков^б, Т. В. Губайдулина^б, О. Г. Рыбченко^а, В. И. Кулаков^а^аИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, ул. Академика Осипьяна, 2, Черноголовка, 142432 Россия^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1-2, Москва, 119991 Россия

*e-mail: sedykh@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 02.10.2022 г.

После доработки 01.12.2022 г.

Принята к публикации 05.12.2022 г.

Методом мёссбауэровской спектроскопии с привлечением данных рентгеноструктурного анализа исследован замещенный ортоферрит лантана $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_3 - \gamma$. Выполнена серия вакуумных отжигов в интервале температур $t_{\text{анн}}$ 200–650°C, в ходе которых не обнаружено каких-либо значительных изменений в структуре образцов. Из мёссбауэровских измерений при комнатной температуре следует, что ионы Fe находятся в усредненно-валентном состоянии между Fe^{3+} и Fe^{4+} . При вакуумном отжиге с увеличением температуры $t_{\text{анн}}$ растет среднее сверхтонкое магнитное поле на ядрах ^{57}Fe и изомерный сдвиг спектра, что связано с ростом числа вакансий и, соответственно, уменьшением количества Fe^{4+} . Мёссбауэровские измерения при 85 К показали, что усредненно-валентное состояние железа не проявляется. Сверхтонкие параметры парциальных низкотемпературных мессбауэровских спектров, полученные из модельной расшифровки, позволяют заключить, что один из них принадлежит ионам Fe^{4+} , остальные – Fe^{3+} . Наличие в спектрах нескольких секстетов, относящихся к ионам Fe^{3+} , обусловлено появлением кислородных вакансий (обрыв обменной связи $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}$) и ионов Fe^{4+} (ослабление обменной связи $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}$) в ближайшем ионном окружении атомов Fe. Оба фактора вызывают уменьшение сверхтонкого магнитного поля и изменение изомерного сдвига спектра. В результате модельной расшифровки мёссбауэровских спектров определены числа кислородных вакансий и ионов Fe^{4+} на формульную единицу для всех образцов в зависимости от температуры вакуумного отжига $t_{\text{анн}}$. Показано, что при $t_{\text{анн}}$ выше 450°C процесс выхода кислорода из решетки заканчивается, и детектируются только ионы Fe^{3+} .

Ключевые слова: замещенные ферриты лантана, валентные состояния, кислородные вакансии**DOI:** 10.31857/S0015323022601465, **EDN:** KWDAKO

ВВЕДЕНИЕ

Перовскитные соединения типа $\text{R}_1 - x\text{A}_x\text{BO}_3 - \gamma$, где R – редкоземельный элемент, A – Ba, Ca, или Sr, B – Fe, Mn, Co или Ni, в силу своих необычных электрических, магнитных и каталитических свойств [1, 2] являются перспективными материалами в самых разных областях, например, в качестве электродных материалов для топливных элементов, катализаторов, химических сенсоров, оптоэлектронных приборов, приборов магнитной памяти и др. [3–7]. В этих системах ионы переходных металлов имеют смешанно-валентные состояния. Такие состояния могут приводить к значительной кислородной нестехиометрии, которая является результатом низкого парциального давления кислорода над оксидом при данных условиях синтеза. Смешанная валентность может

быть вызвана или введением двухвалентных ионов (A) на места трехвалентного элемента (R), или образованием кислородных вакансий [8]. Предполагается, что магнитные свойства этих соединений являются результатом сверхобменного взаимодействия, включающего 3d-электроны ионов переходного металла и p-орбитали кислорода [9]. Т. е. кислород играет очень важную роль в формировании магнитного порядка этих соединений.

Ортоферрит LaFeO_3 входит в это семейство соединений. Ионы Fe в нем находятся в трехвалентном состоянии. Атомы железа имеют октаэдрическое кислородное окружение. Анионы кислорода, находящиеся в вершинах октаэдра, участвуют в сверхобменном взаимодействии между ионами железа $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$, которое, согласно теории

Гуденафа [10], является антиферромагнитным и более сильным, чем между ионами Fe^{4+} и Fe^{3+} , а также Fe^{4+} и Fe^{4+} .

При частичном замещении трехвалентного La^{3+} двухвалентным Sr^{2+} структурный и зарядовый порядок в соединениях $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\gamma}$ нарушается на локальном уровне. Следствием ионного замещения $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$ в $\text{LaFeO}_{3-\gamma}$ является рост степени окисления ионов Fe от Fe^{3+} до Fe^{4+} , что ослабляет антиферромагнитный порядок, обусловленный суперобменным взаимодействием ионов Fe^{3+} [11–15]. С увеличением содержания Sr уменьшается температура Нееля [12, 16].

Эффективным методом в исследовании состояний ионов железа, а также изменения их ближайшего кислородного окружения в замещенных ферритах лантана является мессбауэровская спектроскопия. В таких соединениях мессбауэровские спектры ионов Fe, имеющих разное валентное состояние, представляют собой набор парциальных магнитных спектров с разными мессбауэровскими параметрами (эффективными магнитными полями, изомерными сдвигами и квадрупольными смещениями).

Представляет интерес изучение поведения валентных состояний железа и кислородных вакансий в зависимости от условий термообработки для замещенных ферритов лантана при фиксированном соотношении La/Sr.

В настоящей работе методом мессбауэровской спектроскопии с привлечением данных рентгеноструктурного анализа изучен характер структурных изменений, валентные состояния атомов железа и переходы в магнитно-упорядоченное состояние в замещенном ортоферрите $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\gamma}$ при вакуумной термообработке.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Поликристаллический образец $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\gamma}$ получен на воздухе золь-гель методом при 1100°C с использованием в качестве исходных реагентов нитратов стронция, железа и лантана в стехиометрическом соотношении и глицина. Детали синтеза описаны в работе [17]. После синтеза образец медленно охлаждался вместе с печью до комнатной температуры. Затем образцы отжигали в вакууме (10^{-3} Торр) при $200\text{--}650^\circ\text{C}$ и медленно охлаждали.

Структурная аттестация синтезированных поликристаллических образцов проведена при комнатной температуре на дифрактометре Siemens-D500 с использованием $\text{CoK}\alpha$ -излучения. Для проведения фазового анализа, расчета рентгенограмм и уточнения параметров элементарных ячеек использованы программы Powder Cell 2.4 и Match3.

Мессбауэровские измерения поликристаллических образцов $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\gamma}$ выполнены при комнатной температуре и 85 K на спектрометре CM 1101, работающем в режиме постоянного ускорения. В эксперименте использовали радиоактивный источник $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$. Обработку и анализ спектров проводили методами модельной расшифровки и восстановления распределения сверхтонких параметров спектра с помощью программы SpectrRelax [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образец LaFeO_3 имеет орторомбическую структуру с пространственной группой $Pbnm$ (JCPDS 82-1958) и параметры ячейки $a = 5.553\text{ \AA}$, $b = 5.566\text{ \AA}$, $c = 7.851\text{ \AA}$. Дифракционные картины всех исследованных образцов $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\gamma}$ похожи между собой. Это свидетельствует о том, что структура не претерпевает каких-либо значительных изменений в ходе вакуумных отжигов. Спектры имеют общие особенности, в частности, заметно уширенные дифракционные линии, в особенности на больших углах дифракции. Уширение может быть частично связано как с неоднородным распределением по образцу замещающих атомов стронция в позициях лантана, так и с вариациями в содержании кислорода, и, как следствие, неоднородностью структуры. Рентгенограмму исходного образца можно описать ромбической ячейкой с пространственной группой $Pbnm$ (JCPDS 89-1269) и параметрами $a = 5.502\text{ \AA}$, $b = 5.544\text{ \AA}$, $c = 7.811\text{ \AA}$, однако ее интерпретация в предположении двухфазной смеси, включающей дополнительно некоторую долю ромбоэдрической фазы $R-3c$ (JCPDS 49-0285), дает лучший результат. Этот факт находится в соответствии с литературными данными [14, 19]. Такая же структура у образцов, подвергнутых вакуумному отжигу при температурах от 200 до 400°C , меняются только параметры решеток фаз и объемы ячеек. Дифрактограммы образцов, подвергнутых отжигам при 450 и 650°C , практически не отличаются; это говорит о том, что основные структурные изменения заканчиваются при 450°C . При этом последний образец из серии имеет ромбическую решетку с $a = 5.535\text{ \AA}$, $b = 5.548\text{ \AA}$, $c = 7.838\text{ \AA}$, почти без примеси ромбоэдрической фазы. На рис. 1 показана зависимость объема псевдокубической ячейки V_{cell} от температуры вакуумного отжига. Видно, что V_{cell} непрерывно увеличивается, что связано с уменьшением содержания кислорода в решетке (т.е. с ростом числа кислородных вакансий) и увеличением содержания катионов Fe^{3+} . Отжиги при $200\text{--}450^\circ\text{C}$ приводят к наибольшим изменениям объема ячейки; при более высокой температуре изменения уже незначительны. Ве-

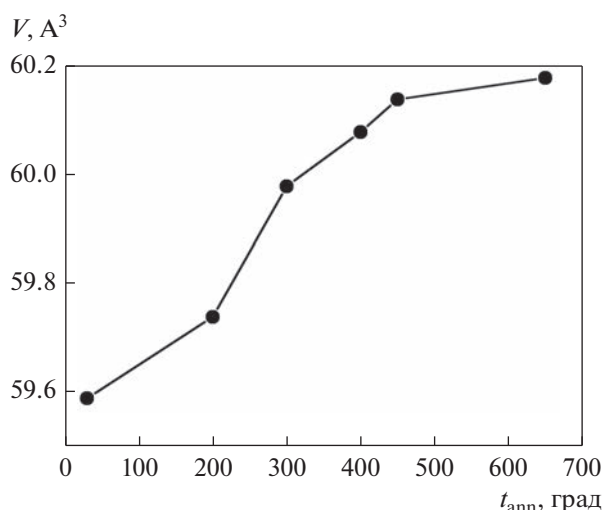


Рис. 1. Зависимость объема псевдокубической ячейки V_{cell} $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_3 - \gamma$ от температуры вакуумного отжига t_{ann} .

роятно, содержание кислорода выходит на равновесное значение.

Модельная расшифровка мёссбауэровских спектров $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_3 - \gamma$, измеренных при комнатной температуре, представляет значительные трудности из-за неопределенности как в числе парциальных спектров, так и в значениях их сверхтонких параметров. Поэтому для обработки спектров был применен метод восстановления распределения параметров спектра с использованием программы SpectrRelax [18]. Для каждого мессбауэровского спектра исследованных образцов восстанавливали распределение $p(H_{\text{hf}})$ сверхтонкого магнитного поля H_{hf} с учетом его линейной корреляции с изомерным сдвигом δ спектра при искомом среднем значении квадрупольного

смещения ϵ его компонент. Коэффициент линейной корреляции между изомерным сдвигом δ и сверхтонким магнитным полем H_{hf} получили положительным $\sim 10^{-3}$ мм/с/кЭ.

Мёссбауэровский спектр незамещенного LaFeO_3 представляет собой типичный зеемановский секстет, связанный с магнитным упорядочением феррита лантана при комнатной температуре (рис. 2). Сверхтонкие параметры спектра хорошо совпадают с известными литературными данными [20] и соответствуют ионам Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии в октаэдрическом кислородном окружении.

Замещение $33\% \text{La}^{3+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$ приводит к существенному изменению мёссбауэровского спектра по сравнению с незамещенным ферритом лантана (рис. 3а). Расщепление спектра заметно уменьшилось, а резонансные линии существенно уширились, что соответствует появлению широкого распределения сверхтонкого магнитного поля. На рис. 3б приведен также мессбауэровский спектр образца $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_3 - \gamma$, отожженного при 650°C . Последующие после синтеза отжижки приводят к увеличению расщепления, а также к сужению и лучшему разрешению резонансных линий в спектре.

Изменения сверхтонких параметров спектров синтезированного и отожженного при 650°C образцов $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_3 - \gamma$: средних значений (H_{aver} , δ_{aver}) и значений в максимуме распределения (H_{max} , δ_{max}) с температурой вакуумного отжига в сравнении с данными для феррита лантана LaFeO_3 показаны на рис. 4.

Отличие сверхтонких параметров спектров синтезированного, а также отожженных образцов $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_3 - \gamma$ от параметров феррита лантана LaFeO_3 непосредственно связаны с возможным появлением в структуре ионов железа повышен-

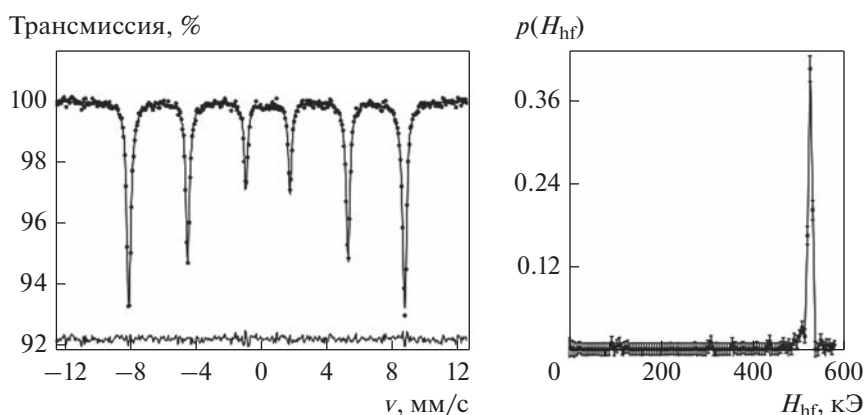


Рис. 2. Мёссбауэровский спектр LaFeO_3 , измеренный при комнатной температуре, и восстановленное распределение $p(H_{\text{hf}})$ сверхтонкого магнитного поля H_{hf} .

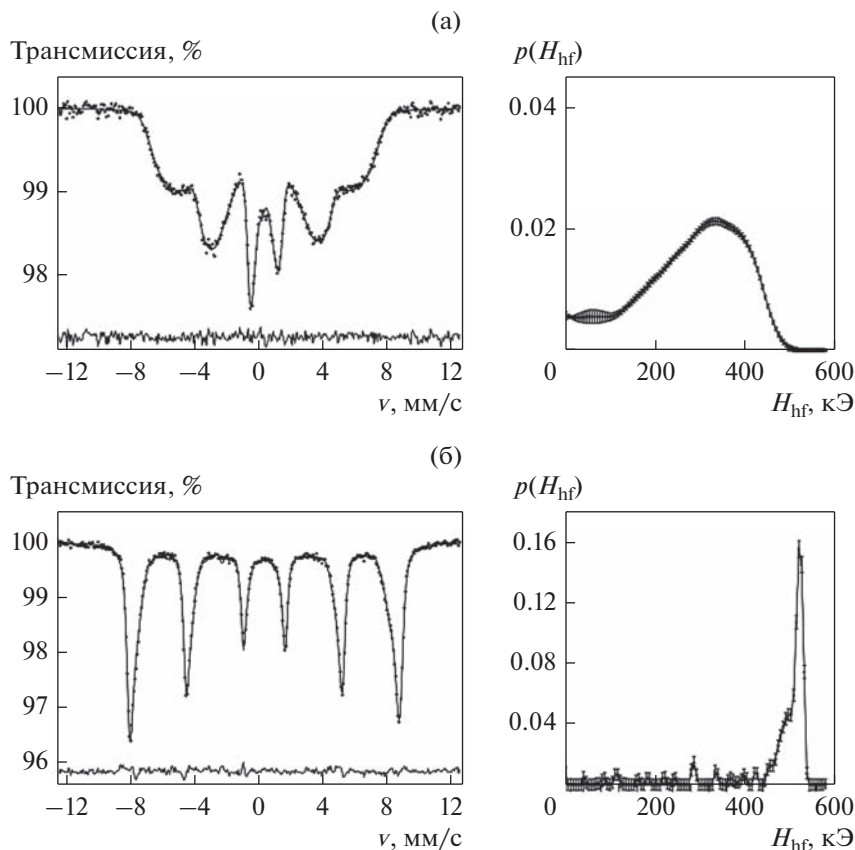


Рис. 3. Результаты восстановления распределений $p(H_{\text{hf}})$ сверхтонкого магнитного поля H_{hf} для мессбауэровских спектров образцов $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\gamma}$: синтезированного (а) и отожженного в вакууме при температуре 650°C (б).

ной валентности и кислородных вакансий при замещении $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$ и изменением их количества при дальнейшем вакуумном отжиге.

Следует отметить несколько факторов кардинального изменения спектров по сравнению с ферритом лантана. Для синтезированного образца наблюдается, во-первых, сильное уменьшение как H_{max} , так и H_{aver} при замещении $33\% \text{La} \rightarrow \text{Sr}$ (рис. 4а), во-вторых, очень широкое распределение $p(H_{\text{hf}})$, в-третьих, уменьшение изомерного сдвига (рис. 4б). Величина изомерного сдвига указывает на то, что ионы железа находятся в усредненно-валентном состоянии, т.е. с дробной степенью окисления. Это может быть обусловлено быстрым (с характерным временем $< 10^{-8}$ с) переносом электронов между ионами железа при комнатной температуре [21, 22]. Очень широкое распределение $p(H_{\text{hf}})$ сверхтонкого магнитного поля H_{hf} может быть обусловлено двумя основными факторами. Во-первых, распределением ионов Sr^{2+} по позициям ионов La^{3+} , которое в свою очередь сопровождается распределением ионов Fe^{4+} по позициям атомов Fe и появлением кислородных вакансий в структуре замещенного

феррита $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\gamma}$. Такое распределение ионов и вакансий в структуре приводит к сильной локальной неоднородности в окружении мессбауэровских атомов железа. Вторым фактором, влияющим на ширину распределения $p(H_{\text{hf}})$, является быстрый перенос электронов между ионами Fe^{3+} и Fe^{4+} , приводящий к усредненно-валентному состоянию атомов железа. Разница в значениях полей H_{max} и H_{aver} как раз может быть обусловлена сильной локальной неоднородностью в окружении мессбауэровских атомов железа. С ростом температуры вакуумного отжига t_{ann} , т.е. с ростом числа кислородных вакансий, средние значения H_{aver} и δ_{aver} , а также значения в максимуме распределения H_{max} и δ_{max} растут. Это свидетельствует о том, что количество ионов Fe^{4+} уменьшается.

Мессбауэровские спектры, измеренные при 85 К, синтезированного и отожженных при 300 и 650°C образцов, а также результаты модельной расшифровки приведены на рис. 5. В общем случае спектры образцов $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\gamma}$ состоят из совокупности нескольких парциальных спектров. Учитывая возможные значения числа кис-

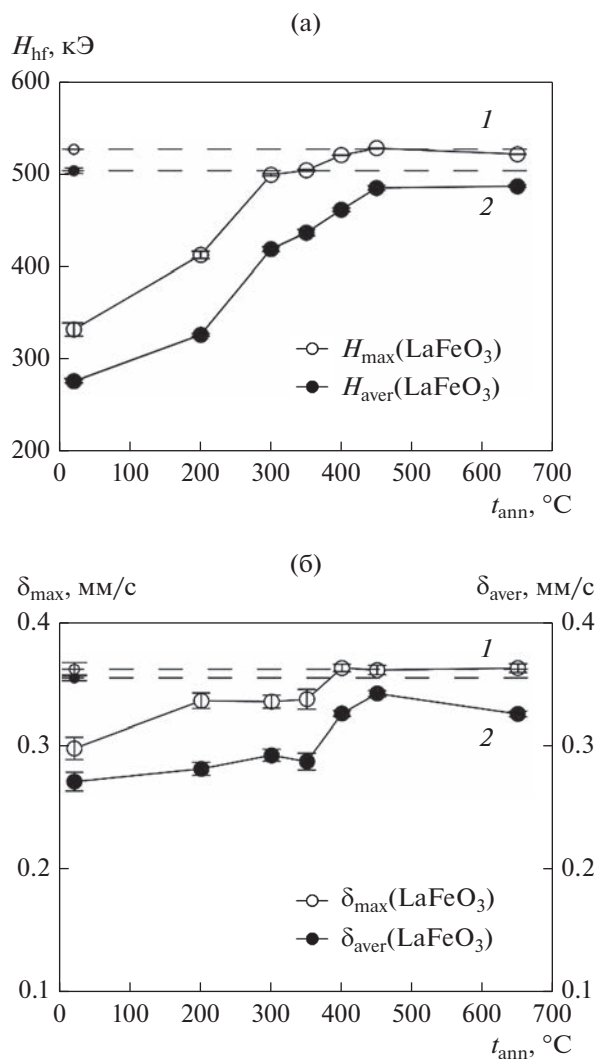


Рис. 4. Изменения сверхтонких параметров мёссбауэровского спектра $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\gamma}$ с температурой вакуумного отжига: средних значений (aver) (2), значений в максимуме распределения (max) (1) для сверхтонкого магнитного поля H_{hf} (а) и изомерного сдвига δ (б) в сравнении с данными для феррита лантана LaFeO_3 .

лородных вакансий (γ) и числа ионов Fe^{4+} (y), экспериментальные спектры расшифровывали в предположении о наличии четырех парциальных спектров Fe^{3+} и одного парциального спектра Fe^{4+} (рис. 5). В результате вакуумной термообработки синтезированного образца происходит изменение содержания кислородных вакансий и ионов Fe^{4+} , приводящее к соответствующему изменению мессбауэровских спектров. Появление иона Fe^{4+} в ближайшем катионном окружении иона Fe^{3+} приводит к ослаблению обменной связи $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}$, появление кислородной вакансии в ближайшем анионном окружении иона Fe^{3+} обрывает обменную связь $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}$. И то, и

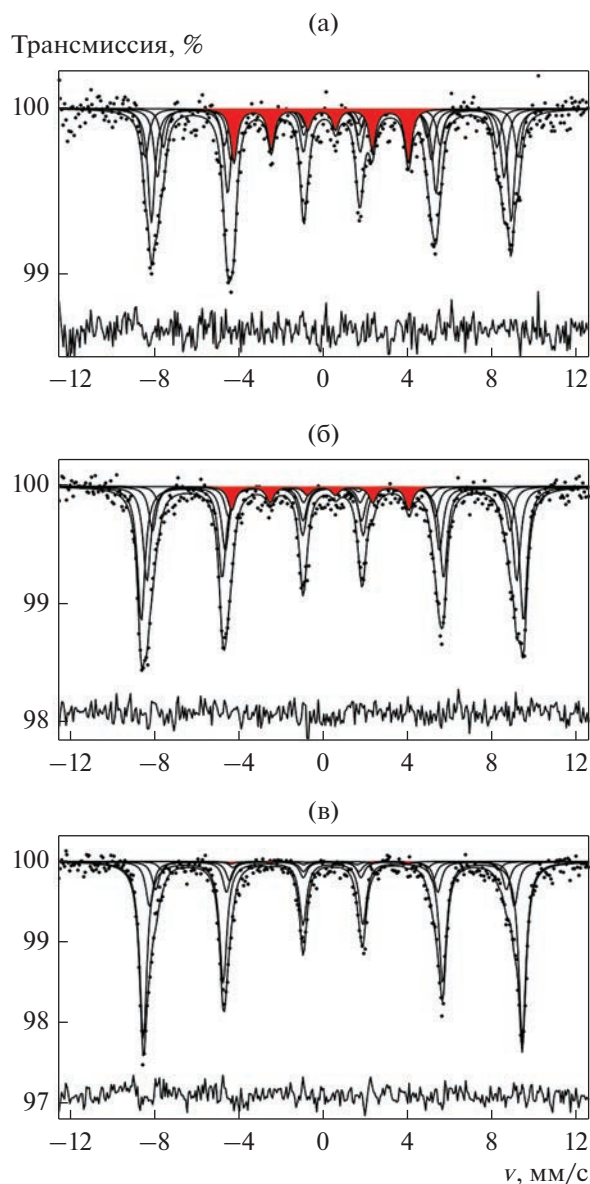


Рис. 5. Результаты модельной расшифровки измеренных при 85 К мёссбауэровских спектров образцов $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\gamma}$ синтезированного (а) и отожженных в вакууме при температурах 300 (б) и 650°C (в). Красным цветом выделен парциальный спектр ионов Fe^{4+} .

другое приводит к уменьшению сверхтонкого магнитного поля H_{hf} и изменению изомерного сдвига спектра [23, 24].

На рис. 6 представлены полученные в результате модельной расшифровки экспериментальных мёссбауэровских спектров зависимости относительных интенсивностей всех парциальных спектров ионов Fe^{3+} и Fe^{4+} от температуры отжига. С повышением температуры отжига интенсивность парциального спектра, соответствующего

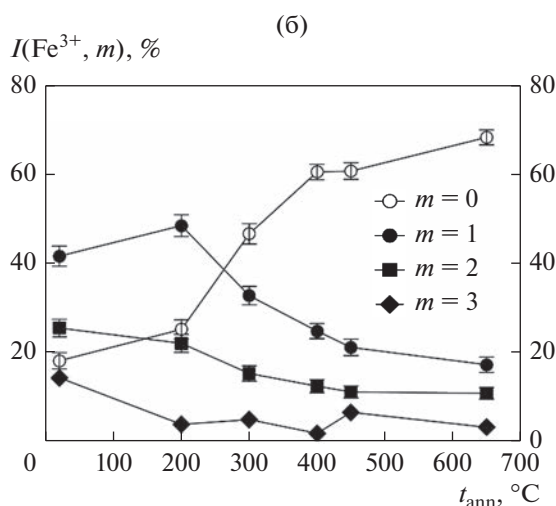
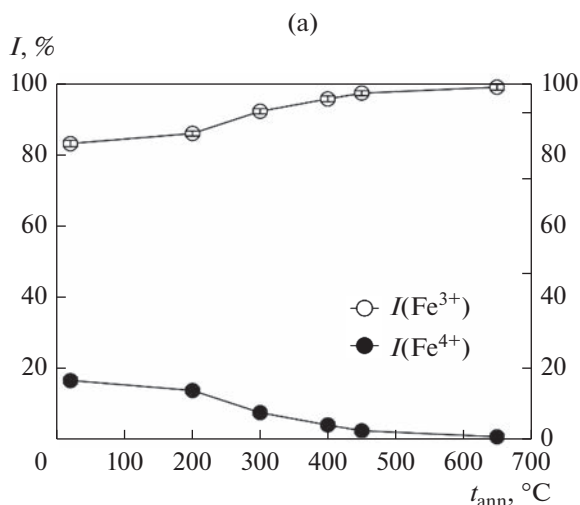


Рис. 6. Зависимости от температуры отжига t_{ann} относительных интенсивностей парциальных спектров: всех ионов Fe^{3+} и ионов Fe^{4+} (а), а также ионов Fe^{3+} , в ближайшем окружении которых произошло $m = 0, 1, 2, 3$ или обрывов, или ослаблений обменных связей (б).

щего Fe^{4+} , уменьшается и стремится к нулю при $t_{\text{ann}} = 650^\circ\text{C}$ (рис. 6а).

С ростом температуры вакуумного отжига происходит также перераспределение вкладов в спектр от различных состояний Fe^{3+} . Относительная интенсивность парциального спектра $I(\text{Fe}^{3+}, 0)$, соответствующего ионам Fe^{3+} со всеми шестью обменными связями $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ ($m = 0$) заметно растет, а интенсивности парциальных спектров ионов Fe^{3+} с оборванными или ослабленными связями ($m = 1, 2, 3$) уменьшаются (рис. 6б). Наблюдаемое в эксперименте поведение относительных интенсивностей парциальных спектров (рис. 6) указывает на уменьшение количества ионов Fe^{4+} в образце и уменьшение вероятности обрыва или ослабления обменных связей

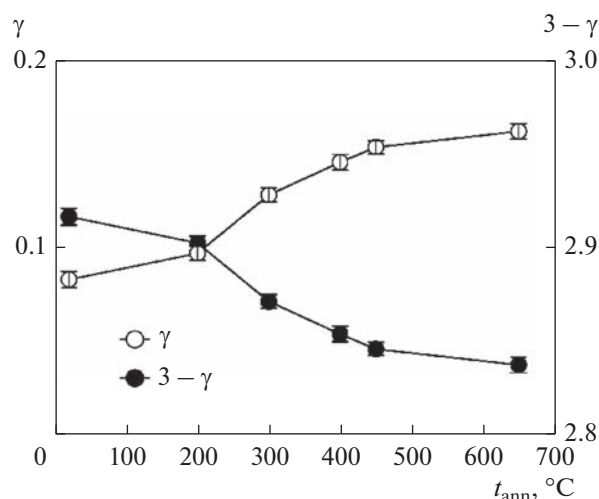


Рис. 7. Зависимости от температуры отжига t_{ann} числа кислородных вакансий (γ) и числа ионов кислорода ($3 - \gamma$) на формульную единицу замещенного феррита лантана.

$\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}$ при вакуумном отжиге. При этом основные изменения происходят в интервале температур отжига $200-400^\circ\text{C}$. При дальнейшем росте t_{ann} изменения замедляются.

Если предположить, что вероятности эффекта Мёссбауэра для ядер ^{57}Fe , принадлежащих ионам Fe^{3+} и Fe^{4+} , практически одинаковы, то относительные интенсивности их парциальных спектров позволяют определить для каждого образца как число ионов Fe^{4+} , так и для заданного замещения ионов La^{3+} ионами Sr^{2+} число кислородных вакансий и число анионов O^{2-} на формульную единицу. Их зависимость от температуры вакуумного отжига t_{ann} показана на рис. 7.

Предполагая линейную зависимость сверхтонких параметров парциальных спектров ионов Fe^{3+} от числа m обрывов или ослаблений обменных связей, из модельной расшифровки спектров определены значения $H_{\text{hf}}(\text{Fe}^{3+}, 0)$ (550 кЭ) и $\delta(\text{Fe}^{3+}, 0)$ для парциального спектра ионов Fe^{3+} с шестью обменными связями $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$, а также изменения сверхтонкого поля $\Delta H_{\text{hf}}(\text{Fe}^{3+}) = -19.2(4)$ кЭ и изомерного сдвига $\delta\delta(\text{Fe}^{3+}) = -0.029(3)$ мм/с при или обрыве, или ослаблении одной обменной связи для всех исследованных образцов замещенного феррита лантана (рис. 8).

ВЫВОДЫ

В работе методом мёссбауэровской спектроскопии изучены валентные состояния атомов Fe и образование кислородных вакансий в $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{FeO}_{3-\gamma}$ при вакуумной термообработке в температурном интервале $200-650^\circ\text{C}$.

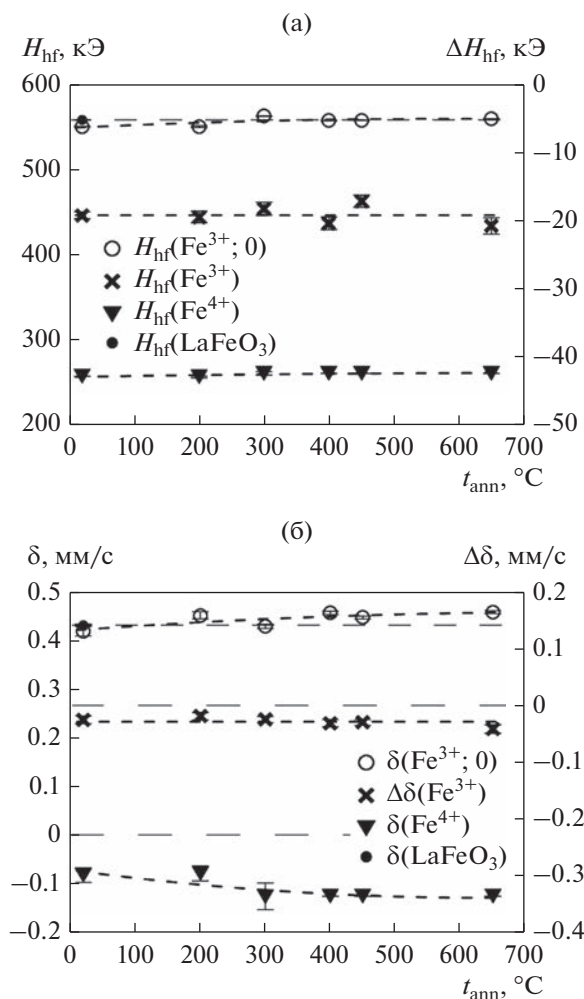


Рис. 8. Зависимости от температуры вакуумного отжига t_{ann} сверхтонких параметров парциальных спектров ионов Fe^{3+} и Fe^{4+} : $H_{\text{hf}}(\text{Fe}^{3+}; 0)$, $\Delta H_{\text{hf}}(\text{Fe}^{3+})$, $H_{\text{hf}}(\text{Fe}^{4+})$ (а) и $\delta(\text{Fe}^{3+}; 0)$, $\Delta\delta(\text{Fe}^{3+})$, $\delta(\text{Fe}^{4+})$ (б).

При комнатной температуре наличие ионов Fe^{4+} проявляется в виде усредненно-валентного состояния атомов Fe, что обусловлено быстрым переносом электронов между ионами Fe^{3+} и Fe^{4+} в локально-неоднородном ионном окружении.

При вакуумном отжиге с ростом температуры растет число вакансий, степень окисления Fe сдвигается в сторону Fe^{3+} , т.е. количество Fe^{4+} уменьшается. При температуре выше 450 °C проявляется только Fe^{3+} , процесс выхода кислорода из решетки заканчивается.

С понижением температуры измерения (85 К) проявляется парциальный спектр, соответствующий атомам Fe^{4+} . Наличие в спектрах нескольких секстетов, относящихся к ионам Fe^{3+} , обусловлено появлением кислородных вакансий и ионов Fe^{4+} в ближайшем ионном окружении атомов Fe.

В результате анализа мессбауэровских данных проведена оценка числа кислородных вакансий и ионов кислорода для всех образцов в зависимости от температуры вакуумного отжига.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Salamon M.B., Jaime M. The physics of manganites: Structure and transport // *Rev. Mod. Phys.* 2001. V. 73. P. 583–628. <https://doi.org/10.1103/REVMODPHYS.73.583>
2. Tokura Y. Contribution to Colossal Magnetoresistance Oxides / Edit. by Y. Tokura (Gordon & Breach, London, 1999).
3. Tugova E.A., Popova V.F., Zvereva I.A., Gusarov V.V. Phase diagram of the LaFeO_3 – LaSrFeO_4 system // *Glass. Phys. Chem.* 2006. V. 32. P. 674–676.
4. Petrovic S., Terlecki A., Karanovic L., Kirilov–Stefanov P., Zduji M., Dondur V., Paneva D., Mitov I., Rakic V. LaMO_3 ($M = \text{Mg, Ti, Fe}$) perovskite type oxides: Preparation, characterization and catalytic properties in methane deep oxidation // *Appl. Catal. B Environ.* 2008. V. 79. P. 186–198.
5. Tijare S.N., Joshi M.V., Padole P.S., Mangrulkar P.A., Rayalu S., Labhsewar N.K. Photocatalytic hydrogen generation through water splitting on nano-crystalline LaFeO_3 perovskite // *Int. J. Hydrogen Energ.* 2012. V. 37. P. 10451–10456.
6. Wei Z., Xu Y., Liu H., Hu C. Preparation and catalytic activities of LaFeO_3 and Fe_2O_3 for HMX thermal decomposition // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 165. P. 1056–1061.
7. Faye J., Bayle A., Trentesaux M., Royera S., Du-meignil F., Duprez D., Valange S. Influence of lanthanum stoichiometry in $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ perovskites on their structure and catalytic performance in CH_4 total oxidation // *Appl. Catal. B Environ.* 2012. V. 126. P. 134–143.
8. Yang J.B., Yelon W.B., James W.J., Chu Z., Kornecki M., Xie Y.X., Zhou X.D., Anderson H.U., Joshi A.G., Malik S.K. Crystal structure, magnetic properties, and Mössbauer studies of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ prepared by quenching in different atmospheres // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 66. P. 184415. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.184415>
9. Goodenough J.B. In *Progress in Solid State Chemistry*, edited by H. Reiss (Pergamon, London, 1971). V. 5. P. 145.
10. Goodenough J.B. In *Magnetism and Chemical Bond*, edited by F. Albert Cotton (Interscience, London, 1963) 1: P. 15414.
11. da Silva R.B., Soares J.M., da Costa J.A.P., de Araújo J.H., Rodrigues A.R., Machado F.L.A. Local iron ion distribution and magnetic properties of the perovskites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ // *J. Magn. Magn. Mater.* 2018. V. 466. P. 306–310. <https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2018.07.040>
12. Shimony U., Knudsen J.M. Mössbauer Studies on Iron in the Perovskites // *Phys. Rev.* 1966. V. 144. P. 361. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.144.361>

13. *Takano M., Kawachi J., Nakanishi N., Takeda Y.* Valence state of the Fe ions in $\text{Sr}_{1-y}\text{La}_y\text{FeO}_3$ // *J. Solid State Chem.* 1981. V. 39. P. 75–84.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(81\)90304-2](https://doi.org/10.1016/0022-4596(81)90304-2)
14. *Dann S.E., Currie D.B., Weller M.T., Thomas M.F., Al-Rawwas A.D.* The Effect of Oxygen Stoichiometry on Phase Relations and Structure in the System $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq \delta \leq 0.5$) // *J. Solid State Chem.* 1994. V. 109. P. 134–144.
<https://doi.org/10.1006/JSSC.1994.1083>
15. *Al-Rawwas A.D., Johnson C.E., Thomas M.F., Dann S.E., Weiler M.T.* Mössbauer studies on the series $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ // *Hyperfine Interact.* 1994 V. 93. P. 1521–1529.
<https://doi.org/10.1007/BF02072903>
16. *Grenier J.C., Ea N., Pouchard M., Abou-Sekkina M.* Propriétés électriques et magnétiques des ferrites oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ // *Mater. Res. Bull.* 1984. V. 19. P. 1301–1309.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(84\)90192-2](https://doi.org/10.1016/0025-5408(84)90192-2)
17. *Седых В.Д., Рыбченко О.Г., Некрасов А.Н., Конева И.Е., Кулаков В.И.* Влияние изменения содержания кислорода на локальное окружение атомов Fe в анион-дефицитном $\text{SrFeO}_{3-\delta}$. // *ФТТ.* 2019. Т. 61. № 6. С. 1162–1169.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2019.06.47694.372>
18. *Matsnev M.E., Rusakov V.S.* SpectrRelax: An application for Mössbauer spectra modeling and fitting / in: *AIP Conf. Proc., American Institute of Physics AIP*, 2012. P. 178–185.
<https://doi.org/10.1063/1.4759488>
19. *Fossdal A., Menon M., Wærnhus I., Wiik K., Einarsrud M.A., Grande T.* Crystal Structure and Thermal Expansion of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ Materials // *J. Am. Ceram. Soc.* 2004. V. 87. P. 1952–1958.
<https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.2004.TB06346.X>
20. *Grenier J.C., Fournès L., Pouchard M., Hagenmuller P., Komornicki S.* Mössbauer resonance studies on the $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ – LaFeO_3 system // *Mater. Res. Bull.* 1982. V. 17. P. 55–61.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(82\)90183-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(82)90183-0)
21. *Battle P.D., Gibb T.C., Nixon S.* A study of the ordering of oxygen vacancies in the nonstoichiometric perovskite $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{8+y}$ by Mössbauer spectroscopy and a comparison with SrFeO_{3-y} // *J. Solid State Chem.* 1989. V. 79. P. 75–85.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(89\)90252-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90252-1)
22. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(89\)90252-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90252-1)
23. *Battle P.D., Gibb T.C., Nixon S.* A study of charge disproportionation in the nonstoichiometric perovskite $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{8+y}$ by Mössbauer spectroscopy // *J. Solid State Chem.* 1988 V. 77. P. 124–131.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(88\)90099-0](https://doi.org/10.1016/0022-4596(88)90099-0)
24. *Sawatzky G.A., van der Woude F.* Covalency effects in hyperfine interactions // *J. Phys. Colloq.* 1974 V. 35. P. 47–60.
25. *Николаев В.И., Русаков В.С.* Мессбауэровские исследования ферритов. М.: Изд-во моск. у-та, 1985. С. 224.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622

ВЛИЯНИЕ ШИРИНЫ ИНТЕРФЕЙСА НА КОНСТАНТУ ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ФЕРРО- И АНТИФЕРРОМАГНЕТИКОМ

© 2023 г. Л. Л. Афремов^а, *, Л. О. Брыкин^б, И. Г. Ильюшин^а

^аДепартамент теоретической физики и интеллектуальных технологий, Института наукоемких технологий и передовых материалов, ДВФУ, п. Аякс, 10, о. Русский, Владивосток, Приморский край, 690922 Россия

^бЛаборатория моделирования физических процессов, Института наукоемких технологий и передовых материалов, ДВФУ, п. Аякс, 10, о. Русский, Владивосток, Приморский край, 690922 Россия

*e-mail: afremov.ll@dvfu.ru

Поступила в редакцию 03.10.2022 г.

После доработки 21.11.2022 г.

Принята к публикации 27.11.2022 г.

В приближении метода среднего спина сформулирована система уравнений для определения средних магнитных моментов атомов в интерфейсе (границе) между ферромагнетиком и антиферромагнетиком. Решение системы полученных уравнений для ультратонкой пленки Ni/NiO позволило провести моделирование зависимости константы межфазного обменного взаимодействия A_{in} от температуры, толщины антиферромагнитного слоя и ширины интерфейса. Показано, что в области низких температур в пленке с фиксированной шириной интерфейса константа межфазного обменного взаимодействия возрастает с увеличением толщины антиферромагнитного слоя. С ростом ширины интерфейса A_{in} падает в 1.3 раза, достигая минимального значения.

Ключевые слова: метод “среднего” спина, ультратонкие пленки, межфазное обменное взаимодействие

DOI: 10.31857/S0015323022601520, **EDN:** KYSCMJ

ВВЕДЕНИЕ

Межфазное обменное взаимодействие на границе раздела между ферро- и антиферромагнетиком существенно влияет на магнитные свойства наноматериалов. Так, еще в работе [1] обнаружены в системах наночастиц ядро/оболочка Co/CoO связанный с интерфейсным взаимодействием эффект обменного смещения. Обменное взаимодействие на границе раздела ферро-/антиферромагнетик определяет не только поле обменного смещения H_e , но и величину коэрцитивной силы H_c и температуры блокирования системы core/shell наночастиц (см. напр., обзор [2]). Как показывает атомистическое моделирование [3], поле обменного смещения core/shell наночастиц зависит от распределения дефектов в интерфейсе — области, разделяющей ферромагнитное ядро и антиферромагнитную оболочку. Кроме того, авторы работы [3] показали, что изменение формы интерфейса, связанной с вариацией пространственного распределения дефектов, может привести к резкому изменению как H_e , так и H_c . Отметим, что особенности межфазного обменного взаимодействия определяют вид температурной зависимости поля смещения и коэрцитивной силы. Так,

например, по мнению авторов работы [4], характер изменения H_e и H_c с температурой зависит от магнитного состояния поверхностного слоя наночастиц NiO. Если в тонком приповерхностном слое реализуется состояние спинового стекла, то при температурах ниже температуры спин-стеклового перехода T_g ($T < T_g$), поля $H_e(T)$, $H_c(T) \sim \exp(-T/T_0)$, и при температурах выше T_g , но ниже температуры блокирования T_B ($T_g < T < T_B$) — $H_e(T) = 0$, $H_c(T) \sim (1 - \sqrt{T/T_0})$. Подробное исследование температурной и размерной зависимостей H_e наночастиц Ni/NiO представлено в работе [5]. В ней показано, что с повышением температуры поле смещения $H_e(T)$ убывает по экспоненте. Экспоненциальной зависимостью может быть аппроксимировано температурное изменение поля смещения, а следовательно, и энергии межфазного взаимодействия в системах наночастиц Co/CoO [6–8].

Мы используем общепринятое понятие интерфейса как физической границы раздела фаз. Различают однородные или равновесные интерфейсы (граница капли жира в воде) и неоднородные или неравновесные (границы зерен в поликристал-

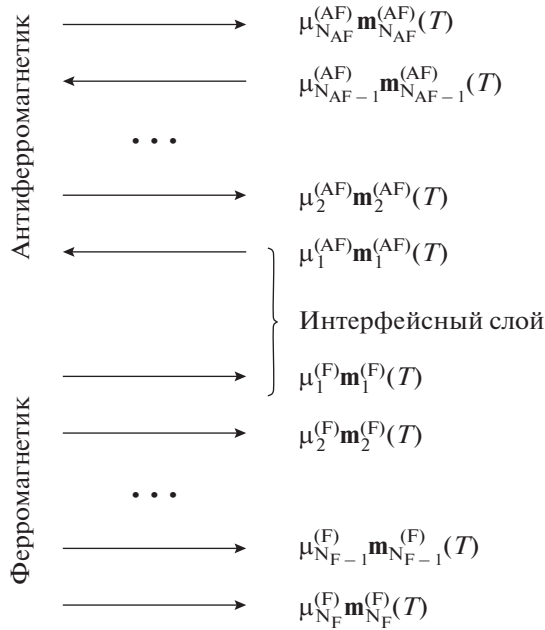


Рис. 1. Иллюстрация модели. Обозначения в тексте.

лах). В третьем разделе нашей работы рассмотрен однородный интерфейс, в который включены атомы, находящиеся на границах ферромагнетика и антиферромагнетика соответственно (см. рис. 1). В четвертом разделе статьи представлен интерфейс, неоднородность которого обусловлена деформацией кристаллических решеток ферро- и антиферромагнетика, связанной с их несоответствием.

В данной работе в приближении метода среднего спина проведено исследование зависимости энергии межфазного обменного взаимодействия от температуры и ширины интерфейса между ферромагнитными и антиферромагнитными слоями в ультратонкой пленке.

1. МОДЕЛЬ ИНТЕРФЕЙСА

Для расчета зависимости энергии межфазного обменного взаимодействия в двухфазной ультратонкой пленке от температуры и ширины интерфейса обобщим модель, представленную в работах [9, 10].

Рассмотрим пленку, состоящую из $N = N_F + N_{AF}$ монослоев, в каждом i -м монослое которой магнитные моменты атомов $\mu_i(T)$ упорядочены ферромагнитно. Между атомами соседних N_F -слоев реализуется ферромагнитное взаимодействие, а между атомами N_{AF} слоев — антиферромагнитное (см. рис. 1).

Определим средние значения магнитных моментов атомов $\mu_i(T) = \mu_i \mathbf{m}_i(T)$ в монослоях пленки следующим образом:

$$\mu_{N_F}^{(F)} \mathbf{m}_{N_F}^{(F)}(T), \mu_{N_F-1}^{(F)} \mathbf{m}_{N_F-1}^{(F)}(T), \dots, \mu_1^{(F)} \mathbf{m}_1^{(F)}(T), \\ \mu_1^{(AF)} \mathbf{m}_1^{(AF)}(T), \mu_2^{(AF)} \mathbf{m}_2^{(AF)}(T), \dots, \mu_{N_{AF}}^{(AF)} \mathbf{m}_{N_{AF}}^{(AF)}(T),$$

при этом магнитные моменты $\mu_1^{(F)} \mathbf{m}_1^{(F)}(T)$ и $\mu_1^{(AF)} \mathbf{m}_1^{(AF)}(T)$ расположены на границе раздела между ферромагнитными и антиферромагнитными монослоями. Здесь μ_i — магнитный момент i -ого атома, $\mathbf{m}_i(T) = \mu_i(T)/\mu_i$.

2. КОНСТАНТА МЕЖФАЗНОГО ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Согласно работе [11], энергию межфазного обменного взаимодействия можно оценить следующим образом: $E_{ex} \sim N \left(\mu_1^{(F)}(T), \mu_1^{(AF)}(T) \right)$, где N — число пар атомов, взаимодействующих через границу раздела между ферромагнитными и антиферромагнитными монослоями. Или

$$E_{ex} = -\alpha \mu_1^{(F)} \mu_1^{(AF)} N \left(\mathbf{m}_1^{(F)}(T), \mathbf{m}_1^{(AF)}(T) \right) = \\ = -\alpha \mu_1^{(F)} \mu_1^{(AF)} N m_1^{(F)}(T) m_1^{(AF)}(T) \cos(\vartheta^{(F)} - \vartheta^{(AF)}), \quad (1)$$

где α — не зависящая от температуры константа, имеющая размерность обратного объема, $\vartheta^{(F)}$ и $\vartheta^{(AF)}$ — углы, определяющие ориентацию средних магнитных моментов $\mu_1^{(F)} \mathbf{m}_1^{(F)}$ и $\mu_1^{(AF)} \mathbf{m}_1^{(AF)}$. Сравнивая (1) с общим представлением обменной энергии межфазного взаимодействия $E_{ex} = -2A_{in} \cos(\vartheta^{(1)} - \vartheta^{(2)}) s/d$, получаем выражение для константы межфазного обменного взаимодействия:

$$A_{in}(T) = \frac{\alpha \mu_1^{(F)} \mu_1^{(AF)} N d}{2s} m_1^{(F)}(T) m_1^{(AF)}(T) = \\ = A m_1^{(F)}(T) m_1^{(AF)}(T), \quad (2)$$

здесь $A = \alpha \mu_1^{(F)} \mu_1^{(AF)} N d / (2s)$, d — расстояние между пограничными ферромагнитным и антиферромагнитным слоями с площадью s .

Для оценки $m_1^{(F)}(T)$ и $m_1^{(AF)}(T)$ так же, как и в работах [9, 10], воспользуемся уравнениями, по-

Таблица 1. Значения энергии обменного взаимодействия атомов никеля, окиси никеля, а также межфазного обменного взаимодействия на границе Ni/ NiO

Материал	Энергия обменного взаимодействия, 10^{-14} эрг/атом			Энергия межфазного обменного взаимодействия, 10^{-16} эрг/атом
Никель	2.71 [12]	в подрешетках	между подрешетками	0.8 [5]
Оксид никеля	—	0.22 [13]	—3.05 [13]	

лученными методом случайных полей взаимодействия (методом среднего спина):

$$m_{N_F}^{(F)} = \sum_{k_1=0}^{z_{N_F,N_F}} \sum_{k_2=0}^{z_{N_F,N_F-1}} C_{z_{N_F,N_F}}^{k_1} C_{z_{N_F,N_F-1}}^{k_2} (1 - m_{N_F-1}^{(F)})^{z_{N_F,N_F-1}-k_2} \times \\ \times \frac{(1 + m_{N_F}^{(F)})^{k_1} (1 - m_{N_F}^{(F)})^{z_{N_F,N_F}-k_1} (1 + m_{N_F-1}^{(F)})^{k_2}}{2^{z_{N_F,N_F} + z_{N_F,N_F-1}}} \times \quad (3) \\ \times \operatorname{th} \left(\frac{(2k_1 - z_{N_F,N_F}) + (2k_2 - z_{N_F,N_F-1}) i_{N_F,N_F-1}}{t} \right);$$

$$m_1^{(F)} = \sum_{k_1=0}^{z_{2,1}^{(F)}} \sum_{k_2=0}^{z_{1,1}^{(F)}} \sum_{k_3=0}^{z_{1,1}^{(F,AF)}} C_{z_{2,1}^{(F)}}^{k_1} C_{z_{1,1}^{(F)}}^{k_2} C_{z_{1,1}^{(F,AF)}}^{k_3} \times \\ \times (1 + m_2^{(F)})^{k_1} (1 - m_2^{(F)})^{z_{2,1}^{(F)}-k_1} (1 + m_1^{(F)})^{k_2} \times \\ \times \frac{(1 - m_1^{(F)})^{z_{1,1}^{(F)}-k_2} (1 + m_1^{(AF)})^{k_3} (1 - m_1^{(AF)})^{z_{1,1}^{(F,AF)}-k_3}}{2^{z_{2,1}^{(F)} + z_{1,1}^{(F)} + z_{1,1}^{(F,AF)}}} \times \quad (4) \\ \times \operatorname{th} \left(\frac{(2l_1 - k_1) i_{2,1}^{(F)} + (2l_2 - k_2) i_{1,1}^{(F)} + (2l_3 - k_3) i_{1,1}^{(F,AF)}}{t} \right);$$

$$m_1^{(AF)} = \sum_{k_1=0}^{z_{1,1}^{(A,F)}} \sum_{k_2=0}^{z_{1,1}^{(A,F)}} \sum_{k_3=0}^{z_{1,2}^{(A,F)}} C_{z_{1,1}^{(A,F)}}^{k_1} C_{z_{1,1}^{(A,F)}}^{k_2} C_{z_{1,1}^{(A,F)}}^{k_3} \times \\ \times (1 + m_1^{(F)})^{k_1} (1 - m_1^{(F)})^{z_{1,1}^{(A,F)}-k_1} (1 + m_1^{(AF)})^{k_2} \times \\ \times \frac{(1 - m_1^{(AF)})^{z_{1,1}^{(A,F)}-k_2} (1 + m_2^{(AF)})^{k_3} (1 - m_2^{(AF)})^{z_{1,2}^{(A,F)}-k_3}}{2^{z_{1,1}^{(A,F)} + z_{1,1}^{(A,F)} + z_{1,2}^{(A,F)}}} \quad (5) \\ - \operatorname{th} \left(\frac{1}{t} \left[(2l_1 - k_1) i_{1,1}^{(A,F)} + (2l_2 - k_2) i_{1,1}^{(A,F)} + (2l_3 - k_3) i_{1,2}^{(A,F)} \right] \right);$$

$$m_{N_{AF}}^{(AF)} = \sum_{k_1=0}^{z_{N_{AF},N_{AF}}^{(AF)}} \sum_{k_2=0}^{z_{N_{AF},N_{AF}-1}^{(AF)}} C_{z_{N_{AF},N_{AF}}^{(AF)}}^{k_1} C_{z_{N_{AF},N_{AF}-1}^{(AF)}}^{k_2} \times \\ \times \frac{(1 + m_{N_{AF}}^{(AF)})^{k_1} (1 - m_{N_{AF}}^{(AF)})^{z_{N_{AF},N_{AF}}^{(AF)}-k_1}}{2^{z_{N_{AF},N_{AF}}^{(AF)} + z_{N_{AF},N_{AF}-1}^{(AF)}}} \times \\ \times (1 + m_{N_{AF}-1}^{(AF)})^{k_2} (1 - m_{N_{AF}-1}^{(AF)})^{z_{N_{AF},N_{AF}-1}^{(AF)}-k_2} \times \quad (6) \\ \times \operatorname{th} \left(\frac{1}{t} \left[(2k_1 - z_{N_{AF},N_{AF}}^{(AF)}) i_{N_{AF},N_{AF}}^{(AF)} + \right. \right. \\ \left. \left. + (2k_2 - z_{N_{AF},N_{AF}-1}^{(AF)}) i_{N_{AF},N_{AF}-1}^{(AF)} \right] \right).$$

В соотношениях (3)–(6) $i_{n,n} = J_{n,n}/J_{N_F}$, $i_{n-1,n} = J_{n-1,n}/J_{N_F}$, $i_{n,n+1} = J_{n,n+1}/J_{N_F}$, $t = k_B T/J_{N_F}$, J_{N_F} – константа обменного взаимодействия между атомами в слое с номером N_F , $z_{n,n}$, $J_{n,n}$ – число ближайших соседей и константа обменного взаимодействия между атомами в слое с номером n , $z_{n\pm 1,n}$ – число ближайших к n -му атому соседей, находящихся в $(n \pm 1)$ -ом слоях, $J_{n\pm 1,n}$ – константа обменного взаимодействия между атомами, находящимися в соседних монослоях. Уравнения (3)–(6) позволяют рассчитать зависимость константы межфазного обменного взаимодействия от температуры и толщины интерфейса.

3. ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ АНТИФЕРРОМАГНИТНОГО СЛОЯ НА МЕЖФАЗНОЕ ОБМЕННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Рассмотрим ультратонкую пленку никеля толщиной $N = 16$ монослоев. Пусть в результате окисления верхней поверхности ферромагнитной пленки Ni (см. рис. 1) в ней образуется антиферромагнитный слой NiO, наименьшая грань кристаллической решетки которого сопрягается с гранью решетки Ni.

По мере окисления никеля межфазная граница будет смещаться в глубину пленки (см. рис. 1). Будем полагать, что энергии обменного взаимодействия атомов никеля в ферро- и антиферромагнитных фазах определяются представленными в табл. 1 значениями энергий объемных материалов. В этом случае толщина интерфейсного слоя l_{int} равна расстоянию между соседствующими слоями никеля и окиси никеля. В связи с тем, что оба материала имеют гранецентрированную решетку, для оценки l_{int} можно принять половину параметра решетки никеля $a = 3.53 \text{ \AA}$ [14, 15] (или его окиси $a = 4.15 \text{ \AA}$ [16]).

На рис. 2. представлена температурная зависимость константы межфазного обменного взаимодействия $A_{\text{in}}(T)$ для различно окисленных пленок со значениями обменных энергий, определенными в табл. 1, и рассчитанная с помощью соотношений (3)–(6). Очевидно, что в области низких температур ($k_B T < J_{\text{Ni}}$) относительная константа

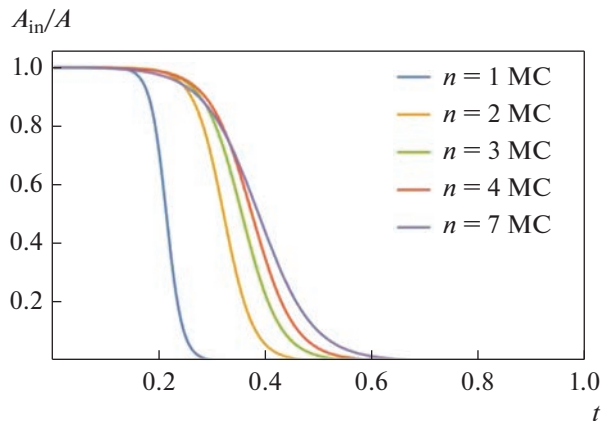


Рис. 2. Температурные зависимости относительной константы межфазного обменного взаимодействия $A_{in}(T)/A$ двухфазных пленок Ni/NiO с различной толщиной окисленной части n , измеряемой в монослоях (МС).

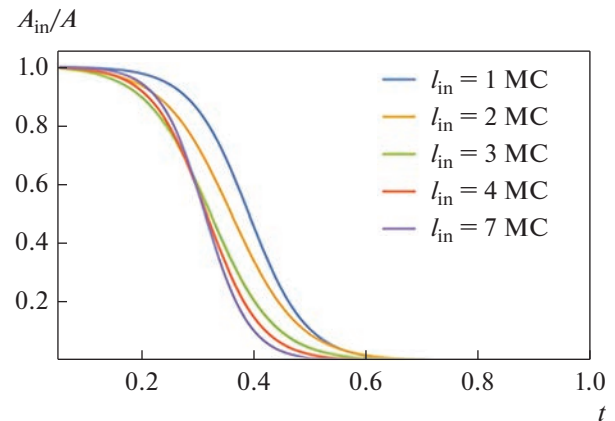


Рис. 3. Температурная зависимость константы межфазного обменного взаимодействия $A_{in}(T)$ при различных значениях толщины интерфейсного слоя: $l_{int} = 1, 2, \dots, 7$ монослоев.

межфазного обменного взаимодействия меняется с увеличением толщины окисленного слоя. Причем, наиболее заметным является изменение константы A_{in} в начале процесса окисления, вплоть до $n = 4$ МС.

4. ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖФАЗНОГО ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОТ ТОЛЩИНЫ ИНТЕРФЕЙСНОГО СЛОЯ

Рассмотрим двухфазную пленку Ni/NiO, в которой восемь монослоев никеля покрыты восемью монослоями окиси никеля. Различие размеров элементарных ячеек никеля и окиси никеля ($a = 3.53 \text{ \AA}$ и $a = 4.15 \text{ \AA}$ соответственно) приводят к деформации материалов на границе их сопряжения. Это может вызывать изменение расстояний между граничащими атомами никеля и, как следствие, привести к изменению энергии обменного взаимодействия атомов никеля в интерфейсе. Для оценки изменения обменной энергии, связанной с отмеченной выше причиной, воспользуемся кривой Бете–Слетера [17], которую можно аппроксимировать следующей функцией:

$$J(x) = J_0 \begin{cases} \frac{1}{x} \left(\frac{4}{9} x^2 - 1 \right) \exp(-2x), & 1.5 \leq x \leq 2 \\ \left(\exp\left(\frac{x-2.1}{0.048}\right) + 0.94 \right)^{-1}, & 2 \leq x \leq 2.4, \end{cases} \quad (7)$$

где $J_0 = 5.86 \times 10^{-14}$ Дж/атом – параметр аппроксимации, $x = a/d$, a и d – расстояние между ионами и диаметр их незаполненной оболочки соответственно. Считая, что расстояние между ионами пропорционально параметру решетки, а

диаметр d остается неизменным, можно оценить изменение обменной энергии, связанное с деформацией решетки.

Неоднородность интерфейса определяется неоднородностью энергии обменного взаимодействия $J(x)$ атомов никеля. Естественно полагать, что толщина интерфейсного слоя l_{int} определяется характерным размером L области неоднородности $J(x)$. Более того, для оценки l_{int} будем считать, что $l_{int} \approx L$.

Зависимость константы межфазного обменного взаимодействия $A_{in}(T)$ от температуры, рассчитанная с помощью соотношений (2)–(6) и (7) для различных значений толщины интерфейсного слоя l_{int} , расположенного в середине пленки, представлена на рис. 3. Сравнивая температурные зависимости $A_{in}(T)$, можно утверждать, что константа межфазного обменного взаимодействия претерпевает существенное изменение при увеличении l_{int} лишь пределах первых 3–4-х монослоев. Дальнейший рост области взаимодействия практически не влияет на величину межфазного обменного взаимодействия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Моделирование температурной зависимости константы межфазного обменного взаимодействия $A_{in}(T)$ на границе пленок никель/окись никеля с фиксированной толщиной интерфейсного слоя l_{int} показало, что в области низких температур ($k_B T < J_{Ni}$) толщина антиферромагнитного слоя существенно влияет на скорость изменения A_{in} с температурой (см. рис. 2). Для оценки скоро-

сти изменения константы межфазного обменного взаимодействия с температурой воспользуемся аппроксимацией зависимости $A_{\text{in}}(T)$, представленной на рис. 2:

$$A_{\text{in}}(T) \sim \frac{1}{\exp(t/t_0) + \alpha}, \quad (8)$$

где $t = k_B T / J_{\text{Ni}}$ — относительная температура, J_{Ni} — энергия обменного взаимодействия двух соседних атомов никеля, t_0 — характерная температура изменения $A_{\text{in}}(T)$, α — параметры аппроксимации. Отметим, что температура t_0 определяется энергией взаимодействия между соседствующими атомами никеля в ферро- и антиферромагнитной фазах [9], а, следовательно, энергией межфазного взаимодействия.

Как следует из табл. 2, характерная температура t_0 возрастает с увеличением числа монослоев окиси никеля, что подтверждает отмеченную выше зависимость энергии межфазного обменного взаимодействия E_{in} от толщины антиферромагнитного слоя. Рост энергии E_{in} с увеличением толщины антиферромагнитного слоя описан в теоретических и экспериментальных исследованиях [18–20] поля обменного смещения H_e , которое связано с E_{in} пропорциональной зависимостью (см., напр., [5]).

Предположение об отсутствии деформации при сопряжении кристаллических решеток на межфазной границе Ni/NiO, скорее всего, не выполняется. Ведь параметры решеток никеля и его окиси (NiO) различаются. Нами проведено моделирование температурной зависимости константы межфазного взаимодействия $A_{\text{in}}(T)$ с учетом изменяющихся в интерфейсе значений обменных энергий. Аппроксимация температурной зависимости $A_{\text{in}}(T)$, представленной на рис. 2, и описанная соотношением (8), позволила рассчитать зависимость характерной температуры t_0 от толщины интерфейсного слоя l_{int} (см. табл. 3).

Из табл. 3 следует, что увеличение толщины интерфейсного слоя l_{int} до 3–4 монослоев приводит к уменьшению характерной температуры t_0 в 1.3 раза. Очевидно, что подобным образом должна уменьшаться и энергия межфазного обменного взаимодействия в двухфазных пленках Ni/NiO. Это связано с уменьшением энергии обменного взаимодействия между атомами никеля, оценка которой была проведена нами с помощью кривой Бете–Слетера.

Рассчитанные значения характерной температуры t_0 (см. табл. 1, 2) имеют значения, соизмеримые с полученным в работе [9]: $t_0 \approx 0.05$. Соглас-

Таблица 2. Зависимость характерной температуры t_0 от числа монослоев n окиси никеля

n , МС	1	2	3	4	5	6	7
$t_0, 10^{-2}$	1.5	2.8	3.6	4.3	4.8	5.1	5.3

Таблица 3. Зависимость характерной температуры t_0 от размера области взаимодействия L

l_{int} , МС	1	2	3	4	5	6	7
$t_0, 10^{-2}$	5.45	4.78	4.47	4.32	4.30	4.28	4.28

но [9], указанной температуре t_0 соответствует экспериментальное значение температуры $T_0 \approx 9$ К, определяющей экспоненциальную температурную зависимость поля обменного смещения: $H_E = H_{E0} \exp(-T/T_0)$ [5].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подход, разработанный на основе метода среднего спина, позволил провести исследование связи константы межфазного обменного взаимодействия A_{in} с толщиной интерфейса l_{int} между двумя соседствующими ферромагнитными и антиферромагнитными слоями в ультратонкой пленке. Показано, что константа A_{in} достигает минимального значения при увеличении ширины интерфейса до 3–4 монослоев.

В рамках представленного подхода, в приближении неизменности толщины интерфейса ($l_{\text{int}} = \text{const}$) показано, что рост толщины антиферромагнитного слоя приводит к увеличению константы межфазного обменного взаимодействия.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского Научного Фонда, проект № 22-22-00492.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meiklejohn W.P., Bean C.P. New magnetic anisotropy // Phys. Rev. 1956. V. 102. P. 1413.
2. Nogués J., Sorta J., Langlaish V., Skumryeva V., Suriñach S., Muñoz J.S., Baró M.D. Exchange bias in nanostructures // Physics Reports 2005. V. 422. P. 65–117.
3. Evans R.F.L., Chantrell R.W., Chubykalo–Fesenko O. Surface and interface effects in magnetic core–shell nanoparticles // Mater. Research Society. 2013. V. 38. P. 909–914.
4. Rinaldi-Montes N., Gorria P., Martínez-Blanco D., Fuertes A. B., Fernández Barquín L., Puente-Orench I. Blanco J.A. Scrutinizing the role of size reduction on the exchange bias and dynamic magnetic behavior in NiO nanoparticles // Nanotechnology 2015. V. 26. P. 305705.

5. *Rinaldi-Montes N., Gorria P., Martínez-Blanco D., Fuertes A.B., Fernández Barquín L., Puente-Orench I., Blanco J.A.* Bridging exchange bias effect in NiO and Ni(core)@NiO(shell) nanoparticles // *JMMM*. 2016. V. 400. P. 236–241.
6. *De Toro J.A., Marques D.P., Muñoz P., Skumryev V., Sort J., Givord D., Nogués J.* High Temperature Magnetic Stabilization of Cobalt Nanoparticles by an Antiferromagnetic Proximity Effect // *Phys. Rev. Lett.* 2015, V. 115. P. 057201.
7. *Peng D.L., Sumiyama K., Hihara T., Yamamuro S., Konno T.J.* Magnetic properties of monodispersed Co/CoO clusters // *Phys. Rev. B*. 2000. V. 61. P. 4.
8. *Xing Q., Han Z., Zhao S.* Exchange bias of nanostructured films assembled with Co/CoO core-shell clusters // *Mater. Lett.* 2017. V. 188. P. 103–106.
9. *Anisimov S., Afremov L., Petrov A.* Modeling the effect of temperature and size of core/shell nanoparticles on the exchange bias of a hysteresis loop // *JMMM*. 2020. V. 500. P. 166366.
10. *Anisimov S.V., Afremov L.L., Petrov A.A.* Temperature dependence of the interphase interaction energy of core/shell nanoparticles // *J. Phys.: Conference Series*. 2019. V. 13890. P. 12027.
11. *Yang J.S., Chang C.R.* The influence of interfacial exchange on the coercivity of acicular coated particle // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 69(11). P. 7756.
12. *Weissmuller J., Michels A., Barker J.G., Erb U., Shull R.D.* Analysis of the small-angle neutron scattering of nanocrystalline ferromagnets using a micromagnetics model // *Phys. Rev. B*. 2001. V. 63. P. 214414.
13. *Kodama R.H., Makhlof S.A., Berkowitz A.E.* Finite size effects in antiferromagnetic NiO nanoparticles // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 79. P. 1393.
14. *Ziman J.M.*, Models of Disorder: The Theoretical Physics of Homogeneously Disordered Systems. Cambridge University Press, N.Y. 1979. 525 p.
15. *Кулеш Н.А., Москалев М.Е., Васильковский В.О., Степанова Е.А., Лепаловский В.Н.* Микромагнитный анализ температурных зависимостей гистерезисных свойств поликристаллических пленок с обменным смещением // *ФММ*. 2021. V. 122(9). С. 917–923.
16. *Spadaro M.C., D'Addato S., Luches P., Valeri S., Grillo V., Rotunno E., Roldan M., Pennycook S., Ferretti A.M., Capetti E., Ponti A.* Tunability of exchange bias in Ni@NiO core-shell nanoparticles obtained by sequential layer deposition // *Nanotechnology*. 2015. V. 26(40). P. 405704.
17. *Morales R., Basaran A.C., Villegas J.E., Navas D., Soriano N., Mora B., Redondo C., Batlle X., Schuller I.K.* Exchange-bias phenomenon: the role of the ferromagnetic spin structure // *Phys. Rev. Lett.* 2015. V. 114(9). P. 097202.
18. *Снигирев О.В., Тишин А.М., Гудошников С.А., Андреев К.Е., Бор Якоб.* Магнитные свойства ультратонких пленок Ni // *ФТТ*. 1998. Т. 40(9). С. 1681–1685.
19. *Лядов Н.М., Базаров В.В., Вахитов И.Р., Гумаров А.И., Ибрагимов Ш.З., Кузина Д.М., Файзрахманов И.А., Хайбуллин Р.И., Шустов В.А.* Особенности структуры нанокристаллических пленок никеля, сформированных методом ионного распыления // *ФТТ*. 2021. Т. 63. № 10. С. 1687–1693.
20. *Kuo T.Y., Chen S.C., Peng W.C., Lin Y.C., Lin H.C.* Influences of process parameters on texture and microstructure of NiO films // *Thin Solid Films*. 2011. V. 519(15). P. 4940–4943.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622

ВЛИЯНИЕ МЕЖФАЗНОГО ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА МЕТАСТАБИЛЬНОСТЬ МАГНИТНЫХ СОСТОЯНИЙ НАНОЧАСТИЦ ЯДРО/ОБОЛОЧКА

© 2023 г. И. Г. Ильюшин^а, *, Л. Л. Афремов^а, В. Н. Харитонов^б

^аДепартамент теоретической физики и интеллектуальных технологий, Института наукоемких технологий и передовых материалов, ДВФУ, п. Аякс, 10, о. Русский, Владивосток, 690922 Россия

^бЛаборатория моделирования физических процессов, Института наукоемких технологий и передовых материалов, ДВФУ, п. Аякс, 10, о. Русский, Владивосток, 690922 Россия

*e-mail: iliushin.ig@dyfu.ru

Поступила в редакцию 04.10.2022 г.

После доработки 14.11.2022 г.

Принята к публикации 28.11.2022 г.

В рамках модели двухфазных (ядро/оболочка) эллипсоидальных наночастиц проведено моделирование влияния межфазного обменного взаимодействия, размера, вытянутости и ориентации длинных осей ядра и оболочки на метастабильность магнитных состояний. На примере наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_{2.44}\text{Ti}_{0.56}\text{O}_4$ показано, что метастабильность магнитных состояний реализуется в ограниченном диапазоне значений константы межфазного обменного взаимодействия между ядром и оболочкой A_{in} и геометрических параметров. С ростом модуля константы межфазного обменного взаимодействия $|A_{\text{in}}|$ от $A_{\text{in}} = 0$ до некоторого конечного значения, метастабильность магнитных состояний монотонно уменьшается от максимальной до нуля, независимо от угла между длинными осями ядра и оболочки.

Ключевые слова: метастабильность, межфазное обменное взаимодействие, наночастицы ядро/оболочка

DOI: 10.31857/S0015323022601544, **EDN:** KYSHCA

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованию двухфазных магнитных наночастиц, состоящих из ядра и покрывающей его оболочки (наночастиц ядро/оболочка), во многом обусловлен возможностью их использования, например, при создании и конструировании электронных устройств [1, 2] или при реализации биомедицинских технологий (доставка лекарств [3], магнитной гипотермии [4] и др.). Общей особенностью систем как суперпарамагнитных, так и заблокированных магнитных наночастиц ядро/оболочка является зависимость их магнитных характеристик от геометрических и магнитных параметров фаз. Естественно, что размеры, форма и ориентация длинных осей ядра и оболочки существенно влияют на магнитные состояния наночастиц ядро/оболочка, которые, в свою очередь, через процессы намагничивания определяют их магнитные свойства. Наличие интерфейса в наночастицах ядро/оболочка может оказать существенное влияние на их гистерезисные характеристики и температуру блокировки (см., напр., обзор [5]).

В данной работе на примере наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_{2.44}\text{Ti}_{0.56}\text{O}_4$ проведено моделирование влияния геометрических параметров (размер фаз, их вытянутость и ориентация длинных осей) и межфазного обменного взаимодействия на метастабильность магнитных состояний частиц ядро/оболочка.

МОДЕЛЬ НАНОЧАСТИЦЫ ЯДРО/ОБОЛОЧКА

Обобщим модель наночастицы ядро/оболочка, которая подробно описана в работе [6].

1. Однородно намагниченная наночастица (фаза (1)) объемом V , имеющая форму эллипсоида вращения с вытянутостью Q и малой полуосью B , содержит однородно намагниченное эллипсоидальное ядро (фаза (2)) с объемом $v = \varepsilon V$ вытянутостью q , и малой полуосью b , длинная ось которого составляет угол α с длиной осью наночастицы, ориентированной вдоль оси Oz (см. рис. 1).

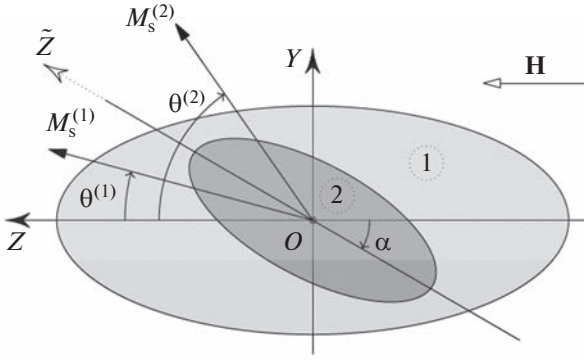


Рис. 1. Иллюстрация к модели наночастицы ядро/оболочка.

2. Считается, что оси кристаллографической анизотропии ферромагнетиков параллельны длинным осям наночастицы и ядра соответственно.

3. Векторы спонтанной намагниченности фаз $\mathcal{M}_s^{(1)}$ и $\mathcal{M}_s^{(2)}$ (как и длинные оси магнитных фаз) расположены в плоскости YOZ и составляют углы $\vartheta^{(1)}$ и $\vartheta^{(2)}$ с осью OZ соответственно.

4. Внешнее магнитное поле H приложено вдоль оси Oz .

ЭНЕРГИЯ НАНОЧАСТИЦ ЯДРО/ОБОЛОЧКА

Одноосные наночастицы. Энергию наночастицы E , находящейся во внешнем поле $\mathbf{H}$, можно представить в виде суммы энергий:

• энергии кристаллографической анизотропии:

$$E_A = -\frac{1}{4} \left\{ \left(\mathcal{M}_s^{(1)} \right)^2 k_A^{(1)} (1 - \varepsilon) \cos 2\vartheta^{(1)} + \left(\mathcal{M}_s^{(2)} \right)^2 k_A^{(2)} \varepsilon \cos 2(\vartheta^{(2)} - \alpha) \right\} V; \quad (1)$$

• энергии магнитостатического взаимодействия между ядром и оболочкой, которую, в соответствии с [7], можно представить в виде:

$$E_m = \left\{ -\frac{\left(\mathcal{M}_s^{(1)} \right)^2}{4} \left[\left((1 - 2\varepsilon) k_N^{(1)} + \varepsilon k_N^{(2)} \cos 2\alpha \right) \cos 2\vartheta^{(1)} - \varepsilon k_N^{(2)} \sin 2\alpha \sin 2\vartheta^{(1)} \right] - \frac{\left(\mathcal{M}_s^{(2)} \right)^2}{4} \varepsilon k_N^{(2)} \cos 2(\vartheta^{(2)} + \alpha) + \frac{\varepsilon \mathcal{M}_s^{(1)} \mathcal{M}_s^{(2)}}{3} \times \left[\frac{3}{2} k_N^{(2)} \sin 2\alpha \sin (\vartheta^{(1)} + \vartheta^{(2)}) + \left(k_N^{(2)} - k_N^{(1)} \right) \left(\sin \vartheta^{(1)} \sin \vartheta^{(2)} - 2 \cos \vartheta^{(1)} \cos \vartheta^{(2)} \right) \right] \right\} V, \quad (2)$$

• энергии обменного взаимодействия через границу, которая согласно [8] может быть представлена следующим образом:

$$E_{ex} = -\frac{2A_{in}}{\delta} \cos(\vartheta^{(1)} - \vartheta^{(2)}) S, \quad (3)$$

• энергии Зеемана:

$$E_H = -H \left[(1 - \varepsilon) \mathcal{M}_s^{(1)} \cos \vartheta^{(1)} + \varepsilon \mathcal{M}_s^{(2)} \cos \vartheta^{(2)} \right]. \quad (4)$$

Полная энергия частицы может быть представлена:

$$E = \left\{ -\frac{\left(\mathcal{M}_s^{(1)} \right)^2}{4} \mathcal{K}^{(1)} \cos 2(\vartheta^{(1)} - \delta^{(1)}) - \frac{\left(\mathcal{M}_s^{(2)} \right)^2}{4} \mathcal{K}^{(2)} \cos 2(\vartheta^{(2)} - \delta^{(2)}) + \mathcal{M}_s^{(1)} \mathcal{M}_s^{(2)} \times \left[-\mathcal{U}_1 \sin \vartheta^{(1)} \sin \vartheta^{(2)} + \mathcal{U}_2 \cos \vartheta^{(1)} \cos \vartheta^{(2)} + \frac{1}{2} \varepsilon k_N^{(2)} \sin 2\alpha \sin (\vartheta^{(1)} + \vartheta^{(2)}) - H \left[(1 - \varepsilon) \mathcal{M}_s^{(1)} \cos \vartheta^{(1)} + \varepsilon \mathcal{M}_s^{(2)} \cos \vartheta^{(2)} \right] \right\} V, \quad (5)$$

где эффективные константы анизотропии $\mathcal{K}^{(1,2)}$ и положение эффективных осей $\delta^{(1,2)}$ фаз определяются следующими выражениями:

$$\mathcal{K}^{(1)} = \left(\left((1 - \varepsilon) k_A^{(1)} + (1 - 2\varepsilon) k_N^{(1)} + \varepsilon k_N^{(2)} \cos 2\alpha \right)^2 + \left(\varepsilon k_N^{(2)} \sin 2\alpha \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (6)$$

$$\operatorname{tg}(2\delta^{(1)}) = -\frac{\varepsilon k_N^{(2)} \sin 2\alpha}{(1 - \varepsilon) k_A^{(1)} + (1 - 2\varepsilon) k_N^{(1)} + \varepsilon k_N^{(2)} \cos 2\alpha}, \quad (7)$$

$$\mathcal{K}^{(2)} = \varepsilon \sqrt{\left(k_A^{(2)} \right)^2 + \left(k_N^{(2)} \right)^2 + 2k_A^{(2)} k_N^{(2)} \cos 4\alpha}, \quad (8)$$

$$\operatorname{tg}(2\delta^{(2)}) = -\frac{k_N^{(2)} - k_A^{(2)}}{k_N^{(2)} + k_A^{(2)}} \operatorname{tg} 2\alpha. \quad (9)$$

Константы межфазного взаимодействия $\mathcal{U}_1$ и $\mathcal{U}_2$ выражаются через константы магнитостатического и обменного взаимодействия фаз:

$$\mathcal{U}_1 = \varepsilon \left(\frac{\left(k_N^{(1)} - k_N^{(2)} \right)}{3} + \frac{2sA_{in}}{v \delta \mathcal{M}_s^{(1)} \mathcal{M}_s^{(2)}} \right), \quad (10)$$

$$\mathcal{U}_2 = \varepsilon \left(\frac{2 \left(k_N^{(1)} - k_N^{(2)} \right)}{3} - \frac{2sA_{in}}{v \delta \mathcal{M}_s^{(1)} \mathcal{M}_s^{(2)}} \right).$$

В соотношениях (1)–(10) $k_A^{(1,2)} = K_1^{(1,2)} / (\mathcal{M}_s^{(1,2)})^2$, $k_N^{(1,2)}$ – безразмерные константы кристаллографической анизотропии и анизотропии формы 1-й и 2-й фаз соответственно, $K_1^{(1,2)}$ – первые константы анизотропии фаз, s – площадь поверхности разделяющей фазы, A_{in} – константа межфазного обменного взаимодействия, δ – ширина переходной области, имеющая порядок постоянной решетки. Отметим, что константа анизотропии формы $k_N = 2\pi(1 - 3N_z)$ выражается через размагничивающий коэффициент вдоль длинной оси $N_z = \left[q \ln(q + \sqrt{q^2 - 1}) - \sqrt{q^2 - 1} \right] / (q^2 - 1)^{3/2}$, зависящий только от вытянутости эллипсоида q .

Отметим, что магнитные состояния могут зависеть от поверхностной анизотропии. Как было показано в работе [9], добавка к перечисленным выше энергии поверхностной анизотропии эквивалентно замене $k_N^{(1,2)}$ на $k_N^{(1,2)} + 2\pi k_s^{(1,2)} b_{(1,2)}^2 \xi(q_{(1,2)})$ (обозначения описаны в [9]).

Многоосные наночастицы. Пусть магнитные фазы наночастицы (1 – оболочка, 2 – ядро) представлены кристаллами кубической симметрии с константами кристаллографической анизотропии первого $K_1^{(1,2)}$ и второго $K_2^{(1,2)}$ порядка соответственно. Проведем решение задачи о магнитных состояниях двухфазной многоосной частицы в рамках следующих предположений:

1) если первые константы кристаллографической анизотропии фаз $K_1^{(1,2)}$ положительны, то “легкие оси” фаз (кристаллографические направления типа [100]) совпадают с длинными осями оболочки и ядра соответственно (рис. 1). В противном случае ($K_1^{(1,2)} < 0$) совместим “легкие оси” (направления [111]) с длинными осями фаз;

2) воспользуемся условием магнитной одноосности зерна многоосного кристалла, суть которого состоит в том, что при некоторой вытянутости его анизотропия формы превалирует над кристаллографической анизотропией. Процесс намагничивания таких частиц подобен намагничиванию одноосных частиц с некоторой эффективной константой, которая определяется полной свободной энергией [10].

В зависимости от знака константы анизотропии энергия кристаллографической анизотропии имеет следующий вид [10]:

$$E_A = \begin{cases} \frac{1}{4} k_{A1}^{(1)} (\mathcal{M}_s^{(1)})^2 (1 - \epsilon) \sin^2 2\vartheta^{(1)} + \\ + \frac{1}{4} k_{A1}^{(2)} (\mathcal{M}_s^{(2)})^2 \epsilon \sin^2 2\vartheta^{(2)}; \\ k_{A1}^{(1)} > 0, \quad k_{A1}^{(2)} > 0; \\ \frac{1}{54} k_{A2}^{(1)} (\mathcal{M}_s^{(1)})^2 (1 - \epsilon) \sin^2 \vartheta^{(1)} \times \\ \times (1 + 2 \cos 2\vartheta^{(1)})^2 + \\ + \frac{1}{54} k_{A2}^{(2)} (\mathcal{M}_s^{(2)})^2 \epsilon \sin^2 \vartheta^{(2)} \times \\ \times (1 + 2 \cos 2\vartheta^{(2)})^2; \\ k_{A1}^{(1)} < 0, \quad k_{A1}^{(2)} < 0, \\ \frac{1}{4} k_{A1}^{(1)} (\mathcal{M}_s^{(1)})^2 (1 - \epsilon) \sin^2 2\vartheta^{(1)} + \\ + \frac{1}{54} k_{A2}^{(2)} (\mathcal{M}_s^{(2)})^2 \epsilon \sin^2 \vartheta^{(2)} \times \\ \times (1 + 2 \cos 2\vartheta^{(2)})^2, \quad k_{A1}^{(1)} > 0, \quad k_{A1}^{(2)} < 0; \\ \frac{1}{54} k_{A2}^{(1)} (\mathcal{M}_s^{(1)})^2 (1 - \epsilon) \times \\ \times \sin^2 \vartheta^{(1)} (1 + 2 \cos 2\vartheta^{(1)})^2 + \\ + \frac{1}{4} k_{A1}^{(2)} (\mathcal{M}_s^{(2)})^2 \epsilon \sin^2 2\vartheta^{(2)}; \\ k_{A1}^{(1)} < 0, \quad k_{A1}^{(2)} > 0. \end{cases} \quad (11)$$

В соотношениях (11) $k_{A1}^{(1,2)} = K_1^{(1,2)} / (\mathcal{M}_s^{(1,2)})^2$ и $k_{A2}^{(1,2)} = K_2^{(1,2)} / (\mathcal{M}_s^{(1,2)})^2$ – безразмерные константы кристаллографической анизотропии первого или второго порядка оболочки либо ядра соответственно.

В соответствии со вторым положением, сформулированным выше, полная энергия определяется соотношением (5), в котором эффективные константы анизотропии $\tilde{\mathcal{H}}^{(1,2)}$ и положение эффективных осей $\tilde{\delta}^{(1,2)}$ имеют вид:

$$\tilde{\mathcal{H}}^{(1)} = \begin{cases} \left\{ \left[(1 - \epsilon) \tilde{k}_A^{(1)} + (1 - 2\epsilon) k_N^{(1)} + \epsilon k_N^{(2)} \cos 2\alpha \right]^2 + \right. \\ \left. + \left(\epsilon k_N^{(2)} \sin 2\alpha \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}, \\ k_{A1}^{(1)} > 0, \\ \left\{ \left[(1 - \epsilon) k_{A2}^{(1)} / 3 + (1 - 2\epsilon) k_N^{(1)} + \epsilon k_N^{(2)} \cos 2\alpha \right]^2 + \right. \\ \left. + \left(\epsilon k_N^{(2)} \sin 2\alpha \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}, \\ k_{A1}^{(1)} < 0, \end{cases} \quad (12)$$

Таблица 1. Экспериментальные значения спонтанной намагниченности $\mathcal{M}_s$, первых и вторых констант кристаллографической анизотропии $K_{1,2}$ магнетита (Fe_3O_4) и титаномагнетита ($\text{Fe}_{2.44}\text{Ti}_{0.56}\text{O}_4$) [11]

Параметры	Fe_3O_4	$\text{Fe}_{2.44}\text{Ti}_{0.56}\text{O}_4$
$\mathcal{M}_s$, Гс	480	151
K_1 , 10^5 эрг/см ³	−1.06	−0.7
K_2 , 10^5 эрг/см ³	2.8	−0.15

$$\text{tg}(2\delta^{(1)}) = \begin{cases} \frac{-\varepsilon k_N^{(2)} \sin 2\alpha}{(1-\varepsilon)k_A^{(1)} + (1-2\varepsilon)k_N^{(1)} + \varepsilon k_N^{(2)} \cos 2\alpha}, \\ k_{A1}^{(1)} > 0, \\ \frac{-\varepsilon k_N^{(2)} \sin 2\alpha}{(1-\varepsilon)k_{A2}^{(1)}/3 + (1-2\varepsilon)k_N^{(1)} + \varepsilon k_N^{(2)} \cos 2\alpha}, \\ k_{A1}^{(1)} < 0, \end{cases} \quad (13)$$

$$\tilde{\mathcal{H}}^{(2)} = \begin{cases} \varepsilon \sqrt{(k_{A1}^{(2)})^2 + (k_N^{(2)})^2 + 2k_{A1}^{(2)}k_N^{(2)} \cos 4\alpha}, \\ k_{A1}^{(1)} > 0, \\ \varepsilon \sqrt{(k_{A2}^{(2)}/3)^2 + (k_N^{(2)})^2 + 2k_{A2}^{(2)}k_N^{(2)} \cos 4\alpha/3}, \\ k_{A1}^{(1)} < 0, \end{cases} \quad (14)$$

$$\text{tg}(2\tilde{\delta}^{(2)}) = - \begin{cases} \frac{k_N^{(2)} - k_{A1}^{(2)}}{k_N^{(2)} + k_{A1}^{(2)}} \text{tg} 2\alpha, \\ k_{A1}^{(1)} > 0, \\ \frac{k_N^{(2)} - k_{A2}^{(2)}/3}{k_N^{(2)} + k_{A2}^{(2)}/3} \text{tg} 2\alpha, \\ k_{A1}^{(1)} < 0. \end{cases} \quad (15)$$

Таким образом, магнитные состояния многоосной наночастицы ядро/оболочка могут быть определены с помощью соотношения (5), в котором эффективные константы анизотропии и положение эффективных осей задаются соотношениями (12)–(15).

Выражения (5)–(10), (12)–(15) позволяют исследовать влияние геометрических (q и ε) и магнитных ($\mathcal{M}_s^{(1,2)}$, $k_{A1,2}^{(1,2)}$, A_{in}) характеристик на магнитные состояния как одноосных, так и кристаллографически многоосных наночастиц ядро/оболочка.

МАГНИТНЫЕ СОСТОЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ ЯДРО/ОБОЛОЧКА

Минимизация энергии (5) по $\vartheta^{(1)}$ и $\vartheta^{(2)}$ совместно с условиями минимума:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial \vartheta^{(1)}} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial \vartheta^{(2)}} = 0; \quad \frac{\partial^2 E}{\partial \vartheta^{(1)2}} > 0, \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \vartheta^{(1)2}} \frac{\partial^2 E}{\partial \vartheta^{(2)2}} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \vartheta^{(1)} \partial \vartheta^{(2)}} \right)^2 > 0 \end{aligned} \quad (16)$$

приводит к системе уравнений, которая позволяет определить основные и метастабильные состояния магнитных моментов фаз наночастицы.

Выбор параметров моделирования. Расчет магнитных состояний проведем на примере почти сферических ($Q = 1.05$) наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_{2.44}\text{Ti}_{0.56}\text{O}_4$ размером $2B = 20$ нм, магнитные характеристики которых представлены в табл. 1.

Результаты моделирования влияния размеров b , вытянутости q и ориентации длинной оси α магнетитового ядра на распределение основных и метастабильных состояний наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_{2.44}\text{Ti}_{0.56}\text{O}_4$ показали, что при $Q \geq 1$ и $q \geq 1$ возможны два или четыре состояния, которые различаются взаимной ориентацией магнитных моментов фаз. Так, в отличие от наночастиц с $\alpha = 0$, в которых магнитные моменты ядра и оболочки ориентируются параллельно ($\uparrow\uparrow$, $\downarrow\downarrow$), либо антипараллельно ($\uparrow\downarrow$, $\downarrow\uparrow$) друг другу, рост α приводит к увеличению отклонения магнитных моментов фаз от оси Oz в каждом из четырех состояний (см. рис. 2).

Если магнитостатическое взаимодействие между фазами преобладает над обменным ($\mathcal{U}_2 > 0$), то второе и четвертое состояния устойчивы. В то же время первое и третье метастабильны, так как свободная энергия частицы в этих состояниях меньше, нежели в первом и третьем. В противном случае ($\mathcal{U}_2 < 0$) устойчивы первое и третье состояния.

Зависимость числа магнитных состояний наночастицы с заданными значениями размера малой полуоси B и вытянутости Q от геометрических характеристик ядра (размера малой полуоси b и вытянутости q) удобно представить с помощью диаграммы $\{b, q\}$ (см. рис. 3).

Каждой точке диаграммы $\{b, q\}$ сопоставляется наночастица, ядро которой имеет размер b и вытянутость q . Точкам темной области диаграммы $\{b, q\}$ сопоставляются частицы, которые могут находиться в одном из четырех перечисленных выше основных или метастабильных состояний. Точки, попавшие в светлую область, соответству-

ют наночастицам, находящимся в одном из двух равновесных состояний.

При построении диаграмм $\{b, q\}$ нами использовано соотношение между малыми полуосями эллипсоидов ядра b и наночастицы B ($b \leq B$) и ограничение $qb \leq R(\alpha)$ на длинную ось ядра qb , обусловленное размером наночастицы $R(\alpha) = QB / \sqrt{\cos^2 \alpha + Q^2 \sin^2 \alpha}$ вдоль прямой совпадающей с длинной осью ядра. Перечисленные выше соотношения определяют ограничения на выбор q и b :

$$\frac{b}{B} \leq 1, \quad q \frac{b}{B} \leq \frac{Q}{\sqrt{\cos^2 \alpha + Q^2 \sin^2 \alpha}}. \quad (17)$$

Заметим, что максимальное число равновесных состояний двухфазной наночастицы ядро/оболочка равно удвоенному числу “легких осей”. Поэтому не удовлетворяющие условию магнитной одноосности [10] сферические наночастицы ядро/оболочка со сферическим ядром, магнитные фазы которых представлены материалами кубической симметрии, могут находиться в шести или восьми состояниях.

ВЛИЯНИЕ МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА МЕТАСТАБИЛЬНОСТЬ

Будем считать, что количественной характеристикой метастабильности состояний магнитных моментов наночастиц ядро/оболочка является вероятность P обнаружения наночастицы в метастабильном состоянии. Вероятность P можно определить как отношение числа точек на диаграмме $\{b, q\}$, соответствующих частицам, находящимся в одном из четырех состояний (попавших в темную область S_T) к полному числу всевозможных состояний (попавших в темную S_T и светлую области S_C): $P = S_T / (S_C + S_T)$.

Влияние межфазного обменного взаимодействия на метастабильность магнитных состояний наночастиц ядро/оболочка $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_{2.44}\text{Ti}_{0.56}\text{O}_4$ различающихся углом α представлено в табл. 2.

Расчет вероятности P позволяет утверждать, что рост константы межфазного обменного взаимодействия приводит к уменьшению метастабильности наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_{2.44}\text{Ti}_{0.56}\text{O}_4$. При этом для частиц с $\alpha = 0$ метастабильность исчезает при $|A_{\text{in}}|_{\text{min}} = 0.3 \times 10^{-8}$ Эрг/см, магнитные моменты наночастиц переходят в одно из двух основных состояний. Указанная выше зависимость метастабильности магнитных состояний от межфазного обменного взаимодействия качественно выполняется для частиц ядро/оболочка с различ-

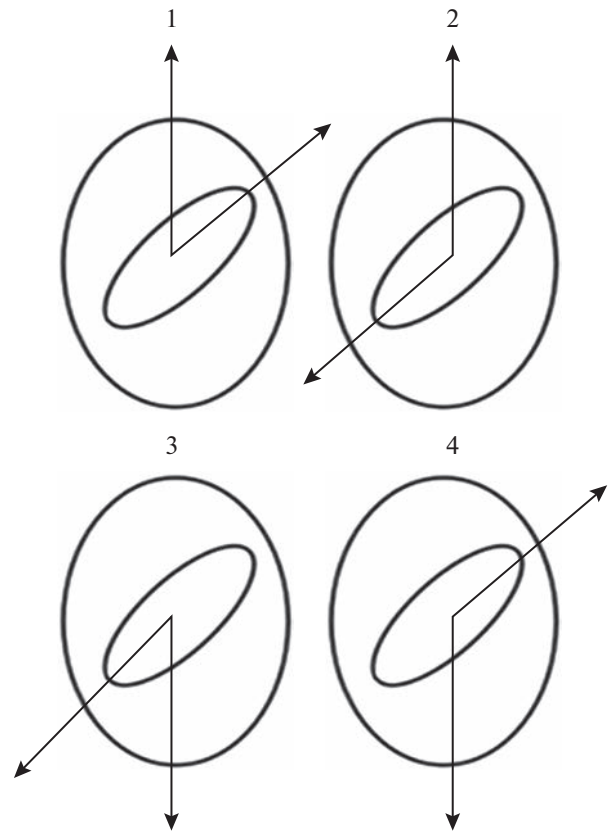


Рис. 2. Иллюстрация равновесных состояний наночастиц ядро/оболочка: в первом “ $\nearrow \nearrow$ ”-состоянии магнитные моменты обеих фаз составляют острые углы $(-\pi/2 < \vartheta^{(1)} < \pi/2, -\pi/2 < \vartheta^{(2)} < \pi/2)$ с осью Oz ; во втором “ $\nearrow \searrow$ ”-состоянии магнитные моменты ядра и оболочки составляют углы $-\pi/2 < \vartheta^{(1)} < \pi/2, -3\pi/2 < \vartheta^{(2)} < -\pi/2$; третье “ $\swarrow \searrow$ ” и четвертое “ $\swarrow \nearrow$ ” состояния являются инверсией первого и второго соответственно.

ными значениями угла между длинными осями наночастицы и ядра α . С увеличением α минимальное значение $|A_{\text{in}}|_{\text{min}}$, при котором исчезает метастабильность магнитных состояний наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_{2.44}\text{Ti}_{0.56}\text{O}_4$, меняется немонотонно. Отмеченное изменение $|A_{\text{in}}|_{\text{min}}$ определяется немонотонной зависимостью эффективных констант магнитной анизотропии от угла α (см. соотношения (12), (14)).

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Получены выражения полной энергии наночастицы ядро/оболочка с произвольной ориентацией осей анизотропии магнитных фаз. В полную

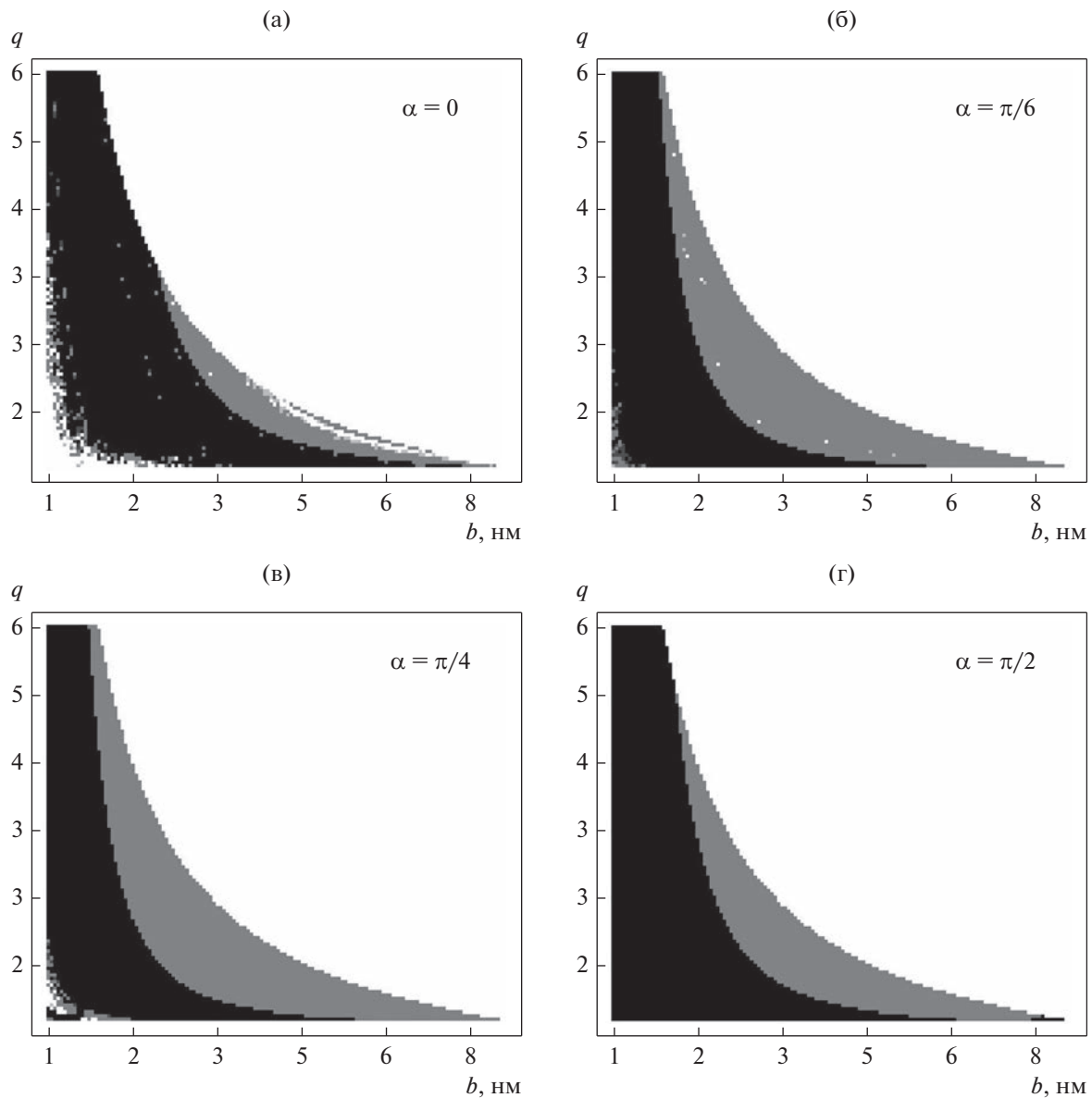


Рис. 3. Диаграммы $\{b, q\}$ магнитных состояний наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_{2.44}\text{Ti}_{0.56}\text{O}_4$ с константой межфазного обменного взаимодействия $A_{\text{in}} = 0$, рассчитанные для различных значений угла α .

энергию включены: энергии кристаллографической и поверхностной анизотропии, энергия магнитостатического взаимодействия ядра и оболочки, энергия межфазного обменного взаимодействия и энергия Зеемана.

Полученное выражение полной энергии позволило исследовать влияние геометрических параметров (размер ядра и оболочки, их вытянутость, ориентация длинных осей) и межфазного обменного взаимодействия на метастабильность магнитных состояний наночастиц ядро/оболочка.

Показано, что наночастицы могут находиться в одном из четырех состояний, в которых с увеличением угла между длинными осями наночасти-

цы и ядра α , направления магнитных моментов фаз могут меняться от параллельных ($\uparrow\uparrow, \downarrow\downarrow$), либо антипараллельных ($\uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow$) ориентаций при $\alpha = 0$ до “скошенных” — ($\nearrow\swarrow, \nwarrow\searrow$), либо ($\nearrow\searrow, \nwarrow\swarrow$) при $\alpha \neq 0$.

Метастабильность магнитных состояний, во многом определяющая процессы намагничивания наночастиц ядро/оболочка, реализуется в ограниченном диапазоне значений геометрических характеристик (размеров и вытянутости) и констант межфазного обменного взаимодействия между ядром и оболочкой $0 \leq |A_{\text{in}}| \leq |A_{\text{in}}|_{\text{min}}$. При

Таблица 2. Зависимость числа метостабильных состояний от константы межфазного обменного взаимодействия

$\alpha = 0$						
$A_{in}, \times 10^{-8}$ эрг/см	0	± 0.1	± 0.2	± 0.3	± 0.5	± 0.6
P	0.75	0.08	0.012	0	0	0
$\alpha = \frac{\pi}{2}$						
$A_{in}, \times 10^{-8}$ эрг/см	0	± 0.1	± 0.2	± 0.3	± 0.5	± 0.6
P	0.7	0.48	0.42	0.09	0.7	0
$\alpha = \frac{\pi}{3}$						
$A_{in}, \times 10^{-8}$ эрг/см	0	± 0.1	± 0.2	± 0.3	± 0.5	± 0.6
P	0.47	0.06	0.02	0.02	0	0
$\alpha = \frac{\pi}{4}$						
$A_{in}, \times 10^{-8}$ эрг/см	0	± 0.1	± 0.2	± 0.3	± 0.5	± 0.6
P	0.50	0.09	0.0	0	0	0
$\alpha = \frac{\pi}{6}$						
$A_{in}, \times 10^{-8}$ эрг/см	0	± 0.1	± 0.2	± 0.3	± 0.5	± 0.6
P	0.50	0.25	0.014	0	0	0

этом предельное значение $|A_{in}|_{min}$ немонотонно меняется с ростом угла между длинными осями наночастицы и ядра α .

Знания о возможных магнитных состояниях наночастиц ядро/оболочка, позволят понять процессы намагничивания систем таких частиц. А также оценить влияние их геометрических (размеры, форма и угол между длинными осями наночастицы и ядра) и магнитных параметров на гистерезисные характеристики и температуру блокирования, которые являются важными характеристиками для практического применения в различных областях — при конструировании новых магнитных материалов, при разработке биомедицинских технологий, а также при изучении палеонапряженности.

Работа выполнена при поддержке гранта Правительства Российской Федерации на государ-

ственную поддержку научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых в российских образовательных организациях высшего образования, научных учреждениях и государственных научных центрах Российской Федерации (проект № 075-15-2021-607).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Frederix F., Friedt J.M., Choi K.H., Laureyn W., Campitelli A., Mondelaers D., Borghs G.* Biosensing based on light absorption of nanoscaled gold and silver particles // *Analytical Chemis.* 2003. V. 75. P. 6894–6900.
2. *Andersson P., Forchheimer R., Tehrani P., Berggren M.* Printable All-Organic Electrochromic Active-Matrix Displays // *Adv. Functional Mater.* 2007. V. 17. P. 3074–3082.
3. *Cahill D.G., Braun P.V., Chen G., Clarke D.R., Fan S., Goodson K.E., Shi L.* Nanoscale thermal transport. II. 2003–2012 // *Appl. Phys. Rev.* 2014. V. 1. P. 011305.
4. *Saykova D., Saikova S., Mikhlin Y., Panteleeva M., Ivantsov R., Belova E* Synthesis and Characterization of Core–Shell Magnetic Nanoparticles $NiFe_2O_4@Au$ // *Metals.* 2020. V. 10. P. 1075.
5. *Nogués J., Sort J., Langlais V., Skumryev V., Suriñach S., Muñoz J.S., Baró M.D* Exchange bias in nanostructures // *Phys. Reports* 2005. V. 422. P. 65–117.
6. *Afremov L., Anisimov S., Iliushin I.* Size effect on the hysteresis characteristics of a system of interacting core/shell nanoparticles // *J. Magn. Magn. Mater.* 2018. V. 447. P. 88–95.
7. *Stavn M., Morrish A.* Magnetization of a two-component Stoner-Wohlfarth particle // *IEEE Transactions on Magnetism.* 1979. V. 15. P. 1235–1240.
8. *Yang J.-S., Chang C.-R.* The influence of interfacial on the coercivity of acicular coated particle // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 69. P. 7756–7761.
9. *Anisimov S., Afremov L., Petrov A.* Modeling the effect of temperature and size of core/shell nanoparticles on the exchange bias of a hysteresis loop // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 500. P. 166366.
10. *Афремов Л.Л., Панов А.В.* Влияние механических напряжений на остаточную намагниченность насыщения системы наночастиц // *ФММ.* 2008. Т. 106. № 3. С. 248–256.
11. *Syono Y.* Magnetocrystalline anisotropy and magnetostriction of $Fe_3O_4-Fe_2TiO_4$ series with special application to rock magnetism // *Japan. J. Geophys.* 1965. V. 4(1). P. 71–143.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622

ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ МАГНИТНОЙ ГИПЕРТЕРМИИ, ОСНОВАННЫЙ НА ЯВЛЕНИИ ФЕРРОМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

© 2023 г. С. В. Столяр^{a, b, *}, О. А. Ли^{a, b}, Е. Д. Николаева^a, А. М. Воротинов^c, Д. А. Великанов^c,
Ю. В. Князев^c, О. А. Баюков^c, Р. С. Исхаков^c, В. Ф. Пьянков^a, М. Н. Волочаев^c

^aФИЦ КНЦ СО РАН, ул. Академгородок, 50, Красноярск, 660036 Россия

^bФГАОУ ВО “Сибирский федеральный университет”, просп. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

^cИФ СО РАН, ул. Академгородок, 50, строение № 38, Красноярск, 660036 Россия

*e-mail: stol@iph.krasn.ru

Поступила в редакцию 05.10.2022 г.

После доработки 11.11.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Методом химического осаждения получены наночастицы никелевого и кобальтового ферритов, определены размеры частиц, которые составили 63 ± 22 и 26 ± 4 нм соответственно. Измерены статические петли гистерезиса и мессбауэровские спектры. Показано, что порошки кобальтового феррита являются более магнитомягкими по сравнению с порошками никелевого феррита. Изучены кривые ферромагнитного резонанса (ФМР). Обнаружено, что для кобальтового феррита резонансное поглощение ФМР наблюдается при комнатной температуре и выше. Измерены зависимости нагрева наночастиц от времени в режиме ФМР. Максимальная величина нагрева частиц феррита никеля и феррита кобальта составила 8 К и 11 К соответственно. На примере порошка кобальтового феррита показана возможность эффективного нагрева в режиме ФМР в собственном поле частиц без использования источника постоянного магнитного поля. Наблюдаемый эффект может найти применение в магнитной гипертермии.

Ключевые слова: ферромагнитный резонанс, феррит кобальта, феррит никеля, магнитная гипертермия

DOI: 10.31857/S0015323022601490, **EDN:** KWGISB

ВВЕДЕНИЕ

Гипертермия считается одним из вспомогательных способов лечения при онкологических заболеваниях за счет общего или локального повышения температуры до 41–46°C. Этот эффект связан с тем, что сами опухолевые клетки более чувствительны к резким повышениям температуры, чем здоровые клетки, а также с особенностями микростроения опухолей — кислой средой и гипоксией. *In vivo* гипертермия увеличивает кровоток и оксигенацию внутри опухолей, способствует доставке лекарств и препаратов, усиливая действие химио- и радиотерапии [1].

Для магнитной гипертермии, основанной на тепловыделении при перемагничивании магнитного материала, используются магнитные наночастицы, состоящие из металлов или оксидов железа и магнитных ферритов, легированных Mn, Co, Ni или Zn. Преимущество использования ферромагнитных (ферримагнитных) наночастиц заключается в невысокой стоимости их получения, их химической стабильности, биосовместимости, возможности модификации поверхности.

Для практических терапевтических применений с минимальными побочными эффектами очень важно получить оптимальную эффективность нагрева для достижения желаемой температуры гипертермии 41–46°C, при температуре выше 50°C наступает термоабляция [2]. Для защиты здоровых тканей от перегрева необходимо ограничить прикладываемое поле как по амплитуде, так и по частоте — предельные допустимые значения (предел Брезовича) при воздействии на все тело: $f \cdot H = 4.85 \times 10^8 \text{ А} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [3]. При локальном воздействии этот предел может быть превышен, в частности, при магнитно-резонансной томографии используют характерные значения $f \cdot H \sim 10^{11} \text{ А} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [4]. Для магнитной гипертермии используют частоты $f \sim 100 \text{ кГц}$ и магнитные поля $H \sim 100 \text{ Э}$ ($1 \text{ Э} = 80 \text{ А/м}$) [5].

В настоящее время исследования магнитных наночастиц для гипертермии, основанной на процессах перемагничивания, сосредоточены на определении оптимальной дозы введения наночастиц и параметров перемагничивания [6].

Нагрев магнитных наночастиц можно осуществлять, используя явление ферромагнитного

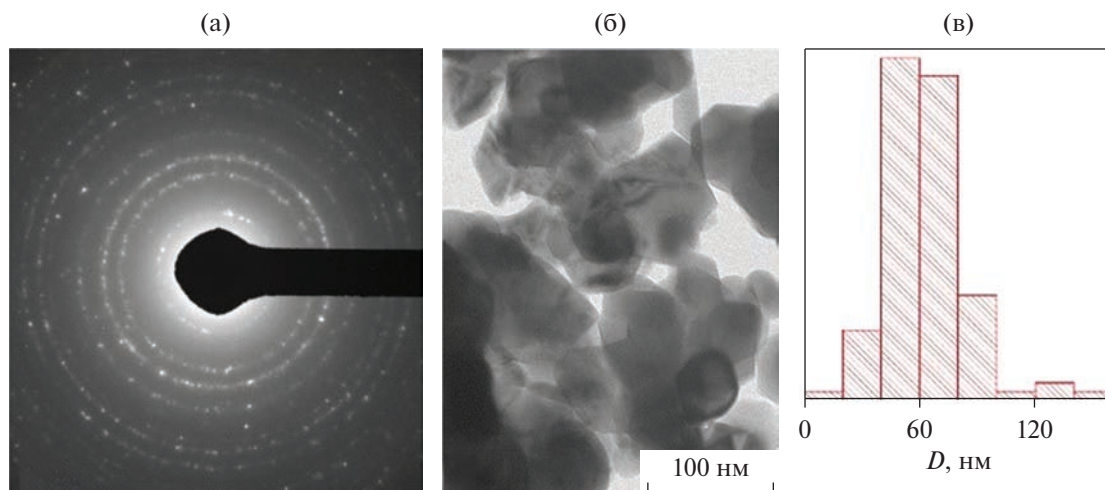


Рис. 1. Электронная дифракционная картина (а) и микрофотография (б) частиц никелевого феррита после отжига, (в) распределение частиц по размерам.

резонанса (ФМР), обусловленное резонансным поглощением энергии сверхвысокочастотного электромагнитного поля (СВЧ) при совпадении частоты СВЧ и частоты прецессии вектора намагниченности M вокруг направления приложенного внешнего магнитного поля H . В данном случае удельная мощность, поглощаемая ферромагнетиком, определяется выражением $P = \omega \chi H^2$, где ω — частота СВЧ, χ — мнимая составляющая восприимчивости в условиях резонанса, H — амплитуда магнитной составляющей СВЧ-поля [7]. Идею использования методики ФМР в приложениях магнитной гипертермии высказывали в работах [4, 8, 9].

Предлагаемая работа посвящена исследованию возможности нагрева наночастиц ферритов, полученных методом химического осаждения. Цель работы — изучить особенности нагрева наночастиц на примере магнитомягких порошков (феррит никеля) и магнитожестких порошков (феррит кобальта) в режиме ФМР. Для аттестации изготовленных ферритов использованы как структурные методы (электронная микроскопия), так и магнитные (измерения статических кривых перемагничивания, мессбауэровская спектроскопия) методы исследования.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Магнитные наночастицы, легированные никелем и кобальтом, получены методом химического соосаждения: 0.2 моль $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 0.4 моль $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 100 мл dH_2O , затем добавили по каплям NH_4OH до pH 11 и нагревали при постоянном перемешивании до 80°C в течение 30 мин. Затем полученный осадок промывали, собирали и отжигали при

700°C в течение 5 ч. Полученный материал растирали в ступке.

Микрофотографии были получены на просвечивающем электронном микроскопе Hitachi HT7700. Измерения магнитных свойств были проведены на вибрационном магнетометре.

Спектры ферромагнитного резонанса (ФМР) регистрировали на частоте 8.9 ГГц на спектрометре SE/X-2544 Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Мессбауэровские спектры исследуемых образцов получены на спектрометре МС-1104Ем в геометрии пропускания с радиоактивным источником $\text{Co}^{57}(\text{Rh})$ при температуре 300 К. Модулирующий сигнал движения радиоактивного источника задавали импульсом треугольной формы. Образец с относительной толщиной 5 мг/см² помещали в алюминиевую фольгу толщиной 10 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изображения частиц ферритов, полученные на просвечивающем электронном микроскопе, и распределения частиц по размерам приведены на рис. 1 и 2. Частицы имеют различную форму: кубы, палочки, чешуйки, многогранные образования. Для частиц сложной формы в качестве характерного размера принимали средний между максимальным и минимальным размерами. Средний размер частиц для феррита никеля получен 63 ± 22 нм, для феррита кобальта 26 ± 4 нм.

Петли гистерезиса частиц никелевого и кобальтового феррита представлены на рис. 3 и рис. 4 соответственно. Петли гистерезиса частиц никелевого феррита слабо меняются с ростом температуры, коэрцитивная сила H_c снижается от 210 до 140 Э при нагревании от 80 до 295 К. Петли

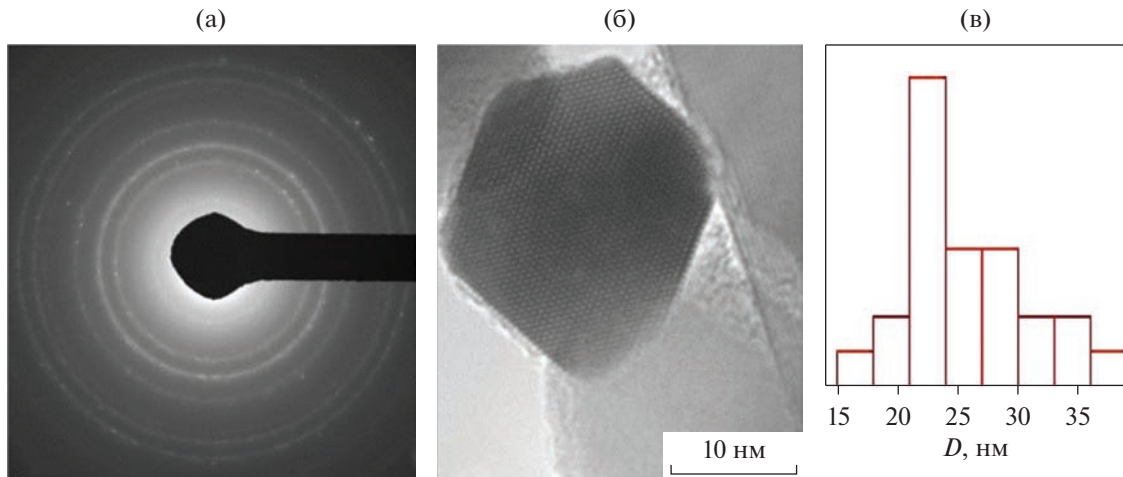


Рис. 2. Электронная дифракционная картина (а) и микрофотография (б) частиц феррита кобальта после отжига, (в) распределение частиц по размерам.

гистерезиса частиц кобальтового феррита при низких температурах в данных полях являются частными, поскольку коэрцитивная сила при 80 К превышает 10 кЭ, только при комнатной температуре получена предельная петля и коэрцитивная сила составила 720 Э.

При высоких полях (приближение намагниченности к насыщению) зависимость намагниченности от напряженности поля следует закону Акулова [10–13]:

$$M(H) = M_S (1 - (aH_a/H))^2, \quad (1)$$

где M_S — намагниченность насыщения, $H_a = 2K/M_S$ — поле локальной магнитной анизотропии, K — энергия локальной магнитной анизотропии частиц, a — коэффициент, обусловленный симметрией магнитной анизотропии, равный

$(2/105)^{1/2}$ для кубической магнитной анизотропии и $(1/15)^{1/2}$ для одноосной анизотропии.

Аппроксимация измеренных зависимостей $M(H)$ уравнением (1) позволила нам найти намагниченность насыщения M_S и среднеквадратичную флуктуацию поля локальной магнитной анизотропии aH_a , а также определить величину поля локальной магнитной анизотропии H_a , результаты вычислений приведены в табл. 1.

Мёссбауэровские спектры исследуемых образцов представлены на рис. 5 и 6. В табл. 2, 3 приведены результаты расшифровки. Спектры в обоих случаях представляют собой секстеты (рис. 5а и 6а), соответствующие структуре обращенной шпинели. Возможные неэквивалентные позиции железа в образцах определяли из расчета распределения вероятности квадрупольных расщеплений и сверхтонких полей в эксперимен-

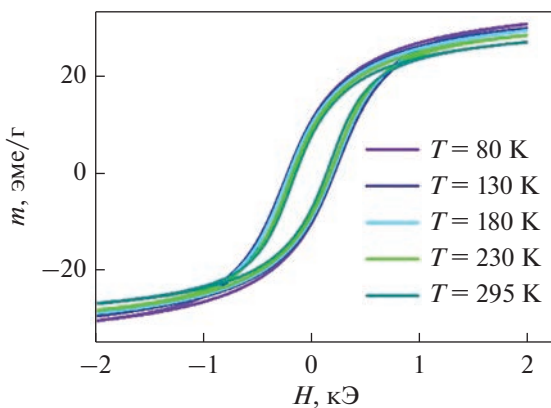


Рис. 3. Зависимости намагниченности никелевого феррита от напряженности магнитного поля при различных температурах.

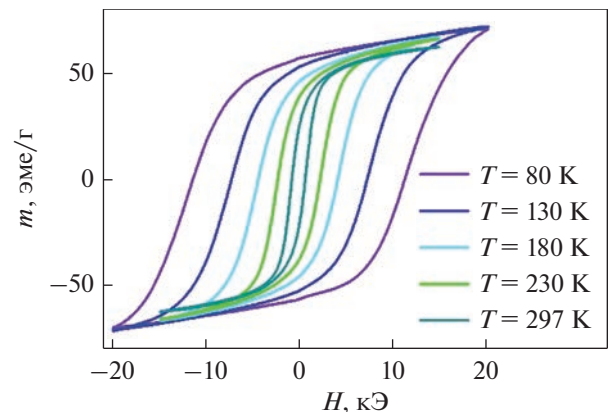


Рис. 4. Зависимости намагниченности M кобальтового феррита от напряженности магнитного поля при различных температурах.

тальных спектрах. В соответствии с полученными результатами формировали предварительный модельный спектр образца. Модельные спектры подгоняли к экспериментальным при варьировании всего набора сверхтонких параметров методом наименьших квадратов в линейном приближении.

Для каждого образца получены два распределения $P(QS)$: для относительно большой величины химического сдвига ($IS = 0.35–0.40$ мм/с – синие квадраты) и малого химического сдвига ($IS = 0.22–0.28$ мм/с – красные круги). По величине химического сдвига (IS) можно говорить, что железо находится в зарядовом состоянии 3^+ в обоих образцах. Кроме этого, различное локальное окружение характеризуется разной электронной плотностью. Учитывая, что структура шпинели имеет два типа позиций: А – тетраэдрические и В – октаэдрические, можно получить распределение железа по этим позициям в образцах (последняя колонка в табл. 2 и 3). Мессбауэровские параметры квадрупольных дублетов с меньшими величинами хим.сдвигов характерны для высоко-спинового катиона Fe^{3+} в оксидах [14], где позиции с $IS < 0.3$ мм/с относятся к тетраэдрической координации по кислороду, а позиции с $IS > 0.3$ мм/с относятся к октаэдрической координации по кислороду. На рис. 5б и рис. 6б показаны распределения вероятности сверхтонких полей на ядрах железа в тетраэдрических и октаэдрических позициях. Дополнительные позиции в В-подрешетке феррита никеля появляются из-за неупорядочен-

Таблица 1. Параметры петель гистерезиса при комнатной температуре

Образец	H_c , Э	M_S , эме/г	aH_a , кЭ	H_a , кЭ	
				$a = (2/105)^{1/2}$	$a = (1/15)^{1/2}$
NiFe ₂ O ₄	141	34	2.32	16.8	9.0
CoFe ₂ O ₄	720	64	2.83	20.6	11

Таблица 2. Мёссбауэровские параметры Ni-феррита

IS, мм/с ±0.005	H_{hf} , кЭ ±2	QS, мм/с ±0.02	W, мм/с ±0.02	A, ±0.03	Позиция
0.37	524	−0.01	0.26–0.46	0.39	Fe ³⁺ (B)
0.38	518	−0.46	0.27	0.14	Fe ³⁺ (B)
0.26	490	0	0.48	0.47	Fe ³⁺ (A)

IS – изомерный химический сдвиг относительно α -Fe, H_{hf} – сверхтонкое поле, QS – квадрупольное расщепление, W – ширина линии, A – долевая заселенность позиции.

ного распределения железа и никеля в этой подрешетке. Октаэдрические позиции в спектре феррита кобальта представлены четырьмя секстетамми. Множественность секстетов указывает на хаотическое распределение кобальта и железа по позициям шпинели. Измеренные заселенности

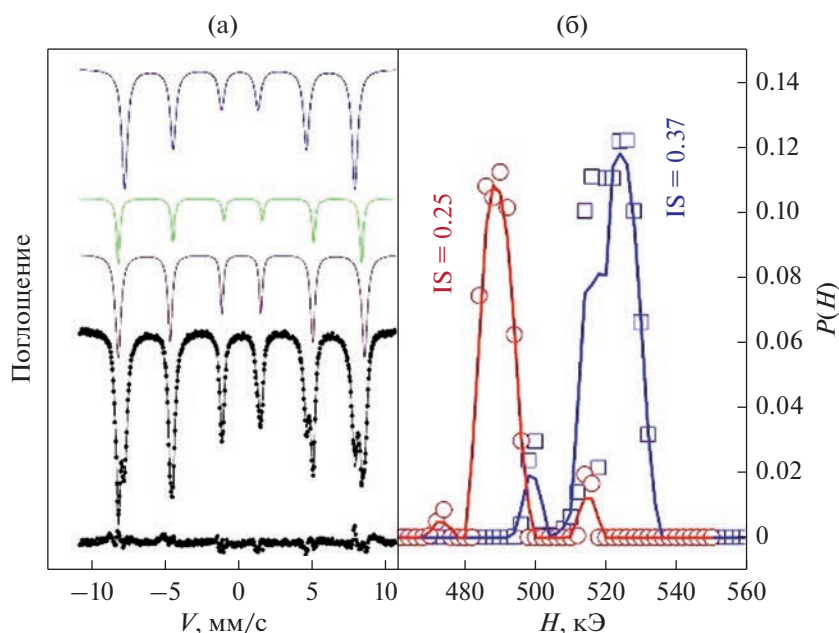


Рис. 5. (а) Мёссбауэровский спектр феррита никеля при комнатной температуре, нижний график – спектр ошибки. (б) Распределение вероятности сверхтонких полей на ядрах железа в тетраэдрических (красная линия) и в октаэдрических позициях (синяя линия).

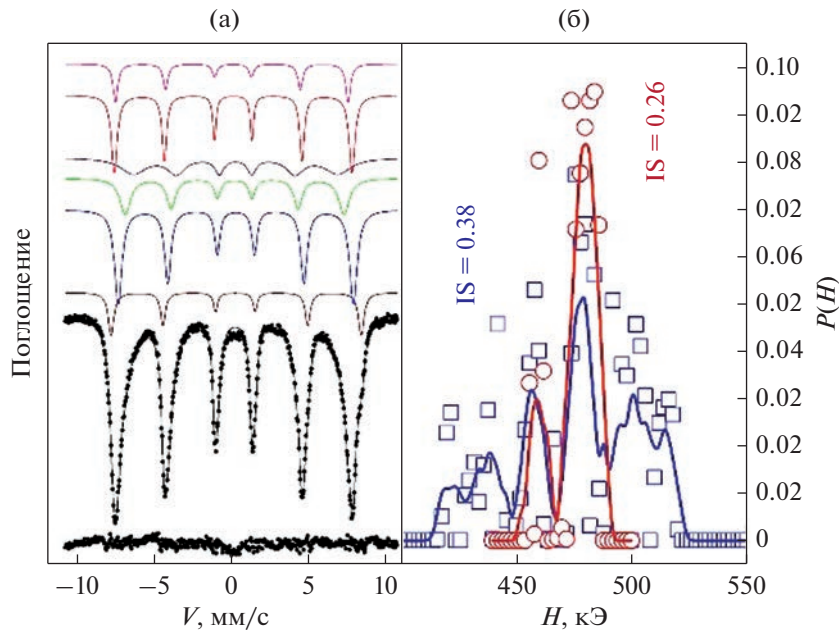


Рис. 6. (а) Мёссбауэровский спектр феррита кобальта при комнатной температуре, нижний график — спектр ошибки. (б) Распределение вероятности сверхтонких полей на ядрах железа в тетраэдрических (красная линия) и в октаэдрических позициях (синяя линия).

неэквивалентных позиций железа приводят примерно к следующим формулам ферритов: $(\text{Co}_{0.36}\text{Fe}_{0.64})[\text{Co}_{0.64}\text{Fe}_{1.36}]\text{O}_4$ и $(\text{Fe})[\text{Ni}_{0.94}\text{Fe}_{1.06}]\text{O}_4$.

Наблюдаемое широкое распределение вероятности сверхтонких полей на ядрах железа в октаэдрических позициях в феррите кобальта согласуется с полученной кристаллохимической формулой. Из нее следует высокая концентрационная неоднородность распределения катионов кобальта и железа в образце. Это связано с тем, что катионы кобальта в структуре шпинели могут занимать как тетраэдрические, так и октаэдрические позиции. В то же время в Ni-феррите катионы никеля имеют предпочтение к заполнению только октаэдри-

ческих позиций [15]. Возможно, что концентрационная неоднородность распределения катионов кобальта и железа в порошках феррита кобальта является причиной высоких значений коэрцитивных полей H_c в феррите кобальта (при $T = 80 \text{ K}$ $H_c = 10 \text{ кЭ}$, при $T = 297 \text{ K}$ $H_c = 720 \text{ Э}$).

Дифференциальные линии ферромагнитного резонанса, записанные при различных температурах, представлены на рис. 7. Резонансное поле для феррита никеля незначительно увеличивается с ростом температуры (рис. 7а). Ширина линии ферромагнитного резонанса ΔH при комнатной температуре составляет $\Delta H \approx 1 \text{ кЭ}$. Измерения для феррита кобальта (рис. 7б) свидетельствуют о том, что поглощение СВЧ-энергии порошков в режиме ФМР отсутствует практически до комнатных температур, что связано с магнитожесткостью данного феррита и коррелирует с петлями гистерезиса: коэрцитивная сила и поле анизотропии принимают высокие значения. Половина ширины линии резонансного поглощения при $T = 344 \text{ K}$ (при данной температуре произошло оформление половины кривой ФМР) составляет $\Delta H/2 \approx 3 \text{ кЭ}$.

Высокие значения ширины линии ФМР (как и высокие значения коэрцитивного поля) для кобальтового феррита, на наш взгляд, определяют концентрационной неоднородностью распределения катионов кобальта и железа. Так согласно рис. 6б ширина распределения сверхтонких полей в октаэдрических позициях на ядрах железа в кобальтовом феррите составляет более 100 кЭ .

Таблица 3. Мёссбауэровские параметры Со-феррита

IS, мм/с ± 0.005	H_{hf} , кЭ ± 2	QS, мм/с ± 0.02	W, мм/с ± 0.02	A, ± 0.03	Позиция
0.40	505	0.12	0.29–0.50	0.12	$\text{Fe}^{3+}(\text{B})$
0.37	474	0.02	0.52	0.20	$\text{Fe}^{3+}(\text{B})$
0.36	450	0	0.44–0.79	0.16	$\text{Fe}^{3+}(\text{B})$
0.35	420	–0.12	0.62–1.63	0.20	$\text{Fe}^{3+}(\text{B})$
0.28	485	0	0.43	0.18	$\text{Fe}^{3+}(\text{A})$
0.22	472	–0.10	0.27–0.52	0.14	$\text{Fe}^{3+}(\text{A})$

IS — изомерный химический сдвиг относительно $\alpha\text{-Fe}$, H_{hf} — сверхтонкое поле, QS — квадрупольное расщепление, W — ширина линии, A — долевая заселенность позиции.

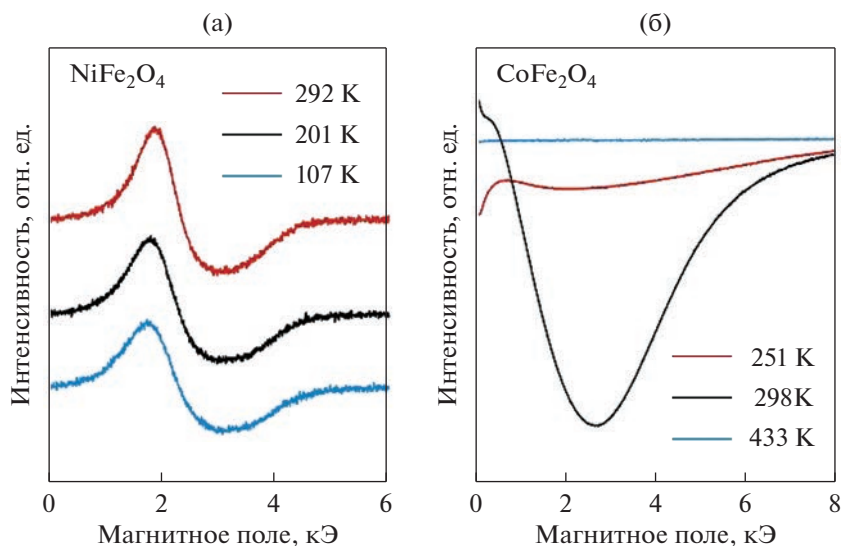


Рис. 7. Спектры ФМР феррита никеля (а) и феррита кобальта (б) при различных температурах.

Отсутствие резонансного поглощения указывает на наличие щели в частотно-полевой зависимости $f(H)$ на порошках кобальтового феррита, которая зависит от температуры. Появление ФМР при комнатной температуре позволяет оценить величину этой щели. Используемая нами частота СВЧ-поля составляет 8.9 ГГц, гиромагнитное отношение $\gamma = 2.9$ ГГц/кЭ, поэтому величина щели H_0 в полевым выражении составляет $H_0 = f/\gamma \approx 3$ кЭ при комнатной температуре.

Для практических приложений необходимо осуществлять нагрев частиц в узкой области температур. Величина нагрева зависит от поглощаемой мощности и продолжительности воздей-

ствия. Мы исследовали зависимости изменения температуры ΔT частиц от времени в переменном магнитном поле частотой 8.9 ГГц амплитудой ~ 1 Э при различных значениях постоянного магнитного поля, приложенного перпендикулярно переменному. Измерение температуры наночастиц производили с помощью термпары T -типа: материал положительного электрода — медь (Cu), отрицательного электрода — сплав константан (55% Cu + 45% Ni, Mn, Fe). На рис. 8 и 9 приведены результаты этих исследований. Во всех случаях мы наблюдаем резкий рост температуры в начальный момент времени с последующим снижением скорости роста температуры с выходом на насыщение $\Delta T_{\max}$. Для никелевого феррита с ро-

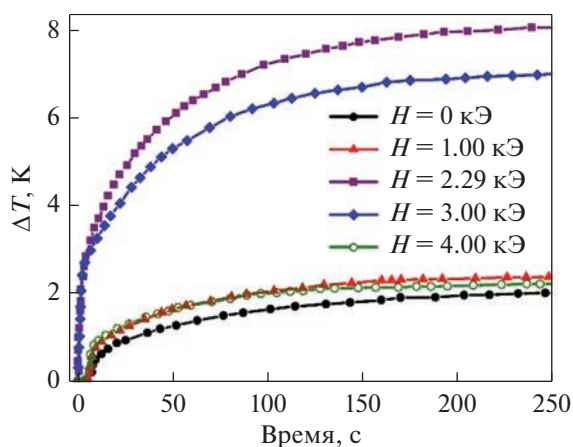


Рис. 8. Зависимость величины нагрева частиц феррита никеля от времени при различной напряженности магнитного поля.

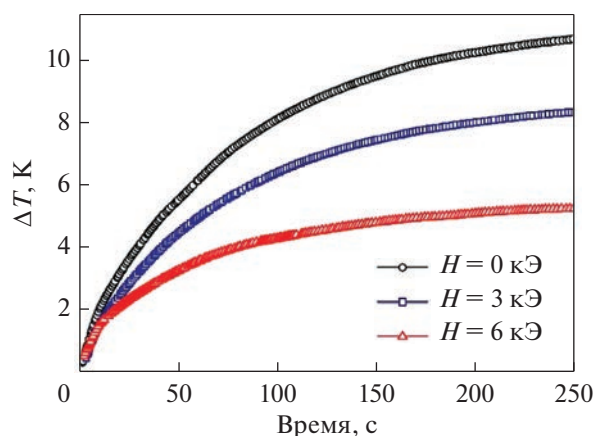


Рис. 9. Зависимость величины нагрева частиц феррита кобальта от времени при различной напряженности магнитного поля.

стом напряженности приложенного постоянного поля увеличивается нагрев частиц до максимального значения $\Delta T_{\max} = 8.2$ К при напряженности поля $H = 2.29$ кЭ, при дальнейшем увеличении напряженности нагрев частиц уменьшается. Полученное значение нагрева согласуется с литературными данными [9]. Максимум роста температуры в поле 2.29 кЭ можно объяснить тем, что при этом значении напряженности наблюдается резонансное поглощение электромагнитного поля при частоте 8.9 ГГц, как это видно из результатов измерения спектров ферромагнитного резонанса (рис. 7а).

Для более магнитожесткого кобальтового феррита наибольшее значение нагрева $\Delta T_{\max} = 10$ К получено в отсутствие постоянного магнитного поля ($H = 0$), и величина нагрева с ростом напряженности постоянного магнитного поля уменьшается. Наибольший рост температуры в отсутствие внешнего поля можно объяснить резонансным поглощением СВЧ во внутреннем поле наночастиц, равному полю $H_0 = f/\gamma \approx 3$ кЭ при комнатной температуре, или естественным ферромагнитным резонансом. Данный экспериментальный результат, на наш взгляд, имеет важное значение для практических приложений магнитной гипертермии, поскольку демонстрирует возможность нагрева магнитных наночастиц в режиме ФМР в отсутствие внешнего магнитного поля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом химического осаждения изготовлены частицы феррита никеля NiFe_2O_4 размером 63 нм и частицы феррита кобальта CoFe_2O_4 размером 26 нм.

Измерены статические петли гистерезиса из готовленных порошков. Показано, что порошки феррита кобальта являются более магнитожесткими.

С помощью ЯГР определены заселенности неэквивалентных позиций железа и получены формулы ферритов: $(\text{Co}_{0.36}\text{Fe}_{0.64})[\text{Co}_{0.64}\text{Fe}_{1.36}]\text{O}_4$ и $(\text{Fe})[\text{Ni}_{0.94}\text{Fe}_{1.06}]\text{O}_4$, свидетельствующие о высокой концентрационной неоднородности распределения катионов кобальта и железа в феррите кобальта.

Изучены кривые ферромагнитного резонанса и зависимости температуры частиц от времени при поглощении энергии СВЧ-поля при частоте 8.9 ГГц. Обнаружено, что наибольший нагрев частиц феррита никеля наблюдается при напряженности постоянного магнитного поля, равной резонансной $H = 2.29$ кЭ. Наибольший нагрев частиц феррита кобальта в отсутствие приложенного постоянного магнитного поля обусловлен естествен-

ным ферромагнитным резонансом во внутреннем поле частиц. Наблюдаемый эффект может найти практическое применение в новом способе осуществления нагрева частиц в режиме ферромагнитного резонанса для магнитной гипертермии — нагрев можно осуществить достаточно эффективно в собственном поле частиц без использования источника постоянного магнитного поля.

Работа выполнена за счет средств гранта Российского научного фонда и краевого государственного автономного учреждения “Красноярский краевой фонд поддержки научной и научно-технической деятельности” № 22-14-20020.

Выражаем благодарность Красноярскому региональному центру коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН за предоставленное оборудование.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peiravi M., Eslami H., Ansari M., Zare-Zardini H. Magnetic hyperthermia: Potentials and limitations // J. Indian Chem. Soc. 2022. V. 99. № 1. P. 100269.
2. Ho D., Sun X., Sun S. Monodisperse Magnetic Nanoparticles for Theranostic Applications // Acc Chem Res. 2011. V. 44. № 10. P. 875–882.
3. Brezovich I.A., Atkinson W.J., Lilly M.B. Local hyperthermia with interstitial techniques // Cancer Res. 1984. V. 44. № 10 Suppl. P. 4752s–4756s.
4. Lee J.-H., Kim B., Kim Y., Kim S.-K. Ultra-high rate of temperature increment from superparamagnetic nanoparticles for highly efficient hyperthermia // Sci Rep. 2021. V. 11. № 1. P. 4969.
5. Камзин А.С., Nikam D.S., Pawar S.H. Исследование наночастиц $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ для магнитной гипертермии // ФТТ. 2017. V. 59. № 1. P. 149.
6. Liu X., Zhang Y., Wang Y., Zhu W., Li G., Ma X., Zhang Y., Chen S., Tiwari S., Shi K., Zhang S., Fan H.M., Zhao Y.X., Liang X.-J. Comprehensive understanding of magnetic hyperthermia for improving antitumor therapeutic efficacy // Theranostics. 2020. V. 10. № 8. P. 3793–3815.
7. Ферромагнитный резонанс. Явление резонансного поглощения высокочастотного электромагнитного поля в ферромагнитных веществах / Под. ред. С.В. Вонсовского. М.: Физматлит., 1961. 343 с.
8. Khmelinskii I., Makarov V.I. EPR hyperthermia of *S. cerevisiae* using superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles // J. Therm. Biol. 2018. V. 77. P. 55–61.
9. Lee J.-H., Kim Y., Kim S.-K. Highly efficient heat-dissipation power driven by ferromagnetic resonance in MFe_2O_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}$) ferrite nanoparticles // Sci. Rep. 2022. V. 12. № 1. P. 5232.
10. Акулов Н.С. Ферромагнетизм. М.—Л.: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1939. 1–188 с.

11. *Akulov N.S.* Über den Verlauf der Magnetisierungskurve in starken Feldern // *Zeitschrift für Physik*. 1931. V. 69. № 11–12. P. 822–831.
12. *Ignatchenko V.A., Iskhakov R.S.* Stochastic magnetic structure and spin waves in amorphous ferromagnetic substance // *Изв. Академии наук СССР. Сер. физическая*. 1980. V. 44. № 7. P. 1434–1437.
13. *Чеканова Л.А., Денисова Е.А., Гончарова О.А., Комогорцев С.В., Исхаков Р.С.* Анализ фазового состава порошков сплава Co–P на основе магнитометрических измерений // *ФММ*. 2013. V. 114. № 2. P. 136–143.
14. *Menil F.* Systematic trends of the ^{57}Fe Mössbauer isomer shifts in (FeO_n) and (FeF_n) polyhedra. Evidence of a new correlation between the isomer shift and the inductive effect of the competing bond T-X ($\rightarrow \text{Fe}$) (where X is O or F and T any element with a formal positive charge) // *J. Phys. Chem. Solids*. 1985. V. 46. № 7. P. 763–789.
15. *Крупичка С.* Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. М.: Мир, 1976. Т. 1. 353 с

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.216.2:537.622

К МЕХАНИЗМУ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В ПЛЕНКАХ ФЕРРИТОВ-ГРАНАТОВ

© 2023 г. А. С. Каминский^{а, б}, Н. В. Мясников^{а, б}, А. П. Пятаков^{а, *}

^аМГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 199991 Россия

^бМИРЭА – Российский технологический университет, просп. Вернадского, 78, Москва, 119454 Россия

*e-mail: pyatakov@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 10.10.2022 г.

После доработки 19.11.2022 г.

Принята к публикации 24.11.2022 г.

На основе микроскопического рассмотрения антисимметричного обмена в кристалле феррита граната, подвергнутого неоднородной деформации, показано, что возникающий при этом неоднородный магнитоэлектрический эффект объясняет наличие электроиндуцированных явлений, наблюдаемых в экспериментах на доменных границах в пленках ферритов-гранатов, а градиент эпитаксиальных напряжений достаточен, чтобы вызвать появление в пленках киральных магнитных структур.

Ключевые слова: магнитоэлектрический эффект, доменные границы, мультиферроики, взаимодействие Дзялошинского–Мории

DOI: 10.31857/S0015323022601507, **EDN:** KWLQWS

ВВЕДЕНИЕ

Физика мультиферроиков, материалов с несколькими сосуществующими видами упорядочения, и в частности, магнитных сегнетоэлектриков, с начала текущего столетия сделала качественный скачок как в понимании механизмов магнитоиндуцированного сегнетоэлектричества, так и в технологии синтеза веществ, проявляющих сильный магнитоэлектрический эффект при комнатных температурах [1–4]. В настоящее время набирает силу новая тенденция к рассмотрению магнитоэлектрических явлений на уровне домена [5, 6] и даже доменной границы [7–10].

В силу относительной простоты визуализации доменной структуры в пленках ферритов-гранатов большое число как экспериментальных [11–21], так и теоретических [22–26] работ было посвящено магнитоэлектрическим явлениям именно в этих материалах. Наглядным подтверждением магнитоэлектрических свойств служит взаимодействие магнитных доменных границ с электрически заряженными электродами (рис. 1), наблюдающееся при комнатной температуре независимо в нескольких лабораториях [11, 13, 15]. Наиболее же сильным проявлением электрического воздействия на микромагнитную структуру является электроиндуцированное зарождение магнитных доменов (рис. 1в) [16, 19].

Однако, несмотря на большое число работ в данной области, механизмы магнитоэлектрических эффектов в пленках ферритов-гранатов

остаются предметом дискуссии: вызваны ли они неоднородным магнитоэлектрическим (флексо-магнитоэлектрическим) эффектом [27, 28] или

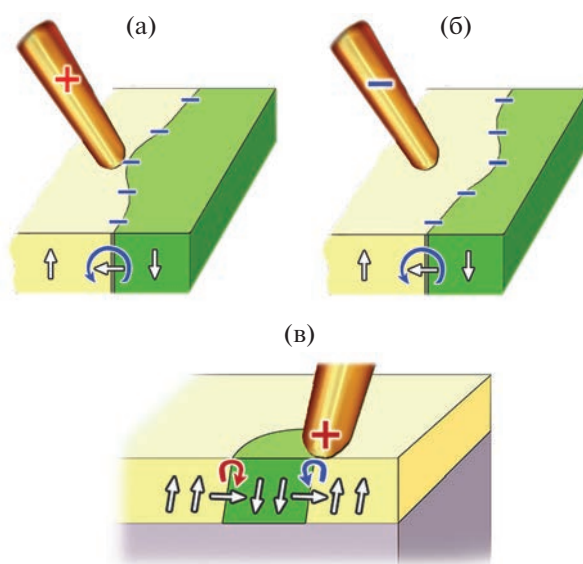


Рис. 1. Схематическое изображение кулоновского притяжения и отталкивания доменных границ заряженным зондом. В срезе пленки схематически показано направление намагниченности в доменах и центре доменных границ. Круговыми стрелками показаны направления разворота намагниченности (за направление пространственной модуляции намагниченности принято направление слева направо).

локальным изменением магнитной анизотропии, наведенным неоднородным электрическим полем зонда [13, 15, 29].

Высказывали также иные версии: раскомпенсация антисегнетоэлектрического упорядочения в месте расположения доменной границы [23, 24, 30], а также обменно-стрикционный механизм магнитоэлектрической поляризации [25]. Сообщения о зависимости знака магнитоэлектрического эффекта от направления разворота намагниченности в доменной границе [19, 31, 32], а также прямое экспериментальное подтверждение существования электрического поля вблизи магнитной неоднородности [14] свидетельствовали в пользу механизма, связанного с неоднородным магнитоэлектрическим эффектом. Однако у защитников альтернативных гипотез остается возражение о необъясненном нарушении симметрии в образцах феррита граната: в спонтанном состоянии, в отсутствие внешних магнитных полей, доменные границы притягиваются к положительно заряженному зонду и отталкиваются от отрицательно заряженного [11] (рис. 1а, 1б). Зарождение доменов также происходит только при положительном заряде на игле (рис. 1в) [16]¹. Как замечено в работе [13], для спонтанного нарушения симметрии между левыми и правыми киральными объектами (в данном случае доменными границами) в неживой природе должны быть особые причины.

В данной работе мы предлагаем возможный механизм нарушения симметрии в пленках ферритов гранатов, выделяющий в них полярное направление: градиент деформаций вследствие эпитаксиальных напряжений за счет рассогласования параметров решеток пленки и подложки феррита-граната. Проведены оценки магнитоэлектрического взаимодействия, возникающего в этом градиенте деформаций.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДЗЯЛОШИНСКОГО–МОРИИ В КРИСТАЛЛАХ ФЕРРИТА ГРАНАТА

Поскольку магнитоэлектрический эффект в пленках ферритов-гранатов проявляется на магнитных неоднородностях, таких как доменные стенки и цилиндрические магнитные домены, то естественным выглядело предположение о том, что наблюдаемая трансформация микромагнитной структуры в электрическом поле объясняется именно неоднородным магнитоэлектрическим эффектом [27], описываемым вкладом в свободную энер-

гию, пропорциональным пространственным производным от намагниченности [33]:

$$F_{\text{multi}} = \gamma \mathbf{p} \cdot \{ \mathbf{m} (\nabla \cdot \mathbf{m}) + [\mathbf{m} \times [\nabla \times \mathbf{m}]] \}, \quad (1)$$

где γ — константа неоднородного магнитоэлектрического эффекта, $\mathbf{m}$ — единичный вектор намагниченности, $\mathbf{p}$ — единичный вектор вдоль полярного направления в кристалле (в случае мультиферроиков — направление электрической поляризации, в случае наведенного эффекта — направление внешнего электрического поля). Наличие вклада (1) в свободную энергию на микроскопическом уровне означает, что в материале присутствует взаимодействие Дзялошинского–Мории (ВДМ) [34]. В последнее время существование ВДМ в пленках ферритов-гранатов действительно было подтверждено в экспериментах по движению доменных границ под действием тока [35, 36] и распространению спиновых волн [37]. Как было показано в работах [36, 37], для возникновения ВДМ не требуется даже наличие обычной в таких случаях подложки с элементами тяжелых металлов с большим спин-орбитальным взаимодействием (Pt, Ir), оно возникает на интерфейсе с традиционно используемой для роста эпитаксиальных пленок ферритов гранатов подложкой из гадолиний-галлиевого граната.

Рассмотрим, как искажение изначально центросимметричной (для объемных кристаллов) структуры за счет неоднородной механической деформации в пленках феррита граната приводит к возникновению ненулевого вклада (1), даже в отсутствие внешнего электрического поля или сегнетоэлектрического упорядочения.

Элементарная ячейка $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ содержит 160 атомов (24 редкоземельных (R) катиона, 40 катионов железа и 96 анионов кислорода). В рамках модели Морие рассмотрим трехионные модельные кластеры двух магнитных ионов железа, находящихся в тетраэдрическом и октаэдрическом кислородных окружениях, связанных кислородными лигандами (рис. 2). Несмотря на различные окружения, два типа Fe ионов очень похожи: они оба имеют конфигурации $3d^5$, и у них близкие абсолютные значения магнитного момента ($4.2 \mu_B$ и $4.1 \mu_B$ для Fe_{tet} и Fe_{oct} соответственно), следовательно, для оценки влияния неоднородной деформации можно использовать простую трехионную модель Морие.

Энергия ВДМ в расчете на элементарную ячейку представляет собой сумму слагаемых антисимметричных обменных взаимодействий в цепочках Fe–O–Fe:

$$W = \sum_i (\mathbf{D}_i \cdot [\mathbf{s}_{i_{\text{oct}}} \times \mathbf{s}_{i_{\text{tet}}}]), \quad (2)$$

где $\mathbf{s}_{i_{\text{oct}}}$ и $\mathbf{s}_{i_{\text{tet}}}$ — спины ионов в октаэдрическом и тетраэдрическом окружениях соответственно;

¹ Исключение составляет лишь зарождение доменов с 90-градусными стенками [21], но и там наблюдается асимметрия — при отрицательном заряде на игле условия зарождения доменов жестче — более узкий диапазон внешних магнитных полей, при котором такое становится возможно.

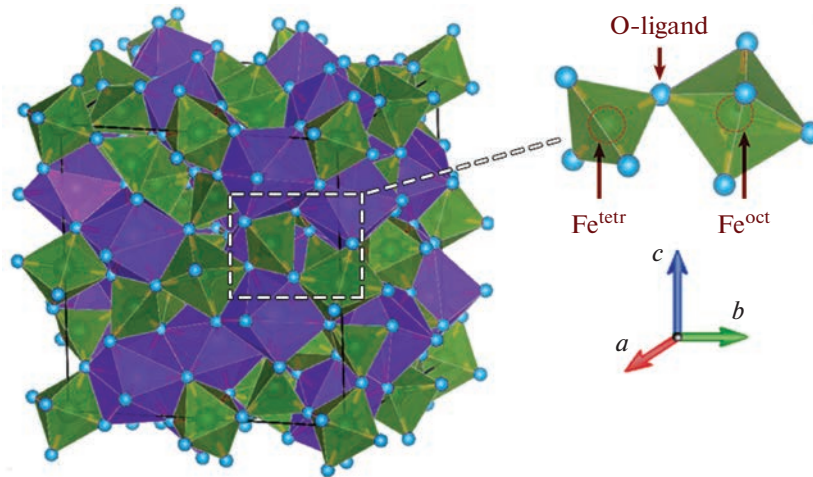


Рис. 2. Кубическая элементарная ячейка кристаллической структуры кристалла феррита граната (в увеличенной области показан комплекс из двух ионов Fe с кислородным лигандом).

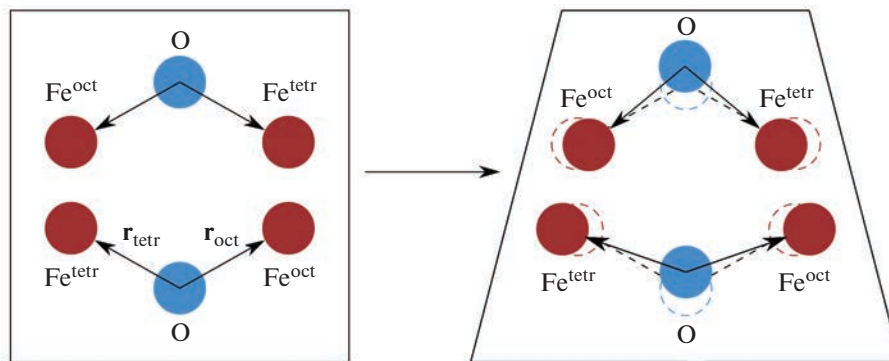


Рис. 3. Микроскопическое рассмотрение ВДМ в редкоземельных ферритах гранатах: слева показана трехионная модель Мории: красные круги обозначают магнитные катионы, синие круги обозначают отрицательно заряженные лиганды, посредством которых происходит обменное взаимодействие между магнитными ионами, $\mathbf{r}$ — радиус-вектора связей лиганд-магнитный ион. Благодаря центральной симметрии кристалла вклады в ВДМ от двух треугольников Fe—O—Fe компенсируют друг друга; справа: раскомпенсация вкладов благодаря градиенту деформации (верхний ионный треугольник сжат, в то время как нижний — растянут). Штриховые стрелки и линии обозначают положения до смещения ионов.

вектор Дзялошинского $\mathbf{D}$, согласно [38], пропорционален смещению иона лиганда относительно центрально симметричного положения трехионного кластера (рис. 2):

$$\mathbf{D}_i = V_0 [\mathbf{r}_{\text{oct}} \times \mathbf{r}_{\text{tetr}}]. \quad (3)$$

В случае идеальной кристаллической структуры феррита-граната (бесконечный кристалл, без деформаций) вследствие наличия инверсионной симметрии, сумма в уравнении (2) должна быть равна нулю.

Однако градиент деформации приводит к раскомпенсации вкладов трехионных цепочек (углы между связями $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ в треугольниках Fe—O—Fe, ранее связанных центром инверсии, перестают быть в точности равными, рис. 3).

В этом случае сумма (2) становится ненулевой:

$$W = \sum_i (\delta \mathbf{D}_i \cdot [\mathbf{s}_i \times \mathbf{s}_{i+1}]), \quad (4)$$

где $\delta \mathbf{D}_i$ — изменение вектора Дзялошинского благодаря обусловленной деформацией смещениям $\delta \mathbf{r}$ ионов в соединениях Fe—O—Fe:

$$\begin{aligned} \delta \mathbf{D} = V_0 [& ((\delta \mathbf{r}_{\text{Fe}_{\text{oct}}} - \delta \mathbf{r}_{\text{Oxygen}}) \times \\ & \times (\mathbf{r}_{\text{Fe}_{\text{tetr}}} + \delta \mathbf{r}_{\text{Fe}_{\text{tetr}}} - \delta \mathbf{r}_{\text{Oxygen}})) + \\ & + [\mathbf{r}_{\text{Fe}_{\text{oct}}} \times (\delta \mathbf{r}_{\text{Fe}_{\text{tetr}}} - \delta \mathbf{r}_{\text{Oxygen}}))], \end{aligned} \quad (5)$$

где смещения $\delta \mathbf{r}$ ионов определяются величиной градиента деформации, а V_0 можно оценить как $1 \text{ мЭВ}/\text{\AA}^2$ по величине аналогичного взаимодействия в BiFeO_3 [39].

Константа неоднородного магнитоэлектрического эффекта γ может быть найдена суммированием по всей элементарной ячейке:

$$\gamma = \frac{NV_0 \langle (\mathbf{r}_{\text{oct}} - \mathbf{r}_{\text{tet}})^2 |\mathbf{r}_{\text{oct}} + \mathbf{r}_{\text{tet}}| \rangle}{4a^2} \nabla \epsilon, \quad (6)$$

где $N = 96$ — число ионов кислорода в элементарной ячейке, $a = 12.4 \text{ \AA}$ — постоянная ячейки, $\nabla \epsilon$ — градиент деформации, угловые скобки обозначают операцию усреднения по объему ячейки. Как следует из экспериментов, сопоставляющих магнитное и электрическое воздействия на доменные границы [31], величина постоянной неоднородного магнитоэлектрического эффекта γ в (1) составляет 10% от поверхностной энергии доменной стенки (в пленках ферритов гранатов поверхностная энергия порядка 0.01 эрг/см^2). Тогда соответствующее значение градиента деформации $\nabla \epsilon$ можно вычислить из уравнения (6), и оно равно $1.6 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$, что соответствует деформации изгиба с радиусом кривизны $\sim 6 \text{ мкм}$.

ОБСУЖДЕНИЕ

Может показаться, что величина деформации, требуемая для индуцирования неоднородного магнитоэлектрического эффекта, велика и труднодостижима в объемных материалах. Однако в эпитаксиальных пленках такой величины градиента деформации можно легко достичь благодаря несоответствию решетки кристалла и подложки. В образцах пленок ферритов гранатов, используемых в экспериментах [11–13], относительное рассогласование $\Delta a/a \sim 10^{-3}$ с типичной длиной релаксации в 10 нм , что дает градиент деформации порядка $10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$ на границе подложки/пленки, значение, близкое к приведенной выше оценке $\nabla \epsilon$. Это дает ключ к ответу на вопрос, почему центрально симметричные кристаллы ферритов гранатов в форме эпитаксиальных пленок демонстрируют магнитоэлектрические свойства. Также становится ясно, почему доменные стенки в спонтанном состоянии имеют преимущественную киральность, проявляя кулоновское притяжение к положительно заряженному точечному электроду [11–13]: градиент эпитаксиальных напряжений задает полярное направление в кристалле, что, в соответствии с формулой (1), определяет направление вращения намагниченности в доменной границе и знак электрической поляризации, вызванной пространственной модуляцией намагниченности.

Несмотря на то, что вызванное градиентом механического напряжения нарушение симметрии имеет место в области вблизи интерфейса “магнитная пленка/подложка”, возникающая в этой области структура доменной стенки типа Нееля с определенной киральностью распространяется

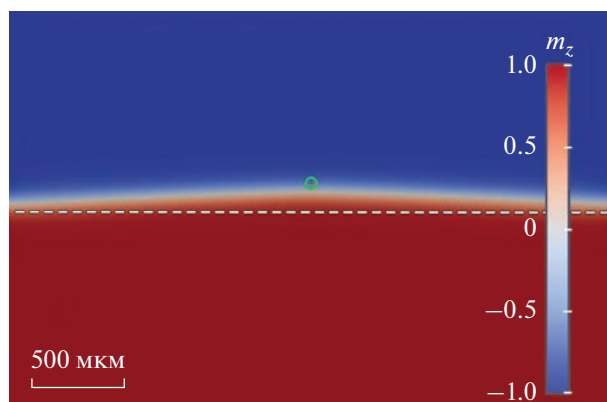


Рис. 4. Микромагнитное моделирование изгиба доменной границы в поле неоднородной деформации от иглы (положение иглы показано зеленым кружком по центру кадра). В красно-синем контрасте показана компонента намагниченности перпендикулярная пленке. Первоначальное положение доменной границы показано прерывистой линией.

на всю толщину пленки. Это объясняется тем, что в пленках ферритов-гранатов, изучаемых в работах [11–13] магнитостатические силы недостаточны велики (фактор качества $Q \sim 10$), чтобы существенно менять структуру доменной границы по толщине пленки. Таким образом, можно ожидать, что вблизи верхней границы пленки разворот намагниченности в доменной стенке происходит так же, как и на нижней. Таким образом, в спонтанном состоянии доменные границы оказываются поляризованными так, чтобы связанные электрические заряды на поверхности пленки оказывались отрицательными.

Развивая эту мысль дальше, можно вообразить следующую вариацию опыта на рис. 1: вместо податливого электрода из проволоки, используемого в работах [11, 12, 16, 40], привести в контакт с поверхностью острый алмазный зонд, создающий давление 10^8 Па (для коммерчески доступных зондов сканирующих микроскопов с радиусом кривизны 10 нм это соответствует силе в 10 нН , характерной для зондовой микроскопии). В окрестности точки касания зондом поверхности образца образуется неоднородное поле напряжений с требуемым градиентом $10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$.

Результаты микромагнитного моделирования с учетом неоднородного магнитоэлектрического эффекта (1) показывают, что граница отклоняется под действием градиента деформации сжатия подобно тому, как действует на нее электрическое поле (рис. 4). Расчет устойчивого распределения намагниченности проведен с помощью численного решения уравнения Ландау–Лифшица–Гильберта, описывающего затухающую прецессию магнитных моментов в эффективном поле.

В связи с появлением 2D-магнитных материалов и однослойных мультиферроиков [41, 42] возможности управления магнитными состояниями как с помощью электрического поля, так и с помощью неоднородных деформаций существенно возрастают: электрического поле не экранируется даже в металлических пленках [43], а градиенты механических напряжений в графене составляют $\sim 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ [44], что позволяет проектировать разнообразные устройства спинтроники и стрейнтроники.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, оценки величины взаимодействия Дзялошинского—Мории, возникающего за счет искажения кристаллической структуры вследствие градиента эпитаксиальных напряжений в пленке, дают значения, достаточные для того, чтобы объяснить наблюдаемую в экспериментах на пленках ферритов-гранатов зарядовую асимметрию: одинаковую электрическую поляриность магнитных доменных границ в спонтанном состоянии.

Показана возможность механического управления магнитными доменными границами с помощью зондов сканирующих микроскопов за счет создания градиентов механических напряжений $10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$.

Работа поддержана грантом Минобрнауки № 075-15-2022-1131. А.С. Каминский выражает благодарность за поддержку Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета “Фотонные и квантовые технологии”. Н.В. Мясников и А.П. Пятаков выражают благодарность фонду “Базис”, программе “Junior Leader” (“Молодой ведущий ученый”) для поддержки ведущих ученых в области теоретической физики и работающих под их руководством молодых ученых.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пятаков А.П., Звездин А.К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // УФН. 2012. V. 182. № 6. P. 593.
2. Fiebig M., Lottermoser T., Meier D., Trassin M. The evolution of multiferroics // Nat. Rev. Mater. 2016. V. 1. P. 16046.
3. Spaldin N.A., Ramesh R. Advances in magnetoelectric multiferroics // Nature Materials. Nature Publishing Group, 2019. V. 18. № 3. P. 203–212.
4. Spaldin N.A. Multiferroics beyond electric-field control of magnetism // Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 2020. V. 476. № 2233. P. 20190542.
5. Geng Y., Das H., Wysocki A.L., Wang X., Cheong S.-W., Mostovoy M., Fennie C.J., Wu W. Direct visualization of magnetoelectric domains // Nat. Mater. Nature Publishing Group, 2014. V. 13. № 2. P. 163–167.
6. Matsubara M., Manz S., Mochizuki M., Kubacka T., Iyama A., Aliouane N., Kimura T., Johnson S. L., Meier D., Fiebig M. Magnetoelectric domain control in multiferroic TbMnO_3 // Science (80-). 2015. V. 348. № 6239. P. 1112–1115.
7. Fontcuberta J., Skumryev V., Laukhin V., Granados X., Salje E.K.H. Polar domain walls trigger magnetoelectric coupling // Sci. Rep. Nature Publishing Group. 2015. V. 5. P. 13784.
8. Pyatakov A.P. Magnetoelectricity goes local: From bulk multiferroic crystals to ferroelectricity localized on magnetic topological textures // Phys. B. Condens. Matter. 2018. V. 542. P. 59–62.
9. Gareeva Z.V., Dieguez O., Iniguez J., Zvezdin A.K. Interplay between elasticity, ferroelectricity and magnetism at the domain walls of bismuth ferrite // Phys. Status Sol. Rapid Res. Lett. 2016. V. 10. № 3. P. 209–217.
10. Hedrich N., Wagner K., Pylypovskiy O.V., Shields B.J., Kosub T., Sheka D.D., Makarov D., Maletinsky P. Nanoscale mechanics of antiferromagnetic domain walls // Nat. Phys. 2021. V. 17. P. 574–577.
11. Логгинов А.С., Мешков Г.А., Николаев А.В., Пятаков А.П. Магнитоэлектрическое управление доменными границами в пленке феррита-граната // Письма в ЖЭТФ. 2007. V. 86. № 2. P. 124–127.
12. 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 // Успехи физ. наук. 2015. V. 185. № 10. P. 1077–1088.
13. Арзамасцева Г.В., Балашов А.М., Лисовский Ф.В., Мансветова Е.Г., Темирязов А.Г., Темиряева М.П. Свойства обладающих магнитоэлектрическим эффектом эпитаксиальных пленок ферритов-гранатов с (210)-ориентацией // Журн. экспериментальной и теоретической физики. 2015. V. 147. № 4. P. 793.
14. Veshchunov I.S., Mironov S.V., Magrini W., Stolyarov V.S., Rossolenko A.N., Skidanov V.A., Trebbia J.-B., Buzdin A.I., Tamarat P., Lounis B. Direct Evidence of Flexomagnetoelectric Effect Revealed by Single-Molecule Spectroscopy // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 115. № 2. P. 27601.
15. Koronovskyy V., Vakyla Y. Magneto-electric response of iron garnet film micromagnetic structure on combined action of AC and DC electric field // Electron. Mater. Lett. 2015. V. 11. № 6. P. 1028–1032.
16. Куликова Д.П., Пятаков А.П., Николаева Е.П., Сергеев А.С., Косых Т.Б., Николаев А.В., Звездин А.К. Зарождение цилиндрических магнитных доменов в пленках ферритов гранатов с помощью электрического зонда // Письма в ЖЭТФ. 2016. V. 104. № 3. P. 196–200.
17. Popova E., Shengelaya A., Daraselia D., Japaridze D., Cherifi-Hertel S., Bocher L., Gloter A., Stéphan O., Dumont Y., Keller N. Bismuth iron garnet $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: a room temperature magnetoelectric material // Appl. Phys. Lett. 2017. V. 110. P. 142404.
18. Koronovskyy V.E., Vakyla Y.A. Optical investigations of the perturbations of Bloch lines stimulated by an electric field in ferrite garnets films // Phys. B Condens. Matter. 2018. V. 547. P. 79–82.

19. Kulikova D.P., Gareev T.T., Nikolaeva E.P., Kosykh T.B., Nikolaev A.V., Pyatakova Z.A., Zvezdin A.K., Pyatakov A.P. The Mechanisms of Electric Field-Induced Magnetic Bubble Domain Blowing // *Phys. Status Solidi – Rapid Res. Lett.* 2018. V. 12. 1800066.
20. Аплеснин С.С., Масюгин А.Н., Ситников М.Н., Ишибаши Т. Влияние подложки на магнитоэлектрический эффект пленок висмутитового феррита-граната с редкоземельным замещением // *Письма в ЖЭТФ.* 2019. V. 110. № 3–4(8). P. 204–212.
21. Antipin K.S., Gareev T.T., Myasnikov N.V., Nikolaeva E.P., Pyatakov A.P. Bipolar electric field-induced nucleation of magnetic domains with 90° domain walls // *J. Appl. Phys.* AIP Publishing LLC. 2021. V. 129. 24103.
22. Logginov A.S., Meshkov G.A., Nikolaev A.V., Pyatakov A.P., Shust V.A., Zhdanov A.G., and Zvezdin A.K. Electric field control of micromagnetic structure // *J. Magn. Magn. Mater.* 2007. V. 310. № 2. P. 2569–2571.
23. Popov A.I., Plokhov D.I., Zvezdin A.K. Symmetry and magnetoelectric effects in garnet crystals and films // *Phys. Rev. B.* 2014. V. 90. № 21. 214427.
24. Popov A.I., Gareeva Z. V., Zvezdin A.K. Magnetoelectricity of domain walls of rare-earth iron garnets // *Phys. Rev. B.* 2015. V. 92. № 14. 144420.
25. Bayarar T., Xu C., Yang Y., Xiang H., Bellaiche L. Magnetic-Domain-Wall-Induced Electrical Polarization in Rare-Earth Iron Garnet Systems: A First-Principles Study // *Phys. Rev. Lett.* American Physical Society, 2020. V. 125. № 6. P. 67602.
26. Vakhitov R.M., Solonetsky R.V., Gurjanova V.R., Nizhamova A.R., Sechin D.A., Gareev T.T., Pyatakov A.P. Magnetic-field tuning of domain-wall multiferroicity // *Phys. Rev. B.* American Physical Society. 2021. V. 104. № 14. 144407.
27. Bar'yakhtar V.G., L'vov V.A., Yablonskii D.A. Inhomogeneous magnetoelectric effect // *JETP Lett.* 1983. V. 37. № 12. P. 673.
28. Pyatakov A.P., Zvezdin A.K. Flexomagnetoelectric interaction in multiferroics // *Eur. Phys. J. B.* 2009. V. 71. № 3. P. 419–427.
29. Кабыченков А.Ф., Лисовский Ф.В., Мансметова Е.Г. Магнитоэлектрический эффект в пленках гранатов с наведенной магнитной анизотропией в неоднородном электрическом поле // *Письма в ЖЭТФ.* 2013. V. 97. № 5. P. 304–308.
30. Popov A.I., Zvezdin K.A., Gareeva Z.V., Mazhitova F.A., Vakhitov R.M., Yumaguzin A.R., Zvezdin A.K. Ferroelectricity of domain walls in rare earth iron garnet films // *J. Phys. Condens. Matter.* IOP Publishing. 2016. V. 28. № 45. 456004.
31. Pyatakov A.P., Sechin D.A., Sergeev A.S., Nikolaev A.V., Nikolaeva E.P., Logginov A.S., and Zvezdin A.K. Magnetically switched electric polarity of domain walls in iron garnet films // *EPL.* 2011. V. 93. № 1. 17001.
32. Pyatakov A.P., Gareev T.T., Kaminskiy A.S., Antipin K.S., Nikolaeva E.P., Kulikova D.P., Sergeev A.S., and Nikolaev A.V. Magnetoelectricity of chiral micromagnetic structures // *Chirality, magnetism, and magnetoelectricity.* 1st ed. / ed. Kamenetskii E. Springer. 2021. P. 127–145.
33. Sparavigna A., Strigazzi A., Zvezdin A. Electric-field effects on the spin-density wave in magnetic ferroelectrics // *Phys. Rev. B.* American Physical Society. 1994. V. 50. № 5. P. 2953–2957.
34. Moriya T. Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism // *Phys. Rev.* 1960. V. 120. № 1. P. 91–98.
35. Avei C.O., Rosenberg E., Caretta L., Büttner F., Mann M., Marcus C., Bono D., Ross C.A., Beach G.S.D. Interface-driven chiral magnetism and current-driven domain walls in insulating magnetic garnets // *Nat. Nanotechnol.* Springer US. 2019. V. 14. № 6. P. 561–566.
36. Vélez S., Schaab J., Wörnle M.S., Müller M., Gradauskaitė E., Welter P., Gutsell C., Nistor C., Degen C.L., Trassin M., Fiebig M., Gambardella P. High-speed domain wall racetracks in a magnetic insulator // *Nat. Commun.* Springer US. 2019. V. 10. № 1. P. 4750.
37. Wang H., Chen J., Liu T., Zhang J., Baumgaertl K., Guo C., Li Y., Liu C., Che P., Tu S., Liu S., Gao P., Han X., Yu D., Wu M., Grundler D., Yu H. Chiral Spin-Wave Velocities Induced by All-Garnet Interfacial Dzyaloshinskii-Moriya Interaction in Ultrathin Yttrium Iron Garnet Films // *Phys. Rev. Lett.* 2020. V. 124. № 2. 27203.
38. Keffer F. Moriya Interaction and the Problem of the Spin Arrangements in β -MnS // *Phys. Rev.* American Physical Society. 1962. V. 126. № 3. P. 896–900.
39. Zvezdin A.K., Pyatakov A.P. On the problem of coexistence of the weak ferromagnetism and the spin flexoelectricity in multiferroic bismuth ferrite // *Europhys. Letters.* 2012. V. 99. 57003.
40. Logginov A.S., Meshkov G.A., Nikolaev A.V., Pyatakov A.P. Magnetoelectric control of domain walls in a ferrite garnet film // *JETP Lett.* 2007. V. 86. № 2. P. 115–118.
41. Huang B., Clark G., Navarro-Moratalla E., Klein D.R., Cheng R., Seyler K.L., Zhong Di., Schmidgall E., McGuire M.A., Cobden D.H., Yao D., Xiao D., Jarillo-Herrero P., Xu X. Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit // *Nature.* Nature Publishing Group. 2017. V. 546. № 7657. P. 270–273.
42. Song Q., Occhialini C. A., Ergeçen E., Ilyas B., Amoroso D., Barone P., Kapeghian J., Watanabe K., Taniguchi T., Botana A.S., Picozzi S., Gedik N., Comin R. Evidence for a single-layer van der Waals multiferroic // *Nature.* 2022. V. 602. № 7898. P. 601–605.
43. Ai H., Li F., Bai H., Liu D., Lo K. H., Yang S. A., Kawazoe Y., Pan H. Ferroelectricity coexisted with p-orbital ferromagnetism and metallicity in two-dimensional metal oxynitrides // *npj Comput. Mater.* Springer US. 2022. V. 8. P. 60.
44. Levy N., Burke S.A., Meaker K.L., Panlasigui M.A., Zettl M., Guinea F., Castro Neto A.H., Crommie M.F. Strain-Induced Pseudo-Magnetic Fields Greater Than 300 Tesla in Graphene Nanobubbles // *Science* (80-). 2010. V. 239. № July. P. 544–547.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 538.945;538.955

ОБРАТНЫЙ ЭФФЕКТ БЛИЗОСТИ В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ СВЕРХПРОВОДНИК–ФЕРРОМАГНИТНЫЙ ДИЭЛЕКТРИК

© 2023 г. Д. В. Селезнев^{a, *}, В. О. Яговцев^a, Н. Г. Пугач^a, Я. В. Туркин^{a, b},
Е. Г. Екомасов^{c, d}, Б. Г. Львов^a

^aНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”,
бул. Покровский, 11, Москва, 101000 Россия

^bКрымский федеральный университет им. В.И. Вернадского,
пр. Академика Вернадского, 4, Симферополь, 295007 Россия

^cУфимский университет науки и технологий, ул. Заки Валиди, 32, Уфа, 450076 Россия

^dБашкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы,
ул. Октябрьской революции, 3а, Уфа, 450008 Россия

*e-mail: selezmsu@ya.ru

Поступила в редакцию 29.10.2022 г.

После доработки 17.11.2022 г.

Принята к публикации 24.11.2022 г.

Наведенная за счет обратного эффекта близости намагниченность в сверхпроводнике исследуется в гибридных структурах, содержащих сверхпроводник и ферромагнитный изолятор. Исследование проводится в рамках метода квазиклассических функций Грина, в котором уравнения Узалея численно решаются с граничными условиями, подходящими для сильно спин-поляризованных ферромагнитных материалов. Изучалась конверсия синглетных сверхпроводящих корреляций в триплетные в результате эффекта близости с ферромагнетиком и ее проявления в особенностях электронной плотности состояний, наведенной намагниченности и подавлении сверхпроводящего параметра порядка. Показано, что намагниченность может менять знак внутри сверхпроводящего слоя. Приведено сравнение распределения намагниченности с данными, полученными авторами в предыдущих работах.

Ключевые слова: сверхпроводимость, сверхпроводник–ферромагнитный изолятор, обратный эффект близости, наведенная намагниченность, плотность состояний

DOI: 10.31857/S0015323022601593, EDN: KYXYRR

ВВЕДЕНИЕ

В классической электронике для передачи информации служат зарядовые токи, а в спинтронике для этой цели предполагается применять спин-поляризованные токи [1]. Тепло, выделяющееся в процессе использования спин-поляризованных токов, может являться нежелательным паразитным эффектом. Использование сверхпроводников в магнитных наноструктурах может значительно снизить этот нагрев, повысив энергоэффективность устройств. Идея минимизации нагрева лежит в основе сверхпроводящей спинтроники. Ее элементы, такие как магнитная память [2–6], должны быть совместимы с устройствами криогенной электроники и квантовой логики на сверхпроводниках.

В последние 30 лет устройства и элементы сверхпроводниковой спинтроники активно разрабатываются многими научными группами [7–11]. Основным направлением этих исследова-

ний было теоретическое и экспериментальное описание гибридных наноструктур. В частности, исследуют эффект близости в структурах сверхпроводник–ферромагнетик (S–F). Основными его особенностями являются пространственные осцилляции амплитуды сверхпроводящих корреляций, проникающие внутрь ферромагнетика [9, 10, 12, 13], и появление триплетных сверхпроводящих корреляций при неоднородной намагниченности слоев [1, 2]. При неоднородной спиновой текстуре это приводит к дальностому эффекту близости [2, 3], что было продемонстрировано в экспериментальных исследованиях. В настоящее время известно, что эффект близости приводит к изменению критической температуры сверхпроводников в двухслойных и многослойных S–F-структурах, осцилляциям джозефсоновского тока в контактах с ферромагнитной прослойкой и дальностому эффекту Джозефсона [7–10, 14, 15]. Устройства сверхпроводящей спинтроники рас-

считаются как перспективные для создания чувствительных сенсоров и элементной базы квантовых компьютеров [10, 16]. В том числе перспективными являются спиновые вентили, которые можно использовать как аналог транзистора [17–19].

Обратный эффект близости, заключающийся в проникновении намагниченности в сверхпроводник при контакте с ферромагнетиком, был впервые описан в работе [20]. В дальнейшем показано, что триплетные сверхпроводящие корреляции являются причиной ненулевой намагниченности, наведенной в сверхпроводнике из-за обратного эффекта близости [21–26]. В теоретической работе [27] наведенная намагниченность в таких структурах оценена при наличии дальнедействующих триплетных сверхпроводящих корреляций. Однако обнаружить ее в металлических бислоях оказалось непростой задачей. В экспериментальных исследованиях [8, 9] были продемонстрированы свидетельства наведенной намагниченности в сверхпроводнике в контакте с ферромагнитным металлом.

В теории для описания эффектов близости вводится параметр на границе — угол спинового смешивания [28, 29]. Он количественно определяет, насколько большим становится относительный сдвиг фазы между электронами синглетной куперовской пары после отражения от S–F-границы. Это различие фаз электронов со спином вверх и вниз приводит к дисбалансу плотностей состояний электронов с разными спинами, что приводит к возникновению наведенной намагниченности. В результате создается магнитное поле, которое зависит от концентрации куперовских пар. В отсутствие сверхпроводимости магнитный обмен с близлежащими атомными слоями немагнитного металла будет ограничен гораздо более коротким масштабом длины [30].

Позднее были экспериментально продемонстрированы явления, связанные с обратным эффектом близости в структурах, содержащих ферромагнитные изоляторы (S–FI) [28, 31]. Обратный эффект близости в таких структурах был продемонстрирован в экспериментах [32–34]. К ним относятся расщепление плотности состояний сверхпроводника за счет эффективного обменного поля, создаваемого близостью с ферромагнитным изолятором [32], и возможность манипулирования переносом спина путем добавления ферромагнитных изоляторов к сверхпроводящему слою [34].

В ряде теоретических и экспериментальных работ исследовали плотность состояний в S–FI-структурах [35–37]. В экспериментальной работе [35] и в теоретической работе [37] показано возникновение пика плотности состояний при нулевой энергии (нулевой пик). В теоретической работе [36] показаны осцилляции в плотности со-

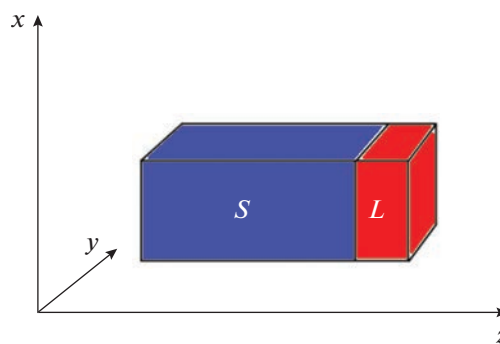


Рис. 1. Схематическое изображение моделируемой S–FI структуры.

стояний в зависимости от толщины F-слоя. В данной работе рассчитана плотность состояний и проведена проверка согласия полученных результатов с уже известными для подобных структур.

В наших предыдущих работах по обратному эффекту близости в структурах сверхпроводник–ферромагнетик рассматривали наведенную в сверхпроводящем слое намагниченность в зависимости от координаты, угла спинового смешивания и прозрачности S–FI-границы [5, 38]. Полученные в них данные согласовывали с фундаментальными теоретическими работами Токояши и Райнера [20, 39].

В настоящей работе теоретически исследуется плотность состояний и наведенная намагниченность в таких структурах на основе численного расчета, позволяющего отказаться от ранее сделанных приближений для линеаризации уравнений Узаделя [5, 38, 40]. Описание основано на квазиклассическом приближении с использованием уравнений Узаделя с граничными условиями, подходящими для случая сильной спиновой поляризации ферромагнетика [28, 29]. Эти уравнения применимы в грязном пределе для сверхпроводника, в котором длина свободного пробега электрона намного меньше длины когерентности куперовской пары. Этот предел соблюдается во многих сверхпроводящих структурах, полученных напылением и осаждением.

Описываемая нами структура схематично показана на рис. 1. Слой S — слой сверхпроводника, FI — ферромагнитный изолятор.

В разд. 2 представлена модель, описывающая бислой S–FI с использованием уравнений Узаделя. Решение этих уравнений служит основой для расчета плотности состояний электронов и намагниченности, наведенной в сверхпроводнике. Раздел 3 посвящен результатам численных расчетов, показано, как плотность состояний и намагниченность зависят от параметров модели. В разд. 4 обсуждаются основные результаты работы.

МОДЕЛЬ

Для расчета эффектов близости в сверхпроводящих гетероструктурах в грязном пределе применяется транспортное уравнение Узалея для матричной функции Грина $\hat{g}$, являющейся матрицей в расширенном пространстве Намбу $\times$ спин:

$$iD\partial_z(\hat{g}\partial_z\hat{g}) = [(\varepsilon + i\eta)\tau_3 + \hat{\Delta}, \hat{g}],$$

где ε — энергия квазичастицы, η — описывает неупругое рассеяние, τ_3 — третья матрица Паули в пространстве Намбу, $\hat{\Delta}$ — матрица параметра порядка, Δ — параметр порядка, D — коэффициент диффузии электронов, ось z направлена перпендикулярно слоям структуры. Параметр сверхпроводящего порядка описывается матрицей:

$$\hat{\Delta} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -\Delta \\ 0 & 0 & \Delta & 0 \\ 0 & -\Delta^* & 0 & 0 \\ \Delta^* & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

В расширенном пространстве Намбу $\times$ спин функция Грина является матрицей 4×4 , диагональные компоненты которой в пространстве Намбу описывают электроны, антидиагональные — куперовские пары:

$$\hat{g} = \begin{bmatrix} g_{\uparrow\uparrow} & g_{\uparrow\downarrow} & f_{\uparrow\uparrow} & f_{\uparrow\downarrow} \\ g_{\downarrow\uparrow} & g_{\downarrow\downarrow} & f_{\downarrow\uparrow} & f_{\downarrow\downarrow} \\ -f_{\uparrow\uparrow}^* & -f_{\uparrow\downarrow}^* & -g_{\uparrow\uparrow}^* & -g_{\uparrow\downarrow}^* \\ -f_{\downarrow\uparrow}^* & -f_{\downarrow\downarrow}^* & -g_{\downarrow\uparrow}^* & -g_{\downarrow\downarrow}^* \end{bmatrix}.$$

Уравнения Узалея для S—FI-структуры дополняются следующими граничными условиями [28]: $\partial_z\hat{g} = 0$ — на границе с внешней средой и $GL(\hat{g}\partial_z\hat{g}) = \hat{I}(\varphi, \hat{g})$ — на границе с ферромагнитным изолятором. Здесь G — объемная проводимость материала, L — толщина слоя материала, $\hat{I}$ — матрица токов, протекающих через границу. В области контакта сверхпроводника с ферромагнитным диэлектриком граничные условия зависят от угла спинового смешивания φ .

Для численного расчета функцию Грина необходимо параметризовать, чтобы она удовлетворяла условию нормировки $\hat{g}^2 = \hat{I}$:

$$\hat{g} = \begin{bmatrix} N & 0 \\ 0 & \tilde{N} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 + \tilde{\gamma} & 2\gamma \\ 2\tilde{\gamma} & 1 + \tilde{\gamma} \end{bmatrix}.$$

Здесь $\gamma(z, +\varepsilon)$, $\tilde{\gamma}(z, +\varepsilon)$ — параметры Риккати, $N = (1 - \tilde{\gamma})^{-1}$, $\tilde{N} = (1 - \tilde{\gamma})^{-1}$ — нормировочные матрицы. Используя параметризацию Риккати,

уравнения Узалея и граничные условия можно записать в следующем виде:

$$D(\partial_z^2\gamma + 2(\partial_z\gamma)\tilde{\gamma}N(\partial_z\gamma)) + i(a\gamma - \gamma d + \gamma c\gamma - b) = 0,$$

$$D(\partial_z^2\tilde{\gamma} + 2(\partial_z\tilde{\gamma})\gamma\tilde{N}(\partial_z\tilde{\gamma})) - i(d\tilde{\gamma} - \tilde{\gamma}a + \tilde{\gamma}b\tilde{\gamma} - c) = 0,$$

$$\partial_z\gamma = (2GLN)^{-1}(I_{12} - I_{11}),$$

$$\partial_z\tilde{\gamma} = (2GL\tilde{N})^{-1}(I_{21} - I_{22}),$$

здесь коэффициенты a , b , c , d определяются из следующей матрицы 2×2 :

$$\begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} = (\varepsilon + i\eta)\hat{\tau}_3 + \hat{\Delta}(z).$$

Синглетные f_s и триплетные f_t функции Грина определяются из следующих соотношений:

$$f_s = \frac{f_{\uparrow\downarrow} - f_{\downarrow\uparrow}}{2}, \quad f_t = \frac{f_{\uparrow\downarrow} + f_{\downarrow\uparrow}}{2}.$$

Параметр порядка рассчитывали на основе соотношения самосогласования, которое справедливо в режиме слабой связи $n_0\lambda \ll 1$, где n_0 — плотность состояний на уровне Ферми, λ — константа спаривания теории БКШ, далее Δ_0 — параметр порядка объемного сверхпроводника

$$\frac{\Delta(z)}{\Delta_0} = \frac{1}{2}n_0\lambda \int_0^{\text{sh}(1/n_0\lambda)} d\left(\frac{\varepsilon}{\Delta_0}\right) \text{th}\left(\frac{\pi}{2e^c} \frac{\varepsilon/\Delta_0}{T/T_c}\right) \times \\ \times \left((N\gamma)_{12} - (N\gamma)_{21} - (\tilde{N}\tilde{\gamma})_{12}^* + (\tilde{N}\tilde{\gamma})_{21}^*\right),$$

где c — константа Эйлера—Маскерони [28]. Плотность состояний (DoS) вычисляется на основе нормальных компонент функции Грина:

$$n(\varepsilon) = \text{Re}\left(\frac{g_{\uparrow\uparrow}(\varepsilon) + g_{\downarrow\downarrow}(\varepsilon)}{2}\right) = \frac{1}{2}\text{Tr}(\text{Re}(N(1 + \tilde{\gamma}))).$$

Разрешенные по спину плотности состояний строятся следующим образом:

$$n_{\uparrow}(\varepsilon) = \text{Re}\left(\frac{g_{\uparrow\uparrow}}{2}\right) = \frac{1}{4}\text{Tr}((1 + \hat{\tau}_3)\text{Re}(N(1 + \tilde{\gamma})));$$

$$n_{\downarrow}(\varepsilon) = \text{Re}\left(\frac{g_{\downarrow\downarrow}}{2}\right) = \frac{1}{4}\text{Tr}((1 - \hat{\tau}_3)\text{Re}(N(1 + \tilde{\gamma}))).$$

Для расчета наведенной намагнитченности использовали следующую формулу:

$$\mathbf{M}(z) = \mu_B n_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \text{Tr}(\hat{\sigma}_3 \hat{g}(z, \varepsilon)),$$

μ_B — магнетон Бора, $\hat{\sigma}_3$ — матрица Паули. Плотность состояний появляется как сумма двух спиновых компонент нормальной функции Грина, а наведенная намагнитченность — как их разность. Можно ожидать, что особенности DoS (отклонения от теории БКШ, связанные с возникновением

ем триплетных сверхпроводящих корреляций) и намагниченности будут проявляться при таких значениях параметров, при которых спиновые возмущения гриновской функции будут наибольшими.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве сверхпроводника был взят алюминий. Сверхпроводящий слой был выбран достаточно толстым, порядка 10 длин когерентности. Структуру моделировали при следующих параметрах [5]: $T_c = 1.2$ К, проводимость $\sigma = 3.8 \times 10^7$ Ом $^{-1}$ м $^{-1}$, $D = 8.68 \times 10^{-3}$ с $^{-1}$ м 2 , $\xi = 100$ нм. На рис. 2 представлены распределения параметра сверхпроводящего порядка и наведенной намагниченности по толщине металлического слоя вдоль координаты z . В точке $z = 0$ находится граница сверхпроводника с вакуумом или воздухом, в точке $z = 1000$ нм — граница сверхпроводник—ферромагнитный диэлектрик. На рис. 2а показана зависимость параметра порядка в сверхпроводнике от координаты. Здесь Δ_b — параметр порядка в объемном сверхпроводнике при заданной температуре. Как и следует ожидать, параметр порядка подавляется на длинах порядка длины когерентности (здесь для “грязного” алюминия ее выбрали равной 100 нм), и с ростом угла спинового смешивания подавление параметра порядка растет. Сравнение с аналитическим расчетом в линейном приближении [5, 38] показывает более слабое относительное подавление параметра порядка вблизи T_c . Поскольку триплетные компоненты образуются из синглетных, общее подавление сверхпроводимости температурой уменьшает и этот эффект. Однако качественно полученные из аналитической модели данные согласуются с численными.

На рис. 3 видно, что максимум центрального пика DoS достигается в точке $l = 0$, и при удалении от границы S—FI центральный пик становится все слабее, а границы сверхпроводящей щели — все более ярко выраженными. Видно, какой вклад в его формирование вносят обе спиновые компоненты (рис. 3в—3е). Кроме того, при увеличении угла спинового смешивания нулевой пик в DoS расплывается и становится более гладким. Это, по-видимому, связано с подавлением сверхпроводимости вблизи S—FI-границы (рис. 4). Очевидно, что при $\phi = 0$ плотность состояний на границе повторяет DoS в объемном сверхпроводнике по теории БКШ. При увеличении ϕ величина нулевого пика проходит через максимум. Эта особенность возникает при том же ϕ , при котором проявляется немонотонность наведенной намагниченности в S-слое. На рис. 4 видно, что при угле спинового смешивания $\phi = 0.04$, соответствующем максимуму намагниченности (рис. 5), DoS также достигает своего максимума.

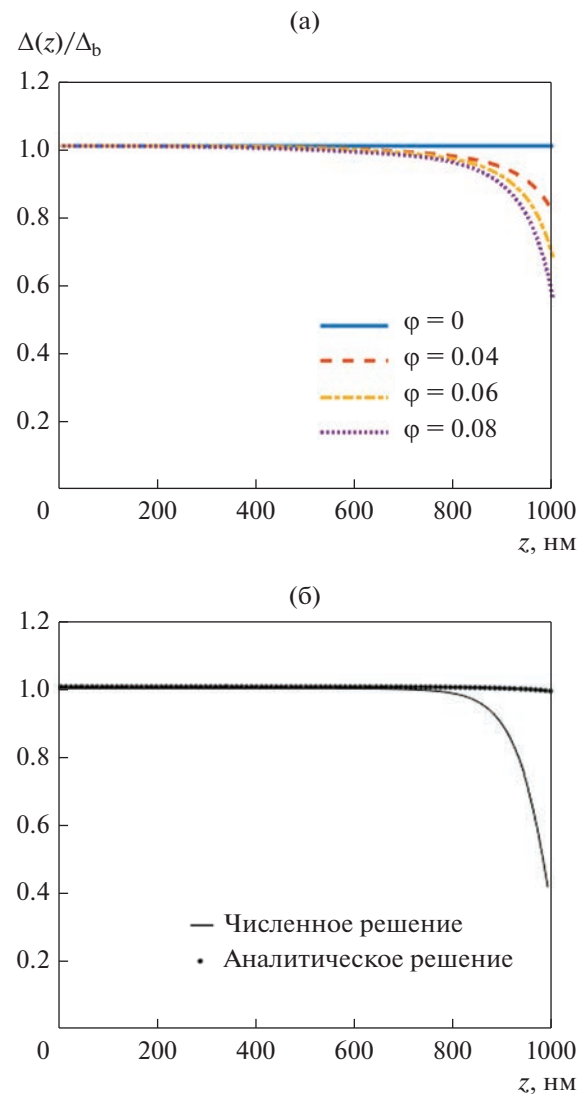


Рис. 2. Зависимость параметра порядка от координаты при разных значениях угла спинового смешивания ϕ , $T = 0$ (а); сравнение с аналитическим расчетом в приближении температур близких к критической при $\phi = 0.04$, $T = 0.8T_c$ (б).

На рис. 5а показана координатная зависимость наведенной намагниченности при разных углах спинового смешивания ϕ . При нулевом угле спинового смешивания она тождественно равна нулю, что соответствует контакту сверхпроводника с немагнитным изолятором. При увеличении угла спинового смешивания ее величина начинает расти ($\phi = 0.04$ на графике).

Наиболее интересная зависимость намагниченности получается при угле спинового смешивания $\phi = 0.08$, в этом случае видно, что намагниченность имеет пик, который был предсказан в предыдущих работах [5, 38]. Однако на графике наблюдается не только пик, но и изменение знака намагниченности в точке $x = 990$ нм. Этот резуль-

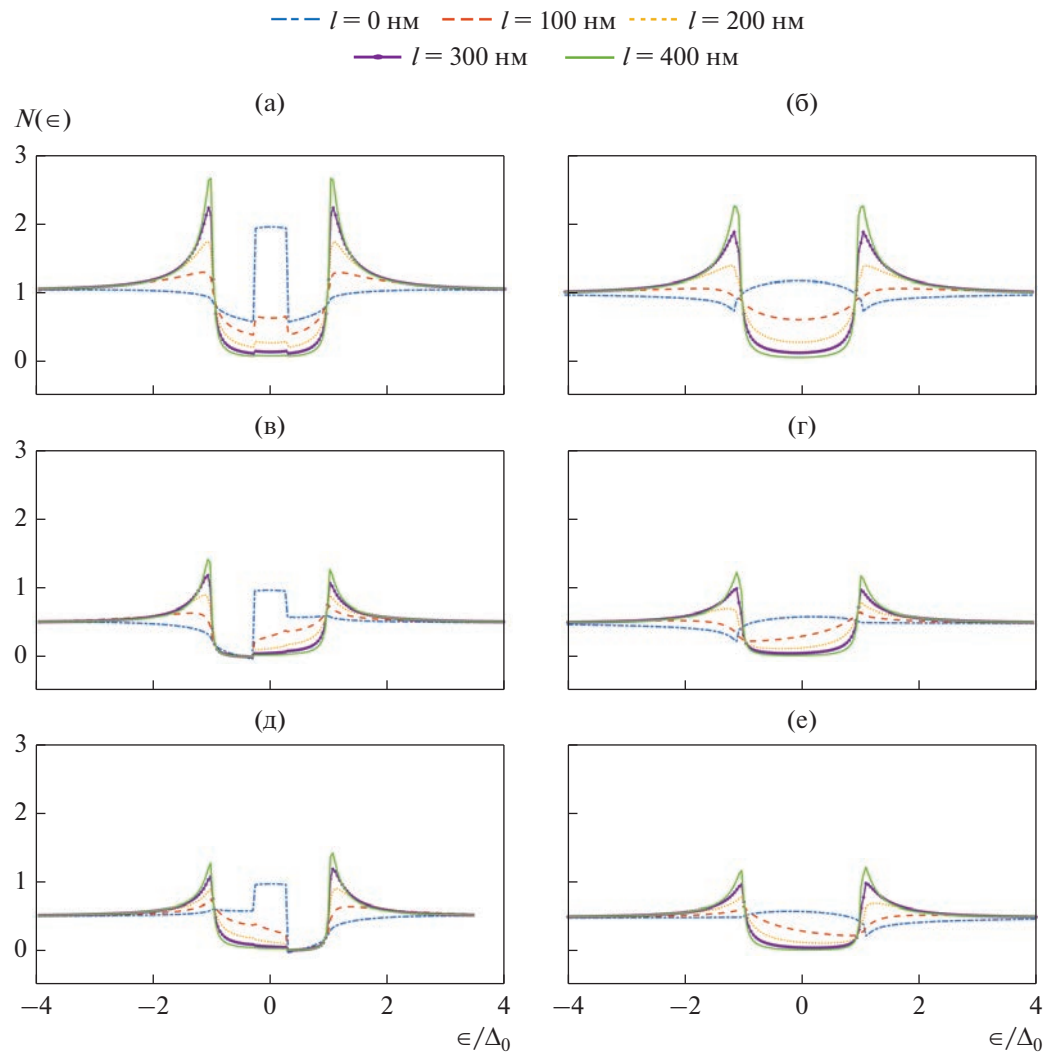


Рис. 3. Зависимость полной (а, б) и разрешенной по спину (в–е) DoS от энергии при разных значениях координаты при угле спинового смешивания φ , равном 0.04 (а, в, д) и 0.08 (б, г, е), здесь l – расстояние до границы S–FI вдоль оси z .

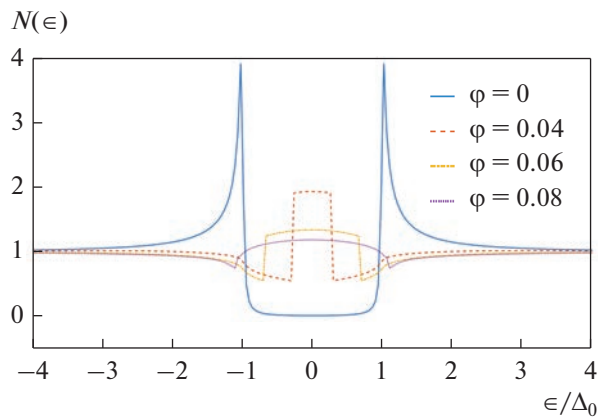


Рис. 4. Зависимость DoS от энергии на границе S–FI при разных значениях угла спинового смешивания φ .

тат не был получен ранее. Он может быть связан с перекомпенсацией наведенной намагниченности в сверхпроводящем конденсате аналогично теории Волкова [22].

Немонотонная зависимость наведенной намагниченности от угла спинового смешивания согласуется с поведением плотности состояний на S–FI-границе (рис. 4), которая ведет себя немонотонным образом в зависимости от φ .

На рис. 5б видно, что полученные из аналитической модели данные качественно согласуются с численными. Однако аналитический расчет менее точно отражает обратный эффект близости, поскольку он использует линейаризованное уравнение Узаледа. Поэтому подавление параметра порядка в аналитическом расчете оказалось меньше, чем в численном. Намагниченность же, напротив, больше. Она является результатом

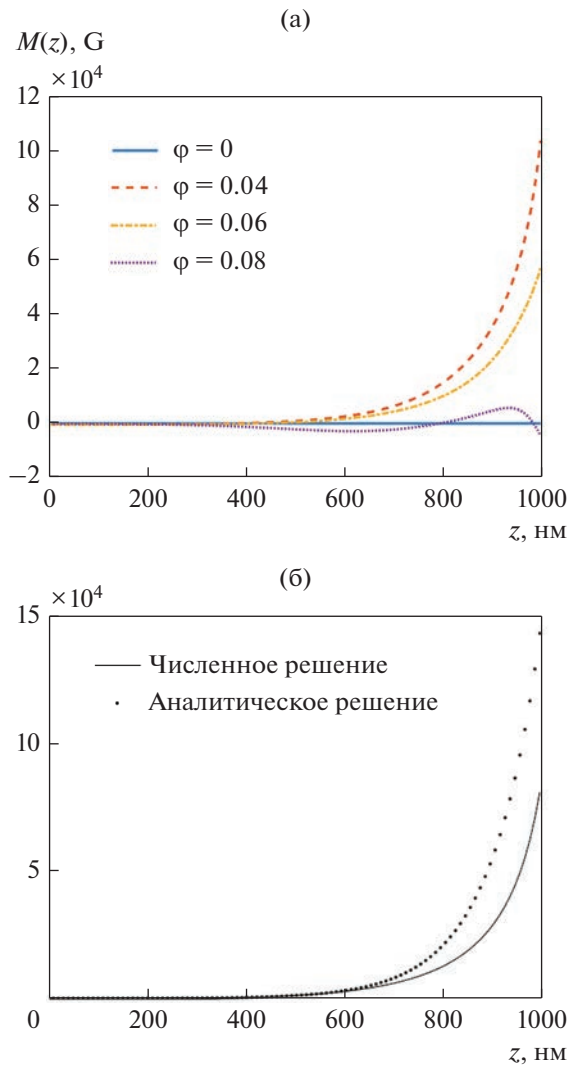


Рис. 5. Зависимость намагниченности от координаты при разных значениях угла спинового смешивания ϕ (а); сравнение намагниченности, полученной в аналитической модели, с численной моделью (б).

конверсии синглетной компоненты в триплетную. Из-за меньшего подавления синглетной компоненты в аналитическом случае полученная аналитически намагниченность превышает полученную численным расчетом.

Наши результаты согласуются с результатами работ [36, 37] — в бислоях ферромагнетик-сверхпроводник возникают особенности DoS, связанные с триплетной намагниченностью. Характерной чертой наличия триплетных сверхпроводящих корреляций является возникновение нулевого пика в плотности состояний в S -слое [35]. В работе [28], в которой записано использованное нами граничное условие, также обнаруживается данный нулевой пик. Нами показано, что он может быть либо ярко выражен, либо размываться при удалении от границы с ферромаг-

нетиком, но поведение нулевого пика не монотонно, т.е. есть оптимальный угол спинового смешивания, на котором пик максимален.

Мы подтвердили полученные при помощи аналитического расчета данные о том, что зависимость наведенной намагниченности от координаты и от угла спинового смешивания имеют максимумы, а не являются монотонно возрастающими величинами. Причиной такого поведения является подавление синглетных сверхпроводящих корреляций при приближении к S — FI -границе или при увеличении угла спинового смешивания. Поскольку триплетные корреляции возникают из синглетных компонент, может появляться максимум намагниченности (рис. 5а).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе мы рассмотрели полную плотность электронных состояний и ее спин-зависимые компоненты, продемонстрировали связь между ней и наведенной намагниченностью в сверхпроводнике и подтвердили наши аналитические расчеты, сделанные в прошлых работах на основе той же модели [5, 38] в линейном приближении.

Обнаружена особенность плотности состояний в зависимости от угла спинового смешивания. Она связана с немонотонным поведением наведенной намагниченности в S -слое при том же значении угла спинового смешивания, так как обе величины получаются из разрешенных по спину компонент.

Интересным новым результатом является нелинейный характер пространственного распределения намагниченности в сверхпроводнике — наведенная намагниченность может не только иметь максимум в зависимости от расстояния до S — FI -границы, но и менять знак при определенных значениях параметров.

Данные результаты можно использовать для понимания формирования обратного эффекта близости в сверхпроводящих структурах с ферродиелектриками, которые сейчас активно используются в низкотемпературной спинтронике. Например, можно предположить, что можно подобрать такие значения толщины сверхпроводника, чтобы наведенная в сверхпроводнике намагниченность у его противоположной границы имела нужный знак.

Расчеты плотности состояний были поддержаны Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, Мегагрант № 075-15-2022-1108. Исследование наведенной намагниченности осуществлено в рамках Программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ. Расчет сверхпроводящего параметра порядка выполнен в рамках проекта “Зеркальные лаборатории” НИУ ВШЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Žutić I., Fabian J., Sarma S.D. Spintronics: Fundamentals and applications // *Rev. Mod. Phys.* 2004. V. 76. № 2. P. 323–410.
2. Пугач Н.Г., Сафончик М.О., Хайм Д.М., Яговец В.О. Сверхпроводящие спиновые вентили на основе спиральных магнетиков // *ФТТ*. 2018. Т. 60. № 11. С. 2196–2202.
3. Gusev N.A., Dgheparov D.I., Pugach N.G., Belotelov V.I. Magnonic control of the superconducting spin valve by magnetization reorientation in a helimagnet // *Appl. Phys. Lett.* 2021. V. 118. № 23. P. 232601.
4. Pugach N. G., Safonchik M., Champel T., Zhitomirsky M.E., Lähderanta E., Eschrig M., Lacroix C. Superconducting spin valves controlled by spiral re-orientation in B20-family magnets // *Appl. Phys. Lett.* 2017. V. 111. № 16. P. 162601.
5. Yagovtsev V.O., Gusev N.A., Pugach N.G., Eschrig M. The inverse proximity effect in strong ferromagnet–superconductor structures // *Supercond. Sci. Tech.* 2021. V. 34. № 2. P. 025003.
6. Pugach N.G., Safonchik M.O., Belotelov V.I., Ziman T., Champel T. Superconducting spin valve under magnonic control // *arXiv preprint*. 2021. arXiv:2110.00369.
7. Linder J., Robinson J.W. Superconducting spintronics // *Nat. Phys.* 2015. V. 11. № 4. P. 307–315.
8. Blamire M.G., Robinson J.W.A. The interface between superconductivity and magnetism: understanding and device prospects // *J. Phys. Cond. Matt.* 2014. V. 26. № 45. P. 453201.
9. Buzdin A.I. Proximity effects in superconductor-ferromagnet heterostructures // *Rev. Mod. Phys.* 2005. V. 77. № 3. P. 935–976.
10. Eschrig M. Spin-polarized supercurrents for spintronics: a review of current progress // *Rep. Prog. Phys.* 2015. V. 78. № 10. P. 104501.
11. Bergeret F.S., Volkov A.F., Efetov K.B. Odd triplet superconductivity and related phenomena in superconductor-ferromagnet structures // *Rev. Mod. Phys.* 2005. V. 77. № 4. P. 1321–1373.
12. Heim D.M., Pugach N.G., Kupriyanov M.Y., Goldobin E., Koelle D., Kleiner R. Ferromagnetic planar Josephson junction with transparent interfaces: a ϕ junction proposal // *J. Phys. Cond. Matt.* 2013. V. 25. № 21. P. 215701.
13. Heim D.M., Pugach N.G., Kupriyanov M.Y., Goldobin E., Koelle D., Kleiner R., Ruppelt N., Weides M., Kohlstedt H. The effect of normal and insulating layers on $0-\pi$ transitions in Josephson junctions with a ferromagnetic barrier // *New J. Phys.* 2015. V. 17. № 11. P. 113022.
14. Stoutimore M.J.A., Rossolenko A.N., Bolginov V.V., Oboznov V.A., Rusanov A.Y., Baranov D.S., Pugach N., Frolov S.M., Ryazanov V.V., Van Harlingen D.J. Second-harmonic current-phase relation in Josephson junctions with ferromagnetic barriers // *Phys. Rev. Lett.* 2018. V. 121. № 17. P. 177702.
15. Pugach N.G., Kupriyanov M.Yu., Vedyayev A.V., Lacroix C., Goldobin E., Koelle D., Kleiner R., Sidorenko A.S. Ferromagnetic Josephson junctions with steplike interface transparency // *Phys. Rev. B* 2009. V. 80. № 13. P. 134516.
16. Klenov N., Kornev V., Vedyayev A., Ryzhanova N., Pugach N., Romyantseva T. Examination of logic operations with silent phase qubit // *J. Phys. Conf. Ser.* 2008. V. 97. № 1. P. 012037.
17. Gaifullin R.R., Deminov R.G., Aliyev M.N., Tagirov L.R. Superconducting spin-valves in spintronics // *Magn. Res. Sol.* 2019. V. 21. № 3.
18. Devizorova Z., Buzdin A. Superconductivity-driven helical magnetic structure in $\text{EuRbFe}_4\text{As}_4$ ferromagnetic superconductor // *Phys. Rev. B* 2019. V. 100. № 10. P. 104523.
19. Leksin P.V., Kamashev A.A., Schumann J., Kataev V.E., Thomas J., Büchner B., Garifullin I.A. Boosting the superconducting spin valve effect in a metallic superconductor/ferromagnet heterostructure // *Nano Res.* 2016. V. 9. № 4. P. 1005–1011.
20. Tokuyasu T., Sauls J.A., Rainer D. Proximity effect of a ferromagnetic insulator in contact with a superconductor // *Phys. Rev. B* 1988. V. 38. № 13. P. 8823–8833.
21. Fazio R., Lucheroni C. Local density of states in superconductor-ferromagnetic hybrid systems // *EPL* 1999. V. 45. № 6. P. 707–713.
22. Bergeret F.S., Volkov A.F., Efetov K.B. Induced ferromagnetism due to superconductivity in superconductor-ferromagnet structures // *Phys. Rev. B* 2004. V. 69. № 17. P. 174504.
23. Champel T., Eschrig M. Effect of an inhomogeneous exchange field on the proximity effect in disordered superconductor-ferromagnet hybrid structures // *Phys. Rev. B* 2005. V. 72. № 5. P. 054523.
24. Linder J., Yokoyama T., Sudbø A. Theory of superconducting and magnetic proximity effect in S/F structures with inhomogeneous magnetization textures and spin-active interfaces // *Phys. Rev. B* 2009. V. 79. № 5. P. 054523.
25. Bergeret F.S., Verso A., Volkov A.F. Spin-polarized Josephson and quasiparticle currents in superconducting spin-filter tunnel junctions // *Phys. Rev. B* 2012. V. 86. № 6. P. 060506.
26. Bergeret F.S., Verso A., Volkov A.F. Electronic transport through ferromagnetic and superconducting junctions with spin-filter tunneling barriers // *Phys. Rev. B* 2012. V. 86. № 21. P. 214516.
27. Pugach N.G., Buzdin A.I. Magnetic moment manipulation by triplet Josephson current // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 101. № 24. P. 242602.
28. Ouassou J.A., Pal A., Blamire M., Eschrig M., Linder J. Triplet Cooper pairs induced in diffusive s-wave superconductors interfaced with strongly spin-polarized magnetic insulators or half-metallic ferromagnets // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. № 1. P. 1–16.
29. Eschrig M., Cottet A., Belzig W., Linder J. General boundary conditions for quasiclassical theory of superconductivity in the diffusive limit: application to strongly spin-polarized systems // *New J. Phys.* 2015. V. 17. № 8. P. 083037.
30. Kiwi M. Origin of the magnetic proximity effect // *MRS Online Proc. Lib.* 2002. 746.
31. Giazotto F., Solinas P., Braggio A., Bergeret F. S. Ferromagnetic-insulator-based superconducting junctions as sensitive electron thermometers // *Phys. Rev. App.* 2015. V. 4. № 4. P. 044016.

32. *Pal A., Blamire M.G.* Large interfacial exchange fields in a thick superconducting film coupled to a spin-filter tunnel barrier // *Phys. Rev. B.* 2015. V. 92. № 18. P. 180510.
33. *Li B., Roschewsky N., Assaf B.A., Eich M., Epstein–Martin M., Heiman D., Münzenberg M., Moodera J.S.* Superconducting spin switch with infinite magnetoresistance induced by an internal exchange field // *Phys. Rev. Lett.* 2013. V. 110. № 9. P. 097001.
34. *Wolf M.J., Sürgers C., Fischer G., Beckmann D.* Spin-polarized quasiparticle transport in exchange-split superconducting aluminum on europium sulfide // *Phys. Rev. B.* 2014. V. 90. № 14. P. 144509.
35. *Boden K.M., Pratt Jr. W.P., Birge N.O.* Proximity-induced density-of-states oscillations in a superconductor/strong-ferromagnet system // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 84. № 2. P. 020510.
36. *Knežević M., Trifunovic L., Radović Z.* Signature of the long-range triplet proximity effect in the density of states // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 85. № 9. P. 094517.
37. *Alidoust M., Halterman K., Valls O.T.* Zero-energy peak and triplet correlations in nanoscale superconductor/ferromagnet/ferromagnet spin valves // *Phys. Rev. B.* 2015. V. 92. № 1. P. 014508.
38. *Яговец В.О., Пугач Н.Г.* Намагниченность, наведенная в сверхпроводнике из-за эффекта близости с ферромагнитным диэлектриком // *ФММ.* 2020. Т. 121. № 3. С. 277–282.
39. *Alexander J.A.X., Orlando T.P., Rainer D., Tedrow P.M.* Theory of Fermi-liquid effects in high-field tunneling // *Phys. Rev. B.* 1985. V. 31. № 9. P. 5811–5825.
40. *Яговец В.О., Пугач Н.Г., Екомасов Е.Г., Львов Б.Г.* Намагниченность в бислоях сверхпроводник–ферромагнитный металл, вызванная обратным эффектом близости // *ФММ.* 2021. Т. 122. № 9. С. 908–916.
41. *Bakurskiy S.V., Neilo A.A., Klenov N.V., Soloviev I.I., Golubov A.A., Kupriyanov M.Y.* Density of states and current–voltage characteristics in SIsFS junctions // *Supercond. Sci. Tech.* 2021. V. 34. № 8. P. 3085007.
42. *Li B., Miao G.X., Moodera J.S.* Observation of tunnel magnetoresistance in a superconducting junction with Zeeman-split energy bands // *Phys. Rev. B.* 2013. V. 8. № 16. P. 161105.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.6

ХИРАЛЬНАЯ СПИН-ОРБИТРОНИКА ГЕТЕРОПЕРЕХОДА ГЕЛИМАГНЕТИК–НОРМАЛЬНЫЙ МЕТАЛЛ

© 2023 г. В. В. Устинов^{a, b, *}, И. А. Ясюлевич^a, Н. Г. Бебенин^a

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

^bИнститут естественных наук и математики УрФУ, ул. Куйбышева, 48, Екатеринбург, 620002 Россия

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

Поступила в редакцию 18.11.2022 г.

После доработки 24.11.2022 г.

Принята к публикации 29.11.2022 г.

Построена теория спинового и зарядового транспорта в ограниченных металлических магнетиках, учитывающая эффекты спин-орбитального рассеяния электронов проводимости на дефектах кристаллической решетки. Теория применима для описания спинового эффекта Холла и аномального эффекта Холла, что позволяет положить ее в основу описания явлений спин-орбитроники. Сформулированы феноменологические граничные условия для потоков заряда и спина на границе раздела двух различных металлов, на основе которых описана инжекция в гелимагнетик чисто спинового тока, возникающего в нормальном металле как проявление спинового эффекта Холла. Предсказано существование “эффекта хиральной поляризации чисто спинового тока”, который заключается в возникновении в гелимагнетике продольно-поляризованного чисто спинового тока и продольной компоненты неравновесной намагниченности электронов, зависящих от хиральности спирали гелимагнетика, при инжекции из нормального металла поперечно-поляризованного спинового тока.

Ключевые слова: спин-орбитальное взаимодействие, спин-орбитроника, спиновый ток, спиновый эффект Холла, аномальный эффект Холла, спиновая поляризация, инжекция, гелимагнетик, хиральность

DOI: 10.31857/S001532302260174X, **EDN:** LAKCUQ

ВВЕДЕНИЕ

Спин-орбитроника — новейшая ветвь спинтроники, активно развивающаяся в настоящее время в ведущих мировых научных центрах [1–5]. Происхождение этого термина связано с существованием в проводящих твердых телах особого релятивистского взаимодействия спинового момента и орбитального углового момента электронов проводимости. Спин-орбитальное взаимодействие (СОВ) может продуцировать спиновую поляризацию электронов проводимости в проводящем твердом теле в отсутствие в нем какого-либо магнитного упорядочения. Явление, в котором СОВ проявляется наиболее ярко — это спиновый эффект Холла [6–13]. Спиновый эффект Холла наблюдается в немагнитных (“нормальных”) проводящих материалах, в отличие от “обычного” эффекта Холла, в отсутствие какого-либо внешнего магнитного поля и проявляется в том, что электрический ток в проводнике, текущий в произвольном направлении, вызывает появление поперечного “чисто спинового” тока [14–16]. Под чисто спиновым током понимается спиновый ток, который

не сопровождается макроскопическим переносом электрического заряда. Спиновый момент, порожденный СОВ в условиях спинового эффекта Холла и переносимый чисто спиновым током, может передаваться в магнитную подсистему магнитоупорядоченного слоя, соседствующего со слоем нормального металла [2–5, 13, 17]. Ветвь спинтроники, в которой изучаются обусловленные существованием СОВ процессы переноса спинового момента в наноструктурах из слоев с различным типом магнитного упорядочения, и получила название “спин-орбитроника”.

Передача спинового момента, индуцированного СОВ в нормальном металле, может происходить как в ферромагнитные слои [18], так и в слои с любым другим типом магнитного упорядочения: антиферромагнитные [19–22], ферримагнитные [23], и др. В настоящей работе будет изучаться спиновый транспорт в гетеропереходе нормальный металл — гелимагнетик.

Явления, связанные с передачей спинового момента из слоя нормального металла в магнитную подсистему слоя, обладающего спиральной

спиновой структурой, были предметом изучения в недавних экспериментальных работах [24–27]. Целью настоящей работы является разработка теории, позволяющей описывать явления спин-орбитроники на языке уравнений движения и соответствующих граничных условий для макроскопических величин: плотностей заряда и спина электронов проводимости, а также зарядовых и спиновых токов. На ее основе будет описана инжекция чисто спинового тока из нормального металла с сильным СОВ в гелимагнетик, имеющий спиральное спиновое упорядочение.

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ СПИН-ОРБИТРОНИКИ

Уравнения, описывающие электронный спиновый транспорт в проводящих магнетиках с учетом СОВ электронов проводимости с рассеивателями, сформулированы в рамках микроскопического подхода в работе [28]. Здесь мы приведем эти уравнения для случая, когда внешнее магнитное поле отсутствует, а движение электронов инициируется электрическим полем $\mathbf{E}$. Взаимодействие электронов проводимости с магнитной подсистемой локализованных электронов будем рассматривать в рамках s - $d(f)$ -обменной модели [29]. В приближении среднего поля действие на спины электронов магнитной системы локализованных электронов, обладающих намагниченностью $\mathbf{M}$, будем описывать как действие эффективного обменного поля $\Lambda\mathbf{M}$. Здесь Λ – безразмерный параметр, характеризующий интенсивность s - $d(f)$ -обменного взаимодействия. Без существенного ограничения общности будем считать газ электронов проводимости вырожденным. В указанных приближениях уравнения [28] для плотности электронов проводимости N , плотности спинового момента электронов $\mathbf{S}$, плотности потока электронов $\mathbf{I}$ и плотности спинового тока $\mathbf{J}$ принимают вид:

$$\frac{\partial}{\partial t} N + \nabla \cdot \mathbf{I} = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{S} + \frac{1}{\tau_s} \delta \mathbf{S} + [\mathbf{S} \times \boldsymbol{\Omega}] + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0, \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{I} + \frac{1}{\tau_0} \mathbf{I} + \frac{1}{\tau_{SO}} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{J} + \frac{v_F^2}{3} \nabla \delta N + \frac{\hbar}{2m_e} (\nabla \otimes \boldsymbol{\Omega}) \cdot \mathbf{S} - \frac{e}{m_e} \mathbf{E} N = 0, \quad (3)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J} + \frac{1}{\tau_0} \mathbf{J} + [\mathbf{J} \times \boldsymbol{\Omega}] + \frac{1}{\tau_{SO}} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{I} + \frac{v_F^2}{3} \nabla \otimes \delta \mathbf{S} + \frac{\hbar}{2m_e} (\nabla \otimes \boldsymbol{\Omega}) \delta N - \frac{e}{m_e} \mathbf{E} \otimes \mathbf{S} = 0. \quad (4)$$

В уравнениях (1)–(4) величины $\mathbf{S}$ и $\mathbf{I}$ – векторы, тогда как $\mathbf{J}$ – тензор второго ранга; символ $\boldsymbol{\epsilon}$ обозначает абсолютно антисимметричный единичный тензор 3-го ранга. Для обозначения тензоров здесь используется “наклонный жирный” шрифт, тогда как векторы обозначаются “прямым жирным” шрифтом. Знаки “ $\otimes$ ”, “ $\cdot$ ” и “ $\cdot \cdot$ ” используются для обозначения математических операций тензорного, скалярного и двойного скалярного произведения векторов и тензоров соответственно.

Фигурирующая в уравнениях (1)–(4) величина $\delta N = N - N_0$ – это отклонение электронной плотности N от своего локально-равновесного значения N_0 , $\delta \mathbf{S} = \mathbf{S} - \mathbf{S}_0$ – отклонение спиновой плотности $\mathbf{S}$ от своего локально-равновесного значения $\mathbf{S}_0 = -\chi \Lambda \mathbf{M} / \mu$, где χ – магнитная восприимчивость Паули электронного газа, μ – величина магнитного момента электрона; $\boldsymbol{\Omega} = \gamma \Lambda \mathbf{M}$, где $\gamma = 2\mu / \hbar$ – гиромагнитное отношение; величины e , m_e и v_F – заряд, масса и скорость Ферми электронов проводимости соответственно; τ_0 – время релаксации импульса при орбитальном движении электронов, τ_s – время спиновой релаксации, τ_{SO} – величина размерности времени, характеризующая “косое” (skew) спиновое рассеяние электронов. В работе [28] приведены выражения для скоростей релаксации τ_0^{-1} , τ_s^{-1} и τ_{SO}^{-1} через матричные элементы оператора амплитуды рассеяния, который определяется рассеивающим потенциалом и находится как решение уравнения Липпмана–Швингера.

В настоящей работе мы не предполагаем использовать эти результаты микроскопической теории и поэтому будем рассматривать τ_0 , τ_s и τ_{SO} как заданные феноменологические параметры. Время релаксации импульса τ_0 определяет удельную проводимость свободного электронного газа $\sigma = N_0 e^2 \tau_0 / m_e$ и коэффициент электронной диффузии $D = v_F^2 \tau_0 / 3$. Время релаксации спина τ_s определяет спин-диффузионную длину $L_s = \sqrt{D \tau_s}$.

Дальнейшее рассмотрение проведем для случая, когда тянущее электрическое поле $\mathbf{E}_0$ однородно в пространстве и не зависит от времени. Будем считать, что вектор $\mathbf{E}_0$ лежит в плоскости XY , так что $\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{e}_z = 0$, где $\mathbf{e}_z$ – единичный вектор, задающий направление оси OZ . Тогда все величины δN , $\delta \mathbf{S}$, $\mathbf{I}$, $\mathbf{J}$ не зависят от времени, а их координатная зависимость сводится к зависимости только от координаты z . Поле $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \delta \mathbf{E}$, где $\delta \mathbf{E} = \delta E \mathbf{e}_z$ – индуцированная СОВ неоднородная компонента действующего в металле электрического поля, направленная вдоль оси OZ .

При записи уравнений (3) и (4) опустим предпоследние члены в их левой части. Это означает, что мы пренебрегаем эффектами, которые обусловлены действием на спин электрона сил, обусловленных неоднородностью эффективного обменного поля ЛМ. Эти эффекты, подробно рассмотренные ранее в работе [30], не играют, в силу своей малости, принципиальной роли в настоящем описании эффектов СОВ.

Записывая уравнения (3) и (4), мы проведем их линеаризацию по электрическому полю $\mathbf{E}$, для чего в правой части этих уравнений заменим N на N_0 и $\mathbf{S}$ на $\mathbf{S}_0$. Кроме того, мы будем считать выполненным условие $\Omega\tau_0 \ll 1$, что позволяет считать третий член в левой части уравнения (4) малым по сравнению со вторым и опустить его.

В результате система уравнений (2)–(4) принимает вид:

$$\frac{\partial}{\partial z} \mathbf{e}_z \cdot \mathbf{I} = 0, \quad (5)$$

$$\frac{1}{\tau_s} \delta \mathbf{S} + [\mathbf{S} \times \boldsymbol{\Omega}] + \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{e}_z \cdot \mathbf{J} = 0, \quad (6)$$

$$\mathbf{I} = \frac{\sigma}{e} \mathbf{E} - D \mathbf{e}_z \frac{\partial}{\partial z} \delta N - \xi (\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{J}), \quad (7)$$

$$\mathbf{J} = \frac{\sigma}{eN_0} \mathbf{E} \otimes \mathbf{S}_0 - D \mathbf{e}_z \otimes \frac{\partial}{\partial z} \delta \mathbf{S} - \xi (\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{I}), \quad (8)$$

где введен параметр $\xi = \tau_0/\tau_{SO}$, характеризующий относительную интенсивность скорости косоугольного рассеяния электронов проводимости (по отношению к скорости релаксации импульса).

Уравнение (8) наглядно описывает явление, получившее название “спиновый эффект Холла” [6–8]: поток электронов проводимости, фигурирующий в последнем члене правой части уравнения (8), индуцирует за счет СОВ спиновый ток. Соответственно уравнение (7) описывает “обратный спиновый эффект Холла”: спиновый ток при наличии СОВ индуцирует электрический ток.

В последующих преобразованиях уравнений (5)–(8) будут использованы следующие соотношения тензорной алгебры, описывающие правила обращения с тензором $\boldsymbol{\epsilon}$ и справедливые для произвольных векторов $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$:

$$\boldsymbol{\epsilon} \cdot \boldsymbol{\epsilon} = -2, \quad (9)$$

$$\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{a} \otimes \mathbf{b} = -[\mathbf{a} \times \mathbf{b}], \quad (10)$$

$$\mathbf{a} \cdot \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{b} = -[\mathbf{a} \times \mathbf{b}]. \quad (11)$$

Подставляя выражение (7) для $\mathbf{I}$ в правую часть уравнения (8), получаем:

$$\mathbf{J} = \frac{\tilde{\sigma}}{eN_0} \mathbf{E} \otimes \mathbf{S}_0 - \tilde{D} \mathbf{e}_z \otimes \frac{\partial}{\partial z} \delta \mathbf{S} - \xi \frac{\tilde{\sigma}}{e} (\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{E}) + \xi \tilde{D} \frac{\partial}{\partial z} \delta N (\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{e}_z), \quad (12)$$

где $\tilde{\sigma} = \sigma/(1 + 2\xi^2)$ и $\tilde{D} = D/(1 + 2\xi^2)$ – перенормированные спин-орбитальным взаимодействием проводимость и коэффициент диффузии. При получении (12) мы пренебрегли несущественным для целей настоящей работы отличием тензора $\boldsymbol{\epsilon} \cdot \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{J}$ от $\boldsymbol{\epsilon} \cdot \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{J}$ и воспользовались правилом (9).

Для того чтобы сделать картину протекания спинового тока $\mathbf{J}$ более наглядной, воспользуемся предложенным в работе [28] “векторным” представлением тензора $\mathbf{J}$. Следуя [28], введем в рассмотрение векторы $\mathbf{P}_i$ поляризации спиновых токов, текущих в направлениях $i, i = x, y, z$. По определению, $\mathbf{P}_i = \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{J}$. Задание трех векторов $\mathbf{P}_i$ полностью эквивалентно заданию тензора $\mathbf{J}$. Для вектора $\mathbf{P}_z$ из формулы (12) с использованием соотношения (11) получаем:

$$\mathbf{P}_z = \frac{\tilde{\sigma}}{eN_0} \delta E S_0 - \tilde{D} \frac{\partial}{\partial z} \delta S + \xi \frac{\tilde{\sigma}}{e} [\mathbf{e}_z \times \mathbf{E}]. \quad (13)$$

Легко видеть, что уравнение (6) записывается в терминах $\mathbf{S}$ и $\mathbf{P}_z$ следующим образом:

$$\frac{1}{\tau_s} \delta \mathbf{S} + [\mathbf{S} \times \boldsymbol{\Omega}] + \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{P}_z = 0. \quad (14)$$

Подставляя выражение (8) для $\mathbf{J}$ в правую часть уравнения (7) и используя соотношения (9) и (10), а также связь $\mathbf{S}_0 = -\chi \Lambda \mathbf{M}/\mu$, получаем:

$$\mathbf{I} = \frac{\tilde{\sigma}}{e} \mathbf{E} - \xi \tilde{D} \left[\mathbf{e}_z \times \frac{\partial}{\partial z} \delta \mathbf{S} \right] + \xi \frac{\chi \Lambda \tilde{\sigma}}{e \mu N_0} [\mathbf{M} \times \mathbf{E}] - \tilde{D} \frac{\partial}{\partial z} \delta N \mathbf{e}_z. \quad (15)$$

Четыре слагаемые в правой части выражения (15) отражают различные аспекты влияния СОВ на протекание в металле электрического тока.

Величину первого слагаемого определяет проводимость $\tilde{\sigma} = \sigma/(1 + 2\xi^2)$. Из вида $\tilde{\sigma}$ с очевидно следует, что СОВ приводит к уменьшению величины электропроводности. Это уменьшение непосредственно определяется величиной параметра $\xi = \tau_0/\tau_{SO}$.

Второе слагаемое описывает вызванное СОВ появление неоднородного распределения плотности электронного тока по сечению образца. Последнее зависит от неоднородного распределения неравновесной спиновой плотности, кото-

рое, в свою очередь, суть прямое проявление спинового эффекта Холла. Таким образом, спиновый эффект Холла проявляется как появление в образце неоднородной неравновесной электронной намагниченности и неоднородного распределения электрического тока по сечению образца.

Третье и четвертое слагаемые описывают потоки электронов, текущих в направлении, перпендикулярном направлению тянущего электрического поля $\mathbf{E}$. Третий член в правой части (15) описывает аномальный эффект Холла. Последний проявляется в том, что протекание в системе с намагниченностью $\mathbf{M}$ электрического тока в направлении тянущего поля $\mathbf{E}_0$ сопровождается током в поперечном направлении $[\mathbf{M} \times \mathbf{E}_0]$. Четвертое слагаемое — это текущий вдоль оси z электронный ток диффузионного происхождения, порождаемый неоднородным распределением неравновесной электронной плотности δN .

Появление зависящей от координаты z неравновесной плотности электронов δN обусловлено зависимостью от z спиновой плотности $\mathbf{S}_0$. Уравнение, определяющее δN , получаем путем подстановки в уравнение (5) выражения (15) для тока $\mathbf{I}$ и использования уравнения $\text{div } \mathbf{E} = 4\pi e \delta N$:

$$r_D^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} \delta N - \delta N = \xi \frac{\chi \Lambda}{4\pi e \mu N_0} [\mathbf{E}_0 \times \mathbf{e}_z] \cdot \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{M}, \quad (16)$$

где $r_D = \sqrt{m_e v_F^2 / 12\pi N_0 e^2}$ — дебаевская длина экранирования электрического поля вырожденным электронным газом.

Система уравнений (13)–(16) составит основу описания явлений спин-орбитроники для гетероперехода “гелимагнетик–нормальный металл”.

СПИН-ОРБИТРОНИКА ПОЛУОГРАНИЧЕННОГО НОРМАЛЬНОГО МЕТАЛЛА С СИЛЬНЫМ СОВ

Для описания спин-орбитроники гетероперехода “гелимагнетик–нормальный металл” рассмотрим модель, в которой нормальный металл с сильным СОВ занимает полупространство $z \leq 0$, а гелимагнетик, в котором СОВ считается пренебрежимо малым, расположен в области $z \geq 0$.

Для описания свойств нормального металла с учетом СОВ используем уравнения (13)–(15), в которых следует положить $\Lambda = 0$. Все величины, как параметры, так и переменные, характеризующие нормальный металл с сильным СОВ, будем обозначать знаком тильды. Например, спиновая плотность электронов в нормальном металле будет обозначаться как $\tilde{\mathbf{S}}$, поляризация спинового тока — как $\tilde{\mathbf{P}}_z$, время спиновой релаксации — как $\tilde{\tau}_s$. Индекс z у величины $\tilde{\mathbf{P}}_z$ будем, если это не при-

водит к недоразумениям, опускать. Уравнение (14) для $\tilde{\mathbf{S}}$ и выражения (13) и (15) для $\tilde{\mathbf{P}}$ и $\tilde{\mathbf{I}}$ в области $z \leq 0$ принимают вид:

$$\frac{1}{\tilde{\tau}_s} \delta \tilde{\mathbf{S}} + \frac{\partial}{\partial z} \tilde{\mathbf{P}} = 0, \quad (17)$$

$$\tilde{\mathbf{P}} = -\tilde{D} \frac{\partial}{\partial z} \delta \tilde{\mathbf{S}} + \xi \frac{\tilde{\sigma}}{e} [\mathbf{e}_z \times \mathbf{E}_0], \quad (18)$$

$$\tilde{\mathbf{I}} = \frac{\tilde{\sigma}}{e} \mathbf{E}_0 - \xi \tilde{D} \left[\mathbf{e}_z \times \frac{\partial}{\partial z} \delta \tilde{\mathbf{S}} \right]. \quad (19)$$

Подставляя выражение (18) для $\tilde{\mathbf{P}}$ в уравнение (17) и учитывая независимость $\mathbf{E}_0$ от z , получаем замкнутое уравнение для $\delta \tilde{\mathbf{S}}$:

$$\tilde{L}_s^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} \delta \tilde{\mathbf{S}} - \delta \tilde{\mathbf{S}} = 0, \quad (20)$$

где $\tilde{L}_s = \sqrt{\tilde{D} \tilde{\tau}_s}$ — спин-диффузионная длина в металле с учетом СОВ.

Общее решение дифференциального уравнения (20), затухающее при $z \rightarrow -\infty$, запишем в виде

$$\delta \tilde{\mathbf{S}}(z) = \delta \tilde{\mathbf{S}}(-0) e^{z/\tilde{L}_s}, \quad (21)$$

где $\delta \tilde{\mathbf{S}}(-0)$ — величина, подлежащая определению из граничных условий. Тогда из (18)

$$\tilde{\mathbf{P}}(z) = -\frac{\tilde{D}}{\tilde{L}_s} \delta \tilde{\mathbf{S}}(-0) e^{z/\tilde{L}_s} + \xi [\mathbf{e}_z \times \tilde{\mathbf{I}}_0], \quad (22)$$

где $\tilde{\mathbf{I}}_0 = (\tilde{\sigma}/e) \mathbf{E}_0$ — плотность потока электронов в глубине металла (при $z \rightarrow -\infty$). Подставляя (21) в (19), находим текущий в металле ток $\tilde{\mathbf{I}}(z)$:

$$\tilde{\mathbf{I}}(z) = \tilde{\mathbf{I}}_0 + \xi \{ [\mathbf{e}_z \times \tilde{\mathbf{P}}(-0)] + \xi \tilde{\mathbf{I}}_0 \} e^{z/\tilde{L}_s}. \quad (23)$$

Выражения (22) и (23) непосредственно описывают проявления спинового эффекта Холла вблизи границы нормального металла. Электронный поток $\tilde{\mathbf{I}}$, текущий вдоль границы $z = 0$, под действием СОВ порождает спиновый ток с поляризацией $\tilde{\mathbf{P}}(z)$, текущий вдоль нормали к границе. В глубине металла, на расстояниях, существенно больших длины диффузии $\tilde{L}_s$, электронный поток равен $\tilde{\mathbf{I}}_0$. Спиновый ток в глубине металла $\tilde{\mathbf{P}}_0 = \xi [\mathbf{e}_z \times \tilde{\mathbf{I}}_0]$. По мере приближения к границе вектор поляризации спинового тока $\tilde{\mathbf{P}}(z)$ меняет свою длину и направление, принимая на границе значение $\tilde{\mathbf{P}}(-0)$, которое зависит от транспортных свойств границы раздела. Вектор плотности потока $\tilde{\mathbf{I}}(z)$, асимптотически равный $\tilde{\mathbf{I}}_0$ при $z \rightarrow -\infty$, изменяется на характерных расстояниях порядка $\tilde{L}_s$

и принимает на границе $z = 0$ значение $(1 + \xi^2)\tilde{\mathbf{I}}_0 + \xi[\mathbf{e}_z \times \tilde{\mathbf{P}}(-0)]$.

Если граница раздела не проницаема для электронов и на границе нет рассеяния с переворотом спина, то граничным условием служит равенство $\tilde{\mathbf{P}}(-0) = 0$. Для этого простейшего случая получаем: $\tilde{\mathbf{P}}(z) = \xi(1 - e^{z/L_s})[\mathbf{e}_z \times \tilde{\mathbf{I}}_0]$, $\tilde{\mathbf{I}}(z) = (1 + \xi^2 e^{z/L_s})\tilde{\mathbf{I}}_0$.

СПИНОВЫЙ ТРАНСПОРТ В ПРОВОДЯЩЕМ ГЕЛИМАГНЕТИКЕ

Рассмотрим особенности спинового транспорта в полуограниченном гелимагнетике, расположенном в области $z \geq 0$, в котором СОВ считается пренебрежимо малым.

Ограничимся рассмотрением гелимагнетика, в котором в отсутствие внешнего магнитного поля реализуется магнитная структура типа “простая спираль”, ось которой совпадает с осью OZ . Длину M вектора намагниченности локализованных электронов $\mathbf{M}$ будем считать не зависящей от координаты z величиной. Направление вектора $\mathbf{M}$ будем задавать единичным вектором $\mathbf{h} = \mathbf{M}/M$, который меняется с ростом z как $\mathbf{h} = \mathbf{e}_x \cos Kqz + \mathbf{e}_y \sin Kqz$, где q — волновое число, $K = \pm 1$ — хиральность спирали намагниченности, $\mathbf{e}_x$ и $\mathbf{e}_y$ единичные векторы вдоль осей OX и OY соответственно. Тогда равновесная спиновая плотность электронов проводимости $\mathbf{S}_0 = -(\chi\Lambda M/\mu)\mathbf{h}$. В гелимагнетике с волновым числом q направление $\mathbf{S}_0$ меняется в пространстве с периодом $L_H = 2\pi/q$.

Для описания свойств гелимагнитного металла используем уравнения (13)–(15), в которых следует положить $\xi = 0$. Связь спинового тока $\mathbf{P}$ и спинового потока $\mathbf{S}$ принимает простой вид:

$$\mathbf{P} = -D \frac{\partial}{\partial z} \delta \mathbf{S}. \quad (24)$$

Уравнение (14) для $\mathbf{S}$ после подстановки выражения (24) для $\mathbf{P}$ представим в виде:

$$\frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} \delta \mathbf{S} - \delta \mathbf{S} - \lambda [\delta \mathbf{S} \times \mathbf{h}] = 0. \quad (25)$$

При записи уравнения (25) мы ввели безразмерную координату $\zeta = z/L_s$, а также безразмерный параметр $\lambda = \tau_s \gamma \Lambda M$, характеризующий величину s - $d(f)$ -обменного взаимодействия.

Будем искать решение уравнения (25) в виде разложения $\delta \mathbf{S}$ по трем взаимно-перпендикулярным ортам $\mathbf{e}_z$, $\mathbf{h}$ и $[\mathbf{h} \times \mathbf{e}_z]$, из которых два послед-

них гармонически изменяют направление с ростом координаты z :

$$\delta \mathbf{S} = \delta S_z \mathbf{e}_z + \delta S_{\parallel} \mathbf{h} + \delta S_{\perp} [\mathbf{h} \times \mathbf{e}_z]. \quad (26)$$

Из уравнения (25) для компонент δS_z , $\delta S_{\parallel}$ и $\delta S_{\perp}$ получаем систему обыкновенных дифференциальных уравнений второго порядка с постоянными коэффициентами вида:

$$\frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} \delta S_{\parallel} + 2K\eta \frac{\partial}{\partial \zeta} \delta S_{\perp} - (1 + \eta^2) \delta S_{\parallel} = 0, \quad (27)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} \delta S_{\perp} - 2K\eta \frac{\partial}{\partial \zeta} \delta S_{\parallel} - (1 + \eta^2) \delta S_{\perp} + \lambda \delta S_z = 0, \quad (28)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} \delta S_z - \delta S_z - \lambda \delta S_{\perp} = 0, \quad (29)$$

где $\eta = qL_s$. Подставляя $\delta S_{\parallel} = C_{\parallel} e^{-\kappa \zeta}$, $\delta S_{\perp} = C_{\perp} e^{-\kappa \zeta}$ и $\delta S_z = C_z e^{-\kappa \zeta}$, получаем систему уравнений для констант $C_{\parallel}$, $C_{\perp}$ и C_z . Приравняв детерминант этой системы к нулю, получаем характеристическое уравнение для определения κ :

$$\begin{aligned} &[(\kappa^2 - 1)(\kappa^2 - 1) + \lambda^2](\kappa^2 - \eta^2 - 1) + \\ &+ \eta^2(\kappa^2 - 1)[3\kappa^2 + \eta^2 + 1] = 0. \end{aligned} \quad (30)$$

Из шести корней характеристического уравнения (30) нас интересуют только три, удовлетворяющие условию $\text{Re } \kappa > 0$, которые описывают решения, затухающие при стремлении $\zeta \rightarrow +\infty$. Можно показать, что из этих трех корней один корень κ_1 — действительный, а два других, κ_2 и κ_3 , являются комплексно-сопряженными. Эти корни определяют значения двух характерных длин затухания спиновых возмущений в гелимагнетике, которые мы определим как $L_D = L_s/\kappa_1$ и $L_P = L_s/\text{Re } \kappa_2$.

Ниже мы ограничимся рассмотрением случая, когда $\lambda \gg 1 + \eta^2$. Это условие выполняется в гелимагнетиках при достаточно больших значениях обменной константы Λ и времени спиновой релаксации τ_s . Можно убедиться, что корни уравнения (30) могут быть найдены методом последовательных приближений в виде рядов по малому параметру $(1 + \eta^2)/\lambda$. В нулевом приближении уравнение (30) имеет вид:

$$[(\kappa^2 - 1)(\kappa^2 - 1) + \lambda^2](\kappa^2 - \eta^2 - 1) = 0. \quad (31)$$

Уравнение (31) является характеристическим уравнением для системы дифференциальных уравнений вида:

$$\frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} \delta S_{\parallel} - (1 + \eta^2) \delta S_{\parallel} = 0, \quad (32)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} \delta S_{\perp} - \delta S_{\perp} + \lambda \delta S_z = 0, \quad (33)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} \delta S_z - \delta S_z - \lambda \delta S_{\perp} = 0. \quad (34)$$

Корни характеристического уравнения (31), описывающие затухающие при $\zeta \rightarrow +\infty$ решения, суть $\kappa_1 = \sqrt{1 + \eta^2}$, $\kappa_2 = (1 + i)\sqrt{\lambda/2}$ и $\kappa_3 = \kappa_2^*$. Соответствующие этим корням характерные длины затухания электронной намагниченности в гелимагнетике могут быть записаны в виде $L_D = L_S/\sqrt{1 + \eta^2}$ и $L_P = L_S/\sqrt{\lambda/2}$. Общее решение системы уравнений (32)–(34) может быть записано в явном виде:

$$\delta S_{\parallel}(\zeta) = \delta S_{\parallel}(+0) e^{-\sqrt{1+\eta^2}\zeta}, \quad (35)$$

$$\delta S_{\perp}(\zeta) = \delta S_{\perp}(+0) \cos(\sqrt{\lambda/2}\zeta) e^{-\sqrt{\lambda/2}\zeta} + \delta S_z(+0) \sin(\sqrt{\lambda/2}\zeta) e^{-\sqrt{\lambda/2}\zeta}, \quad (36)$$

$$\delta S_z(\zeta) = \delta S_z(+0) \cos(\sqrt{\lambda/2}\zeta) e^{-\sqrt{\lambda/2}\zeta} - \delta S_{\perp}(+0) \sin(\sqrt{\lambda/2}\zeta) e^{-\sqrt{\lambda/2}\zeta}. \quad (37)$$

Входящие в выражения (35)–(37) константы $\delta S_{\parallel}(+0)$, $\delta S_{\perp}(+0)$ и $\delta S_z(+0)$ суть компоненты вектора спиновой плотности на границе:

$$\delta \mathbf{S}(+0) = \delta S_{\parallel}(+0) \mathbf{h}_0 + \delta S_{\perp}(+0) [\mathbf{h}_0 \times \mathbf{e}_z] + \delta S_z(+0) \mathbf{e}_z, \quad (38)$$

где $\mathbf{h}_0 = \mathbf{M}(0)/M$.

Из выражений (35)–(37) с очевидностью следует, что компонента спиновой плотности $\delta S_{\parallel}(z)$ экспоненциально спадает с расстоянием на длине $L_D = L_S/\sqrt{1 + \eta^2}$. Изменение с расстоянием компонент $\delta S_{\perp}(+0)$ и $\delta S_z(+0)$ описывается комбинацией затухающей экспоненты и гармонических функций с характерным масштабом изменения $L_P = L_S/\sqrt{\lambda/2}$. В рамках использованных приближений $L_P \ll L_D$.

Поляризация спинового тока $\mathbf{P}$ находится по формуле (24) и может быть представлена в виде, аналогичном (26): $\mathbf{P} = P_{\parallel} \mathbf{h}_0 + P_{\perp} [\mathbf{h}_0 \times \mathbf{e}_z] + P_z \mathbf{e}_z$. Масштабом экспоненциального затухания компо-

ненты $P_{\parallel}$ является длина L_D , тогда как $P_{\perp}$ и P_z изменяются на характерном расстоянии L_P .

Вектор поляризации спинового тока на границе $\mathbf{P}(+0)$ можно представить в виде:

$$\mathbf{P}(+0) = P_{\parallel}(+0) \mathbf{h}_0 + P_{\perp}(+0) [\mathbf{h}_0 \times \mathbf{e}_z] + P_z(+0) \mathbf{e}_z, \quad (39)$$

где

$$P_{\parallel}(+0) = \frac{D}{L_S} \left[\sqrt{1 + \eta^2} \delta S_{\parallel}(0) - K \eta \delta S_{\perp}(0) \right], \quad (40)$$

$$P_{\perp}(+0) = \frac{D}{L_S} \left\{ K \eta \delta S_{\parallel}(0) + \sqrt{\frac{\lambda}{2}} [\delta S_{\perp}(0) - \delta S_z(0)] \right\}, \quad (41)$$

$$P_z(+0) = \frac{D}{L_S} \sqrt{\frac{\lambda}{2}} [\delta S_z(+0) + \delta S_{\perp}(+0)]. \quad (42)$$

Входящие в выражения (35)–(37) и (40)–(42) константы $\delta S_{\parallel}(+0)$, $\delta S_{\perp}(+0)$ и $\delta S_z(+0)$ подлежат определению из граничных условий.

ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ

Рассмотрим систему электронов проводимости двух металлов, граничащих по плоскости $z = 0$. В этом параграфе характеристики проводника в области $z < 0$ будем индексировать числом 1, а в области $z > 0$ — числом 2. Пусть $\epsilon_p^{(i)}$ и $\mathbf{v}^{(i)} = \partial \epsilon_p^{(i)} / \partial \mathbf{p}$ — спектр и скорость электронов в металле $i = 1, 2$. Все электроны в рассматриваемой геометрии системы делятся на две группы. Первая — электроны, движущиеся из глубины проводника по направлению к границе раздела, вторая — электроны, движущиеся от границы. Для проводника 1 движущиеся к границе электроны имеют положительное значение z -компоненты скорости, тогда как у отраженных электронов в области 1 эти компоненты отрицательны. Напротив, для проводника 2 движущиеся к границе электроны имеют отрицательное значение z -компоненты скорости, тогда как у отраженных электронов в области 2 эти компоненты положительны. Поток электронов I_z вдоль оси z складывается из потока $I_z^>$ электронов с $v_z > 0$ и потока $I_z^<$ электронов с $v_z < 0$: $I_z(z) = I_z^>(z) + I_z^<(z)$. Аналогично, спиновый ток $\mathbf{P}_z(z) = \mathbf{P}_z^>(z) + \mathbf{P}_z^<(z)$.

Будем полагать, что через границу раздела могут проходить не все падающие на нее электроны. Обозначим через W относительную долю электронов, проникающих через границу. Тогда величина $1 - W$ суть относительная доля электронов, отражающихся от границы. По определению, $0 \leq W \leq 1$. Ниже мы рассмотрим простейший случай, когда рассеянием электронов с переворотом спина при их взаимодействии с границей можно пренебречь.

Поток движущихся от границы электронов в проводнике 2, $I_z^>(+0)$, формируется как сумма двух потоков. Первая составляющая — это часть потока движущихся к границе электронов в проводнике 1, $I_z^>(z = -0)$, которые проникли в проводник 2, равная $WI_z^>(z = -0)$. Вторая составляющая — это часть потока движущихся к границе электронов в проводнике 2, $I_z^<(z = +0)$, которые не проникли в проводник 1, равная $-(1 - W)I_z^<(+0)$. Аналогичные соображения можно привести в отношении потока $I_z^<(-0)$. Условие непрерывности потока частиц $I_z(z)$ можно записать в виде:

$$I_z^>(+0) = WI_z^>(-0) - (1 - W)I_z^<(+0), \quad (43)$$

$$I_z^<(-0) = WI_z^<(+0) - (1 - W)I_z^>(-0), \quad (44)$$

откуда следует, что

$$I_z(+0) = I_z(-0) = W[I_z^>(-0) + I_z^<(+0)]. \quad (45)$$

Фигурирующие в правой части соотношения (45) потоки можно записать через неравновесную часть функций распределения плотности электронов $\delta n(z, \mathbf{p})$:

$$I_z^>(-0) = \sum_{\mathbf{p}, v_z > 0} v_z^{(1)} \delta n^{(1)}(-0, \mathbf{p}), \quad (46)$$

$$I_z^<(+0) = \sum_{\mathbf{p}, v_z < 0} v_z^{(2)} \delta n^{(2)}(+0, \mathbf{p}). \quad (47)$$

В свою очередь, фигурирующие в правых частях уравнений (46), (47) функции распределения электронов, падающих на границу, можно представить, как показано в [28], в виде:

$$\delta n^{(i)}(z, \mathbf{p}) = \delta(\epsilon_{\mathbf{p}}^{(i)} - \epsilon_{\mathbf{F}}^{(i)}) \left[\sum_{\mathbf{p}} \delta(\epsilon_{\mathbf{p}}^{(i)} - \epsilon_{\mathbf{F}}^{(i)}) \right]^{-1} \times \times [\delta N^{(i)}(z) + 3\mathbf{v}^{(i)} \cdot \mathbf{I}^{(i)}(z)/v_{\mathbf{F}}^{(i)2}], \quad i = 1, 2, \quad (48)$$

где $v_{\mathbf{F}}^{(i)}$ и $\epsilon_{\mathbf{F}}^{(i)}$ — скорость и энергия Ферми электронов в металле i соответственно, $\delta(\epsilon)$ — дельта-функция Дирака (представление (48) записано здесь для вырожденного электронного газа).

В результате из соотношений (45) получаем граничные условия для электронного потока в виде:

$$I_z^{(1)}(-0) = I_z^{(2)}(+0) = \frac{1}{41 - W} [v_{\mathbf{F}}^{(1)} \delta N^{(1)}(-0) - v_{\mathbf{F}}^{(2)} \delta N^{(2)}(+0)]. \quad (49)$$

Аналогично получаем граничные условия для спинового тока:

$$\mathbf{P}_z^{(1)}(-0) = \mathbf{P}_z^{(2)}(+0) = \frac{1}{41 - W} [v_{\mathbf{F}}^{(1)} \delta \mathbf{S}^{(1)}(-0) - v_{\mathbf{F}}^{(2)} \delta \mathbf{S}^{(2)}(+0)]. \quad (50)$$

Феноменологические граничные условия (49) и (50) пригодны для описания контакта двух металлов, электронный газ в которых можно считать вырожденным. Применим их для описания гетероперехода “нормальный металл—гелимагнетик”. В рассматриваемом нами случае мы пренебрегаем наличием СОВ в гелимагнетике. Будем рассматривать случай, когда электронный поток $I_z = 0$, т.е. в системе вдоль оси OZ течет только чисто спиновый ток $\mathbf{P}_z$. Тогда рассмотрение заметно упрощается в силу того, что система при протекании электронных и спиновых токов остается электрически нейтральной и $\delta N(z) \equiv 0$.

В принятых ранее обозначениях $\delta \mathbf{S}^{(1)}(z) \equiv \delta \tilde{\mathbf{S}}(z)$, $\delta \mathbf{S}^{(2)}(z) \equiv \delta \mathbf{S}(z)$, $\mathbf{P}_z^{(1)}(z) \equiv \tilde{\mathbf{P}}(z)$, $\mathbf{P}_z^{(2)}(z) \equiv \mathbf{P}(z)$, $v_{\mathbf{F}}^{(1)} \equiv \tilde{v}_{\mathbf{F}}$, $v_{\mathbf{F}}^{(2)} \equiv v_{\mathbf{F}}$ и граничные условия (50) принимают вид:

$$\mathbf{P}(+0) = \tilde{\mathbf{P}}(-0), \quad (51)$$

$$\mathbf{P}(+0) + \frac{1}{41 - W} v_{\mathbf{F}} \delta \mathbf{S}(+0) = \frac{1}{41 - W} \tilde{v}_{\mathbf{F}} \delta \tilde{\mathbf{S}}(-0). \quad (52)$$

Используя соотношение (22), исключим $\delta \tilde{\mathbf{S}}(-0)$ из уравнений (51), (52), в результате получим искомого граничное условие для гелимагнетика в виде

$$\mathbf{P}(+0) + \tilde{W} \psi v_{\mathbf{F}} \delta \mathbf{S}(+0) = \tilde{W} \xi [\mathbf{e}_z \times \tilde{\mathbf{I}}_0], \quad (53)$$

где введены обозначения $\psi = \tilde{D}/\tilde{v}_{\mathbf{F}} \tilde{L}_S$ и $\tilde{W} = W/[W + 4\psi(1 - W)]$.

Записывая коэффициент диффузии в виде $\tilde{D} = \tilde{v}_{\mathbf{F}} \tilde{\ell}/3$, где $\tilde{\ell}$ — длина свободного пробега электронов, получаем представление ψ в виде $\psi = \tilde{\ell}/3\tilde{L}_S$. Поскольку всегда $\tilde{L}_S \gg \tilde{\ell}$, численно параметр $\psi \ll 1$.

Параметр $\tilde{W}$ характеризует свойства границы раздела. Если вероятность прохождения электронов через границу W велика, так что $W \gg \psi$, то $\tilde{W}$ принимает свое максимально возможное значение $\tilde{W} = 1$. Такую границу раздела естественно называть “высокопрозрачной”. Если же $W \ll \psi$, то имеет место случай “слабопрозрачной” границы, когда $\tilde{W} = W/4\psi \ll 1$.

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ИНЖЕКЦИИ ЧИСТО-СПИНОВОГО ТОКА В ГЕЛИМАГНЕТИК

Подставляя в граничное условие (53) выражения (38) и (39), а затем (40)–(42), получаем систему уравнений для $\delta S_{\parallel}(+0)$, $\delta S_{\perp}(+0)$ и $\delta S_z(+0)$. Решение этой системы уравнений в рамках приближения $1 + \eta^2 \ll \lambda$ имеет вид:

$$\delta S_{\parallel}(+0) = \xi \tilde{W} \frac{L_S \tilde{I}_0}{D} \frac{[\tilde{\mathbf{i}}_0 \times \mathbf{h}_0] \cdot \mathbf{e}_z - \tilde{\mathbf{i}}_0 \cdot \mathbf{h}_0 \eta K / \sqrt{2\lambda}}{\sqrt{1 + \eta^2 + a\tilde{W}}}, \quad (54)$$

$$\delta S_{\perp}(+0) = -\xi \tilde{W} \frac{L_S}{D\sqrt{2\lambda}} \tilde{I}_0 \left\{ \frac{K\eta[\tilde{\mathbf{i}}_0 \times \mathbf{h}_0] \cdot \mathbf{e}_z}{\sqrt{1 + \eta^2 + a\tilde{W}}} + \tilde{\mathbf{i}}_0 \cdot \mathbf{h}_0 \right\}, \quad (55)$$

$$\delta S_z(+0) = -\delta S_{\perp}(+0). \quad (56)$$

Здесь $\tilde{I}_0 = |\tilde{\mathbf{I}}_0|$, $\tilde{\mathbf{i}}_0 = \tilde{\mathbf{I}}_0 / \tilde{I}_0$ и $a = v_F \tilde{D} L_S / \tilde{v}_F D \tilde{L}_S$. Численное значение параметра a для пары металлов с близкими значениями времен релаксации близко к единице.

Для нахождения поляризации спинового тока $\mathbf{P}(+0)$ воспользуемся формулами (40)–(42). В рамках сделанных приближений получаем:

$$P_{\parallel}(+0) = \frac{\sqrt{1 + \eta^2}}{\sqrt{1 + \eta^2 + \tilde{W}a}} \tilde{W} \tilde{P}_0 \sin \Phi_0, \quad (57)$$

$$P_{\perp}(+0) = -\tilde{W} \tilde{P}_0 \cos \Phi_0, \quad (58)$$

$$P_z(+0) = -\frac{a\tilde{W}^2}{\sqrt{2\lambda}} \tilde{P}_0 \left\{ \cos \Phi_0 + K \frac{\eta \sin \Phi_0}{\sqrt{1 + \eta^2 + a\tilde{W}}} \right\}, \quad (59)$$

где $\tilde{P}_0 = \xi \tilde{I}_0$ и Φ_0 – угол между векторами $\tilde{\mathbf{i}}_0$ и $\mathbf{h}_0$.

Согласно (57)–(59) величина чисто спинового тока, инжектированного из металла с сильным СОВ, непосредственно определяется величиной параметра ξ : все компоненты вектора $\mathbf{P}$ прямо пропорциональны ξ . Прозрачность границы раздела для электронов проводимости, описываемая параметром $\tilde{W}$, также существенно влияет на эффективность инжекции. Компоненты $P_{\parallel}(+0)$ и $P_{\perp}(+0) \sim \tilde{W}$, тогда как $P_z(+0) \sim \tilde{W}^2$. Это различие существенно для слабопрозрачных границ раздела, когда $\tilde{W} \ll 1$.

Как было показано выше, в глубине нормального металла с сильным СОВ электрический поток $\tilde{\mathbf{I}}_0$, текущий вдоль границы раздела $z = 0$, индуцирует текущий вдоль оси OZ спиновый ток с поляризацией $\tilde{\mathbf{P}}_0 = \xi[\mathbf{e}_z \times \tilde{\mathbf{I}}_0]$. Спиновый ток в глубине нормального металла, текущий вдоль $\mathbf{e}_z$,

поперечно-поляризован: $\tilde{\mathbf{P}}_0 \perp \mathbf{e}_z$. Вектор тангенциальной компоненты поляризации инжектированного в гелимагнетик спинового тока $\mathbf{P}_{\ell}(+0)$ оказывается повернутым относительно $\tilde{\mathbf{P}}_0$ на угол Φ , величина которого, согласно (54) и (55), задается выражением:

$$\Phi = -\arctg \frac{a\tilde{W} \sin \Phi_0 \cos \Phi_0}{\sqrt{1 + \eta^2 + a\tilde{W} \cos^2 \Phi_0}}. \quad (60)$$

Формула (60) описывает эффект вращения тангенциальной компоненты поляризации спинового тока при его инжекции в гелимагнетик. Как следует из формулы (60), величина угла этого вращения определяется, главным образом, углом Φ_0 между векторами $\tilde{\mathbf{i}}_0$ и $\mathbf{h}_0$. В короткопериодных гелимагнетиках, для которых $\eta \equiv qL_S \gg 1$, угол $\Phi \ll 1$. В общем случае, при произвольных значениях параметров η , a и $\tilde{W}$, абсолютная величина угла $|\Phi|$ не превышает значения $\pi/4$.

Особо следует подчеркнуть, что на границе $z = 0$, согласно (59), мы отмечаем появление отличной от нуля продольной (относительно оси OZ) компоненты поляризации спинового тока $\mathbf{P}_{\ell} = P_z \mathbf{e}_z$. Этот эффект возникает потому, что спиновый ток в глубине нормального металла поперечно-поляризован, а намагниченность описываемого гелимагнетика представляет собой простую поперечную спираль. Направление вектора $\mathbf{P}_{\ell}$, согласно (59), непосредственно определяется хиральностью гелимагнетика. Величина продольной поляризации P_{ℓ} мала по сравнению с P_0 , параметром малости служит отношение $a\tilde{W}^2 / \sqrt{2\lambda}$. Эффект возникновения в гелимагнетике продольно-поляризованного чисто спинового тока и продольной компоненты неравновесной намагниченности электронов, зависящих от хиральности спирали гелимагнетика, при инжекции из нормального металла с сильным СОВ поперечно-поляризованного спинового тока может быть назван “эффектом хиральной поляризации чисто спинового тока”.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построена теория для описания электронных транспортных явлений, лежащих в основе спин-орбитроники. Сформулирована система связанных уравнений движения для плотностей заряда и спина, а также электрического и спинового токов, учитывающая асимметричное (“косое”) спин-орбитальное рассеяние. Система уравнений дополнена феноменологическими граничными условиями, использованными для описания спин-орбитроники гетероперевода нормальный металл–гелимагнетик. Построена теория

инъекции в гелимагнетик чисто спинового тока, возникающего в нормальном металле как проявление спинового эффекта Холла.

Развитая теория показывает, что инъекция чисто спинового тока в проводящий гелимагнетик с магнитной структурой типа “простая спираль” из нормального металла с сильным СОВ имеет ряд существенных особенностей, связанных с поляризацией спиновой плотности электронов проводимости и спинового тока. Если в немагнитных материалах затухание инжектированного спинового тока характеризуется одним параметром – длиной спиновой диффузии L_S , то в гелимагнетиках затухание спинового тока, инжектированного вдоль оси магнитной спирали, описывается двумя характерными длинами.

Первая из них, длина L_D , характеризует масштаб спада поперечной (относительно оси спирали) компоненты неравновесной намагниченности электронов проводимости, сонаправленной с намагниченностью гелимагнетика. Если период магнитной спирали L_H велик по сравнению с L_S , то длина L_D совпадает с L_S . В гелимагнетиках, в которых период магнитной спирали мал по сравнению с L_S , длина L_D не превышает периода спирали L_H .

Вторая характерная длина, L_P , определяет масштаб спада продольной компоненты неравновесной намагниченности электронов проводимости и продольной поляризации спинового тока. Значение L_P определяется величиной обменного поля, действующего на намагниченность электронов проводимости со стороны локализованных электронов. Основное влияние на спиновую инъекцию на масштабах длины порядка L_P оказывает прецессия намагниченности электронов проводимости в неоднородном обменном поле, создаваемом магнитной спиралью гелимагнетика. В короткопериодных гелимагнетиках с $L_H \ll L_S$ существенные изменения поляризации спинового тока происходят на расстояниях L_P , много меньших периода спирали L_H .

Величина чисто спинового тока, инжектированного из металла с сильным СОВ, непосредственно определяется величиной двух параметров. Первый из них – это отношение времени релаксации импульса электронов проводимости к характерному времени спиновой релаксации, обусловленной “косым” рассеянием электронов. Второй параметр характеризует “прозрачность” границы раздела нормальный металл–гелимагнетик для электронов проводимости.

Если инъекция спинового тока в гелимагнетик из нормального металла обусловлена СОВ, ответственным за генерацию в нормальном металле поперечно-поляризованного спинового тока, текущего вдоль нормали к поверхности разде-

ла, то на границе раздела индуцируется спиновый ток, имеющий компоненту с продольной поляризацией. При этом направление вектора продольной поляризации непосредственно определяется хиральностью гелимагнетика. Предсказанный эффект назван “эффектом хиральной поляризации чисто спинового тока”. Показано также, что тангенциальная компонента поляризации электронов проводимости вращается при инъекции вокруг оси магнитной спирали.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 22-22-00220.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stashkevich A.A.* Spin-orbitronics a novel trend in spin oriented electronics // Изв. вузов России. Радиоэлектроника. 2019. Т. 22. С. 45–54.
2. *Manchon A., Zelzny J., Miron I. M., Jungwirth T., Sinova J., Thiaville A., Garello K., Gambardella P.* Current-induced spin-orbit torques in ferromagnetic and antiferromagnetic systems // Rev. Mod. Phys. 2019. V. 91. P. 035004.
3. *Cao Y., Xing G., Lin H., Zhang N., Zheng H., Wang K.* Prospect of spin-orbitronic devices and their applications // iScience. 2020. V. 23. P. 101614.
4. *Ando K.* Generation and manipulation of current-induced spin-orbit torques // Proc. Jpn. Acad., Ser. B. 2021. V. 97. P. 499–519.
5. *Go D., Jo D., Lee H.-W., Kläui M., Mokrousov Y.* Orbital currents in solids // Europhys. Lett. 2021. V. 135. P. 37001.
6. *Дьяконов М.И., Перель В.И.* О возможности ориентации электронных спинов током // Письма в ЖЭТФ. 1971. Т. 13. С. 657–660.
7. *Dyakonov M.I., Perel V.I.* Current-induced spin orientation of electrons in semiconductors // Phys. Lett. A. 1971. V. 35. P. 459–460.
8. *Hirsch J.E.* Spin Hall effect // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83. P. 1834–1837.
9. *Zhang S.* Spin Hall effect in the presence of spin diffusion // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. P. 393–396.
10. *Hoffmann A.* Spin Hall effects in metals // IEEE Trans. Magn. 2013. V. 49. P. 5172–5193.
11. *Niimi Y., Otani Y.* Reciprocal spin Hall effects in conductors with strong spin–orbit coupling: A review // Rep. Prog. Phys. 2015. V. 78. P. 124501.
12. *Sinova J., Valenzuela S.O., Wunderlich J., Back C.H., Jungwirth T.* Spin Hall Effects // Rev. Mod. Phys. 2015. V. 87. P. 1213–1259.
13. *Dyakonov M.I. (ed.)* Spin Physics in Semiconductors. Springer Series in Solid-State Sciences. 2017. V. 157. 532 p.
14. *Kato Y.K., Myers R.C., Gossard A.C., Awschalom D.D.* Observation of the spin Hall effect in semiconductors // Science. 2004. V. 306. P. 1910–1913.
15. *Valenzuela S.O., Tinkham M.* Direct electronic measurement of the spin Hall effect // Nature (London). 2006. V. 442. P. 176–179.

16. Kimura T., Otani Y., Sato T., Takahashi S., Maekawa S. Room-temperature reversible spin Hall effect // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 98. P. 156601.
17. Ramaswamy R., Lee J.M., Cai K., Yang H. Recent advances in spin-orbit torques: Moving towards device applications // *Appl. Phys. Rev.* 2018. V. 5. P. 031107.
18. Pham V.T., Cosset-Chéneau M., Brenac A., Boulle O., Marty A., Attané J.-P., Vila L. Evidence of interfacial asymmetric spin scattering at ferromagnet-Pt interfaces // *Phys. Rev. B.* 2021. V. 103. P. L201403.
19. Zhang W., Jungfleisch M.B., Jiang W., Pearson J.E., Hoffmann A., Freimuth F., Mokrousov Y. Spin Hall effects in metallic antiferromagnets // *Phys. Rev. Lett.* 2014. V. 113. P. 196602.
20. Yang Y., Xu Y., Zhang X., Wang Y., Zhang S., Li R.-W., Mireshekarloo M.S., Yao K., Wu Y., Fieldlike spin-orbit torque in ultrathin polycrystalline FeMn films // *Phys. Rev. B.* 2016. V. 93. P. 094402.
21. Wadley P., Howells B., Zelezný J., Andrews C., Hills V., Campion R.P., Novák V., Olejník K., Maccherozzi F., Dhesi S.S., Martin S.Y., Wagner T., Wunderlich J., Freimuth F., Mokrousov Y., Kunes J., Chauhan J.S., Grzybowski M.J., Rushforth A.W., Edmonds K.W., Gallagher B.L., Jungwirth T. Electrical switching of an antiferromagnet // *Science*. 2016. V. 351. P. 587.
22. DuttaGupta S., Kurenkov A., Tretiakov O.A., Krishnaswamy G., Sala G., Krizakova V., Maccherozzi F., Dhesi S.S., Gambardella P., Fukami S., Ohno H. Spin-orbit torque switching of an antiferromagnetic metallic heterostructure // *Nat. Commun.* 2020. V. 11. P. 5715.
23. Mishra R., Yu J., Qiu X., Motapohtula M., Venkatesan T., Yang H. Anomalous current-induced spin torques in ferrimagnets near compensation // *Phys. Rev. Lett.* 2017. V. 118. P. 167201.
24. Takeuchi Y., Yamane Y., Yoon J.-Y., Itoh R., Jinnai B., Kanai S., Ieda J., Fukami S., Ohno H. Chiral-spin rotation of non-collinear antiferromagnet by spin-orbit torque // *Nat. Mater.* 2021. V. 20. P. 1364–1370.
25. Aqeel A., Vlietstra N., Heuver J.A., Bauer G.E.W., Nohe-da B., van Wees B.J., Palstra T.T.M. Spin-Hall magnetoresistance and spin Seebeck effect in spin-spiral and paramagnetic phases of multiferroic CoCr_2O_4 // *Phys. Rev. B.* 2015. V. 92. P. 224410.
26. Aqeel A., Vlietstra N., Roy A., Mostovoy M., van Wees B.J., Palstra T.T.M. Electrical detection of spiral spin structures in $\text{Pt|Cu}_2\text{OSeO}_3$ heterostructures // *Phys. Rev. B.* 2016. V. 94. P. 134418.
27. Aqeel A., Mostovoy M., van Wees B.J., Palstra T.T.M. Spin-Hall magnetoresistance in multidomain helical spiral systems // *J. Phy. D: Appl. Phys.* 2017. V. 50. P. 174006.
28. Устинов В.В., Ясюлевич И.А. Электронный спиновый ток и спин-зависимые гальваномагнитные явления в металлах // *ФММ*. 2020. Т. 121. С. 257–269.
29. Вонсовский С.В. Магнетизм // М.: Наука, 1971. 1032 с.
30. Ustinov V.V., Yasyulevich I.A. Electrical magnetochiral effect and kinetic magnetoelectric effect induced by chiral exchange field in helical magnetics // *Phys. Rev. B.* 2020. V. 102. P. 134431.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.76:539.25

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И РАСПАД СОЕДИНЕНИЙ С КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ АУРИВИЛЛИУСА В ПСЕВДОБИНАРНОЙ МЕТАСТАБИЛЬНОЙ СИСТЕМЕ Bi_2GeO_5 – Bi_2SiO_5

© 2023 г. Т. В. Бермешев^а*, Е. Ю. Подшибякина^а, М. П. Бундин^а, Е. В. Мазурова^б,
А. С. Самойло^а, А. С. Ясинский^{а,с}, О. В. Юшкова^а, Д. С. Ворошилов^а, В. М. Беспалов^а,
А. Н. Залогов^а, П. О. Юрьев^а

^аСибирский федеральный университет, просп. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

^бИнститут химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук,
Академгородок, 50, стр. 24, Красноярск, 660036 Россия

^сIME, Institute for Process Metallurgy and Metal Recycling, RWTH Aachen University, Intzestraße, 3, Aachen, 52056 Germany

*e-mail: irbis_biv@mail.ru

Поступила в редакцию 20.09.2022 г.

После доработки 13.10.2022 г.

Принята к публикации 01.12.2022 г.

Изучена возможность частичного замещения Ge на Si в структуре Bi_2GeO_5 при синтезе его из расплава, а также влияние замещения на структуру синтезируемого материала. Исследована микроструктура синтезированных соединений после их полного распада. С помощью рентгенофазового анализа и оптической микроскопии установлено, что метастабильные силикат и германат висмута со структурой типа Ауривиллиуса образуют непрерывный ряд твердых растворов. Показано, что после распада соединений квазибинарной системы Bi_2SiO_5 – Bi_2GeO_5 , вне зависимости от процента замещения Ge на Si, получается смешанная структура, состоящая из крупных кристаллов $\text{Bi}_4\text{Si}(\text{Ge})_3\text{O}_{12}$ и точечной эвтектики $\text{Bi}_{12}\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_{20} + \text{Bi}_4\text{Si}(\text{Ge})_3\text{O}_{12}$. При медленном нагреве до температур отжига (13.5°C/мин) будет формироваться более мелкодисперсная и однородная структура распада, чем при быстром нагреве (загрузка в уже заранее разогретую печь), при котором структура будет более крупнозернистой и неоднородной. При этом, когда содержание оксидов кремния и германия в сплаве близкое (20/30–30/20 мол. %), в материале могут возникать области с крупной, схожей с дендритной, структурой. Такие области мало отличаются по химическому составу от окружающего их материала и проявляются как при медленном, так и при быстром нагреве материала до температур отжига.

Ключевые слова: Bi_2GeO_5 – Bi_2SiO_5 , метастабильное состояние, кристаллизация, распад, частичное замещение

DOI: 10.31857/S0015323022601258, EDN: HKJPNJ

ВВЕДЕНИЕ

Метастабильный германат висмута Bi_2GeO_5 со слоистой кристаллической структурой типа Ауривиллиуса (КСА) [1], образующийся в системе Bi_2O_3 – GeO_2 , известен как сегнетоэлектрик с высокой температурой Кюри [2–4], обладает высокой ионной проводимостью по кислороду [5], высокой активностью и селективностью в реакции окислительной димеризации метана [6]. Bi_2GeO_5 используется для получения перспективной стеклокерамики [7] и предлагается в качестве фотокатализатора для дезактивации токсичных органических соединений [8] и оксидов азота (NO) [9].

Однако в виду высокой стоимости, входящего в состав Bi_2GeO_5 оксида германия (GeO_2), боль-

ший интерес у исследователей получил схожий с ним по строению и свойствам силикат висмута – Bi_2SiO_5 (система Bi_2O_3 – SiO_2). Силикату висмута в последние годы посвящено множество научных работ, в которых он как в чистом виде, так и с легирующими компонентами, а также в составе различных гетероструктур предлагается как перспективный фотокатализатор [10–13]. Силикат висмута с КСА также предлагается в качестве катализатора для восстановления CO_2 до CO [14], окислительного дегидрирования *n*-бутана в бутadiен [15], производства метил олеата [16], а также адсорбента для удаления Cr(IV) из водных растворов [17]. На основе Bi_2SiO_5 возможно создание надежных логометрических оптических термо-

метров, устойчивых к высоким температурам и экстремальным кислотным средам [18]; сегнето-электрических запоминающих устройств [19]; метакомпозитов с отрицательной диэлектрической проницаемостью [20]; интегральных конденсаторов нового поколения [21].

К настоящему времени существует множество способов синтеза германата и силиката висмута с КСА. Данные способы включают легирование, нанесение покрытий и другие операции, направленные, в основном, на изменение морфологии поверхности с целью улучшения каталитических свойств материала.

Однако синтез из расплава до сих пор один из самых быстрых и простых в исполнении способов синтеза. Он не требует дополнительных компонентов реакции и оборудования, а также позволяет получать особо чистые продукты без загрязнений посторонними веществами. При этом легирование в расплаве является весьма удобным, так как жидкий оксид висмута (в виде расплава) — идеальный высокотемпературный растворитель, активно взаимодействующий со всеми известными веществами.

Каждая из двух бинарных систем ($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$), в которых находятся рассмотренные выше соединения с КСА, представлена одной диаграммой стабильного равновесия и двумя диаграммами метастабильного равновесия. В области жидкого состояния на фазовых диаграммах также были выделены 3 температурные зоны — А, В и С. Охлаждение расплава из данных зон, по-разному влияет на состояние образующихся кристаллических фаз [6].

В работах [22–24], было показано, что основными факторами, определяющими формирование фазового состава продуктов кристаллизации в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$, являются предварительная термическая обработка расплава, которая обеспечивает его переход в метастабильное состояние, а также взаимодействие расплава с оксидами платины на стенках и дне тигля.

Несмотря на всю свою схожесть, Bi_2GeO_5 и Bi_2SiO_5 все же имеют несколько отличные друг от друга микроструктуру и физико-химические свойства. Это делает в ряде случаев предпочтительным применение какого-то одного из этих соединений — каждого в своей сфере и условиях. Изучение же возможности частичного замещения дорогостоящего оксида германия на более дешевый оксид кремния в структуре соединения Bi_2GeO_5 , может позволить не только получить экономическую выгоду, но и управлять структурой и свойствами синтезируемых материалов, в том числе и при помощи компьютерных расчетов. Наглядная возможность подобного моделирования метастабильных фаз продемонстрирована в работе [25].

Таблица 1. Исходный состав навесок, загружаемый в тигель перед плавкой

№ образца	Bi_2O_3 , мол. %	SiO_2 , мол. %	GeO_2 , мол. %
1	50	40	10
2	50	30	20
3	50	20	30
4	50	10	40

Изучение квазибинарного разреза $\text{Bi}_2\text{GeO}_5\text{—Bi}_2\text{SiO}_5$ подразумевает работу с тройной диаграммой метастабильного равновесия. Однако в настоящее время нам не известно о существовании полностью построенной тройной диаграммы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2\text{—SiO}_2$ метастабильного равновесия. В работе [26] представлены проекции поверхности ликвидуса в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—GeO}_2$ в стабильном и метастабильном равновесии, а в [27] — первая попытка построения политемпературного разреза квазибинарной системы $\text{Bi}_2\text{SiO}_5\text{—Bi}_2\text{GeO}_5$ в состоянии метастабильного равновесия (одна точка). Таким образом, целью данной работы было изучение возможности частичного замещения Ge на Si в структуре Bi_2GeO_5 при синтезе его из расплава, а также влияния замещения на структуру синтезируемого материала.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные образцы массой 10 г, полученные смешением в эквимолярном отношении оксида висмута (III) в α -модификации квалификации “ос. ч.”, оксида германия(IV) в рутилоподобной модификации квалификации “ч.д.а.” и аморфного оксида кремния(IV) с квалификацией “ч. д. а.”, помещали в платиновый тигель и нагревали в электрической печи сопротивления (LMV 02/12) в воздушной атмосфере до температуры 1180°C, со скоростью ~20°C/мин, затем выдерживали в изотермических условиях 1 ч, после чего охлаждали с тиглем на воздухе. Охлаждение на воздухе было выбрано как наиболее оптимальное, так как оно не требует дополнительных закалочных баков, как для закалки в воду, и не такое длительное, как охлаждение с печью. Влияние скоростей охлаждения на формирование метастабильных Bi_2SiO_5 и Bi_2GeO_5 подробно рассмотрено в [22, 23]. Исходный состав навесок, загружаемый в тигель перед плавкой, приведен в табл. 1.

Термический анализ проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия) (нагрев до 900°C и охлаждение до 250°C со скоростью 10°C/мин, в динамической атмосфере — воздух, скорость про-

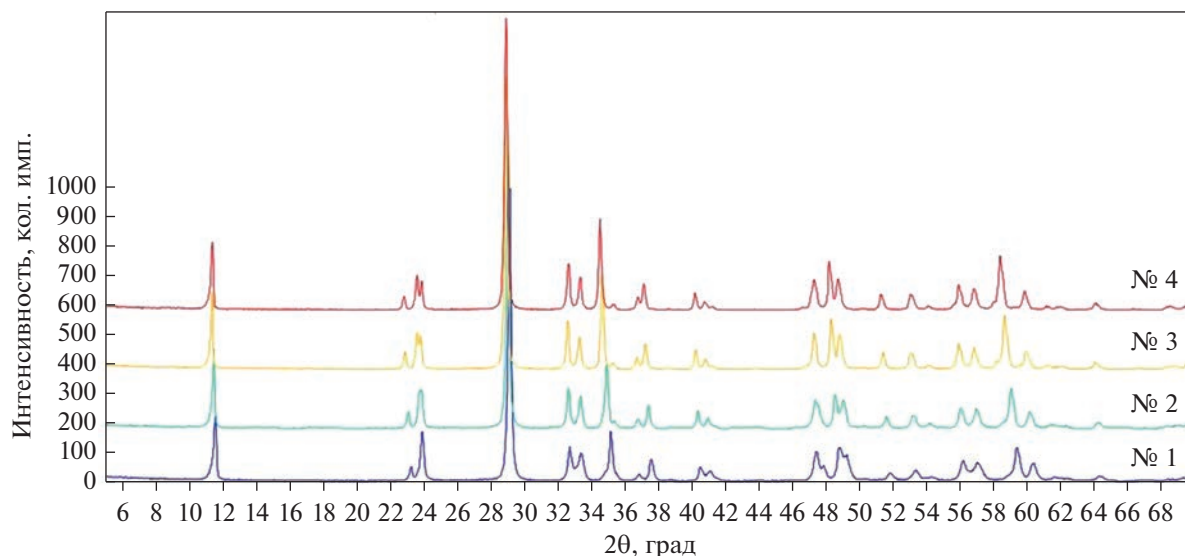


Рис. 1. Дифрактограммы образцов различных составов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--SiO}_2$, полученные охлаждением на воздухе от 1180°C ; номера образцов № 1, № 2, № 3 и № 4 соответствуют исходному составу, представленному в табл. 1; все представленные на дифрактограмме пики соответствуют одной фазе со структурой ауривиллиуса $\text{Bi}_{12}\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_5$.

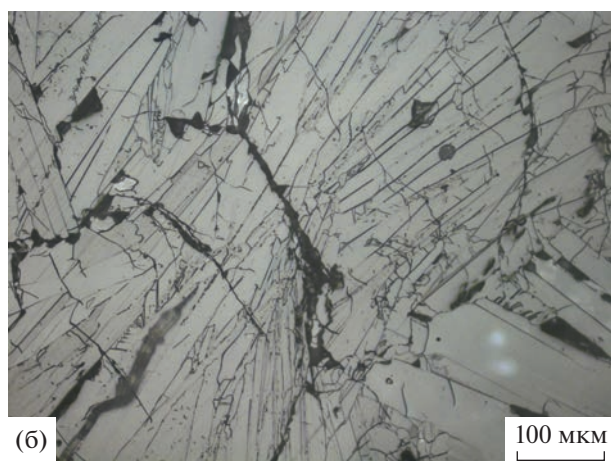
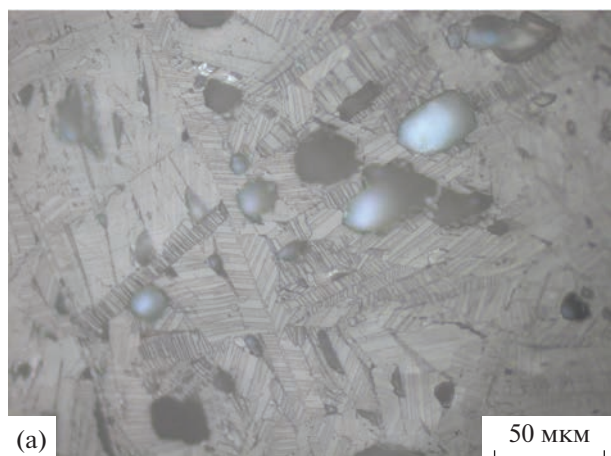


Рис. 2. Микроструктура соединения Bi_2SiO_5 (а) и Bi_2GeO_5 (б).

дувки — 15 мл/мин). Внешний вид поверхности образцов наблюдали с помощью стереоскопа Stemi 2000 (Carl Zeiss). Исследование микроструктуры выполняли с использованием оптического микроскопа Carl Zeiss Axio Observer A1m на микрошлифах, полученных после шлифовки, полировки и химического травления. Растровую электронную микроскопию (РЭМ) и локальный рентгеноспектральный анализ проводили на HITACHI TM-3000 и HITACHI TM-4000. Рентгенофазовый анализ порошка проводили на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Полнопрофильное уточнение по методу Ритвельда параметров ячейки и степени заполнения позиции Si/Ge проводили в программе Toras.

Отжиги для изучения процесса распада полученных метастабильных соединений (табл. 1) проводили при температуре 835°C в электрической печи сопротивления (LMV 02/12) в воздушной атмосфере. Образцы загружали либо в уже заранее разогретую печь, либо нагревали вместе с печью со скоростью $13.5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Время выдержки составляло 1 ч. Охлаждение в обоих случаях велось на воздухе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез. По результатам рентгенофазового анализа (рис. 1) видно, что во всех случаях было получено метастабильное соединение со структурой Ауривиллиуса, которое, в зависимости от процента замещения Ge на Si, будет идентифицироваться как Bi_2GeO_5 , либо Bi_2SiO_5 . Микроструктуры данных соединений представлены на рис. 2.

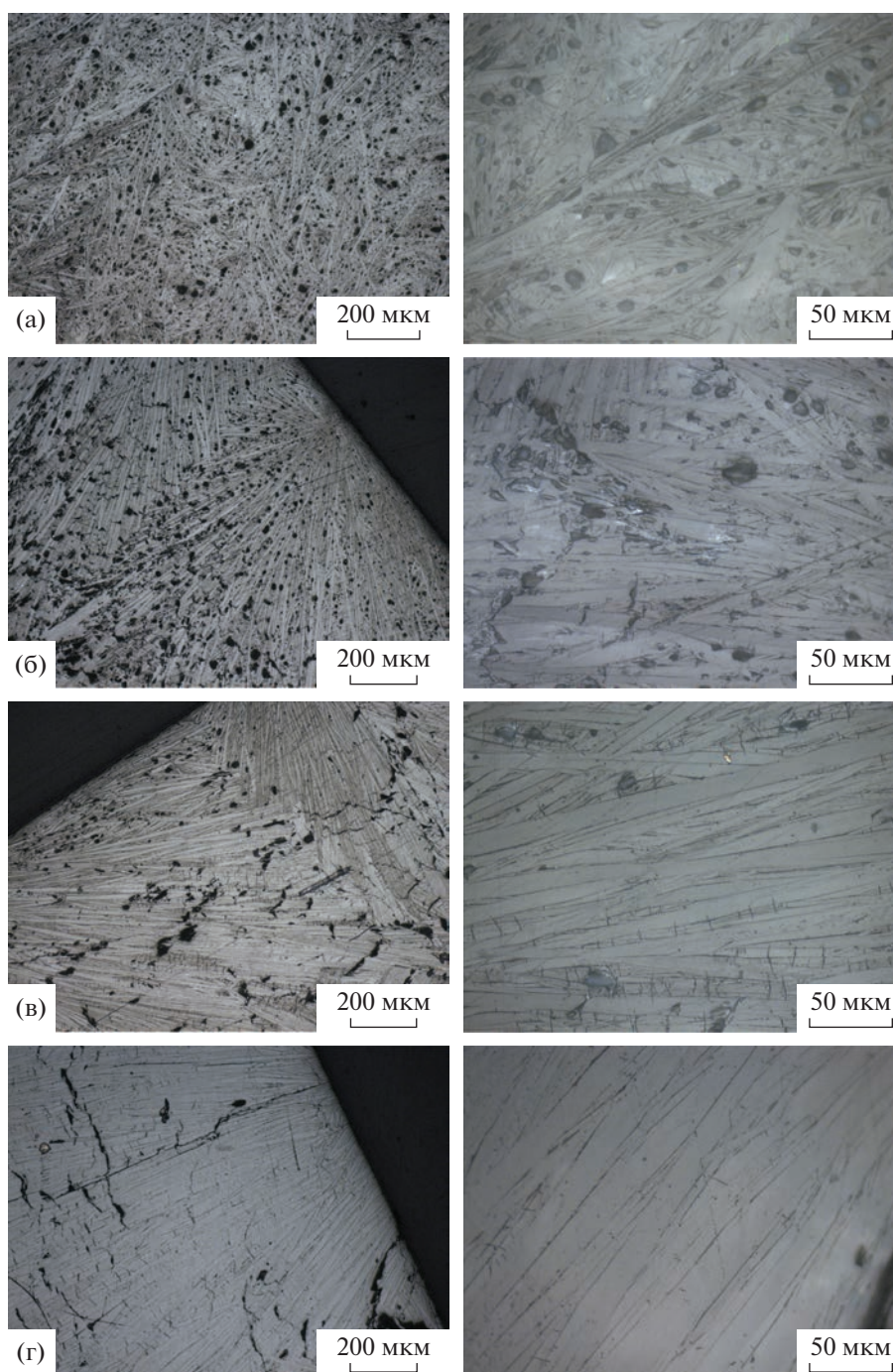


Рис. 3. Микроструктура соединений различных составов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--SiO}_2$, полученных охлаждением на воздухе от 1180°C : а – образец № 1, б – № 2, в – № 3, г – № 4 (табл. 1).

Как видно из приведенной на рис. 3а микроструктуры, при замещении оксида германия оксидом кремния на 40 мол. % структура материала на малых увеличениях сохраняет вид, схожий со структурой чистого Bi_2SiO_5 [23]. Однако на большем увеличении (правая колонка), заметно, что в материале отсутствует субзеренная структура, хорошо различимая в чистом Bi_2SiO_5 .

При уменьшении процента замещения GeO_2 на SiO_2 (рис. 3б–3г) микроструктура материала будет все более напоминать структуру германата висмута, состоящую из ориентированных пакетов пластин, растущих из единого центра, где, по-видимому, образовывались первые зародыши метастабильной фазы [22].

На термограммах (рис. 4) хорошо заметно, что температура начала распада метастабильного со-

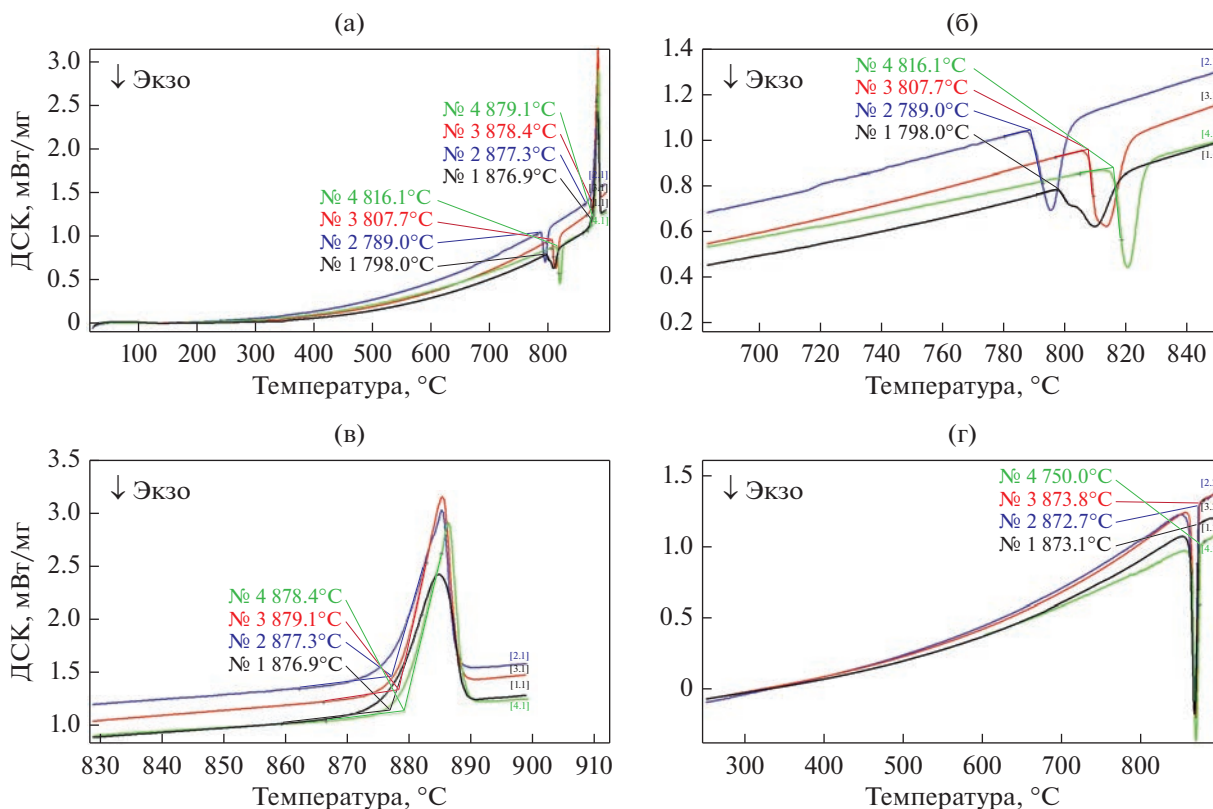


Рис. 4. Термограммы образцов различных составов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--SiO}_2$, полученные в режиме нагрева (а – общий вид; б, в – увеличенные участки, соответствующие распаду и плавлению) и охлаждения (г), где черный цвет – образец № 1, синий – № 2, красный – № 3, зеленый – № 4 (см. табл. 1).

единения $\text{Bi}_2\text{Ge}(\text{Si})\text{O}_5$ при уменьшении процента замещения оксида германия на оксид кремния повышается. Исключение составляет лишь образец № 1 (10 мол. % GeO_2), который выбивается из общей зависимости, и в нем распад начинается при 798°C (рис. 4а, 4б). Температуры же начала плавления образцов с различным процентом замещения находятся близко друг к другу (рис. 4а, 4в), не имеют заметных выпадов и демонстрируют тенденцию к увеличению с ростом содержания мол. % GeO_2 в образце. Температуры кристаллизации находятся в диапазоне 872.7–875.0°C (рис. 4г).

Распад. Так как распад метастабильных соединений Bi_2SiO_5 и Bi_2GeO_5 на смесь стабильных фаз ($\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20} + \text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20} + \text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) играет важную роль в получении перспективных катализаторов и связующего для спекания керамики со специальными свойствами [6], нами также были исследованы процессы распада, протекающие в образцах $\text{Bi}_2\text{Ge}(\text{Si})\text{O}_5$ с частичным замещением Ge на Si. Температуру отжига (835°C) выбрали с учетом данных термического анализа, чтобы обеспечить полный распад метастабильных соединений.

Как показали результаты рентгенофазового анализа (рис. 5), и в случае медленного нагрева с печью и в случае загрузки образцов в уже разогретую печь, после отжига мы получаем смесь из двух стабильных соединений $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20} + \text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$. При этом также, в зависимости от процента замещения Ge на Si в материале, на дифрактограммах будет идентифицироваться смесь $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20} + \text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (там, где материал более обогащен Si) либо смесь $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20} + \text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (там, где материал более обогащен Ge). Это объясняется схожими составами и строением как исходно синтезируемых метастабильных фаз, так и продуктов их распада, что обеспечивает простое замещение атомов Ge на Si в их кристаллической решетке.

Микроструктура материала с разным процентом замещения Ge на Si после распада (рис. 6, левая колонка) состоит из длинных светлых кристаллов, имеющих большую протяженность и схожее с дендритным строение, а также мелких черно-белых образований, расположенных по границам светлых кристаллов. При большем увеличении (рис. 6, правая колонка) хорошо заметен точечный характер черно-белых кристаллов и их неоднородность. Учитывая особенности внешнего вида, данные рентгенофазового анализа, а так-

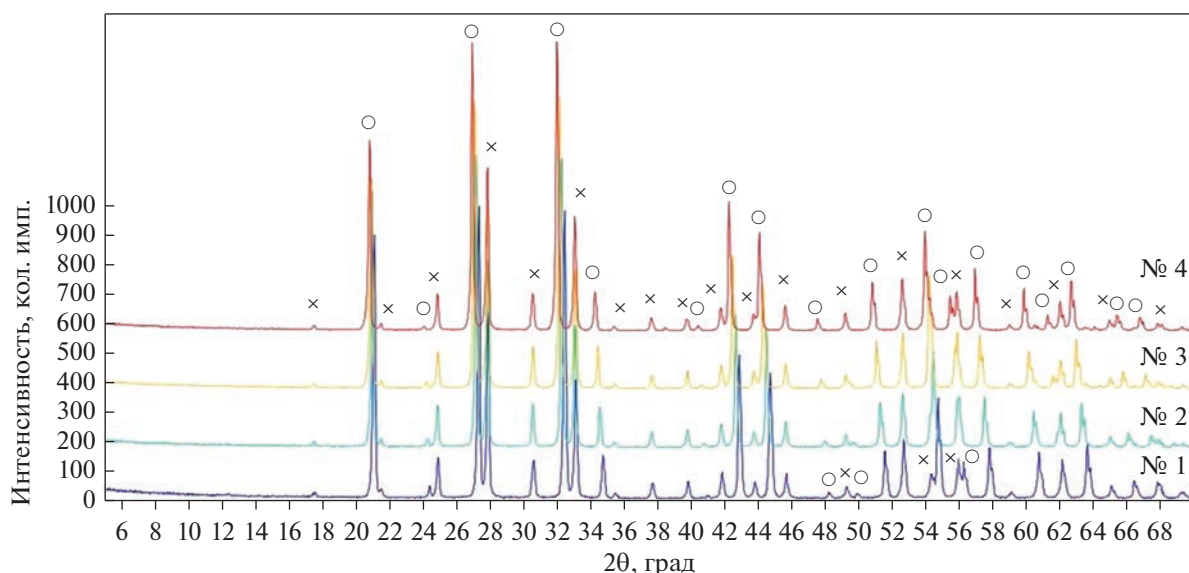


Рис. 5. Пример дифрактограммы образцов различных составов (см. табл. 1) системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2\text{--SiO}_2$, после отжига при 835°C (при загрузке в заранее разогретую печь и при нагреве с печью со скоростью 13.5°C/мин) в течение 1 ч, с последующим охлаждением на воздухе; номера образцов № 1, № 2, № 3 и № 4 соответствуют исходному составу, представленному в табл. 1; ○ — $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, × — $\text{Bi}_{12}\text{Si}_2\text{O}_{20}$.

же стабильное фазообразование в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, можно сделать вывод о том, что светлые крупные кристаллы, хорошо различимые даже на малом увеличении, являются $\text{Bi}_4\text{Si}(\text{Ge})_3\text{O}_{12}$, а мелкие черно-белые кристаллы ни что иное, как точечная эвтектика $\text{Bi}_{12}\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_{20} + \text{Bi}_4\text{Si}(\text{Ge})_3\text{O}_{12}$.

Также следует отметить, что видимых различий в микроструктуре в зависимости от процента замещения Ge на Si не наблюдается. При этом в образцах после распада (также как и в исходных состояниях) в больших количествах будут присутствовать поры.

Это предположение хорошо согласуется как с результатами рентгенофазового анализа, так и результатами растровой электронной микроскопии (рис. 7). На РЭМ-изображении при цветовом картировании по элементам хорошо заметно, что светлые крупные кристаллы (дендриты) обогащены германием и кремнием, а мелкие образования по их границам (эвтектика) — висмутом.

Возможная неоднородность при распаде

При помещении образцов на отжиг в уже заранее разогретую печь, микроструктура будет более крупной и менее однородной, чем при медленном нагреве с печью (рис. 8). Подобное явление можно объяснить тем, что температура отжига, обеспечивающая полный распад метастабильных соединений, лежит близко к температуре солидуса метастабильных систем [6], что может вызывать локальное плавление образца еще до того,

как синтезированное соединение успеет претерпеть распад с образованием более тугоплавких стабильных фаз ($\text{Bi}_{12}\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_{20} + \text{Bi}_4\text{Si}(\text{Ge})_3\text{O}_{12}$). Этому также может способствовать и дополнительный нагрев образцов (“самораскаливание”) при распаде, так как подобный фазовый переход будет сопровождаться мощным экзотермическим эффектом. Немаловажным фактором будет и высокий градиент температур, который также будет приводить к образованию более грубой и неоднородной микроструктуры.

Также следует отметить, что в образцах, содержащих близкое друг к другу количество Ge и Si (образец № 2 и № 3), возникают области с грубой дендритной структурой (рис. 9). Примечательно, что такие области будут образовываться и при медленном нагреве с печью (рис. 9а, 9б), и при помещении образцов в уже разогретую печь (рис. 9в, 9г). Этот факт говорит о том, что появление таких областей, возможно, связано не со скоростью нагрева, а с неоднородностью, возникающей в исходном материале еще во время синтеза из расплава и являющейся следствием микрогетерогенности и макроскопического расслаивания, обнаруженного в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$.

Данные области могут быть как незаметны на макросъемке (рис. 10а) — после медленного нагрева с печью, так и наоборот — хорошо визуальны различными даже невооруженным глазом (рис. 10б) — после отжига с помещением образцов в уже заранее разогретую печь. Неоднородность также может возникать и по сечению образца. На рис. 11 (образец № 1, нагрев с печью) хорошо за-

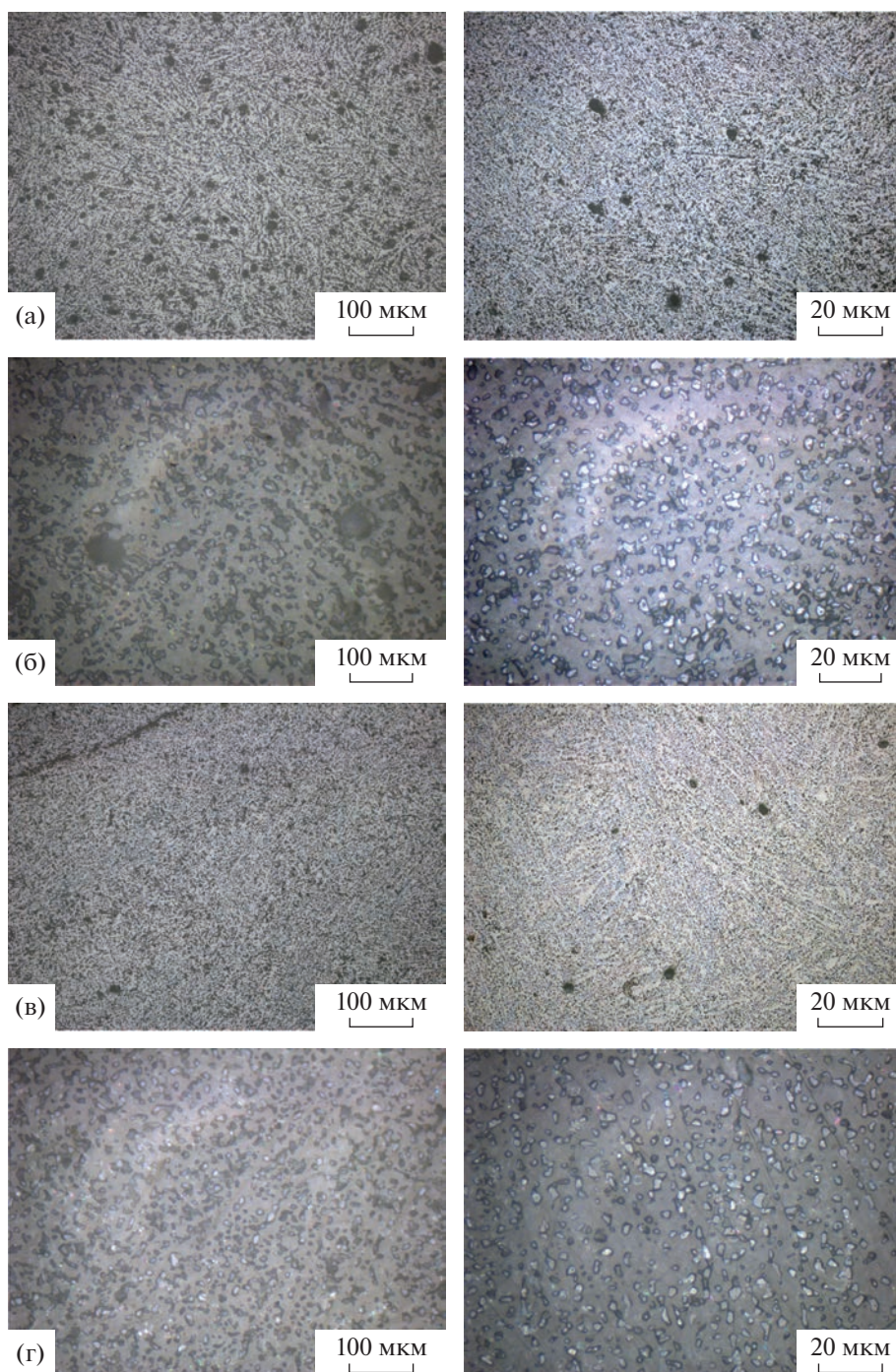


Рис. 6. Микроструктура материалов различных составов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2\text{—SiO}_2$ после отжига 830°C , в течение часа (нагрев с печью со скоростью $13.5^\circ\text{C}/\text{мин}$); а — образец № 1; б — № 2; в — № 3; г — № 4 (см. табл. 1).

метно отличие края от основного тела образца. Подобная неоднородность может возникать вследствие неравномерной кристаллизации метастабильных фаз при их охлаждении из расплава, когда расплав, контактирующий с дном и стенками тигля, будет охлаждаться более быстро, чем расплав в центральных участках. Подобная неод-

нородность может сохраняться и после отжига метастабильных соединений с их полным распадом.

Однако на большом увеличении заметно, что после распада и основной объем материала (рис. 6), и области с различными неоднородностями в центральных и краевых областях (рис. 8, 9, 11) имеют схожую микроструктуру, состоящую

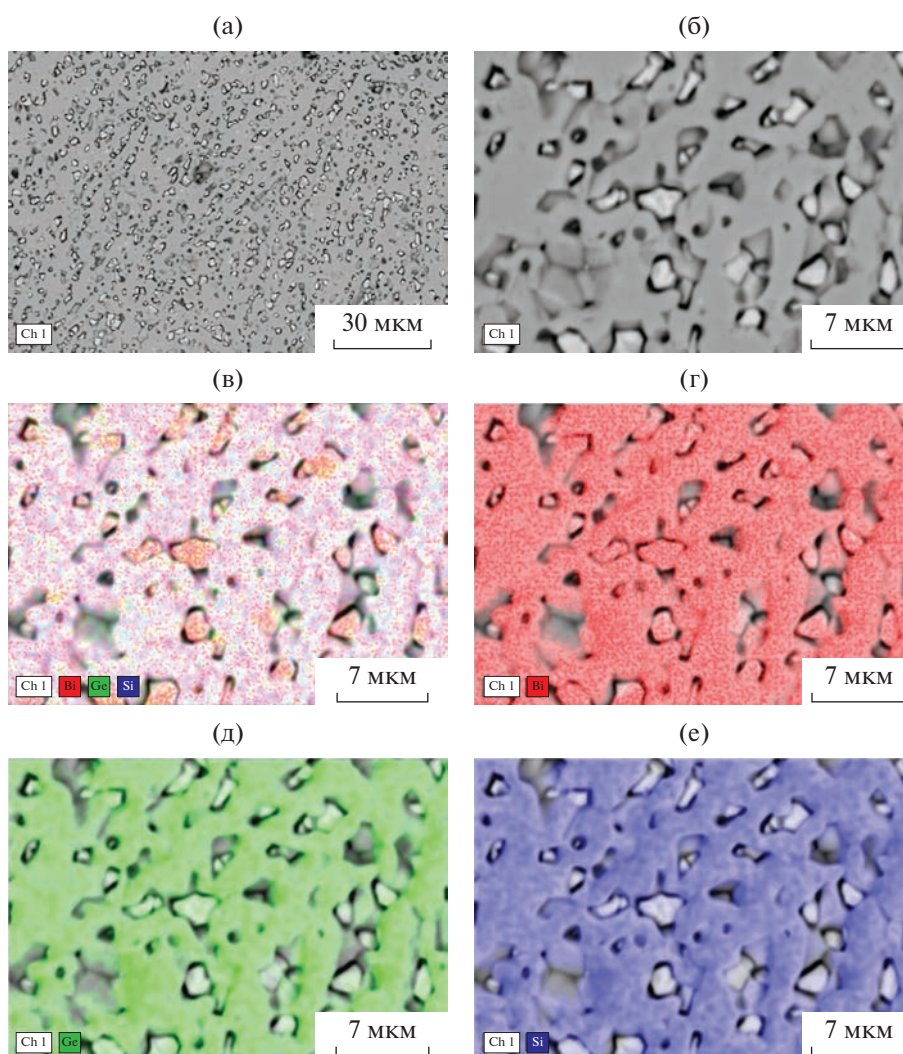


Рис. 7. РЭМ образца № 1, общий вид при разном увеличении (а), (б), а также цветное картирование по элементам: одновременно по Bi, Ge, Si (в); отдельно по Bi (г), Ge (д) и Si (е).

из дендритов и эвтектики. Это подтверждается как результатами рентгенофазового анализа, который во всех случаях показывает, что в образцах (при быстром и при медленном нагреве) нет никаких

посторонних примесных фаз, только $\text{Bi}_{12}\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_{20}$ и $\text{Bi}_4\text{Si}(\text{Ge})_3\text{O}_{12}$, так и результатами РЭМ (табл. 2). Из результатов РЭМ видно, что хоть в вышеописанных областях с неоднородной микроструктурой

Таблица 2. Результаты РЭМ исследования, полученные из различных участков образцов № 1, № 2 и № 3 (см. табл. 1), после отжига с медленным нагревом с печью и после отжига с помещением в уже заранее разогретую печь

№ образца	Режим нагрева	Область	Среднее содержание элемента, ат. %		
			Bi	Si	Ge
1	Нагрев с печью	Край	59.02	32.53	8.44
1	Нагрев с печью	Центр	61.88	30.81	7.31
2	Нагрев с печью	Край (рис. 11а)	58.26	25.43	16.31
2	Нагрев с печью	Центр (рис. 6б)	61.38	21.17	14.45
2	Нагрев с печью	Грубые дендриты (рис. 9в, 9г)	60.14	24.23	15.63
3	В разогретую печь	Грубые дендриты (рис. 9 а, 9б)	62.32	23.11	14.57

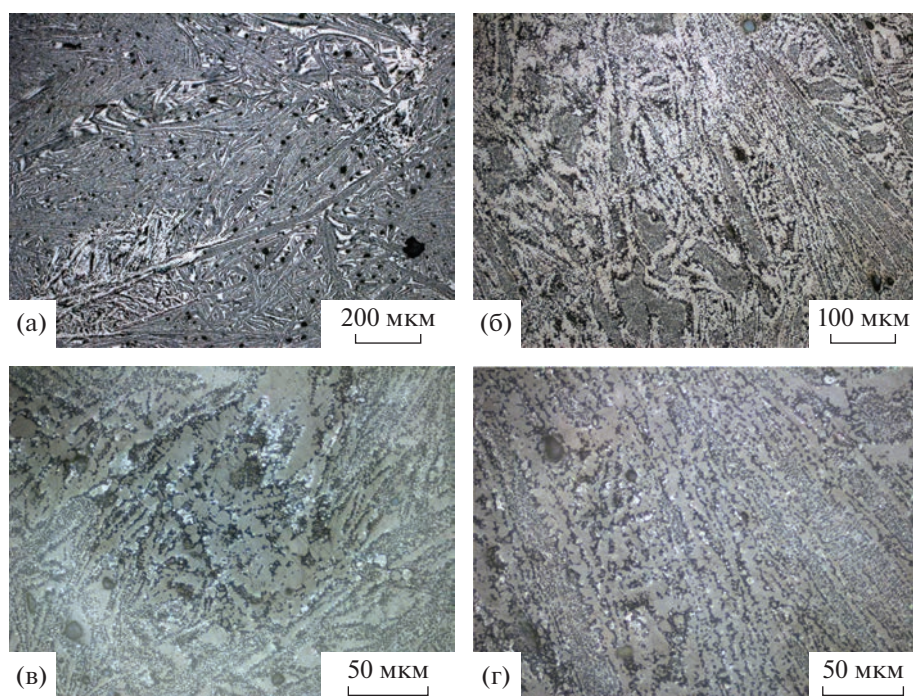


Рис. 8. Микроструктура материала в образцах № 3 (а, в) и № 4 (б, г), отожженных при 835°C, в течение 1 ч (помещались в уже разогретую печь).

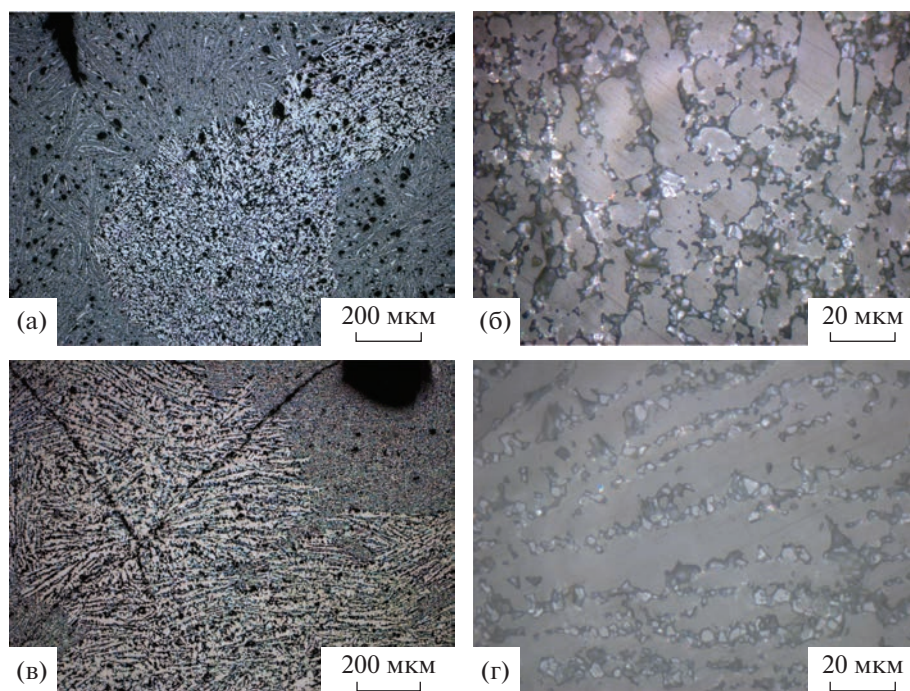


Рис. 9. Микроструктура материала, отожженного при 835°C, в течение 1 ч; отжиг в разогретой печи (образец № 3, а, б) и нагрев с печью (образец № 2, в, г).

рой и наблюдаются некоторые колебания по химическому составу, но все они количественно близки друг к другу.

Для проведения полнопрофильного уточнения информация об атомной структуре соединений, которые были определены в результате ко-

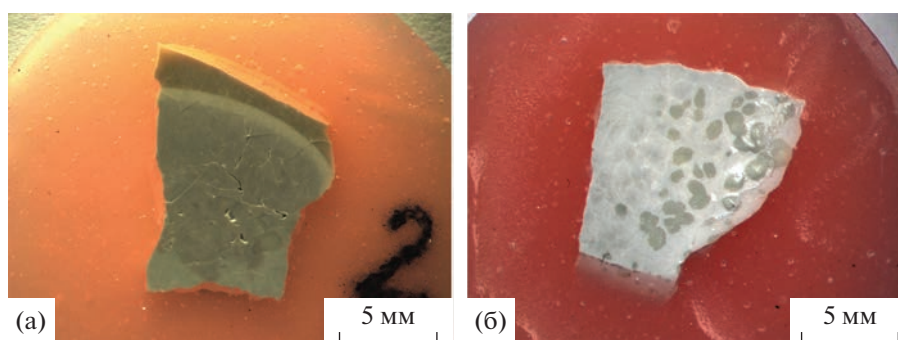


Рис. 10. Макроструктура образцов состава № 2 после отжига: медленный нагрев с печью (а), в разогретой печи (б).

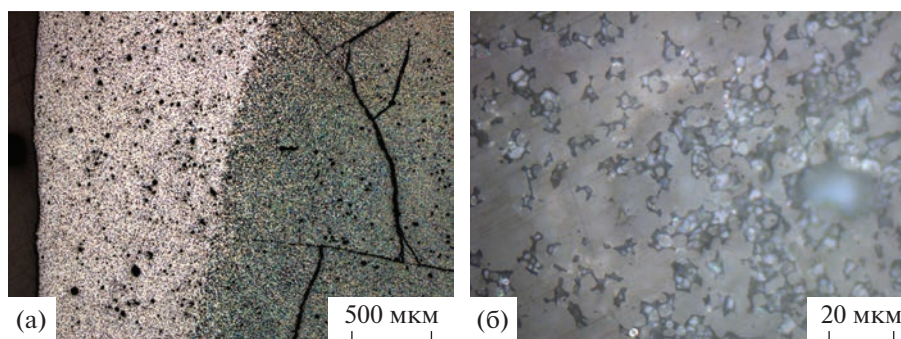


Рис. 11. Микроструктура образца № 2, отожженного при 835°C, в течение 1 ч, нагрев с печью; а — граница; б — тело образца.

личественного фазового анализа, была взята из база данных ICSD. Эти данные были загружены в программу Toras, и проведено полнопрофильное уточнение по методу Ритвельда параметров ячейки и степени заполнения позиции Si/Ge. Результаты этого уточнения приведены в табл. 3–5. Во всех структурах в независимой части ячейки содержится один атом кремния. В использованной модели заполняемость этой позиции кремния моделировалась так, что частично он может быть замещён на атом германия, причем суммарная заполняемость должна оставаться равной 1.

Таблица 3. Полнопрофильное уточнение по методу Ритвельда параметров ячейки и степени заполнения позиции Si/Ge для $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{SiO}_3)$ (пространственная группа $Cmc21$), исходное состояние

№ образца	1	2	3	4
$a, \text{\AA}$	15.323	15.412	15.508	15.605
$b, \text{\AA}$	5.475	5.484	5.488	5.492
$c, \text{\AA}$	5.373	5.371	5.376	5.382
Объем ячейки, $\text{\AA}^3$	450.8	454	457.5	461.2
Заполняемость позиции Si	0.22	0.15	0	0
Заполняемость позиции Ge	0.78	0.85	1	1

В целом, моделирование показало хорошую корреляцию между изменением объема ячейки и содержанием Ge в позиции Si. Исключение составляет структура $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{SiO}_3)$, в которой в по-

Таблица 4. Полнопрофильное уточнение по методу Ритвельда параметров ячейки и степени заполнения позиции Si/Ge для $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ (пространственная группа $I-43d$), после отжига

№ образца	1	2	3	4
$a, \text{\AA}$	10.331	10.379	10.428	10.474
Объем ячейки, $\text{\AA}^3$	1102.6	1118.1	1134.1	1148.9
Заполняемость позиции Si	0.84	0.7	0.5	0.32

Таблица 5. Полнопрофильное уточнение по методу Ритвельда параметров ячейки и степени заполнения позиции Si/Ge для $\text{Bi}_{12}\text{O}_{20}\text{Si}_1$ (пространственная группа $I23$), после отжига

№ образца	1	2	3	4
$a, \text{\AA}$	10.128	10.134	10.14	10.143
Объем ячейки, $\text{\AA}^3$	1038.8	1040.7	1042.7	1043.6
Заполняемость позиции Si	0.46	0.28	0.15	0.08

следних двух образцах, согласно результатам моделирования, содержание Ge не изменяется, но объем ячейки увеличивается. Возможно это вызвано тем, что у данного вещества понижается группа симметрии, однако этот эффект мы не моделировали.

ВЫВОДЫ

Показана возможность частичного замещения Ge на Si в структуре Bi_2GeO_5 при синтезе его из расплава. Показано, что метастабильные силикат и германат висмута со структурой типа Ауривиллиуса образуют непрерывный ряд твердых растворов.

Показано, что после распада соединений квазибинарной системы Bi_2SiO_5 – Bi_2GeO_5 , вне зависимости от процента замещения Ge на Si, получается смешанная структура, состоящая из крупных кристаллов $\text{Bi}_4\text{Si}(\text{Ge})_3\text{O}_{12}$ и точечной эвтектики ($\text{Bi}_{12}\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_{20} + \text{Bi}_4\text{Si}(\text{Ge})_3\text{O}_{12}$). При медленном нагреве до температур отжига ($13.5^\circ\text{C}/\text{мин}$) будет формироваться более мелкодисперсная и однородная структура распада, чем при быстром нагреве (загрузка в уже заранее разогретую печь), при котором структура будет более крупнозернистой и неоднородной. При этом, когда процент содержания оксидов кремния и германия в сплаве будет близок друг к другу (20/30–30/20 мол. %), в материале могут возникать области с крупной, схожей с дендритной, структурой. Такие области мало отличаются по химическому составу от окружающего их материала и проявляются как при медленном, так и при быстром нагреве материала до температур отжига.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (код научной темы ФСР3-2020-0013).

Использовано оборудование Красноярского краевого научно-исследовательского центра Федерального исследовательского центра “Красноярский научный центр СО РАН”.

Отмечено использование оборудования Центра коллективного пользования “Наукоемкие методы исследования и анализа новых материалов, наноматериалов и минерального сырья” ФГАОУ ВО “Сибирский федеральный университет”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aurivillius B., Lindblom C.J., Stenson P. The crystal structure of Bi_2GeO_5 // *Acta Chem. Scand.* 1964. V. 8. № 6. P. 1555–1557.
2. Фирсов А.В., Скороходов Н.Е., Астафьев А.В., Буш А.А., Стефанович С.Ю., Веневцев Ю.Н. Выращивание и некоторые свойства монокристаллов Bi_2GeO_5 и Bi_2SiO_5 // *Кристаллография.* 1984. Т. 29. № 3. С. 509–517.
3. Venevtsev Yu.N., Bush A.A., Politova E.D., Stefanovich S.Yu., Firsov A.V., Danilenko I.N., Kosse L.I., Astafiev A.V., Skorohodov N.E., Schashkov A.Yu., Medvedev B.S., Mirkin A.E., Reiman S.I., Rannev N.V., Efremov V.A., Trunov V.K. New Ferroelectric Oxides: Synthesis, Crystal Structures, Phase Transitions and Properties // *Ferroelectrics.* 1985. V. 63. P. 217–226.
4. Bush A.A., Koshelayeva V.G., Venevtsev Y.N. Crystals of the Bi_2GeO_5 – $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ System // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1985. V. 24. № 24-2. P. 625–627.
5. Харитонова Е.П., Воронкова В.И. Синтез и электрические свойства твердых растворов Bi_2V_1 – $x\text{Ge}_x\text{O}_5 + y$ // *Неорганические материалы.* 2007. Т. 43. № 1. С. 60–65.
6. Жебев В.П. Метастабильные состояния в оксидных висмутсодержащих системах. М.: МАКС Пресс, 2003. 162 с.
7. Panyata S., Eitssayeam S., Rujijanagul G., Tunkasiri T., Munpakdee A., Pengpat K. Electrical properties of bismuth germanate (Bi_2GeO_5) ferroelectric glass-ceramics prepared by two different methods // *J. Integrated Ferroelectrics.* 2019. V. 195. P. 187–195.
8. Liu W., Jin R., Hu L., Zhong H., Ren L., Hu I S. Facile fabrication of Ag– Bi_2GeO_5 microflowers and the high photodegradable performance on RhB // *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics.* 2019. V. 30. P. 10912–10922.
9. Li X., Zhang W., Cui W., Li J., Sun Y., Jiang G., Huang H., Zhang Y., Dong F. Reactant activation and photocatalysis mechanisms on Bi-metal@ Bi_2GeO_5 with oxygen vacancies: A combined experimental and theoretical investigation // *Chemic. Eng. J.* 2019. V. 370. P. 1366–1375.
10. Dou L., Xiang Y., Zhong J., Li J., Huang S. Ionic liquid-assisted preparation of thin Bi_2SiO_5 nanosheets for effective photocatalytic degradation of RhB // *Mater. Letters.* 2020. V. 261. P. 127117.
11. Feng X., Qi X., Li J., Yang L., Qiu M., Yin J., Lu F., Zhong J. Preparation, structure and photo-catalytic performances of hybrid Bi_2SiO_5 modified Si nanowire arrays // *Appl. Surface Sci.* 2011. V. 257. P. 5571–5575.
12. Dou L., Jin X., Chen J., Zhong J., Li J., Zeng Y., Duan R. One-pot solvothermal fabrication of S-scheme $\text{OVs-Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ microsphere heterojunctions with enhanced photocatalytic performance toward decontamination of organic pollutants // *Applied Surface Science.* 2020. V. 527. P. 146775.
13. Zou C., Liang M., Yang Z., Zhou X., Yang Y., Yang S. Flower-like $\text{Bi}_2\text{SiO}_5/\text{Bi}_4\text{MoO}_9$ heterostructures for enhanced photocatalytic degradation of ciprofloxacin // *Nanotechnology.* 2020. V. 31. P. 345604.
14. Guan X., Zhang X., Zhang C., Li R., Wang Y., Fan C. One-step synthesis of novel Bi/ Bi_2SiO_5 flower-like composites with highly-efficient CO_2 photoreduction performance // *Comp. Comm.* 2020. V. 20. P. 100366.
15. Tanimu G., Aitani A.M., Asaoka S., Alasiri H. Oxidative dehydrogenation of n-butane to butadiene catalyzed by new mesoporous mixed oxides $\text{NiO}-(\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3)\text{-Bi}_2\text{SiO}_5/\text{SBA-15}$ system // *Molecular Catalysis.* 2020. V. 488. P. 110893.
16. Hala R. Mahmoud. Eu^{3+} ions doped Bi_2SiO_5 as a novel solid acid catalyst for methyl oleate production: Ultrasonic hydrothermal synthesis, characterization, cata-

- lytic activity and kinetics // *Fuel*. 2020. V. 280. P. 118596.
17. Cheng G., Xiong J., Yang H., Lu Z., Chen R. Facile solvothermal synthesis of uniform sponge-like Bi_2SiO_5 hierarchical nanostructure and its application in Cr(VI) removal // *Mater. Letters*. 2012. V. 77. P. 25–28.
 18. Back M., Casagrande E., Brondin C.A., Ambrosi E., Cristofori D., Ueda J., Tanabe S., Trave E., Riello P. Lanthanide-Doped $\text{Bi}_2\text{SiO}_5/\text{SiO}_2$ Core–Shell Up-converting Nanoparticles for Stable Ratiometric Optical Thermometry // *ACS Appl. Nano Mater.* 2020. V. 3. № 3. P. 2594–2604.
 19. Yamaguchi M., Hiraki K., Nagatomo T., Masuda Y. Preparation and Properties of $\text{Bi}_2\text{SiO}_5/\text{Si}$ Structures // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2000. V. 39. P. 5512–5516.
 20. Halder T., Kumar U., Yadav B.C., Ravi Kanth Kumar V.V. Effect of direct–current biasing on the adjustable radio-frequency negative permittivity characteristics of Bi_2SiO_5 /multiwall carbon nanotube metacomposites // *Ceramics International*. 2021. V. 47. P. 1389–1398.
 21. Ke Y., Huang W., Thatikonda S.K., Chen R., Yao C., Qin N., Bao D. Highly frequency-, temperature-, and bias-stable dielectric properties of 500°C processed Bi_2SiO_5 thin films with low dielectric loss // *Current Appl. Phys.* 2020. V. 20. P. 751–754.
 22. Жереб В.П., Бермешев Т.В., Каргин Ю.Ф., Мазурова Е.В., Денисов В.М. Фазовый состав и микроструктура продуктов кристаллизации расплава $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{GeO}_2$ при различных условиях охлаждения // *Неорганич. материалы*. 2019. Т. 55. № 7. С. 782–797. (Zhareb V.P., Bermeshev T.V., Kargin Yu.F., Mazurova E.V., Denisov V.M. Phase Composition and Microstructure of Crystallization Products of Molten $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{GeO}_2$ under Various Cooling Conditions // *Inorganic Mater.* 2019. V. 55. P. 737–747).
 23. Бермешев Т.В., Жереб В.П., Тас-Оол Р.Н., Мазурова Е.В., Метелица С.И. Расслаивание в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$. Влияние условий охлаждения расплава на фазовый состав и микроструктуру продуктов затвердевания // *Изв. РАН. Сер. химическая*. 2021. № 8. С. 1462–1470. (Bermeshev T.V., Zhareb V.P., Tas-Ool R.N., Mazurova E.V., Metelitsa S.I. Phase separation in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ system. Effect of cooling conditions on the phase composition and microstructure of solidification products // *Russian Chemical Bulletin, International Edition*. 2021. V. 70. № 8. P. 1462–1470).
 24. Бермешев Т.В., Жереб В.П., Бундин М.П., Юшкова О.В., Ясинский А.С., Ворошилов Д.С., Беспалов В.М., Залого А.Н., Подшибякина Е.Ю., Якивчук О.В., Мазурова Е.В. Особенности затвердевания расплава $2\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{GeO}_2$ при различных условиях охлаждения // *Неорганич. материалы*. 2022. Т. 58. № 4. С. 451–463. (Bermeshev T.V., Zhareb V.P., Bundin M.P., Yushkova O.V., Yasinsky A.S., Voroshilov D.S., Bepalov V.M., Zaloga A.N., Podshibyakina E.Yu., Yakivchuk O.V., Mazurova E.V. Features of Solidification of the $2\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{GeO}_2$ Melt under Different Cooling Conditions // *Inorganic Materials*. 2022. V. 58. № 4. P. 433–445).
 25. Бермешев Т.В., Жереб В.П., Губанов И.Ю., Набиулин А.Б., Ченцов В.П., Рябов В.В., Ясинский А.С., Мердак Н.В., Юшкова О.В., Бундин М.П., Беспалов В.М., Мазурова Е.В., Ворошилов Д.С., Подшибякина Е.Ю. Моделирование условий охлаждения германата висмута Bi_2GeO_5 // *Письма в ЖТФ*. 2021. Т. 47. № 15. P. 27–30. (Bermeshev T.V., Zhareb V.P., Gubanov I.Yu., Nabiulin A.B., Chentsov V.P., Ryabov V.V., Yasinskii A.S., Merdak N.V., Yushkova O.V., Bundin M.P., Bepalov V.M., Mazurova E.V., Voroshilov D.S., Podshibyakina E.Yu. Simulating the Conditions for Cooling Bismuth Germanate Bi_2GeO_5 // *Techn. Phys. Letters*. 2021. V. 47. № 8. P. 765–768).
 26. Bermeshev T.V., Zhareb V.P., Bazhutov M. Synthesis of metastable bismuth germanates and bismuth silicates and their solid solutions // *EICC-5 5th Euchems Inorganic Chemistry conference*. Moscow. Russia. 24–28 June 2019. Book of Abstracts. Posters — P15. P. 201.
 27. Бермешев Т.В., Тас-оол Р.Н. Метастабильное равновесие в системе $\text{Bi}_2\text{GeO}_5\text{—Bi}_2\text{SiO}_5$ // *Проспект Свободный-2016: материалы науч. конф., посвященной Году образования в Содружестве Независимых Государств (15–25 апреля 2016 г.)* [Электронный ресурс] отв. ред. А.Н. Тамаровская. Красноярск: Сиб. федер. унт., 2016. С. 11–12.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.295

ИЗМЕНЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА 3D-НАПЕЧАТАННОГО СПЛАВА Ti–6Al–4V ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ

© 2023 г. А. В. Панин^{a, b, *}, М. С. Казаченко^a, Л. А. Казанцева^{a, c},
О. Б. Перевалова^a, С. А. Мартынов^a

^aИнститут физики прочности и материаловедения СО РАН, просп. Академический, 2/4, Томск, 634055 Россия

^bНациональный исследовательский Томский политехнический университет, просп. Ленина, 30, Томск, 634050 Россия

^cТомский государственный архитектурно-строительный университет, пл. Соляная, 2, Томск, 634003 Россия

*e-mail: pav@ispms.ru

Поступила в редакцию 16.06.2022 г.

После доработки 10.11.2022 г.

Принята к публикации 24.11.2022 г.

Представлены результаты *in situ* исследований эволюции микроструктуры и фазового состава 3D-напечатанных образцов Ti–6Al–4V при растяжении в колонне просвечивающего электронного микроскопа. Показано, что микроструктура образцов Ti–6Al–4V, полученных методом электронно-лучевой проволоочной аддитивной технологии, состоит из столбчатых первичных β -зерен, внутри которых располагаются рейки α/α' -Ti, разделенные прослойками остаточной β -фазы и собранные в пакеты. Характерной особенностью 3D-напечатанных образцов Ti–6Al–4V является концентрационная неоднородность легирующих элементов вследствие частичного распада мартенситной α' -фазы. При одноосном растяжении имеет место переориентация кристаллической решетки α/α' -Ti вблизи межфазных границ. В переориентированных областях решетки α/α' -Ti, в местах, обогащенных ванадием, могут развиваться индуцированные деформацией $\alpha' \rightarrow \alpha''$ -превращения.

Ключевые слова: аддитивные технологии, титановый сплав Ti–6Al–4V, просвечивающая электронная микроскопия, индуцированные деформацией фазовые превращения, растяжение

DOI: 10.31857/S0015323022600691, **EDN:** HJOOWU

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в научно-технической литературе уделяется повышенное внимание исследованию и разработке аддитивных технологий получения деталей из титановых сплавов для сложных узлов аэрокосмической, транспортной и оборонной техники [1]. При этом микроструктура 3D-напечатанных титановых изделий существенно отличается от микроструктуры аналогичных изделий, изготовленных методами литья и штамповки [2]. В частности, микроструктура 3D-напечатанного титанового сплава Ti–6Al–4V может состоять из стабильных α - и β -фаз, а также метастабильных α' - и α'' -мартенситных фаз [3–5]. Стабильность микроструктуры и объемная доля вторых фаз определяются распределением легирующих элементов в процессе высокоскоростного охлаждения ванны расплава и многократных циклов нагрева–охлаждения при нанесении последующих слоев. Соответственно перед разработчиками методов 3D-печати стоит актуальная задача детально исследовать неравновесную структуру 3D-напечатанных материалов, а также

выяснить закономерности ее эволюции при различных условиях нагружения.

Индукцированные деформацией фазовые превращения наиболее подробно изучены в метастабильных β -титановых сплавах, пластическая деформация которых осуществляется не только путем дислокационного скольжения и двойникования, но и путем развития мартенситных превращений [6]. Показано, что концентрационная неоднородность β -стабилизаторов в α - и β -фазах являются причиной образования мартенситной α' -фазы в титановых сплавах при механическом нагружении. Например, при одноосном растяжении титанового сплава Ti–10V–2Fe–3Al уже при степени деформации $\sim 3\%$, соответствующей деформирующим напряжениям 220 МПа, имеет место зарождение игольчатой α'' -фазы на границах β -зерен [7]. *In-situ* исследование титанового сплава Ti–24Nb–4Zr–7.9Sn, подвергнутого одноосному растяжению в колонне просвечивающего электронного микроскопа, показали, что распространение полос сдвига сопровождается выделением α'' -фазы [8]. Особо важно отметить работу

[9], согласно которой при циклическом нагружении сплава Ti–5Al–5V–5Mo–1Cr–1Fe при комнатной температуре первоначально имеет место двойникование пластин α -фазы, однако при увеличении количества циклов внутри пластин α -фазы выделяются дисперсные частицы α'' -фазы.

В α -титановых сплавах развитие индуцированных деформацией $\alpha' \rightarrow \alpha''$ -превращений наблюдалось только в высоконеравновесных поверхностных слоях образцов технического титана BT1-0, подвергнутых предварительному облучению непрерывными электронными пучками и последующему одноосному растяжению [10]. В $\alpha + \beta$ -титановых сплавах образование α'' -фазы происходило при скретч-тестировании образцов Ti–6Al–4V, подвергнутых предварительной электронно-пучковой обработке [11], или в процессе ультразвуковой ударной обработки [12]. Очевидно, что появление α'' -фазы в сплаве Ti–6Al–4V возможно лишь в метастабильной микроструктуре, сформированной в результате высокоэнергетических воздействий. К последним несомненно относится 3D-печать. В работе [13] методом *in situ* рентгеновской дифракции наблюдали образование мартенситной α'' -фазы при растяжении образцов Ti–6Al–4V, полученных методом электронно-лучевого сплавления. В работе [14] было высказано предположение, что неравновесная структура образцов Ti–6Al–4V, обусловленная неполным распадом α' -фазы в процессе 3D-печати, является причиной формирования мартенситной фазы α'' -Ti при их скретч-тестировании, однако прямого подтверждения индуцированных деформацией фазовых превращений представлено не было. Целью данной работы является *in situ* исследование методом просвечивающей электронной микроскопии структурных и фазовых превращений, развивающихся в 3D-напечатанных образцах Ti–6Al–4V при одноосном растяжении.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

3D-напечатанные заготовки в форме параллелепипеда с размерами 25 мм × 25 мм × 70 мм были получены путем электронно-лучевого плавления проволоки Ti–6Al–4V диаметром 1.6 мм на установке для проволочного электронно-лучевого аддитивного производства (ИФПМ СО РАН, Томск, Россия). Химический состав проволоки, определенный методом микроэнергодисперсионного анализа, являлся следующим (вес. %): Ti – 89.6%, Al – 5.3%, V – 4.2%, примеси – 0.9%. Плавление проволоки проводили в вакууме 1.3×10^{-3} Па электронной пушкой с плазменным катодом при ускоряющем напряжении 30 кВ. Ток пучка был равен 20 мА. Расстояние между электронной пушкой и плитой построения составляло 630 мм.

Подача проволоки осуществлялась со скоростью 2 м/мин под углом 35° к поверхности подложки. Стратегия 3D-печати заготовок заключалась в перемещении опорной плиты относительно электронного луча по меандровой траектории с зеркально наплавленными слоями со скоростью 2.25 мм/с. Расстояние между соседними треками в пределах одного слоя составляло ~3 мм. После наплавки каждого слоя опорная плита опускалась на 3 мм.

Микроструктуру 3D-напечатанных образцов Ti–6Al–4V изучали с помощью оптического микроскопа Zeiss Axiovert 40 MAT, сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Arpeo S, а также методом дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) с использованием приставки Oxford Instruments Nordlys. *In situ* исследования эволюции микроструктуры и фазового состава образцов Ti–6Al–4V в процессе одноосного растяжения при комнатной температуре проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-2100, оборудованного натяжным держателем с одинарным наклоном (Gatan, model 654), а также системой для микроэнергодисперсионного анализа (OXFORD INCA Energy). Скорость перемещения подвижного захвата составляла 0.12 мм/мин. Подготовку образцов Ti–6Al–4V для ПЭМ-исследований осуществляли в несколько этапов. Из центральной части 3D-напечатанных заготовок были вырезаны образцы в форме прямоугольных пластин с размерами 11.5 мм × 2.5 мм × 0.5 мм. На установке 200 Fischione утоняли центральную область (вышлифовывали сферическое углубление) до толщины ~100 мкм. Дальнейшее утонение центральной части до появления отверстия производили с использованием системы прецизионной ионной полировки (MODEL 1051 TEM Mill) пучком ионов аргона в вакууме при напряжении 6–8 кВ и угле скольжения 5°–7°.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вследствие высокой скорости охлаждения ванны расплава микроструктура образцов Ti–6Al–4V, полученных методом электронно-лучевой проволочной аддитивной технологии, состоит из столбчатых первичных β -зерен, внутри которых наблюдаются рейки α либо α' фазы (α/α' -Ti), собранные в пакеты (рис. 1). Средние поперечные размеры первичных β -зерен и реек α/α' -Ti составляют 1 мм и 300 нм соответственно. Рейки α/α' -Ti разделены тонкими прослойками остаточной β -фазы толщиной 20 нм (рис. 2). Локальное содержание легирующих элементов в рейках α/α' -Ti и прослойках β -фазы, определенное методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, представлено в табл. 1.

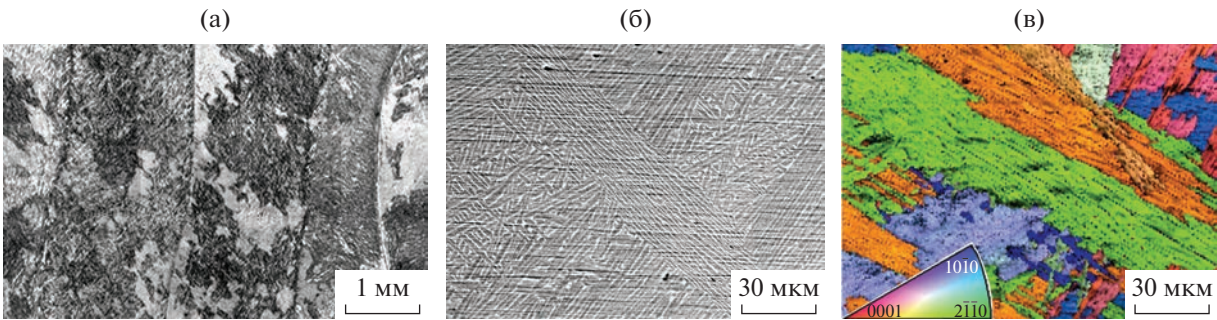


Рис. 1. Оптическое (а) и СЭМ-изображения (б), а также EBSD карта (в) микроstructures недеформированного образца Ti–6Al–4V. На EBSD карте приведен стереографический треугольник с цветовой дифференциацией кристаллографических направлений.

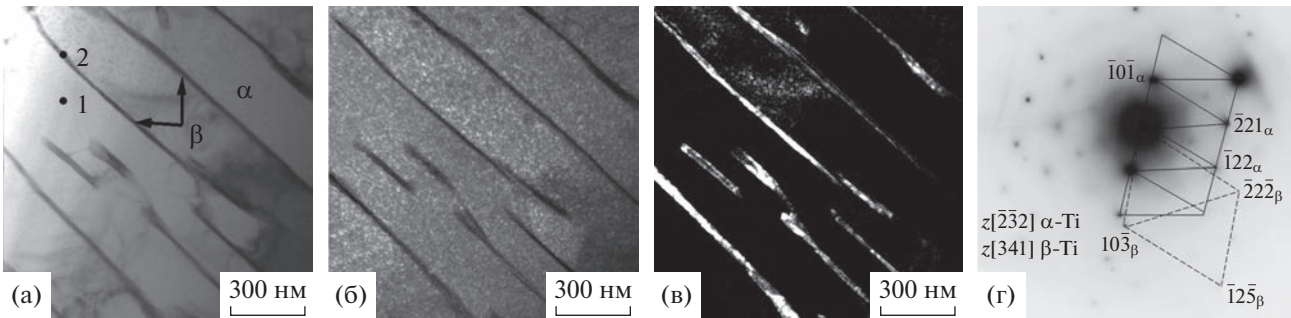


Рис. 2. Светлопольное (а) и темнопольные (б, в) ПЭМ-изображения, а также микроэлектронграмма (г) микроstructures недеформированного образца Ti–6Al–4V. Темнопольные изображения получены в рефlekсах $\bar{1}0\bar{1}$ оси зоны $[2\bar{3}2]\alpha\text{-Ti}$ (б) и $\bar{2}2\bar{2}$ оси зоны $[341]\beta\text{-Ti}$ (в).

При растяжении образцов Ti–6Al–4V в колонне электронного микроскопа имеет место переориентация локальных областей вблизи границ рек $\alpha/\alpha'\text{-Ti}$ (рис. 3а, 4а). Сравнение рис. 3б, 3в показывает, что приграничные области $\alpha/\alpha'\text{-Ti}$, не находящиеся в отражающем положении на рис. 3б, выявляются на темнопольном ПЭМ-изображении в рефлексе $1\bar{1}\bar{2}_{\alpha\text{-Ti}}$ (рис. 3в). Образование приграничных областей, характеризующихся малоугловой разориентацией, подтверждается тем фактом, что темнопольные ПЭМ-изображения на рис. 3б, в получены в рефlekсах, принадлежащих одной оси зоны $[13\bar{1}]\alpha\text{-Ti}$ (рис. 3е).

Анализ рис. 3г, 3д показал, что переориентированные области вблизи границ рек $\alpha/\alpha'\text{-Ti}$

имеют полосчатый контраст, характерный для стенки краевых дислокаций. Очевидно, что дислокационные стенки возникают в α -фазе как результат релаксации упругих напряжений, появляющихся на границе между α - и β -фазами при одноосном растяжении. Аналогичное формирование дислокационных стенок вблизи границы α/β наблюдалось в образцах сплава Ti–6Al–4V, как результат релаксации внутренних напряжений, возникающих в процессе закалки в воду от 800°С [15].

Угол разориентации θ малоугловых границ, образованных стенкой краевых дислокаций, связан с расстоянием D между дислокациями следующим выражением [16]:

$$\theta = b/D, \text{ где } b \text{ — вектор Бюргерса.}$$

Таблица 1. Элементный состав образцов Ti–6Al–4V

Элементы	Точка 1 на рис. 2а, вес. %	Точка 2 на рис. 2а, вес. %	Точка 3 на рис. 5а, вес. %	Точка 4 на рис. 5а, вес. %	Точка 5 на рис. 5а, вес. %
Ti	88.6	75.1	82.5	79.8	86.1
Al	8.7	3.8	5.5	3.4	7.8
V	2.7	21.1	12.0	16.8	6.1

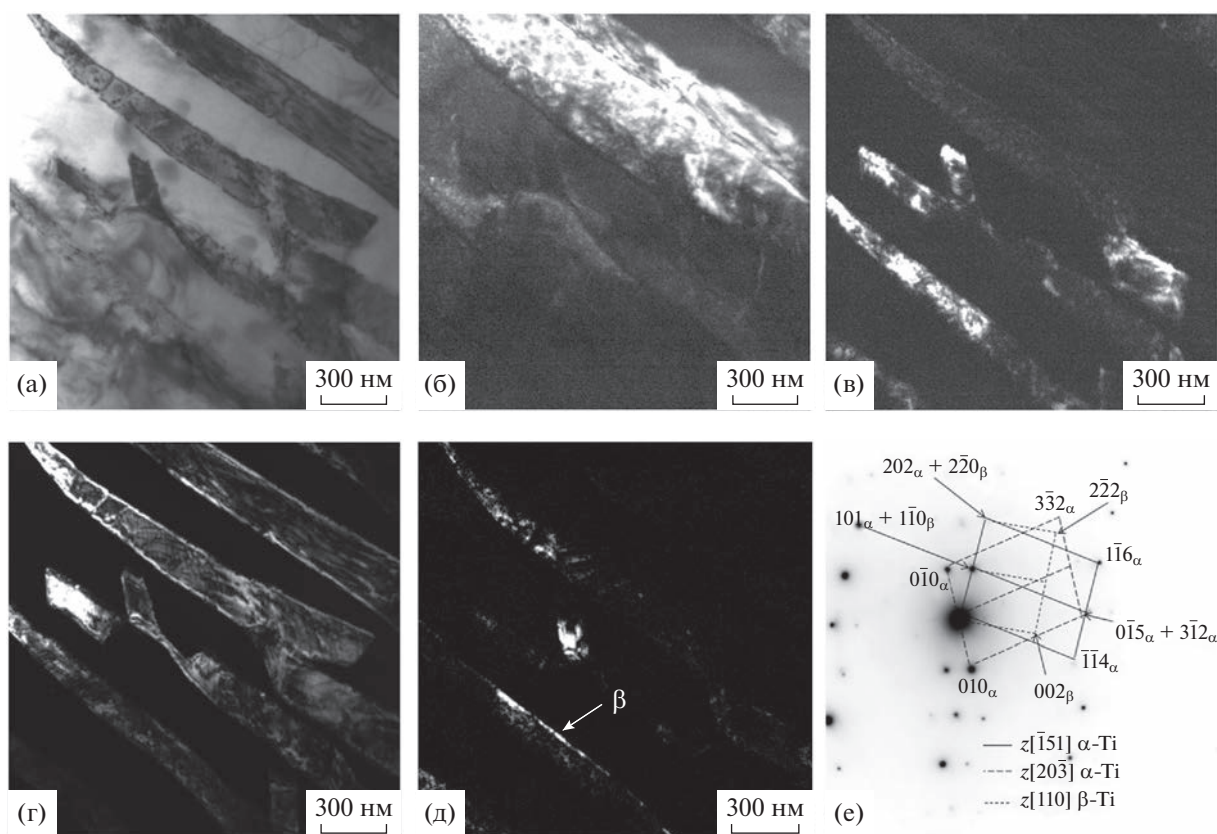


Рис. 4. Светлопольное (а) и темнопольные (б–д) ПЭМ-изображения, а также микроэлектронограмма (е) микроструктуры растянутого образца Ti–6Al–4V. Темнопольные изображения получены в близкорасположенных рефлексах $0\bar{1}5$ оси зоны $[\bar{1}51] \alpha\text{-Ti}$ и $3\bar{1}2$ оси зоны $[20\bar{3}] \alpha\text{-Ti}$ (б), в рефлексе $1\bar{1}6$ оси зоны $[\bar{1}51] \alpha\text{-Ti}$ (в), в рефлексе $0\bar{1}0$ оси зоны $[20\bar{3}] \alpha\text{-Ti}$ (г), а также в близкорасположенных рефлексах 202 оси зоны $[\bar{1}51] \alpha\text{-Ti}$ и $2\bar{2}0$ оси зоны $[110] \beta\text{-Ti}$ (д). Смещение подвижного захвата составляет 0.91 мм.

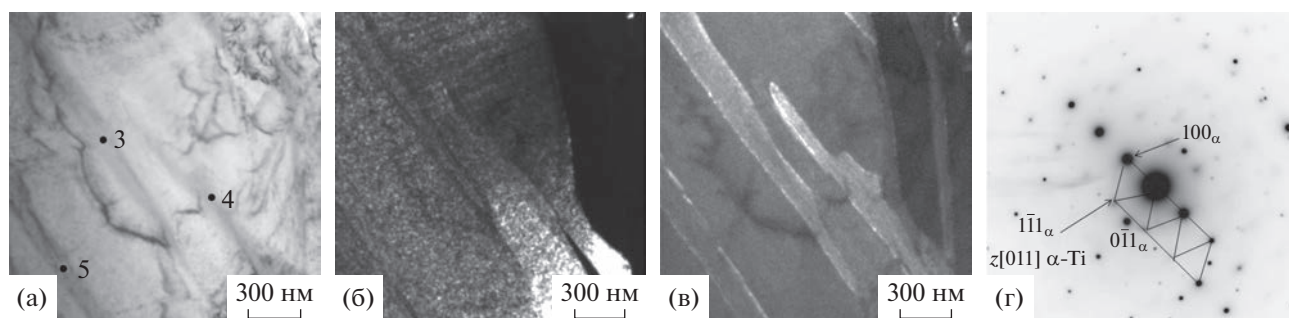


Рис. 5. Светлопольное (а) и темнопольные (б, в) ПЭМ-изображения, а также микроэлектронограмма (г) микроструктуры недеформированного образца Ti–6Al–4V. Темнопольные изображения получены в рефлексе 100 (б) и рефлексе $1\bar{1}1$ оси зоны $[011] \alpha\text{-Ti}$ (в).

зывается достаточно высоким (табл. 1). Сравнительный анализ рис. 5 и 6 свидетельствует о том, что при последующем одноосном растяжении в переориентированных областях решетки $\alpha/\alpha'\text{-Ti}$, в местах, обогащенных ванадием, может образовываться нанокристаллическая орторомбическая α'' -фаза.

Как правило, мартенситная α'' -фаза образуется при закалке высоколегированных титановых сплавов. Ее появление обусловлено высокой концентрацией β -стабилизирующих элементов (Mo, V, Nb и др.), которые изменяют электронную конфигурацию атомов титана и приводят к сильному искажению ОЦК-решетки, в результате

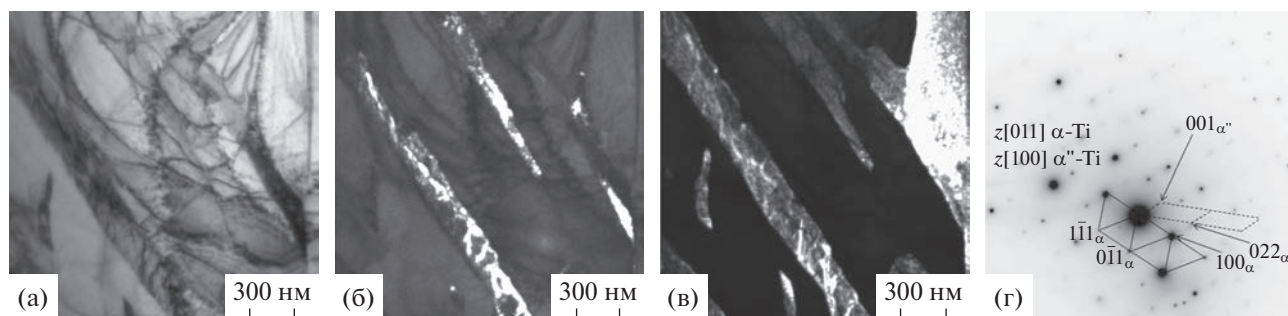


Рис. 6. Светлопольное (а) и темнопольные (б, в) ПЭМ-изображения, а также микроэлектронграмма (г) микроструктуры растянутого образца Ti–6Al–4V. Темнопольные изображения получены в рефлексе 022 оси зоны [100] α'' -Ti (б) и рефлексе $1\bar{1}1$ оси зоны [011] α -Ti (в). Смещение подвижного захвата составляет 0.91 нм.

которого кубическая структура метастабильного β -твердого раствора трансформируется в орторомбическую [6, 18]. Тем не менее в образцах двухфазного $\alpha + \beta$ -титанового сплава Ti–6Al–4V, полученных методом аддитивных технологий, α'' фаза наблюдается достаточно часто [3–5, 19–22]. Согласно [23], $\alpha' \rightarrow \alpha''$ -фазовое превращение в системе Ti–V является энергетически выгодным при концентрации ванадия в диапазоне от 5.3 до 12.6 вес. %. Локальные области со столь высоким содержанием ванадия могут образовываться в образцах 3D-напечатанных сплавов Ti–6Al–4V в результате частичного распада мартенситной α' -фазы.

Известно, что полный распад мартенситной α' фазы в титановом сплаве Ti–6Al–4V происходит при выдержке при температуре 700°C в течение 30 мин [24]. При селективном лазерном спекании тонкого слоя титанового порошка скорость охлаждения ванны расплава оказывается чрезвычайно высокой (10^5 – 10^8 K/c) [5]. Соответственно в таких образцах частичный распад α' фазы с образованием α'' -фазы наблюдается только после их термической обработки [4, 5, 19]. В свою очередь, при электронно-лучевом плавлении титановой проволоки размер ванны расплава оказывается существенно больше, а скорость ее охлаждения существенно ниже (10^3 K/c [21]). Можно ожидать, что в исследованных образцах Ti–6Al–4V, испытавших многократные циклы нагрева–охлаждения в процессе послойного роста, уже произошел частичный распад α' -фазы, обуславливающий появление локальных областей с высоким содержанием легирующих элементов.

Согласно нашим предыдущим исследованиям, мартенситная α'' -фаза наиболее часто образуется в образцах Ti–6Al–4V, полученных методом электронно-лучевой проволоочной аддитивной технологии при водяном охлаждении плиты построения [21]. Важно отметить, что при этом величина микроискажений в кристаллической решетке α/α' -Ti более чем в 2 раза превышает микроискаже-

ния в образцах, полученных без принудительного охлаждения. Можно полагать, что именно в областях высокой локальной кривизны ГПУ-решетка теряет устойчивость, трансформируясь в орторомбическую α'' -фазу [22].

На светлопольном ПЭМ-изображении деформированных образцов Ti–6Al–4V присутствует большое количество экстинкционных контуров (рис. 6а). Последнее свидетельствует о том, что в процессе одноосного растяжения имеет место сильное искажение кристаллической решетки рек α/α' -Ti, возникающее в результате совместной деформации соседних рек. Очевидно, что пластическая деформация является дополнительной движущей силой, приводящей к $\alpha' \rightarrow \alpha''$ -фазовому превращению в локальных областях рек α/α' -Ti с высоким содержанием ванадия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Характерной особенностью микроструктуры образцов титанового сплава Ti–6Al–4V, полученных методом электронно-лучевой проволоочной аддитивной технологии, является образование столбчатых первичных β -зерен, внутри которых наблюдаются рейки α/α' -Ti, собранные в пакеты и разделенные прослойками остаточной β -фазы, а также концентрационная неоднородность легирующих элементов. В процессе одноосного растяжения происходит переориентация кристаллической решетки в рейках α/α' -Ti вблизи межфазных границ за счет образования стенки краевых дислокаций. В переориентированных областях решетки α/α' -Ti в местах, обогащенных ванадием, могут развиваться индуцированные деформацией $\alpha' \rightarrow \alpha''$ -превращения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-19-00795). Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП “Нанотех” ИФПМ СО РАН и ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sames W.J., List F.A., Pannala S., Dehoff R.R., Babu S.S.* The metallurgy and processing science of metal additive manufacturing // *Int. Mater. Rev.* 2016. V. 61. P. 315–360.
2. *Herzog D., Seyda V., Wycisk E., Emmelmann C.* Additive manufacturing of metals // *Acta Mater.* 2016. V. 117. P. 371–392.
3. *Murr L.E., Quinones S.A., Gaytan S.M., Lopez M.I., Rodela A., Martinez E.Y., Hernandez D.H., Martinez E., Medina F., Wicker R.B.* Microstructure and mechanical behavior of Ti–6Al–4V produced by rapid-layer manufacturing, for biomedical applications // *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2009. V. 2. P. 20–32.
4. *Казанцева Н.В., Крахмалев П.В., Ядройцева И.А., Ядройцев И.А.* Лазерная аддитивная 3D-печать титановых сплавов: современное состояние, проблемы, тенденции // *ФММ.* 2021. Т. 122. № 1. С. 8–30.
5. *Jaber H., Kónya J., Kulcsár K., Kovács T.* Effects of Annealing and Solution Treatments on the Microstructure and Mechanical Properties of Ti6Al4V Manufactured by Selective Laser Melting // *Materials.* 2022. V. 15. P. 1978.
6. *Niessen F., Pereloma E.* A Review of In Situ Observations of Deformation-Induced $\beta \leftrightarrow \alpha'$ Martensite Transformations in Metastable β Ti Alloys // *Adv. Eng. Mater.* 2022. V. 24. P. 2200281.
7. *Duerig T.W., Albrecht J., Richter D., Fischer P.* Formation and reversion of stress induced martensite in Ti–IOV–2Fe–3Al // *Acta Metall.* 1982. V. 30. P. 2161–2172.
8. *Yao T., Du K., Hao Y., Li S., Yang R., Ye H.* In-situ observation of deformation-induced α'' phase transformation in a β -titanium alloy // *Mater. Lett.* 2016. V. 182. P. 281–284.
9. *Chen W., Yang Sh., Lin Y.C., Shi S., Chen C., Zhang X., Zhoul K.* Cyclic deformation responses in α -phase of a lamellar near β -Ti alloy // *Mater. Sci. Eng. A.* 2020. V. 796. P. 139994.
10. *Панин А.В., Казаченок М.С., Перевалова О.Б., Синякова Е.А., Круковский К.В., Мартынов С.А.* Многоуровневые механизмы деформационного поведения технического титана и сплава Ti–6Al–4V, подвергнутых обработке высокочастотными электронными пучками // *Физ. мезомех.* 2018. Т. 21. № 4. С. 45–56.
11. *Sinyakova E.A., Panin A.V., Perevalova O.B., Shugurov A.R., Kalashnikov M.P., Teresov A.D.* The effect of phase transformations on the elastic recovery of pulsed electron beam irradiated Ti–6Al–4V titanium alloy during scratching // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 795. P. 275–283.
12. *Panin A., Dmitriev A., Nikonov A., Perevalova O., Kazantseva Bakulin L., A., Kulkova S.* Transformations of the microstructure and phase compositions of titanium alloys during ultrasonic impact treatment. Part II: Ti–6Al–4V Titanium Alloy // *Metals.* 2022. V. 12. P. 732.
13. *Sofinowski K., Šmíd M., Kuběna I., Vivès S., Casati N., Godet S., Van Swygenhoven H.* In situ characterization of a high work hardening Ti–6Al–4V prepared by electron beam melting // *J. Mater. Sci.* 2019. V. 179. P. 224–236.
14. *Shugurov A., Panin A., Kazachenok M., Kazantseva L., Martynov S., Bakulin A., Kulkova S.* Deformation behavior of wrought and EBAM Ti–6Al–4V under scratch testing // *Metals.* 2021. V. 11. P. 1882.
15. *Cabibbo M., Zharebtsov S., Mironov S., Salishchev G.* Loss of coherency and interphase α/β angular deviation from the Burgers orientation relationship in a Ti–6Al–4V alloy compressed at 800°C // *J. Mater. Sci.* 2003. V. 48. P. 1100–1110.
16. *Габский М.В.* Структура границ зерен в металлах. Москва, Металлургия, 1972. 160 с.
17. *Панин А.В., Казаченок М.С., Казанцева Л.А., Мартынов С.А., Панина А.А., Лобова Т.А.* Микроструктура и фазовый состав титановых сплавов BT1-0, BT6 и BT14, полученных методом электронно-лучевой проволоочной аддитивной технологии // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2022. Т. 11. С. 63–72.
18. *Motyka M.* Martensite Formation and Decomposition during Traditional and AM Processing of Two-Phase Titanium Alloys – An Overview // *Metals.* 2021. V. 11. P. 481.
19. *Wu S.Q., Lu Y.J., Gan Y.L., Huang T.T., Zhao C.Q., Lin J.J., Guo S., Lin J.X.* Microstructural evolution and microhardness of a selective-laser-melted Ti–6Al–4V alloy after post heat treatments // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 672. P. 643–652.
20. *Pushilina N., Panin A., Syrtanov M., Kashkarov E., Kudiarov V., Perevalova O., Laptev R., Lider A., Koptug A.* Hydrogen-induced phase transformation and microstructure evolution for Ti–6Al–4V parts produced by electron beam melting // *Metals.* 2018. V. 8. P. 301.
21. *Panin A., Martynov S., Kazachenok M., Kazantseva L., Bakulin A., Kulkova S., Perevalova O., Sklyarova E.* Effects of Water Cooling on the Microstructure of Electron Beam Additive-Manufactured Ti–6Al–4V // *Metals.* 2021. V. 11. P. 1742.
22. *Панин В.Е., Панин А.В., Перевалова О.Б., Шулепов И.А., Власов И.В.* Влияние кривизны кристаллической решетки на иерархию масштабов деформационных дефектов и характер пластического течения металлических материалов // *Физ. мезомех.* 2020. Т. 23. № 4. P. 5–12.
23. *Добромыслов А.В., Талуц Н.И.* Структура циркония и его сплавов // *УрО РАН, Екатеринбург.* 1997. 228 с.
24. *Zeng L., Bieler T.R.* Effects of working, heat treatment, and aging on microstructural evolution and crystallographic texture of α , α' , α'' and β phases in Ti–6Al–4V wire // *Mater. Sci. Eng. A.* 2005. V. 392. P. 403–414.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФFUЗИЯ

УДК 621.039.53

АНАЛИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ ЯДЕРНОЙ ТРАНСМУТАЦИИ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ВАНАДИЕВЫХ СПЛАВОВ

© 2023 г. А. Р. Белозерова^а *, С. В. Белозеров^а

^аАО “ГНЦ НИИАР”, Западное шоссе, 9, Димитровград, Ульяновская область, 433510 Россия

*e-mail: lnni@niiar.ru

Поступила в редакцию 26.07.2022 г.

После доработки 11.11.2022 г.

Принята к публикации 09.12.2022 г.

Рассмотрены эффекты ядерной трансмутации в сплавах на основе ванадия при облучении в различных реакторных установках, включая РБН (реакторы на быстрых нейтронах): (1) БОР-60 (Быстрый Опытный Реактор), (2) EBR-II (Experimental Breeder Reactor), и ТЯР (термоядерный реактор синтеза) – (3) ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor). Представлено сравнение скоростей ядерной трансмутации для анализируемых сплавов системы $[V-x\% \text{ Cr (Ni)}-y\% \text{ Ti}]$ средствами аналитики Data Mining. Показано, что доминирующие типы взаимодействий нейтронов с испытуемыми материалами коррелируют с уровнем термализации нейтронного спектра реактора, влияющего на значения скоростей ядерной трансмутации, что приводит к различиям в конечном химическом составе сплавов после облучения.

Ключевые слова: ядерная трансмутация, ванадиевые сплавы, моделирование кинетики нуклидных превращений, типы ядерных взаимодействий, исследовательский реактор, энергетический реактор, облучение

DOI: 10.31857/S0015323022601003, EDN: HKDOUM

ВВЕДЕНИЕ

В ядерной энергетике ванадиевые сплавы, в основном, предлагаются к применению в качестве конструкционных материалов (КМ) твэлов и других элементов активной зоны реакторов на быстрых нейтронах (РБН) в различных условиях эксплуатации, в том числе, в условиях длительного облучения при повышенных температурах в контакте с жидкометаллическим теплоносителем. Одно из перспективных направлений исследований – получение радиационно-стойких ванадиевых сплавов с оптимальным сочетанием жаропрочности и удовлетворительной свариваемости. В состав этой группы входят сплавы, легированные титаном, хромом, молибденом, цирконием и углеродом. Особое внимание уделяется сплавам ванадия системы $[V-x\% \text{ Cr (Ni)}-y\% \text{ Ti}]$ как материалам, наиболее удовлетворяющим предъявляемым требованиям для работы в активной зоне РБН, в том числе, с целью реализации технологии замкнутого топливного цикла и увеличения глубины выгорания топлива [1, 2]. Немаловажную роль при выборе ванадиевых сплавов в качестве КМ играет и характерный для них быстрый спад наведенной радиоактивности.

Ванадиевые сплавы характеризуются высокой жаропрочностью, радиационной стойкостью, ма-

лой плотностью, оптимальными ядерно-физическими параметрами, достаточно технологичны и при определенных условиях достаточно стойки в агрессивных средах жидко-металлического теплоносителя [3]. Сплавы ванадия также применяются в качестве радиационно-стойких, жаропрочных припоев для тугоплавких материалов. Они образуют герметичные по литию паяные соединения, могут длительно работать в агрессивных средах до 1200°C [4, 5].

В последнее время стала актуальной задача выбора КМ для термоядерного реактора синтеза (ТЯР), способных выдерживать воздействие уникального по своему сочетанию набора жестких повреждающих факторов, каждый из которых способен вызвать существенное ухудшение физико-механических и эксплуатационных характеристик [6]. В связи с этим интерес к ванадию и его сплавам вышел на уровень практического применения в качестве КМ для проектируемых установок термоядерного синтеза. В России так же, как и в других странах, ведутся исследования по подбору, аттестации и обоснованию работоспособности КМ на основе ванадия в составе энергонапряженных элементов ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor) [7]. Вместе с тем успешность применения ванадиевых

Таблица 1. Химический состав ванадиевых сплавов

Сплав	Элемент	Содержание, ат. %
BL63 (сплав V–5Cr–5Ti)	V	90.3
	Cr	4.6
	Ti	5.1
BL47 (сплав V–4Cr–4Ti)	V	91.8
	Cr	3.9
	Ti	4.2
Моделный кри- сталлит (сплав V–Cr–Ti)	Si	0.09
	V	87.5
	Cr	6.25
V–1Ni	Ti	6.25
	V	99.0
	Ni	1.0
V–10Ti	V	90.0
	Ti	10.0
V–10Ti–1Ni	V	89.0
	Ti	10.0
	Ni	1.0

сплавов в РБН существенным образом зависит от стабильности комплекса уникальных свойств материалов данного класса при облучении, что в большой степени определяется кинетикой изменений состава ванадиевых сплавов при достижении больших повреждающих доз (более 150 сна).

Поскольку действующего высокопоточного источника нейтронов с энергией 14 МэВ не существует, влияние нейтронного облучения на свойства и пределы работоспособности материалов-кандидатов для первой стенки/бланкета в настоящее время исследуется в реакторах деления [8]. Нейтронное облучение приводит к ядерной трансмутации, которая изменяет химический состав и, следовательно, свойства материала. Вероятность протекания трансмутации по разным каналам ядерного взаимодействия весьма чувствительна к энергии нейтронов, поэтому в первом приближении ядерные реакции разделяют по двум основным вкладам: от тепловых нейтронов через реакцию (n, γ) с возможным последующим распадом образовавшихся продуктов и от быстрых нейтронов через реакции порогового типа $[(n, np), (n, p), (n, \alpha), (n, 2n)]$ и т.д.] [9].

Профили смешанного и быстрого нейтронных спектров совершенно разные, и, следовательно, эффекты при облучении материалов с разными профилями нейтронных спектров имеют существенное отличие. В реакторах на промежуточных нейтронах, как правило, присутствует большое число нейтронов с низкой энергией и очень мало нейтронов с энергией выше 3 МэВ [10]. РБН имеют малое число нейтронов с низкой энергией и большое

число нейтронов с энергией от 0.1 до 3 МэВ [11, 12]. В реакторе термоядерного синтеза вблизи плазмы имеется относительно небольшое число нейтронов с низкой энергией и относительно большое число нейтронов с энергией выше 10 МэВ. Отмеченные особенности приводят к различным ядерным реакциям, протекающим в ванадиевых сплавах при облучении в этих условиях [13].

Цель работы – сравнить скорости накопления/убыли основных элементов в системе $[V-x\% Cr (Ni)-y\% Ti]$ при облучении в реакторах деления и синтеза (в типичных спектрах РБН и ITER) на основе расчетных исследований кинетики трансмутационных превращений.

ИССЛЕДУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В данном анализе рассматривается ряд перспективных материалов на основе ванадия в системе $[V-x\% Cr (Ni)-y\% Ti]$, химические составы которых приведены в табл. 1. Их радиационная стойкость к облучению была, в частности, в центре внимания интенсивной программы испытаний для выбора наилучшего варианта КМ для ITER. Ванадиевые сплавы относятся к малоактивируемым материалам, что является несомненным их достоинством, но возможности оптимизации составов этих сплавов остаются и требуют дополнительных исследований.

УСЛОВИЯ ОБЛУЧЕНИЯ

Расчёты трансмутаций в ванадиевых сплавах проводились с различными нейтронно-физическими условиями облучения в реакторных установках, характеристики которых представлены в табл. 2. Указаны полная плотность потока нейтронов на рассматриваемых позициях облучения и скорости набора повреждающей дозы в ванадиевых сплавах при типичных спектрах РБН и ITER, определяющие разброс в окрестности среднего значения, коррелирующий с вариативностью химических составов из изучаемого перечня материалов системы $[V-x\% Cr (Ni)-y\% Ti]$.

Характеристики облучения ванадиевых сплавов, используемых как КМ первой стенки и бланкета, исследуют с использованием облучательных установок в реакторах на быстрых нейтронах. Однако действующие реакторы с жидкометаллическим охлаждением не имеют температуры теплоносителя ниже 300°C. Это создает проблему для оценки характеристик разрушения и других механических свойств ванадиевых сплавов для таких устройств, как ITER, в которых первая стенка и бланкет будут работать, предположительно, при температуре 200°C.

Облучение в исследовательских реакторах, работающих с температурой теплоносителя ниже 100°C, приводит к нежелательным трансмутаци-

Таблица 2. Основные характеристики реакторов

Характеристика	Реактор		
	БОР-60 [12, 14]	ЕБР-II [15]	ITER [16]
Плотность потока нейтронов энергии $E \geq 0.2$ эВ, $\times 10^{15}$, $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$	3.7	2.5	0.3 [17]
Тепловая мощность, МВт	50	20	0.7
Сплав	Скорость набора повреждающей дозы при работе испытательной установки на полной мощности, сна/с		
V–10Ti	1.9×10^{-6}	9.7×10^{-7}	3.9×10^{-7}
V–10Ti–1Ni	1.9×10^{-6}	9.7×10^{-7}	3.9×10^{-7}
V–1Ni	2.0×10^{-6}	9.9×10^{-7}	3.9×10^{-7}
BL47	1.9×10^{-6}	9.8×10^{-7}	3.9×10^{-7}
BL63	1.9×10^{-6}	9.7×10^{-7}	3.9×10^{-7}
V-металл	2.0×10^{-6}	9.9×10^{-7}	3.9×10^{-7}
Модельный кристаллит	1.9×10^{-6}	9.7×10^{-7}	3.9×10^{-7}

ям ванадия в хром при наличии потока тепловых нейтронов. В РБН и ТЯР ванадиевые сплавы менее подвержены ядерной трансмутации по реакции радиационного захвата на ванадии. Чтобы преодолеть эту проблему, экспериментальные капсулы, содержащие образцы ванадия, должны быть окружены подходящими экранами для защиты от тепловых нейтронов. Из различных материалов, имеющих большие сечения захвата тепловых нейтронов, удовлетворительными являются бор или соединения бора, содержащие ^{10}B , чистый кадмий (Cd), гадолиний (Gd) и европий (Eu) или соединения, содержащие эти элементы [18].

АНАЛИТИКА СХЕМ НУКЛИДНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ СРЕДСТВАМИ POWER BI DESKTOP

Разветвленная блочная схема нуклидных превращений в соответствии с рис. 1, позволяет провести расчеты с большим объемом каналов ядерных реакций. При этом каждый расчет можно рассматривать как транзакцию, в которой прописаны информационные особенности моделирования исследуемых ядерно-физических процессов и результаты их влияния на физические и эксплуатационные свойства КМ. Огромную коллекцию таких транзакций интеллектуальный анализ данных (Business intelligence (BI), Data Mining, Data Science) может превратить из большого набора данных в знания, которые, как правило, нетривиальны.

Из средств BI было выбрано Microsoft Power BI Desktop. Power BI Desktop — это свободно распространяемый инструмент для создания визуальных аналитических панелей мониторинга, который использует базы данных (БД) с технологиями и возможностями управления транзакциями, по-

иском информации и анализом данных [19]. Инструменты OLAP (On-Line Analytical Process — интерактивная аналитическая обработка) поддерживают многомерный анализ на основе OLAP-куба [20], где в нашем случае таблица фактов — это данные транзакций, полученные из расчетов средствами математического моделирования кинетики нуклидных превращений по комплексу программ UPM [21, 22] PREPRO-2017 [23] FENDL-2.0 [24] ENDF/B-VII.0 [25]. PREPRO-2017 — пакет утилит для предварительной обработки ядерных данных в формате ENDF/B, FENDL-2.0 — библиотека ядерных данных по взаимодействию нейтронов с ядрами атомов; ENDF/B-VII.0 — библиотека с константами по распадам радионуклидов, а таблицы измерений — это данные БД, связанные с таблицей фактов при помощи ключей [26].

Расчеты проведены на основе модели изонуклидной трансмутации элементов, ранее успешно апробированной при расчетах трансмутации в сталях аустенитного класса [27] и в циркониевых сплавах [28].

ТРАНСМУТАЦИЯ В СИСТЕМЕ [V–x% Cr(Ni)—y% Ti]

Дозы облучения ванадиевых сплавов были ограничены порогами 100 и 150 сна для всех облучательных установок при рабочей мощности и непрерывном облучении. Содержание элементов в ванадиевых сплавах в зависимости от набранного флюенса нейтронов и дозы повреждения представлены в табл. 3.

Сравнение характеристик облучения в условиях облучения нейтронами деления и термоядерного синтеза интересно из-за различий в транс-

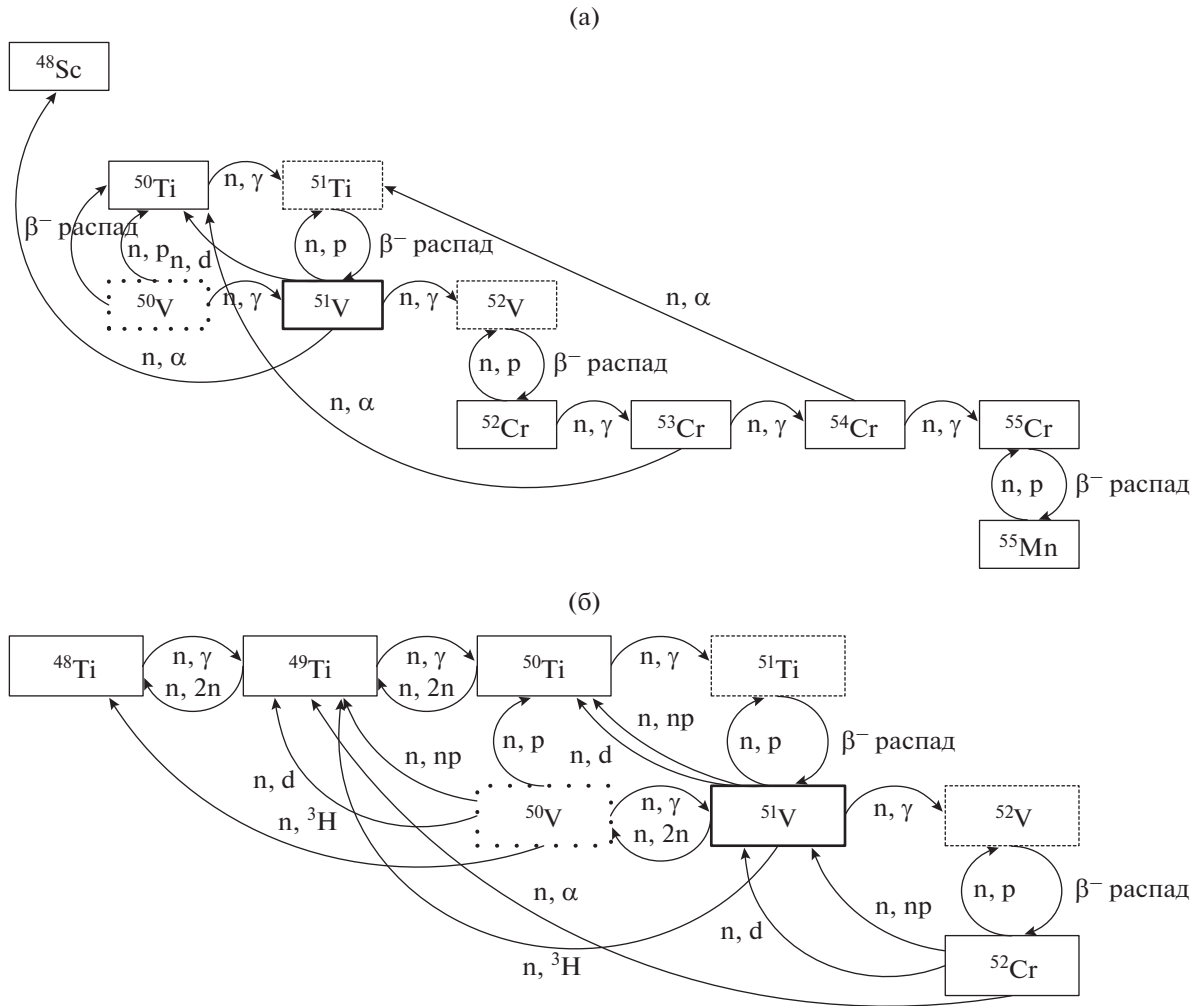
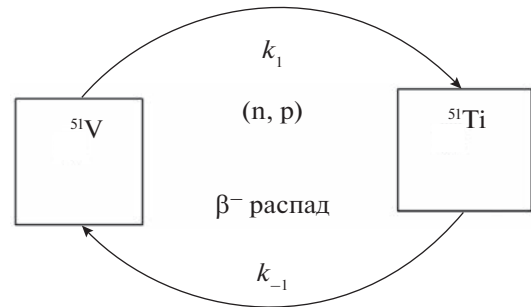


Рис. 1. Принципиальная схема нуклидных превращений для ванадия при облучении в: (а) БОР-60, (б) ITER.

мутационном поведении ванадиевых сплавов. Нейтроны в условиях термоядерного синтеза, слабо вызывающие ядерные реакции в ванадиевых сплавах, создают слабую активацию материала. Кинетика нуклидных превращений в ванадиевых сплавах при нейтронно-физических условиях реакторов на быстрых нейтронах представляет собой процесс последовательного образования из родительского нуклида V-51 дочернего нуклида V-52, который потом распадается в стабильный Cr-52 по цепочке: $^{51}\text{V}(n, \gamma)^{52}\text{V} \xrightarrow{\beta^- \text{ распад}} ^{52}\text{Cr}$ (период полураспада 3.75 мин). Доля исходного хрома в составе ванадиевого сплава практически сохраняется с незначительными потерями по распаду $^{51}\text{Cr} \xrightarrow{\beta^+ \text{ распад}} ^{51}\text{V}$ (период полураспада 27.701 дней). Важной особенностью облучения ванадиевых сплавов в РБН является то, что с ростом флюенса содержание основных элементов практически квазистабильно из-за присутствия

обратимых парных ядерных взаимодействий, таких как, например:



где $k_1 \ll k_{-1}$; k_1 — значение скорости ядерного взаимодействия по каналу (n, p), $[\text{с}^{-1}]$; k_{-1} — постоянная β^- — распада (период полураспада 5.76 мин).

Кинетика нуклидных превращений в ванадиевых сплавах при нейтронно-физических условиях реактора синтеза является процессом параллельного образования из родительского нуклида

Таблица 3. Изменение концентрации элементов в ванадиевых сплавах в зависимости от дозы облучения

Сплав	Элемент	Концентрации, млн ⁻¹	Реактор					
			БОР-60		ЕБР-II		ITER	
			$Ft, \text{см}^{-2}$ 1.9×10^{23}	$Ft, \text{см}^{-2}$ 2.9×10^{23}	$Ft, \text{см}^{-2}$ 2.6×10^{23}	$Ft, \text{см}^{-2}$ 3.9×10^{23}	$Ft, \text{см}^{-2}$ 7.8×10^{23}	$Ft, \text{см}^{-2}$ 1.2×10^{23}
доза, сна			100	150	100	150	100	150
BL63 (сплав V–5Cr–5Ti)	V	89.8	89.6	89.5	89.4	89.2	89.6	89.5
	Cr	4.9	5.1	5.2	5.3	5.5	4.9	4.9
	Ti	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.5	5.6
BL47 (сплав V–4Cr–4Ti)	V	91.5	91.3	91.2	91.1	91.0	91.3	91.2
	Cr	3.8	4.0	4.1	4.2	4.6	3.8	3.8
	Ti	4.5	4.5	4.5	4.5	4.4	4.7	4.8
Модельный кри- сталлит (сплав V–Cr–Ti)	Si	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	V	87.3	87.1	87.0	86.9	86.7	87.1	87.0
	Cr	6.1	6.3	6.4	6.5	6.7	6.1	6.1
	Ti	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.8	6.9

V-51 дочерних нуклидов Ti-50 и V-50 с последующим образованием Ti-49 из последних.

Следует отметить, что появление новых атомов в сплаве происходит практически полностью за счет ванадия. В свою очередь, хром и титан, образующиеся из ванадия в результате облучения в РБН и ТЯР соответственно, влияют на физико-механические свойства ванадиевого сплава.

Анализ влияния ядерно-физических процессов на изменения химического состава ванадиевых сплавов показывает, что повреждение ванадиевых сплавов в зависимости от такого фактора как ядерная трансмутация основного состава не значимо. Можно предположить, что повреждение ванадиевых сплавов каскадным разупорядочиванием атомов металла и образованием дефектов возможно за счет миноритарных трансмутационных примесей таких, как например Мо.

ВЫВОДЫ

1. Оценены доминирующие каналы нуклидных превращений при облучении:

- в РБН (БОР-60, ЕБР-II) последовательная схема нуклидных превращений — родительский нуклид V-51 служит источником образования дочернего нуклида V-52, который потом распадается в стабильный Cr-52;

- в ITER параллельная схема нуклидных превращений — родительский нуклид V-51 служит источником образования дочерних нуклидов Ti-50 и V-50 с последующим образованием Ti-49 из последних.

2. Изменение химического состава основных промышленных ванадиевых сплавов происходит практически полностью за счет ванадия.

3. Скорости трансмутации элементов проанализированных ванадиевых сплавов при облучении в ЕБР-II, БОР-60 являются величинами одного порядка и превышают величину скорости трансмутации элементов для условий облучения в ITER.

4. Проведенные расчеты могут служить основанием в разработке малоактивируемых ванадиевых сплавов для РБН и ТЯР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никулин С.А., Вотинов С.Н., Рожнов А.Б. Ванадиевые сплавы для ядерной энергетики // М.: НИТУ МИСиС, 2014. 206 с.
2. Калинин Б.А., Стальцов М.С., Тищенко А.Г., Чернов И.И. Сплавы ванадия на пороге широкого применения в энергетике // Цветные металлы. 2016. № 11(887). С. 77–86.
3. Левин В.Е. Ядерная физика и ядерные реакторы. 4-е изд. М.: Атомиздат, 1979.
4. Петунин В.П. Теплоэнергетика ядерных установок. М.: Атомиздат, 1960.
5. Transmutation and Nuclear Energy, Rice University. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://openstax.org/books/chemistry-2e/pages/21-4-transmutation-and-nuclear-energy> (дата обращения 05.08.2022).
6. Радиационное воздействие на материалы термоядерных реакторов. Труды второй международной конференции / ЦНИИ КМ “Прометей”, Санкт-Петербург. 1992.
7. Mukhin E.E., Nelyubov V.M., Yukish V.A., Smirnova E.P., Solovëi V.A., Kalinina N.K., Nagaitsev V.G., Valishin M.F., Belozeroва A.R., Enin S.A., Borisov A.A.,

- Deryabina N.A., Khripunov V.I., Portnov D.V., Babinov N.A., Dokhtarenko D.V., Khodunov I.A., Klimov V.N., Razdobarin A.G., Alexandrov S.E., Elets D.I., Bazhenov A.N., Bukreev I.M., Chernakov An.P., Dmitriev A.M., Ibragimova Y.G., Koval A.N., Kurskiev G.S., Litvinov A.E., Nikolaenko K.O., Samsonov D.S., Senichenkov V.A., Smirnov R.S., Tolstyakov S.Yu., Tereschenko I.B., Varshavchik L.A., Zhiltsov N.S., Mokeev A.N., Chernakov P.V., Andrew P., Kempnaars M.* Radiation tolerance testing of piezoelectric motors for ITER (first results) // *Fusion Eng. Des.* 2022. V. 176. P. 113017.
8. Белозерова А.Р., Шиманский Г.А. Моделирование активационных процессов в сплавах меди при реакторном облучении // Перечень докладов IX Российской конференции по реакторному материаловедению [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://niiar.ru/sites/default/files/conf_rm_09_list_niiar.pdf (дата обращения 10.02.2022).
 9. Gomes I.C., Smith D.L. Transmutations of elements under irradiation and its impact on alloys composition // *Fusion materials semiannual progress report for the period ending March. Oak Ridge National Lab., TN (United States), 1994. Sep. P. 33–42.*
 10. Цыканов В.А., Клинов А.В., Старков В.А., Пименов В.В., Чертков Ю.Б. Модернизация активной зоны реактора СМ для решения задач материаловедения // *Атомная энергия.* 2003. Т. 93. № 3. С. 167.
 11. Гаджиев Г.И., Маркина Н.В., Рязанов Д.К., Теллин А.И. Экспериментальное изучение пространственно-энергетического распределения нейтронов в реакторе BOR-60 // Препринт. Димитровград: ГНЦ РФ НИИАР, 1996. № 1(853).
 12. Izhutov A.L., Krashenninnikov Yu.M., Zhemkov I.Y., Varivtsev A. V., Naboishchikov Yu.V., Neustroev V.S., Shamardin V.K. Prolongation of the BOR-60 reactor operation // *Nuclear Engineering and Technology.* 2015. Т. 47. № 3. С. 253–259.
 13. Севастьянов В.Д., Кошелев А.С., Маслов Г.Н. Характеристики полей нейтронов. Источники мгновенных нейтронов деления, генераторы 14 МэВ нейтронов, исследовательские и энергетические реакторы, устройства, конвертирующие нейтронное излучение: Справочник под ред. В. Д. Севастьянова. Изд. 2-е, перераб., и доп. Т. 2. Менделеево: ФГУП “ВНИИФТРИ”, 2014. 356 с.; ISBN 978-5-903232-39-0.
 14. Реактор на быстрых нейтронах BOR-60 / Характеристики [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.niiar.ru/bor_60_characteristics (дата обращения 19.10.2022). АО “ГНЦ НИИАР”, Яндекс метрика.
 15. EBR-II. Sixteen Years Of Operation [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://inldigitallibrary.inl.gov/Reports/ANL-0001.pdf> (дата обращения 19.10.2022). Argonne National Laboratory – West, Idaho 83401, May 1980.
 16. Cierjacks S., Ehrlich K., Cheng E. T., Conrads H., Ullmaier H., High-Intensity Fast Neutron Sources and Neutron Fields for Fusion Technology and Fusion Materials Research // *Nucl. Sci. Eng.* 1990. V. 106. P. 99–113.
 17. Орлинский Д.В. Диагностика плазмы в термоядерном реакторе и проблема радиационной стойкости элементов диагностических систем / Радиационное воздействие на материалы термоядерных реакторов. Труды второй международной конференции. Санкт-Петербург, Сентябрь, 21–24, 1994. С. 73–78.
 18. Lillie R.A. Calculations to determine the feasibility of using a boron carbide shield for spectral tailoring in the hfir for vanadium alloy irradiation // *Fusion materials semiannual progress report for the period ending March. Oak Ridge National Lab., TN (United States), Sep. 1994. P. 43–46.*
 19. Белозерова А.Р., Щеколдин В.В. Бизнес-аналитика схем нуклидных превращений в Power BI Desktop / В сб.: Информационные технологии в науке, управлении и образовании: междисциплинарный подход и тенденции развития. Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции. Димитровград, 2021. С. 6–11.
 20. Бухонов Д.О., Сергеева О.О., Говоров П.Ю., Дурманов В.В., Кувайцев А.В., Селиванова С.Е., Белозерова А.Р. Применение технологии OLAP-кубов для анализа данных // *Вестник Димитровградского инженерно-технологического института.* 2021. № 2(24). С. 48–54.
 21. Белозерова А.Р., Шиманский Г.А., Белозеров С.В. Ядерная трансмутация в сталях // *ФММ.* 2009. Т. 107. № 5. С. 528–538.
 22. Shimansky G.A. TRANS_MU computer code for computation of transmutant formation kinetics in advanced structural materials for fusion reactors // *J. Nucl. Mater.* 1999. V. 271–272. P. 30–34.
 23. PREPRO2017. PREPRO – Code System Download. International Atomic Energy Agency - Nuclear Data Section. Vienna International Centre, P.O. Box 100, A-1400 Vienna, Austria – Режим доступа: <https://www-nds.iaea.org/public/endl/prepro2017/>. Дата обращения: 10.02.2022.
 24. International Atomic Energy Agency (<http://www.iaea.org/>), Division of Physical and Chemical Sciences, Nuclear Data Section, A-1400 AUSTRIA, CD ROM Edition, Request 2378.01, FENDL-2, May 1998 Version – Режим доступа: <https://www-nds.iaea.org/fendl20/>. Дата обращения: 10.02.2022.
 25. Chadwick M.B. et al. ENDF/B-VII.0: Next Generation Evaluated Nuclear Data Library for Nuclear Science and Technology // *Nuclear Data Sheets.* V. 107. Issue 12, December 2006, P. 2931–3060. Режим доступа: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0090375206000871>. Дата обращения: 10.02.2022.
 26. Белозерова А.Р., Щеколдин В.В. Технология подготовки ядерных данных в формате XML для расчетов ядерной трансмутации // *Вестник Димитровградского инженерно-технологического института.* 2021. № 2(24). С. 41–47.
 27. Белозерова А.Р., Белозеров С.В., Шамардин В.К. К вопросу моделирования эффектов ядерной трансмутации при исследовании фазового состава облученных аустенитных сталей // *Физика металлов и материаловедение.* 2018. Т. 119. № 5. С. 435–443.
 28. Белозерова А.Р., Белозеров С.В., Шамардин В.К. К вопросу моделирования эффектов ядерной трансмутации при исследовании физических свойств циркониевых сплавов // *ФММ.* 2020. Т. 121. № 6. С. 564–575.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.24'295:536.425:539.25

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАРЕЮЩЕГО СПЛАВА $Ti_{49}Ni_{51}$ С ЭФФЕКТАМИ ПАМЯТИ ФОРМЫ ПОСЛЕ МЕХАНО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

© 2023 г. Н. Н. Куранова^{a, b}, В. В. Макаров^a, В. Г. Пушин^{a, b, *}, Н. А. Попов^{a, b}

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

^bУральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

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

Поступила в редакцию 19.09.2022 г.

После доработки 25.11.2022 г.

Принята к публикации 30.11.2022 г.

Изучено влияние механо-термической обработки на структуру и фазовые превращения стареющего сплава с эффектами памяти формы $Ti-51$ ат. % Ni . Выполнены механические испытания на растяжение в комплексе с исследованиями методами оптической и электронной микроскопии и рентгеновского анализа. Ультрамелкозернистая (УМЗ) структура сплава была создана методом многопроходной пластической деформации прокаткой и последующего отжига. Установлено, что сплав отличается высокий уровень механических свойств (предел прочности до 1550 МПа при относительном удлинении более 20%) благодаря высокодисперсному распаду и образованию УМЗ-структуры за счет рекристаллизации.

Ключевые слова: сплавы с эффектами памяти формы, старение, пластическая деформация, мартенситное превращение, механические свойства

DOI: 10.31857/S0015323022601246, **EDN:** HKJBLY

ВВЕДЕНИЕ

Термоупругие мартенситные превращения (ТМП), вызванные температурными, механическими и другими воздействиями, приводят к ряду необычных и практически важных физических явлений [1–6]. С ТМП связаны циклически обратимые эффекты памяти формы (ЭПФ), гигантские сверхупругость, демпфирование, разнообразные тепловые эффекты, включая эластокалорические, барокалорические, электрокалорические, магнитокалорические [1–3, 7, 8]. Конструкционные полифункциональные металлические smart-сплавы представляют особый класс материалов, востребованных в эффективных инновационно-привлекательных наукоемких технологиях [9–12].

Для современной техники и технологий необходимо создание таких smart-сплавов, которые могут быть применены в реальных изделиях, устройствах и механизмах, эксплуатируемых в широком диапазоне термо-силовых и иных условий [2, 8–12]. Поэтому все более важной становится задача разработки методов получения, оптимизации легирования и термомеханической обработки различных объемных прочных и пластичных поликристаллических smart-матери-

алов, ориентированных на последующее разнообразное индустриальное применение.

Выбор химического состава и термомеханические обработки сплавов на основе $Ti-Ni$ могут обеспечить достаточно высокие механические характеристики (предел прочности и относительное удлинение) при благоприятных величинах предела фазовой текучести и обратимой деформации [13]. Данные сплавы способны развивать значительные усилия при изменении формы, не разрушаются при многократном механическом воздействии (например, более 20 млн циклов при знакопеременной деформации на 6%) [3]. Они имеют высокие антикоррозионную стойкость, износостойкость и вязкость, что ставит их в ряд наиболее перспективных для практического применения материалов с ТМП и связанными с ними ЭПФ [1–6].

Заметное улучшение прочностных и пластических характеристик сплавов на основе никелида титана может быть получено за счет формирования ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры [4, 5, 13]. В научных исследованиях УМЗ-структура в данных сплавах создавалась за счет прогрессивных лабораторных термо-деформационных технологий на основе ряда методов сверхбыстрой закалки [6, 13–17] и мегапластической деформации,

в том числе кручением под высоким давлением, равноканальным угловым прессованием, как правило, на образцах небольших габаритов [18–23]. Однако, в практике необходимы объемные крупногабаритные высокопрочные и пластичные сплавы с разнообразными ЭПФ. При этом целесообразно использовать традиционные термомеханические обработки, например, ковку, многопроходную прокатку (МПП) в полосу, стержни и проволоку. Но подобные исследования практически не проводились [1–5, 13].

В работе [24] нами был использован данный подход по применению МПП (с 30% обжатием) к нестареющему сплаву Ti–50.5 ат. % Ni. В данной работе было выполнено изучение влияния МПП и последующей термообработки на фазовый состав, структуру и механическое поведение стареющего сплава Ti₄₉Ni₅₁ с ЭПФ с целью создания в нем УМЗ-структуры и высоких механических свойств.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Был исследован сплав номинального химического состава Ti₄₉Ni₅₁, находящийся в аустенитном состоянии при комнатной температуре (КТ). Сплав был выплавлен электродуговым методом из высокочистых компонентов Ti и Ni (чистотой 99.99 мас. %). Данные рентгеновского спектрального анализа показали, что он содержал 50.92 ат. % Ni, ост. Ti, при этом количество O и C не превышало 0.07 и 0.10 мас. % соответственно. Дисперсионно-твердеющие сплавы, к которым относится сплав данного состава, обнаруживают эффект упрочнения при термической обработке за счет старения. После выплавки слиток сплава был подвергнут при 1173–1273 К горячей ковке в прутки сечением 10 × 10 мм и закалке в воде от 1173 К с выдержкой 10 минут. Затем была выполнена МПП прутков при КТ с суммарной накопленной степенью деформации обжатием на 30%. Постдеформационную термическую обработку (ПТО) проводили при температурах изотермического отжига в интервале 373–973 К в течение 1 ч с охлаждением на воздухе. Стандартные цилиндрические образцы с длиной рабочей части 20 мм и диаметром 3 мм были использованы для механических испытаний на растяжение в машине Instron 5982 при КТ. Поверхность образцов перед испытанием полировали алмазной пастой. Критические температуры начала (M_s , A_s) и конца (M_f , A_f) прямого (M_s , M_f) и обратного (A_s , A_f) ТМП определили при циклических температурных измерениях электропротивления $\rho(T)$ со скоростью, близкой 5 К/мин. Фазовый состав и структурно-фазовые превращения изучали методами рентгеновского фазового структурного анализа в монохроматизированном

графитом излучении $\text{CuK}\alpha$, оптической металлографии (ОМ) используя оптический микроскоп Альтами МЕТ 2С. Просвечивающую (ПЭМ) и растровую электронную микроскопию (РЭМ), в том числе энергодисперсионный микроанализ и фрактографию, проводили на ПЭМ Tescan G² 30 при ускоряющем напряжении 300 кВ и РЭМ Quanta 200 (оснащенный системой Pegasus) при ускоряющем напряжении 30 кВ, входящих в ЦКП ИФМ УрО РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В закаленном сплаве прямое ТМП $B2 \rightarrow B19'$ происходило при температурах $M_s = 220$ К и $M_f = 180$ К, а обратное $B19' \rightarrow B2$ — при $A_s = 240$ К, $A_f = 270$ К с шириной температурного гистерезиса $\Delta T = 55$ К. Образование $B19'$ -мартенсита было установлено по данным рентгеновского фазового структурного анализа. Закаленный сплав имел полиэдрическую зеренную структуру со средним размером зерен высокотемпературной аустенитной $B2$ -фазы, близким 40 мкм (рис. 1а).

К важной микроструктурной металлургической особенности сплавов никелида титана относится присутствие глобулярных включений стабилизируемой кислородом интерметаллидной фазы Ti₄Ni₂O_x (структурный тип $Fd\bar{3}m$, $a = 1.132$ нм). Их размер варьирует в пределах 0.3–1.0 мкм. Несколько меньшие размеры имеют, как известно, в данных сплавах первичные карбиды или карбонитриды Ti(C,N) [1–5]. Их количества определяется содержанием кислорода и углерода в расплаве.

В результате закалки в сплаве сформировался в согласии с известными результатами [3, 13] метастабильный $B2$ -аустенит, визуализируемый при ПЭМ-исследованиях твидовым контрастом (рис. 1б) и специфическим анизотропным диффузным рассеянием электронов (рис. 1в). Это является следствием глобального предмартенситного размягчения атомно-кристаллической решетки и, соответственно, модулей упругости как для поперечных, так и продольных деформаций [13, 25, 26].

Холодная МПП на 30% не привела к деформационно-индуцированному ТМП $B2 \rightarrow B19'$. ПЭМ-исследования показали, что деформированное состояние $B2$ -аустенита характеризуется высокой плотностью равномерно распределенных, в основном смешанных, сверхдислокаций типа $a\langle 100 \rangle$ с линиями дислокаций, ориентированными по плотноупакованному направлению $\langle 111 \rangle B2$, залегающим в плоскостях скольжения $\{110\} B2$ (рис. 1г–1е). По данным [5] высокая плотность дислокаций оценивается как $\sim 10^{10}$ см⁻². Из рис. 2 видно, что в пределах индивидуальных зерен скольжение дислокаций состоялось по не-

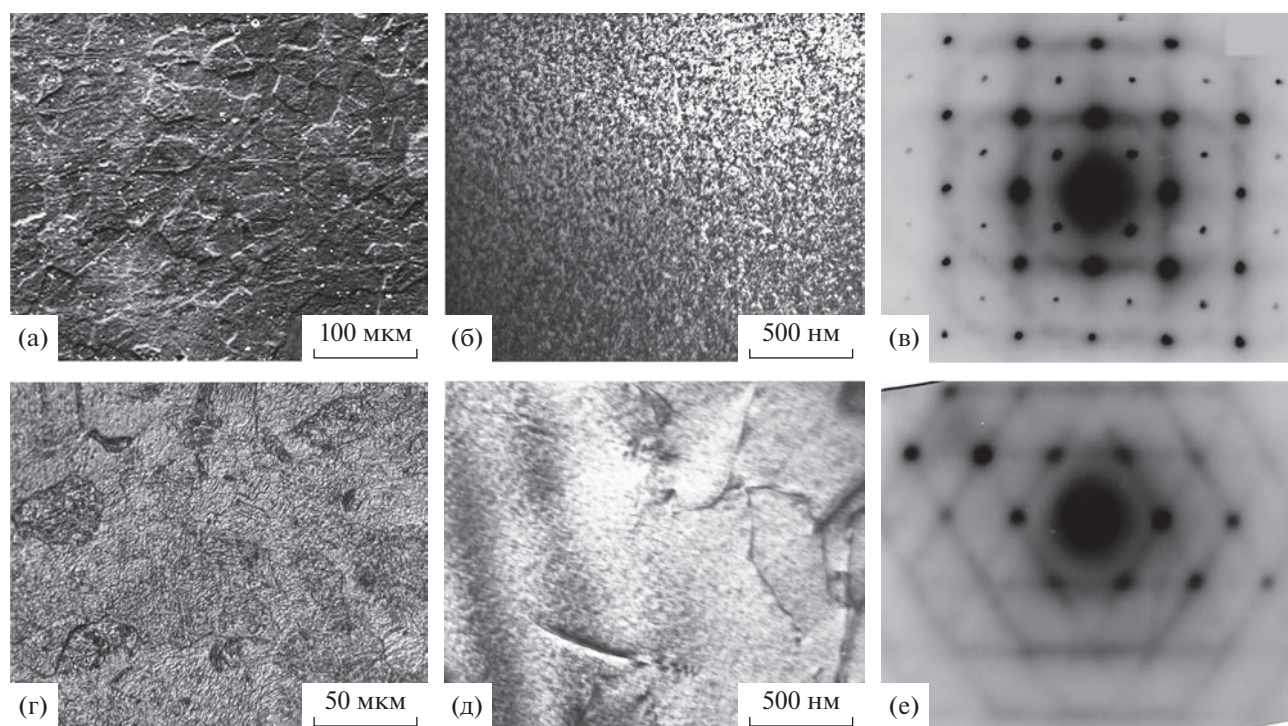


Рис. 1. Изображения структуры сплава $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$ в исходном закаленном состоянии (а–в) и после МПП 30% и ПТО 973 К, 1 ч (г–е): РЭМ (а), ПЭМ (б, в, д, е), ОМ (г) и соответствующие микроэлектроннограммы (оси зон отражающих плоскостей (о.з.) близки (в) $[100]B2$ и (е) $[111]B2$).

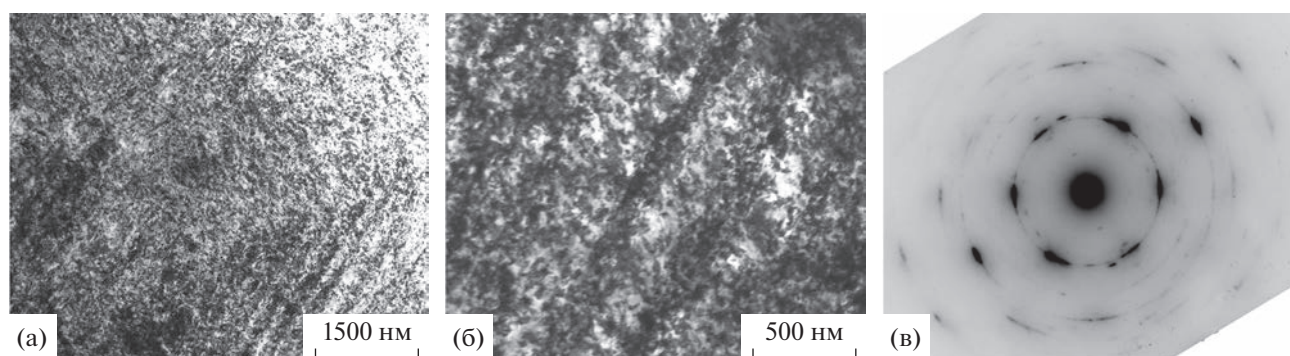


Рис. 2. Светлопольные ПЭМ-изображения структуры (а, б) и соответствующая микроэлектроннограмма (в, о.з. близка $[111]B2$, СД 1.0 мкм) сплава $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$ после МПП 30%.

скольким плотноупакованным кристаллографическим плоскостям $\{110\}$. Они при определенных ориентациях зерен-кристаллитов (например, о.з. $\langle 111 \rangle$) выявлялись в виде полосовой субструктуры. Как показал следовой анализ, полосы ориентированы по системам $\{110\}\langle 1-10 \rangle B2$ (рис. 2а, 2б). На ПЭМ-изображениях при большем увеличении видна тенденция к образованию ячеистой дислокационной субструктуры между сгущениями контраста от наклонных микрополос деформации (рис. 2б). Среднее расстояние между микрополосами составило 0.2–0.3 мкм и близко к размерам

равноосных дислокационных ячеек. По данным анализа микроэлектроннограмм суммарная кристаллографическая азимутальная разориентация в пределах селекторной диафрагмы (СД) с диаметром выделенного изображения 1 мкм достигает 25° – 30° (рис. 2в).

ПТО при 373 и 473 К также не привела к ТМП $B2 \rightarrow B19'$ (рис. 3). Высокая плотность и однородность распределения дислокаций, а также полосовая морфология их локализации по-прежнему сохранились. Поскольку преимущественными системами скольжения сверхдислокаций являют-

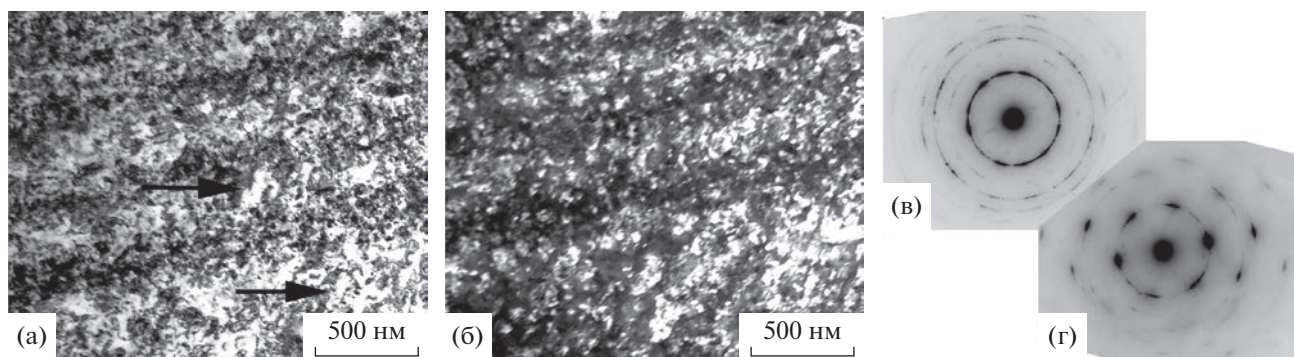


Рис. 3. Светло- (а) и темнопольное (б) ПЭМ-изображения структуры и соответствующие микроэлектронogramмы (о.з. близка $[111]B2$, в – СД 1.0 мкм, г – СД 0.3 мкм) сплава $Ti_{49}Ni_{51}$ после МПП 30% и ПТО 473 К, 1 ч. Стрелками показаны “белые” поля.

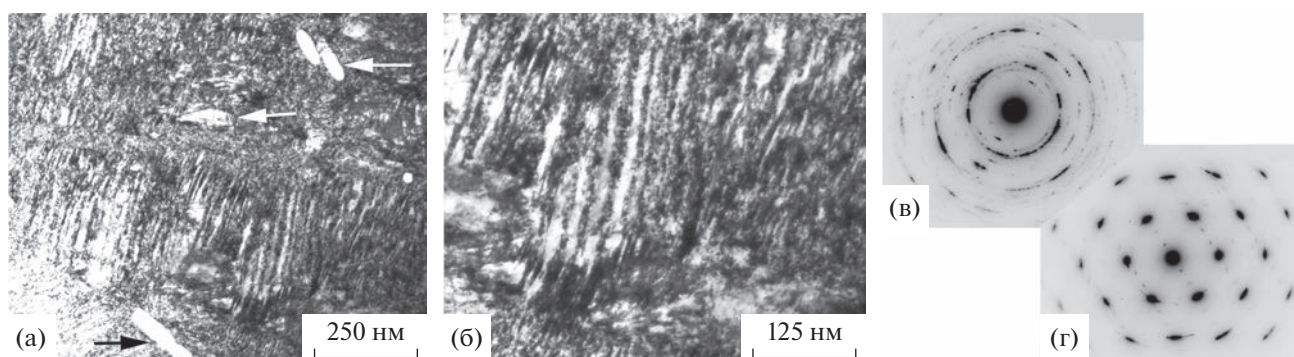


Рис. 4. Светлопольные (а, б) ПЭМ-изображения структуры и соответствующие микроэлектронogramмы (о.з. близки $[111]B2 \parallel [110]B19' \parallel [111]R$, в – СД 1.0 мкм, г – СД 0.3 мкм) сплава $Ti_{49}Ni_{51}$ после МПП 30% и ПТО 573 К, 1 ч. Стрелками обозначены включения фазы $Ti_4Ni_2O_x$.

ся плоскости $\{110\}$, а единичный вектор e линии сверхдислокации, который направлен по $\langle 111 \rangle$, и вектор Бюргерса $b = a\langle 001 \rangle$ принадлежат конкретной данной плоскости $\{110\}B2$, возможности термоактивируемых процессов поперечного скольжения таких дислокаций, переползания и аннигиляции крайне ограничены при повышении температуры. Однако из анализа микроэлектронogramм, приведенных на рис. 3в и 3г, следует, что суммарная разориентация ячеистых фрагментов полосовой дислокационной микроструктуры после ПТО при 473 К возросла, и распределение $B2$ -рефлексов приобрело сплошной кольцевой вид (ср. электронограммы на рис. 2в и 3в, полученные при одинаковой СД 1.0 мкм). При этом следует отметить нарастание не только большеугловой разориентации, но и появление плоских нанофрагментов размером ~ 50 нм, свободных от дислокаций и ориентированных под углом к следам полосовой микроструктуры (рис. 3а, обозначены стрелками), что указывает на начало процесса рекристаллизации. Также на темнопольных изображениях наблюдались высокодисперсные “светящиеся” наночастицы, являющиеся обога-

щёнными никелем нановыделениями на основе метастабильной фазы Ni_4Ti_3 (см. рис. 3б).

ПТО при 573 К изменила фазовый состав и микроструктуру сплава (рис. 4). Появились кристаллы $B19'$ - и R -мартенсита. На рис. 4 также видно, что мартенситные кристаллы имеют высокую плотность тонких нанодвойников. Типичная кольцевая микроэлектронogramма при СД 1.0 мкм показывает наличие в сплаве после МПП на 30% и ПТО при 573 К элементов субструктуры мартенсита и, возможно, $B2$ -аустенита с большеугловыми разориентациями (рис. 4в). Кроме того, наблюдаются частицы фаз Ni_4Ti_3 и $Ti_4Ni_2O_x$ (рис. 4а). Таким образом, обеднение сплава по Ni при ПТО приводит при последующем охлаждении до КТ к прямому ТМП в сплаве, т.е. к росту величины M_s выше КТ (и, соответственно, температуры M_d начала ТМП при деформации или механических испытаниях). Отдельно на рис. 4г представлена микроэлектронogramма при СД 0.3 мкм, полученная от R -мартенсита, а на соседней электронограмме присутствуют рефлексы всех фаз $B19'$, R , Ni_4Ti_3 и $Ti_4Ni_2O_x$ (рис. 4в).

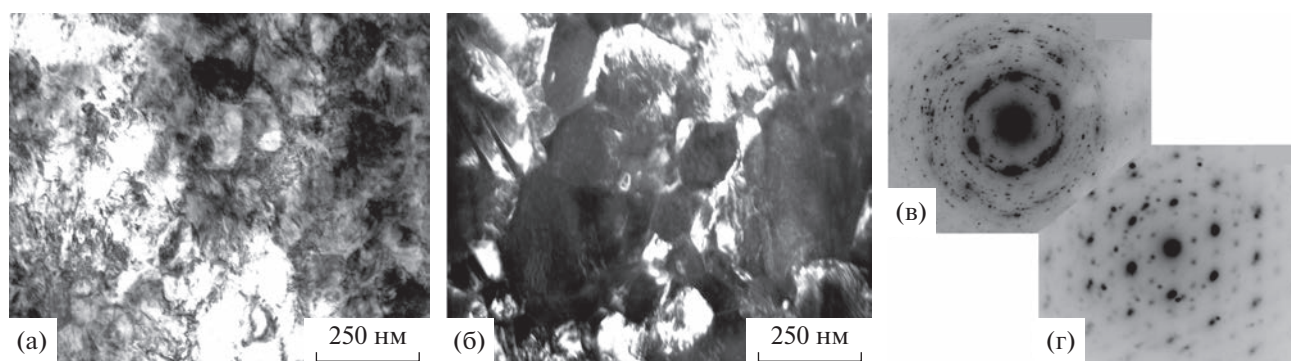


Рис. 5. Светло- (а) и темнопольное (б — в рефлексе 002 B_{19}') ПЭМ-изображения структуры и соответствующие микроэлектронogramмы (о.з. близки $[111]B_2 \parallel [110]B_{19}'$, в — СД 1.0 мкм, г — СД 0.3 мкм) сплава $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$ после МПП 30% и ПТО 673 К, 1 ч.

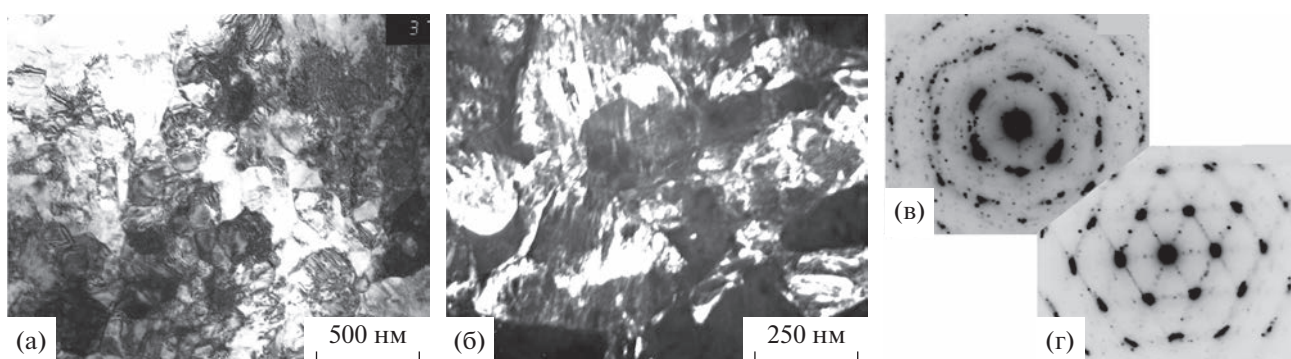


Рис. 6. Светло- (а) и темнопольное (б) ПЭМ-изображения структуры и соответствующие микроэлектронogramмы (о.з. близки $[111]B_2 \parallel [111]R \parallel [110]B_{19}'$, в — СД 1.0 мкм, г — СД 0.3 мкм) сплава $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$ после МПП 30% и ПТО 773 К, 1 ч.

Рисунок 5 иллюстрирует типичную микроструктуру сплава после МПП и ПТО при 673 К. Видно, что субструктура сплава изменилась значительно, сохранив по-прежнему характерное кольцевое распределение фазовых рефлексов на микроэлектронogramмах. Представленные на рис. 5 ПЭМ-изображения микроструктуры сплава после МПП, ПТО при 673 К и охлаждения до КТ демонстрируют, во-первых, радикальное измельчение мартенситной субструктуры, о чем свидетельствует наличие кольцевых распределений рефлексов на микроэлектронogramме (рис. 5в, СД 1.0 мкм), а появление их монокристаллических сеток, доказывает наличие R - и B_{19}' -мартенситных фаз (например, рис. 5г при использовании меньшей СД 0.3 мкм). В данном случае на рис. 5г представлена монокристаллическая микроэлектронogramма с о.з. отражающих плоскостей $[110]$ двойникового B_{19}' -мартенсита. Во-вторых, полученная УМЗ-структура сплава преимущественно содержит B_{19}' -мартенсит.

Из анализа светло- и темнопольных изображений следует, что сплав имеет УМЗ-структуру с интервалом преобладающих размеров зерен 100–200 нм. Распределение рефлексов указывает на

наличие кристаллов мартенсита различных кристаллографически эквивалентных вариантов, соответствующих ориентационным соотношениям (о.з.), близким Бейновскому: $\{100\}_{B_2} \parallel (100)_{B_{19}'}$; $\langle 011 \rangle_{B_2} \parallel [010]_{B_{19}'}$; $\langle 01-1 \rangle_{B_2} \parallel [001]_{B_{19}'}$. Наконец, по данным ПЭМ в сплаве присутствует большое количество выделений Ni_4Ti_3 .

Рисунок 6 представляет УМЗ-структуру сплава, подвергнутого МПП и ПТО при 773 К. В данном случае возможно несколько крупнее стали зерна (преобладающие размеры изменяются в пределах 150–200 нм). В целом же видно, что в сплаве по-прежнему присутствуют тонко-двойникованные кристаллы R - и B_{19}' -мартенсита наряду с высокодисперсными частицами Ni_4Ti_3 в соответствии с данными анализа микроэлектронogramм (в т. ч. на рис. 6в и 6г). Составная микроэлектронogramма на рис. 6г получена с использованием СД 0.3 мкм и содержит сетки рефлексов фаз R , B_{19}' и Ni_4Ti_3 .

Рисунок 7 показывает типичные ПЭМ-изображения структуры УМЗ-сплава, подвергнутого МПП и ПТО при 873 К. В данном случае вследствие отсутствия распада аустенитная структура

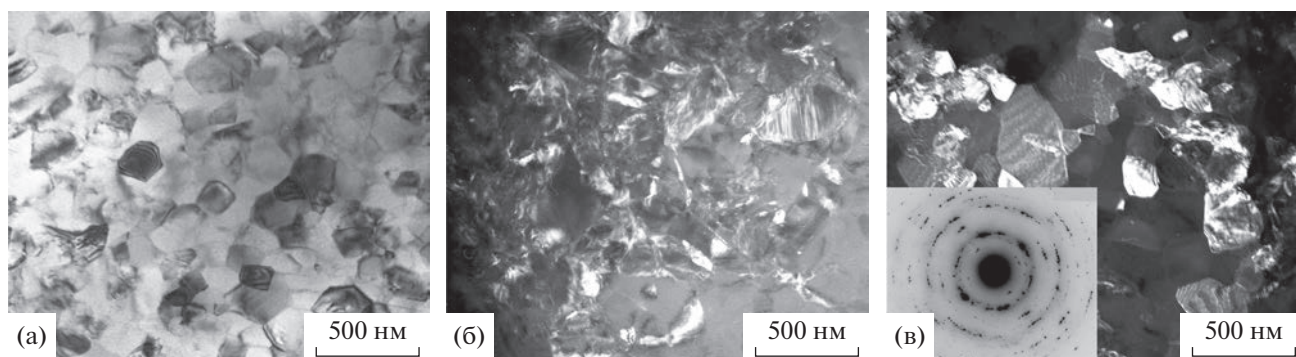


Рис. 7. Светло- (а) и темнопольные (б – в рефлексе мартенсита 002 B_{19}' , в – аустенита 110 B_2) ПЭМ-изображения структуры и соответствующая микроэлектронограмма (на вставке) (о.з. близка [111] B_2 , СД 1.0 мкм) сплава $Ti_{49}Ni_{51}$ после МПП 30% и ПТО 873 К, 1 ч.

сплава после первичной рекристаллизации сохраняется при охлаждении до КТ (рис. 7а, 7в). Однако некоторое количество B_{19}' -мартенсита на границах зерен и в отдельных зернах видно на темнопольном изображении в мартенситных рефлексах (рис. 7б), присутствующих на микроэлектронограмме (вставка на рис. 7в). Вместе с тем ни рефлексов, ни дифракционного контраста от частиц Ni_4Ti_3 практически не наблюдалось.

На рис. 8 представлены 3 схемы диаграмм растяжения с указанием определяемых механических характеристик в сплаве с ТМП, на которых показаны методы вычисления предела дислокационной текучести σ_T , оцениваемого по условному пределу текучести $\sigma_{0.2}$, предела прочности σ_B и относительного удлинения до разрушения δ , а также предела фазовой текучести σ_M и обратной деформации $\epsilon_{обр}$, связанных с фазовой текучестью за счет деформационно-индуцированного ТМП.

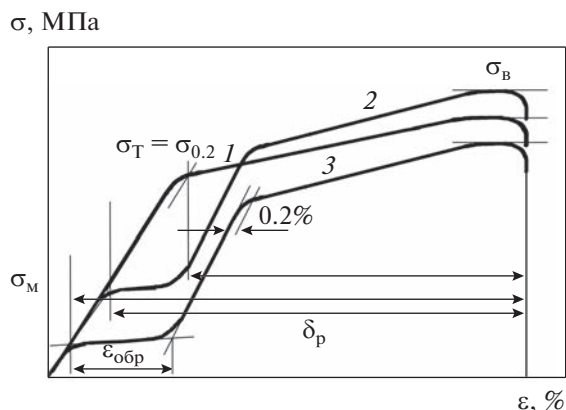


Рис. 8. Схематическое изображение диаграмм растяжения с указанием механических характеристик сплавов со стабильным аустенитом (кривая 1), метастабильным по отношению к ТМП при деформации (2) или выше КТ (3).

На рис. 9 и в табл. 1 приведены механические свойства сплава после закалки, МПП на 30% и ПТО. Видно, что МПП на 30% приводит к увеличению σ_B от 940 до 1490 МПа, $\sigma_{0.2}$ до 920 МПа и снижению δ от 42 до 32%. Применение ПТО обусловило, начиная от 673 К вплоть до 973 К, плавное снижение σ_B и $\sigma_{0.2}$ и рост σ_M и повышение δ (вплоть до 60%). Механические свойства сплава после ПТО при 973 К практически приблизились к свойствам закаленного сплава.

Этапу разупрочнения сплава при повышении температуры ПТО предшествовал этап роста величины σ_B , σ_p и $\sigma_{0.2}$ при снижении величины σ_M и неизменности δ в интервале температур 373–673 К. С учетом фазового состава и микроструктуры можно заключить, что данный эффект упрочне-

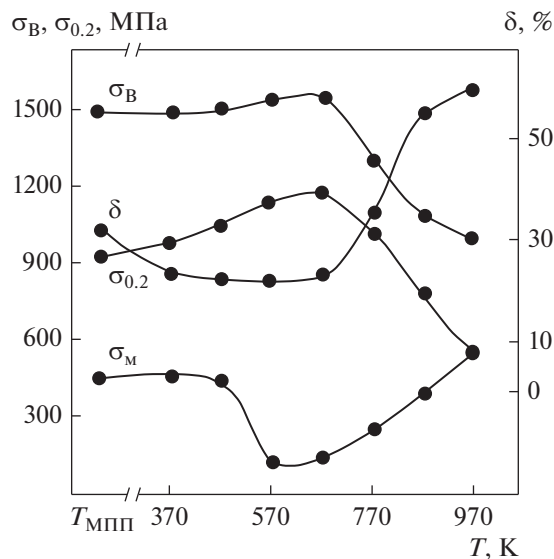


Рис. 9. Зависимости пределов прочности σ_B , дислокационной $\sigma_{0.2}$ и фазовой σ_M текучести, и относительного удлинения δ от температуры старения сплава $Ti_{49}Ni_{51}$ при ПТО после МПП 30%.

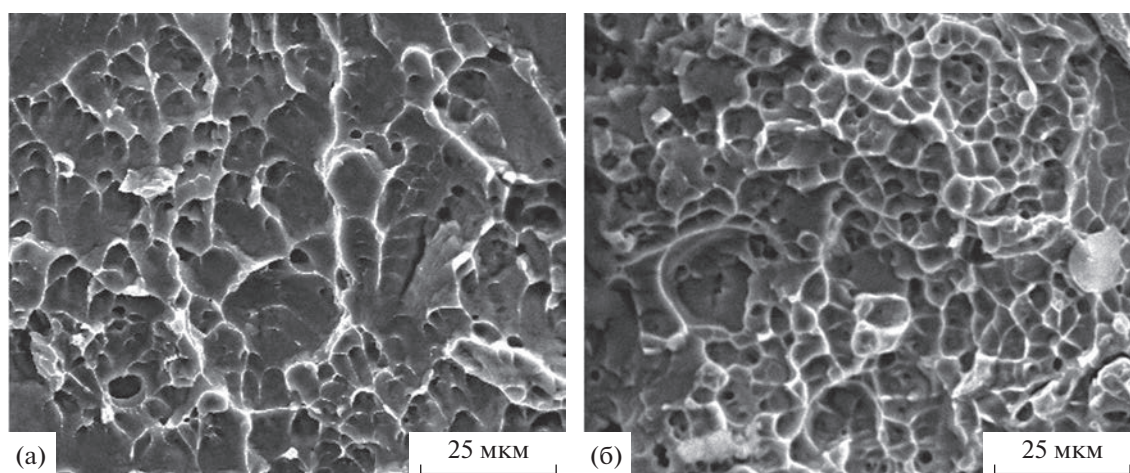


Рис. 10. Фрактография сплава $Ti_{49}Ni_{51}$ после закалки от 1173 К, 1 ч (а) и после МПП 30% и ПТО 773 К, 1 ч (б).

ния связан с развитием термдеформационно-индуцированных процессов распада и первичной рекристаллизации с образованием УМЗ-структуры при барьерном действии гомогенно и гетерогенно выделяющихся на дефектах структуры (прежде всего дислокациях и субграницах) высокодисперсных обогащенных никелем частиц Ni_4Ti_3 . Этап разупрочнения обусловлен в основном продолжающимся при рекристаллизации огрублением УМЗ-структуры и частиц при повышенных температурах ПТО, в том числе вследствие ускорения кинетики рекристаллизации и уменьшения или прекращения действия барьерного эффекта выделений, объемная доля которых при более высоких температурах существенно снижается, а размеры увеличиваются. ПТО при 973 К в условиях отсутствия распада за тот же интервал выдержки привела к восстановлению исходной зеренной структуры сплава (размер зерна в интервале 45–50 мкм) благодаря завершению процесса первичной рекристаллизации (рис. 1г, 1д, 1е) и, как следствие, к возвращению механических свойств к исходным значениям закаленного сплава (табл. 1).

Анализ поверхности разрушения образцов после механических испытаний на растяжение при КТ показал, что характер разрушения по деформационному и микроструктурному признакам является вязким с высокой дисперсностью ячеек (или чашечек) отрыва (рис. 10). Фрактографические картины сплава после закалки, МПП с обжатием на 30%, а также после ПТО по всем режимам практически не отличаются. Размеры ячеек (или чашечек) составляют в среднем несколько микрометров (ср. рис. 10а и 10б). Однако, если для сплава после закалки или МПП на 30% эти размеры на порядок меньше размеров зерен, то в случае сплава после МПП и ПТО они, напротив,

более чем на порядок превышают средние размеры ультрамелких зерен. В последнем случае это обстоятельство указывает на особый интеркристаллитный, а не транскристаллитный тип вязкого разрушения, происходящего, очевидно, по границам ансамблей слабо разориентированных мелких зерен в сплаве. Следует также отметить, что часто на дне чашечек разрушения были видны глобулярные первичные карбонитриды и оксиды титана размерами порядка одного микрометра.

Таблица 1. Механические свойства сплава $Ti_{49}Ni_{51}$ после МПП и ПТО при КТ

Обработка	σ_B , МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_M , МПа	σ_p , МПа	δ , %
Закалка	940	550			42
МПП 30%	1490	920	450	470	32
МПП + ПТО 373 К	1500	980	460	520	25
МПП + ПТО 473 К	1510	1050	450	600	25
МПП + ПТО 573 К	1550	1150	130	1020	25
МПП + ПТО 673 К	1550	1180	150	1030	25
МПП + ПТО 773 К	1320	1020	260	760	35
МПП + ПТО 873 К	1100	780	400	380	55
МПП + ПТО 973 К	1010	560			60

* Реактивное напряжение $\sigma_p = \sigma_{0.2} - \sigma_M$.

ВЫВОДЫ

1. Обнаружено, что сплав $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$, полученный МПП с обжатием на 30% в аустенитном состоянии, в процессе механических испытаний на растяжение при КТ обладает высокими пределами текучести и прочности ($\sigma_{0.2}$ до 900 МПа, σ_B до 1500 МПа), а также умеренным равномерным относительным удлинением (30%).

2. Установлено, что мартенситный сплав, nasledующий от аустенита УМЗ-структуру, полученную благодаря ПТО при повышенных температурах 573–773 К, характеризуется наряду с заметным упрочнением ($\sigma_{0.2}$ до 1000 МПа, σ_B до 1550 МПа) пластической деформацией вплоть до разрушения (δ) близкой 25%, а также способностью к фазовой текучести при σ_m 100–200 МПа при высоком реактивном сопротивлении σ_p 700–1000 МПа.

3. УМЗ-структура сплава обусловлена развитием при ПТО в аустените первичной рекристаллизации с выделением высокодисперсных частиц метастабильной фазы Ni_4Ti_3 , в том числе гетерогенным на границах зерен.

4. По данным фратографических исследований сплав в аустенитном состоянии отличается вязким мелкоячмочным разрушением внутризеренного типа, а в УМЗ-состоянии – по границам ансамблей слабо разориентированных мелких зерен.

Работа выполнена с использованием научного оборудования ЦКП ИФМ УрО РАН при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства “Приоритет-2030” и частично В.В. Макаровым в рамках Госзадания (шифр “Структура”) Г.р. № 122021000033-2 ИФМ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю., Сэкигута Ю., Тадаки Ц., Хомма Т., Миядзаки С. Сплавы с эффектом памяти формы. М.: Металлургия, 1990. 224 с.
2. Duering T.W., Melton K.L., Stockel D., Wayman C.M. (Eds.) Engineering Aspects of Shape Memory Alloys. Butterworth-Heinemann: London, UK. 1990.
3. Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана. Структура и свойства. М.: Наука, 1992. 161 с.
4. Pushin V.G. Alloys with a Thermomechanical Memory: Structure, Properties, and Application // Phys. Met. Metal. 2000. V.90. Suppl.1. P. S68–S95.
5. Brailovski V., Khmelevskaya I.Yu., Prokoshkin S.D., Pushin V.G., Ryklina E.P., Valiev R.Z. Foundation of heat and thermomechanical treatments and their on the structure and properties of titanium nickelide-based alloys // PhMM. 2004. V. 97. Suppl 1. P. S3–S55.
6. Razov A.I. Application of titanium nickelide-based alloys in engineering // PhMM. 2004. V. 97. Suppl 1. P. S97–S126.
7. Bonnot E., Romero R., Mañosa L., Vives E., Planes A. Elastocaloric effect associated with the martensitic transition in shape-memory alloys // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 125901.
8. Cui J. Shape memory alloys and their applications in power generation and refrigeration / In Mesoscopic phenomena in multifunctional materials. Eds. A. Saxena, A. Planes; Springer, Germany. 2014. P. 289–307.
9. Prokoshkin S.D., Pushin V.G., Ryklina E.P., Khmelevskaya I.Yu. Application of Titanium Nickelide-based Alloys in Medicine // Phys. Met. Metallogr. 2004. V. 97. P. S56–S96.
10. Wilson J., Weselowsky M. Shape Memory Alloys for Seismic Response Modification: A State-of-the-Art Review // Earth. Spectra. 2005. V. 21. P. 569–601.
11. Yoneyama T., Miyazaki S. Shape Memory Alloys for Medical Applications. Wordhead Publishing: Cambridge, UK. 2009.
12. Dong J., Cai C., O’Keil A. Overview of Potential and Existing Applications of Shape Memory Alloys in Bridges // J. Bridg. Eng. 2011. V. 16. P. 305–315.
13. Pushin V., Kuranova N., Marchenkova E., Pushin A. Design and Development of Ti–Ni, Ni–Mn–Ga and Cu–Al–Ni-based Alloys with High and Low Temperature Shape Memory Effects // Materials. 2019. № 12. P. 2616 (24 p.).
14. Пушин В.Г., Волкова С.Б., Матвеева Н.М., Юрченко Л.И., Чистяков А.С. Структурные и фазовые превращения в квазибинарных сплавах системы TiNi–TiCu, быстрозакаленных из расплава. IV. Микроструктура кристаллических сплавов // ФММ. 1997. Т. 83. № 6. С. 149–156.
15. Fu Y., Du H., Huang W., Zhang S., Hu M. TiNi-based thin films in MEMS applications: A review // Sens. Actuators A. 2004. V. 112. P. 398–408.
16. Пушин А.В., Попов А.А., Пушин В.Г. Влияние отклонения химического состава от стехиометрического на структурные и фазовые превращения и свойства быстрозакаленных сплавов $\text{Ti}_{50+x}\text{Ni}_{25-x}\text{Cu}_{25}$ // ФММ. 2012. Т. 113. № 3. С. 299–311.
17. Пушин А.В., Попов А.А., Пушин В.Г. Влияние отклонения химического состава от квазибинарного разреза TiNi–TiCu на структурные и фазовые превращения в быстрозакаленных сплавах // ФММ. 2013. Т. 114. № 8. С. 753–764.
18. Pushin V.G., Stolyarov V.V., Valiev R.Z., Kourov N.I., Kuranova N.N., Prokofiev E.A., Yurchenko L.I. Features of Structure and Phase Transformations in Shape Memory TiNi-Based Alloys after Severe Plastic Deformation // Ann. Chim. Sci. Mat. 2002. V. 27. P. 77–88.
19. Pushin V.G., Valiev R.Z. The Nanostructured TiNi Shape-Memory Alloys: New Properties and Applications // Sol. St. Phenom. 2003. V. 94. P. 13–24.
20. Pushin V.G. Structure, Properties, and Application of Nanostructures Shape Memory TiNi-Based Alloys / In book Nanomaterials by severe plastic deformation, Wi-

- ley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim. 2004. P. 822–828.
21. *Pushin V.G., Valiev R.Z., Zhu Y.T., Gunderov D.V., Kourov N.I., Kuntsevich T.E., Uksusnikov A.N., Yurchenko L.I.* Effect of Severe Plastic Deformation on the Behavior of Ti–Ni Shape Memory Alloys. // *Mater. Trans.* 2006. V. 47. P. 694–697.
22. *Valiev R., Gunderov D., Prokofiev E., Pushin V., Zhu Yu.* Nanostructuring of TiNi alloy by SPD processing for advanced properties // *Mater. Trans.* 2008. V. 49. P. 97–101.
23. *Куранова Н.Н., Гундеров Д.В., Уксусников А.Н., Лукьянов А.В., Юрченко Л.И., Прокофьев Е.А., Пушин В.Г., Валиев Р.З.* Влияние термообработки на структурные и фазовые превращения и механические свойства сплава TiNi, подвергнутого интенсивной пластической деформации кручением // *ФММ.* 2009. Т. 108. № 6. С. 589–601.
24. *Куранова Н.Н., Макаров В.В., Пушин В.Г.* Влияние механо-термической обработки на структуру и механические свойства сплава $\text{Ti}_{49.5}\text{Ni}_{50.5}$ с эффектом памяти формы // *ФММ.* 2022. Т. 123. № 10. С. 1063–1071.
25. *Ren X., Miura N., Zhang J., Otsuka K., Tanake K., Koiwa M., Suzuki N., Chumlykov Y.I.* A Comparative Study of Elastic Constants of Ti–Ni-based Alloys Prior to Martensitic Transformation // *Mater. Sci. Eng.* 2001. V. A312. P. 196–206.
26. *Лободюк В.А., Коваль Ю.Н., Пушин В.Г.* Кристаллоструктурные особенности предпереходных явлений и термоупругих мартенситных превращений в сплавах цветных металлов // *ФММ.* 2011. Т. 111. № 2. С. 169–194.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.715

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СТРУКТУРЫ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ, ФОРМИРУЕМЫХ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ 2xxx и 7xxx СЕРИИ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОГО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

© 2023 г. Н. В. Летягин^{a, b, *}, А. А. Соколов^c, В. Н. Кокарев^c, А. С. Шатров^c,
А. Г. Цыденов^c, А. С. Финогеев^{a, c}, А. Ф. Мусин^a, М. И. Петржик^a

^aНациональный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
ул. Ленинский просп., 4, Москва, 119049 Россия

^bМосковский политехнический университет, ул. Большая Семёновская, 38, Москва, 107023 Россия

^cАО “Завод алюминиевых сплавов”, просп. Металлургов, 3к, Подольск, Московская область, 142155 Россия

*e-mail: n.v.letyagin@gmail.com

Поступила в редакцию 17.04.2022 г.

После доработки 30.11.2022 г.

Принята к публикации 09.12.2022 г.

Исследованы структура и свойства покрытий, сформированных при одинаковых режимах процесса плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) на образцах алюминиевых сплавов 2xxx и 7xxx серии. Показано, что материал подложки оказывает значительное влияние на качество, структуру и свойства формируемого покрытия. Подложка из сплава В95 Т1 (6.2Zn, 2.4Mg, 1.7Cu), в сравнении со сплавом Д16 Т (4Cu, 1.4Mg мас. %), способствует образованию более однородного по составу и толщине покрытия с превосходящими показателями когезионной и адгезионной прочности, механических и трибологических свойств. Адгезионное разрушение ПЭО покрытий на сплаве В95 Т1 происходит при нагрузке 63 Н, что значительно выше значения критической нагрузки (49 Н) покрытий, сформированных на сплаве Д16 Т. Максимальное значение твердости сформированных покрытий на сплаве В95 Т1 составляет 25 ГПа, что превосходит твердость покрытий на сплаве Д16 Т, которая составляет 20 ГПа. Износостойкость в водной среде покрытия, образованного на подложке из сплава В95 Т1, в 4,4 раза выше по сравнению с износостойкостью покрытия на сплаве Д16 Т.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО), функциональные покрытия, структура, когезионная прочность, адгезионная прочность, механические свойства, трибологические свойства

DOI: 10.31857/S0015323022100345, EDN: HJMSIK

ВВЕДЕНИЕ

Функциональные защитные покрытия, формируемые на изделиях из алюминиевых сплавов методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО), в значительной мере способствуют расширению области применения алюминиевой продукции, существенно повышая твердость, износостойкость, коррозионную стойкость изделий [1–5]. Ярким примером этого является возможность серийного производства алюминиевых изделий с ПЭО-покрытием для нефтегазовой отрасли, таких как ступени центробежных насосов [6], шаровых затворов [7], бурильных труб [8], которые в условиях интенсивной химической и электрохимической коррозии, механического изнашивания и кавитации, имеют большой ресурс, чем стальные, чугунные или латунные детали. Такие кардинальные изменения в области примене-

ния конструкционных материалов на основе алюминия обусловлены как возможностью достижения требуемых прочностных свойств при использовании высокоресурсных дюралюминов 2xxx серии или высокопрочных сплавов 7xxx серии (предел прочности более 450 МПа, предел текучести более 300 МПа, при относительном удлинении не менее 8% [9–11]), так и резкому улучшению функциональных характеристик поверхностных слоев благодаря формируемому ПЭО-покрытию.

Характеристики формируемых покрытий зависят от режимов плазменного электролитического оксидирования, состава электролита и материала подложки [12–14]. Существенное влияние на структуру, морфологию и свойства покрытий оказывает как химический, так и фазовый состав подложки, что было отмечено при исследовании оксидиро-

Таблица 1. Химический состав сплавов (подложек)

Сплав	Состояние	Содержание легирующих элементов, мас. %					
		Cu	Mg	Zn	Mn	Si	Fe
Д16	Т	4.0	1.4	0.1	0.6	0.3	0.3
В95	Т1	1.7	2.4	6.2	0.4	0.1	0.2

ванных поверхностей алюминиевых сплавов различных систем легирования [15–26].

В процессе ПЭО под действием высоких температур плазменных микроразрядов происходит плавление алюминия и других компонентов сплава подложки с их переходом в покрытие. Причем в образующийся канал микроразряда втягиваются анионные компоненты электролита, которые способствуют окислению расплавленных компонентов подложки. А развитая система пор и прогрев близлежащих участков покрытия способствуют его росту на свободной от разрядов поверхности за счет дополнительной миграции и диффузии катионов и анионов. Таким образом происходит как локальный рост покрытия, так и проникновение покрытия вглубь подложки [12].

Исследования микроструктуры и функциональных свойств ПЭО-покрытий в контексте влияния химического состава подложки на примере промышленных алюминиевых сплавов 2xxx и 7xxx серии показывает, что наличие определенных легирующих элементов подложки (Cu, Mg, Zn) в покрытии оказывает существенное влияние на его структуру, морфологию, твердость и износостойкость.

Такой легирующий элемент как Mg способствует росту толщины ПЭО покрытия, а Cu, Zn замедляют процесс его формирования. Наличие катионов Cu, Mg, Zn способно в значительной мере изменять объемное соотношение формируемых в процессе ПЭО оксидов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [21–24], влияющих на твердость и износостойкость. Кроме того, пористость покрытия имеет тенденцию увеличиваться с увеличением концентрации легирующих элементов. В том числе медь-содержащие структурные составляющие подложки, имея существенную растворимость в покрытии в процессе его формирования, способны повышать пористость покрытия вблизи подложки [17, 25, 26].

Прямой сравнительный анализ данных публикаций невозможно провести в связи с вариативностью состава электролита и параметров обработки, используемых в каждом конкретном случае. Таким образом, целью настоящего исследования является сравнительная оценка структуры и свойств функциональных ПЭО-покрытий, формируемых в процессе идентичной обработки сплавов Д16 Т и В95 Т1.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектом исследования были плоскопараллельные образцы-диски (диаметром 62 мм, толщиной 6.5 мм) из промышленных алюминиевых сплавов В95 Т1 и Д16 Т (табл. 1) с покрытием, сформированном методом плазменно-электролитического оксидирования. Процесс формирования покрытия осуществляли на установке ПЭО с высокочастотным высоковольтным импульсным источником питания мощностью 250 кВт. Процесс ПЭО-проводили в силикатно-щелочном электролите, подготовленном путем растворения в дистиллированной воде КОН – 2 г/л, Na_2SiO_3 – 6 г/л, H_3BO_3 – 1 г/л. В процессе формирования ПЭО-покрытия электролит непрерывно перемешивали для поддержания его однородности и температуры на уровне 15–20°C вокруг электролитической ячейки. В процессе формирования покрытия поддерживали следующие режимы процесса: напряжение (анодное $U_a = 1000$ В, катодное $U_k = 300$ В); плотность тока 25 А/дм²; частота следования импульсов $f = 3$ кГц; время оксидирования – 40 мин.

Исследование микроструктуры и химического состава сплава и покрытия проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) TESCAN VEGA 3 (Чехия) с энергодисперсионной приставкой-микроанализатором производства Oxford Instruments и программным обеспечением Aztec. Химический состав покрытия был определен методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) в поперечном сечении покрытия с интервалом кратным 1/16 толщины покрытия.

С помощью оптического профилометра WYKO NT 1100 (VEECO, США) был проведен анализ размеров пор и их распределения. Измерения геометрических размеров пор проводили на поверхности образцов-дисков на радиусах 5 и 24 мм в трех полях.

Испытание ПЭО-покрытий с целью определения когезионной/адгезионной прочности и механизма разрушения проводили на скретч-тестере “REVETEST” (CSM Instruments, Швейцария) [27]. Царапание поверхности ПЭО-покрытий проводили алмазным конусным индентором (радиус закругления 200 мкм),двигающемся с заданной линейной скоростью (70 мм/мин) под нарастающей нормальной нагрузкой (1.0–71.0 Н). Критические нагрузки, вызвавшие когезионное/адге-

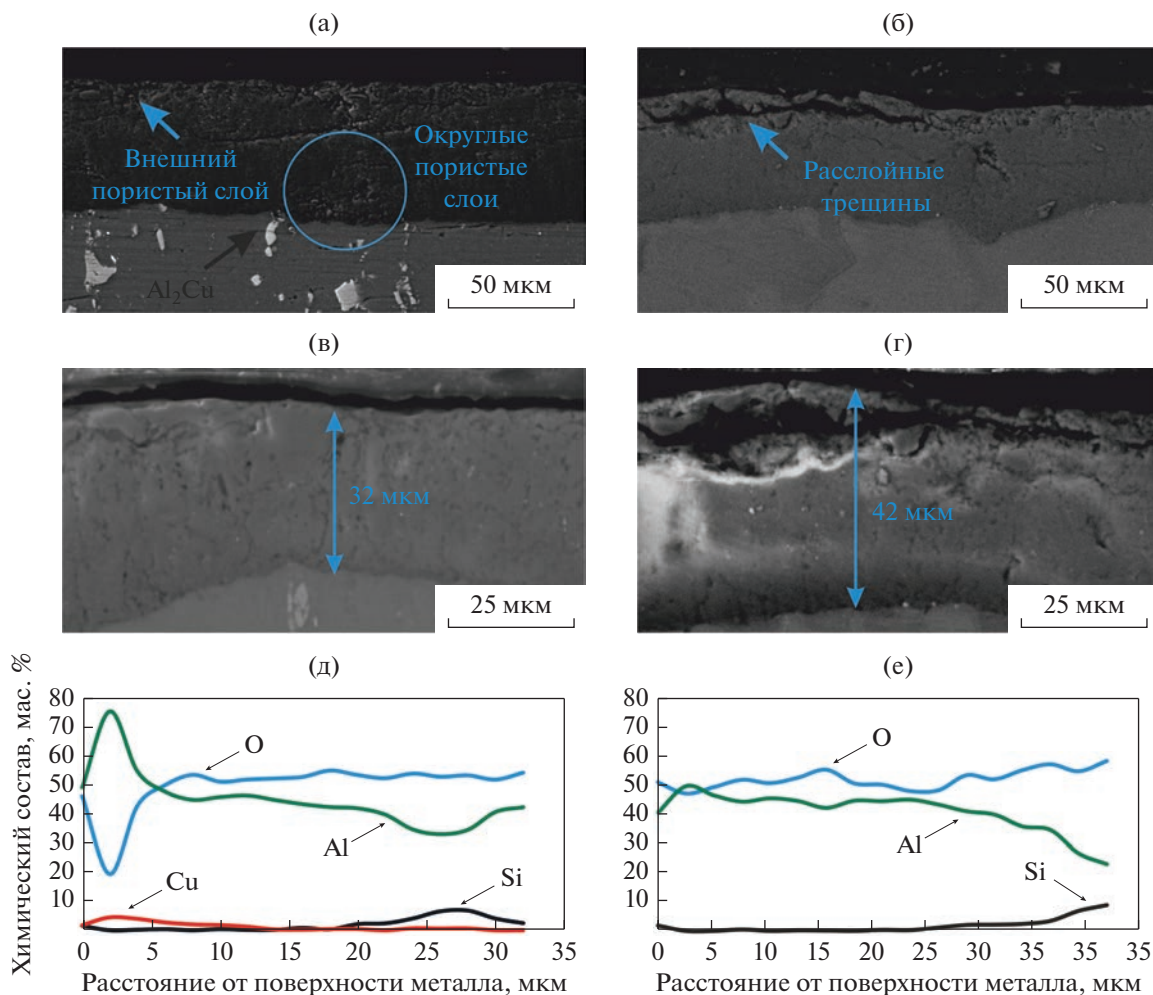


Рис. 1. Микроструктура поперечного сечения ПЭО покрытия (а, б, в, г) и изменение содержания элементов по толщине ПЭО покрытия (д, е) сплава Д16 Т (а, в, д) и В95 Т1 (б, г, е).

зионное разрушение, определяли при сопоставлении зависимости от приложенной нагрузки сигнала датчиков (силы трения, акустической эмиссии, глубины вдавливания) и изображений участков царапины.

Механические свойства (твердость и модуль упругости) ПЭО-покрытий определяли методом измерительного индентирования на нанотвердомере “Nano-HardnessTester” (CSM Instruments, Швейцария) [27] на поперечных косых шлифах. Использовали трехгранную алмазную пирамидку Берковича при максимальной нагрузке 10 мН. Трибологические испытания покрытий по схеме “стержень–диск” проводили методом измерительного скольжения с целью определения коэффициента трения и расчета износа на машине трения “Tribometer” (CSM Instruments, Швейцария) [27]. Контртелом служил неподвижно закрепленный на конце стержня шарик диаметром 3 мм из карбида кремния. При испытаниях пятно контакта находилось под слоем водопроводной

воды. Приложенная к контртелу нагрузка составляла 5 Н. При вращении образца линейная скорость составляла 0.16 м/с. Длина пробега – 5000 м на радиусе дорожки износа – 24.7 мм. Количество износоустойчивости оценивали после испытания по результатам измерений геометрии бороздки износа на образце и пятна износа на сферическом контртеле, как описано в [27]. Диаметр пятна износа на контртеле измеряли на оптическом микроскопе “Axiovert 25” (Zeiss), площадь сечения бороздок износа для последующего расчета приведенного износа определяли на оптическом профилометре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В поперечном сечении ПЭО-покрытия (рис. 1а–1г) состоят из пористой приповерхностной области (~10 мкм) с характерными расслойными трещинами и относительно плотной внутренней области (~30 мкм). Такая неоднородная (композитная) структура согласно результатам

МРСА коррелирует с изменением химического состава по толщине покрытия (рис. 1д, 1е).

В толще ПЭО-покрытия сохраняется практически равномерное распределение алюминия и кислорода, однако вблизи поверхности покрытия содержание алюминия снижается, и значительно возрастает содержание кремния, который входит в состав электролита. Увеличенное содержание кремния способствует образованию более хрупкого оксида кремния, что приводит к появлению трещин между слоями оксида алюминия и оксида кремния (скорее всего, в процессе механического воздействия при приготовлении шлифа).

В тоже время результаты микроструктурных исследований покрытий, сформированных на различных алюминиевых подложках, показывают существенные отличия. Так, общая толщина сформированного оксидного слоя на сплаве Д16 Т отличается разноразмерностью и находится в диапазоне 32–50 мкм, а на сплаве В95 Т1 толщина ПЭО покрытия составляет около 42 мкм.

Особенностью покрытия, формируемого на сплаве Д16 Т, является образование внутренних округлых пористых зон (рис. 1а) вблизи структурных составляющих подложки – частиц фазы Al_2Cu , которые, согласно источникам [25, 26], являются наиболее активными местами для возникновения плазменных разрядов и претерпевают дальнейшее растворение в покрытии под их действием. Это наглядно подтверждается результатами МРСА, на рис. 1д прослеживается значительное растворение меди в слое покрытия, прилегающего к подложке.

При этом в случае выбранных для исследования сплавов, можно полагать, что различие по содержанию меди оказывает существенное влияние на процесс формирования, структуру и морфологию покрытия, за счет значительного растворения Cu в покрытии. Что касается различий по содержанию Zn и Mg , то они оказывают дополнительный эффект [21], для выявления которого необходимы более тонкие методы исследования. Содержание легирующих компонентов сплава в ПЭО-покрытии приведено в табл. 2.

Также, помимо различных внутренних дефектов покрытия, сформированного на сплаве Д16 Т, следует отметить повышенную глубину и диаметр открытых пор, выявляемых в процессе анализа поверхности покрытия (табл. 3), по сравнению с покрытием на сплаве В95 Т1. Это может быть связано с различной толщиной покрытия и кинетическими особенностями его формирования. Причем, на периферийных участках глубина и диаметр пор повышаются по сравнению с центральной областью.

Таким образом, общий вид структуры, морфология и сплошность покрытия в значительной

Таблица 2. Содержание легирующих компонентов сплава в ПЭО покрытии

Сплав	Концентрация, ат. %		
	Cu	Mg	Zn
Д16 Т	1.65	0.85	0.1
В95 Т1	0.34	0.95	1.73

Таблица 3. Средние размеры поверхностных пор по радиусу образцов-дисков по данным оптической профилометрии

Образец (радиус)	Глубина, мкм	Диаметр, мкм
Д16 Т (5 мм)	17.4 ± 2.3	81.7 ± 7.3
Д16 Т (24 мм)	37.2 ± 4.3	164 ± 21
В95 Т1 (5 мм)	4.2 ± 1.8	73.2 ± 8.8
В95 Т1 (24 мм)	11.2 ± 2.2	78 ± 11

Таблица 4. Критическая нагрузка стадий разрушения ПЭО-покрытий на разных подложках

Подложка	Когезионная прочность, Н	Адгезионная прочность, Н
Д16 Т	14.5 ± 0.9	49 ± 3.4
В95 Т1	16 ± 1	63 ± 4.4

мере зависят от химического и фазового состава подложки.

Выявленные различия отражаются как на прочностных свойствах, так и на износостойкости покрытий. При рассмотрении результатов измерительного царапания видна заметная разница (табл. 4) между нагрузкой для когезионного и адгезионного разрушения, которые наступают последовательно при увеличении нормальной нагрузки. Первые следы когезионного разрушения в виде единичных сколов на дне или по берегам царапины свидетельствуют о неоднородности структуры или контактах индентора со случайным дефектом. Такой характер разрушения иллюстрирует рис. 2, на котором видны сколы, а также признаки неоднородной деформации (ступеньки) на дне царапины. В данном случае критическая нагрузка когезионного разрушения (когезионная прочность) соответствует стойкости покрытия к тангенциальному скалыванию.

При дальнейшем увеличении нагрузки происходит адгезионное разрушение ПЭО-покрытия, которое сопровождается резким проломом покрытия вплоть до основы в диапазоне нагрузок 49–63 Н, о чем свидетельствует резкое изменение глубины погружения индентора. Адгезионное разрушение покрытия образцов с основой из сплава

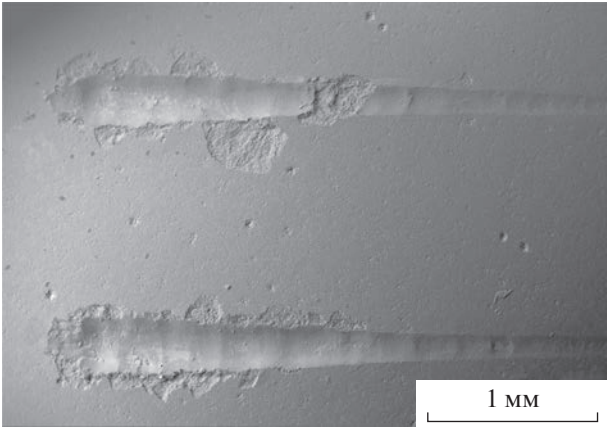


Рис. 2. Изображение царапин, нанесенных на покрытие, сформированное на сплаве Д16 Т.

В95 Т1 происходит при нагрузке 63.0 ± 4.4 Н, что значительно выше прочности ПЭО-покрытий на образцах сплава Д16 Т, которые разрушаются при нагрузке 49.0 ± 3.4 Н.

Как видно на рис. 3, по данным измерительного избирательного индентирования зависимость значений твердости и модуля Юнга от расстояния от поверхности носит волнообразный характер, что скорее всего связано с локальной неоднородностью структуры покрытия или его дефектами. Вблизи границы раздела практически для всех образцов наблюдается скачкообразное понижение механических свойств.

Наибольшее значение твердости 25 ГПа найдено у ПЭО-покрытия на сплаве В95 Т1, для покрытий на сплаве Д16 Т наибольшее значение твердости составляет около 20 ГПа. Для алюминиевой основы все образцы показали значения твердости в диапазоне 1.7–2.3 ГПа. Усредненные по всей толщине ПЭО-покрытий значения механических свойств приведены в табл. 5. Видно, что разница в средних значениях твердости (H_{cp}) и модуля упругости (E_{cp}) меньше, чем погрешность измерений ($\Delta H, \Delta E$).

При трибологических испытаниях для покрытий на обеих подложках наблюдается приработка контактирующих поверхностей на первых десятках метров пробега (рис. 4). На этой стадии наблюдается максимальные значения коэффициен-

Таблица 5. Механические свойства, усредненные по толщине ПЭО покрытий

Подложка	Твердость, ГПа		Модуль Юнга, ГПа	
	H_{cp}	ΔH	E_{cp}	ΔE
Д16 Т	18.1	3.5	247	31
В95 Т1	19.5	5.5	239	40

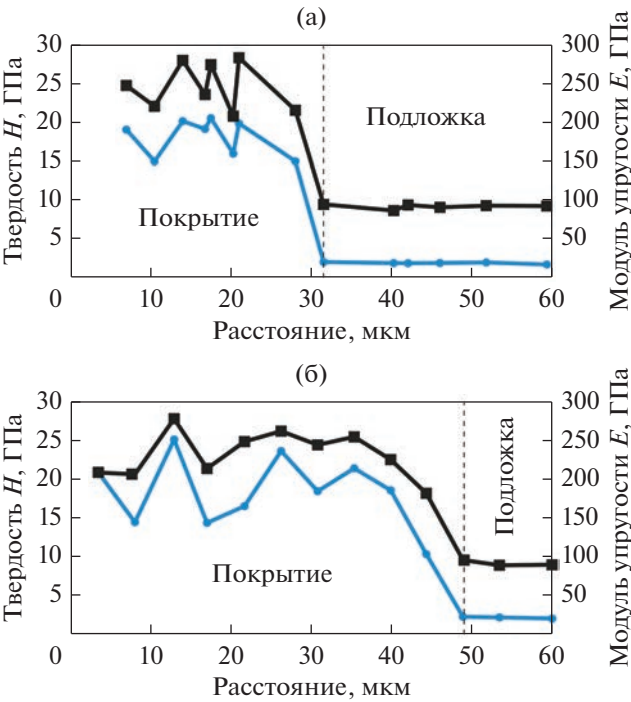


Рис. 3. Распределение твердости (●) и модуля упругости (■) по толщине ПЭО-покрытия на сплавах Д16 Т (а) и В95 Т1 (б).

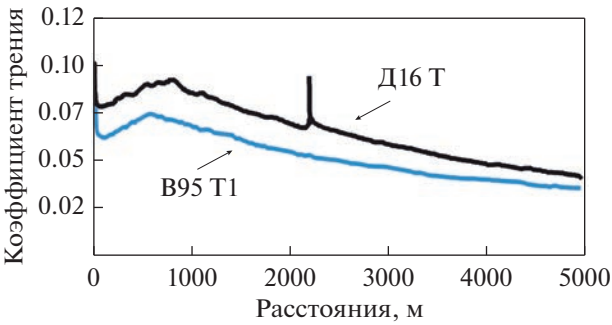


Рис. 4. Экспериментальные зависимости коэффициента трения от пробега для ПЭО покрытий на подложках Д16 Т и В95 Т1.

та трения (к.т.) за все испытание, после чего к.т. опускается до значений ниже 0.1. Наименьшим установившимся к.т. (0.036) и наименьшим приведенным износом (1.09×10^{-7} мм³/Н/м) обладает образец покрытия на сплаве В95 Т1. Наибольший износ (4.81×10^{-7} мм³/Н/м) у образца покрытия на сплаве Д16 Т (табл. 6).

Эти результаты согласуются с данными по микроструктуре ПЭО-покрытий (рис. 1): покрытия на В95 Т1 имеют гладкую трибологическую кривую, а на кривой для покрытий на Д16 Т заметны колебания значений коэффициента трения, в том числе резкий всплеск. Вероятно, эти

Таблица 6. Трибологические характеристики исследованных ПЭО-покрытий на разных подложках

Подложка	Приведенный износ, 10^{-7} мм ³ /Н/м		Коэффициент трения			
	образца	контртела	начальный	максимальный	средний	конечный
Д16 Т	4.807	0.708	0.169	0.169	0.062	0.038
В95 Т1	1.086	0.540	0.099	0.102	0.050	0.036

отличия связаны с локальным когезионным разрушением при испытаниях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С применением прецизионных методов исследований проведен сравнительный анализ структуры и свойств функциональных покрытий, сформированных на поверхности алюминиевых сплавов В95 Т1 и Д16 Т методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО), и сделаны следующие выводы:

1. Формируемые покрытия имеют дефекты двух типов: округлые пористые зоны вблизи металлической основы и расслойные трещины вблизи поверхности. Образование округлых пористых зон в покрытии увеличивается с повышением содержания меди в сплаве, что выражено на образцах из сплава Д16 Т.

2. Формируемое при одинаковых режимах ПЭО покрытие на подложке сплава В95 Т1 отличается большей однородностью по структуре и толщине оксидного слоя, содержит меньше дефектов.

3. С точки зрения адгезионной прочности лучшими являются ПЭО-покрытия на сплаве В95 Т1 (63.0 ± 4.4 Н), покрытия на сплаве Д16 Т разрушаются при значительно меньшей нагрузке (49.0 ± 3.4 Н).

4. Изменение твердости по сечению ПЭО-покрытия носит волнообразный характер. Наибольшее значение твердости 25 ГПа показало покрытие на сплаве В95 Т1, а наименьшее 20 ГПа на сплаве Д16 Т, однако разница в средних значениях твердости и модуля упругости меньше, чем погрешность их измерений.

5. Все образцы выдержали трибологические испытания под водой с сохранением ПЭО слоев до окончания испытания. Наименьшим установившимся коэффициентом трения (0.036) и наименьшим приведенным износом (1.09×10^{-7} мм³/Н/м) обладает покрытие на образце из сплава В95 Т1. Приведенный износ покрытия на образце сплава Д16 Т составил 4.81×10^{-7} мм³/Н/м, что в 4.4 раза выше, чем для ПЭО покрытия на сплаве В95 Т1.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Московского Политехнического Университета в рамках программы грантов им. П.Л. Капицы (подготовка сплавов с ПЭО покрытием, мик-

роструктурный анализ (СЭМ, МРСА)), а также Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 0718-2020-0034) (in-situ изучение механизмов деформации и разрушения покрытий).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sabitini G., Leschini L., Martini C., William J.A., Hutchings I.M.* Improving sliding and abrasive wear behavior of cast A356 and wrought AA7075 aluminum alloys by plasma electrolytic oxidation // *Mater. Des.* 2010. V. 31. P. 816–828.
2. *Liu C., Wang Q., Cao X., Cha L., Ye R., Ramachandran C.S.* Significance of plasma electrolytic oxidation treatment on corrosion and sliding wear performances of selective laser melted AlSi10Mg alloy // *Mater. Characteriz.* 2021. V. 181. P. 111479.
3. *Krishna L.R., Purnima A.S., Wasekar N.P., Sundararajan G.* Kinetics and properties of micro arc oxidation coatings deposited on commercial Al alloys // *Metall. Mater. Trans.* 2007. V. 38. P. 370–378.
4. *Muhaffel F., Baydogan M., Cimenoglu H.* A study to enhance the mechanical durability of the MAO coating fabricated on the 7075 Al alloy for wear-related high temperature applications // *Surface & Coatings Techn.* 2021. V. 409. P. 126843.
5. *Agureev L., Savushkina S., Ashmarin A., Borisov A., Apelfeld A., Anikin K., Tkachenko N., Gerasimov M., Shcherbakov A., Ignatenko V., Bogdashkina N.* Study of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Aluminum Composites // *Metals.* 2018. V. 8. P. 459.
6. *Шамров А.С., Кокарев В.Н.* Высокоэффективные легкие погружные многоступенчатые электроцентробежные насосы для добычи нефти в осложненных условиях // *Нефтегазовые технологии и аналитика.* 2018. № 2. С. 14–22.
7. *Шамров А.С., Кокарев В.Н.* Новая технология промышленного производства износостойких деталей трубопроводной арматуры из алюминиевых сплавов с защитным керамическим наноструктурным покрытием // *Вестник арматурщика.* 2014. № 6(19). С. 48–50.
8. *Wang P., Wu T., Xiao Y.T., Zhang L., Pu J., Cao W.J., Zhong X.M.* Characterization of micro-arc oxidation coatings on aluminum drill pipes at different current density // *Vacuum.* 2017. V. 142. P. 21–28.
9. *Akopyan T.K., Gamin Y.V., Galkin S.P., Prosviryakov A.S., Aleshchenko A.S., Noshin M.A., Koshmin A.N., Fomin A.V.* Radial-shear rolling of high-strength aluminum alloys: Finite element simulation and analysis of microstructure and

- mechanical properties // *Mater. Sci. Eng. A*. 2020. V. 786. P. 139424.
10. Akopyan T.K., Belov N.A. Approaches to the design of the new high-strength casting aluminum alloys of 7xxx series with high iron content // *Non-ferrous Metals*. 2016. № 1. P. 20–27.
 11. Sun L., Guo Y., Chen L., Zhao G. Effects of solution and aging treatments on the microstructure and mechanical properties of cold rolled 2024 Al alloy sheet // *JMR&T*. 2021. V. 21. P. 1126–1142.
 12. Ракоч А.Г., Гладкова А.А., Дуб А.В. Плазменно-электролитическая обработка алюминиевых и титановых сплавов. М.: Издательский Дом “МИСиС”, 2017. 160 с.
 13. Markov M.A., Bykova A.D., Krasikov A.V., Farmakovskii B.V., Gerashchenkov D.A. Formation of Wear- and Corrosion-Resistant Coatings by the Microarc Oxidation of Aluminum // *Refract. Ind. Ceram.* 2018. V. 59. P. 207–214.
 14. Rakoch A.G., Khabibullina Z.V., Volkova O.V., Borko A.V., Van Tuan T., Suminov I.V., Zhukov S.V. Influence of current density and duration of PET of AA2024 alloy on the rate and growth mechanisms of a coating's wear-resistant anticorrosive inner layer // *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 2021. V. 10. P. 1621–1637.
 15. Gulec A.E., Gencer Y., Tarakci M. The characterization of oxide based ceramic coating synthesized on Al–Si binary alloys by microarc oxidation // *Surf. Coating. Technol.* 2015. V. 269. P. 100–107.
 16. Gencer Y., Gulec A.E. The effect of Zn on the microarc oxidation coating behavior of synthetic Al–Zn binary alloys // *J. Alloys Compd.* 2012. V. 525. P. 159–165.
 17. Cengiz S., Tarakci M., Gencer Y., Devecili A.O., Azakli Y. Oxide based ceramic coating on Al–4Cu alloy by microarc oxidation // *Acta Phys. Pol. A*. 2013. V. 123. P. 445–448.
 18. Tarakci M. Plasma electrolytic oxidation coating of synthetic Al–Mg binary alloys // *Mater. Char.* 2011. V. 62. P. 1214–1221.
 19. Gencer Y., Tarakci M., Gulec A.E., Oter Z.C. Plasma electrolytic oxidation of binary Al–Sn alloys // *Acta Phys. Pol. A*. 2014. V. 125. P. 659–663.
 20. Cengiz S. Synthesis of eutectic Al–18Ce alloy and effect of cerium on the PEO coating growth // *Materials Chemistry and Physics*. 2020. V. 247. P. 122897.
 21. Oh Y.-J., Mun J.-I., Kim J.-H. Effects of alloying elements on microstructure and protective properties of Al_2O_3 coatings formed on aluminum alloy substrates by plasma electrolysis // *Surface & Coatings Technology*. 2009. V. 204. P. 141–148.
 22. Tillous K., Toll-Duchanoy T., Bauer-Grosse E., Hericher L., Geandier G. Microstructure and phase composition of microarc oxidation surface layers formed on aluminium and its alloys 2214-T6 and 7050-T4 // *Surface & Coatings Technology*. 2009. V. 203. P. 2969–2973.
 23. Venugopal A., Srinath J., Rama Krishna L., Ramesh Narayanan P., Sharma S.C., Venkitakrishnan P.V. Corrosion and nanomechanical behaviors of plasma electrolytic oxidation coated AA7020-T6 aluminum alloy // *Mater. Sci. Eng., A*. 2016. V. 660. P. 39–46.
 24. Arunnellaiappan T., Kishore babu N., Rama Krishna L., Ramesh Babu N. Influence of frequency and duty cycle on microstrure of plasma electrolytic oxidized AA7075 and the correlation to its corrosion behavior // *Surf. Coat. Technol.* 2015. V. 280. P. 136–147.
 25. Wu T., Blawerta C., Zheludkevich M.L. Influence of secondary phases of $AlSi_9Cu_3$ alloy on the plasma electrolytic oxidation coating formation process // *J. Mater. Sci. & Techn.* 2020. V. 50. P. 75–85.
 26. Veys-Renaux D., Rocca E. Initial stages of multi-phased aluminium alloys anodizing by MAO: micro-arc conditions and electrochemical behavior // *J. Solid State Electrochem.* 2015. V. 19. P. 3121–3129.
 27. Петржик М.И., Левашов Е.А. Современные методы изучения функциональных поверхностей перспективных материалов в условиях механического контакта // *Кристаллография*. 2007. Т. 52. № 6. С. 1002–1010.