

ISSN 0023-4761

Том 68, Номер 3

Май - Июнь 2023



КРИСТАЛЛОГРАФИЯ



www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 68, номер 3, 2023

Колонка главного редактора	339
К истории начала рентгеноструктурных исследований в московском университете <i>А. П. Орешко, А. А. Якута</i>	340

ОБЗОРЫ

Дифракция рентгеновского излучения в кристаллах: тензорный подход <i>А. П. Орешко, Е. Н. Овчинникова, В. Е. Дмитриенко</i>	346
Мессбауэровская спектроскопия функциональных механокомпозигов <i>Т. Ю. Киселева, А. А. Новакова, Т. Ф. Григорьева, Н. З. Ляхов</i>	358

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

Определение абсолютной конфигурации хиральных моноатомных кристаллов с помощью трехволновой рентгеновской дифракции <i>К. А. Козловская, Е. Н. Овчинникова, А. М. Устюгов, В. Е. Дмитриенко, А. П. Орешко</i>	370
Сдвиги осцилляций Кизиха и фарадеевское вращение для рентгеновского отражения от намагниченной пленки <i>М. А. Андреева, Р. А. Баулин</i>	376
Статистическая теория формирования рентгенодифракционного фазового контраста <i>В. А. Бушуев</i>	385
Рекуррентные соотношения в скользящей некомпланарной дифракции рентгеновского излучения в многослойных поверхностных кристаллических структурах <i>В. А. Бушуев, А. П. Орешко</i>	394
Ковариантное представление уравнений Максвелла в среде с источниками <i>А. А. Дышеков, Ю. П. Хапачев</i>	401
Роль магнитных переходных слоев в формировании запрещенных отражений <i>Р. А. Баулин, М. А. Андреева</i>	407

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ

Эволюция дефектной структуры сплава Pd–11.3 ат. % W в процессе релаксации при многократном гидрировании <i>В. М. Авдюхина, Г. П. Ревкевич</i>	412
Роль самоаккомодационных комплексов в кристаллографической обратимости мартенситных превращений нетермоупругого типа и сопряжении анизотропных структур <i>А. Г. Хунджуа, Е. А. Бровкина</i>	424

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Структурный и магнитный переход в многокомпонентных составах на основе R_5X_4 <i>А. В. Смирнов, Ю. А. Овченко, А. Е. Богданов, А. В. Морозкин, И. С. Терёшина, С. А. Никитин</i>	434
Знакопеременный магнитокалорический эффект в соединениях $R_2Fe_{10}Al_7$ ($R = Dy$ и Ho) <i>Н. Ю. Панкратов, И. С. Терёшина, А. Ю. Карпенков, С. А. Никитин</i>	443

Структура и основные магнитные характеристики многокомпонентных сплавов $(R_{1-x} Y_x)_{0.8} Sm_{0.2} Fe_2$ (R – тяжелые редкоземельные металлы)

*З. С. Умхаева, И. С. Терёшина, Н. Ю. Панкратов, И. М. Алиев,
М. Р. Хоменко, А. Ю. Карпенков*

448

ПОВЕРХНОСТЬ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

Рентгенографические исследования влияния структурно-фазовых характеристик на трибологическое поведение упрочняющих покрытий на основе молибдена и вольфрама

В. М. Авдюхина, М. М. Хрущов, Д. А. Суляндзига, И. С. Левин

455

НАНОМАТЕРИАЛЫ, КЕРАМИКА

Термостимулированная эволюция кристаллической и магнитной структуры наночастиц иттриевого феррита-граната

*Т. Ю. Киселева, В. С. Русаков, Р. Аббас, Е. В. Лазарева, П. Ю. Тяпкин,
К. Д. Мартинсон, А. С. Комлев, Н. С. Перов, В. И. Попков*

465

Изучение влияния электронного облучения на устойчивость наночастиц α - Fe_2O_3 к процессам естественного старения

А. Л. Козловский, В. С. Русаков, М. С. Фадеев

474

ИСТОРИЯ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Кафедра физики твердого тела физического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова

А. П. Орешко

483

МЕМОРИАЛЬНЫЕ ДАТЫ

К 80-летию Александра Сергеевича Илюшина (20.10.1943–12.04.2021)

498

КОЛОНКА ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

DOI: 10.31857/S0023476123700030, EDN: WZTVII

Уважаемые читатели!

Редколлегия журнала “Кристаллография” продолжает публикацию тематических выпусков, посвященных изучению структуры, состава и свойств как неорганических, так и органических материалов.

В предыдущих тематических выпусках авторы исследований представляли главным образом российские академические научные центры. Существование и продуктивная деятельность самих академических научных центров невозможна без постоянной подпитки молодыми работниками – выпускниками высших учебных заведений, обладающими необходимыми компетенциями. Эти компетенции возможно получить, только приобщившись к проведению научных исследований еще на студенческой скамье.

Предлагаемый вашему вниманию выпуск открывает новую страницу тематических сборников и знакомит с исследованиями, выполненными в *alma mater* отечественного рентгеновского структурного анализа – Московском университете.

Именно профессор Московского университета, Петр Николаевич Лебедев, делает первый в России доклад о рентгеновских лучах на собрании Общества любителей естествознания в Москве 5 января 1896 года. Именно профессор Московского университета Георгий Викторович Вульф совместно с сотрудником лаборатории П.Н. Лебедева Николаем Евгеньевичем Успенским в 1913 г. выполнили экспериментальные работы, положившие начало опытному изучению структуры кристаллов в России. Именно в Московском университете, на кафедре металлофизики, в 1927 г. началась подготовка первых отече-

ственных специалистов по рентгеноструктурному анализу.

Впоследствии кафедра металлофизики была переименована в кафедру рентгеноструктурного анализа, а затем в кафедру физики твердого тела. И все это время работники кафедры вели и ведут активную научную деятельность, оставаясь на переднем крае науки.

Основной “продукцией” кафедры всегда были, есть и будут подготовленные для нужд страны высококвалифицированные специалисты по изучению структуры, состава и свойств как неорганических, так и органических материалов, а также кадры высшей научной квалификации – кандидаты и доктора наук. За весь период своего существования кафедра подготовила около 1000 специалистов, более 220 кандидатов и 21 доктора наук, многие из которых возглавили кафедры в отечественных высших учебных заведениях, лаборатории, академические и отраслевые научные центры.

Все включенные в настоящий выпуск статьи подготовлены при участии работников кафедры физики твердого тела физического факультета Московского университета. Представленные работы отражают лишь часть проводимых на кафедре исследований. Тем не менее материал дает достаточное представление о широте тематики и имеющемся уровне квалификации исследователей, широко известных мировому кристаллографическому сообществу.

*Главный редактор,
президент НИЦ “Курчатовский институт”,
член-корреспондент РАН М.В. Ковальчук
Приглашенный редактор тематического выпуска
доктор физико-математических наук,
профессор А.П. Орешко*

УДК 548.73

К ИСТОРИИ НАЧАЛА РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В МОСКОВСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ

© 2023 г. А. П. Орешко^{1,*}, А. А. Якута¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: ap.oreshko@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 10.01.2023 г.

После доработки 10.01.2023 г.

Принята к публикации 17.01.2023 г.

В общем контексте истории зарождения в России рентгеноструктурного анализа освещен интересный эпизод раннего этапа отечественных рентгеновских структурных исследований – получение в 1896 г. профессором Московского университета П.Н. Лебедевым “дырковых фотографий”, которые могут быть интерпретированы как дифрактограммы кристаллов. По мнению авторов, именно данный научный результат является исходным пунктом развития в России экспериментальных рентгеновских методов изучения структуры кристаллов. Это позволяет считать П.Н. Лебедева вдохновителем известных пионерских научных работ Г.В. Вульфа и Н.Е. Успенского в данной области.

DOI: 10.31857/S0023476123700224, EDN: XDYKAU

Хорошо известна традиционная версия истории начала отечественных рентгеновских структурных исследований.

Новости об экспериментах М. Лауэ, В. Фридриха и П. Книппинга, проведенных в Мюнхенском университете, в результате которых в апреле 1912 г. была обнаружена интерференция рентгеновского излучения на пространственной решетке кристалла [1], привез в Москву непосредственно из Мюнхена Николай Евгеньевич Успенский

(рис. 1) [2]. Уже в ноябре 1912 г. он доложил об этих опытах на заседаниях Московского физического общества и Общества изучения и распространения физических наук [3]. Это открытие вызвало бурную реакцию российских кристаллографов с мировым именем – Евграфа Степановича Федорова и Георгия Викторовича Вульфа (рис. 2).

Е.С. Федоров отмечал в письме народовольцу и популяризатору науки Николаю Александровичу Морозову [4]: “Для нас, кристаллографов, это

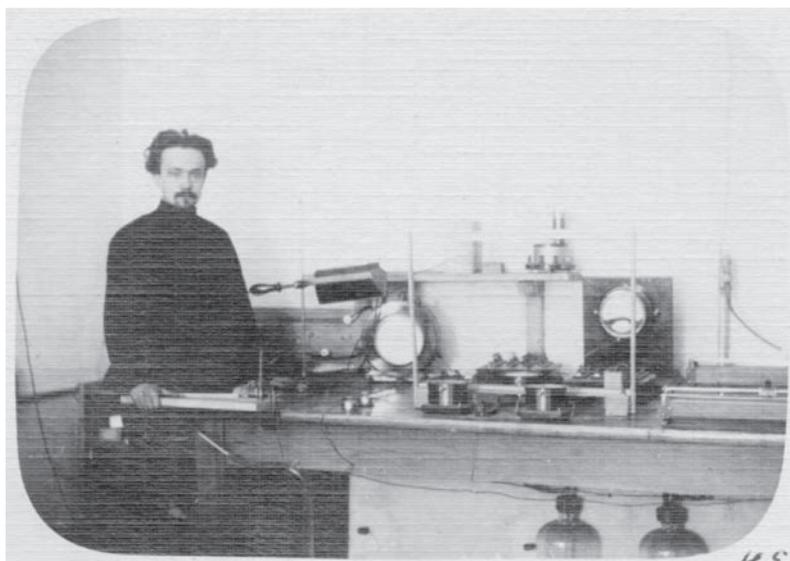


Рис. 1. Н.Е. Успенский в Московском коммерческом институте (около 1913 г.).



Рис. 2. Г.В. Вульф в Московском городском народном университете им. А.Л. Шанявского (1912 г.).

открытие первоклассной важности, потому что теперь впервые с полной наглядностью воспроизведено то, что нами лишь теоретически клалось в основу представления о структуре кристаллов, на чем, в частности, основан и кристаллохимический анализ”.

В свою очередь, Г.В. Вульф 21 ноября 1912 г. писал профессору минералогии Мюнхенского университета Паулю Гроту [2]: “Они производят очень большое впечатление хотя бы потому, что они для меня как кристаллографа очень важны... Из этих работ не столько следует волновая природа рентгеновских лучей, сколько сетчатая структура кристаллов”.

Как видим из этих строк, и Е.С. Федоров, и Г.В. Вульф сразу оценили перспективы, которые открывало использование рентгеновского излучения для подтверждения и исследования структуры кристаллов. Важнейшим стал вопрос о том, как связаны пятна на рентгенограммах с направлениями в кристаллах. Только ответив на него, можно было указать способ определения структуры кристаллов по данным дифракции рентгеновских лучей.

Уже зимой 1912–1913 гг. Г.В. Вульф рассмотрел интерференцию рентгеновского излучения в кубических кристаллах ZnS (именно они использовались в опыте Лауэ–Фридриха–Книппинга) [5] и предложил новую основную формулу для расчета картин рентгеновской интерференции в кристаллах [6]. Этой работой [6] Г.В. Вульф заложил основы рентгеновского структурного анализа и навсегда связал свое имя с законом интерференции рентгеновских лучей, отраженных атомными плоскостями кристалла. “...проф. Вульф, к несчастью, рано умерший, был одним из первых, если не первый, кто нашел нить к разгадке рентгенограмм незадолго до своей смерти” – так написал о нем позже В.И. Вернадский [7]. Параллельно с теоретическими изысканиями Г.В. Вульф в соавторстве с Н.Е. Успенским выполнил и первые в России экспериментальные рентгеноструктурные исследования [8, 9].

Все это по праву позволяет считать Георгия Викторовича Вульфа основоположником отечественных рентгеновских структурных исследований.

Однако есть основания полагать, что история таких исследований началась задолго до 1913 г., и начало им было положено в Московском университете.

Открытие X -лучей Вильгельмом Конрадом Рентгеном в ноябре 1895 г. вызвало чрезвычайно большой интерес и в научной среде, и среди совершенно далеких от науки людей. Весть об этом открытии быстро облетела весь мир и уже в декабре 1895–январе 1896 гг. опыты Рентгена повторили многие ученые–физики того времени.

Не отставали от своих иностранных коллег и российские физики. К январю 1896 г. Петр Николаевич Лебедев в Московском и Иван Иванович Боргман в Санкт-Петербургском университете уже обладали самостоятельно изготовленными рентгеновскими установками. На этих установках были получены успешные снимки, которые затем демонстрировались на публичных лекциях, посвященных X -лучам и их природе [10].

В декабре 1896 г. П.Н. Лебедев (рис. 3) создал оригинальную экспериментальную установку [12] для исследования влияния материала анода рентгеновской трубки на интенсивность и характер X -лучей.

В колбе рентгеновской трубки со стороны катода П.Н. Лебедев прорезал четыре окошка небольшого размера и вклеивал в них тонкие пластинки из различных материалов. Для регистрации прошедших сквозь окошки X -лучей использовались фотопластинки, закрытые по бокам свинцовыми экранами во избежание посторонней засветки излучением, выходящим через соседние окошки (рис. 4). В результате П.Н. Лебедев получил загадочные “дырковые фотографии” (рис. 5).



От рентгеновских лучей
вылезла борода

Рис. 3. П.Н. Лебедев (1896 г.). Надпись на обороте фотографии, сделанная его рукой: “От рентгеновских лучей вылезла борода” [11].

Так как при получении “дырковых фотографий” отсутствовала посторонняя засветка, то происхождение и вид этих изображений должны были быть связаны с материалами, вклеенными в окошки рентгеновской трубки. При постановке своего эксперимента П.Н. Лебедев мог вклеивать в окошки различные пластинки, в том числе монокристаллические. В этом случае “дырковые фотографии” представляют собой ни что иное, как дифрактограммы кристаллов, полученные в широком полихроматическом пучке. Ширина пучка определяется размерами окошек. Этот вывод вполне подкрепляется приведенным на рис. 5 изображением, на котором можно узнать дифрактограмму бериллия, обладающего гексагональной структурой.

Однако ни эта, ни другие “дырковые фотографии”-дифрактограммы [14] так никогда и не были опубликованы П.Н. Лебедевым и впервые увидели свет лишь в 1978 г. [12]. По-видимому, причина этого кроется в том, что проведенный эксперимент опередил свое время.

Истинная природа X -лучей в то время была неизвестна. Сам В.К. Рентген, хотя и не акцентировал внимание на этой проблеме, склонялся к предположению, что открытые им лучи являются продольными колебаниями в эфире в противовес поперечным световым колебаниям. Как позднее

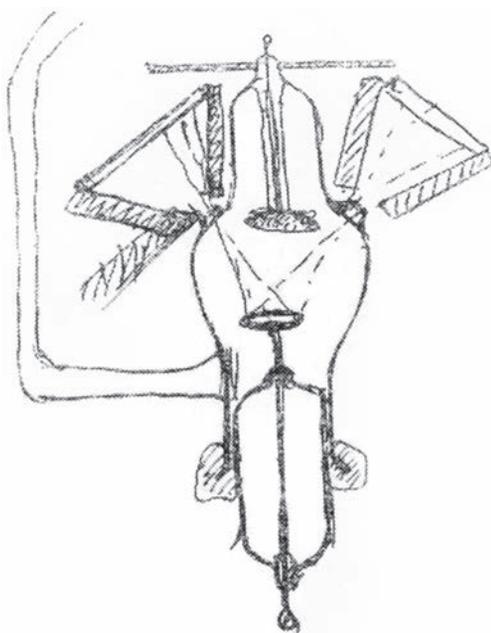


Рис. 4. Черновая схема экспериментальной рентгеновской установки, нарисованная П.Н. Лебедевым [13].

заметил его ученик А.Ф. Иоффе, это была, по-видимому, единственная ошибка, которую когда-либо допустил В.К. Рентген [15]. Взгляд П.Н. Лебедева на природу X -лучей, высказанный им еще в конце января 1896 г., был более близок к истине: “Предположение, что X -лучи суть лучи ультраультрафиолетовые... является... весьма возможной гипотезой” [16]. Однако чаша весов с доказа-

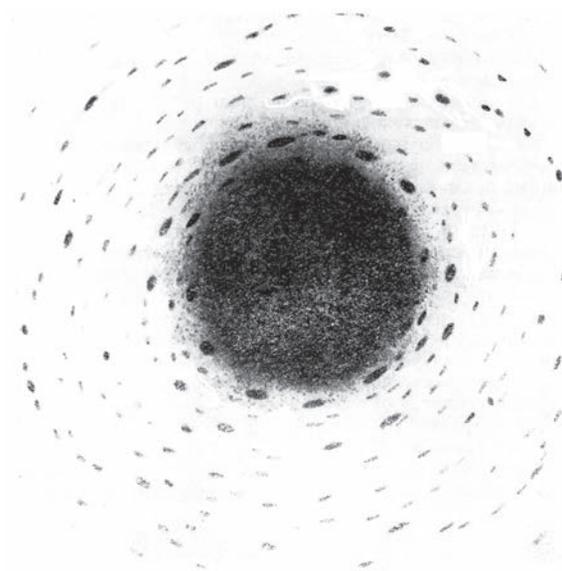


Рис. 5. “Дырковая фотография”, полученная П.Н. Лебедевым [14].

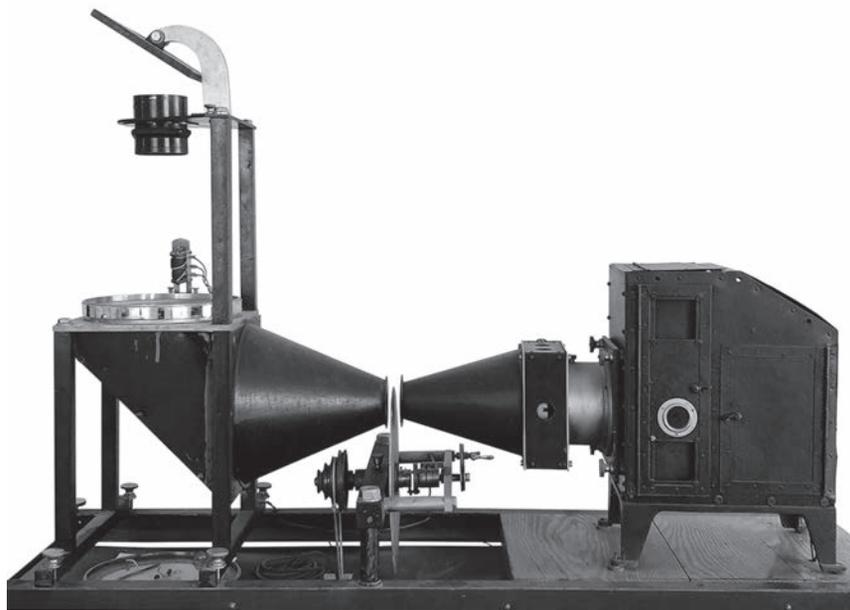


Рис. 6. Волновая машина конструкции П.Н. Лебедева, сохранившаяся на физическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова (фото А.А. Якуты). Справа — дуговой фонарь; в центре — механический стробоскоп, слева — оптическая система для наблюдения дифракционных картин.

тельством электромагнитной природы рентгеновских лучей колебалась до 1912 г.

Аналогично обстояло дело с представлением об атомно-кристаллической структуре вещества. Хотя элементарные основы структурной кристаллографии были заложены еще в XVII веке И. Кеплером [17], лишь в 1824 г. Людвиг Август Зеебер предположил, что атомы в кристаллах расположены в центрах определенных геометрических тел [18], а Е.С. Федоров и независимо А. Шенфлис в 1891 г. завершили решение математической проблемы пространственной решетки, установив все возможные пространственные группы симметрии. Долгое время эти исследования не оказывали никакого влияния на физику, поскольку гипотеза пространственной решетки не обосновывалась какими-либо физическими явлениями. Среди немногих физиков, которые вообще интересовались учением о кристаллах, некоторые защищали противоположное представление о том, что в кристаллах, как во всяком веществе, центры тяжести молекул распределены беспорядочно, а анизотропия порождается исключительно параллельной ориентацией привилегированных направлений молекул. В минералогии также мало занимались этой гипотезой. Только П. Грот и Г.В. Вульф придерживались гипотезы пространственной решетки. Окончательно она победила лишь в 1912 г. благодаря опыту Лауэ—Фридриха—Книппинга.

Таким образом, общий уровень развития физической науки в 1896 г. не способствовал публи-

кации оригинальных результатов рентгеновских исследований П.Н. Лебедева. Только в 1904 г. он решил вернуться к исследованиям физики X -лучей. Однако и эта попытка оказалась неудачной — в апреле—мае 1904 г. П.Н. Лебедев серьезно заболел и уехал на лечение за границу.

К 1910 г. в среде физиков укрепились представления как о тождественности природы видимого света и X -лучей, так и о наличии атомно-кристаллической структуры у металлов. Одновременно с этим у П.Н. Лебедева, по-видимому, окончательно сформировалось мнение о дифракционном происхождении “дырковых фотографий”. Для доказательства этого он взялся за подробное исследование явления дифракции волн различной физической природы на пространственных решетках. В.К. Аркадьев, ученик П.Н. Лебедева, исследовал дифракцию “по Френелю”, а сам П.Н. Лебедев сосредоточился на дифракции “по Фраунгоферу”. Для этого им была сконструирована стробоскопическая “волновая машина” (рис. 6), смонтированная Е.В. Богословским при активном участии И.Ф. Усагина [19, 20].

Изучая дифракцию на двумерной решетке капиллярных волн, распространяющихся вдоль поверхности жидкости, П.Н. Лебедев определил путь решения поставленной задачи — ему удалось получить дифракционные картины, чрезвычайно похожие на “дырковые фотографии”. Ключевым этапом экспериментов должно было стать исследование дифракции электромагнитных волн на трехмерной макроскопической модели диэлек-

трического кристалла, изготовленной из регулярно расположенных маленьких бусинок (данные опыты, изначально порученные В.И. Романову, успешно завершил Н.А. Капцов в 1922 г.). Однако этим планам не суждено было осуществиться.

В конце 1910—начале 1911 гг. в Москве прошли массовые студенческие выступления. На них последовала резкая реакция министра народного просвещения Л.А. Кассо, который своим циркуляром запретил на неопределенный период все студенческие собрания (исключая научные) в университетах. Этим циркуляром и некоторыми другими правительственными постановлениями предусматривалось возложение на университетское руководство “всей тяжести ответственности” за возможные беспорядки в университетах. Вскоре ректор Московского университета А.А. Мануйлов был вынужден подать прошение об отставке с ректорского поста, в ответ на которое Л.А. Кассо вовсе уволил его из университета.

В знак протеста вслед за ректором подали прошения об отставке и ушли из университета В.И. Вернадский, Н.А. Умов, К.А. Тимирязев, П.Н. Лебедев, А.А. Эйхенвальд, П.П. Лазарев, Г.В. Вульф и многие другие знаменитые профессора и известные приват-доценты (в итоге университет покинули около 130 преподавателей). “Эта акция ... вообще обескровила университет, а для университетской физики была губительной” [21]. В штате остались всего два профессора физики — А.П. Соколов и Б.В. Станкевич, но они в отличие от П.Н. Лебедева не смогли привлечь студентов к активным занятиям наукой — по физике в те годы в университете специализировалось всего 3—4 человека. Результатом этого стало практически полное прекращение активной научно-исследовательской деятельности в Физическом институте Московского университета.

Перестал функционировать, потеряв право на легальное существование, и знаменитый в среде российских физиков научный коллоквиум П.Н. Лебедева. Взамен его было организовано Московское физическое общество, первым председателем которого стал П.Н. Лебедев, а в состав Совета вошли Г.В. Вульф, А.А. Эйхенвальд и другие. Московские физики планировали постепенно вновь развернуть свои исследования, широко привлекая для этого частные пожертвования, но 1(14) марта 1912 г. П.Н. Лебедев скончался, так фактически и не сумев продолжить свою научную деятельность.

Как отмечалось, П.Н. Лебедев в последние годы своей жизни предпринимал активные попытки заинтересовать своих учеников и сотрудников проблемой физики X-лучей и изучением дифракционных эффектов, возникающих при облучении пространственных решеток. Более

того, им была разработана и последовательно реализовывалась программа научных исследований, конечной целью которых являлось получение надежных экспериментальных доказательств дифракционного происхождения “дырковых фотографий”. Без таких доказательств П.Н. Лебедев, известный высокой требовательностью к результатам собственных научных исследований, не мог опубликовать указанные фотографии.

Вне всякого сомнения, Г.В. Вульф был хорошо знаком с этими исследованиями. Действительно, он пришел в Московский университет в 1907 г. и сразу включился в научно-общественную жизнь, став активным участником “лебедевских” коллоквиумов, на которых сделал несколько докладов по кристаллооптике и росту кристаллов. Именно в период работы в Московском университете у Г.В. Вульфа стал зарождаться интерес к интерференции и дифракции рентгеновских лучей в кристаллах. Н.Е. Успенский, начавший в 1909 г. работать в лаборатории П.Н. Лебедева, под влиянием научных идей своего учителя также заинтересовался этой проблематикой. Поэтому не будет преувеличением считать П.Н. Лебедева вдохновителем пионерских научных работ Г.В. Вульфа и Н.Е. Успенского в данной области.

Таким образом, историю начала отечественных рентгеновских структурных исследований можно начинать вести с экспериментов П.Н. Лебедева, осуществленных в декабре 1896 г. в Московском университете.

В заключение авторы считают своим долгом отметить, что обратили внимание на данный эпизод ранней истории отечественного рентгеноструктурного анализа по рекомендации заведующего кафедрой физики твердого тела физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, Заслуженного профессора Московского университета А.С. Илюшина (1943—2021), проявлявшего большой интерес к вопросам становления и развития данного научного направления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Friedrich W., Knipping P., Laue M.* // Sitzungsberichte der Kgl. Bayer. Akad. der Wiss. 1912. S. 303.
2. *Сонин А.С.* Георгий Викторович Вульф, 1863—1925. М.: Наука, 2001. 272 с.
3. *Успенский Н.Е.* // Физика. 1913. № 1. С. 3.
4. *Урусов В.С.* // Природа. 2012. № 1. С. 96.
5. *Wulff G.* // Z. Kryst. 1913. B. 52. S. 65.
6. *Wulff G.* // Phys. Z. 1913. B. 14. S. 217.
7. *Вернадский В.И.* Избранные труды. Кристаллография. М.: Наука, 1988. 342 с.

8. *Wulff G., Uspensky N.* // *Phys. Z.* 1913. В. 14. Н. 16. S. 783.
9. *Wulff G., Uspensky N.* // *Ibid.* 1913. S. 785.
10. *Томас В. К.* // *Успехи физ. наук.* 1966. Т. 90. Вып. 3. С. 541.
11. *Березанская В.М., Лукичёв М.А., Шаульская Н.М.* Петр Николаевич Лебедев. К 150-летию со дня рождения. М.: Изд-во “РМП”, 2016. 192 с.
12. *Сердюков А.Р.* Петр Николаевич Лебедев. М.: Наука, 1978. 320 с.
13. СПФ АРАН, ф. 293, оп. 1, д. 90, с. 216.
14. СПФ АРАН, ф. 293, оп. 1, д. 147, лл. 5, 6.
15. *Рентген В.К.* О новом роде лучей. М.; Л.: ГТТИ, 1933. 114 с.
16. *Лебедев П.Н.* Собрание сочинений. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 436 с.
17. *Кеплер И.* О шестиугольных снежинках. М.: Наука, 1982. 192 с.
18. *Лауэ М.* История физики. М.: ГИТТЛ, 1956. 230 с.
19. *Лебедев П.Н., Усагин И.Ф.* // *Успехи физ. наук.* 1953. Т. 49. Вып. 3. С. 469.
20. Лекционные демонстрации по физике / Под ред. Ивероновой В.И. М.: Наука, 1972. 640 с.
21. *Фейнберг Е.Л.* Эпоха и личность. Физики. Очерки и воспоминания. М.: Физматлит, 2003. 416 с.

УДК 548.732

ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ: ТЕНЗОРНЫЙ ПОДХОД

© 2023 г. А. П. Орешко¹, Е. Н. Овчинникова^{1,*}, В. Е. Дмитриенко²¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия²Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: ovtchin@gmail.com

Поступила в редакцию 10.01.2023 г.

После доработки 10.01.2023 г.

Принята к публикации 18.01.2023 г.

Использование рентгеновского синхротронного излучения позволяет наблюдать поляризационные, спектральные и угловые зависимости дифракционных отражений, теоретическое изучение которых требует применения тензорного подхода к описанию взаимодействия рентгеновского излучения с атомами вещества. Рассмотрены различные представления тензорной атомной амплитуды рассеяния, экспериментальные наблюдения анизотропии резонансного рассеяния рентгеновского излучения, а также связь электрических и магнитных мультипольных моментов на атомах со свойствами запрещенных резонансных отражений.

DOI: 10.31857/S0023476123700029, EDN: ХАКУРО

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Сечение рассеяния рентгеновского излучения
2. Экспериментальные исследования мультипольных вкладов в брэгговские отражения

Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Дифракция рентгеновского излучения (РИ) до сих пор остается наиболее востребованным экспериментальным методом исследования структуры конденсированных сред, применяемым как в фундаментальных исследованиях, так и для контроля качества материалов в заводских лабораториях. Со времен Г.В. Вульфа российские ученые оказали существенное влияние на развитие различных рентгеновских методов и их распространение. Значительный вклад в воспитание специалистов в этой области внесла кафедра физики твердого тела, одна из старейших на физическом факультете МГУ, на которой трудились такие известные ученые, как профессора С.Т. Конобеевский, Г.С. Жданов, В.И. Иверонова, М.И. Захарова, М.М. Уманский, А.С. Илюшин [1–5]. Несмотря на различие экспериментальных техник и методов описания, рентгеновская дифракция дает информацию только о распределении электронной плотности, которая является скалярной величиной [6]. Изучение более сложной вектор-

ной функции – спиновой плотности – длительное время было предметом исследования дифракции медленных нейтронов [7].

В 60–70-х гг. XX столетия возник большой интерес к мессбауэровской спектроскопии и дифракции, позволяющим изучать не только магнитную структуру, но и градиент электрического поля на ядрах. При дифракции мессбауэровского излучения проявляется анизотропия резонансного ядерного рассеяния, приводящая, в частности, к появлению магнитных и квадрупольных отражений, запрещенных правилами погасаний пространственных групп кристаллов [8–11]. Свой вклад в изучение этого вопроса внесли профессор кафедры физики твердого тела МГУ Р.Н. Кузьмин и М.А. Андреева [12]. Экспериментально квадрупольные отражения впервые в мире обнаружены при мессбауэровской дифракции на кристалле теллура [13]. Тогда же появился термин “мессбауэрография” [14] как метод исследования структуры магнитных и электрических полей на ядрах атомов кристаллов. К сожалению, метод мессбауэровской дифракции не нашел в те годы широкого практического применения в силу слабой интенсивности радиоактивных источников. Большой вклад в развитие теории взаимодействия РИ с веществом внесли сотрудники кафедры физики твердого тела А.В. Колпаков, В.А. Бушув [15].

С появлением мощных источников РИ – синхротронов – стало возможным исследовать про-

странственное распределение не только электронной и спиновой плотности, но и электрических и магнитных мультипольных моментов более высоких порядков.

Поиск чувствительности РИ к магнитному упорядочению в кристаллах начался практически с открытия рентгеновских лучей. Исторический обзор этого вопроса можно найти в [16]. Косвенное доказательство этого факта представлено в работе сотрудников кафедры физики твердого тела физического факультета МГУ В.А. Карчагина и Е.С. Четвериковой [17]. В настоящее время существует значительное количество синхротронных станций, занимающихся исключительно исследованием магнитных свойств кристаллов [16]. Изучение упорядочения мультипольных моментов на атомах кристаллов привело к возникновению термина “электрически упорядоченные среды” [18, 19]. Были обнаружены зарядовое и орбитальное виды упорядочения, а также упорядочение квадрупольных моментов и моментов более высокого порядка, вплоть до гексадекапольного. Обнаружение подобных тонких эффектов обязано уникальным свойствам синхротронного излучения – высокой яркости и поляризации. Описание наблюдаемых эффектов потребовало более детального изучения взаимодействия РИ с веществом и введения новых представлений об амплитуде рассеяния и коэффициенте поглощения. Основы теории были заложены в [21–24], существует достаточно большое количество теоретических работ на эту тему и исследований, подтверждающих выводы теории [24–27]. Показано, что при энергиях падающего излучения, близких к краям поглощения атомов кристалла, коэффициент поглощения [28] и амплитуда рассеяния [29] содержат анизотропные тензорные поправки. В этой области энергия падающего РИ близка к величине, необходимой для перехода электрона с внутренней электронной оболочки атома в не занятые состояния внешних оболочек или в состояния непрерывного спектра, что проявляется в анизотропии резонансного взаимодействия РИ с веществом [30–32]. Физическая причина наблюдаемой анизотропии состоит в том, что электронные состояния внешних электронных оболочек расщеплены вследствие спин-орбитального взаимодействия или взаимодействия с кристаллическим полем. В геометрии поглощения (пропускания) анизотропия проявляется в виде зависимости коэффициента поглощения от поляризации падающего излучения, а в случае квадрупольных резонансных переходов – еще и от направления волнового вектора. Подробное изложение этого вопроса, а также тензорных вкладов в коэффициент поглощения в разных группах симметрии приведено в [28].

Обычно краю поглощения соответствует скачок коэффициента поглощения при определенных энергиях, характерных для разных химических элементов. В конденсированных средах край поглощения обладает тонкой структурой, которую принято разделять на дальнюю (~30 эВ выше скачка, вплоть до 1 КэВ), ближнюю (до 30 эВ) и предкраевую (непосредственно перед скачком). Анизотропные свойства резонансного поглощения сильно проявляются в ближней области XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), где они в основном обусловлены дипольными резонансными переходами между электронными уровнями, а также в предкраевой области, где они часто вызваны переходами более высоких порядков мультипольности. Экспериментально анизотропные свойства резонансного поглощения изучаются методами рентгеновского линейного дихроизма (XNLD, X-ray Natural Linear Dichroism) [28], рентгеновского магнитного линейного дихроизма (XMLD, X-ray Magnetic Linear Dichroism) [33, 34], рентгеновского естественного кругового дихроизма (XNCD, X-ray Natural Circular Dichroism) [35, 36], рентгеновского магнитного кругового дихроизма (XMCD, X-ray Magnetic Circular Dichroism) [37, 38]. Методы магнитного рентгеновского дихроизма используются для исследования магнитных свойств и успешно применяются для изучения различных наносистем [39–41]. В качестве эффектного применения линейного и кругового дихроизма в немагнитных веществах можно привести визуализацию распределения кристаллитов в костной ткани, полученную при сканировании наноразмерным линейно поляризованным синхротронным пучком [42], или визуализацию распределения хиральных доменов в кристалле $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$, выполненную с помощью сканирования поверхности пучком циркулярно поляризованного излучения [43].

Синхротронное излучение дало начало развитию многочисленных методов исследования в разнообразных геометриях: малоуглового рассеяния (SAXS, Small Angle X-ray Scattering), широкоуглового рассеяния (WAXS, Wide Angle X-ray Scattering), в том числе в геометрии скользящего отражения (GISAXS, Grazing Incidence Small Angle Scattering), неупругого рассеяния (IXS, Inelastic X-ray Scattering) и т.д. Все эти методы могут быть реализованы при энергиях падающего излучения вблизи краев поглощения, где существенны резонансные эффекты.

В настоящей работе сосредоточимся на резонансной дифракции, используя тензорный подход при последовательном рассмотрении взаимодействия РИ с атомами кристалла. Синхротронное излучение благодаря широкому спектру позволяет варьировать длину волны падающего излучения и измерять не только интенсивность брэгговских отражений, но и ее зависимость от

энергии падающего излучения, т.е. дифракционные спектры. При энергиях падающего излучения вблизи краев поглощения в атомной амплитуде рассеяния наблюдаются зависящие от энергии дисперсионные поправки, основной вклад в которые является скалярным и не зависит от поляризации падающего излучения. Их существование приводит к нарушению закона Фриделя [4–6] и позволяет определить фазу амплитуды рассеяния, что лежит в основе методов DAFS (Diffraction Anomalous Fine Structure) и MAD (Multiwavelength Anomalous Diffraction) [44, 45]. Однако в основном анизотропные свойства рассеяния РИ обусловлены присутствием тензорных поправок к атомному фактору и проявляются в магнитном резонансном/нерезонансном рассеянии РИ и резонансном упругом рассеянии РИ REXS (Resonant Elastic X-ray Scattering), в котором изучаются спектральные, угловые и поляризационные свойства дифракционных брэгговских отражений.

1. СЕЧЕНИЕ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Количественно принято описывать взаимодействие РИ с атомами вещества сечениями поглощения и рассеяния, при их вычислении с учетом резонансных эффектов используется гамильтониан Блюма [20, 29]. Однако гамильтониан Блюма не является полным квазирелятивистским разложением гамильтониана Дирака. Этот факт приводит к тому, что при использовании разложения гамильтониана Дирака непосредственно в сечениях поглощения [46] и рассеяния [47] появляются новые компоненты, подробно рассмотренные ниже.

Согласно [46] полный гамильтониан H связанной системы “излучение + вещество” представляет собой сумму гамильтониана H^{rad} свободного электромагнитного поля, гамильтониана H^{mat} материальной системы при отсутствии электромагнитного поля, описывающего электронную и ядерную подсистемы и взаимодействие между ними, и гамильтониана H^{in} , описывающего взаимодействие материальной системы с электромагнитным полем:

$$H = H^{rad} + H^{mat} + H^{int}. \quad (1)$$

В том случае, когда энергия фотонов электромагнитного поля не соответствует энергии возбуждения атомных ядер, что реализуется в рентгеновском диапазоне длин волн $0.1 \leq \lambda \leq 100 \text{ \AA}$, ядро можно рассматривать как точечный бесструктурный заряд, т.е. пренебречь гамильтонианом ядерной подсистемы и нуклон-нуклонным взаимодействием в ядрах.

Таким образом, система “излучение + вещество” становится системой “излучение + электроны атома вещества”, а гамильтониан этой системы представляет собой гамильтониан Дирака с добавкой векторного потенциала РИ $\mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t)$ в кулоновской калибровке [48]. Более того, с учетом сделанных в [47, 49] замечаний при рассмотрении взаимодействия рентгеновского синхротронного излучения с атомами вещества полный гамильтониан (1) представляет собой квазирелятивистское приближение гамильтониана Дирака и в рамках представления Фолди–Ваутхайзена имеет вид [50]:

$$H = \left\{ \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + (eV + e\Phi) - \frac{\mathbf{p}^4}{8m^3c^2} + \frac{e\hbar}{2m^2c^2} s[\nabla\Phi \times \mathbf{p}] + \frac{e\hbar^2}{8m^2c^2} \Delta\Phi \right\} + \left\{ -\frac{e}{mc} A_p + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2 - \frac{e\hbar}{mc} s[\nabla \times \mathbf{A}] + \frac{e\hbar}{2m^2c^3} s \left[\left[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \times \mathbf{p} \right] - \frac{e}{c} \left[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \times \mathbf{A} \right] \right] \right\} + \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\zeta} \hbar\omega_{\mathbf{q}} \left(a^+(\mathbf{q}, \zeta) a(\mathbf{q}, \zeta) + \frac{1}{2} \right) = H^{mat} + H^{int} + H^{rad}, \quad (2)$$

где e , m , \mathbf{p} , \mathbf{s} – заряд, масса, импульс и оператор спина электрона; V – потенциальная энергия электрона вещества, взаимодействующего со всеми другими электронами и набором неподвижных ядер в определенных положениях; Φ и \mathbf{A} – скалярный и векторный потенциалы РИ; $a(\mathbf{q}, \zeta)$ и $a^+(\mathbf{q}, \zeta)$ – операторы уничтожения и рождения фотонов с волновым вектором \mathbf{q} и состоянием поляризации ζ .

Под действием возмущения H^{int} , вызванного РИ, система переходит из начального состояния $|i\rangle$, содержащего атом вещества в состоянии $|a_i\rangle$ и фотон $|\mathbf{k}_i, \mathbf{e}_{\mathbf{k}_i}\rangle$ (с волновым вектором \mathbf{k}_i и поляризацией $\mathbf{e}_{\mathbf{k}_i}$), в конечное состояние $|f\rangle$, содержащее атом вещества в состоянии $|a_f\rangle$ и фотон $|\mathbf{k}_f, \mathbf{e}_{\mathbf{k}_f}\rangle$ (с волновым вектором \mathbf{k}_f и поляризацией $\mathbf{e}_{\mathbf{k}_f}$).

В рамках нестационарной теории возмущений вероятность такого перехода за единицу времени записывается в виде [51]:

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | T_{i \rightarrow f} | i \rangle|^2 \rho_f, \quad (3)$$

где $T_{i \rightarrow f}$ – оператор перехода, а ρ_f – плотность конечных состояний, нормированная на δ -функцию Дирака (от кинетической энергии фотоэлектрона) для состояний непрерывного спектра и на фактор Брейта–Вигнера $\rho(\epsilon_f = \epsilon_i + \hbar\omega_{\mathbf{k}}) =$

$= \frac{\Gamma/2}{(\varepsilon_i - \varepsilon_f + \hbar\omega_k)^2 + (\Gamma/2)^2}$ (Γ – ширина возбужденного состояния) для возбужденных состояний при резонансных переходах.

Во втором порядке теории возмущений члены оператора перехода, соответствующие уничтожению фотона, описывают поглощение, соответствующее рождению фотона, – отвечают за излучение, а члены, соответствующие уничтожению одного фотона и рождению другого, описывают процесс рассеяния.

Таким образом, рассеяние описывается оператором перехода [52]:

$$T_{i \rightarrow f}^{scatt} = \left(\frac{e}{mc}\right)^2 \times \left\{ \begin{aligned} & \frac{m}{2} AA - \frac{\hbar}{2c^2} s \left[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \times \mathbf{A} \right] + \\ & + \left(Ap + \hbar s [\nabla \times \mathbf{A}] - \right. \\ & \left. - \frac{\hbar}{2mc^2} s \left[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \times \mathbf{p} \right] \right) \times \\ & \times G_0(E_i) \left(Ap + \hbar s [\nabla \times \mathbf{A}] - \right. \\ & \left. - \frac{\hbar}{2mc^2} s \left[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \times \mathbf{p} \right] \right) \end{aligned} \right\} = \quad (4)$$

$$= T_{i \rightarrow f}^{scatt,1} + T_{i \rightarrow f}^{scatt,2} + T_{i \rightarrow f}^{scatt,3},$$

где $G_0(E_i)$ – резольвента невозмущенного гамильтониана системы.

Первое $T_{i \rightarrow f}^{scatt,1}$ и второе $T_{i \rightarrow f}^{scatt,2}$ слагаемые в (4) описывают соответственно хорошо известные томсоновское и истинное магнитное рассеяние [52]. При этом величина истинной магнитной компоненты рассеяния меньше томсоновской компоненты рассеяния и в случае упругого нерезонансного рассеяния РИ, т.е. при $\hbar\omega_{ki} = \hbar\omega_{kf} \equiv \hbar\omega_k \gg E(a_n) - E(a_i)$, где a_n – промежуточное состояние атома, имеющее конечное время жизни

$$\Gamma_n, \left\langle \frac{f}{f} \left| \frac{T_{i \rightarrow f}^{scatt,2}}{T_{i \rightarrow f}^{scatt,1}} \right| i \right\rangle = \frac{\hbar\omega_k}{mc^2} < 0.02.$$

В случае нерезонансного упругого рассеяния РИ третья слагаемая в (4) имеет вид [47, 49]:

$$\langle f | T_{i \rightarrow f}^{scatt,3} | i \rangle = \left(\frac{e}{mc}\right)^2 \frac{2\pi\hbar c^2}{V} \frac{1}{\omega_k} \frac{1}{\hbar\omega_k} \times \langle a_i | [C^-(\mathbf{k}_f), C^+(\mathbf{k}_i)] | a_i \rangle, \quad (5)$$

где

$$C^\pm(\mathbf{k}) = \left\{ (\mathbf{e}_k^\pm \mathbf{p}) - i\hbar s [\mathbf{k} \times \mathbf{e}_k^\pm] + i \frac{\hbar\omega_k}{2mc^2} s [\mathbf{e}_k^\pm \times \mathbf{p}] \right\} e^{\pm i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (6)$$

$\mathbf{e}_k^+ \equiv \mathbf{e}_k$, $\mathbf{e}_k^- \equiv \mathbf{e}_k^*$, знак * означает комплексное сопряжение.

С учетом всех нерезонансных компонент сечение упругого рассеяния РИ записывается в виде

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 |D_1 + D_2 + D_3 + D_4|^2, \quad (7)$$

где

$$D_1 = \langle a_i | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | a_i \rangle (\mathbf{e}_{k_f}^* \mathbf{e}_{k_i}),$$

$$D_2 = -i \frac{\hbar\omega_k}{mc^2} \left\{ \langle a_i | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \frac{i[\mathbf{q} \times \mathbf{p}]}{\hbar k^2} | a_i \rangle \mathbf{P}_L + \langle a_i | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \mathbf{s} | a_i \rangle \mathbf{P}_s \right\},$$

$$D_3 = -\frac{1}{2} \left(i \frac{\hbar\omega_k}{mc^2} \right)^2 \times \left\{ \begin{aligned} & \langle a_i | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \frac{i[\mathbf{p} \times \mathbf{s}]}{\hbar k^2} | a_i \rangle \mathbf{P}_1 + \langle a_i | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \frac{i(\mathbf{p}\mathbf{s})}{\hbar k^2} | a_i \rangle \mathbf{P}_2 - \\ & - i \langle a_i | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \frac{(\mathbf{e}_{k_i}\mathbf{p})[\mathbf{s} \times \mathbf{k}_i] - (\mathbf{s}\mathbf{e}_{k_i})[\mathbf{p} \times \mathbf{k}_f]}{\hbar k^2} | a_i \rangle \mathbf{e}_{k_f}^* - \\ & - i \langle a_i | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \frac{(\mathbf{e}_{k_f}^*\mathbf{p})[\mathbf{s} \times \mathbf{k}_f] - (\mathbf{s}\mathbf{e}_{k_f}^*)[\mathbf{p} \times \mathbf{k}_i]}{\hbar k^2} | a_i \rangle \mathbf{e}_{k_i} + \\ & + \langle a_i | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \frac{(\mathbf{e}_{k_f}^*\mathbf{s}_i)(\mathbf{e}_{k_i}\mathbf{s}_i) - (\mathbf{e}_{k_f}^*\mathbf{s}_f)(\mathbf{e}_{k_i}\mathbf{s}_f)}{k^2} | a_i \rangle \end{aligned} \right\},$$

$$D_4 = -\frac{1}{4} \left(i \frac{\hbar\omega_k}{mc^2} \right)^3 \times \left\{ \begin{aligned} & \langle a_i | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \frac{i[\mathbf{p} \times \mathbf{s}]}{\hbar k^2} \left\{ (\mathbf{e}_{k_i}\mathbf{s}_f)\mathbf{e}_{k_f}^* + (\mathbf{e}_{k_f}^*\mathbf{s}_i)\mathbf{e}_{k_i} \right\} | a_i \rangle - \\ & - \langle a_i | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \frac{[\mathbf{e}_{k_f}^* \times \mathbf{p}]}{\hbar^2 k^2} \left\{ -\mathbf{e}_{k_i}(\mathbf{p}\mathbf{s}) + \mathbf{p}(\mathbf{s}\mathbf{e}_{k_i}) \right\} | a_i \rangle \end{aligned} \right\},$$

и введены поляризационные факторы

$$\mathbf{P}_f = [\mathbf{k}_f \times \mathbf{e}_{k_f}^*], \quad \mathbf{P}_i = [\mathbf{k}_i \times \mathbf{e}_{k_i}],$$

$$\mathbf{P}'_s = \mathbf{P}_f(\mathbf{e}_{k_i}\mathbf{k}_f) - \mathbf{P}_i(\mathbf{e}_{k_f}^*\mathbf{k}_i) - [\mathbf{P}_f \times \mathbf{P}_i],$$

$$\mathbf{P}_L = [\mathbf{e}_{k_f}^* \times \mathbf{e}_{k_i}], \quad \mathbf{P}_s = \mathbf{P}_L + \frac{\mathbf{P}'_s}{k^2},$$

$$\mathbf{P}_1 = \mathbf{e}_{k_f}^*(\mathbf{e}_{k_i}\mathbf{k}_f) + \mathbf{e}_{k_i}(\mathbf{e}_{k_f}^*\mathbf{k}_i),$$

$$\mathbf{P}_2 = -\{\mathbf{e}_{k_f}^*\mathbf{P}_i + \mathbf{e}_{k_i}\mathbf{P}_f\},$$

$$r_0 \equiv \frac{e^2}{mc^2} - \text{классический радиус электрона.}$$

Так как каждое последующее слагаемое в (7) отличается от предыдущего множителем $i \frac{\hbar\omega_k}{mc^2}$, в случае действительных векторов поляризации (т.е. при линейной поляризации падающего излу-

чения) интерференция описывается парами членов (7): D_1 и D_3 , D_2 и D_4 . В свою очередь, для комплексных векторов поляризации (т.е. при эллиптической или круговой поляризации падающего излучения и/или нецентросимметричных структур) для описания интерференции нужны все члены (7). При этом величина каждого следующего члена много меньше величины предыдущего (в $\left(\frac{\hbar\omega_{kf}}{mc^2}\right)^{-1} \sim 50$ раз), т.е. учетом слагаемых D_3 и D_4 при вычислении сечения нерезонансного рассеяния РИ атомами вещества можно пренебречь.

При резонансном упругом рассеянии РИ, т.е. когда соотношение $\hbar\omega_{\mathbf{k}} \approx \hbar\omega_{in} \equiv E(a_n) - E(a_i)$ выполняется хотя бы для одного промежуточного состояния $|a_n\rangle$, матричный элемент, описывающий рассеяние РИ, имеет вид

$$\langle f | T_{i \rightarrow f}^{scatt, 3, res} | i \rangle \approx \frac{r_0}{m} \frac{2\pi\hbar c^2}{V} \frac{1}{\omega_{\mathbf{k}}} \times \sum_{|a_n\rangle} \left(-\frac{E(a_i) - E(a_n)}{\hbar\omega_{\mathbf{k}}} \right) \frac{\langle a_i | C^-(\mathbf{k}_f) | a_n \rangle \langle a_n | C^+(\mathbf{k}_i) | a_i \rangle}{E(a_i) - E(a_n) + \hbar\omega_{\mathbf{k}} + i\frac{\Gamma_n}{2}}. \quad (8)$$

Так как в рентгеновском диапазоне длин волн для большинства внутренних уровней атома выполняется условие $\mathbf{k}r \ll 1$ (\mathbf{k} – волновой вектор РИ, r – характерный размер квантовой системы) [52], экспоненциальный множитель $e^{\pm i\mathbf{k}\mathbf{r}}$, входящий в $C^{\pm}(\mathbf{k})$, можно разложить в ряд $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \approx 1 + i\mathbf{k}\mathbf{r} + \frac{(i\mathbf{k}\mathbf{r})^2}{2} + \dots$. Тогда в приближении двух первых членов разложения сечение резонансного рассеяния запишется [45, 47]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}_{res} = r_0^2 \times \left[\begin{aligned} & A_{res}^{ele1} + A_{res}^{ele2} + A_{res}^{e2e2} + A_{res}^{e1m1} + A_{res}^{e2m1} + \\ & + A_{res}^{m1m1} + A_{res}^{e1sp1} + A_{res}^{e2sp1} + A_{res}^{m1sp1} + A_{res}^{sp1sp1} \end{aligned} \right], \quad (9)$$

где для компонент сечения резонансного рассеяния введены обозначения:

$$A_{res}^{ele1} = \frac{m}{\omega_{\mathbf{k}}} \sum_{|a_n\rangle} \frac{-\omega_{in}^3 \mathbf{e}_{\mathbf{k}_f}^* \langle a_i | \mathbf{r} | a_n \rangle \langle a_n | \mathbf{r} | a_i \rangle \mathbf{e}_{\mathbf{k}_i}}{\hbar\omega_{in} + \hbar\omega_{\mathbf{k}} + i\frac{\Gamma_n}{2}},$$

$$A_{res}^{ele2} = \frac{im}{2\omega_{\mathbf{k}}} \sum_{|a_n\rangle} \frac{-\omega_{in}^3}{\hbar\omega_{in} + \hbar\omega_{\mathbf{k}} + i\frac{\Gamma_n}{2}} \times \left\{ \begin{aligned} & \mathbf{e}_{\mathbf{k}_f}^* \langle a_i | \mathbf{r} | a_n \rangle \langle a_n | (\mathbf{k}_i \mathbf{r}) | a_i \rangle \mathbf{e}_{\mathbf{k}_i} - \\ & - \mathbf{e}_{\mathbf{k}_f}^* \langle a_i | (\mathbf{k}_f \mathbf{r}) | a_n \rangle \langle a_n | \mathbf{r} | a_i \rangle \mathbf{e}_{\mathbf{k}_i} \end{aligned} \right\},$$

$$A_{res}^{e2e2} = \frac{m}{4\omega_{\mathbf{k}}} \times \sum_{|a_n\rangle} \frac{-\omega_{in}^3 \mathbf{e}_{\mathbf{k}_f}^* \langle a_i | (\mathbf{k}_f \mathbf{r}) | a_n \rangle \langle a_n | (\mathbf{k}_i \mathbf{r}) | a_i \rangle \mathbf{e}_{\mathbf{k}_i}}{\hbar\omega_{in} + \hbar\omega_{\mathbf{k}} + i\frac{\Gamma_n}{2}},$$

$$A_{res}^{e1m1} = \frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{k}}} \sum_{|a_n\rangle} \frac{\omega_{in}^2}{\hbar\omega_{in} + \hbar\omega_{\mathbf{k}} + i\frac{\Gamma_n}{2}} \times \left\{ \begin{aligned} & \mathbf{e}_{\mathbf{k}_f}^* \langle a_i | \mathbf{r} | a_n \rangle \langle a_n | (\mathbf{L} + 2\mathbf{s}) \mathbf{P}_i | a_i \rangle + \\ & + \langle a_i | (\mathbf{L} + 2\mathbf{s}) \mathbf{P}_f | a_n \rangle \langle a_n | \mathbf{r} | a_i \rangle \mathbf{e}_{\mathbf{k}_i} \end{aligned} \right\},$$

$$A_{res}^{e2m1} = \frac{i\hbar}{4\omega_{\mathbf{k}}} \sum_{|a_n\rangle} \frac{-\omega_{in}^2}{\hbar\omega_{in} + \hbar\omega_{\mathbf{k}} + i\frac{\Gamma_n}{2}} \times \left\{ \begin{aligned} & \mathbf{e}_{\mathbf{k}_f}^* \langle a_i | (\mathbf{k}_f \mathbf{r}) | a_n \rangle \langle a_n | (\mathbf{L} + 2\mathbf{s}) \mathbf{P}_i | a_i \rangle - \\ & - \langle a_i | (\mathbf{L} + 2\mathbf{s}) \mathbf{P}_f | a_n \rangle \langle a_n | (\mathbf{k}_i \mathbf{r}) | a_i \rangle \mathbf{e}_{\mathbf{k}_i} \end{aligned} \right\},$$

$$A_{res}^{m1m1} = \frac{\hbar^2}{4m\omega_{\mathbf{k}}} \times \sum_{|a_n\rangle} \frac{-\omega_{in} \langle a_i | (\mathbf{L} + 2\mathbf{s}) \mathbf{P}_f | a_n \rangle \langle a_n | (\mathbf{L} + 2\mathbf{s}) \mathbf{P}_i | a_i \rangle}{\hbar\omega_{in} + \hbar\omega_{\mathbf{k}} + i\frac{\Gamma_n}{2}}, \quad (10)$$

$$A_{res}^{e1sp1} = \frac{i\hbar}{2c^2} \sum_{|a_n\rangle} \frac{-\omega_{in}^3}{\hbar\omega_{in} + \hbar\omega_{\mathbf{k}} + i\frac{\Gamma_n}{2}} \times \left\{ \begin{aligned} & \mathbf{e}_{\mathbf{k}_f}^* \langle a_i | \mathbf{r} | a_n \rangle \langle a_n | \mathbf{s} [\mathbf{e}_{\mathbf{k}_i} \times \mathbf{r}] | a_i \rangle + \\ & + \langle a_i | \mathbf{s} [\mathbf{e}_{\mathbf{k}_f}^* \times \mathbf{r}] | a_n \rangle \langle a_n | \mathbf{r} | a_i \rangle \mathbf{e}_{\mathbf{k}_i} \end{aligned} \right\},$$

$$A_{res}^{e2sp1} = \frac{\hbar}{4c^2} \sum_{|a_n\rangle} \frac{-\omega_{in}^3}{\hbar\omega_{in} + \hbar\omega_{\mathbf{k}} + i\frac{\Gamma_n}{2}} \times \left\{ \begin{aligned} & \mathbf{e}_{\mathbf{k}_f}^* \langle a_i | (\mathbf{k}_f \mathbf{r}) | a_n \rangle \langle a_n | \mathbf{s} [\mathbf{e}_{\mathbf{k}_i} \times \mathbf{r}] | a_i \rangle - \\ & - \langle a_i | \mathbf{s} [\mathbf{e}_{\mathbf{k}_f}^* \times \mathbf{r}] | a_n \rangle \langle a_n | (\mathbf{k}_i \mathbf{r}) | a_i \rangle \mathbf{e}_{\mathbf{k}_i} \end{aligned} \right\},$$

$$A_{res}^{m1sp1} = \frac{i\hbar^2}{4mc^2} \sum_{|a_n\rangle} \frac{\omega_{in}^2}{\hbar\omega_{in} + \hbar\omega_{\mathbf{k}} + i\frac{\Gamma_n}{2}} \times \left\{ \begin{aligned} & \langle a_i | (\mathbf{L} + 2\mathbf{s}) \mathbf{P}_f | a_n \rangle \langle a_n | \mathbf{s} [\mathbf{e}_{\mathbf{k}_i} \times \mathbf{r}] | a_i \rangle + \\ & + \langle a_i | \mathbf{s} [\mathbf{e}_{\mathbf{k}_f}^* \times \mathbf{r}] | a_n \rangle \langle a_n | (\mathbf{L} + 2\mathbf{s}) \mathbf{P}_i | a_i \rangle \end{aligned} \right\},$$

$$A_{res}^{sp1sp1} = \frac{\hbar^2 \omega_{\mathbf{k}}}{4mc^4} \times \sum_{|a_n\rangle} \frac{\omega_{in}^3 \langle a_i | \mathbf{s} [\mathbf{e}_{\mathbf{k}_f}^* \times \mathbf{r}] | a_n \rangle \langle a_n | \mathbf{s} [\mathbf{e}_{\mathbf{k}_i} \times \mathbf{r}] | a_i \rangle}{\hbar\omega_{in} + \hbar\omega_{\mathbf{k}} + i\frac{\Gamma_n}{2}},$$

$$\mathbf{L} = \frac{1}{\hbar} [\mathbf{r} \times \mathbf{p}] - \text{орбитальный момент импульса.}$$

Выражение (10) представляет собой совокупность различных компонент амплитуды рассеяния РИ. Наряду с хорошо известными компонентами амплитуды резонансного рассеяния: A_{res}^{ele1} – электрический диполь-дипольный вклад, A_{res}^{ele2} – электрический диполь-квадрупольный вклад, A_{res}^{e2e2} – электрический квадруполь-квадрупольный, A_{res}^{elml} – электрический дипольный-магнитный дипольный, A_{res}^{e2ml} – электрический квадрупольный-магнитный дипольный и A_{res}^{mlml} – магнитный диполь-дипольный традиционными компонентами [45, 52, 54], выражение (10) содержит спин-зависимые $A_{res}^{el spl}$, $A_{res}^{e2 spl}$, $A_{res}^{ml spl}$ и $A_{res}^{spl spl}$ компоненты, возникающие из-за взаимодействия малых волновых функций Дирака электрона [47, 49].

Таким образом, при резонансных энергиях падающего излучения атомная амплитуда рассеяния содержит добавки, зависящие не только от энергии, но и от поляризации излучения, направлений волнового вектора, ориентации осей квантования и других факторов. Обобщая приведенные выше выражения для амплитуды рассеяния РИ и выделяя для ясности изотропную часть тензорной амплитуды рассеяния, определяемую только электронной плотностью и изотропными дисперсионными поправками, можно представить атомную амплитуду рассеяния в виде

$$f_{\alpha\beta}(E) = (f_0 + f'(E) + if''(E))\delta_{\alpha\beta} + f_{\alpha\beta}'(E) + if_{\alpha\beta}''(E) + f_{\alpha\beta}^{mag}, \quad (11)$$

где f_0 – амплитуда потенциального (томсоновского) рассеяния, f_0' и f_0'' – добавки, включающие в себя изотропную часть эффектов дисперсии и поглощения ($\sim 10^{-1}f_0$), $f_{\alpha\beta}'(E)$ и $f_{\alpha\beta}''(E)$ ($\sim 10^{-1}-10^{-3}f_0$) описывают анизотропное резонансное рассеяние, $f_{\alpha\beta}^{mag}$ ($\sim 10^{-2}-10^{-3}f_0$) – нерезонансное магнитное рассеяние, которое является тоже поляризационно- и спинзависимым. Под индексами α , β подразумеваются поляризационные индексы.

В анизотропную часть амплитуды включены все факторы, перечисленные в (10), где использовано представление анизотропной части амплитуды рассеяния в декартовых ортах. Можно также ввести понятие о тензорном атомном факторе f_{ij} , который не зависит от поляризаций, исключив зависимость от векторов поляризации падающего и рассеянного излучений:

$$f_{\alpha\beta} = -\frac{e^2}{mc^2} e_j^{*\alpha} f_{jk} e_k^\beta. \quad (12)$$

Такое представление удобно при рассмотрении симметричных преобразований, но f_{ij} зависит

от волновых векторов падающего и рассеянного излучения. Чтобы разделить вклады в амплитуду рассеяния от воздействия электромагнитного поля и самого рассеивателя, в работах многих авторов существует следующее представление атомной амплитуды рассеяния, при получении которого используется мультипольное разложение плоской волны [23–25]:

$$f = 4\pi\lambda_0 \sum_{k=0}^{2L} \sum_{q=-k}^k T_q^{(k)*}(\mathbf{e}^*, \mathbf{k}'; \mathbf{e}, \mathbf{k})_{EL} F_q^{(k)}(\omega)_{EL},$$

$$T_q^{(k)*}(\mathbf{e}^*, \mathbf{k}'; \mathbf{e}, \mathbf{k})_{EL} = \sqrt{\frac{2k+1}{2L+1}} \times$$

$$\times \sum_{MM'} C_{LM';kq}^{LM} [\mathbf{e}^* \cdot \mathbf{Y}_{lm'}(\mathbf{k}')] [\mathbf{Y}_{lm}^*(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{e}],$$

$$F_q^{(k)}(\omega)_{EL} = \sqrt{\frac{2k+1}{2L+1}} \sum_{M'M''} C_{LM';kq}^{LM} F_{LM';LM}^{(e)}(\omega),$$

где $C_{LM';kq}^{LM}$ – коэффициенты Клебша–Гордана, $\mathbf{Y}_{lm'}(\mathbf{k}')$ – сферические тензоры электрического типа. Удобство такой формы записи амплитуды рассеяния состоит в том, что она представлена в виде свертки тензоров, один из которых определяется только свойствами излучения, а другой – только свойствами среды.

Использование любого из способов описания вклада анизотропии в амплитуду рассеяния позволяет предсказать эффекты, возникающие при дифракции синхротронного излучения с энергиями вблизи краев поглощения атомов. В кристаллах для описания свойств брэгговских отражений необходимо вычислить структурную амплитуду с учетом того, что тензорные части атомных амплитуд кристаллографически неэквивалентных атомов различны. Причиной различия являются разные направления осей квантования, определяемых кристаллическим полем или спин-орбитальным взаимодействием. Поскольку вклады тензорных поправок в амплитуду рассеяния существенно меньше, чем амплитуда рассеяния без их учета, наиболее ярко анизотропные свойства резонансного рассеяния проявляются в тех случаях, когда структурная амплитуда рассеяния вне резонансной области энергий мала или отсутствует. Последнее возможно, когда для томсоновского рассеяния выполняются законы погасаний или магнитная структура обладает периодичностью, отличной от кристаллической решетки. В первом случае возникают так называемые запрещенные отражения, во втором – спутники, которым соответствуют дробные миллеровские индексы. В настоящее время проведено огромное количество экспериментальных исследований, позволяющих не только установить наличие вклада анизотропии в амплитуду рассеяния, но и выяснить причину этой анизотропии. Чтобы от-

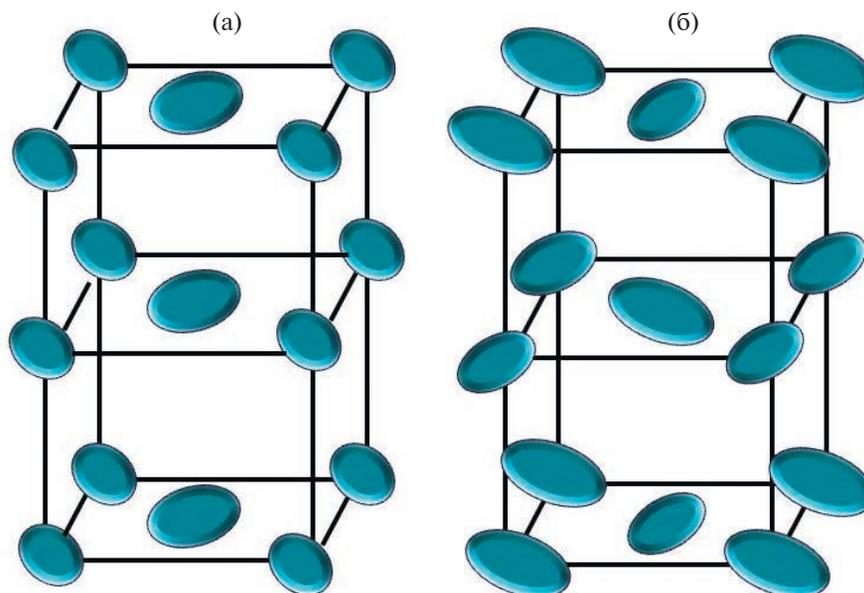


Рис. 1. Примеры антиферро-квадрупольного упорядочения мультипольных моментов на атомах. Подобный тип упорядочения моментов Q_{xy} (а) и Q_{yz} (б) наблюдался на атомах урана в кристалле UPd_3 и получен из анализа спектров отражений (104) и (103) на M_4 -крае поглощения урана при $T = 5.2$ К [75].

разить связь особенностей, проявляющихся в резонансном поглощении и рассеянии РИ, с той структурой на атомном уровне, которая приводит к появлению этих особенностей, в ряде работ было введено понятие об эффективном операторе как о математической величине, описывающей локальную структуру [55–57]. Так, появление сигнала магнитохирального дихроизма в кристалле Cr_2O_3 показало существование атомного анапольного момента, который является причиной магнитоэлектрического эффекта в этом кристалле [58].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МУЛЬТИПОЛЬНЫХ ВКЛАДОВ В БРЭГГОВСКИЕ ОТРАЖЕНИЯ

Экспериментальные исследования отражений, обусловленных анизотропией рассеяния рентгеновских лучей, начались в 80-е гг. прошлого столетия, когда доступными стали источники синхротронного излучения. Были обнаружены магнитные нерезонансные [60], магнитные резонансные отражения [61–64], а также теоретически предсказаны [65–67] и измерены запрещенные отражения в немагнитных кристаллах [68, 69], обусловленные расщеплением электронных состояний в кристаллическом поле. Основной особенностью всех этих отражений является возможность существования канала рассеяния при изменении поляризации, отсутствующего в томсоновском рассеянии. С тех пор были обнаружены разнообразные типы магнитных и немагнит-

ных отражений, их описание можно найти в обзорах [26, 27, 71–73]. Наиболее сильными и распространенными являются отражения, обусловленные диполь-дипольным резонансным рассеянием, но также наблюдались диполь-квадрупольные, квадруполь-квадрупольные отражения, отражения, обусловленные орбитальным упорядочением, тепловыми колебаниями и совокупностью различных каналов рассеяния, что приводит к появлению интерференционных эффектов. Для описания поляризационных, спектральных и угловых свойств этих отражений необходимо использовать тензорное описание амплитуды рассеяния, но из сопоставления экспериментальных данных и теоретического рассмотрения стараются извлечь информацию о том, упорядочение каких мультиполей на атомном уровне приводит к появлению обнаруженных свойств [18, 74–77]. На рис. 1 показаны примеры антиферро-квадрупольного упорядочения мультипольных моментов на атомах, которые изображены как эллипсоиды, оси которых по-разному ориентированы на разных атомах. Подобный тип упорядочения моментов Q_{xy} и Q_{yz} наблюдался на атомах урана в кристалле UPd_3 и получен из анализа спектров отражений (104) и (103) на M_4 -крае поглощения урана при $T = 5.2$ К [75].

Интерференционные эффекты возникают тогда, когда существует несколько причин (каналов) возникновения анизотропии, что делает резонансные отражения очень чувствительными к изменению отдельных вкладов в тензорный атом-

ный фактор [79, 80]. Эта чувствительность используется для изучения физических свойств конденсированных сред на атомном уровне и их изменения при внешних воздействиях. В качестве внешнего воздействия в разных исследованиях были использованы температура, магнитное и электрическое поля, а также акустические колебания. Так, изучение перестройки спектра отражений (113) в кристаллах со структурой вюртцита ZnO и GaN [80] позволило определить корреляционные функции, описывающие относительные смещения атомов металла и неметалла в зависимости от температуры [81]. В этом случае перестройка спектра была связана с интерференцией температурно-независимой диполь-квадрупольной и диполь-дипольной термоиндуцированной компонент амплитуды рассеяния. Еще более интересная информация была получена для кристаллов RDP и KDP, где наблюдался скачок интенсивности отражений $00l$ ($l = 4n + 2$) при фазовом переходе в результате запрета на диполь-дипольное рассеяние при возникновении сегнетоэлектрического упорядочения. В параэлектрической фазе перестройка энергетических спектров запрещенных отражений с температурой связана с интерференцией трех мультипольных компонент: диполь-квадрупольной, диполь-дипольной термоиндуцированной и компоненты, обусловленной мгновенными конфигурациями, образованными атомами водорода. Сопоставление численного моделирования и экспериментальных данных позволило определить частоты задействованной в образовании запрещенного отражения фононной моды, а также энергии активации различных водородных конфигураций [82, 83].

В [84] интерференция квадрупольного резонансного и магнитного нерезонансного рассеяния использована для определения знака взаимодействия Дзюлошинского–Мори (ДМ) в кристалле слабого ферромагнетика бората железа FeBO_3 . С этой целью с помощью внешнего магнитного поля осуществлялся поворот магнитных моментов на атомах железа на 180° , при этом менялся знак магнитного вклада в структурный фактор отражения. На рис. 2а представлена схема эксперимента, а на рис. 2б – изменение формы энергетического спектра отражения (009) и рассчитанные действительная и мнимая части амплитуд квадрупольного и магнитного нерезонансного рассеяния, а также экспериментально измеренные азимутальные зависимости отражения для двух противоположных направлений магнитного поля. Сопоставление теоретического рассуждения с результатами эксперимента позволило определить абсолютное направление магнитных моментов на атомах и установить соответствующий знак взаимодействия ДМ. Продолжением этой работы явилось исследование знака

взаимодействия ДМ в серии изоструктурных кристаллов с разными переходными металлами. Сопоставление экспериментальных данных с результатами DFT-расчетов позволило связать знак взаимодействия ДМ со степенью заполнения d -оболочки переходных элементов [85, 86].

Во всех перечисленных случаях изучались запрещенные отражения, в которых отсутствовала потенциальная компонента амплитуды рассеяния РИ. Однако интерференция нерезонансного и резонансного каналов рассеяния РИ дает полезную информацию и в том случае, когда амплитуда потенциального рассеяния РИ отлична от нуля, но мала. Так, изучение отражения (222) в кристалле германия позволило определить абсолютное значение фазы резонансного рассеяния благодаря тому, что значение слабой потенциальной компоненты, вызванной асимметрией электронной плотности, было хорошо известно ранее [87].

Интересные результаты приведены в [88], где изучались спектры слабых брэгговских отражений в титанате стронция SrTiO_3 и их изменение при приложении внешнего электрического поля. Хотя кристалл принадлежит кубической центрально-симметричной группе симметрии и не может обладать пьезоэлектрическими свойствами, при приложении поля вблизи поверхности электрода возникает слой другой фазы с тетрагональной симметрией (MFP), которая является пьезоэлектрической. Причиной возникновения MFP-фазы является миграция заряженных вакансий кислорода в электрическом поле, и процесс является обратимым. Эта работа демонстрирует возможность создания функциональных материалов с управляемыми физическими свойствами. Недавно с помощью изучения изменения запрещенных отражений получены данные о влиянии стоячих акустических волн на электронные состояния в кристаллах парателлурита TeO_2 [89].

Что касается перспектив исследований магнитной дифракции РИ, то она в первую очередь касается кристаллов с неколлинеарными магнитными моментами и необычным магнитным упорядочением. К ним относится большая группа кристаллов (MnSi , FeGe и др.) со структурой $B20$ и пр. гр. $P2_13$, в которых наблюдаются спиральные магнитные структуры, скирмионы и т.п. [90]. К этой же группе относится кристалл RhGe , в котором недавно обнаружено сосуществование сверхпроводимости и необычного магнетизма [91]. Расчеты из первых принципов (пакет Quantum ESPRESSO) показывают, что в этом кристалле сложное тороидальное магнитное упорядочение может возникать не только вокруг атома переходного элемента Rh, но и вокруг Ge (рис. 3). И магнитная дифракция РИ будет, несомненно,

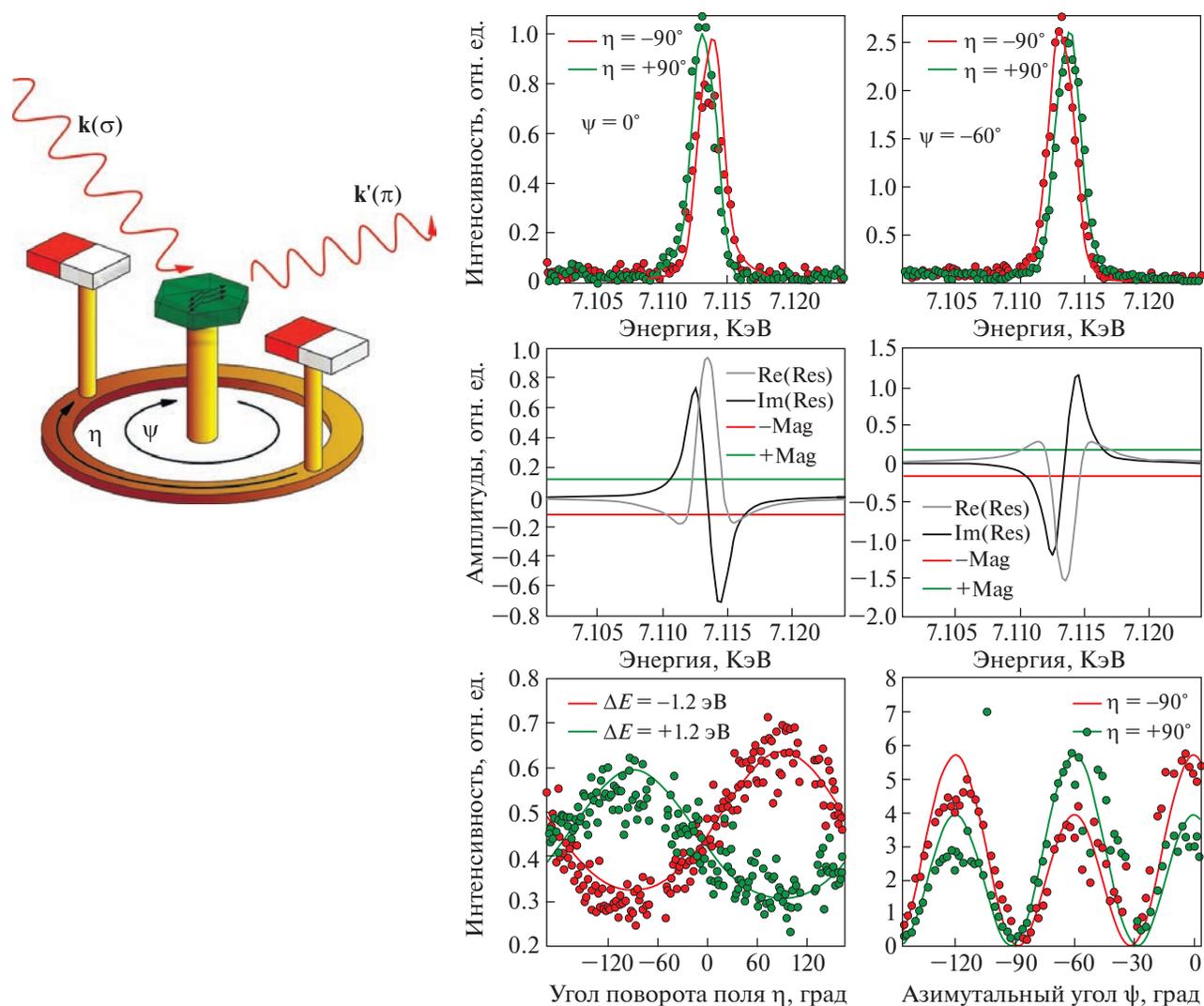


Рис. 2. Схема эксперимента по измерению знака взаимодействия ДМ в борате железа FeBO_3 : а – в центре расположен кристалл, вокруг которого могут вращаться два постоянных магнита (угол поворота η). Стрелками показаны два направления антиферромагнитных моментов атомов железа; Ψ – азимутальный угол, описывающий вращение кристалла вокруг нормали к отражающей плоскости, \mathbf{k} – волновой вектор падающей волны круговой (σ) поляризации, \mathbf{k}' – волновой вектор отраженной линейно (π) поляризованной волны; б (верхняя панель) – энергетические спектры отражения (009) в борате железа FeBO_3 для двух противоположных направлений магнитного поля ($\eta = \pm 90^\circ$) при значениях азимутального угла $\psi = 0^\circ$ и 60° ; б (средняя панель) – рассчитанные действительная и мнимая части амплитуд резонансного квадрупольного (Res) и магнитного нерезонансного (Mag) рассеяния для двух значений азимутального угла; б (нижняя панель) – экспериментально измеренные зависимости интенсивности отражения (009): слева – в зависимости от угла поворота кристалла при значениях энергии падающего излучения на $\Delta E = 1.2$ эВ, выше $\Delta E = -1.2$ эВ ниже резонанса, справа – азимутальные зависимости интенсивности для двух противоположных направлений магнитного поля и без магнитного поля.

востребована в исследованиях подобных кристаллов.

Резонансная рентгеновская дифракция оказывается полезным физическим методом, позволяющим изучать влияние внешних воздействий на локальные на атомном уровне свойства конденсированной среды. К сожалению, большинство практически значимых функциональных материалов описывается группами симметрии, в которых нет погасаний, следовательно, невозможно

наблюдение запрещенных отражений с целочисленными индексами Миллера. Одним из выходов в данной ситуации является поляризационное выделение только канала с измененной $\sigma \rightarrow \pi$ -поляризацией, что требует, однако, либо очень хорошей монохроматизации излучения, либо использования брэгговских отражений, вклад от зарядового рассеяния в которые мал [92]. Интересные перспективы в этом направлении дает использование в дифракционных исследованиях РИ кру-

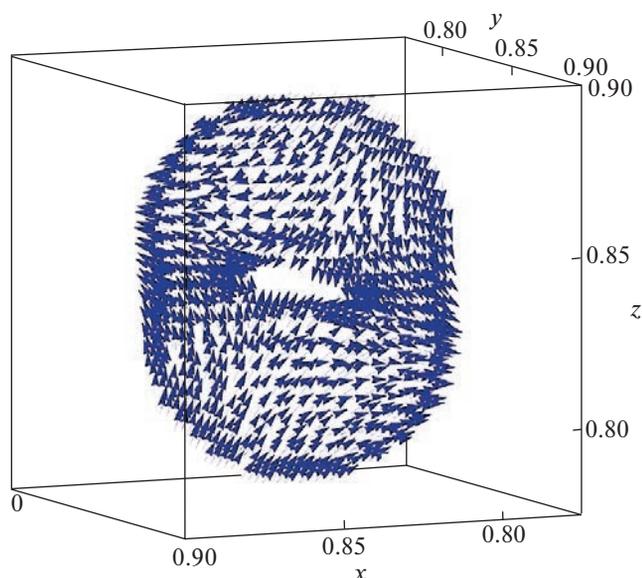


Рис. 3. Тороидальное распределение магнитных моментов вокруг атома Ge в кубическом кристалле RhGe, вычисленное из первых принципов [88] (пакет Quantum ESPRESSO). Стрелки показывают направления локальной намагниченности на уровне половинности от максимальной.

говой поляризации [93–96]. Как показано в [97], в дифракционных запрещенных отражениях может наблюдаться круговой дихроизм, который невозможен в отсутствие канала рассеяния с изменением поляризации. Совершенствование экспериментальной техники [98] и методов расчетов показывает, что уже существует возможность проводить качественные поляризационные измерения для выявления анизотропных вкладов в коэффициент поглощения и амплитуду рассеяния и последующего детального изучения магнитных, фононных, электронных свойств конденсированных сред на атомном уровне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При энергиях падающего излучения, близких к краям поглощения атомов вещества, появляется необходимость тензорного описания свойств амплитуды рассеяния рентгеновского излучения, которые обусловлены расщеплением электронных состояний атомов в конденсированных средах вследствие локальной анизотропии положений резонансных атомов.

Тензорные свойства рентгеновской амплитуды рассеяния хорошо проявляются в различных экспериментальных методах и дают детальную информацию об электронных, фононных, магнитных, орбитальных и других свойствах изучаемых объектов, а также подтверждают возмож-

ность управления этими свойствами с помощью внешних воздействий.

Во многих случаях одновременно возникают несколько возможных каналов рассеяния и чтобы их разделить, необходимо использовать специальные методы исследования, подбирая их таким образом, чтобы либо подавить какие-то каналы, либо использовать их интерференцию. До сих пор не все возможные анизотропные компоненты рентгеновской амплитуды рассеяния были экспериментально обнаружены, что требует новых идей и дальнейшего совершенствования экспериментальной техники.

Авторы выражают благодарность В.А. Чижикову за помощь в создании рис. 3.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации, грант № 075-15-2021-1353. Работа В.Е. Дмитриенко выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конобеевский С.Т. // Успехи физ. наук. 1951. Т. 44. С. 21.
2. Жданов Г.С. Рентгеновы лучи. Л.: Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1949. 33 с.
3. Жданов Г.С., Илюшин А.С., Никитина С.В. Дифракционный и резонансный структурный анализ. М.: Наука, 1980. 254 с.
4. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: Изд-во МГУ, 1972. 278 с.
5. Уманский М.М. Аппаратура рентгеноструктурных исследований. М.: Физматгиз, 1960. 348 с.
6. Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М.: Изд-во иностр. лит., 1950. 572 с.
7. Изюмов Ю.А., Озеров Р.П. Магнитная нейтронография. М.: Наука, 1966. 532 с.
8. Trammell G.T. // Phys. Rev. 1962. V. 126. P. 1045.
9. Каган Ю., Афанасьев А.М. // ЖЭТФ. 1965. Т. 49. С. 1504.
10. Афанасьев А.М., Каган Ю. // Письма в ЖЭТФ. 1965. Т. 2. С. 130.
11. Blume M., Kistner O.C. // Phys. Rev. 1968. V. 171. P. 417.
12. Андреева М.А., Кузьмин Р.Н. Мессбауэровская гамма-оптика. М.: Изд-во МГУ, 1982. 227 с.
13. Засимов В.С., Кузьмин Р.Н., Александров А.Ю., Фиров А.И. // Письма в ЖЭТФ. 1972. Т. 15. С. 394.
14. Zhdanov G.S., Kuz'min R.N. // Acta Cryst. B. 1968. V. 24. P. 10. <https://doi.org/10.1107/S0567740868001639>
15. Колпаков А.В., Бушуев В.А., Кузьмин Р.Н. // Успехи физ. наук. 1978. Т. 126. С. 479.

16. Rogalev A., Wilhelm F., Jaouen N. et al. Magnetism and Synchrotron Radiation. Pt. 4 / Eds. Beaurepaire E. et al. 2001. 402 p.
17. Kartschagin W., Tschetverikowa E. // Z. Phys. 1926. B. 39. S. 886.
18. Amara M., Morin P. // J. Phys.: Condens. Matter. 1998. V. 10. P. 9875. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/43/032>
19. Murakami Y., Kawada H., Kawata H. et al. // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 1932. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.1932>
20. Blume M. // J. Appl. Phys. 1985. V. 57. P. 3615. <https://doi.org/10.1063/1.335023>
21. Platzman P.M., Tzoar N. // Phys. Rev. B. 1970. V. 2. P. 3556. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.2.3556>
22. de Bergevin F., Brunel M. // Acta Cryst. A. 1981. V. 37. P. 314. <https://doi.org/10.1107/S0567739481000739>
23. Hannon J.P., Trammell G.T., Blume M., Gibbs D. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. P. 1245. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.61.1245>
24. Lovesey S.W., Balcar E., Knight K.S., Fernández Rodríguez J. // Phys. Rep. 2005. V. 411. P. 233. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2005.01.003>
25. Grenier S., Joly Y. // J. Phys.: Conf. Ser. 2014. V. 519. P. 012001. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/519/1/012001>
26. Dmitrienko V.E., Ishida K., Kirfel A. // Acta Cryst. A. 2005. V. 61. P. 481. <https://doi.org/10.1107/S0108767305018209>
27. Paolazini L. // Collection SFN. 2014. V. 13. P. 03002. <https://doi.org/10.1051/sfn/20141303002>
28. Brouder Ch. // J. Phys.: Condens. Matter. 1990. V. 2. P. 701. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/2/3/018>
29. Blume M. // Resonant Anomalous X-ray Scattering / Eds. Materlik G. et al. Amsterdam: Elsevier, 1994. P. 495.
30. Carra P., Thole T. // Rev. Mod. Phys. 1994. V. 66. P. 1509. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.66.1509>
31. Feil D. // Cryst. Rev. 2002. V. 8. P. 95. <https://doi.org/10.1080/0889311021000049770>
32. Kirfel A., Petcov A., Eichhorn K. // Acta Cryst. A. 1991. V. 47. P. 180. <https://doi.org/10.1107/S010876739001159X>
33. Van der Laan G., Thole B.T., Sawatzky G.A. et al. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. P. 6529. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.6529>
34. Thole B.T., Van der Laan G., Sawatzky G.A. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. P. 2086. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.2086>
35. Alagna L., Prospero T., Turchini S. et al. // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 4799. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.4799>
36. Goulon J., Rogalev A., Wilhelm F. et al. // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. P. 237401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.237401>
37. Carra P., Thole B.T., Altarelli M., Wang X. // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 70. P. 694. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.70.694>
38. Altarelli M. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 597. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.597>
39. Gambardella P., Dallmeyer A., Maiti K. et al. // Nature. 2002. V. 416. P. 301. <https://doi.org/10.1038/416301a>
40. Enders A., Skomski R., Honolka J. // J. Phys.: Condens. Matter. 2010. V. 22. № 433001 (32 p). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/43/433001>
41. Scholl A., Ohldag H., Nolting F. et al. Magnetic Microscopy of Nanostructures. NanoScience and Technology / Eds. Hopster H., Oepen H.P. Berlin; Heidelberg: Springer, 2005.
42. Stiffler A., Wittig K.N., Sassi M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. P. 11698. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b05547>
43. Platunov M.S., Gudim I.A., Ovchinnikova E.N. et al. // Crystals. 2021. V. 11. P. 1. <https://doi.org/10.3390/cryst11050531>
44. Hodeau J.L., Favre-Nicolin V., Bos S. et al. // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 1843. <https://doi.org/10.1021/cr0000269>
45. Terwilliger T.C., Berendzen J. // Acta Cryst. D. 1999. V. 55. Pt. 4. P. 849. <https://doi.org/10.1107/S0907444999000839>
46. Bouildi N., Brouder C. // Eur. Phys. J. B. 2017. V. 90. P. 246. <https://doi.org/10.1140/epjb/e2017-80266-5>
47. Орешко А.П. // ЖЭТФ. 2021. Т. 160. С. 459. <https://doi.org/10.31857/S0044451021100011>
48. Гайтлер В. Квантовая теория излучения. М.: Изд-во иностр. лит., 1956.
49. Орешко А.П. // Вестн. МГУ. Сер. 3: Физика и астрономия. 2021. № 4. С. 3.
50. Silenko A.J. // Phys. Rev. A. 2016. V. 93. P. 022108. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.93.022108>
51. Шифф Л. Квантовая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1959.
52. Altarelli M. // Magnetism: a synchrotron radiation approach / Eds. Beaurepaire E. et al. Berlin: Springer, 2006. P. 201.
53. Altarelli M. // Magnetism and synchrotron radiation: towards the fourth generation light sources / Eds. Beaurepaire E. et al. Springer-Verlag, 2013. P. 95.
54. de Groot F. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 31. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.03.018>
55. Goulon J., Rogalev A., Wilhelm F. et al. // ЖЭТФ. 2003. Т. 124. С. 445.
56. Carra P., Jerez A., Marri I. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 045111. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.045111>
57. Carra P., Benoist R. // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. R7703. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.R7703>
58. Goulon J., Rogalev A., Wilhelm F. et al. // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. P. 237401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.237401>

59. *Goulon J., Rogalev A., Wilhelm F. et al.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2003. V. 15. P. S633.
<http://stacks.iop.org/0953-8984/15/S633/c30516.pdf>
60. *Brunel M., de Bergevin F.* // *Acta Cryst. A.* 1981. V. 37. P. 324.
<https://doi.org/10.1107/S0567739481000740>
61. *Namikawa K., Ando M., Nakajima T., Kawata H.* // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1985. V. 54. P. 4099.
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.54.4099>
62. *Gibbs D., Moncton D.E., D'Amico K.L.* // *J. Appl. Phys.* 1985. V. 57. P. 3619.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.8182>
63. *Gibbs D., Harshman D.R., Isaaks E.D. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 1988. V. 61. P. 1241.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.61.1241>
64. *Vettier C.* // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 2001. V. 117–118. P. 113.
[https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(01\)00250-X](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(01)00250-X)
65. *Dmitrienko V.E.* // *Acta Cryst. A.* 1983. V. 39. P. 29.
<https://doi.org/10.1107/S0108767383000057>
66. *Dmitrienko V.E.* // *Acta Cryst. A.* 1984 V. 40. P. 89.
<https://doi.org/10.1107/S0108767384000209>
67. *Беляков В.А., Дмитриенко В.Е.* // *Успехи физ. наук.* 1989. Т. 158. С. 679.
68. *Templeton D.H., Templeton L.K.* // *Acta Cryst. A.* 1982. V. 38. P. 62.
<https://doi.org/10.1107/S0567739482000114>
69. *Templeton D.H., Templeton L.K.* // *Acta Cryst. A.* 1985. V. 41. P. 365.
<https://doi.org/10.1107/S0108767385000782>
70. *Templeton D.H., Templeton L.K.* // *Acta Cryst. A.* 1986. V. 42. P. 478.
<https://doi.org/10.1107/S0108767386098859>
71. *Дмитриенко В.Е., Овчинникова Е.Н.* // *Кристаллография.* 2003. Т. 48. С. S59.
72. *Овчинникова Е.Н., Мухамеджанов Э.Х.* // *Кристаллография.* 2016. Т. 61. С. 735.
<https://doi.org/10.1134/S1063774516050175>
73. *Борисов М.М., Дмитриенко В.Е., Козловская К.А. и др.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования.* 2019. № 10. С. 42.
<https://doi.org/10.1134/S1027451019050239>
74. *Usui T., Tanaka Y., Nakajima H. et al.* // *Nat. Mater.* 2014. V. 13. P. 611.
<https://doi.org/10.1038/nmat3942>
75. *Lovesey S.W., Scagnoli V. Chirality* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2009. V. 21. P. 474214.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/47/474214>
76. *Matsumara T., Okuyama D., Oumi N. et al.* // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2005. V. 74. P. 1500.
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.74.1500>
77. *Fernandez-Rodríguez J., Lovesey S.W., Blanco J.A.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2010. V. 22. № 022202 (6 p).
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/2/022202>
78. *Ji S., Song C., Koo J. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 91. P. 257205.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.257205>
79. *Ovchinnikova E.N., Dmitrienko V.E.* // *Acta Cryst. A.* 2000. V. 56. P. 2.
<https://doi.org/10.1107/S0108767399010211>
80. *Oreshko A.P., Ovchinnikova E.N., Beutier G. et al.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2012. V. 24. P. 245403.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/24/245403>
81. *Ovchinnikova E.N., Dmitrienko V.E., Oreshko A.P. et al.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2010. V. 22. P. 355404.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/35/355404>
82. *Richter C., Novikov D.V., Mukhamedzhanov E.Kh. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2014. V. 89. P. 094110.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.094110>
83. *Beutier G., Collins S.P., Nisbet G. et al.* // *Phys. Rev. B.* V. 92. P. 1.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/519/1/012006>
84. *Dmitrienko V.E., Ovchinnikova E.N., Collins S.P. et al.* // *Nat. Phys.* 2014. V. 10. P. 202.
<https://doi.org/10.1038/nphys2859>
85. *Pincini D., Fabrizi F., Beutier G. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2018. V. 98. P. 104424.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.104424>
86. *Beutier G., Collins S.P., Dimitrova O.V. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 2017. V. 119. P. 167201-1.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.167201>
87. *Мухамеджанов Э.Х., Борисов М.М., Морковин А.Н. и др.* // *Письма в ЖЭТФ.* 2007. Т. 86. С. 897.
<https://doi.org/10.1134/S0021364007240071>
88. *Richter C., Zschornak M., Novikov D. et al.* // *Nat. Commun.* 2018. V. 9. P. 1.
<https://doi.org/10.1038/s41467-017-02599-6>
89. *Элиович Я.А., Овчинникова Е.Н., Козловская К.А. и др.* // *Письма в ЖЭТФ.* 2022. Т. 115. С. 492.
<https://doi.org/10.1134/S0021364022100368>
90. *Чижииков В.А.* // *ЖЭТФ* 2021. Т. 159. С. 656.
<https://doi.org/10.31857/S0044451021040076>
91. *Tsyvashchenko A.V., Sidorov V.A., Petrova A.E. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 686. P. 431.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.048>
92. *Овчинникова Е.Н., Дмитриенко В.Е., Козловская К.А., Розалев А.* // *Письма в ЖЭТФ.* 2019. Т. 110. С. 563.
<https://doi.org/10.1134/S0370274X19200098>
93. *Овчинникова Е.Н., Козловская К.А., Дмитриенко В.Е., Орешко А.П.* // *Кристаллография.* 2022. Т. 67. С. 885.
<https://doi.org/10.31857/S0023476122060200>
94. *Goulon J., Jaouen N., Rogalev A. et al.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2007. V. 19. P. 156201.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/15/156201>
95. *Tanaka Y., Takeuchi T., Lovesey S.W. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 100. P. 1.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.145502>
96. *Tanaka Y., Collins S.P., Lovesey S.W. et al.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2012. V. 24.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.145502>
97. *Ovchinnikova E.N., Rogalev A., Wilhelm F. et al.* // *J. Synchrotron Rad.* 2021. V. 28. P. 1455.
<https://doi.org/10.1107/S1600577521005853>
98. *Schmitt A.T., Joly Y., Schulze K.S. et al.* // *Optica.* 021. V. 8. P. 56.
<https://doi.org/10.1364/OPTICA.410357>

УДК 543.429.3

МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ

© 2023 г. Т. Ю. Киселева^{1,*}, А. А. Новакова¹, Т. Ф. Григорьева², Н. З. Ляхов²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

*E-mail: Kiseleva.tyu@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 10.01.2023 г.

После доработки 10.01.2023 г.

Принята к публикации 18.01.2023 г.

Представлен обзор исследований в области технологии механохимического синтеза композиционных функциональных материалов с использованием метода мессбауэровской спектроскопии, проводившихся более 25 лет в МГУ имени М.В. Ломоносова (кафедра физики твердого тела физического факультета) и в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН (лаборатория химического материаловедения).

DOI: 10.31857/S0023476123700042, EDN: XANITQ

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Мессбауэровские исследования систем с разными энталпиями смешения
 2. Мессбауэровские исследования механохимических реакций в многокомпонентных интерметаллид-оксидных системах
 3. Мессбауэровская спектроскопия в технологии синтеза композиционных материалов методом СВС на механоактивированных прекурсорах
 4. Механохимический синтез частиц ферритов и содержащих их композиционных материалов
- Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Механохимический синтез – один из эффективных методов синтеза интерметаллических фаз, твердых растворов, оксидных и сложных многокомпонентных композиционных систем в промышленных масштабах [1]. Этот метод успешно конкурирует с другими и для большинства систем обеспечивает значительное расширение концентрационных границ пересыщенных твердых растворов, формирование метастабильных состояний, наноразмерных и наноструктурных материалов. В обзорах [1, 2] описаны процессы, происходящие при механоактивации (МА): измельчение, уменьшение размеров зерен, аморфизация, формирование наноструктур, кристаллизация и рекристаллизация, протекание химических реакций. В результате достигаются нано-

размер зерна, высокая доля поверхностных атомов, формируются локальные активированные состояния с высокой реакционной способностью.

Смешанные гетерофазные системы (два и более компонентов), образующиеся на начальных этапах механохимического синтеза в условиях интенсивной механической обработки, называются *механокомпозиатами*. Их отличительной особенностью является исключительно развитая межфазная поверхность, определяющая *высокую реакционную способность*. Механокомпозиаты используются, например, в металлургии как прекурсоры, позволяющие уменьшать температуры плавления, или в механически активированном самораспространяющемся высокотемпературном синтезе, когда варьируются скорости прохождения химических реакций взаимодействия.

К концу 90-х гг. в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН был накоплен многолетний опыт проведения исследований по механоактивации различных соединений в высокоэнергетических активаторах планетарного типа, позволяющих проводить синтез за короткое время. Было детально изучено влияние условий эксперимента (соотношения шаров, весовых пропорций и исходного размера реагирующих частиц) на термодинамику механохимического взаимодействия. Главная сложность при исследованиях механизма формирования механокомпозиатов – его особенности, не позволяющие пользоваться только обычными структурными методами: неравновесный и локальный характер прохождения

синтеза, формирование метастабильных и локально-неоднородных состояний на многочисленных внутренних межфазных границах, образование высокой концентрации дефектов структуры.

В то же время в мессбауэровской лаборатории кафедры физики твердого тела Физического факультета МГУ был накоплен опыт изучения методом мессбауэровской спектроскопии разнообразных железосодержащих аморфных и наноструктурных материалов, а также исследования структурных процессов, происходящих при их синтезе. При использовании в синтезе соединений железа в качестве составляющих структурных единиц метод мессбауэровской спектроскопии является высокоэффективным для анализа структурных превращений, приводящих к формированию новых наноматериалов [3].

Сотрудничество двух групп: группы мессбауэровской спектроскопии кафедры физики твердого тела физического факультета МГУ и лаборатории химического материаловедения Института химии твердого тела и механохимии СО РАН дало начало работам по исследованию взаимодействия в термодинамически несмешиваемой системе Fe–In [4–6]. Результаты анализировались по изменениям сверхтонких параметров мессбауэровских спектров, происходящим в результате механически индуцированного формирования новых локальных окружений атомов железа. Анализ сверхтонкой структуры спектров позволил решать нестандартные задачи исследования свойств изучаемых материалов, идентифицировать пространственно разделенные области различного магнитного порядка, исследовать сверхмалые концентрации железосодержащей фазы и магнитную фазовую неоднородность. Разработанная методика измерений характеристик образцов, полученных на разных этапах МА, может применяться как к простым бинарным системам [7–11], так и к более сложным – механосинтезированным многофазным многокомпонентным и металлооксидным композитам [12–41].

В предлагаемой работе представлен краткий обзор результатов, полученных за годы сотрудничества.

1. МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМ С РАЗНЫМИ ЭНТАЛЬПИЯМИ СМЕШЕНИЯ

Согласно одной из распространенных моделей Миедемы [42] склонность системы к сплавообразованию может быть охарактеризована энергией смешения. В этом рассмотрении системы подразделяются два типа: с отрицательной величиной энергии смешения и большой склонностью к образованию соединений и с положительной вели-

чиной энергии смешения. Последние называются несмешиваемыми – в них практически отсутствуют растворимость и склонность к образованию соединений и твердых растворов.

В проведенных мессбауэровских исследованиях [4–6, 11, 12] весьма информативными оказались результаты изучения формирования зерно- и межграницных областей в результате процессов массопереноса и фазообразования при МА Fe в смесях с легкоплавкими компонентами с разной термодинамической способностью к смешению и фазообразованию.

Результаты изучения механохимического взаимодействия в несмешиваемой системе Fe–In ($T_{пл} = 156.6^\circ\text{C}$, энтальпия смешения $\Delta H_{см} = +43$ кДж/моль) [4–6], в системе с ограниченной растворимостью Fe–Ga ($T_{пл} = 29^\circ\text{C}$, $\Delta H_{см} = -55$ Дж/моль) [8–11], а также в смесях железа с жидкой эвтектикой (Ga–In) [12] оказались важными для отработки технологии направленного синтеза функциональных структур: прекурсоров технических керамик, низкотемпературных припоев и клеев, наполнителей гибридных функциональных полимерных композитов [1, 13–16].

Было показано, что в используемых условиях МА наноразмер зерен (меньше 20 нм) для ОЦК-структуры α -Fe достигается при длительности активации ~60 мин. При механохимическом взаимодействии железа с легкоплавкими металлами, обладающими низкими температурами плавления (ниже 700°C), формирование пары твердый–жидкий металл способствует увеличению контактной поверхности между компонентами, что увеличивает скорости взаимной диффузии и, соответственно, взаимодействия. Также было показано, что металлы с низкой температурой плавления действуют как поверхностно-активные вещества, проникая в поры и дефекты, образующиеся при МА, и облегчая диспергирование частиц железа.

При взаимодействии железа с несмешиваемыми в процессе МА металлами на рентгеновских дифрактограммах наблюдалось исчезновение рефлексов второго металла при увеличении длительности взаимодействия. Были проведены подробные мессбауэровские исследования взаимодействия Fe и In при различных исходных взаимных концентрациях и временах МА. Для изучения экспериментальных данных, полученных из мессбауэровских спектров, в частности распределения эффективных магнитных полей на ядрах Fe^{57} , были использованы представления о формировании в процессе МА дефектных и искаженных поверхностных и межграницных областей кристаллических зерен железа [5, 6]. Оценены объемная доля этих состояний и ее изменение в процессе взаимодействия металлов при МА. В результате анализа сделаны выводы: интенсив-

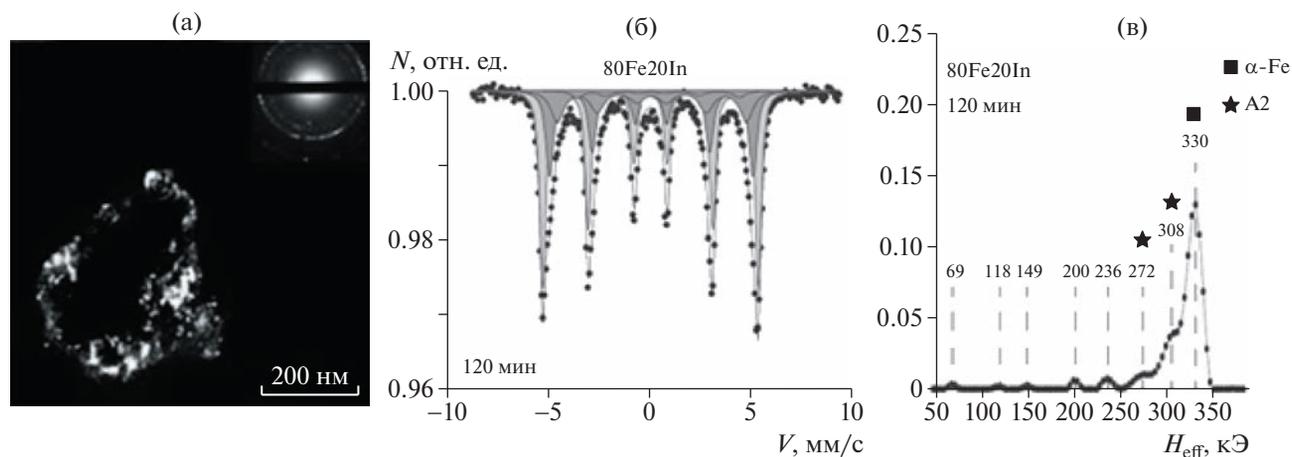


Рис. 1. Темнопольное ПЭМ-изображение композитной частицы Fe–In (а), мессбауэровский спектр (б) и функция распределения сверхтонких магнитных полей (в).

ная механическая обработка смеси Fe–In приводит к проникновению атомов индия по границам зерен железа и образованию в межграницных областях частиц локальных состояний по типу неупорядоченных твердых растворов индия в железе, в зависимости от концентрации индия обладающих разными температурами Дебая [7]. Формирование таких областей хорошо видно на изображениях, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в темнопольном режиме (рис. 1). В мессбауэровских спектрах появлялись дополнительные парциальные спектры, соответствующие неэквивалентным положениям железа в ОЦК-решетке, обусловленные присутствием индия в зернограницных областях. По результатам измерений температурных зависимостей намагниченности [6] эти области имеют температуру Кюри, отличную от температуры нанокристаллического α -Fe.

Изучение механизма процесса механохимического образования твердых растворов на основе железа в системах с отрицательной энтальпией смешения (Fe–Al [7], Fe–Ga [13–16]) показало, что на начальных стадиях происходит формирование нанокристаллического железа и локальных неупорядоченных закалочных состояний в местах контакта частиц железа и второго элемента (Ga, Al), а также образование интерметаллических соединений на основе легкоплавкой компоненты, несмотря на состав, соответствующий по диаграмме состояния области твердого раствора железа. И только на последующих стадиях, при большей длительности МА, формируются пересыщенные твердые растворы. Необходимо отметить различие размерных характеристик промежуточных интерметаллических соединений на различных стадиях механохимического форми-

рования твердых растворов. Наибольшие (микронные) размеры характерны для интерметаллидов с наибольшим содержанием легкоплавкого металла. При дальнейшем механохимическом взаимодействии образуются наноразмерные промежуточные соединения, и наименьший размер характерен для механохимически полученных твердых растворов (~ 5 –16 нм). Образование твердого раствора происходит при достижении предельной степени измельчения кристаллитов до 10 нм для железа с ОЦК-решеткой. Установлено, что для формирования интерметаллической фазы на основе легкоплавкой компоненты для разных систем требуется различная длительность активации. В многокомпонентных системах при взаимодействии твердого металлического сплава с жидким при образовании первого интерметаллида возможно высвобождение металлов как из твердого, так и из жидкого компонента. Эти металлы могут взаимодействовать между собой, а также влиять на структурные характеристики всех образующихся фаз.

Для изучения явных эффектов взаимодействия жидкого и твердого металлов при МА проведены исследования механического измельчения железа с жидкой эвтектикой, сформированной железом и индием (состав 80Fe20(Ga:In-эвтектика)). Сравнительный анализ механохимического взаимодействия в системах Fe–Ga, Fe–In, Fe–(Ga:In-эвтектика) показал, что введение In подавляет процесс образования интерметаллической фазы на локальном уровне (рис. 2). При этом формирование характерных для системы Fe–Ga твердых растворов разной степени упорядочения стабилизируется локальными состояниями межзеренных границ, содержащих In [13].

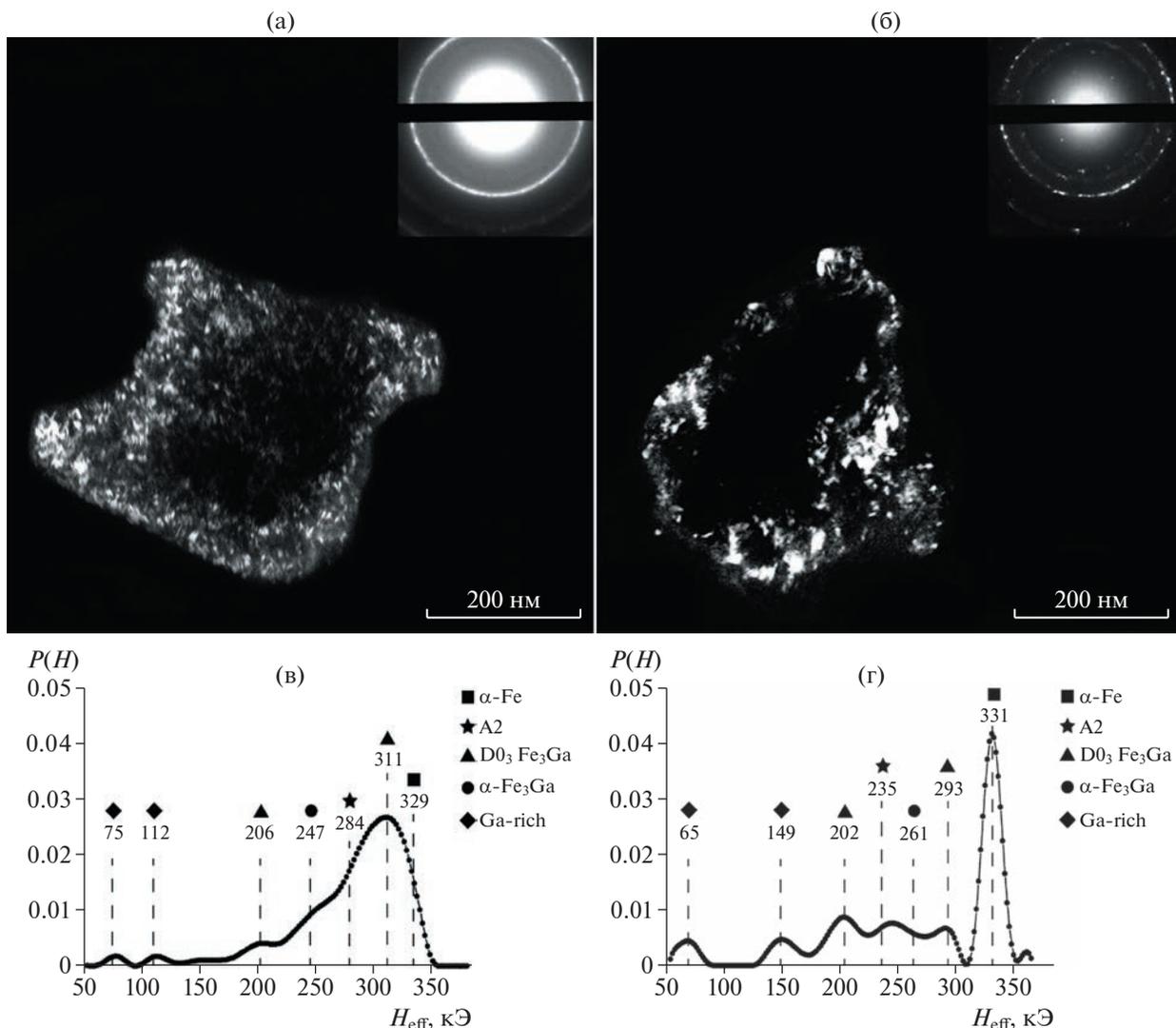


Рис. 2. Темнопольные ПЭМ-изображения и распределения сверхтонких полей в мессбауэровском спектре ($P(H)$) образцов механокомпозитов $80\text{Fe}_{20}\text{Ga}_{80}$ (а, в) и $\text{Fe}_{20}(\text{Ga}-\text{In})$ (б, г).

2. МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИД-ОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ

Регулирование механически активируемых химических реакций взаимодействия оксида железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в смесях с металлами-восстановителями разной активности (Al, Zr, Ga, Fe) (рис. 3), сопровождающихся большим выделением тепла, проводилось как изменением состава реагирующей смеси, так и режимов проведения МА [18–30]. Различные хрупкость и пластичность компонент в многокомпонентных смесях, подвергаемых МА, приводят к формированию слоистых композитов с большим количеством межграницных областей смешанного состава и разной толщины. Накопление дефектов в этих областях

ускоряет диффузионные процессы и протекание химических реакций.

Подробный анализ результатов мессбауэровской спектроскопии структурных состояний, формирующихся в системах $x\text{Fe}-\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ при разном содержании (x) железа и различных режимах МА, позволил выявить эффекты аморфизации поверхности частиц железа с образованием локальных областей по типу неупорядоченных твердых растворов $\text{Fe}(\text{O})$ [17]. Механоактивация железа и $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, приводящая к разрушению структуры оксида и выходу из него кислорода, сопровождалась формированием неупорядоченных (аморфных) состояний на поверхностях как частиц оксида, так и частиц железа (рис. 4). В многокомпонентных составах этот фактор оказался решающим для возможности регулирования скоростей механохимического взаимодействия, на-

пример, в высокоэнтальпийных реакциях. Было установлено, что аморфизация частиц железа на ранних стадиях МА положительно влияет на скорость диспергирования и взаимодействия.

Механоактивация высокоэнергетических составов ($x\text{Fe}_2\text{O}_3 + y\text{Me} \rightarrow y\text{Me}_2\text{O}_3 + x\text{Fe}(\text{Me}) + \Delta H^\uparrow$) представляет отдельное направление в области формирования композитных материалов (рис. 3). Эти составы являются как самостоятельными композитными смесями, так и прекурсорами для формирования материалов функционального назначения. Целью МА данных систем является получение либо мелкозернистых (нанокристаллических) продуктов, либо сверхактивного состава. Для получения функциональных композиционных материалов (например, материалов электротехнического назначения, токопроводящей керамики и защитных покрытий) используется метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза на механически активированных прекурсорах. Механическое активирование смесей приводит к тому, что хрупкие реагенты размалываются до более мелких частиц, а пластичные реагенты (как правило, металлы) подвергаются многократному расплющиванию, образуя слоистые композиты, толщина слоев в которых уменьшается по мере возрастания продолжительности активации. При активации не только уменьшается размер реагентов, но и увеличивается площадь контакта между ними, происходит очистка поверхности контакта от оксидных пленок и других примесей, накапливаются дефекты кристаллической структуры. Все это приводит к возрастанию химической активности горючей смеси. Уже на стадии активации может произойти частичное или полное растворение одного реагента в другом (механическое легирование или механосплавление), а также химическая реакция между компонентами смеси с образованием нового соединения (механосинтез). В некоторых случаях происходит самовоспламенение смеси непосредственно в процессе активации. Механическая активация позволяет получить наноструктурные реакционные композиты с размером структурных составляющих (фаз) $\sim 10\text{--}100$ нм. Известно также, что в результате МА наблюдается резкое изменение свойств реакционных смесей, например падение температуры самовоспламенения на несколько градусов.

3. МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ СВС НА МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ПРЕКУРСОРАХ

В основе классического метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) лежит реакция экзотермического взаимо-

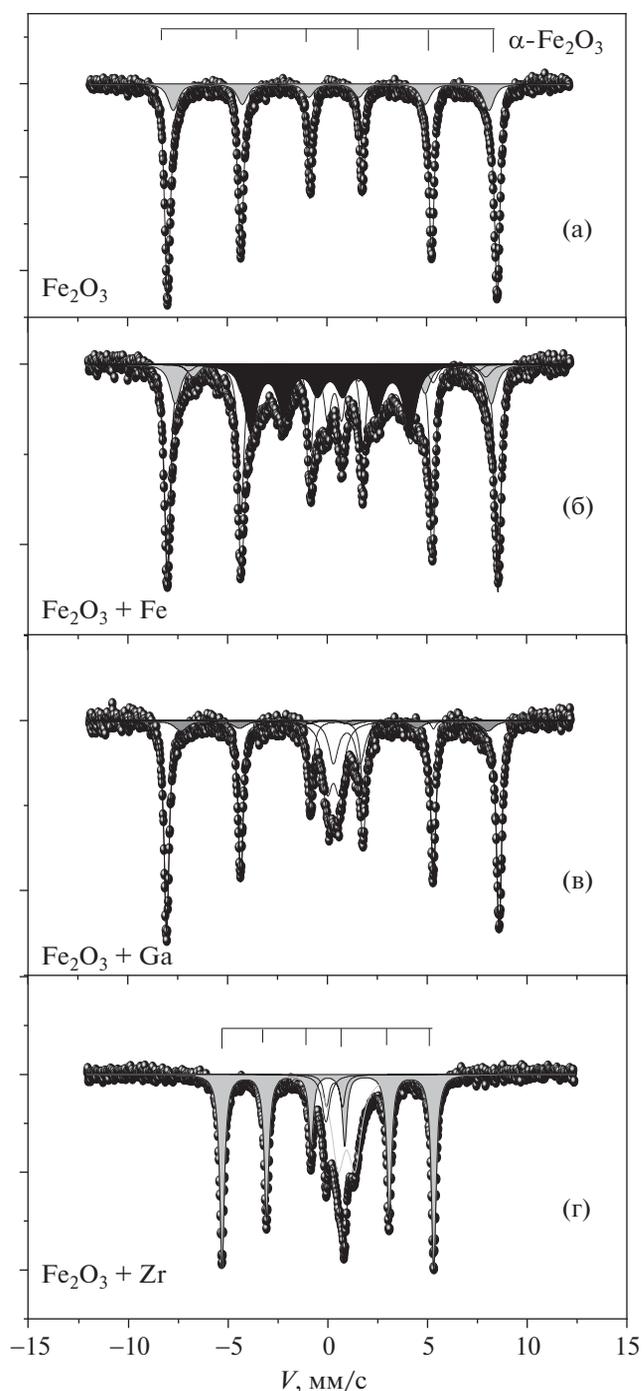


Рис. 3. Мессбауэровские спектры композитов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (а), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ (б), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ga}$ (в), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Zr}$ (г): сравнение активности механохимического взаимодействия в системах $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Me}$ (Ga, Zr, Fe) по мессбауэровским спектрам механокомпозитов, полученных в результате МА в течение 2 мин.

действия нескольких химических элементов, протекающая в режиме направленного горения после локального инициирования процесса. СВС в зависимости от условий может протекать в режимах послойного горения или объемного

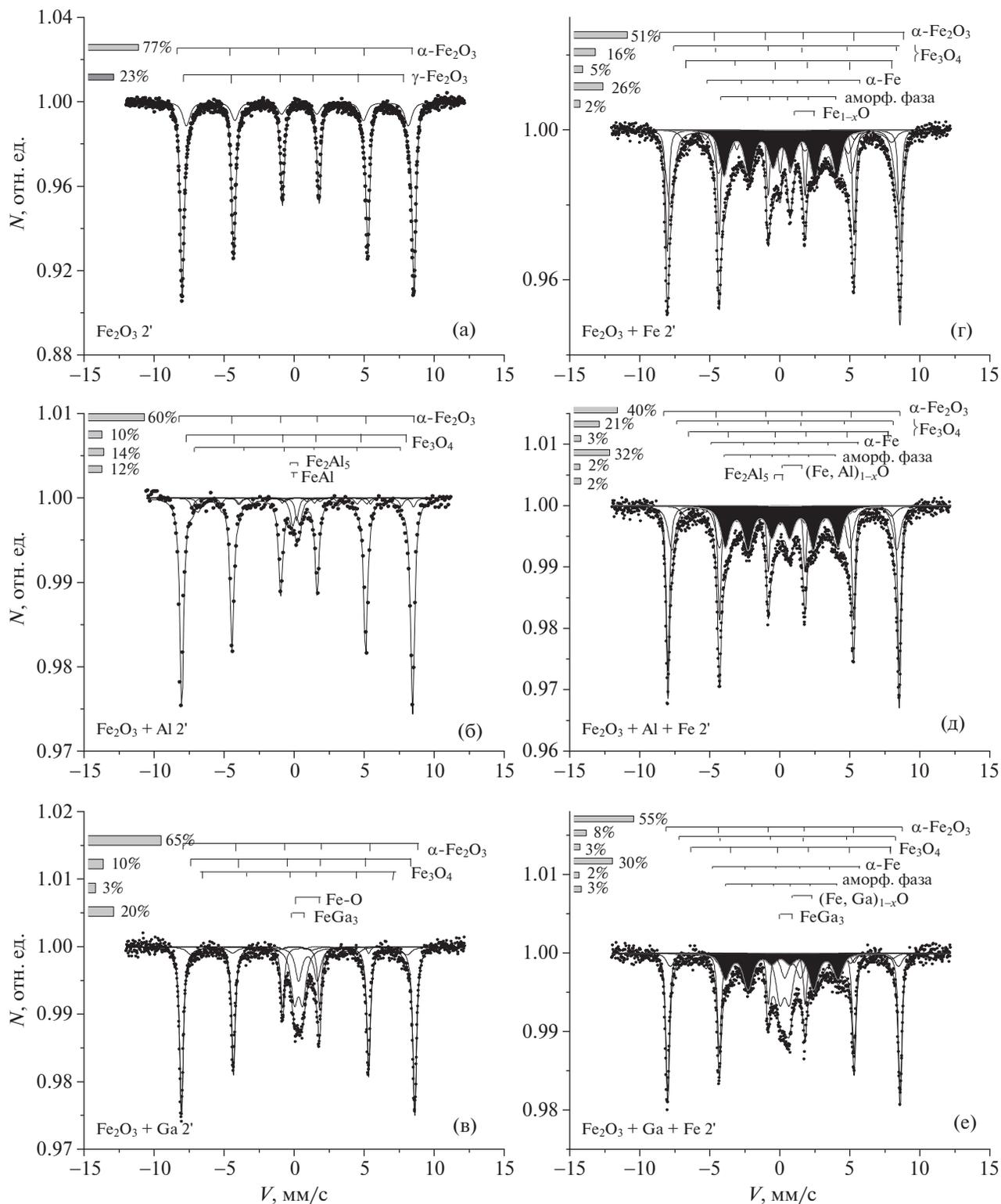


Рис. 4. Мессбауэровские спектры механокомпозиатов, полученных при активации Fe₂O₃ (а), смесей Fe₂O₃/Al (б), Fe₂O₃/Ga (в) (2 мин) и этих же смесей, разбавленных избытком железа (г, д, е).

теплового взрыва. Целенаправленно влиять на структурное состояние реакционной шихты и параметры синтеза, обеспечивая возможность

регулирования механизма фазо- и структурообразования материалов в процессе синтеза, позволяет использование предварительно МА-компо-

зитов. Задача предварительной МА — создать порошковую гомогенную наноструктурную систему, в которой частицы-реагенты для термитной реакции разделены по объему смеси, находятся в хорошем контакте, но процесс взаимодействия еще не закончен (кратковременность МА — ключевой момент). Роль мессбауэровских исследований в мониторинге технологической цепочки железосодержащих систем заключалась в установлении степени прохождения локальных реакций, выявлении моментов сплавления нежелательных фаз, начала инициирования термитной реакции восстановления, оценке количества и размеров локальных областей и определении их фазового состава. Проведенные систематические исследования разных составов и режимов активации позволили установить оптимальные условия формирования композитов и выявить факторы, влияющие на особенности формирования необходимой структуры материала, управляя режимами горения порошковых прекурсоров при СВС композитов.

Методом мессбауэровской спектроскопии был исследован механизм разбавления активного металла циркония или алюминия (Zr, Al) более инертным к восстановлению α -Fe₂O₃ металлом — железом (Fe) путем проведения дополнительного этапа МА компонентов смеси (Fe/Zr; Fe/Al) [30–37].

Результаты исследования взаимодействия железа и циркония Fe–20% Zr при МА (рис. 5) показали, что при совместном измельчении цирконий диспергируется до наноразмеров, располагаясь преимущественно в виде самостоятельных включений в объеме более пластичных частиц железа по границам зерен. В спектрах образцов на разных временах активации содержатся компоненты с параметрами, характерными для состояния атомов железа в твердых растворах α -Fe(Zr), Zr(Fe), интерметаллидах FeZr₂, FeZr₃. Эти структурные состояния не определяются рентгенографически, так как по данным мессбауэровской спектроскопии их не более 3%. Образование незначительного количества (~2–5%) неупорядоченных твердых растворов железа в цирконии (и циркония в железе), а также интерметаллических соединений FeZr₂ и FeZr₃, параметры которых соответствуют наблюдаемым на спектрах компонентам, формируется на контактной поверхности, в дефектных межграницных и зернограницных областях.

При кратковременной активации аморфизации поверхности частиц железа не происходит. Взаимодействие таких разбавленных железом циркониевых вкраплений с оксидом железа при МА происходит менее интенсивно. Однако времени активации больше четырех минут достаточно для запуска локального взаимодействия с прохождением частичной реакции восстановления.

Об этом свидетельствует анализ мессбауэровских спектров композитов, сформированных в результате взаимодействия Fe₂O₃ + Fe/Zr. Было показано, что структура продуктов СВС на таких прекурсорах очень сильно зависит от степени прохождения процесса, фазового состава и морфологии композитного прекурсора. Установлено, что МА высокоэнтальпийной смеси позволяет получить в результате протекания реакции синтеза гомогенный слоистый композит без пор и пустот. Методом мессбауэровской спектроскопии установлен состав смешанных соединений, который нельзя определить методами рентгенодифракции или сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) ввиду его высокой дисперсности и нестехиометричности.

Формирование на последовательных этапах сначала композита, в котором разбавлен активный металл, необходимый для создания центров кристаллизации на ранней стадии структурообразования, а затем формирование композита из компонентов химической реакции восстановления, обеспечивающей равномерное распределение реагирующих частиц по объему, позволяет тормозить процессы роста зерен в волне горения инертной матрицей и формировать взаимопроникающую структуру, таким образом влияя на морфологию, фазовый состав и размерность функционального композита.

Результаты работы показали, что в общем случае продукт СВС на механохимически активированных композитных прекурсорах характеризуется более тонкой (с нановключениями) и гомогенной структурой при повышенной глубине превращения по сравнению с композитами, синтезированными этим методом без использования активированных прекурсоров. Кроме того, меняя режимы механообработки и состав реагирующей смеси, можно существенно менять как механизмы процесса, так и морфологию и фазовый состав получаемого продукта.

Наиболее ярким результатом данной работы является выявление режимов формирования способом СВС уникальной композитной структуры, содержащей частицы железа, инкапсулированные смешанными оксидами железа и циркония. Эффект образования такой морфологии композита обусловлен формированием в результате двухэтапной МА микроструктуры прекурсора без сплавления компонентов в зонах контакта и образованием высокотемпературных и малоактивных к процессу восстановления интерметаллических фаз, что обеспечивает снижение температур и повышение скоростей взаимодействия в волне горения, перевода ее, как следует из термограммы процесса, к последовательному, поэтапному прохождению горения.

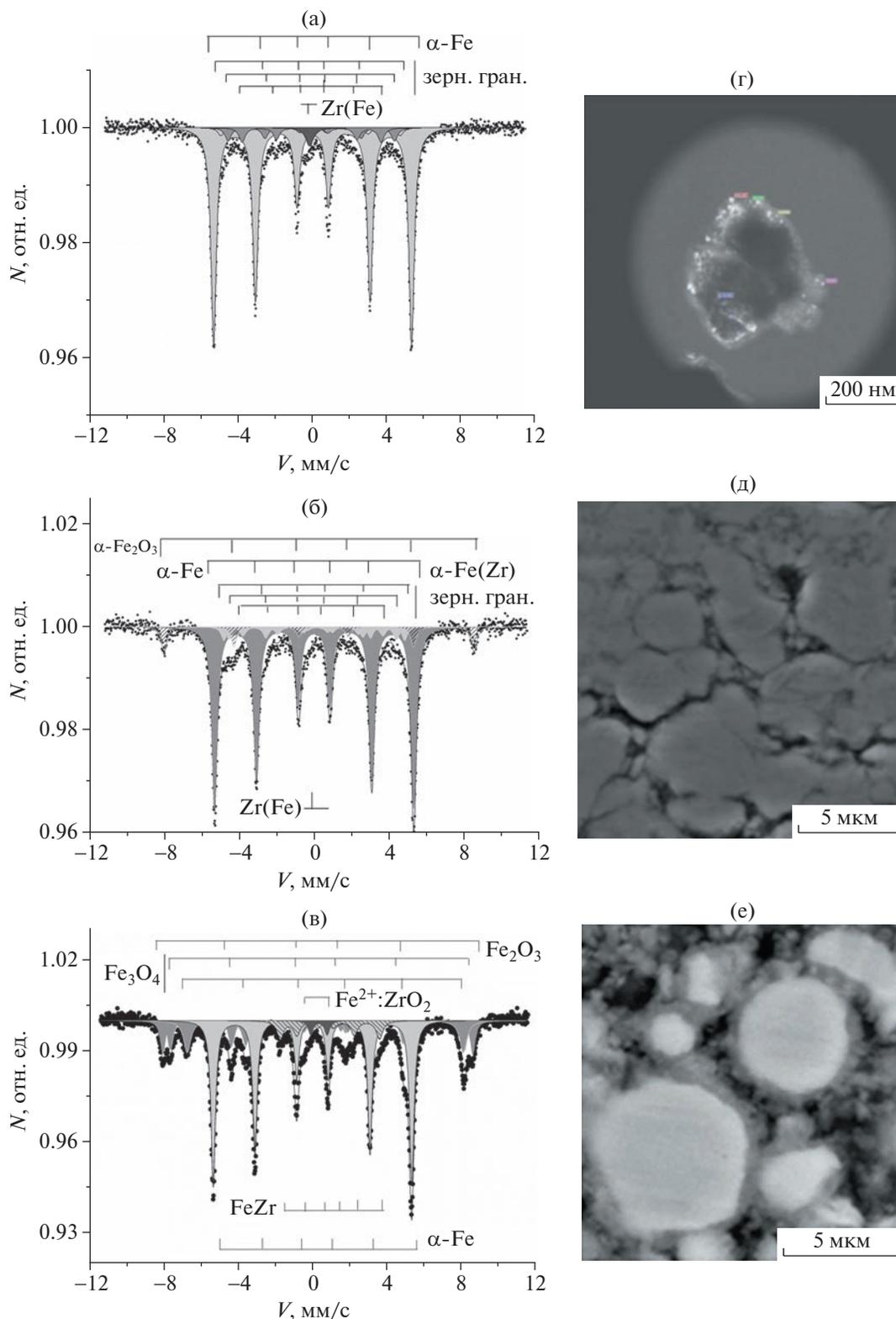


Рис. 5. Мессбауэровские спектры с фазовым составом и СЭМ-изображения механокомпозитов Fe/Zr (а, г), Fe/Zr + Fe_2O_3 (б, д) и СВС Fe/Zr + Fe_2O_3 (в, е).

4. МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЧАСТИЦ ФЕРРИТОВ И СОДЕРЖАЩИХ ИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Следующим этапом сотрудничества была отработка технологии механохимического синтеза ферритов. Механохимический синтез ферритов функциональных систем в порошковом виде привлек к себе внимание в последние десятилетия в связи с необходимостью получения в промышленных масштабах систем пониженной размерности и композиционных материалов. Интерес к нему обусловлен широким спектром областей использования в технологиях материалов для жизнеобеспечения: флюоресцентных и защитных экранов, материалов и компонентов оптоэлектроники и сенсорики, извлечения изотопных отходов. Среди оксидов практически важными все еще остаются ферритовые составы смешанных систем, характерными особенностями которых является их сложное магнитное упорядочение, являющееся результатом конкуренции различных видов обменных взаимодействий, образование смешанных валентных состояний, дефектности. Несмотря на существующий ряд работ, посвященных исследованиям взаимосвязи структуры и свойств частиц ферритовых систем, полученных классическими методами химии в растворах и их различных модификаций, в использовании твердофазных керамических методов до сих пор существует достаточно много открытых вопросов фундаментального и практического характера, связанных с механизмами формирования необходимой структуры и достижения чистоты фазового состава, уменьшения количества примесных фаз, влияющих на практически важные свойства.

Синтез методами механохимии смешанных оксидов, к которым относят и ферриты, имеет свои особенности [33]. Как правило, он осуществляется либо в смесях оксидов разных металлов, либо в смесях оксидов с металлами, либо в многокомпонентных оксидных смесях. Механизмы механического сплавления в оксидных системах принципиально отличаются от таковых для металлических систем и являются недиффузионными механизмами основного массопереноса при сверхбыстром течении механосинтеза. Несмотря на специфические особенности метода, связанные с формированием дефектных метастабильных состояний, механохимический способ получения ферритов имеет ряд преимуществ. *Во-первых*, он удешевляет процесс получения и уменьшает времена, необходимые для получения гомогенного продукта при последующем отжиге. Традиционно сложные оксиды получают твердофазными реакциями между оксидами, карбонатами, нитратами при высоких температурах (выше 1000°C), проводя отжиг в течение длительного

времени (иногда в несколько стадий) для получения однофазного продукта, что приводит к его удорожанию. *Во-вторых*, многие применения требуют метастабильных состояний, малых размеров частиц, высоких концентраций дефектов, нестехиометрических составов, что может быть достигнуто только механохимически, в то время как традиционный высокотемпературный синтез приводит к большому количеству зерен и равновесных фаз. Механосинтез дает возможность получить довольно стабильную дефектную структуру, которую невозможно получить другими способами. Вакансии, межузельные атомы, дислокации, являющиеся центрами развития фазовых превращений, возникновение разорванных связей, иницирующих различные реакции, в том числе цепные процессы, создание химически активных свежееобразованных поверхностей – это наиболее известные примеры, иллюстрирующие роль структурных дефектов в МА твердых реагентов. *В-третьих*, баланс между коалесценцией и фрагментацией, достигнутый во время МА, приводит к достаточно стабильному среднему размеру частиц. В результате синтеза путем механического измельчения возможно получить зерна с размерами в диапазоне ~5–30 нм, обладающие при этом сильно дефектной структурой поверхности. Механохимический синтез ферритов интересен ввиду сильной корреляции между магнитными и диэлектрическими свойствами, структурным порядком и его нарушением в результате формирования различных видов дефектов.

Одним из наиболее распространенных способов получения ферритовых составов является интенсивная МА смесей оксидов. В [9, 36–40] показано, что процесс взаимодействия в смесях $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и оксидов металлов начинается активацией и измельчением реагентов. При этом в зависимости от используемой атмосферы и взаимной концентрации в смесях формируется дефектная структура оксидов $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , $\text{Fe}_{1-x}\text{O}_\Delta$, MeO_Δ . Затем происходит механический контакт на дефектных поверхностях частиц, сопровождающийся ускорением диффузии атомов, разрывом связей при измельчении, потерей кислорода или, наоборот, его захватом из окружающей атмосферы. В зависимости от стехиометрии смеси, типа активатора и интенсивности измельчения можно достичь образования феррита с размерами зерен вплоть до нанометрических. При этом, как правило, частицы имеют неправильную форму и могут иметь структуру “ядро–оболочка”. Такая структурная морфология позволяет получать магнитные частицы, где в зависимости от состава и размера оболочки возможно изменение магнитных характеристик в результате спинового разупорядочения на поверхности и эффектов наведенного ферромагнетизма.

Недостатком механохимического метода считают невозможность получения однородного по фазовому составу материала с узким распределением частиц по размерам. Последний можно синтезировать методами коллоидной химии. Образование метастабильных и дефектных состояний, промежуточных и смешанных фаз может служить как целью синтеза, так и промежуточным результатом. Формирование однородного фазового состава и наиболее гомогенного распределения по размерам обеспечивается чередованием стадий активации и температурной обработки. Отжиг механосинтезированных частиц при невысоких температурах $\sim 400^\circ\text{C}$ приводит к релаксации активированной структуры материала до равновесной и доводит, например, магнитные характеристики до типичных для объемного состояния феррита, сохраняя при этом малый размер частиц. Отжиг при температурах выше 1000°C приводит к увеличению размеров зерна фазы феррита и достижению стехиометрического распределения катионов по подрешеткам [4].

Феррит иттрия $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ со структурой граната является одним из востребованных с технологической точки зрения составов. Синтез чистых по составу частиц $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ — довольно сложная задача, экстремально зависящая от выбора используемого метода, исходных реагентов, гранулометрического состава, температурных режимов и прочих условий эксперимента. Наиболее распространенными методами синтеза частиц железитриевого граната являются методы «мокрой» химии, однако выход продукта в этих реакциях невелик. Промышленные масштабы получения возможны при использовании методов твердофазных реакций. Наиболее распространенным является метод твердофазного синтеза при длительном отжиге при высоких температурах (выше 1000°C) из простых оксидов, взятых в соотношении $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 3 : 5$, или из смеси оксида Y_2O_3 и избытка железа на воздухе по реакции $6\text{Y}_2\text{O}_3 + 20\text{Fe} + 15\text{O}_2 = 4\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. При формировании феррита-граната из простых оксидов общим является механизм их образования, включающий в себя стадию образования ортоферрита иттрия YFeO_3 и его последующей реакции с избытком оксида железа в смеси. В твердофазных реакциях образование ортоферрита в смесях происходит при температурах $700\text{--}900^\circ\text{C}$, а образование феррита-граната — при существенно более высоких температурах ($\sim 1400^\circ\text{C}$). Сложный и последовательный высокотемпературный механизм образования ферритов-гранатов при твердофазном синтезе приводит к высокой фазовой неоднородности продуктов синтеза и необходимости долгих высокотемпературных отжигов исходной шихты с проведением промежуточных измельчений продуктов термообработки. Режимы охлаждения

также могут приводить к нежелательному фазовому расслоению.

Отметим, что немногочисленные работы по механохимическому синтезу $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ практически сложно сравнивать из-за большого влияния на конечный продукт условий синтеза и типа мельницы. Однако общим для метода является создание высокого уровня дефектов, метастабильных и нестехиометрических локальных состояний, которые могут изменить скорость и механизмы кристаллизации частиц при последующем повышении температуры. В то же время чередующиеся процессы дробления, фрагментации, коалесценции, дефектообразования, окислительно-восстановительные реакции препятствуют стабильности и структурообразованию граната. Вместе с тем уменьшение размера частиц при механосинтезе дает возможность снизить температуру термической обработки для снятия напряжений и получения более совершенной структуры частиц.

Еще одна проблема механосинтеза — достижение однородного состава, что требует четкой отработки отдельных стадий взаимодействия компонентов смесей. Основываясь на опыте получения железосодержащих композиционных материалов в смесях с оксидами железа, из возможных реакций получения структуры граната $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ была выбрана реакция взаимодействия гематита и оксида иттрия: $3/2\text{Y}_2\text{O}_3 + 5/2\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [40, 41].

Методом мессбауэровской спектроскопии показано, что в результате совместной активации с увеличением времени взаимодействия формируется композит, содержащий оксиды железа и смешанные оксиды железа и иттрия (рис. 6а–6в). Отжиг этих прекурсоров при температуре 1150°C приводит к формированию фазы граната $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (рис. 6г–6е).

Установлено, что присутствие в механокомпозитном прекурсор оксидов железа и ортоферрита иттрия коррелирует с количеством примесной фазы гематита в отожженных образцах.

Показано, что только кратковременная активация смеси, создающая большую контактную поверхность между частицами оксида железа и иттрия, позволяет при отжиге получить наименьшее количество примесной фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Систематические исследования механохимического взаимодействия в различных системах (от простых бинарных до многокомпонентных, многофазных и композитных) позволили выявить особенности формирования наноструктурного состояния в механокомпозитах и его влияния на функциональные свойства.

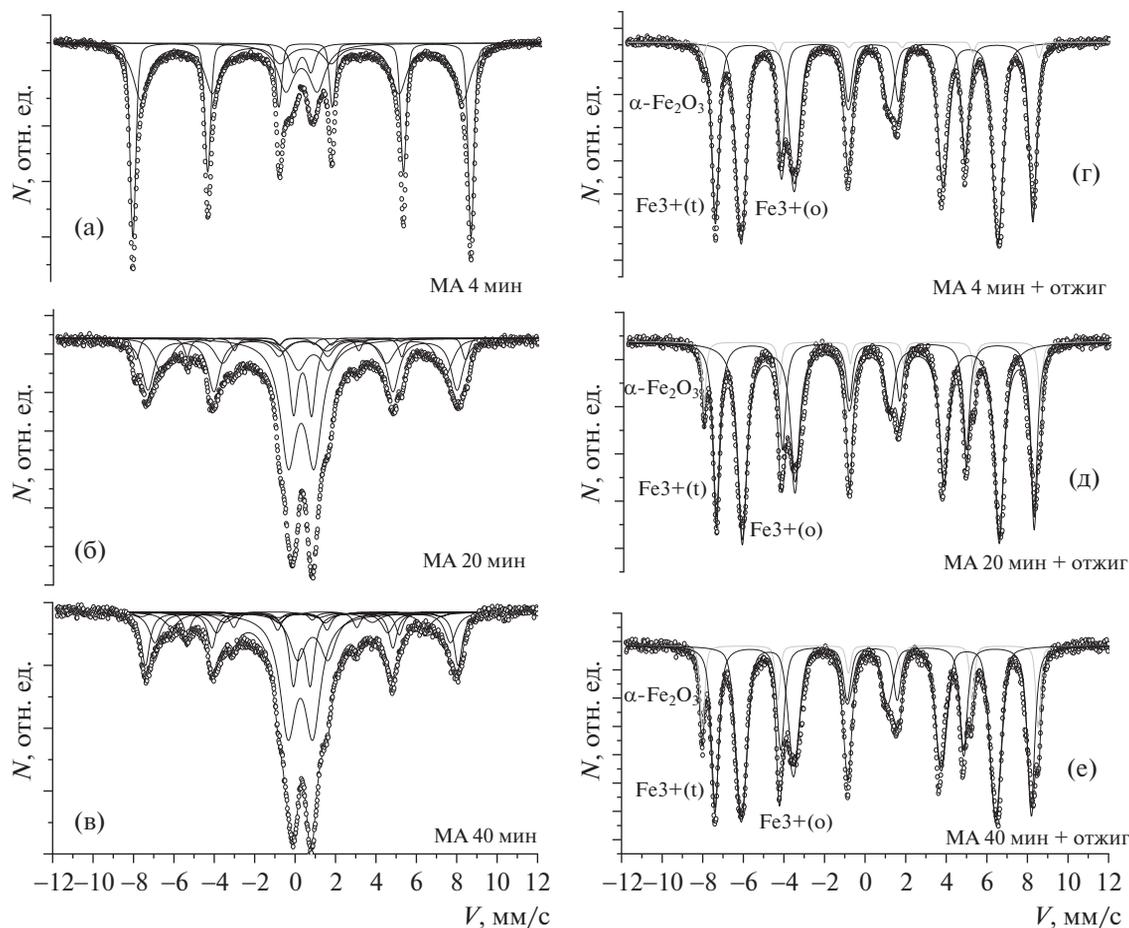


Рис. 6. Мессбауэровские спектры механокомпози́тов-прекурсоров $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$, полученных после 4, 20 и 40 мин МА (а–в) и частиц иттриевого феррита $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, полученных в результате отжига прекурсоров (г–е).

Выбор объектов исследования – систем на основе железа – оказался удачным с точки зрения практического применения мессбауэровской спектроскопии в прикладных областях в дополнение к традиционным методам рентгенодифракции, электронной микроскопии и оптической спектроскопии. Для анализа результатов применялись известные к настоящему времени теоретические подходы, основанные на моделях сплавообразования элементов с различными типами взаимодействия, термодинамических основ взаимодействия элементов, моделях наноструктурного состояния вещества и влияния размерного фактора на физико-химические свойства, роли аморфизации в достижении наноструктурного состояния вещества, факторах, влияющих на пределы минимального размера зерна и состоянии зернограницных и межграницных областей. Методические работы по изучению простых систем позволили систематизировать ряд закономерностей, давших возможность разработать стратегию анализа сложных наноконструктивных систем.

Авторы выражают благодарность коллегам, принимавшим участие на разных этапах работ, А.П. Бариновой, Е.Т. Девяткиной, С.В. Восмеринову, Э.Е. Левину.

Работа выполнена при поддержке Программы развития экспериментальной приборной базы Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Механокомпози́ты – прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами / Отв. ред. Ломовский О.И. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010. 469 с.
2. Григорьева Т.Ф., Баринова А.П., Ляхов Н.З. Механохимический синтез в металлических системах / Отв. ред. Аввакумов Е.Г. Новосибирск: Параллель, 2008. 311 с.
3. Киселева Т.Ю., Новакова А.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 8. С. 1132. <https://doi.org/10.3103/S1062873815080122>

4. *Новакова А.А., Киселева Т.Ю., Григорьева Т.Ф. и др. // Поверхность. Рентген., нейтр. и синхротр. исследования. 2004. № 3. С. 105.*
5. *Kiseleva T.Yu., Novakova A.A., Grigorieva T.F. et al. // J. Alloys Compd. 2004. V. 383. P. 94. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.04.015>*
6. *Novakova A.A., Grigoreva T.F., Kiseleva T.Yu. et al. // J. Alloys Compd. 2007. V. 434–435. P. 455. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.102>*
7. *Киселева Т.Ю., Гостев Д.В., Потанкин В.Б. и др. // Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, Астрономия. 2008. № 1. С. 56. <https://doi.org/10.1007/s11972-008-1011-8>*
8. *Витязь П.А., Ковалева С.А., Киселева Т.Ю. и др. // Изв. национальной академии наук Беларуси. 2012. № 1. С. 5.*
9. *Григорьева Т.Ф., Киселева Т.Ю., Ковалева С.А. и др. // Физика металлов и металловедение. 2012. Т. 113. № 6. С. 607. <https://doi.org/10.1134/S0031918X12060075>*
10. *Kiseleva T., Levin E., Novakova A. et al. // Proceed. Tenth Bi-National Workshop 2011 “The Optimization of Composition, Structure and Properties of Metals, Oxides, Composites, Nano- and Amorphous Materials. Ariel. 2011. P. 1.*
11. *Grigor’eva T.F., Kiseleva T.Yu., Kovaleva S.A. et al. // Russian Metallurgy (Metally) 2021. V. 11. P. 1433. <https://doi.org/10.1134/S0036029521110057>*
12. *Kiseleva T., Levin E., Novakova A. et al. // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. № 19. P. 13477. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2227-2>*
13. *Kiseleva T., Zholudev S., Novakova A. et al. // Compos. Struct. 2016. V. 138. P. 12. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2015.11.030>*
14. *Kiseleva T.Yu., Zholudev S.I., Novakova A.A. et al. // Solid State Phenomena. 2015. V. 234. P. 607. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.233-234.607>*
15. *Zholudev S.I., Kiseleva T.Yu. // Hyperfine Interactions. 2014. V. 226. P. 375. <https://doi.org/10.1007/s10751-013-0957-8>*
16. *Kiseleva T.Yu., Zholudev S.I. et al. // Tech. Phys. Lett. 2013. V. 39. № 12. P. 1110. <https://doi.org/10.1134/S1063785013120201>*
17. *Kiseleva T., Novakova A., Zimina M. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2010. V. 217. P. 012106. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/217/1/012106>*
18. *Polyakov A.O., Kiseleva T.Yu., Novakova A.A. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2010. V. 217. P. 012081. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/217/1/012081>*
19. *Киселева Т.Ю., Поляков А.О., Новакова А.А. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2011. № 10. С. 1.*
20. *Kiseleva T.Yu., Novakova A.A., Chistyakova (Zimina) M.I. et al. // Solid State Phenomena. 2009. V. 152–153. P. 25. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.152-153.25>*
21. *Grigoryeva T.F., Novakova A.A., Kiseleva T.Yu. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2009. V. 144. P. 012076. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/144/1/012076>*
22. *Falkova A., Novakova A., Kiseleva T. et al. // J. Alloys Compd. 2009. V. 480. № 1. P. 31. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.10.057>*
23. *Киселева Т.Ю., Новакова А.А., Григорьева Т.Ф. и др. // Перспективные материалы. 2008. № 6. С. 11.*
24. *Жорник В.И., Григорьева Т.Ф., Ковалева С.А. и др. // Докл. Национальной академии наук Беларуси. 2022. Т. 66. № 3. С. 365.*
25. *Kiseleva T.Yu., Novakova A.A., Grigorieva T.F. Proceed. of 12-th bi-national workshop “The optimization of composition, structure and properties of metals, oxides, composites, nano- and amorphous materials”. Chernogolovka. 2013. P. 208.*
26. *Kiseleva T., Novakova A., Gendler T. // Solid State Phenomena. 2011. V. 170. P. 139. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.170.139>*
27. *Киселева Т., Лецко А., Талако Т. и др. // Российские нанотехнологии. 2015. № 3–4. С. 44. <https://doi.org/10.1134/S1995078015020123>*
28. *Kiseleva T., Letsko A., Talako T. et al. // Hyperfine Interactions. 2018. V. 239. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s10751-018-1490-6>*
29. *Kiseleva T.Yu., Letsko A.I., Talako T.L. et al. Proceed. of the fourteenth Bi-national workshop “The optimization of the composition, structure and properties of metals, oxides, composites, nano- and amorphous materials”. Ariel. W.S. 2015. P. 35.*
30. *Киселева Т.Ю., Новакова А.А., Фалкова А.Н. и др. // Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика. Астрономия. 2008. № 4. С. 61.*
31. *Григорьева Т.Ф., Талако Т.Л., Новакова А.А. и др. // Фунд. проблемы совр. материаловедения. 2007. № 3. С. 26.*
32. *Григорьева Т.Ф., Новакова А.А., Ворсина И.А. и др. // Труды X Междунар. конф. “Порядок, беспорядок и свойства оксидов”. Ростов-на-Дону, Лоо. 2007. Т. 1. С. 43.*
33. *Grigoryeva T.F., Talako T.L., Novakova A.A. et al. Proceed. Of the Tenth Bi-national Workshop “The optimization of the composition, structure and properties of metals, oxides, composites, nano and amorphous materials”, Ariel. 2007. P. 139.*
34. *Киселева Т., Новакова А., Фалкова А. и др. // Неорг. материалы. 2009. Т. 45. № 7. С. 827.*
35. *Novakova A., Khenkin L., Kiseleva T. et al. // Hyperfine Interactions 2009. V. 189. № 1–3. P. 105. <https://doi.org/10.1007/s10751-009-9934-7>*
36. *Григорьева Т.Ф., Ковалева С.А., Витязь П.А. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. № 5. С. 483. <https://doi.org/10.15372/KhUR20180505>*
37. *Григорьева Т.Ф., Ковалева С.А., Жорник В.И. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 7. С. 95. <https://doi.org/10.1134/S0367676518070220>*
38. *Kiseleva T., Grigoreva T., Tyarkin P. et al. // Hyperfine Interactions. 2021. V. 242. P. 57. <https://doi.org/10.1007/s10751-021-01770-2>*
39. *Киселева Т.Ю., Григорьева Т.Ф. // Матер. междунар. симпоз. Перспективные материалы и технологии. Минск, 23–27 августа 2021 г. / Под. ред. Рубаника В.В. Минск. 2021. С. 180.*
40. *Киселева Т.Ю., Григорьева Т.Ф., Лазарева Е.В. и др. // Сб. тр. “Актуальные проблемы прочности” / Под ред. Алифанов А.В., Рубаника В.В. Минск: УП ИВ Минфина, 2022. С. 460.*
41. *Bakker H. Enthalpies in Alloys. Switzerland: Trans. Tech. Publications Ltd., 1998. 78 p.*

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 548.732

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АБСОЛЮТНОЙ КОНФИГУРАЦИИ ХИРАЛЬНЫХ МОНОАТОМНЫХ КРИСТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ ТРЕХВОЛНОВОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

© 2023 г. К. А. Козловская^{1,*}, Е. Н. Овчинникова¹, А. М. Устюгов¹,
В. Е. Дмитриенко², А. П. Орешко¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: kozlovskaya@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 10.01.2023 г.

После доработки 10.01.2023 г.

Принята к публикации 18.01.2023 г.

Многие молекулы и кристаллы являются хиральными, т.е. могут существовать в виде правых и левых зеркальных изомеров. Продемонстрировано, что при помощи многоволновой дифракции кругополяризованного рентгеновского излучения можно определить абсолютную конфигурацию хиральных монокристаллов, таких как селен, теллур и β-марганец.

DOI: 10.31857/S0023476123700066, EDN: WZXZDW

ВВЕДЕНИЕ

Хиральность – это свойство объекта не совмещаться со своим зеркальным отражением. Хиральные химические структуры существуют в форме правых и левых изомеров, причем зеркальные изомеры, или “энантиомеры”, одного вещества неразличимы по большинству физических и химических свойств, но разница между ними проявляется при взаимодействии с другими хиральными веществами либо с поляризованным светом. Большинство биологических молекул хиральны, причем разные энантиомеры этих молекул по-разному взаимодействуют с живыми организмами. Например, правовращающий ибупрофен биологически активен и обладает болеутоляющим действием, а левовращающий не имеет биологической активности, и таких примеров великое множество [1]. В неорганических структурах хиральность также играет большую роль. Например, в теллуре возможна хирально-индуцированная спиновая селективность (CISS – Chiral Induced Spin Selectivity), когда при движении по хиральным теллурическим нанопроволокам спины электронов поляризуются в противоположных направлениях для левых и правых спиральных структур [2, 3].

Чтобы добиться максимальной эффективности лекарственных средств или точно предсказать характеристики используемого хирального материала, необходимо уметь определять ориентацию энантиомера. Рентгенодифракционный анализ

не позволяет различить правые и левые изомеры хиральных соединений, поскольку в рентгенограмму вносится центр инверсии, и картина рассеяния одинакова для обоих изомеров. Тем не менее для определения абсолютной конфигурации монокристаллов хиральных структур было предложено несколько методов. Первым в 1978 г. был предложен метод, основанный на аномальной дисперсии [4]. Сам по себе этот метод не применим к хиральным монокристаллам, но из-за асимметрии распределения электронной плотности нарушается закон Фриделя, что вызывает разницу в интенсивности пар Бийво. Недостатком метода является то, что изучаемая разница очень мала для монокристаллов хиральных структур и ее чрезвычайно сложно наблюдать, в результате ни одной экспериментальной работы с этим методом так и не было опубликовано.

Следующим был предложен метод, основанный на рассеянии поляризованных нейтронов [5]. Швингеровское рассеяние от нецентросимметричной структуры позволяет наблюдать разницу в интенсивности пар Бийво. Таким образом определили абсолютную конфигурацию теллура. Недостатком этого метода является сложность получения нейтронов определенной поляризации.

В 2010 г. снова на примере теллура продемонстрирован метод, основанный на резонансной дифракции кругополяризованного рентгеновского излучения [6]. Для реализации этого метода

требуется наличие в структуре удобных краев поглощения и запрещенных отражений.

В 2020 г. предложен метод, основанный на дифракции Кикучи [7]. Экспериментальные картины линий Кикучи в Se, Te и β-Mn сравнивались с теоретически рассчитанными и по коэффициентам взаимной корреляции определялся тип зеркального изомера. К недостаткам метода можно отнести как сложность анализа экспериментальных данных, так и разрушение образца в процессе измерений.

В настоящей работе предложен метод, основанный на хиральной асимметрии многократного рентгеновского рассеяния. Азимутальная зависимость интенсивности запрещенных брэгговских отражений, измеренная при круговой поляризации падающего излучения, отличается в случае правого и левого хирального изомера. Соответственно, вид изомера можно определить, проведя сканирование кристалла по схеме Реннингера [8]. Такой метод можно применить к различным кристаллам, включая оптически непрозрачные, органические и монокристаллы. Эффективность метода экспериментально подтверждена на примере кристаллов кварца [9]. В настоящей работе приведены расчеты, подтверждающие применимость данного метода и в случае монокристаллов. Для иллюстрации работоспособности метода проведено моделирование азимутальных зависимостей интенсивности трехволновой рентгеновской дифракции в структурах, которые наиболее часто упоминаются в литературе, а именно теллур, селен и β-марганец.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АБСОЛЮТНОЙ КОНФИГУРАЦИИ ХИРАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ МНОГОВОЛНОВОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

Основы метода. Многоволновые или “окольные” отражения в кристалле возникают, когда условие Вульфа–Брэгга выполняется одновременно для двух и более наборов атомных плоскостей, что наблюдалось в эксперименте еще в начале XX века [8, 10]. Для измерения интенсивности многоволновых отражений можно установить дополнительные детекторы в направлении каждого отражения или применить схему Реннингера [8]: выполнить азимутальное сканирование интенсивности отражения, запрещенного для двухволновой дифракции. В этом случае зависимость интенсивности отражения от величины азимутального угла выглядит как набор острых пиков и “петель” между ними. Положения пиков на таких зависимостях определяются параметрами ячейки кристалла, а форма “петель” зависит как от типа зеркального изомера, так и от направле-

ния круговой поляризации падающего излучения. Таким образом, проводя реннингеровское сканирование кристалла при двух противоположных направлениях круговой поляризации падающего излучения, по знаку дихроизма $\Delta(hkl) = I(hkl)_+ - I(hkl)_-$ можно выяснить тип зеркального изомера [9].

Для определения положения многоволновых пиков на азимутальной зависимости интенсивности реннингеровских отражений достаточно учесть только трехволновые переотражения. Многоволновые отражения более высоких порядков (четырёх-, пятиволновые и т.д.) могут давать вклад в интенсивность пиков, но не влияют на их положение. В рамках динамической теории дифракции [11], исходя из предположения, что в трехволновой дифракции амплитуда промежуточной волны меньше амплитуд падающей и отраженной волн [12, 13], можно получить удобную для расчетов формулу структурной амплитуды многоволновых отражений [9, 12, 14]:

$$F_Q(\mathbf{e}^* \cdot \mathbf{e}) = (\mathbf{e}^* \cdot \mathbf{e})F(\mathbf{Q}) + r_e^2 \frac{4\pi}{k^2 V} \times \sum_n F(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_n)F(\mathbf{Q}_n) \times \frac{\mathbf{k}_n^2(\mathbf{e}^* \cdot \mathbf{e}) - (\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{e}^*)(\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{e})}{\mathbf{Q}_n^2 + 2(\mathbf{k} \cdot \mathbf{Q}_n) - \mathbf{k}_n^2} + \dots, \quad (1)$$

где $\mathbf{Q}(hkl)$ и $\mathbf{Q}_n(h'k'l')$ – векторы брэгговского и “окольного” отражений, \mathbf{k} и \mathbf{k}_n – волновые векторы брэгговского и “окольного” отражений, n – число всех возможных “окольных” путей, r_e – классический радиус электрона, $k = 2\pi/\lambda$, V – объем элементарной ячейки, \mathbf{e} и \mathbf{e}' – векторы поляризации падающей и отраженной волн, $\chi = -r_e^2 \frac{4\pi}{k^2 V} F(\mathbf{Q})$ – рентгеновская восприимчивость. Первое слагаемое отвечает за двухволновую дифракцию, второе – за трехволновую, остальными пренебрегаем. Если отражение, соответствующее $\mathbf{Q}(hkl)$, – запрещенное, то первое слагаемое обращается в нуль, и вклад в интенсивность дифракции и круговой дихроизм дает только второе слагаемое. В этом случае круговой дихроизм получается из-за интерференции трехволновых вкладов. Такой подход позволяет не только определить положения трехволновых пиков, но и оценить их ширину на кривых азимутальной и энергетической зависимостей интенсивности.

Программа Jmutli. Для расчета азимутальных и энергетических зависимостей интенсивности трехволновых отражений авторы разработали программу Jmulti [9, 15]. Код Jmulti реализует расчет в соответствии с выражением (1). Jmulti учитывает интерференцию между различными каналами трехволнового рассеяния и может указывать

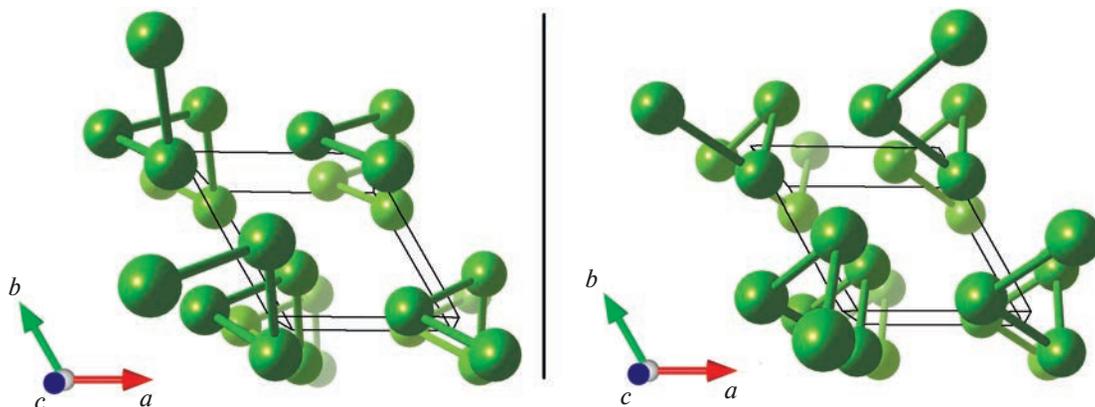


Рис. 1. Левый и правый изомеры Se и Te.

индексы отражений, которые дают наибольший вклад в соответствующие множественные пики.

Одна из полезных функций программы – построение азимутально-энергетических карт интенсивности трехволновых отражений. Такие карты удобно использовать для нахождения значений энергии падающего излучения и азимутального угла, при которых разность интенсивностей $\Delta(hkl)$ для правого и левого кристаллов максимальна, что позволяет определить тип изомера. В следующем разделе приведены такие расчеты, выполненные для монокристаллов Se, Te и β -Mn.

Программа Jmulti может быть применена не только для определения типа зеркальных изомеров. С помощью метода запрещенных отражений, который реализуется для изучения структурных, магнитных и электронных свойств материалов, изучаются энергетическая, азимутальная и поляризационная зависимости интенсивности брэгговских отражений. Так как запрещенные брэгговские отражения являются слабыми, форма их энергетических спектров часто искажена из-за многоволновых отражений, что затрудняет интерпретацию результатов. Чтобы этого избежать, требуется предварительно проанализировать условия возникновения многоволновых отражений. Поскольку программа Jmulti рассчитывает азимутально-энергетические карты интенсивности трехволновых отражений, она позволяет подбирать оптимальные условия для постановки экспериментов с запрещенными отражениями. Такое применение расчетов по данной программе подробно описано в [16]. Кроме того, выполнены расчеты для экспериментов с парателлуридом, метаборадом меди и кристаллом CoCeGe_3 [17–19].

РАСЧЕТ ИНТЕНСИВНОСТИ ТРЕХВОЛНОВЫХ ОТРАЖЕНИЙ В МОНОАТОМНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Селен и теллур. Монокристаллический теллур – перспективный материал для спинтроники [20]. На примере теллура продемонстрирована возможность определения абсолютной конфигурации с помощью резонансного рассеяния круглополяризованного рентгеновского излучения [6], а на примере селена – с помощью дифракции Кикучи [7]. Отметим пионерские работы сотрудников кафедры физики твердого тела физического факультета МГУ, в которых впервые в мире наблюдались в теллуре запрещенные рефлексии в дифракции мессбауэровского излучения [21]. Однако в то время отсутствовала техника получения мессбауэровского излучения с круговой поляризацией, что не позволило определить тип изомера. Покажем, что метод, основанный на асимметрии трехволновых отражений, тоже может различить правый и левый изомеры селена и теллура.

Хиральные изомеры селена и теллура принадлежат 152-й пр. гр. $P3_121$ и 153-й пр. гр. $P3_221$ тригональной сингонии (рис. 1).

Данные о структуре селена взяты из [22], параметры ячейки $a = b = 4.30$, $c = 4.89$ Å для изомера с пр. гр. $P3_121$. Для селена рассчитаны азимутально-энергетические карты интенсивности реннинговских отражений и карта $\Delta(hkl)$ – разности интенсивностей лево- и правополяризованного излучения – для запрещенных отражений с индексами от (001) до (007). Чтобы избежать резонансных дифракционных эффектов, при выборе диапазона энергии падающего излучения учитывалось положение краев поглощения селена. Карта разности интенсивностей лево- и правополяризованного излучения для отражения (002) (рис. 2) оказалась наиболее контрастной из всех рассчитанных, а значит, именно это отражение

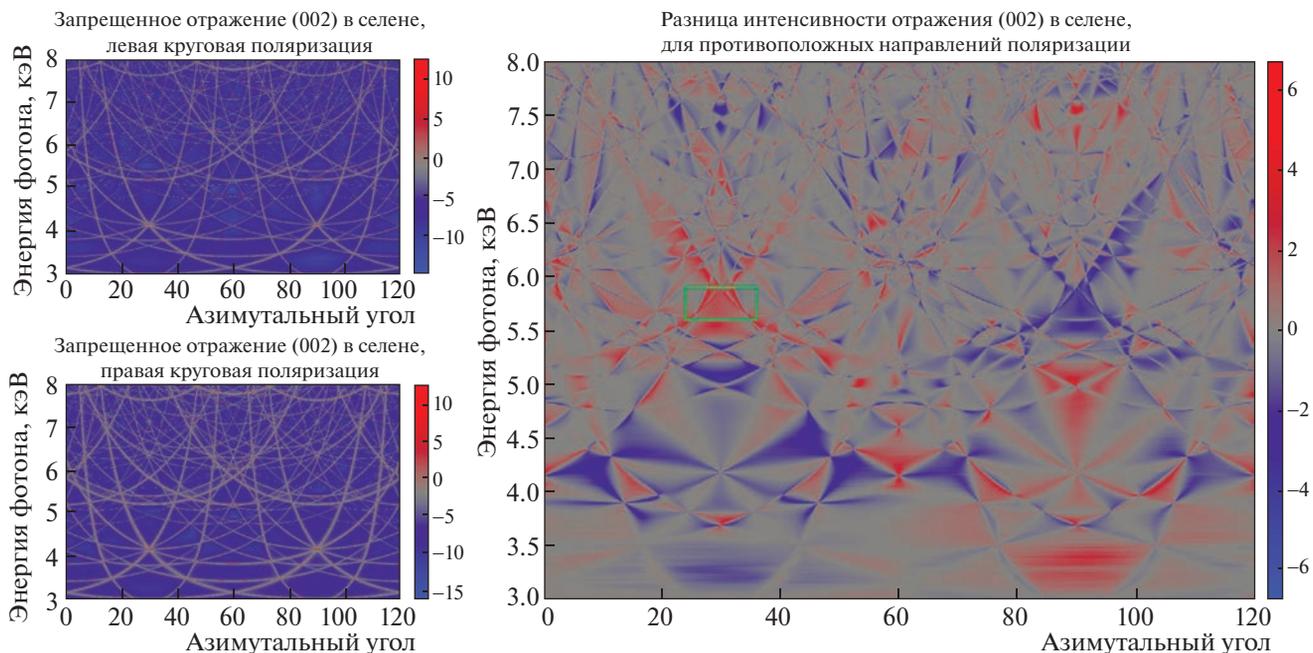


Рис. 2. Азимутально-энергетические карты интенсивности трехволновых отражений для лево- и правополяризованного падающего излучения в Se, запрещенное отражение (002) (слева). Карта дихроизма $\Delta(hkl)$ для отражения (002) в селене (справа).

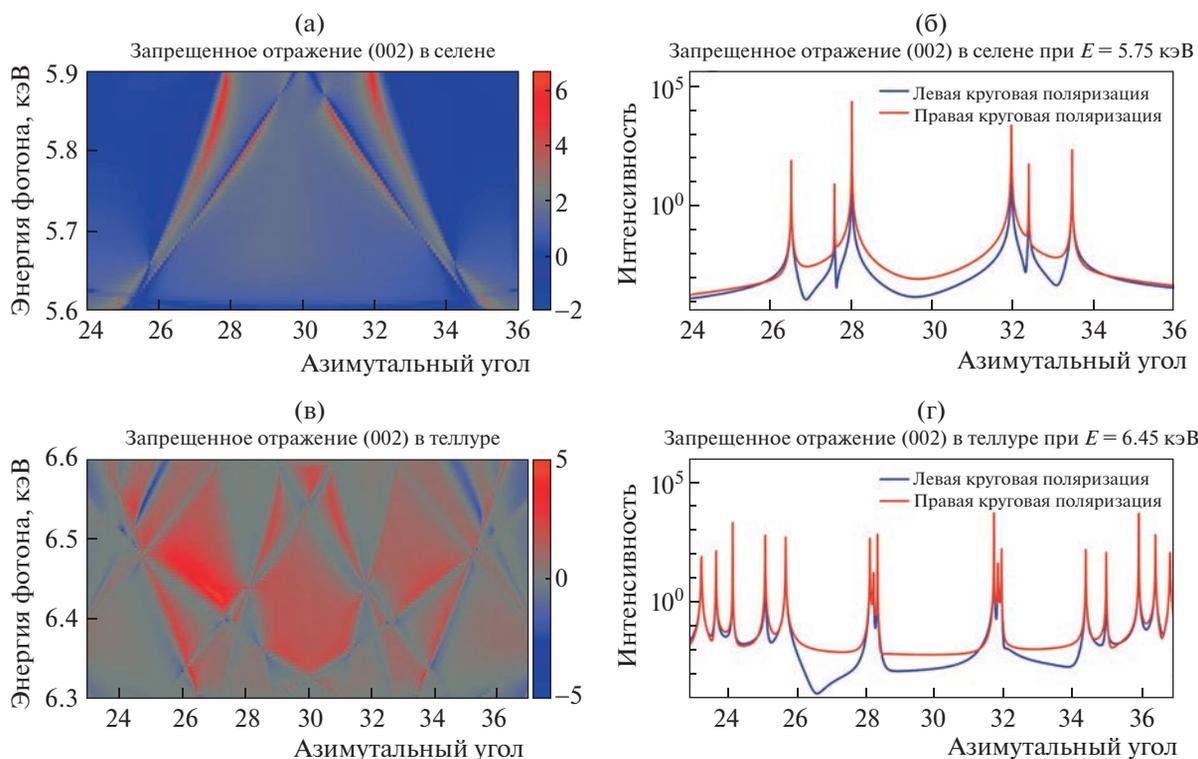


Рис. 3. Наиболее контрастные участки карт дихроизма $\Delta(hkl)$ для отражения (002) в селене (а) и теллуре (в). Азимутальные зависимости интенсивности запрещенного отражения (002) в селене при энергии падающего излучения $E = 5.75$ кэВ (б) и в теллуре при энергии падающего излучения $E = 6.45$ кэВ (г).

является наиболее перспективным для наблюдения кругового рентгеновского дихроизма. На рис. 2 прямоугольником выделена область с максималь-

ной разницей в интенсивности между лево- и правополяризованным излучением. Эта область отдельно вынесена на рис. 3а. На рис. 3б постро-

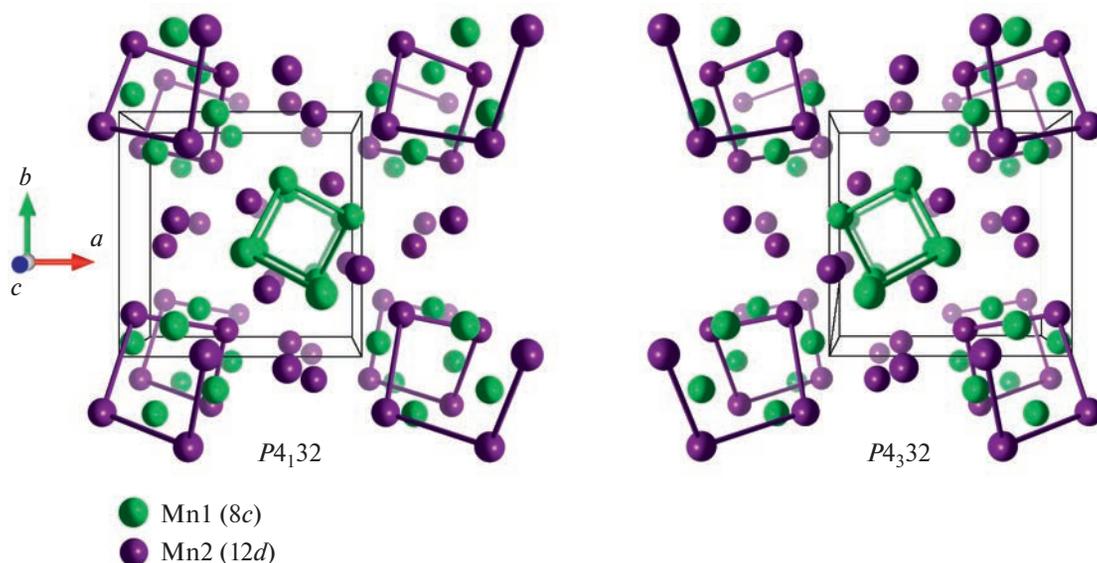


Рис. 4. Хиральные изомеры β -Mn.

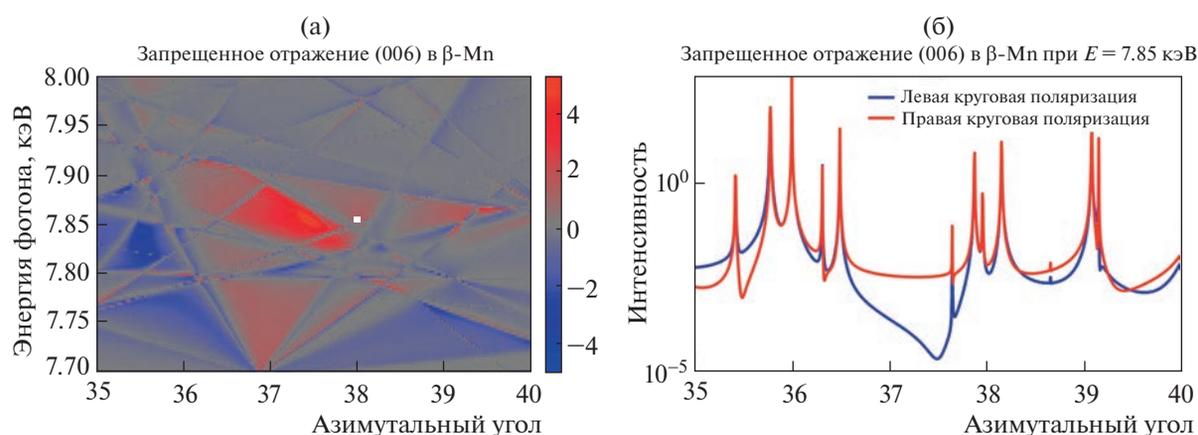


Рис. 5. Наиболее контрастный участок карты дихроизма $\Delta(hkl)$ для отражения (006) в β -Mn (а). Азимутальная зависимость интенсивности запрещенного отражения (006) при энергии падающего излучения $E = 7.85$ кэВ (б).

ена азимутальная зависимость интенсивности реннингеровских отражений в селене и отчетливо видна разница кривых, отвечающих лево- и правополяризованному падающему излучению.

Аналогичный расчет для теллура приведен на рис. 3в и 3г с использованием структурных данных из [23], $a = b = 4.45$, $c = 5.92$ Å. Из рисунка видно, что азимутальные зависимости трехволновых отражений в случае право- и левополяризованного падающего излучения существенно различаются.

β -марганец. Хиральные изомеры β -марганца принадлежат 213-й пр. гр. $P4_132$ и 212-й пр. гр. $P4_332$ кубической сингонии (рис. 4). На примере β -марганца ранее была продемонстрирована возможность определения абсолютной конфигурации с

помощью дифракции Кикучи [7]. Покажем, что метод, основанный на асимметрии трехволновых отражений, тоже позволяет различить правый и левый изомеры β -марганца.

Расчеты проводили для L -изомера β -Mn с параметром ячейки $a = 6.29$ Å [23]. Расчет показал, что максимум дихроизма $\Delta(hkl)$ возникает в геометрии отражения (006) при энергии падающего излучения $E = 7.85$ кэВ (рис. 5), т.е. это наиболее перспективные условия для определения типа изомера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что с помощью многоволновой дифракции рентгеновского кругополяризованного излучения можно определить абсолютную кон-

фигурацию хиральных моноатомных структур. На рассчитанных азимутальных зависимостях интенсивности трехволновых отражений в селене, теллуре и β -марганце отчетливо видно различие в форме кривых в случае право- и левополяризованного падающего излучения. Такой же эффект будет наблюдаться, если использовать только одну из круговых поляризаций и проводить изменения с правым и левым изомерами одного кристалла.

Достоинства рассмотренного метода в том, что он опирается на модельно независимые расчеты, дает определенную свободу при выборе энергии излучения и позволяет получить всю информацию об ориентации и хиральности исследуемого образца из одного отражения. К недостаткам можно отнести, во-первых, необходимость применения кругополяризованного синхротронного излучения; во-вторых, то, что на азимутальной зависимости интенсивности многоволновых отражений дихроизм наблюдается между максимумами и виден только в случае запрещенных отражений; при этом не для всех пространственных групп, допускающих хиральность, возможны запрещенные отражения. Вопрос об азимутальной зависимости кругового дихроизма разрешенных отражений заслуживает отдельного рассмотрения, и здесь потребуются существенное улучшение экспериментальной техники. В настоящее время в России ведется работа по созданию двух лабораторий с кругополяризованным рентгеновским излучением: на синхротроне ИССИ-4 в Протвино и на синхротроне СКИФ в Новосибирске [24], а значит, в обозримом будущем полученные расчетные результаты можно будет подтвердить в эксперименте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nguyen L.A., He H., Pham-Huy C.* // Int. J. Biomed. Sci. 2006. V. 2. № 2. P. 85.
2. *Yang S.H.* // Nat. Mater. 2022. V. 21. № 5. P. 494. <https://doi.org/10.1038/s41563-022-01228-y>
3. *Calavalle F., Suárez-Rodríguez M., Martín-García B. et al.* // Nat. Mater. 2022. V. 21. № 5. P. 526. <https://doi.org/10.1038/s41563-022-01211-7>
4. *McIntyre G.J.* // Acta Cryst. 1978. V. 34. P. 936. <https://doi.org/10.1107/S0567739478001916>
5. *Brown P.J., Forsyth J.B.* // Acta Cryst. A. 1996. V. 52. № 3. P. 408. <https://doi.org/10.1107/S0108767395017144>
6. *Tanaka Y., Kojima T., Takata Y. et al.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. № 14. P. 144104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.144104>
7. *Winkelmann A., Cios G., Tokarski T. et al.* // arXiv:2011.14422v1. 2020. V. 1. P. 1.
8. *Renninger M.* // Z. Phys. 1937. B. 106. № 3–4. S. 141. <https://doi.org/10.1007/BF01340315>
9. *Kozlovskaya K., Ovchinnikova E., Kokubun J. et al.* // Crystals. 2021. V. 11. № 11. P. 1389. <https://doi.org/10.3390/cryst11111389>
10. *Mayer G.* // Z. Krist. 1928. B. 66. № 1. S. 585. <https://doi.org/10.1524/zkri.1928.66.1.585>
11. *Authier A.* // International Tables for Crystallography. Dordrecht: Springer, 2006. V. B. P. 534. <https://doi.org/10.1107/97809553602060000569>
12. *Kokubun J., Ishida K., Dmitrienko V.E.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1998. V. 67. № 4. P. 1291. <https://doi.org/10.1143/jpsj.67.1291>
13. *Kokubun J., Kanazawa M., Ishida K., Dmitrienko V.E.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. № 7. P. 073203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.073203>
14. *Дмитриенко В.Е., Овчинникова Е.Н.* // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 6. С. S59.
15. *Козловская К.А., Устюгов А., Иванов С.В. и др.* // Ученые записки физического факультета московского университета. 2020. Т. 6. С. 1.
16. *Kozlovskaya K.A., Kulikov A.G., Novikov D. et al.* // Cryst. Res. Technol. 2021. V. 56. P. 2000195. <https://doi.org/10.1002/crat.202000195>
17. *Ovchinnikova E., Novikov D., Zschornak M. et al.* // Crystals. 2020. V. 10. № 9. P. 719. <https://doi.org/10.3390/cryst10090719>
18. *Ovchinnikova E.N., Rogalev A., Wilhelm F. et al.* // J. Synchrotron Radiat. 2021. V. 28. P. 1455. <https://doi.org/10.1107/S1600577521005853>
19. *Rogalev A., Wilhelm F., Ovchinnikova E. et al.* // Crystals. 2021. V. 11. P. 544. <https://doi.org/10.3390/cryst11050544>
20. *Preston G.D.* // London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci. 1928. V. 5. № 33. P. 1207. <https://doi.org/10.1080/14786440608564570>
21. *Засимов В.С., Кузьмин Р.Н., Александров А.Ю. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 1972. Т. 15. № 7. С. 394.
22. *Avilov A.S., Imamov R.M.* // Soviet Physics Crystallography. 1969. V. 14. P. 259.
23. *Bradley A.J.* // London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci. 1924. V. 48. № 285. P. 477. <https://doi.org/10.1080/14786442408634511>
24. *Платунов М.С., Зубавичус Я.В., Овчинников С.Г. и др.* // Технологическая инфраструктура сибирского кольцевого источника фотонов “СКИФ”. Новосибирск: ФИЦ “Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН”, 2022. Т. 3. С. 313.

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 535; 53.02

СДВИГИ ОСЦИЛЛЯЦИЙ КИЗИХА И ФАРАДЕЕВСКОЕ ВРАЩЕНИЕ ДЛЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ОТРАЖЕНИЯ ОТ НАМАГНИЧЕННОЙ ПЛЕНКИ

© 2023 г. М. А. Андреева^{1,*}, Р. А. Баулин¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: Mandreeva1@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.01.2023 г.

После доработки 10.01.2023 г.

Принята к публикации 18.01.2023 г.

Проявление эффектов преломления и фарадеевского вращения плоскости поляризации линейно поляризованного рентгеновского излучения проанализировано для пропускания и отражения при скользких углах падения от резонансной пленки с учетом рентгеновского магнитного или мессбауэровского рассеяния. Показано, что, когда намагниченность ориентирована в направлении пучка излучения, магнитные добавки к восприимчивости не влияют на фазовые сдвиги между волнами, отраженными от поверхности и подложки, но определяют появление в отраженном пучке “ортогональной поляризации”, что соответствует повороту плоскости поляризации. Поворот плоскости поляризации максимален для критического угла полного внешнего отражения и характеризуется осциллирующей зависимостью от угла скольжения, что может в перспективе использоваться для варьирования состояния поляризации пучков рентгеновского излучения.

DOI: 10.31857/S0023476123700078, EDN: WZYMKA

ВВЕДЕНИЕ

Рентгеновская рефлектометрия является эффективным методом селективных по глубине исследований электронной и магнитной структуры ультратонких пленок. Отражение от пленки характеризуется, как хорошо известно, появлением осцилляций на рефлектометрической кривой при углах скольжения выше критического (осцилляций Кизиха [1]). Период этих осцилляций позволяет определить толщину пленки с субангстремным разрешением [2]. Отметим, что метод определяет не локальную толщину, а фактически усредненную по размеру освещенной пучком площади, которая при скользких углах падения достаточно большая. Казалось бы, измерение частоты осцилляций – это наиболее простой способ обработки рефлектометрических кривых. Однако в реальных условиях подгонка экспериментальных угловых зависимостей затруднена небольшими сдвигами осцилляций, приводящими к существенному увеличению χ^2 или других подгоночных параметров. К сожалению, сдвиги часто обусловлены экспериментальными погрешностями в установке нулевого угла, в то время как при корректном измерении рефлектометрической кривой они представляют важную информацию о структуре нарушенного поверхностного и межграничного с подложкой слоев [3], позволяют измерять магнитные и резонансные добавки к

амплитуде резонансного рентгеновского рассеяния вблизи краев поглощения [4], распределение резонансных ядер по глубине в случае ядерно-резонансного отражения и т.д.

Наиболее интересный эффект возникает при селекции отраженного излучения по поляризации, если отражение происходит с участием магнитного рассеяния. Например, в [5] продемонстрировано, что осцилляции интенсивности отражения поляризованных нейтронов со спин-флипом (R^{+-} и R^{-+}) и без спин-флипа (R^{++} и R^{--}) могут быть в противофазе. Расчеты интенсивности отражения с селекцией $\pi \rightarrow \pi$ и $\pi \rightarrow \sigma$ -поляризации от мессбауэровского зеркала при ориентации магнитного сверхтонкого поля в направлении пучка излучения также демонстрируют антифазный сдвиг осцилляций Кизиха (рис. 1). Это наводит на мысль об аналогии с ларморовской прецессией спина нейтронов (или с фарадеевским вращением плоскости поляризации в случае магнитного рентгеновского или мессбауэровского рассеяния), хотя анализ, проведенный в [5], эту аналогию в конечном итоге опровергает.

В настоящей работе анализируется зависимость сдвигов осцилляций при отражении рентгеновского излучения от пленки с учетом резонансного и магнитного рассеяния и при селекции отраженного пучка по поляризации.

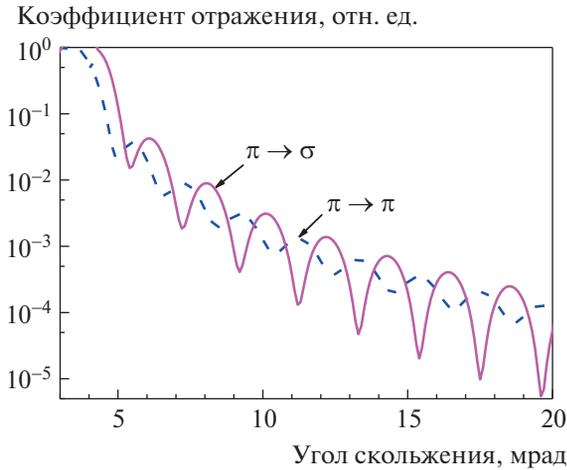


Рис. 1. Интегральный по мессбауэровскому спектру коэффициент $\pi \rightarrow \pi$ и $\pi \rightarrow \sigma$ -отражения от мессбауэровского зеркала. Расчет для пленки железа толщиной 20 нм с 10%-ным содержанием ^{57}Fe , намагниченной в направлении пучка излучения, электронная восприимчивость в пленке $\chi^{el} = (-14.0 + i0.1) \times 10^{-6}$, в подложке $\chi_{sub} = (-17.0 + i0.1) \times 10^{-6}$, ядерная восприимчивость рассчитана с учетом магнитного сверхтонкого расщепления. Форма кривой $\pi \rightarrow \sigma$ -отражения полностью совпадает с рассчитанной интегральной по времени задержки кривой ядерно-резонансного отражения для временной мессбауэровской спектроскопии при тех же параметрах структуры.

ЭФФЕКТ ФАРАДЕЯ ПРИ НОРМАЛЬНОМ ПАДЕНИИ

В случае дипольных резонансных переходов тензор восприимчивости с учетом магнитных добавок к амплитуде рентгеновского резонансного рассеяния может быть представлен в виде [6, 7]:

$$\hat{\chi} = \chi_0 + i\Delta\chi_m \mathbf{h}^\times + \Delta\chi_l \mathbf{h} \circ \mathbf{h}, \quad (1)$$

где \mathbf{h} — единичный вектор в направлении намагниченности, добавка к восприимчивости $\Delta\chi_m$ описывает эффекты кругового дихроизма, а $\Delta\chi_l$ — линейного. Индекс \times соответствует дуальному тензору (т.е. тензору, осуществляющему операцию векторного произведения: $\mathbf{h}^\times \mathbf{a} = \mathbf{h} \times \mathbf{a} = [\mathbf{h}\mathbf{a}]$), а знак \circ между векторами соответствует их внешнему произведению.

Если намагниченность перпендикулярна поверхности (ось z , рис. 2а), то единичный вектор намагниченности \mathbf{h} имеет координаты $h_x = 0$, $h_y = 0$, $h_z = 1$ и тензор диэлектрической проницаемости принимает вид:

$$\hat{\epsilon} = \begin{pmatrix} 1 + \chi_0 & -i\Delta\chi_m & 0 \\ i\Delta\chi_m & 1 + \chi_0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \chi_0 + \Delta\chi_l \end{pmatrix}. \quad (2)$$

При распространении излучения вдоль нормали

к поверхности вектор-столбцы $\begin{pmatrix} 1 \\ \pm i \\ 0 \end{pmatrix}$ являются

собственными векторами этого тензора, описывающими круговые поляризации излучения, с собственными значениями $(\chi_0 \pm \Delta\chi_m)$. В плоскости xy вектор-столбец $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, соответствующий линейной поляризации падающего излучения, может быть представлен в виде суммы вектор-столбцов правой и левой круговых поляризаций:

$$\begin{pmatrix} E_x(0) \\ E_y(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Тогда излучение, прошедшее через образец толщиной D , описывается следующим образом:

$$\begin{pmatrix} E_x(D) \\ E_y(D) \end{pmatrix} = e^{i\hat{n}kD} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} e^{i\hat{n}^+kD} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} + \frac{1}{2} e^{i\hat{n}^-kD} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix}, \quad (4)$$

где $k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\Omega}{c}$, \hat{n} — матричный показатель преломления, имеющий собственные значения

$$n^\pm = 1 + \frac{\chi^\pm}{2} = n_0 \pm \Delta n, \quad (5)$$

$$n_0 = 1 + \frac{1}{2}\chi_0, \quad \Delta n = \pm \frac{1}{2}\Delta\chi_m.$$

Для тонкого поглотителя, когда с учетом малости магнитной добавки $\Delta\chi_m$ к восприимчивости $\Delta nkD \ll 1$, амплитуда прошедшей волны имеет вид

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} E_x(D) \\ E_y(D) \end{pmatrix} &= \frac{1}{2} e^{i\hat{n}_0kD} \begin{pmatrix} e^{i\Delta nkD} + e^{-i\Delta nkD} \\ i(e^{i\Delta nkD} - e^{-i\Delta nkD}) \end{pmatrix} = \\ &= e^{i\hat{n}_0kD} \begin{pmatrix} \cos(\Delta nkD) \\ -\sin(\Delta nkD) \end{pmatrix} \equiv e^{i\hat{n}_0kD} \begin{pmatrix} 1 \\ -\Delta nkD \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (6)$$

Состояние поляризации прошедшей волны характеризуют параметры Стокса, которые являются также декартовыми координатами точки, изображающей соответствующую поляризацию на сфере Пуанкаре, радиус которой равен интенсивности поляризованной части излучения:

$$\begin{aligned} S_1 &= |E_x|^2 - |E_y|^2 = I \cos 2\psi \cos 2\phi, \\ S_2 &= E_x E_y^* + E_x^* E_y = I \cos 2\psi \sin 2\phi, \\ S_3 &= i(E_x E_y^* - E_x^* E_y) = I \sin 2\psi, \end{aligned} \quad (7)$$

$$I = |E_x|^2 + |E_y|^2,$$

где ϕ — азимут (угол поворота линейной поляризации, так как для падающей волны (3) $\phi = 0$) и ψ — эллиптичность прошедшей волны. Для про-

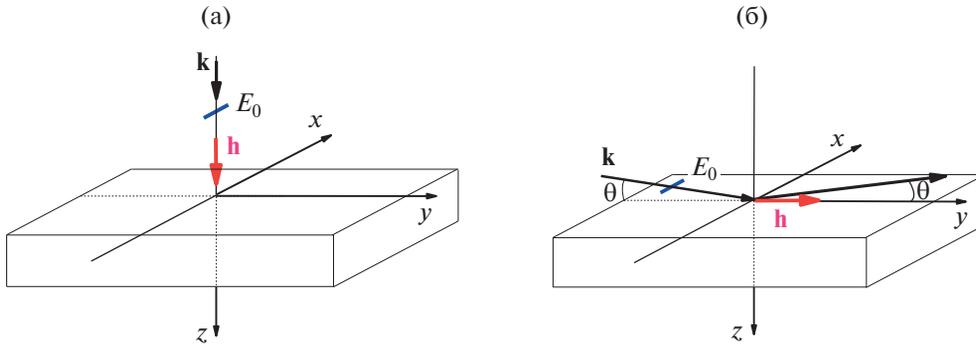


Рис. 2. Рассматриваемые геометрии эксперимента, θ – угол скольжения для падающего и отраженного излучения, \mathbf{h} – единичный вектор в направлении намагниченности.

шедшей волны (б) в первом порядке малости по величине $\Delta n k D$ получаем

$$I(D) = |E_x|^2 + |E_y|^2 = e^{in_0 k D} e^{-in_0^* k D} + (kD)^2 e^{in_0 k D} \Delta n e^{-in_0^* k D} \Delta n^* \cong e^{-2\text{Im} n_0 k D} = e^{-\mu D}, \quad (8)$$

где

$$\mu = 2 \text{Im} n_0 k = \frac{4\pi}{\lambda} \text{Im} n_0, \quad (9)$$

μ – линейный коэффициент поглощения рентгеновских лучей без учета магнитного рассеяния. Таким образом, в первом порядке малости по $\Delta n k D$ интенсивность прошедшей волны не зависит от магнитных добавок к восприимчивости.

Параметры Стокса для (б) получаем в виде:

$$\begin{aligned} S_1/I &= |E_x|^2 - |E_y|^2 = \\ &= 2 \left(e^{ikD(\Delta n + \Delta n^*)} + e^{-ikD(\Delta n + \Delta n^*)} \right) = \\ &= \cos(2kD \text{Re}(\Delta n)) \cong 1, \\ S_2/I &= E_x E_y^* + E_x^* E_y = \\ &= 2i \left(e^{ikD(\Delta n + \Delta n^*)} - e^{-ikD(\Delta n + \Delta n^*)} \right) = \\ &= \sin(2kD \text{Re}(\Delta n)) \cong 2kD \text{Re}(\Delta n), \\ S_3/I &= i(E_x E_y^* - E_x^* E_y) = \\ &= 2 \left(e^{ikD(\Delta n - \Delta n^*)} - e^{-ikD(\Delta n - \Delta n^*)} \right) \cong -8kD \text{Im} \Delta n, \end{aligned} \quad (10)$$

так что угол поворота плоскости линейной поляризации и эллиптичность в первом приближении по $\Delta n k D$ определяются выражениями

$$\begin{aligned} \phi &= kD \text{Re} \Delta n = \frac{1}{2} kD \text{Re} \Delta \chi_m, \\ \psi &= 4kD \text{Im} \Delta \chi_m = 2kD \text{Im} \Delta \chi_m. \end{aligned} \quad (11)$$

Экспериментальному исследованию спектральной зависимости фарадеевского вращения плоскости поляризации излучения вблизи $L_{2,3}$ -краев поглощения переходных металлов Fe, Co и Ni посвящен целый ряд работ [8–13]. Оказалось, что

величина эффекта намного больше, чем в оптике видимого диапазона. Зависимости интенсивности излучения линейной поляризации с энергией фотонов $E_{ph} = 774$ эВ (вблизи L_3 -края поглощения Co), прошедшего через пленку Co толщиной ~ 0.2 мкм, от угла поворота анализатора поляризации продемонстрировали смещение синусоидальных кривых для двух противоположных направлений приложенного поля, соответствующее $2\phi \sim 80^\circ$ [13]. Полученные данные использовались для определения и реальной, и мнимой частей магнитных добавок к показателю преломления для Fe, Co и Ni в соответствующей области энергий фотонов.

Для намагниченного мессбауэровского поглотителя фарадеевское вращение на выделенных сверхтонких переходах в ^{57}Fe впервые наблюдалось в [14, 15] и затем подробно исследовалось в [16, 17], например, для определения знака магнитного сверхтонкого поля. Фарадеевское вращение плоскости поляризации для мессбауэровского $5/2^- - 3/2^+$ перехода с энергией 89.6 кэВ смешанной $M1 - E2$ мультипольности в ^{99}Ru использовалось в [18, 19] для решения проблемы временной инвариантности.

ОТРАЖЕНИЕ ОТ РЕЗОНАНСНОЙ ПЛЕНКИ ПОД МАЛЫМИ УГЛАМИ

Для амплитуды отражения от пленки существует формула Эйри [20, 21] (простейший вариант формулы Паррата [22]):

$$R = \frac{r_{01} + r_{12} e^{i\varphi_{res}}}{1 + r_{01} r_{12} e^{i\varphi_{res}}}, \quad (12)$$

где

$$\begin{aligned} r_{01} &= \frac{\sin \theta - \eta_{res}}{\sin \theta + \eta_{res}}, \\ r_{12} &= \frac{\eta_{res} - \eta_{sub}}{\eta_{res} + \eta_{sub}}, \end{aligned} \quad (13)$$

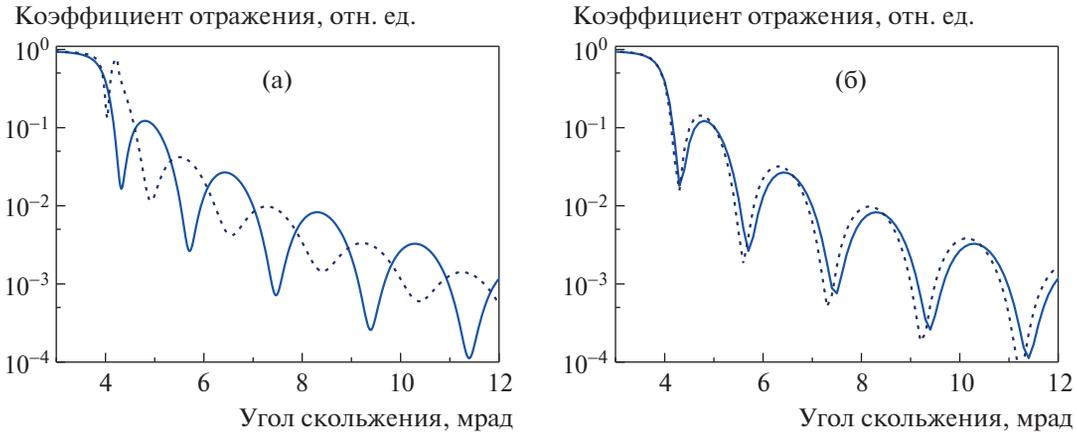


Рис. 3. Рефлектометрические кривые отражения ($\lambda = 0.086$ нм), рассчитанные для пленки толщиной $D = 20$ нм с $\chi^{res} = (-14.0 + i0.3) \times 10^{-6}$: а – восприимчивость подложки меньше ($\chi_{sub} = (-5.0 + i0.02) \times 10^{-6}$, сплошная кривая) и больше ($\chi_{sub} = (-18.0 + i0.02) \times 10^{-6}$, пунктирная кривая) восприимчивости пленки; б – с варьируемым поглощением в подложке: $\chi_{sub} = (-5.0 + i0.02) \times 10^{-6}$ (сплошная кривая) и $\chi_{sub} = (-5.0 + i5.02) \times 10^{-6}$ (пунктирная кривая).

– френелевские коэффициенты однократного отражения от границы внешняя среда/пленка и пленка/подложка соответственно,

$$\eta^{res} = \sqrt{\sin^2 \theta + \chi^{res}}, \quad (14)$$

$$\eta_{sub} = \sqrt{\sin^2 \theta + \chi_{sub}}, \quad (15)$$

где χ^{res} – восприимчивость пленки, χ_{sub} – восприимчивость подложки, а

$$\varphi^{res} = 2kD\eta^{res} \quad (16)$$

– набег фазы между волнами, отраженными поверхностью пленки толщиной D и поверхностью подложки.

Для углов скольжения больше критического угла достаточно хорошо работает кинематическое приближение [23, 24], когда можно пренебречь многократным переотражением в пленке и приближенно извлекать корень в (14), (15). Формула (12) в кинематическом приближении имеет вид

$$R^{res} \cong \frac{1}{4 \sin^2 \theta} \left[-\chi^{res} + (\chi^{res} - \chi_{sub}) e^{i\varphi^{res}} \right] = \frac{-\chi^{res}}{4 \sin^2 \theta} \left[1 + \frac{(\chi_{sub} - \chi^{res})}{\chi^{res}} e^{i\varphi^{res}} \right], \quad (17)$$

где

$$\varphi^{res} \cong 2kD \sin \theta + \frac{kD\chi^{res}}{\sin \theta} = QD \left(1 + \frac{\chi^{res}}{2 \sin^2 \theta} \right), \quad (18)$$

а $Q = 2k \sin \theta = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$ – вектор рассеяния.

Для простейшего случая пленки без подложки ($\chi_{sub} = 0$) осцилляции Кизиха на рефлектометрической кривой определяются фактором

$$\begin{aligned} |1 - e^{i\varphi^{res}}|^2 &= (1 - e^{i\varphi^{res}})(1 - e^{-i\varphi^{res*}}) = \\ &= 1 + e^{-2\text{Im}\varphi^{res}} - 2e^{-\text{Im}\varphi^{res}} \cos(\text{Re}\varphi^{res}), \end{aligned} \quad (19)$$

т.е. максимумы осцилляций соответствуют условию

$$\text{Re}\varphi^{res} = 2kD \sin \theta + \frac{kD \text{Re}\chi^{res}}{\sin \theta} = (2n + 1)\pi. \quad (20)$$

При наличии подложки появляется множитель $(\chi_{sub} - \chi^{res})/\chi^{res}$ перед $e^{i\varphi^{res}}$ в (19), и глубина осцилляций уменьшается, а фаза осцилляций может измениться на противоположную при условии $\chi_{sub} > \chi^{res}$ (рис. 3а).

Если χ^{res} или χ_{sub} включают значительные мнимые добавки (сильное поглощение), то кроме изменения фазы осцилляций на противоположную (“переворот осцилляций”, рис. 3а) возникает дополнительный сдвиг по фазе (рис. 3б), зависящий не только от χ^{res} , но и от χ_{sub} , поскольку

$$\begin{aligned} \frac{(\chi_{sub} - \chi^{res})}{\chi^{res}} &= \\ &= \frac{[(\text{Re}\chi_{sub} - \text{Re}\chi^{res}) + i(\text{Im}\chi_{sub} - \text{Im}\chi^{res})]}{\text{Re}\chi^{res} + i\text{Im}\chi^{res}} = \\ &= \frac{\sqrt{(\text{Re}\chi_{sub} - \text{Re}\chi^{res})^2 + (\text{Im}\chi_{sub} - \text{Im}\chi^{res})^2}}{\sqrt{(\text{Re}\chi^{res})^2 + (\text{Im}\chi^{res})^2}} \times \\ &\quad \times e^{i \arctg\left(\frac{\text{Im}\chi_{sub} - \text{Im}\chi^{res}}{\text{Re}\chi_{sub} - \text{Re}\chi^{res}}\right) - i \arctg\left(\frac{\text{Im}\chi^{res}}{\text{Re}\chi^{res}}\right)}, \end{aligned} \quad (21)$$

так что условие (20) изменяется на следующее:

$$2kD \sin \theta + \frac{kD \operatorname{Re} \chi^{res}}{\sin \theta} + \operatorname{arctg} \left(\frac{\operatorname{Im} \chi_{sub} - \operatorname{Im} \chi^{res}}{\operatorname{Re} \chi_{sub} - \operatorname{Re} \chi^{res}} \right) - \operatorname{arctg} \left(\frac{\operatorname{Im} \chi^{res}}{\operatorname{Re} \chi^{res}} \right) = (2n + 1)\pi. \quad (22)$$

Модельные расчеты показывают, что изменение поглощения в пленке и преломления в подложке практически не влияют на сдвиг осцилляций (но влияют существенно на их амплитуду), а вот поглощение в подложке проявляется в сдвиге осцилляций (рис. 3б).

Наиболее существенный сдвиг осцилляций определяется $\operatorname{Re} \chi^{res}$, и в случае резонансного рассеяния, когда χ^{res} имеет резонансную добавку, пропорциональную $-a/(x+i)$ (x – отклонение от резонанса в единицах полуширины линии), осцилляции Кизиха будут смещены в разные стороны на рефлектометрических кривых, измеряемых для энергий фотонов слева и справа от резонанса (рис. 4). Однако если угловая зависимость мессбауэровского отражения измеряется как интеграл по всему мессбауэровскому спектру, то сдвиги осцилляций, обусловленные $\operatorname{Re} \chi^{res}$, компенсируются. При этом различия в положениях максимумов осцилляций для рентгеновской и мессбауэровской рефлектометрических кривых, наблюдаемые иногда в эксперименте, по-видимому, можно объяснить неаккуратным выставлением нулевого угла.

Отметим также, что сдвиг осцилляций, обусловленный преломлением χ^{res} , благодаря множителю $1/\sin \theta$ убывает с увеличением угла и для больших углов практически исчезает.

ОТРАЖЕНИЕ ОТ НАМАГНИЧЕННОЙ ПЛЕНКИ ПОД МАЛЫМИ УГЛАМИ

Легко понять, что поворот плоскости поляризации линейно поляризованного падающего излучения при отражении от намагниченной пленки возникает, когда направление намагниченности имеет проекцию на направление распространения излучения. Поскольку отражение излучений рентгеновского диапазона происходит при скользких углах падения, рассмотрим случай, когда намагниченность лежит в плоскости пленки и в плоскости рассеяния (ось y , рис. 2б). Тензор диэлектрической проницаемости в этом случае в рассматриваемом базисе имеет следующий вид:

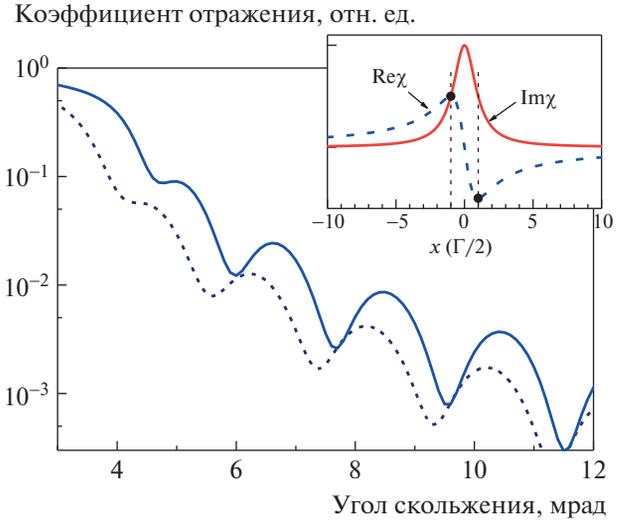


Рис. 4. Рефлектометрические кривые отражения ($\lambda = 0.086$ нм, $E_{ph} = 14.4$ кэВ) от пленки толщиной $D = 20$ нм, рассчитанные для энергии фотонов с разным отклонением x от резонанса (в единицах полуширины линии): $\chi^{res} = (-14.0 + i0.3 - a/(x+i)) \times 10^{-6}$, $a = 5$, $x = -1$ – пунктирная кривая, $x = 1$ – сплошная кривая, $\chi_{sub} = (-5.0 + i0.02) \times 10^{-6}$. Смещения энергии фотонов относительно точного резонанса, соответствующие расчетным данным для приведенных кривых, отмечены вертикальными пунктирными линиями на резонансной кривой на вставке.

$$\hat{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 1 + \chi_0 & 0 & i\Delta\chi_m \\ 0 & 1 + \chi_0 + \Delta\chi_l & 0 \\ -i\Delta\chi_m & 0 & 1 + \chi_0 \end{pmatrix}. \quad (23)$$

При скользких углах падения θ собственными поляризациями задачи на отражение являются круговые поляризации [7, 25, 26]. Собственные значения нормальных компонент волновых векторов в единицах ω/c для этих волн, если пренебречь влиянием $\Delta\chi_l$, определяются выражениями

$$\eta^\pm = \sqrt{\sin^2 \theta + \chi^\pm} \cong \sin \theta + \frac{\chi^\pm}{2 \sin \theta}, \quad (24)$$

$$\chi^\pm = \chi_0 \pm \Delta\chi_m,$$

где индексы \pm относятся к излучению правой и левой круговой поляризации. Соответственно, формулу (17) для амплитудного коэффициента отражения можно использовать при скользких углах падения для каждой круговой поляризации независимо:

$$R^\pm \cong \frac{1}{4 \sin^2 \theta} \left[-\chi^\pm + (\chi^\pm - \chi_{sub}) e^{i\varphi^\pm} \right], \quad (25)$$

где

$$\varphi^\pm \cong \varphi_0 \pm \Delta\varphi, \quad (26)$$

$$\varphi_0 = 2kD \sin \theta + \frac{kD\chi_0}{\sin \theta}, \quad (27)$$

$$\Delta\varphi = \frac{kD\Delta\chi_m}{\sin \theta}. \quad (28)$$

С учетом (17) вектор-столбец (в ортах σ - и π -поляризаций) падающего излучения линейной, например, σ -поляризации, преобразуется в вектор-столбец отраженной волны следующим образом:

$$\begin{pmatrix} E_\sigma^R \\ E_\pi^R \end{pmatrix} = \frac{-1}{8\sin^2 \theta} \left\{ \left[\chi^+ + (\chi_{sub} - \chi^+)e^{i\varphi^+} \right] \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} + \left[\chi^- + (\chi_{sub} - \chi^-)e^{i\varphi^-} \right] \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} \right\}. \quad (29)$$

Очевидно, что E_π^R соответствует появлению в отраженной волне ортогональной к падающей (rotated) поляризации, т.е. наличию эффекта фарадеевского вращения. Чтобы проследить различия

осцилляций Кизиха на кривых рефлектометрии, измеряемых без селекции и с селекцией $\sigma \rightarrow \pi$ -поляризации отраженной волны, проведем преобразования в (29) следующим образом:

$$\begin{aligned} & \left(\begin{bmatrix} \chi_0 \left\{ (1 - e^{i\varphi^+}) + (1 - e^{i\varphi^-}) \right\} + \Delta\chi_m \left\{ (1 - e^{i\varphi^+}) - (1 - e^{i\varphi^-}) \right\} + \chi_{sub} (e^{i\varphi^+} + e^{i\varphi^-}) \\ i \left[\chi_0 \left\{ (1 - e^{i\varphi^+}) - (1 - e^{i\varphi^-}) \right\} + \Delta\chi_m \left\{ (1 - e^{i\varphi^+}) + (1 - e^{i\varphi^-}) \right\} + \chi_{sub} (e^{i\varphi^+} - e^{i\varphi^-}) \right] \end{bmatrix} \right) = \\ & = \begin{pmatrix} 2\chi_0 (1 - e^{i\varphi_0} \cos \Delta\varphi) - 2i\Delta\chi_m e^{i\varphi_0} \sin \Delta\varphi + 2\chi_{sub} e^{i\varphi_0} \cos \Delta\varphi \\ i \left[-2i\chi_0 e^{i\varphi_0} \sin \Delta\varphi + 2\Delta\chi_m (1 - e^{i\varphi_0} \cos \Delta\varphi) + 2i\chi_{sub} e^{i\varphi_0} \sin \Delta\varphi \right] \end{pmatrix} = \\ & = 2 \begin{pmatrix} \chi_0 + (\chi_{sub} - \chi_0) e^{i\varphi_0} \cos \Delta\varphi - i\Delta\chi_m e^{i\varphi_0} \sin \Delta\varphi \\ i\Delta\chi_m \left[1 - (\cos \Delta\varphi - i \frac{(\chi_{sub} - \chi_0)}{\Delta\chi_m} \sin \Delta\varphi) e^{i\varphi_0} \right] \end{pmatrix}. \quad (30) \end{aligned}$$

Анализ этой формулы показывает, что при скользких углах падения (но больше критического угла) $\cos \Delta\varphi \approx 1$, $\sin \Delta\varphi \approx \Delta\varphi = \frac{2kD\Delta\chi_m}{\sin \theta}$, и членом $\Delta\chi_m \sin \Delta\varphi$ для амплитуды $\sigma \rightarrow \sigma$ -отражения можно пренебречь. Имеет смысл преобразовать комплексный множитель перед $e^{i\varphi_0}$ так, чтобы определить фактор V , ослабляющий осцилляции $\sigma \rightarrow \pi$ -отражения, и дополнительный фазовый множитель U для кривых $\sigma \rightarrow \pi$ -отражения:

$$1 - \frac{ikD}{\sin \theta} (\chi_{sub} - \chi_0) = V e^{iU}, \quad (31)$$

где

$$V = \frac{1}{\sin \theta} \times \sqrt{\{\sin \theta + kD \operatorname{Im}(\chi_{sub} - \chi_0)\}^2 + (kD \operatorname{Re}(\chi_{sub} - \chi_0))^2}, \quad (32)$$

$$U = \operatorname{arctg} \left(-\frac{kD \operatorname{Re}(\chi_{sub} - \chi_0)}{\sin \theta + kD \operatorname{Im}(\chi_{sub} - \chi_0)} \right). \quad (33)$$

Окончательно

$$\begin{pmatrix} E_\sigma^R \\ E_\pi^R \end{pmatrix} = \frac{-1}{4\sin^2 \theta} \begin{pmatrix} \chi_0 \left[1 + \frac{(\chi_{sub} - \chi_0)}{\chi_0} e^{i\varphi_0} \right] \\ i\Delta\chi_m \left[1 - V e^{i(\varphi_0 + U)} \right] \end{pmatrix}. \quad (34)$$

Таким образом, оказывается, что амплитуда отраженной волны с исходной поляризацией в первом приближении по $\Delta\varphi$ не зависит от магнитных добавок к амплитуде рассеяния. Амплитуда $\sigma \rightarrow \pi$ -отраженной волны, как и следовало ожидать, пропорциональна $\Delta\chi_m$ и получает дополнительный сдвиг фазы U . Из формулы (33) следует, что дополнительное смещение осцилляций на кривой $\sigma \rightarrow \pi$ -отражения определяется преимущественно $\operatorname{Re} \chi_{sub}$, так что, варьируя преломление в подложке (!), можно смоделировать противофазные осцилляции на кривых $\sigma \rightarrow \sigma$ и $\sigma \rightarrow \pi$ -отражения: различие осцилляций на рис. 5а и рис. 5б вызвано только разной величиной $\operatorname{Re} \chi_{sub}$. Отметим, что мессбауэровское отражение π -поляризованного излучения от синхротронного мессбауэровского источника с селекцией $\pi \rightarrow \sigma$ -поляризации (в случае исходной π -поляризации элементы в правом столбце (34) надо поменять

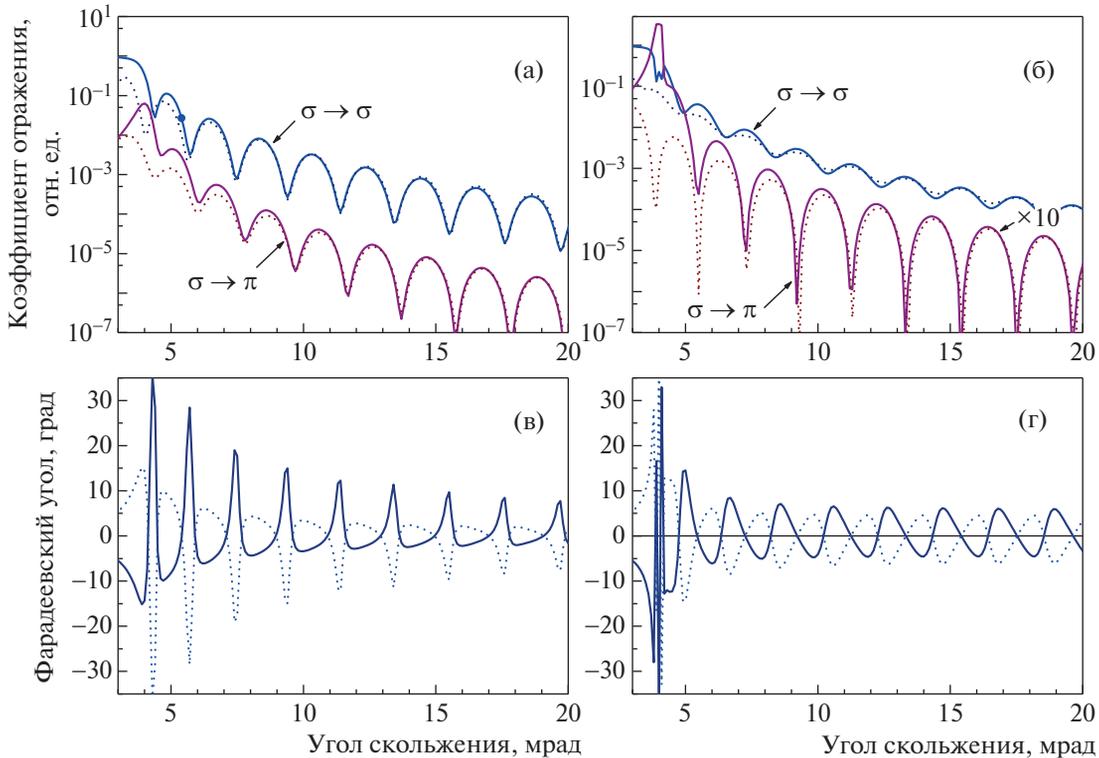


Рис. 5. Коэффициенты $\sigma \rightarrow \sigma$ и $\sigma \rightarrow \pi$ -отражения σ -поляризованного излучения от намагниченной пленки (а, б); сплошные линии – расчет по точной теории, пунктирные – с использованием приближения (34). Угол поворота плоскости поляризации в зависимости от угла скольжения (в, г); пунктирные кривые соответствуют изменению направления намагниченности (знака магнитной добавки). Расчет для пленки толщиной 20 нм с $\chi_0 = (-14.0 + i0.3) \times 10^{-6}$ и $\Delta\chi_m = (1.0 + i0.1) \times 10^{-6}$, в подложке $\chi_{sub} = (-5.0 + i0.02) \times 10^{-6}$ для (а) и (в) и $\chi_{sub} = (-17.0 + i0.02) \times 10^{-6}$ для (б) и (г); $\lambda = 0.086$ нм.

местами) фактически исключает прямой вклад в отражение рассеяния на электронных оболочках атомов. (Влияние немагнитного рассеяния на отражение с “повернутой” поляризацией или задержанный от момента возбуждения сигнал может проявляться через стоячую рентгеновскую волну, возбуждающую ядерный переход, объясняющую возникновение пика вблизи критического угла полного отражения [27, 28]). Проведенный анализ справедлив и в случае ядерно-резонансного отражения, измеряемого как интеграл по времени задержки во временной мессбауэровской спектроскопии [29–33], что обуславливает одинаковый вид этих угловых зависимостей (рис. 1).

Важным выводом из (33), (34) является то, что зависимости от магнитной добавки $\Delta\chi_m$ к восприимчивости в фазе φ_0 и $\varphi_0 + U$ обеих отраженных волн не появляется (как это должно быть при настоящем фарадеевском вращении, см. (6)), что совпадает с результатами [5]. Именно это обстоятельство побудило назвать наблюдаемый эффект в [5] “псевдоларморовской” прецессией. Однако

изменение угла поворота плоскости поляризации отраженного излучения с углом скольжения имеет интересную осциллирующую зависимость (рис. 5в, 5г). Угол фарадеевского вращения вычислялся по формуле, следующей из (7):

$$\varphi = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{(E_\sigma^R E_\pi^{R*} + E_\sigma^{R*} E_\pi^R)}{|E_\sigma^R|^2 - |E_\pi^R|^2}. \quad (35)$$

Для графиков на рис. 5в, 5г амплитуды поля в (35) вычислялись по точной формуле (12), чтобы включить в рассмотрение углы вблизи области полного отражения. Отметим, что углы поворота плоскости поляризации даже при малых $\Delta\chi_m$ достаточно большие (до $\sim 35^\circ$), достигают максимальных значений вблизи критического угла полного внешнего отражения и не увеличиваются, а уменьшаются с углом скольжения, определяющего набег фазы. Результат легко понять в рассматриваемой геометрии (рис. 2б) фарадеевское вращение зависит от тангенциальной компоненты волнового вектора, которая с углом скольжения уменьшается, а набег фазы, хотя и присутствует

изначально в поведении преломленных волн (24), в повороте плоскости поляризации не участвует, как это следует из (33), (34).

Отметим также, что знак E_x^R и, соответственно, угол поворота (35) определяются $\Delta\chi_m$, изменение знака этой добавки изменяет угол поворота плоскости поляризации на противоположный (рис. 5в, 5г). Поэтому для интегрального по мессбауэровскому спектру отражения с учетом того, что линии, соответствующие переходам $\Delta m = \pm 1$, имеют магнитные добавки разного знака, поворот плоскости поляризации взаимно гасится.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ отражения линейно поляризованного рентгеновского излучения от намагниченной вдоль поверхности пленки с учетом резонансного магнитного рассеяния показал, что осцилляции Кизиха на рефлектометрической кривой $\sigma \rightarrow \sigma$ и $\sigma \rightarrow \pi$ -отражения в общем случае сдвинуты по фазе. Сдвиг для обычного $\sigma \rightarrow \sigma$ -отражения зависит только от немагнитной составляющей преломления в пленке или поглощения в подложке, а сдвиг для $\sigma \rightarrow \pi$ -отражения существенно зависит как от $\Delta\chi_m$ в пленке, так и от немагнитного преломления в подложке. Возникающее при отражении вращение плоскости поляризации не зависит от набега фазы для волны, отраженной от нижней поверхности пленки, по сравнению с волной, отраженной от верхней поверхности. Набег фаз между этими двумя волнами определяется нормальной компонентой волнового вектора в пленке, а поворот плоскости поляризации зависит от тангенциальной компоненты, совпадающей по направлению с направлением намагниченности и имеющей максимальную величину при критическом угле полного отражения. Для зависимости угла поворота плоскости поляризации от угла скольжения имеют место фактически фарадеевские осцилляции (рис. 5в, 5г), а не фарадеевское вращение. Поскольку угол поворота плоскости поляризации даже для слабого магнитного рассеяния ($< 10\%$ от зарядового) достаточно большой ($\sim 30^\circ$), эта зависимость в перспективе может быть использована в различных устройствах для преобразования поляризации рентгеновского или мессбауэровского излучения.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант № 075-15-2021-1353).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kiessig H.* // *Annalen der Physik.* 1931. В. 402. С. 715. <https://doi.org/10.1002/andp.19314020607>

2. *Segmüller A.* // *Thin Solid Films.* 1973. V. 18. № 2. P. 287. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(73\)90107-7](https://doi.org/10.1016/0040-6090(73)90107-7)
3. *Andreeva M.A., Smekhova A., Baulin R.A. et al.* // *J. Synchrotron Radiat.* 2021. V. 28. № 5. P. 1535. <https://doi.org/10.1107/S1600577521007694>
4. *Смехова А.Г., Андреева М.А., Одинцова Е.Е. и др.* // *Кристаллография.* 2010. Т. 55. № 5. С. 906. <https://doi.org/10.1134/S1063774510050263>
5. *Toperverg B.P., Lauter H.J., Lauter-Pasyuk V.V.* // *Physica B.* 2005. V. 356. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2004.10.035>
6. *Федоров Ф.И.* Теория гиротропии. Минск: Наука и техника, 1976. 456 с.
7. *Stepanov S.A., Sinha S.K.* // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 61. P. 15302. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.15302>
8. *Kuneš J., Oppeneer P.M., Mertins H.-Ch. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2001. V. 64. P. 174417. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.174417>
9. *Mertins H.C., Valencia S., Gaupp A. et al.* // *Appl. Phys. A.* 2005. V. 80. P. 1011. <https://doi.org/10.1007/s00339-004-3129-5>
10. *Kortright J.B., Rice M., Kim M. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. V. 191. P. 79. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(98\)00344-8](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00344-8)
11. *Kortright J.B., Rice M., Carr R.* // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 51. P. 10240. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.10240>
12. *Kortright J.B., Kim S.-K.* // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 62. P. 12216. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.12216>
13. *Mertins H.-Ch., Schäfers F., Gaupp A. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 61. P. R874. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.R874>
14. *Imbert P.* // *Phys. Lett.* 1964. V. 8. P. 956. [https://doi.org/10.1016/0031-9163\(64\)90724-3](https://doi.org/10.1016/0031-9163(64)90724-3)
15. *Imbert P.* // *J. Phys.* 1966. V. 27. P. 429. <https://doi.org/10.1051/jphys:01966002707-8042900>
16. *Gonser U., Housley U.* // *Phys. Lett. A.* 1968. V. 26. P. 157. [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(68\)90053-4](https://doi.org/10.1016/0375-9601(68)90053-4)
17. *Housley R.M., Gonser U.* // *Phys. Rev.* 1969. V. 171. P. 480. <https://doi.org/10.1103/physrev.171.480>
18. *Kistner O.C.* // *Phys. Rev. Lett.* 1967. V. 19. № 15. P. 872. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.19.872>
19. *Blume M., Kistner O.C.* // *Phys. Rev.* 1968. V. 171. P. 417. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.171.417>
20. *Airy G.B.* // *Philos. Mag.* 1833. V. 2. P. 20. <https://doi.org/10.1080/14786443308647959>
21. *Борн М., Вольф Э.* Основы оптики. Пер с англ. / Под ред. Мотулевич Г.П. М.: Наука, 1973. 720 с.
22. *Parratt L.G.* // *Phys. Rev.* 1954. V. 95. P. 359. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.95.359>
23. *Hamley I.W., Pedersen J.S.* // *J. Appl. Cryst.* 1994. V. 27. P. 29. <https://doi.org/10.1107/S0021889893006260>

24. *Andreeva M.A., Repchenko Yu.L.* // Crystallography Reports. 2013. V. 58. № 7. P. 1037.
25. *Андреева М.А., Смехова А.Г.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2008. Т. 72. № 5. С. 693.
26. *Андреева М.А.* Рентгеновское излучение в исследовании магнетизма. Уч. пособ. для аспирантов и студентов старших курсов / Под ред. проф. Илюшина А.С. М.: Физический факультет МГУ, 2018. 192 с.
27. *Андреева М.А., Линдгрэн Б.* // Письма в ЖЭТФ. 2002. Т. 76. № 12. С. 833.
<https://doi.org/10.1134/1.1556209>
28. *Andreeva M.A., Baulin R.A., Repchenko Yu.L.* // J. Synchrotron Radiat. 2019. V. 26. P. 483.
<https://doi.org/10.1107/S1600577518018398>
29. *Toellner T.S., Sturhahn W., Röhlberger R. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. P. 3475.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.3475>
30. *Andreeva M.A., Lindgren B.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 125422.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.125422>
31. *Rüffer R.* // C. R. Physique. 2008. V. 9. P. 595.
<https://doi.org/10.1016/j.crhy.2007.06.003>
32. *Андреева М.А.* Ядерно-резонансная спектроскопия конденсированных сред. Ч. 2. Мёссбауэровские исследования на синхротронном излучении. Уч. пособ. для магистров и аспирантов / Под ред. проф. Илюшина А.С. М.: Физический факультет МГУ, 2019. 263 с.
33. *Rüffer R., Chumakov A.I.* // Modern Mössbauer Spectroscopy. Topics in Applied Physics. / Eds. Yoshida Y., Langouche G. Singapore: Springer Nature, 2021. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/978-981-15-9422-9>

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 548.732

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОГО ФАЗОВОГО КОНТРАСТА

© 2023 г. В. А. Бушуев^{1,*}

¹ *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

**E-mail: vabushuev@yandex.ru*

Поступила в редакцию 10.01.2023 г.

После доработки 10.01.2023 г.

Принята к публикации 18.01.2023 г.

Проведено последовательное рассмотрение формирования рентгенодифракционного фазового контраста слабопоглощающих некристаллических объектов со статистически распределенными мелкомасштабными неоднородностями плотности при падении рентгеновского излучения с произвольной степенью пространственной когерентности и с учетом изменения статистических характеристик этого излучения в процессе брэгговского дифракционного отражения от монохроматора и анализатора. Дано объяснение явлениям повышения и/или уменьшения величины фазового контраста от областей с хаотически распределенными микрокальцинатами в зависимости от их среднеквадратичных размеров, величины относительного декремента преломления, длин пространственной когерентности излучения и корреляции фазы в результате дифракционно усиленного диффузного рассеяния.

DOI: 10.31857/S002347612370008X, EDN: XAQCWX

ВВЕДЕНИЕ

Традиционная рентгенография (рентгеновская интроскопия), основанная на регистрации абсорбционных изображений, ограничена в чувствительности и не способна обеспечить уверенное распознавание внутренних органов живых организмов без применения контрастирующих веществ, в качестве которых обычно используются соли бария и растворы йодсодержащих соединений. Монохроматизация рентгеновского пучка позволяет несколько повысить контраст и уменьшить дозу поглощаемой энергии, однако абсорбционные методы становятся совершенно непригодными при исследовании практически однородных по составу медико-биологических объектов, особенно их мелких деталей (кровеносные сосуды, лимфатические узлы, аденокарциномы и т.п.). Это связано с тем, что мягкие ткани живых организмов состоят из легких химических элементов, их плотности близки к плотности воды, поэтому коэффициенты поглощения разных тканей (исключая костную) различаются всего на несколько процентов.

С другой стороны, хорошо известно, что наряду с поглощением существует явление преломления, которое характеризуется показателем преломления $n = 1 - \delta + i\beta$. Для рентгеновских лучей с длиной волны $\lambda \sim 1 \text{ \AA}$ и среды на основе легких углеводородсодержащих соединений величина

$\delta \sim 10^{-6}$. В результате прохождения излучения через объект фаза волны изменяется на величину $\varphi = 2\pi\delta l/\lambda$, определяемую длиной пути в объекте l и относительным декрементом преломления δ . Именно это явление фазового сдвига лежит в основе нескольких разновидностей метода получения так называемых рентгеновских фазоконтрастных изображений.

Метод рентгеновского фазового контраста (ФК) заключается в анализе изображения объекта на фотопленке или двумерном координатном детекторе, которое образуется в результате изменения фазы квазиплоской рентгеновской волны после ее прохождения через исследуемый объект. Этот метод оказался чрезвычайно эффективным для исследования внутренней структуры слабопоглощающих объектов, что особенно важно для медико-биологической диагностики. Существуют две основные методики получения ФК-изображений.

В первом методе неоднородное пространственно-угловое распределение интенсивности поля, прошедшего через объект, регистрируется с помощью кристалла-анализатора (КА), установленного в окрестности максимума кривой дифракционного отражения (КДО) [1–31]. Анализатор может быть расположен как в геометрии Брэгга [1–4, 7–9, 12, 17, 19–28, 30, 31], так и в схеме дифракции по Лауэ [5, 6, 10, 11, 13–17, 20, 29].

В основе метода лежит использование явления преломления рентгеновских лучей в объекте, в связи с чем он известен также под названиями рефракционный контраст [2–4, 12], фазодисперсионная и фазоконтрастная интроскопия и радиография [10, 13–15, 22], рентгеновский ФК [6–9, 16], дифракционно усиленное изображение [19]. В [2, 3] радиография с рефракционным контрастом впервые была предложена с использованием тепловых нейтронов.

Известно, что углы преломления в рентгеновском диапазоне длин волн составляют всего единицы и доли угловой секунды, тем не менее они сравнимы с угловыми интервалами склонов КДО от высокосовершенного КА. Именно по этой причине контраст ФК-изображений получается достаточно высоким (до 20–90%) [6, 10, 15, 16, 22–24], тогда как традиционный абсорбционный метод крайне не эффективен, особенно при исследовании слабопоглощающих мягких тканей медико-биологических объектов. Углы преломления $\Delta\theta(x)$, которые фигурируют в приближении геометрической (лучевой) оптики, связаны с искажением волнового фронта, т.е. с локальным изменением фазы $\varphi(x)$, рассматриваемой в волновой оптике, простым соотношением $\Delta\theta(x) = -(\lambda/2\pi)d\varphi(x)/dx$, где ось x перпендикулярна направлению распространения проходящего пучка. Собственное пространственное разрешение метода составляет несколько глубин экстинкции в КА [10, 22] (см. также ниже).

Уникальные возможности метода ФК с кристаллом-анализатором были убедительно продемонстрированы как в экспериментах с различными тест-объектами (пластиковые капсулы, нити, пустые и заполненные капилляры, призмы, пластинки, ткани, пустоты и волокна в полимерной матрице) [4–12, 15, 16, 22], так и с биологическими образцами (аквариумные рыбки, белые мыши, конечности лягушки и т.п. [6, 12–14, 17], насекомые [11, 20]).

Тот факт, что ФК-интроскопия может дать больше информации о границах деталей в объекте и границах самого объекта по сравнению с абсорбционной интроскопией, оказался чрезвычайно важным для использования этого метода в скрининговой маммографии, в которой наличие ранней стадии рака выявляется с помощью радиографического обнаружения характерных микрокальцинатов и небольших изменений плотности тканей молочной железы. Обнаружение микрокальцинатов ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ – фосфат кальция, CaC_2O_4 – оксалат кальция и проч.) особенно важно в тех случаях, когда их наличие и динамика их роста являются единственными выявляемыми признаками ранней стадии рака при радиографическом исследовании молочной железы.

Вначале на маммографических фантомах [11, 20], а затем и для реальных биологических [19] и человеческих [21] образцов тканей с аденокарциномой на различных стадиях развития злокачественных и доброкачественных раковых опухолей [40] была показана убедительная регистрация с достаточно высоким черно-белым контрастом новообразований (опухолей) размером 1–2 мм и отдельных микрокальцинатов размером 50–150 мкм, что недоступно методам современной маммографии.

Во второй методике КА не используется, а детектор устанавливается на некотором расстоянии от исследуемого объекта в области дифракции Френеля [32–40]. Изображение объекта, как и в известной схеме осевой (in-line) голографии, формируется в результате интерференции высококогерентного падающего и рассеянного объектом излучений. Результаты ФК-маммографии, полученные в этой схеме, описаны в обзоре [40].

В [10, 16, 22–29, 32, 34] решены прямые задачи, т.е. развита волновая теория формирования ФК-изображения объекта с известной структурой. Обратная задача рентгеновской ФК-томографии заключается в реконструкции трехмерного пространственного распределения декремента преломления исследуемого объекта, пропорционального его плотности, по данным интенсивности, измеренной координатным детектором. Соответствующая теория в приближении геометрической оптики развита в [25, 26] с использованием в схеме КА, в том числе с учетом влияния статистического шума на ФК-изображении на точность и однозначность решения обратной задачи восстановления внутреннего строения объекта, а также в [36–38] с помощью метода рентгеновской осевой голографии.

В настоящей работе с использованием формализма, развитого в статистической оптике и радиофизике [41], предложена статистическая волновая теория формирования рентгенодифракционного ФК в двухкристальной схеме с КА. Ранее теория формирования такого контраста развивалась как в приближении геометрической оптики [4, 6–8, 11, 12], так и в рамках волновой оптики [9, 10, 16, 18, 22–31], но в предположении о полностью когерентном падающем рентгеновском излучении и объектах с заданными размерами, формой и с детерминированным пространственным распределением диэлектрической проницаемости.

Ниже в достаточно общей постановке задачи проведено последовательное рассмотрение формирования ФК объектов в случае рентгеновского излучения с произвольной степенью пространственной когерентности и учетом изменения статистических характеристик этого излучения при брэгговской дифракции [42, 43] на пути от источ-

ника излучения, отражения от монохроматора, прохождения через объект и дифракционного отражения от КА. Используются как спектральный подход (обратное пространство), так и формализм функции Грина (прямое пространство). Исследуемые объекты могут быть как детерминированными, так и со статистически распределенными неоднородностями плотности вещества и шероховатостями поверхности. В частности, особое внимание уделено задаче возможности визуализации биологической ткани с выпадением в ней хаотически распределенных микрокальцинатов, размеры которых много меньше величины пространственного разрешения рентгенодифракционного ФК-метода.

В качестве методологического рассмотрен также дискуссионный вопрос о свертке КДО в двухкристальной схеме, т.е. о соотношении между сверткой интенсивностей дифракционных отражений от монохроматора и анализатора и интенсивности свертки амплитудных коэффициентов этих отражений.

ТЕОРИЯ

В двухкристальной схеме регистрации ФК (рис. 1) ограниченный в поперечном направлении монохроматический рентгеновский пучок с полем $E_A(\mathbf{r}) = A_0(\mathbf{r})\exp(i\mathbf{k}_0\mathbf{r})$, сформированный отражением излучения источника от кристалла-монохроматора, проходит через объект, падает на КА, и, дифракционно отражаясь от него, регистрируется координатным детектором. Поле на поверхности $z = 0$ КА можно записать в виде $E_A(x) = A_0(x)\exp(ik_{0x}x)$, где $A_0(x)$ – в общем случае комплексная и случайная медленно меняющаяся амплитуда, $k_{0x} = k_0\cos\theta$, $k_0 = 2\pi/\lambda$, λ – длина волны, $\theta = \theta_B + \psi + \Delta\theta$, θ_B – угол Брэгга, ψ – угол наклона отражающих атомно-кристаллических плоскостей по отношению к поверхности кристалла ($|\psi| < \theta_B$), $\Delta\theta$ – фиксированная угловая отстройка КА от точного брэгговского положения.

Здесь $A_0(x) = A_M(x)T(x)$, где $A_M(x)$ – амплитуда поля пучка, отраженного от монохроматора и падающего на объект, $T(x) = \exp[i\varphi(x)]$ – функция пропускания излучения объектом, которая зависит от пространственного распределения показателя преломления $n(x', z')$, а комплексная фаза $\varphi(x) = k_0 \int [n(x', z') - 1] dz'$ определяется интегрированием в пределах материала объекта вдоль направления распространения рентгеновского пучка с центральным волновым вектором \mathbf{k}_0 ; $x' = x\sin\theta - z\cos\theta$, $z' = x\cos\theta + z\sin\theta$.

Представим поле $E_A(x)$ в виде фурье-разложения по плоским волнам:

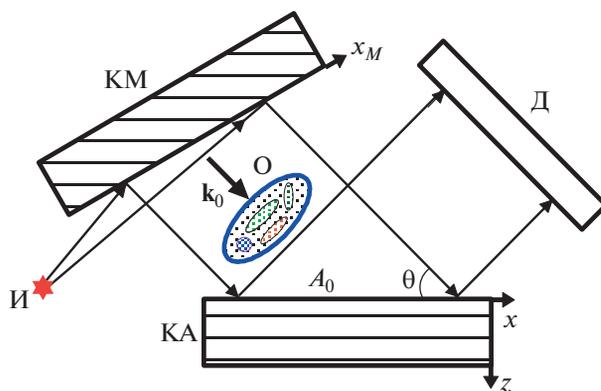


Рис. 1. Двухкристальная схема регистрации рентгенодифракционного ФК: И – источник, КМ – кристалл-монохроматор, О – образец, КА – кристалл-анализатор, Д – детектор.

$$E_A(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{E}_A(k_x) \exp(ik_x x) dk_x, \quad (1)$$

где $\tilde{E}_A(k_x)$ – угловой (пространственный) спектр падающего на анализатор излучения, который определяется соотношением

$$\tilde{E}_A(k_x) = (1/2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} A_0(x) \times \exp[-i(k_x - k_{0x})x] dx \equiv \tilde{A}_0(q), \quad (2)$$

где $q = k_x - k_{0x}$. В соответствии с результатами динамической теории дифракции плоских волн с амплитудами $\tilde{A}_0(q)$ и последующего синтеза отраженных волн медленно меняющуюся амплитуду дифрагированного поля на поверхности анализатора $z = 0$ можно представить в виде интеграла

$$A_R(x, \Delta q) = \int_{-\infty}^{\infty} R_A(\Delta q - q) \tilde{A}_0(q) \exp(iqx) dq, \quad (3)$$

где $R_A(\Delta q - q)$ – амплитудный коэффициент отражения от КА. Здесь $\Delta q = -k_0\gamma_0\Delta\theta$, $\gamma_0 = \sin(\theta_B + \psi)$, а явный вид функции $R_A(q)$ определяется выражением [22]:

$$R_A(q) = \sqrt{b} \left(-\eta \pm \sqrt{\eta^2 - 1} \right), \quad (4)$$

где $\eta = (q + q_0)/\Delta q_B$,

$$q_0 = \frac{k_0\chi_0(\gamma_0 + \gamma_h)}{2\sin 2\theta_B}, \quad \Delta q_B = \frac{Ck_0\sqrt{\gamma_0\gamma_h}\sqrt{\chi_h\chi_{\bar{h}}}}{\sin 2\theta_B}.$$

Здесь Δq_B – полуширина КДО в q -представлении, $\chi_{0,h,\bar{h}}$ – фурье-компоненты рентгеновской поляризуемости, $\gamma_h = \sin(\theta_B - \psi) > 0$, $b = \gamma_0/\gamma_h$ – коэффициент асимметрии брэгговского отражения, $C = 1$ и $C = \cos 2\theta_B$ для σ - и π -поляризованного излучения соответственно.

Подстановка углового спектра $\tilde{A}_0(q)$ (2) в интеграл (3) приводит к следующему выражению для амплитуды дифрагированного поля на поверхности анализатора в координатном представлении:

$$A_R(x, \Delta q) = \int_{-\infty}^{\infty} A_0(x - \xi) G(\xi) \exp(i\Delta q \xi) d\xi, \quad (5)$$

где

$$G(\xi) = (1/2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} R_A(q) \exp(-iq\xi) dq \quad (6)$$

– функция Грина в задаче о брэгговском дифракционном отражении пространственно неоднородного рентгеновского пучка от кристалла. Соотношения (3) (в спектральном представлении) и (5) (в прямом пространстве) являются полностью эквивалентными. Однако в ряде случаев на практике в условиях справедливости приближения модели искаженной плоской волны и статистической теоремы Винера–Хинчина [41] удобнее использовать соотношение (3) (подробнее см. ниже).

Из соотношения (6) легко получить простую оценку для величины пространственного разрешения метода фазового контраста с КА: $\Delta x_A \approx 1/\Delta q_B = \Lambda \sin 2\theta_B / 2\gamma_0 \gamma_h$, где $\Lambda = \lambda \sqrt{\gamma_0 \gamma_h} / \pi C |\chi_h|$ – глубина экстинкции. В случае симметричной дифракции $\Delta x_A = \Lambda \text{ctg} \theta_B$. Интересно отметить, что угловая полуширина КДО $\Delta \theta_B = \Delta q_B / k_0 \gamma_0$ связана с длиной волны и глубиной экстинкции соотношением $\Delta \theta_B = \lambda \gamma_h / \pi \Lambda \sin 2\theta_B$, которое формально совпадает с полушириной углового спектра пучка при прохождении плоской волны через щель [44] с шириной, примерно равной глубине экстинкции.

В случае существенного увеличения расстояний между элементами схемы на рис. 1 или при наличии достаточно мелких деталей в объекте с микронными размерами можно внести в соотношения (3) и (5) пропагаторы распространения излучения в свободном пространстве [44]. Критерием нахождения элементов схемы в ближнем поле, когда можно пренебречь этими пропагаторами, является выполнение условия для волновых параметров $D_j = \lambda_j / \pi a^2 \leq 1$ [44], где l_j – последовательные расстояния между элементами на рис. 1, a – характерные размеры либо источника излучения, самого объекта, либо его внутренних мелких деталей. Если, например, $a \approx 5$ мкм, то требуемые расстояния $l_j \leq 1$ м, что почти всегда заведомо выполняется в лабораторных условиях.

Амплитуда поля $A_M(x_M)$, отраженного от монохроматора и падающего на образец, также определяется соотношениями типа (1)–(5) с учетом очевидной замены A_0 на амплитуду поля A_S излучения источника и замены $R_A(q)$ на амплитудный

коэффициент дифракционного отражения от монохроматора $R_M(q)$.

В общем случае амплитуды полей и их угловые спектры, а также функция пропускания являются случайными функциями. Это определяется как статистическими свойствами поля источника излучения, так и приводящими к некогерентному диффузному рассеянию возможными флуктуациями плотности вещества в объеме образца и шероховатостями на его внутренних и внешних границах.

Интенсивность ФК-изображения при фиксированном положении КА Δq определяется как $I_R(x, \Delta q) = \langle |A_R(x, \Delta q)|^2 \rangle$, где угловые скобки означают статистическое усреднение. С учетом соотношения (3) выражение для этой интенсивности имеет следующий вид:

$$I_R(x, \Delta q) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_0(q, q') R(\Delta q - q) \times \\ \times R^*(\Delta q - q') e^{i(q-q')x} dq dq', \quad (7)$$

где $\Phi_0(q, q') = \langle \tilde{A}_0(q) \tilde{A}_0^*(q') \rangle$ – спектральная (в обратном q -пространстве) корреляционная функция излучения, падающего на КА. В свою очередь угловой спектр $\tilde{A}_0(q)$ поля за объектом равен свертке углового спектра падающего излучения $\tilde{A}_M(q')$ и спектра функции пропускания $T(q - q')$.

Если использовать соотношение (5) и учесть, что амплитуда поля на поверхности КА $A_0(x) = A_M(x) T(x)$, то

$$I_R(x, \Delta q) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Gamma_M(\xi, \xi') F(\xi, \xi') G(x - \xi) \times \\ \times G^*(x - \xi') e^{-i\Delta q(\xi - \xi')} d\xi d\xi', \quad (8)$$

где $\Gamma_M(\xi, \xi') = \langle A_M(\xi) A_M^*(\xi') \rangle$ – коррелятор амплитуды поля, отраженного от монохроматора и падающего на образец, $F(\xi, \xi') = \langle T(\xi) T^*(\xi') \rangle$ – корреляционная функция пропускания исследуемого объекта. Здесь учтено, что статистические свойства функции пропускания $T(x)$ не зависят от амплитуды поля $A_M(x)$, сформированной отражением от монохроматора и определяемой статистическими характеристиками источника излучения.

Расчеты ФК-интенсивности следует начинать с рассмотрения статистических свойств источника. Одной из важных моделей является представление об однородном и стационарном случайном поле, для которого коррелятор $\Phi_S(q, q') = \langle \tilde{A}_S(q) \tilde{A}_S^*(q') \rangle = S_S(q) \delta(q - q')$, где $S_S(q)$ – спектральная плотность. В соответствии с теоремой

Винера–Хинчена [41] она связана преобразованием Фурье от поперечной пространственной корреляционной функции $\Gamma_S(\rho) = \langle A_S(x)A_S^*(x + \rho) \rangle$, откуда следует, что

$$S_S(q) = (1/2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} \Gamma_S(\rho) \exp(iq\rho) d\rho. \quad (9)$$

В случае гауссова случайного поля $\Gamma_S(\rho) = \exp[-(\rho/\rho_S)^2]$, где ρ_S – длина пространственной (поперечной) когерентности (ДПК) на поверхности источника. Тогда из соотношения (9) следует, что спектральная плотность излучения источника $S_S(q) = \nu\rho_S \exp[-(q\rho_S/2)^2]$, где $\nu = 1/(2\sqrt{\pi})$. Угловая полуширина спектра этого излучения связана с ДПК соотношением $\Delta\theta_S = \lambda/\pi\rho_S$.

Аналогично с привлечением соотношения (7) можно показать [42], что ДПК поля, отраженного от кристалла-монокроматора, примерно равна $\rho_M = (1/b_M)(\rho_S^2 + L_h^2)^{1/2}$, где $L_h = \Lambda_M \sin 2\theta_B/\gamma_{hM}$, Λ_M – глубина экстинкции монокроматора, b_M – коэффициент асимметрии брэгговского отражения. Следовательно, угловая расходимость рентгеновского пучка, отраженного от монокроматора, определяется в основном степенью асимметрии отражения и шириной КДО монокроматора. С увеличением расстояния z от поверхности рентгеновской трубки ДПК ее излучения увеличивается в соответствии с соотношением

$$\rho_S(z) \approx \rho_S [1 + 2(\lambda z/\pi r_S \rho_S)^2]^{1/2} \approx \lambda z \sqrt{2}/\pi r_S, \quad (10)$$

где r_S – размер фокуса трубки и считается, что ДПК $\rho_S \ll r_S$ [42]. Однако даже в случае микрофокусной трубки с $r_S \approx 10$ мкм условие $\rho_S(z) \approx L_h$ начинает выполняться лишь на расстояниях $z \geq 1-3$ м. А в общем случае, включая источники синхротронного излучения, зависимости поперечного размера пучка, длины пространственной когерентности и угловой ширины спектра от расстояния при произвольных величинах ρ_S , r_S и искривления волнового фронта в начальной плоскости источника $z = 0$ получены при обобщении теоремы Ван Циттерта–Цернике в [42].

Таким образом, частичная степень пространственной когерентности и, как следствие, конечность ДПК приводят к некоторому размытию контраста ФК-изображения. Особенно это касается объектов с характерными размерами порядка глубины экстинкции анализатора в силу конечного пространственного разрешения самого метода регистрации изображения с КА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве примера влияния статистических свойств объекта на рентгеновский ФК рассмотрим

среду в форме плоскопараллельного слоя из слабо поглощающего аморфного материала, который является в среднем однородным, но в нем имеются хаотически распределенные мелкошабные включения с электронной плотностью, отличающейся от средней плотности. Фактически это есть модель биологической ткани, в которой содержатся выпадения микрокальцинатов, характерных на начальной стадии образования аденокарциномы.

На ряде ФК-маммограмм помимо участков с метастазами раковой опухоли и плотной фиброзной ткани, областей лобулярной и протоковой гиперплазии, а также отдельных микрокальцинатов размером $\sim 50-150$ мкм были обнаружены достаточно протяженные области с почти равномерно распределенным положительным или отрицательным контрастом, которые практически никак не проявляли себя в обычном абсорбционном контрасте [21]. Знак ФК в ряде случаев зависел от знака и величины угловой отстройки КА. Ранее это явление не получило своего объяснения.

Покажем, что к такому эффекту может приводить диффузное рассеяние рентгеновского излучения на включениях с микронными и субмикронными размерами, много меньшими, чем пространственное разрешение ФК-метода. Наличие хаотически распределенных в объеме микрокальцинатов приводит к появлению флуктуационной части фазы $\delta\varphi(x)$ в комплексной функции пропускания через объект $T(x)$ (см. также обсуждение влияния явлений декогерентности и экстинкции на ФК-изображения в схемах осевой голографии и с КА соответственно в [39]).

В случае гауссовой статистики из соотношения (7) можно получить следующее достаточно простое аналитическое выражение для интенсивности ФК-изображения:

$$I_R(x, \Delta q) = \int_{-\infty}^{\infty} S_0(q) |R(\Delta q - q)|^2 dq. \quad (11)$$

Здесь $S_0(q)$ – спектральная плотность излучения, падающего на КА, которая имеет вид суммы двух слагаемых:

$$S_0(q) = S_M(q) f_{DW} + S_{ds}(q), \quad (12)$$

где

$$S_M(q) = \nu\rho_M \exp[-(q\rho_M/2)^2],$$

$$S_{ds}(q) = W\nu\rho_{ds} \exp[-(q\rho_{ds}/2)^2],$$

$$f_{DW} = \exp(-W), \quad W = \langle |\delta\varphi(x)|^2 \rangle,$$

$$\rho_{ds} = \rho_M \rho_\varphi / (\rho_M^2 + \rho_\varphi^2)^{1/2}.$$

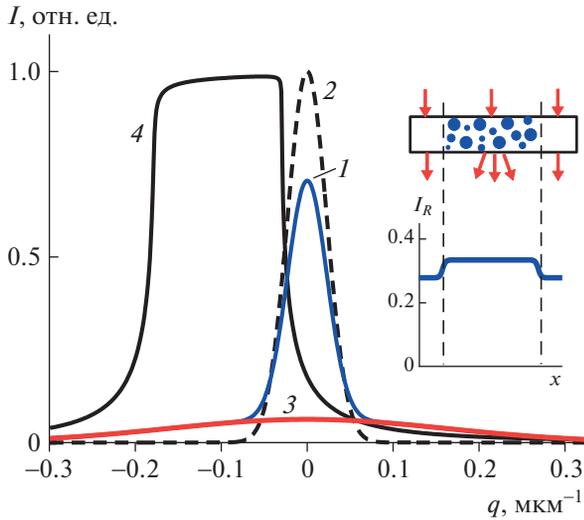


Рис. 2. Угловые спектры падающего на анализатор излучения и КДО: 1 – $S_0(q)$, 2 – $S_M(q)$, 3 – $S_{ds}(q)$, 4 – $|R(\Delta q - q)|^2$. Профиль ФК-изображения $I_R(x, \Delta q)$ показан на вставке. Излучение $\text{MoK}\alpha$, $\text{Si}(111)$, $\Delta\theta = -1.4\Delta\theta_B$, $b = 1$, $b_M = 0.2$, $\rho_M = 7$ мкм, $\sigma_l = 2$ мкм, $\sigma_\delta = 0.75 \cdot 10^{-6}$, $N = 10$, $\rho_\varphi = 1$ мкм.

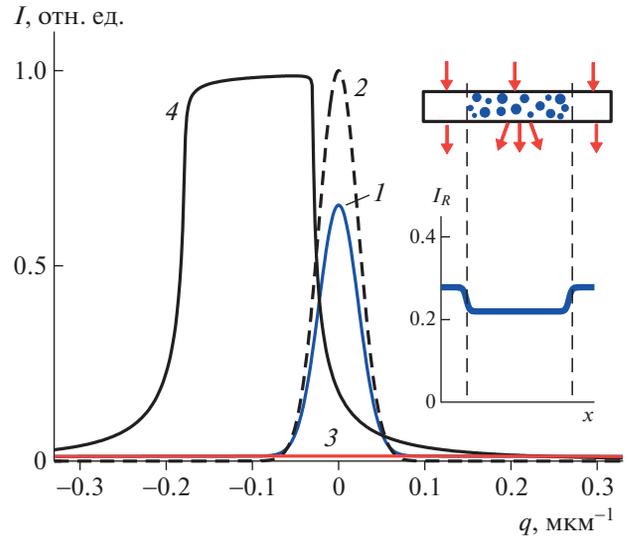


Рис. 3. Угловые спектры падающего на анализатор излучения и КДО: 1 – $S_0(q)$, 2 – $S_M(q)$, 3 – $S_{ds}(q)$, 4 – $|R(\Delta q - q)|^2$. Профиль интенсивности ФК-изображения $I_R(x, \Delta q)$ показан на вставке. Длина корреляции флуктуаций фазы $\rho_\varphi = 0.2$ мкм. Остальные параметры, как в подписи к рис. 2.

Здесь $S_M(q)$ – спектральная плотность пучка излучения, отраженного от монохроматора, $S_{ds}(q)$ – угловой спектр диффузного рассеяния на шероховатостях и объемных неоднородностях (микровключениях) в объекте, f_{DW} – фактор Дебая–Валлера, ρ_M – длина пространственной когерентности излучения, отраженного от монохроматора, ρ_{ds} – корреляционная длина излучения, диффузно рассеянного образцом, ρ_φ – корреляционная длина флуктуаций фазы вдоль поверхности КА. Случайная фаза $\delta\varphi(x) \approx k_0 N \Delta\delta(x) \Delta l(x)$, где N – среднее число микровключений вдоль нормали к поверхности объекта, определяется флуктуациями декремента преломления $\Delta\delta(x)$ и случайными размерами микрокальцинов $\Delta l(x)$ (или высот шероховатостей на границах объекта, в этом случае $N = 2$) со своими среднеквадратичными величинами $\sigma_\delta = \langle \Delta\delta(x)^2 \rangle^{1/2}$ и $\sigma_l = \langle \Delta l(x)^2 \rangle^{1/2}$.

Интенсивность ФК-изображения (11) определяется площадью пересечения падающего спектра $S_0(q)$ и КДО кристалла-анализатора $|R(\Delta q - q)|^2$. Из рис. 2 видно, что при данных параметрах из-за наличия фиксированной угловой отстройки Δq и смещения спектра падающего излучения по отношению к КДО левая часть спектра диффузного рассеяния $S_{ds}(q)$ (кривая 3) попадает в область с достаточно большим коэффициентом отражения $|R(\Delta q - q)|^2 \approx 1$, тогда как правая часть этого спектра почти выходит за пределы КДО, где

$|R(\Delta q - q)|^2 \ll 1$. В итоге, несмотря на описываемое фактором Дебая–Валлера некоторое уменьшение максимума спектра $S_0(q)$ (кривая 1) по сравнению с $S_M(q)$ (кривая 2), общая интенсивность $I_R(x, \Delta q)$ превышает контраст в той области образца, где микровключения отсутствуют (вставка на рис. 2).

Однако отметим, что при некоторых других параметрах, входящих в (12), возможно понижение интенсивности ФК-изображения по отношению к окружающему фону. Например, из рис. 3 видно, что уменьшение продольной корреляционной длины флуктуаций фазы ρ_φ приводит к уменьшению и уширению углового спектра диффузного рассеяния и, как следствие, к изменению знака ФК с положительного на отрицательный.

К ВОПРОСУ О СВЕРТКАХ

В основополагающих монографиях [45–49] по динамической теории дифракции рентгеновских лучей в разделе, посвященном двухкристальному спектрометру, приведено следующее соотношение для интенсивности прошедшего излучения в виде свертки КДО монохроматора и анализатора:

$$I(\Delta\theta) = \int_{-\infty}^{\infty} P_M(\alpha) P_A(\alpha - \Delta\theta) d\alpha, \quad (13)$$

где $P_j(\alpha) = |R_j(\alpha)|^2$ – кривые дифракционного отражения интенсивности при падении плоской монохроматической волны ($j = M, A$). Отметим, что в реальности в спектрометре распространяются не плоские волны, а ограниченные пучки. Кроме того, аргументы функций в (13) появляются просто из анализа хода различных падающих и отраженных лучей, рассматриваемых в приближении геометрической оптики. Наконец, во входящих в интеграл (13) интенсивностях (КДО) отсутствуют фазы волн, поэтому теряется информация о статистических свойствах излучения, падающего на двухкристальный спектрометр.

В связи с этим, а также исходя из самых общих представлений, развитых в рентгеновской волновой оптике, естественно поставить вопрос – а нельзя ли вместо свертки интенсивностей в (13) использовать квадрат модуля свертки соответствующих амплитудных коэффициентов отражения, т.е. вместо (13) использовать выражение

$$I(\Delta\theta) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} R_M(\alpha)R_A(\alpha - \Delta\theta)d\alpha \right|^2. \quad (14)$$

Обсудим этот вопрос более подробно. По аналогии с соотношением (3) запишем выражение для пространственного распределения амплитуды поля на выходе из анализатора при отсутствии образца, т.е. при $T(x) = 1$:

$$A_R(x, \Delta q) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{A}_M(q)R_A(\Delta q - q) \exp(iqx)dq, \quad (15)$$

где угловой спектр излучения, отраженного от монохроматора, определяется произведением $\tilde{A}_M(q) = \tilde{A}_S(q)R_M(q)$ углового спектра излучения источника и амплитудного коэффициента отражения от монохроматора, установленного в точном брэгговском положении. Тогда интенсивность отраженного излучения в точке x может быть записана в виде двойного интеграла

$$I(x, \Delta\theta) = \left\langle |A_R(x, \Delta\theta)|^2 \right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Gamma_S(q, q')R_M(q)R_M^*(q')R_A(\Delta q - q) \times \quad (16)$$

$$\times R_A^*(q - q')e^{i(q-q')x} dqdq',$$

где $\Gamma_S(q, q') = \langle \tilde{A}_S(q)\tilde{A}_S^*(q') \rangle$ – корреляционная функция излучения источника в q -представлении. Следовательно, профиль отраженного пучка, измеряемый, например, координатным детектором, несет определенную информацию о статистических свойствах излучения источника.

Однако, если детектор измеряет полную (интегральную) интенсивность, отраженную от КА, т.е.

$$I(\Delta q) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x, \Delta q)dx, \quad (17)$$

то такая информация теряется. Действительно, при подстановке соотношения (16) в интеграл (17) в результате интегрирования функции $\exp[i(q - q')x]$ по координате x появляется дельта-образный множитель $2\pi\delta(q - q')$, что при последующем интегрировании по q' приводит к появлению квадратов модулей амплитудных коэффициентов отражения, т.е. к КДО. В итоге, если в (16) перейти к угловым переменным $\Delta\theta = -\Delta q/k_0\gamma_0$, $\alpha = -q/k_0\gamma_0$ и вынести из-под знака интеграла угловой спектр источника $\Gamma_S(\alpha) = \langle |\tilde{A}_S(\alpha)|^2 \rangle$ в том случае, когда его ширина много больше ширины КДО монохроматора и анализатора, то придем в точности к общепринятому выражению (13). Однако может иметь место другая ситуация, которая реализуется в случае конечного интервала интегрирования в (17), что эквивалентно, например, установлению перед детектором достаточно узкой щели и может приводить к искажению угловой зависимости (17) по сравнению с (14).

Угловой спектр $\Gamma_S(\alpha)$ падающего на спектрометр излучения можно трактовать как аппаратную функцию, которую часто используют при сопоставлении теории с экспериментом. Его ширина $\Delta\alpha_S$ зависит от таких параметров, как размер падающего пучка, ДПК и форма функции пространственной когерентности. Так как одно и то же значение ширины $\Delta\alpha_S$ может быть реализовано для разных наборов этих параметров, то они не могут быть определены из измеренной КДО. Иными словами, двухкристальная кривая интенсивности дифракционного отражения не несет никакой информации о статистических характеристиках как падающего, так и дифрагированного излучений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен статистический подход для описания формирования рентгеновских фазоконтрастных изображений в схеме с КА в случае слабо поглощающих некристаллических объектов со случайными мелкомасштабными неоднородностями плотности среды. Дано объяснение явлениям повышения и/или уменьшения величины ФК от областей с хаотически распределенными микроалюцинатами в зависимости от их среднеквадратичных размеров, величины относительного декремента преломления, длин пространственной когерентности излучения и

корреляции фазы в результате дифракционно усиленного малоуглового диффузного рассеяния. Показана эквивалентность подходов в теории двухкристального рентгеновского спектрометра, основанных на анализе свертки кривых интенсивности дифракционного отражения и статистически усредненного квадрата модуля свертки амплитудных коэффициентов отражения от монокроматора и анализатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Forster E., Goetz K., Zaumseil P.* // *Kristall Technik*. 1980. V. 15. P. 937.
<https://doi.org/10.1002/crat.19800150812>
2. *Подурец К.М., Соменков В.А., Шильштейн С.Ш.* // *ЖТФ*. 1989. Т. 59. С. 115.
3. *Podurets K.M., Somenkov V.A., Shilstein S.Sh.* // *Physica B*. 1989. V. 156–157. P. 691.
[https://doi.org/10.1016/0921-4526\(89\)90765-5](https://doi.org/10.1016/0921-4526(89)90765-5)
4. *Соменков В.А., Ткалич А.К., Шильштейн С.Ш.* // *ЖТФ*. 1991. Т. 61. С. 197.
5. *Ингал В.Н., Беляевская Е.А.* // *ЖТФ*. 1993. Т. 63. С. 137.
6. *Ingal V.N., Beliaevskaya E.A.* // *J. Phys. D*. 1995. V. 28. P. 2314.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/28/11/012>
7. *Gao D., Davis T.J., Wilkins S.W.* // *Aust. J. Phys.* 1995. V. 48. P. 103.
<https://doi.org/10.1071/PN950103>
8. *Davis T.J., Gao D., Gureyev T.E. et al.* // *Nature*. 1995. V. 373. P. 595.
<https://doi.org/10.1038/373595a0>
9. *Davis T.J., Gureyev T.E., Gao D. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 1995. V. 74. P. 3173.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.3173>
10. *Бушуев В.А., Ингал В.Н., Беляевская Е.А.* // *Кристаллография*. 1996. Т. 41. № 5. С. 808.
11. *Chapman D., Thomlinson W., Arfelli F. et al.* // *Rev. Sci. Instrum.* 1996. V. 67. P. 3360.
<https://doi.org/10.1063/1.1147502>
12. *Шильштейн С.Ш., Подурец К.М., Соменков В.А., Манушкин А.А.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования*. 1996. № 3–4. С. 231.
13. *Ingal V.N., Beliaevskaya E.A.* // *Physica Medica*. 1996. V. 12. P. 75.
14. *Ингал В.Н., Беляевская Е.А.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования*. 1996. № 3–4. С. 222.
15. *Ингал В.Н., Беляевская Е.А.* // *ЖТФ*. 1997. Т. 67. С. 68.
16. *Bushuev V.A., Beliaevskaya E.A., Ingal V.N.* // *Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis.* 1997. V. 19 D. P. 513.
<https://doi.org/10.1007/BF03041011>
17. *Ingal V.N., Beliaevskaya E.A.* // *Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis.* 1997. V. 19 D. P. 553.
<https://doi.org/10.1007/BF03041016>
18. *Gureyev T.E., Wilkins S.W.* // *Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis.* 1997. V. 19 D. P. 545.
<https://doi.org/10.1007/BF03041015>
19. *Chapman D., Thomlinson W., Johnston R.E. et al.* // *Phys. Med. Biol.* 1997. V. 42. P. 2015.
<https://doi.org/10.1088/0031-9155/42/11/001>
20. *Beliaevskaya E.A., Gambaccini M., Ingal V.N. et al.* // *Physica Medica*. 1998. V. 14. P. 19.
21. *Ingal V.N., Beliaevskaya E.A., Brianskaya A.P., Merkurieva R.D.* // *Phys. Med. Biol.* 1998. V. 43. P. 2555.
<https://doi.org/10.1088/0031-9155/43/9/009>
22. *Бушуев В.А., Ингал В.Н., Беляевская Е.А.* // *Кристаллография*. 1998. Т. 43. № 4. С. 586.
23. *Бушуев В.А., Сергеев А.А.* // *Письма в ЖТФ*. 1998. Т. 24. № 21. С. 55.
24. *Бушуев В.А., Конев А.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования*. 1998. № 10. С. 5.
25. *Бушуев В.А., Сергеев А.А.* // *Письма в ЖТФ*. 1999. Т. 25. № 3. С. 1.
<https://doi.org/10.1134/1.1262407>
26. *Бушуев В.А., Сергеев А.А.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования*. 2000. № 9. С. 48.
27. *Бушуев В.А., Петраков А.П.* // *Кристаллография*. 2001. Т. 46. № 2. С. 209.
<https://doi.org/10.1134/1.1358388>
28. *Бушуев В.А., Сергеев А.А.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования*. 2003. № 1. С. 52.
29. *Бушуев В.А., Гуськова М.А.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2005. Т. 69. С. 229.
30. *Pavlov K.M., Kewish C.M., Davis J.R., Morgan M.J.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2001. V. 34. P. A168.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/10A/335>
31. *Pavlov K.M., Gureyev T.E., Paganin D. et al.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2004. V. 37. P. 2746.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/37/19/021>
32. *Snigirev A., Snigireva I., Kohn V. et al.* // *Rev. Sci. Instrum.* 1995. V. 66. P. 5486.
<https://doi.org/10.1063/1.1146073>
33. *Snigirev A., Snigireva I., Kohn V.G., Kuznetsov S.M.* // *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. A*. 1996. V. 370. P. 634.
[https://doi.org/10.1016/0168-9002\(95\)00849-7](https://doi.org/10.1016/0168-9002(95)00849-7)
34. *Wilkins S.W., Gureyev T.E., Gao D. et al.* // *Nature*. 1996. V. 384. P. 335.
<https://doi.org/10.1038/384335a0>
35. *Cloetens P., Barrett R., Baruchel J. et al.* // *J. Phys. D*. 1996. V. 29. P. 133.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/29/1/023>
36. *Gureyev T.E., Wilkins S.W.* // *J. Opt. Soc. Am. A*. 1998. V. 15. P. 579.
37. *Gureyev T.E., Wilkins S.W.* // *Opt. Commun.* 1998. V. 147. P. 229.
[https://doi.org/10.1016/S0030-4018\(97\)00637-8](https://doi.org/10.1016/S0030-4018(97)00637-8)
38. *Gureyev T.E., Raven C., Snigirev A. et al.* // *J. Phys. D*. 1999. V. 32. P. 563.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/32/5/010>

39. *Nesterets Ya. I.* // Opt. Commun. 2008. V. 281. P. 533. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2007.10.025>
40. *Шовкун В.Я.* // Медицинская физика. 2007. № 2. С. 25.
41. *Ахманов А.С., Дьяков Ю.Е., Чиркин А.С.* Введение в статистическую радиофизику и оптику. М.: Наука, 1981. 640 с.
42. *Бушуев В.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2009. Т. 73. С. 56. <https://doi.org/10.3103/S1062873809010158>
43. *Бушуев В.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2010. Т. 74. С. 47. <https://doi.org/10.3103/S1062873810010119>
44. *Виноградова М.Б., Руденко О.В., Сухоруков А.П.* Теория волн. М.: Наука, 1990. 432 с.
45. *Джеймс Р.* // Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М.: ИЛ, 1950. С. 283.
46. *Пинскер З.Г.* // Динамическое рассеяние рентгеновских лучей в идеальных кристаллах. М.: Наука, 1974. С. 240.
47. *Пинскер З.Г.* // Рентгеновская кристаллооптика. М.: Наука, 1982. С. 225.
48. *Иверонова В.И., Ревкевич Г.П.* // Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: Изд-во Моск. ун-та. 1978. С. 135.
49. *Authier A.* // Dynamical theory of X-ray diffraction. N.-Y.: Oxford University Press, 2001. P. 455.

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 548.732

РЕКУРРЕНТНЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СКОЛЬЗЯЩЕЙ НЕКОМПЛАНАРНОЙ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В МНОГОСЛОЙНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ

© 2023 г. В. А. Бушуев¹, А. П. Орешко^{1,*}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: ap.oreshko@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 10.01.2023 г.

После доработки 10.01.2023 г.

Принята к публикации 18.01.2023 г.

Рассмотрено зеркальное отражение рентгеновских лучей от многослойных кристаллических структур на поверхности монокристалла в условиях скользящей некопланарной дифракции. Получены рекуррентные соотношения нового типа. Показана высокая чувствительность угловой зависимости интенсивности зеркального отражения в области дифракции к толщинам и числу слоев, их деформации и степени аморфизации.

DOI: 10.31857/S0023476123700091, EDN: XARZAZ

ВВЕДЕНИЕ

Дифракция рентгеновских лучей на кристаллических плоскостях, почти перпендикулярных поверхности, в условиях скользящего падения широко используется для диагностики приповерхностных слоев монокристаллов [1]. Так как падающий и дифрагированный пучки составляют малые углы с поверхностью, близкие к области полного внешнего отражения, то глубина проникновения излучения в кристалл из-за эффекта зеркального отражения (ЗО) резко уменьшается, что позволяет исследовать ультратонкие слои и пленки толщиной 1–10 нм и больше.

Теория скользящей дифракции развивалась вначале для простейших случаев идеального кристалла [2, 3], кристалла с однородной аморфной [4, 5] и кристаллической пленкой (бикристалл) [6], кристаллической пленки на аморфной подложке [1, 7]. В дальнейшем для анализа скользящей дифракции в кристаллах с меняющимися по глубине параметрами развивались кинематическое приближение теории дифракции [8, 9], метод рекуррентных соотношений [10], а также различные разновидности матричных методов [11–14].

Внимание во всех работах по данной теме уделялось анализу лишь дифракционного отражения рентгеновских лучей и совершенно не исследовалась угловая зависимость интенсивности ЗО. В многочисленных работах по этой проблеме изучали в основном влияние ЗО на процесс дифрак-

ции и оставляли без внимания другой не менее интересный эффект – влияние дифракции на ЗО. Вместе с тем, как впервые было кратко отмечено в [15], а затем подробно рассмотрено теоретически [16] и обнаружено экспериментально [17, 18], угловое поведение ЗО в области дифракции при фиксированном угле скольжения весьма заметно зависит от наличия и толщины ультратонкой аморфной пленки на поверхности. В [19] в двухволновом приближении теории дифракции было рассмотрено ЗО рентгеновских лучей от многослойных аморфных и кристаллических структур на поверхности монокристалла в условиях скользящей некопланарной дифракции.

В настоящей работе на основе рекуррентных соотношений нового типа построена точная теория ЗО от многослойных кристаллических структур в условиях скользящей брэгговской дифракции рентгеновских лучей и показана высокая чувствительность кривых ЗО к параметрам многослойных кристаллических структур.

МНОГОСЛОЙНАЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Рассмотрим задачу о зеркальном и дифракционном отражении плоской монохроматической рентгеновской волны $E_0 \exp(i\mathbf{k}_0 \mathbf{r})$ от многослойной структуры (МС), состоящей из N плоскопараллельных кристаллических слоев с толщинами d_n , фурье-компонентами поляризуемости χ_{0n} , χ_{ln}

и векторами обратной решетки \mathbf{h}_n , на кристаллической подложке. Излучение падает из вакуума под произвольным углом скольжения φ_0 по отношению к поверхности так, что одновременно имеет место дифракционное отражение от атомно-кристаллических плоскостей, составляющих произвольный угол ψ_n по отношению к нормали \mathbf{n} к поверхности, направленной в глубь многослойной структуры вдоль оси z .

Точное решение задачи динамической дифракции возможно лишь при условии равенства тангенциальных (вдоль границы раздела слоев) компонент векторов обратной решетки каждого из слоев $MC\ h_{nt} = h_n$, т.е. в случае когерентного сопряжения атомно-кристаллических плоскостей на границах раздела. В противном случае необходим анализ интерференции многократно рассеянного излучения, состоящего в пленке из бесконечного набора плоских волн [6, 20].

Условие $h_{nt} = h_n$, или эквивалентное ему равенство $h \cos \psi = h_n \cos \psi_n$, накладывает ограничение на допустимые углы скоса отражающих плоскостей слоев ψ_n : $\cos \psi_n = (1 + \delta_n) \cos \psi$, где $\delta_n = \Delta a_n / a_0$ – деформация n -го слоя МС, ψ – угол наклона атомно-кристаллических плоскостей подложки.

Поле над поверхностью МС состоит из падающей, зеркально-отраженной и дифрагированной волн с амплитудами E_0 , E_S и E_h соответственно:

$$\mathbf{E}_{vac}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 \exp(i\mathbf{k}_0\mathbf{r}) + \mathbf{E}_S \exp(i\mathbf{k}_S\mathbf{r}) + \mathbf{E}_h \exp(i\mathbf{k}_h\mathbf{r}), \quad (1)$$

где \mathbf{k}_0 , \mathbf{k}_S и \mathbf{k}_h – волновые векторы падающей, зеркально-отраженной и дифрагированной волн соответственно, причем $|\mathbf{k}_0| = k_0$, где $k_0 = 2\pi/\lambda$ – длина волнового вектора в вакууме, а λ – длина волны.

Падающая рентгеновская волна возбуждает в подложке когерентную суперпозицию проходящей и дифрагированной волн:

$$\mathbf{E}_{cr}(\mathbf{r}) = \mathbf{D}_0 \exp(i\mathbf{q}_0\mathbf{r}) + \mathbf{D}_h \exp(i\mathbf{q}_h\mathbf{r}), \quad (2)$$

где D_0 и D_h – амплитуды, $\mathbf{q}_0 = \mathbf{k}_0 + k_0\epsilon\mathbf{n}$ и $\mathbf{q}_h = \mathbf{q}_0 + \mathbf{h}$ – волновые векторы проходящей и дифрагированной волн в кристалле-подложке соответственно, а \mathbf{h} – вектор обратной решетки кристалла-подложки. Величина ϵ находится из решения дисперсионного уравнения динамической теории дифракции, которое в общем случае является уравнением четвертой степени [16, 17].

В случае кристаллического слоя конечной толщины при решении дисперсионного уравнения нужно учитывать все четыре корня, поэтому в общем случае поле в произвольном n -м слое состоит из четырех проходящих и четырех дифрагированных волн:

$$\mathbf{E}_f^n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^4 \mathbf{A}_{0j}^n \exp(i\mathbf{a}_{0j}^n\mathbf{r}) + \sum_{j=1}^4 \mathbf{A}_{hj}^n \exp(i\mathbf{a}_{hj}^n\mathbf{r}), \quad (3)$$

где \mathbf{A}_{0j}^n , \mathbf{A}_{hj}^n – амплитуды, $\mathbf{a}_{0j}^n = \mathbf{k}_0 + k_0\epsilon_{nj}\mathbf{n}$, $\mathbf{a}_{hj}^n = \mathbf{a}_{0j}^n + \mathbf{h}_n$ – волновые векторы проходящих и дифрагированных волн в n -м слое.

Условия непрерывности тангенциальных компонент электрического и магнитного полей на границе раздела n -го и $n + 1$ -го слоев для волн, возбужденных падающим излучением, приводят к следующей системе граничных условий (координата z в каждом n -м слое отсчитывается от его верхней границы, нумерация слоев ведется сверху вниз от границы вакуум–пленка):

$$A_{01}^n \sum_{j=1}^4 Q_j^n g_j^n = A_{01}^{n+1} \sum_{j=1}^4 Q_j^{n+1}, \quad (4.1)$$

$$A_{01}^n \sum_{j=1}^4 \Gamma_{f0j}^n Q_j^n g_j^n = A_{01}^{n+1} \sum_{j=1}^4 \Gamma_{0j}^{n+1} Q_j^{n+1}, \quad (4.2)$$

$$A_{01}^n \sum_{j=1}^4 R_j^n Q_j^n g_j^n \tau^n = A_{01}^{n+1} \sum_{j=1}^4 R_j^{n+1} Q_j^{n+1}, \quad (4.3)$$

$$A_{01}^n \sum_{j=1}^4 \Gamma_{hj}^n R_j^n Q_j^n g_j^n \tau^n = A_{01}^{n+1} \sum_{j=1}^4 \Gamma_{hj}^{n+1} R_j^{n+1} Q_j^{n+1}, \quad (4.4)$$

где Q_j^n – коэффициенты, связывающие амплитуды проходящих волн для различных решений дисперсионного уравнения в n -м слое: $A_{0j}^n = Q_j^n A_{01}^n$ ($Q_1^n = 1$), $g_j^n = \exp(ik_0\Gamma_{0j}^n d_n)$, $\tau^n = \exp(-ik_0\Psi_{Bn} d_n)$ – коэффициенты, учитывающие изменение фазы волн и их поглощение при распространении в n -м слое;

$$\gamma_0 = \sin \varphi_0, \quad \gamma_{h0} = \gamma_0 - \Psi_{Bn}, \quad \Gamma_{0j}^n = \gamma_0 + \epsilon_{nj}, \\ \Gamma_{hj}^n = \gamma_{h0n} + \epsilon_{nj},$$

а $\Psi_{Bn} = 2\sin\psi_n \sin \vartheta_B$ – эффективный параметр наклона отражающих плоскостей.

Разделив уравнения (4.1)–(4.3) на (4.1), получим рекуррентную связь для коэффициентов Q_j^n в соседних слоях:

$$Q_2^n = -[T_{31}(T_{23}T_{14} - T_{24}T_{13}) + T_{33}(T_{24}T_{11} - T_{21}T_{14}) + T_{34}(T_{21}T_{13} - T_{23}T_{11})](g_1^n/g_2^n)/Q_0, \quad (5.1)$$

$$Q_3^n = -[T_{31}(T_{24}T_{12} - T_{22}T_{14}) + T_{33}(T_{21}T_{14} - T_{24}T_{11}) + T_{34}(T_{22}T_{11} - T_{21}T_{12})](g_1^n/g_3^n)/Q_0, \quad (5.2)$$

$$Q_4^n = -[T_{31}(T_{22}T_{13} - T_{23}T_{12}) + T_{32}(T_{23}T_{11} - T_{21}T_{13}) + T_{33}(T_{21}T_{12} - T_{22}T_{11})](g_1^n/g_4^n)/Q_0, \quad (5.3)$$

где введены обозначения

$$Q_0 = T_{32}(T_{23}T_{14} - T_{24}T_{13}) + T_{33}(T_{24}T_{12} - T_{22}T_{14}) + T_{34}(T_{22}T_{13} - T_{23}T_{12}),$$

$$T_{1i} = \sum_{j=1}^4 (\Gamma_{0i}^n - \Gamma_{0j}^{n+1}) Q_j^{n+1},$$

$$T_{2i} = \sum_{j=1}^4 (R_i^n \tau^n - R_j^{n+1}) Q_j^{n+1},$$

$$T_{3i} = \sum_{j=1}^4 (\Gamma_{hi}^n R_i^n \tau^n - \Gamma_{hj}^{n+1} R_j^{n+1}) Q_j^{n+1}.$$

Амплитудные коэффициенты зеркального $R_S = E_S/E_0$ и дифракционного $R_h = E_h/E_0$ отражений от МС примут вид

$$R_S = \frac{\sum_{j=1}^4 (\gamma_0 - \Gamma_{0j}^1) Q_j^1}{\sum_{j=1}^4 (\gamma_0 + \Gamma_{0j}^1) Q_j^1}, \tag{6.1}$$

$$R_h = 2\gamma_0 \frac{\sum_{j=1}^4 R_j^1 Q_j^1}{\sum_{j=1}^4 (\gamma_0 + \Gamma_{0j}^1) Q_j^1}. \tag{6.2}$$

Кривая дифракционного отражения (КДО) $P_h(\Delta\vartheta) = (\sin\varphi_h/\sin\varphi_0) |R_h|^2$. Угол выхода дифрагированного излучения φ_h определяется из условия $\sin\varphi_h = -k_{hz}/k_0$. Так как нормальная компонента $k_{hz} = -(k_0^2 - k_{ht}^2)^{1/2}$, где $k_{ht} = k_{0t} + h_t$ – проекция на поверхность МС, то углы выхода φ_h не зависят от номера слоя и определяются выражением $\sin\varphi_h = [(\gamma_0 - 2\sin\psi\sin\vartheta_B)^2 + \alpha]^2$.

Область над МС и подложку удобно рассматривать как слои с номерами $n = 0$ и $n = N + 1$. Соотношения (5) решаются последовательно снизу вверх. Так как в подложке распространяются только две проходящие и две дифрагированные волны, то граничные условия, необходимые для решения (5), примут вид $Q_3^{N+1} = Q_4^{N+1} = R_3^{N+1} = R_4^{N+1} = 0$, $Q_i^{N+1} = Q_{0i}^{N+1} g_i$, $R_i^{N+1} = R_{0i} \tau_c$, где R_{0i} – амплитудный коэффициент дифракционного отражения от подложки, Q_{0i}^{N+1} – коэффициенты, связывающие амплитуды проходящих волн для различных решений дисперсионного уравнения в подложке $A_{0i}^{N+1} = Q_{0i}^{N+1} A_{01}^{N+1}$ ($i = 1, 2$); $\tau_c = \exp(-ik_0\psi_B d_N)$, $g_i = \exp(-ik_0\Gamma_{0i} d_N)$. При этом коэффициент Q_{02}^{N+1} определяется из решения уравнения

$$\sum_{j=1}^4 (\gamma_h + \Gamma_{hj}^1) R_j^1 Q_j^1 = 0, \tag{7}$$

где коэффициенты Q_j^1 с помощью рекуррентных соотношений (5) нужно выразить через Q_{02}^{N+1} .

Соотношения (5) являются новым типом рекуррентных соотношений в теории дифракции и в отличие от формул Дарвина [21] и Колпакова [22] позволяют вычислять амплитуды волн во всех слоях. Действительно, для нахождения амплитуд волн в каждом слое достаточно воспользоваться уравнением (4.1) с граничным условием

$$A_{01}^1 = \frac{2\gamma_0}{\sum_{j=1}^4 (\gamma_0 + \Gamma_{0j}^1) Q_j^1} E_0, \tag{8}$$

где предварительно нужно определить коэффициенты Q_j^1 .

Для оценки общности полученных соотношений (5) рассмотрим, как и ранее, хорошо известные частные случаи.

1. В случае МС, состоящей из аморфных слоев, в каждом слое будут распространяться только две, проходящая и зеркально отраженная от нижней границы слоя, волны, возбужденные падающим излучением. Пусть это будут волны с амплитудами A_{01}^n и $A_{02}^n = Q_2^n A_{01}^n$, при этом коэффициент Q_2^n связывает амплитуды проходящей и зеркально отраженной волн. Тогда $Q_3^n = Q_4^n = 0$, а из граничных условий следует, что и $T_{2i} = T_{3i} = T_{13} = T_{14} = 0$.

В итоге получим известное [23] рекуррентное соотношение:

$$Q_2^n = \frac{r_{n,n+1} + Q_2^{n+1}}{1 + r_{n,n+1} Q_2^{n+1}} (g_1^n)^2, \tag{9}$$

где $r_{n,n+1} = (\Gamma_{f01}^n - \Gamma_{f01}^{n+1}) / (\Gamma_{f01}^n + \Gamma_{f01}^{n+1})$ – френелевские коэффициенты отражения от границы раздела слоев с индексами n и $n + 1$ и учтена связь, возникающая для нормальных компонент волновых векторов волн, распространяющихся в аморфной среде: $\Gamma_{01}^n = -\Gamma_{02}^n = (\gamma_0^2 + \chi_{0n})^{1/2}$.

2. В случае больших углов скольжения $\varphi_{0,h} > (2-3)\varphi_C$, когда можно пренебречь влиянием ЗО на дифракционное отражение, в каждом слое кристаллической МС распространяются только две проходящие и две дифрагированные волны. Пусть это будут волны с амплитудами A_{01}^n и $A_{02}^n = Q_2^n A_{01}^n$. Тогда $Q_3^n = Q_4^n = 0$, а из граничных условий следует, что $T_{1i} = T_{3i} = 0$.

Для коэффициентов Q_2^n , связывающих амплитуды проходящих волн в каждом слое, получим рекуррентные соотношения вида [19]:

$$Q_2^n = -[(u_{n1} - w_{n+1})/(u_{n2} - w_{n+1})](g_1^n/g_2^n), \quad (10)$$

где

$$u_{nj} = t^n R_j^n(1+), \quad w_{n+1} = R_1^{n+1} + R_2^{n+1} Q_2^{n+1}.$$

Соотношения (10) разрешаются начиная с нижнего слоя с граничными условиями $Q_2^{N+1} = 0$, $g_j^0 = 1$, $R_1^{N+1} = R_0 \tau^N$, где R_0 – амплитудный коэффициент дифракционного отражения от подложки.

Использование общих соотношений (5), (6) для описания картины зеркального и дифракционного отражения от кристаллической МС встречает определенные трудности, возникающие из-за необходимости разрешения (7) для нахождения граничного условия Q_2^{N+1} в кристаллической подложке. В связи с этим для описания зеркального и дифракционного отражения от кристаллической МС более удобным оказывается иной способ, впервые предложенный для описания ЗО от бикристалла [24]. Для иллюстрации этого способа рассмотрим сначала зеркальное и дифракционное отражение от двухслойной кристаллической пленки на поверхности совершенного кристалла, а затем полученные результаты обобщим на случай произвольного числа слоев.

Запишем граничные условия на границе вакуум–слой 1 в виде:

$$E_0 + E_S = \sum_{j=1}^4 A_{0j}^1, \quad \gamma_0(E_0 - E_S) = \sum_{j=1}^4 \Gamma_{0j}^1 A_{0j}^1, \quad (11)$$

$$E_h = \sum_{j=1}^4 R_j^1 A_{0j}^1, \quad -\gamma_h A_h = \sum_{j=1}^4 \Gamma_{hj}^1 R_j^1 A_{0j}^1.$$

На границе слой 1–слой 2 в виде:

$$\sum_{j=1}^4 A_{0j}^1 g_j^1 = \sum_{j=1}^4 A_{0j}^2, \quad \sum_{j=1}^4 \Gamma_{0j}^1 A_{0j}^1 g_j^1 = \sum_{j=1}^4 \Gamma_{0j}^2 A_{0j}^2,$$

$$\sum_{j=1}^4 R_j^1 A_{0j}^1 g_j^1 \tau^1 = \sum_{j=1}^4 R_j^2 A_{0j}^2, \quad (12)$$

$$\sum_{j=1}^4 \Gamma_{hj}^1 R_j^1 A_{0j}^1 g_j^1 \tau^1 = \sum_{j=1}^4 \Gamma_{hj}^2 R_j^2 A_{0j}^2,$$

а на границе слой 2–подложка в виде:

$$\sum_{j=1}^4 A_{0j}^2 g_j^2 = \sum_{l=1}^2 D_{0l} g_l, \quad \sum_{j=1}^4 \Gamma_{0j}^2 A_{0j}^2 g_j^2 = \sum_{l=1}^2 \Gamma_{0l} D_{0l} g_l,$$

$$\sum_{j=1}^4 R_j^2 A_{0j}^2 g_j^2 \tau^2 = \sum_{l=1}^2 R_{0l} D_{0l} g_l \tau_c, \quad (13)$$

$$\sum_{j=1}^4 \Gamma_{hj}^2 R_j^2 A_{0j}^2 g_j^2 \tau^2 = \sum_{l=1}^2 \Gamma_{hl} R_{0l} D_{0l} g_l \tau_c,$$

где $g_l = \exp(ik_0 \Gamma_{0l} d_2)$, $\tau_c = \exp(-ik_0 \Psi_{B2} d_2)$, а $l = 1, 2$; координата z в n -м слое отсчитывается от его верхней границы, а нумерация слоев ведется сверху вниз от границы вакуум–пленка.

Выразив из (13.3), (13.4) $D_{01} g_1$ и $D_{02} g_2$, преобразуем (13.1), (13.2) к виду

$$\sum_{j=1}^4 T_{1j}^2 A_{0j}^2 g_j^2 = 0, \quad \sum_{j=1}^4 T_{2j}^2 A_{0j}^2 g_j^2 = 0,$$

где $T_{lj}^2 = R_{0l}(\Gamma_{0l} - \Gamma_{0j}^2) \tau_c - R_j^2(\Gamma_{hl} - \Gamma_{hj}^2) \tau_f^2$ и $j = 1-4$; $l = 1, 2$; $k = 3, 4$.

Выразим амплитуды A_{03}^2, A_{04}^2 через A_{01}^2 и A_{02}^2 :

$$A_{03}^2 = U_{13}^2 A_{01}^2 + U_{23}^2 A_{02}^2, \quad A_{04}^2 = -U_{14}^2 A_{01}^2 - U_{24}^2 A_{02}^2, \quad (14)$$

где

$$U_{jk}^2 = \frac{T_{1j}^2 T_{24,23}^2 - T_{2j}^2 T_{14,13}^2 g_j^2}{T_{14}^2 T_{23}^2 - T_{24}^2 T_{13}^2 g_k^2}. \quad (15)$$

Подставим полученные выражения для амплитуд A_{03}^2 и A_{04}^2 в (12.3), (12.4), выразим отсюда оставшиеся амплитуды A_{01}^2, A_{02}^2 через A_{0j}^2 и, подставив все эти выражения в (12.1), (12.2), получим

$$\sum_{j=1}^4 T_{1j}^1 A_{0j}^1 g_j^1 = 0, \quad \sum_{j=1}^4 T_{2j}^1 A_{0j}^1 g_j^1 = 0, \quad (16)$$

где

$$T_{li}^1 = R_i^2 (W_{2l}^2 - \Gamma_{0j}^1 W_{1l}^2) - R_j^1 (V_{2l}^2 - \Gamma_{hj}^1 V_{1l}^2) \tau^1, \quad (17)$$

и введены обозначения ($n = 2$)

$$W_{1j}^n = 1 + U_{j3}^n - U_{j4}^n,$$

$$W_{2j}^n = \Gamma_{0j}^n + U_{j3}^n \Gamma_{03}^n - U_{j4}^n \Gamma_{04}^n,$$

$$V_{1j}^n = R_j^n + U_{j3}^n R_3^n - U_{j4}^n R_4^n, \quad (18)$$

$$V_{2j}^n = \Gamma_{hj}^n R_j^n + U_{j3}^n \Gamma_{h3}^n R_3^n - U_{j4}^n \Gamma_{h4}^n R_4^n,$$

$$R_i^n = (V_{12}^n V_{21}^n - V_{11}^n V_{22}^n) / (W_{12}^n W_{21}^n - W_{11}^n W_{22}^n).$$

Выразим теперь амплитуды A_{03}^1, A_{04}^1 через A_{01}^1 и A_{02}^1 . Связь определяется выражениями (14), (15), где верхний индекс 2 нужно заменить на 1. Используя (11.3), (11.4), находим связь между амплитудами A_{01}^1 и A_{02}^1 : $A_{02}^1 = Q^1 A_{01}^1$, где

$$Q^1 = -(V_{11}^1 \gamma_h + V_{21}^1) / (V_{12}^1 \gamma_h + V_{22}^1). \quad (19)$$

Теперь из системы (11) легко можно получить следующие выражения для амплитудных коэффициентов зеркального и дифракционного отражений:

$$R_S = \frac{\gamma_0 - \gamma_0^1}{\gamma_0 + \gamma_0^1}, \quad R_h = (1 + R_S)\gamma_h^1, \quad (20)$$

где

$$\gamma_0^1 = \frac{W_{21}^1 + Q^1 W_{22}^1}{W_{11}^1 + Q^1 W_{12}^1}, \quad \gamma_h^1 = \frac{V_{11}^1 + Q^1 V_{12}^1}{W_{11}^1 + Q^1 W_{12}^1}. \quad (21)$$

Из вида и метода решения системы граничных условий сразу становится ясно, как можно провести обобщение полученных результатов на случай произвольного числа слоев N . В каждом слое, начиная снизу, от границы пленка–подложка, нужно найти величины T_{lj}^n, T_{jk}^n ($j = 1-4, l = 1, 2, k = 3, 4$), связывающие между собой амплитуды проходящих волн в n -м слое:

$$T_{lj}^n = R_l^{n+1}(W_{2l}^{n+1} - \Gamma_{0j}^n W_{1l}^{n+1}) - R_j^n (V_{2l}^{n+1} - \Gamma_{hj}^n V_{1l}^{n+1}) \tau^n, \quad (22)$$

$$U_{jk}^n = \frac{T_{lj}^n T_{24,23}^n - T_{2j}^n T_{14,13}^n g_j^n}{T_{14}^n T_{23}^n - T_{24}^n T_{13}^n g_k^n}. \quad (23)$$

В качестве начальных условий в случае кристаллической подложки следует взять:

$$R_l^{N+1} = R_{0l} t_c, \quad W_{2l}^{N+1} = G_{0l}, \quad W_{1l}^{N+1} = 1, \\ V_{2l}^{N+1} = G_{hl}, \quad V_{1l}^{N+1} = 1.$$

При таком выборе начальных условий амплитудные коэффициенты зеркального и дифракционного отражений от многослойной кристаллической структуры на поверхности монокристалла примут вид (20).

Полученные соотношения (20)–(23) также позволяют вычислять амплитуды волн в каждом слое кристаллической МС. Из (14) следует, что амплитуды волн в произвольном n -м слое S связаны соотношениями

$$A_{03}^n = U_{13}^n A_{01}^n + U_{23}^n A_{02}^n, \quad A_{04}^n = -U_{14}^n A_{01}^n - U_{24}^n A_{02}^n, \quad (24)$$

а связь между амплитудами волн A_{01}^n, A_{02}^n в n -м слое и амплитудами волн A_{0j}^{n+1} ($j = 1-4$) в $n + 1$ -м слое МС определяется из условия непрерывности полей на границе раздела n -го и $n + 1$ -го слоев МС:

$$A_{01,02}^{n+1} = \pm \frac{\sum_{j=1}^4 (W_{22,21}^{n+1} - \Gamma_{0j}^n W_{12,11}^{n+1}) A_{0j}^n g_j^n}{W_{11}^{n+1} W_{22}^{n+1} - W_{21}^{n+1} W_{12}^{n+1}} f_{1,2}^{n+1}, \quad (25)$$

где $f_{1,2}^n = 1, f_{1,2}^{N+1} = (g_{1,2})^{-1}$. Решение рекуррентных соотношений (25) проводится сверху вниз от границы вакуум–верхний слой МС с привлечением граничного условия $A_{02}^1 = Q^1 A_{01}^1$, где

$$A_{01}^1 = \frac{2\gamma_0}{W_{11}^1 + W_{21}^1 + Q^1 (W_{12}^1 + W_{22}^1)} E_0, \quad (26)$$

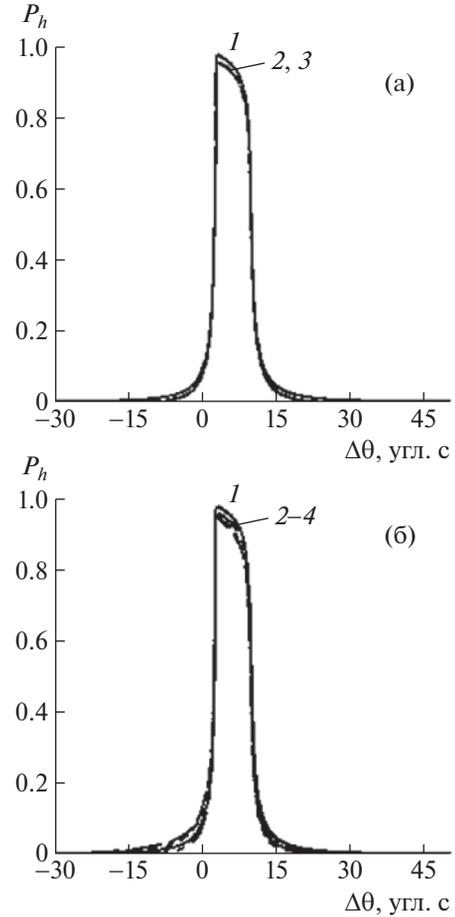


Рис. 1. Влияние числа (а) и деформации (б) слоев на вид кривых дифракционного отражения от МС Si(кристаллический)/Si(аморфный) в зависимости от угловой отстройки $\Delta\theta$ от угла Брэгга подложки. Толщины слоев $d_1 = 1.0, d_2 = 1.5$ нм; а – число слоев: идеальный кристалл (1), $N = 10$ (2), 11 (3), деформация $\delta = 0$; б – деформация $\delta \times 10^{-4}$: 1 – идеальный кристалл, 2–4, 3–6, 4–0, 10 слоев. $\text{CuK}\alpha$ -излучение, отражение Si(220), $\psi = 3^\circ$, угол скольжения $\varphi_0 = 50'$.

а Q^1 определяется (19). Рекуррентные соотношения (25) позволяют также найти амплитуды проходящих волн в кристалле-подложке: $D_{1,2} = A_{01,02}^{N+1}$.

Обсудим чувствительность ЗО в условиях скользящей дифракции к параметрам многослойных периодических структур, которые состоят из чередующихся слоев кристаллического и аморфного кремния с толщинами 1.0 и 1.5 нм соответственно. Интерес именно к такой МС был вызван тем обстоятельством, что КДО (рис. 1) оказываются нечувствительными ввиду малой толщины МС, а в традиционном методе рентгеновской рефлектометрии – ввиду равенства ну-

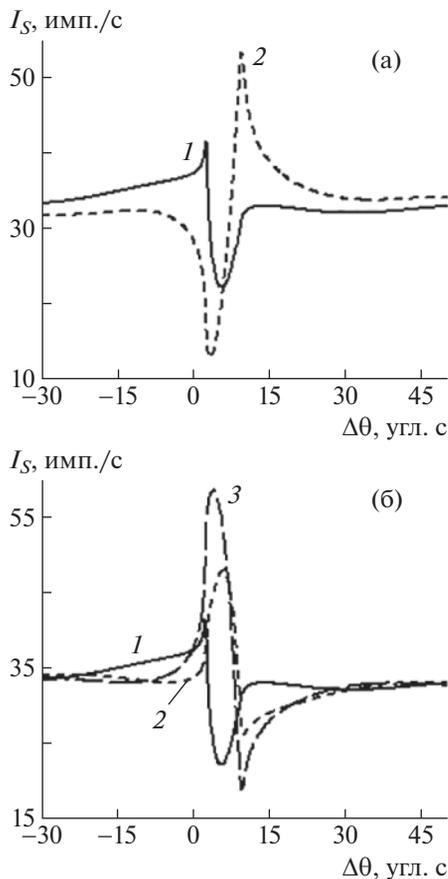


Рис. 2. Влияние числа (а) и деформации (б) слоев на вид кривых зеркального отражения от МС Si(кристаллический)/Si(аморфный) в зависимости от угловой отстройки $\Delta\theta$ от угла Брэгга подложки. Толщины слоев $d_1 = 1.0$, $d_2 = 1.5$ нм; а – число слоев: $N = 10$ – сплошные линии 1, $N = 11$ – штриховые линии 2, деформация $\delta = 0$; б – деформация $\delta \times 10^{-4}$: 1 – 0, 2 – 4, 3 – 6, 4 – 10 слоев. $\text{CuK}\alpha$ -излучение, отражение Si(220), $\psi = 3^\circ$, угол скольжения $\varphi_0 = 50^\circ$. Интенсивность падающего излучения $I_0 = 10^7$ имп./с.

левых фурье-компонент поляризуемостей подложки и каждого из слоев МС [19].

На рис. 2а показано, как меняются угловые зависимости интенсивности ЗО в условиях скользкой дифракции с изменением числа слоев. Видно, что форма кривых $I_S(\Delta\theta)$ кардинально изменяется при увеличении числа слоев всего на один слой. Рисунок 2б демонстрирует чувствительность кривых ЗО к изменению деформации кристаллических слоев в МС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развита точная теория зеркального отражения рентгеновских лучей при одновременном выполнении условий скользкой брэгговской дифракции

от совершенного монокристалла с многослойной кристаллической структурой на поверхности. Полученные рекуррентные соотношения, описывающие угловые зависимости интенсивности ЗО рентгеновских лучей в условиях скользкой дифракции от многослойных кристаллических поверхностных структур, являются новым типом рекуррентных соотношений в теории дифракции и в отличие от формул Дарвина [21] и Колпакова [22] позволяют вычислять амплитуды волн во всех слоях МС.

Показана высокая информативность угловых зависимостей интенсивности ЗО в условиях скользкой брэгговской дифракции к толщинам и числу слоев МС на поверхности совершенного монокристалла, их деформации и степени аморфизации, что может быть использовано для интерпретации экспериментальных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Афанасьев А.М., Александров П.А., Имамов Р.М. Рентгенодифракционная диагностика субмикронных слоев. М.: Наука, 1989. 152 с.
2. Afanas'ev A.M., Melkonyan M.K. // Acta Cryst. A. 1983. V. 39. № 2. P. 207. <https://doi.org/10.1107/S0108767383000471>
3. Aleksandrov P.A., Afanasiev A.M., Stepanov S.A. // Phys. Status Solidi. A. 1984. V. 86. № 1. P. 143. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210860114>
4. Aleksandrov P.A., Afanasiev A.M., Melkonyan M.K., Stepanov S.A. // Phys. Status Solidi. A. 1984. V. 81. № 1. P. 47. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210810103>
5. Aleksandrov P.A., Afanas'ev A.M., Golovin A.L. et al. // J. Appl. Cryst. 1985. V. 18. № 1. P. 27. <https://doi.org/10.1107/S0021889885009712>
6. Александров П.А., Степанов С.А. // Поверхность. 1986. № 6. С. 117.
7. Александров П.А., Афанасьев А.М., Степанов С.А. // Поверхность. 1984. № 8. С. 9.
8. Шипов И.А., Андреева М.А. // ЖТФ. 1989. Т. 59. № 9. С. 169.
9. Меликян О.Г. // Кристаллография. 1991. Т. 36. Вып. 3. С. 549.
10. Пунегов В.И., Ладанов А.В. // Поверхность. 1990. № 4. С. 45.
11. Andreeva M.A., Rocete K., Kharachev Yu.P. // Phys. Status Solidi. A. 1985. V. 88. № 2. P. 455. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210880207>
12. Андреева М.А. // Вестн. МГУ. Сер. 3. 1986. Т. 27. № 6. С. 86.
13. Степанов С.А. // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 2. С. 221.

14. *Stepanov S., Kohler R.* // J. Phys. D. 1994. V. 27. № 9. P. 1922.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/27/9/016>
15. *Афанасьев А.М., Имамов Р.М.* // Кристаллография. 1995. Т. 40. № 3. С. 446.
16. *Бушуев В.А., Орешко А.П.* // ФТТ. 2001. Т. 43. № 5. С. 906.
17. *Бушуев В.А., Имамов Р.М., Мухамеджанов Э.Х., Орешко А.П.* // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 3. С. 501.
18. *Bushuev V.A., Imatov R.M., Mukhamedzhanov E.K., Oreshko A.P.* // J. Phys. D. 2002. V. 35. P. 1422.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/35/12/320>
19. *Бушуев В.А., Орешко А.П.* // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтр. исследования. 2002. № 1. С. 67.
20. *Ulyanenko A.P., Stepanov S.A., Pietsch U., Köhler R.* // J. Phys. D. 1995. V. 28. P. 2522.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/28/12/020>
21. *Darwin C.G.* // Philos. Mag. 1914. V. 27. № 3. P. 675.
22. *Колпаков А.В.* Динамическая дифракция рентгеновских лучей. М.: МГУ, 1989. 158 с.
23. *Parratt L.G.* // Phys. Rev. 1954. V. 95. № 2. P. 359.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.95.359>
24. *Орешко А.П., Бушуев В.А.* // Вестн. МГУ. Сер. 3: Физика, астрономия. 2003. № 5. С. 40.

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ
ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 53(01); 539.26:539.3:548.7

КОВАРИАНТНОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ МАКСВЕЛЛА
В СРЕДЕ С ИСТОЧНИКАМИ© 2023 г. А. А. Дышеков^{1,*}, Ю. П. Хапачев^{1,**}¹Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

*E-mail: dyshekov@yandex.ru

**E-mail: khapachev@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.01.2023 г.

После доработки 10.01.2023 г.

Принята к публикации 18.01.2023 г.

Рассмотрен геометрический подход к описанию электромагнитного поля в среде с источниками как единого полевого объекта. Описание основывается на ковариантном бескоординатном подходе, принятом в современных геометризованных полевых теориях. Уравнения Максвелла в среде с источниками представлены в терминах дифференциальных 2-форм для электрического и магнитного полей в четырехмерном пространственно-временном континууме. Общие уравнения включают в себя различные частные случаи распространения, рассеяния и излучения электромагнитного поля в средах с разнообразными свойствами.

DOI: 10.31857/S0023476123700108, EDN: XABKIL

ВВЕДЕНИЕ

Отличие электромагнитного поля в вакууме от поля в среде обусловлено наличием в последней микроскопических зарядов и магнитных моментов и взаимодействием с ними поля. Это взаимодействие включает в себя рассеяние и переизлучение. Микроскопические поля описываются уравнениями Максвелла–Лоренца, которые разбиваются на две пары.

Первая пара:

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial x_0}, \\ \operatorname{div} \mathbf{B} &= 0, \end{aligned} \quad (1)$$

вторая пара:

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \mathbf{H} &= \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial x_0}, \\ \operatorname{div} \mathbf{D} &= 4\pi\rho. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь введены пространственно-временные переменные $x = (x_0, \mathbf{x})$.

Уравнения (1), (2) описывают макроскопические поля, усредненные по физически бесконечно малой 4-области пространства–времени. Такой подход основан на принципах классической макроскопической электродинамики Лоренца. Уравнения (1), (2) в общем случае включают в себя как поля без источников (волны), так и поля, порождаемые источниками – плотностями зарядов ρ и токов \mathbf{j} , объединяемыми в 4-вектор тока

$J = (c\rho, \mathbf{j})$. При этом усредненные микроскопические плотности зарядов ρ и токов \mathbf{j}

$$\langle J \rangle = J + J_0 = (\rho, \mathbf{j}) + (\rho_0, \mathbf{j}_0)$$

включают в себя члены, имеющие различный физический смысл. А именно, 4-ток $J = (c\rho, \mathbf{j})$ отражает реакцию среды на электромагнитное поле, связанную с пространственным перераспределением зарядов и их движением. Или, иначе, 4-ток J индуцирован полем. С другой стороны, 4-ток $J_0 = (c\rho_0, \mathbf{j}_0)$ связан с внешними источниками (например, с внешними зарядами и токами).

Физический смысл разделения уравнений Максвелла (1), (2) на пары следующий. Уравнения из первой пары являются однородными. Тем самым они определяют свойства поля, не связанные с источниками. Напротив, вторая пара уравнений Максвелла содержит источники электромагнитного поля – плотность заряда ρ и плотность тока \mathbf{j} , заданные как функции пространственных координат и времени.

Фундаментальное значение разделения уравнений Максвелла на пары обнаруживается при объединении полей в кососимметрический тензор поля второго ранга в псевдоевклидовой метрике Минковского [1, 2]. В этом случае первая пара записывается как равенство нулю внешнего дифференциала тензора поля [3–5]. Как известно, операция внешнего дифференцирования не связана с наличием метрики [6]. В то же время вторая пара для своего написания уже требует на-

личия метрики. Это связано с применением оператора Ходжа из пространства дифференциальных форм, который отображает кососимметричный тензор типа $(0, k)$ на тензор типа $(0, n - k)$, где n – размерность пространства, k – ранг ковариантного кососимметричного тензора [7].

Отметим, что электромагнитное поле как физический объект характеризуется величинами напряженностей электрического и магнитного полей, поскольку именно они непосредственно измеряются в эксперименте по механическому влиянию на заряды и токи. Иными словами, любое описание электромагнитных явлений в рамках классической электродинамики, претендующее на прямое соответствие с экспериментом, должно опираться на величины \mathbf{E} и \mathbf{H} .

Это замечание сделано в связи с ролью электромагнитных потенциалов в современной классической, а особенно квантовой, электродинамике для анализа задач излучения и рассеяния, связанных с решением неоднородных уравнений Максвелла [8]. Напомним, что первоначально потенциалы (в релятивистском случае они объединяются в один 4-потенциал, или 1-форму) были введены в теорию как математический прием, облегчающий решение конкретных задач. Впоследствии скалярному потенциалу был придан смысл энергетической характеристики в частном случае электростатического поля. Векторному потенциалу “повезло” меньше, его физический смысл в классической теории не обнаруживается.

Использование потенциалов порождает проблему калибровки. Поскольку потенциалы определяются неоднозначно, на них можно наложить те или иные дополнительные условия (калибровки), выбираемые согласно специфике рассматриваемой задачи. При этом полученные решения могут оказаться не удовлетворительными по отношению к общим принципам симметрии. Например, кулоновская калибровка нарушает лоренц-инвариантность.

В связи с этим, исходя из принципа Оккама (сокращения “сущностей”), можно поставить задачу ковариантного (релятивистского) описания электромагнитного поля, включая процессы рассеяния и излучения, как единого первичного объекта без обращения к понятию потенциалов.

МАТЕРИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ С УЧЕТОМ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ДИСПЕРСИИ

Система (1), (2) для макрополей не полна, и должна быть дополнена зависимостью 4-тока в среде от электромагнитного поля:

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}(\mathbf{E}, \mathbf{B}). \quad (3)$$

Конкретный вид этого уравнения определяется свойствами и структурой среды и устанавливает-

ся вне рамок электродинамики. Для этого необходимо моделирование свойств среды. Из закона сохранения заряда следует условие равенства нулю 4-дивергенции тока:

$$\nabla \cdot \mathbf{J} = 0. \quad (4)$$

Это условие играет роль связи, в результате которой из четырех уравнений (3) независимыми оказываются только три. Такое свойство имеет глубокий физический смысл и является следствием теоремы Нетер о связи симметрии пространства–времени с сохранением тока [7].

С помощью первого уравнения (1) можно найти зависимость $\mathbf{B}(\mathbf{E})$. Тогда уравнение (3) упрощается:

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}(\mathbf{E}). \quad (5)$$

В итоге вторая пара уравнений Максвелла (2) приобретает вид

$$\begin{aligned} \text{rot } \mathbf{H} &= 4\pi \mathbf{j}_0 + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial x_0}, \\ \text{div } \mathbf{D} &= 4\pi \rho_0. \end{aligned} \quad (6)$$

Реакция среды на поле описывается посредством индукции электрического поля \mathbf{D} и напряженности магнитного поля \mathbf{H} . Если поляризация среды разделяется на электрическую и магнитную составляющие, то материальные уравнения имеют вид

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \mathbf{D}(\mathbf{E}), \\ \mathbf{B} &= \mathbf{B}(\mathbf{H}). \end{aligned} \quad (7)$$

Обратим внимание, что последнее равенство записано как обратная функция, поскольку в отличие от первого соотношения связывает магнитную индукцию \mathbf{B} (источник поля) с напряженностью магнитного поля \mathbf{H} (реакцией среды). Материальные уравнения (7) также могут записываться с помощью векторов электрической поляризации \mathbf{P} и магнитной поляризации \mathbf{M} среды:

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}(\mathbf{E}), \\ \mathbf{B} &= \mathbf{H} + 4\pi \mathbf{M}(\mathbf{H}). \end{aligned} \quad (8)$$

Отсюда следует связь между поляризацией среды и индуцированными полем плотностями заряда ρ и тока \mathbf{j} :

$$\begin{aligned} \rho &= -\text{div } \mathbf{P}, \\ \frac{\mathbf{j}}{c} &= \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial x_0} + \text{rot } \mathbf{M}. \end{aligned} \quad (9)$$

Функциональные соотношения (7) для линейной среды представляют собой в общем случае линейную связь вида

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \hat{\epsilon} \mathbf{E}, \\ \mathbf{B} &= \hat{\mu} \mathbf{H}. \end{aligned} \quad (10)$$

Линейные интегральные операторы диэлектрической $\hat{\epsilon}$ и магнитной $\hat{\mu}$ проницаемостей феноме-

нологически строятся с учетом пространственной и временной дисперсии, а также анизотропии среды, исходя из релятивистского принципа причинности:

$$\begin{aligned} \mathbf{D}(x) &= \mathbf{D}(x_0, \mathbf{x}) = \\ &= \int_{-\infty}^{x_0} dx'_0 \int_{x_0 > |\mathbf{x}|} dx'_i \varepsilon(x_0, x'_0, \mathbf{x}, \mathbf{x}') \mathbf{E}(x'_0, \mathbf{x}'), \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{B}(x) &= \mathbf{B}(x_0, \mathbf{x}) = \\ &= \int_{-\infty}^{x_0} dx'_0 \int_{x_0 > |\mathbf{x}|} dx'_i \mu(x_0, x'_0, \mathbf{x}, \mathbf{x}') \mathbf{H}(x'_0, \mathbf{x}'). \end{aligned} \quad (12)$$

Ядра ε и μ представляют собой тензоры второго ранга, что в общем случае учитывает анизотропные свойства среды. Интегрирование проводится по всему интервалу времени $x'_0 < x_0$ и по световому конусу абсолютного прошлого. Это отражает требование, чтобы отклик среды определялся только полями в прошлом и настоящем, а также возможность распространения сигнала для времени подобного интервала. Последнее ограничение, однако, в абсолютном большинстве случаев выполняется автоматически, поскольку время действия внешнего возмущения обычно таково, что $x_0 \gg |\mathbf{x}|$. Поэтому можно распространить область интегрирования во внутреннем интеграле, как это обычно делается, на все пространство.

Отметим, что учет релятивистской причинности не относится к невероятным случаям. Простые оценки показывают, что при длительности импульса $\sim 10^{-12}$ с область распространения сигнала имеет порядок 10^{-4} м = 10^2 мкм. Если линейные размеры области пространственной дисперсии превышают эту величину, то необходим учет релятивистской причинности. Например, пикосекундный импульс жесткого рентгеновского излучения (технические подробности оставляем экспериментаторам) распространится в среде (в частности, в кристалле) не более чем на 300 мкм. Если области пространственной неоднородности (эпитаксиальные слои, дефекты т.д.) не превышают эту величину, то релятивистский принцип причинности совершенно необходим. В дальнейшем не будем рассматривать такую возможность и ограничимся общепринятым приближением.

В (11) и (12) должно выполняться условие предельного перехода для вакуума, когда $\mathbf{D} = \mathbf{E}$ и $\mathbf{H} = \mathbf{B}$. В этом случае ядра ε и μ переходят в дельта-функции, т.е. имеют сингулярный характер. Поэтому соотношения (11) и (12) предпочтительнее записывать в виде, исключая сингулярность ядер интегральных операторов:

$$\begin{aligned} \mathbf{D}(x) &= \mathbf{E}(x_0, \mathbf{x}) + \int_{-\infty}^{x_0} dx'_0 \times \\ &\times \int_{x_0 > |\mathbf{x}|} dx'_i \chi_e(x_0, x'_0, \mathbf{x}, \mathbf{x}') \mathbf{E}(x'_0, \mathbf{x}') = \end{aligned} \quad (13)$$

$$= \mathbf{E}(x_0, \mathbf{x}) + \hat{\chi}_e \mathbf{E}(x_0, \mathbf{x}),$$

$$\begin{aligned} \mathbf{B}(x) &= \mathbf{H}(x_0, \mathbf{x}) + \\ &+ \int_{-\infty}^{x_0} dx'_0 \int_{x_0 > |\mathbf{x}|} dx'_i \chi_m(x_0, x'_0, \mathbf{x}, \mathbf{x}') \mathbf{H}(x'_0, \mathbf{x}') = \end{aligned} \quad (14)$$

$$= \mathbf{H}(x_0, \mathbf{x}) + \hat{\chi}_m \mathbf{H}(x_0, \mathbf{x}),$$

где χ_e и χ_m – ядра интегральных операторов, соответствующие электрической и магнитной поляризуемостям среды. Далее будем использовать материальные уравнения именно в таком виде.

Обычные материальные уравнения имеют характер локальной линейной связи между индукциями и соответствующими полями. В частности, для прозрачных оптически неактивных сред операторы $\hat{\varepsilon}$ и $\hat{\mu}$ переходят в скалярные величины в случае изотропных сред и в тензоры второго ранга в случае анизотропных сред [9].

Используя (13) и (14), можно записать уравнения Максвелла в следующем виде:

первая пара:

$$\text{rot } \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial x_0} = -\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial x_0} - \frac{\partial(\hat{\chi}_m \mathbf{H})}{\partial x_0} = -\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial x_0} - 4\pi \mathbf{j}_m, \quad (15)$$

$$\text{div } \mathbf{B} = \text{div } \mathbf{H} + \text{div}(\hat{\chi}_m \mathbf{H}) = \text{div } \mathbf{H} - 4\pi \rho_m = 0,$$

вторая пара:

$$\text{rot } \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial x_0} + \frac{\partial(\hat{\chi}_e \mathbf{E})}{\partial x_0} + 4\pi \mathbf{j}'_0 = \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial x_0} + 4\pi \mathbf{j}, \quad (16)$$

$$\text{div } \mathbf{E} = 4\pi \rho_0 - \text{div}(\hat{\chi}_e \mathbf{E}) = 4\pi \rho.$$

Введем, исходя из вида (15) и (16), величины

$$\mathbf{J} = \frac{1}{4\pi} \frac{\partial(\hat{\chi}_e \mathbf{E})}{\partial x_0} + \mathbf{j}'_0 = \mathbf{J}_e + \mathbf{j}'_0,$$

$$\mathbf{J}_{e0} = -\frac{1}{4\pi} \text{div}(\hat{\chi}_e \mathbf{E}), \quad (17)$$

$$\mathbf{J}_m = \frac{1}{4\pi} \frac{\partial(\hat{\chi}_m \mathbf{H})}{\partial x_0},$$

$$\mathbf{J}_{m0} = -\frac{1}{4\pi} \text{div}(\hat{\chi}_m \mathbf{H}),$$

образующие попарно 4-векторы “электрического” и “магнитного” токов:

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_{00} + \mathbf{J}_e = (\rho_0, \mathbf{j}'_0) + (\mathbf{J}_{e0}, \mathbf{J}_e) = (\mathbf{J}_0, \mathbf{J}),$$

$$\mathbf{J}_m = (\mathbf{J}_{m0}, \mathbf{J}_m),$$

$$\mathbf{J}_e = \frac{1}{4\pi} \left(-\text{div}(\hat{\chi}_e \mathbf{E}) e^0 + \frac{\partial(\hat{\chi}_e \mathbf{E})}{\partial x_0} \right), \quad (18)$$

$$\mathbf{J}_m = \frac{1}{4\pi} \left(-\text{div}(\hat{\chi}_m \mathbf{H}) e^0 + \frac{\partial(\hat{\chi}_m \mathbf{H})}{\partial x_0} \right).$$

ВЫВОД ОСНОВНЫХ УРАВНЕНИЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ

Рассмотрим частный случай электромагнитного поля в вакууме. Будем исходить из ковариантного тензора поля, заданного в некотором базисе e^j ($j = 0, 1, 2, 3$) пространства Минковского, снабженного декартовыми координатами $x = (x_0, \mathbf{x})$:

$$F_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & E_1 & E_2 & E_3 \\ -E_1 & 0 & -H_3 & H_2 \\ -E_2 & H_3 & 0 & -H_1 \\ -E_3 & -H_2 & H_1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (19)$$

где E_j, H_j – компоненты 4-векторов поля $E = (0, \mathbf{E})^T, H = (0, \mathbf{H})^T$.

Тензор поля может быть представлен в виде разложения по кососимметричному базису:

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &= F_{ij}(e^i \wedge e^j) = F_{0j}(e^0 \wedge e^j) + F_{1j}(e^1 \wedge e^j) = \\ &= e^0 \wedge E - H_3(e^1 \wedge e^2) + H_2(e^1 \wedge e^3) - \\ &\quad - H_1(e^2 \wedge e^3). \end{aligned} \quad (20)$$

Здесь символом \wedge обозначено внешнее (тензорное) кососимметричное умножение 4-векторов:

$$a \wedge b = a \otimes b - b \otimes a = ab - ba.$$

Введем в рассмотрение оператор (звезду) Ходжа. Строгое определение оператора Ходжа вводится в теории дифференциальных форм [7] и в полном виде здесь не понадобится. Для целей настоящей работы достаточно определить действие оператора Ходжа на тензор поля \mathbf{F} , т.е. кососимметричную 2-форму в псевдоевклидовой метрике, согласно следующему правилу:

$$*\mathbf{F} = (e^0 \wedge e^1 \wedge e^2 \wedge e^3) \cdot \mathbf{F} = \varepsilon_{ijkl} F_{kl}. \quad (21)$$

Здесь ε_{ijkl} – полностью антисимметричный тензор четвертого ранга; кроме того, использовано двойное скалярное произведение диад (ab) и (cd) :

$$(ab) \cdot (cd) = (b \cdot c)(a \cdot d).$$

Тензор $*\mathbf{F}$ называется дуальным по отношению к \mathbf{F} . Оператор Ходжа линеен, а также для псевдоевклидовой метрики обладает свойством антисамодуальности $** = -1$, с помощью которого можно определить обратный оператор $*^{-1} = -*$. Пользуясь этим определением, можно составить следующую таблицу для базисных кососимметричных 2-форм:

$$\begin{aligned} *(e^0 \wedge e^1) &= -e^2 \wedge e^3; & *(e^0 \wedge e^2) &= e^1 \wedge e^3; \\ *(e^0 \wedge e^3) &= -e^1 \wedge e^2; & *(e^1 \wedge e^2) &= e^0 \wedge e^3; \\ *(e^1 \wedge e^3) &= -e^0 \wedge e^2; & *(e^2 \wedge e^3) &= e^0 \wedge e^1. \end{aligned} \quad (22)$$

Рассмотрим действие оператора Ходжа на 4-тензор вида $e^0 \wedge a$:

$$\begin{aligned} *(e^0 \wedge a) &= *(e^0 \wedge a_\mu e^\mu) = \\ &= -(e^2 \wedge e^3)a_1 + (e^1 \wedge e^3)a_2 - (e^1 \wedge e^2)a_3. \end{aligned} \quad (23)$$

Действуя оператором Ходжа на разложение (20), с учетом (22) и (23) получим следующее выражение для дуального тензора $*\mathbf{F}$:

$$\begin{aligned} *\mathbf{F} &= (*F)_{ij}(e^i \wedge e^j) = (*F_{0j})(e^0 \wedge e^j) + \\ &+ (*F)_{1j}(e^1 \wedge e^j) = -e^0 \wedge H + (*(e^0 \wedge E)). \end{aligned} \quad (24)$$

Вид формул (20) и (24) показывает, что преобразование дуальности, осуществляемое оператором Ходжа, меняет местами электрическое и магнитное поля по правилу: $\mathbf{E} \leftrightarrow -\mathbf{H}$.

Рассмотрим еще одну важнейшую операцию в теории внешних форм – внешний дифференциал формы как линейное отображение множества r -форм во множество $(r+1)$ -форм [4, 7]. Внешний дифференциал представляет собой антисимметричное дифференцирование, обобщающее операцию взятия ротора от вектора на случай пространства произвольного числа измерений. Повторное применение оператора d дает нуль: $d(d\mathbf{A}) = 0$. Для 2-формы вида

$$\mathbf{A} = e^i \wedge e^j A_{ij}$$

внешний дифференциал равен

$$d\mathbf{A} = e^i \wedge e^j \wedge e^k \partial_i A_{jk}. \quad (25)$$

Если подействовать внешним дифференциалом на тензор поля \mathbf{F} (20), то, согласно (25), получим

$$d\mathbf{F} = e^i \wedge e^j \wedge e^k \partial_i F_{jk} = 0, \quad (26)$$

поскольку, согласно первой паре уравнений Максвелла (1) с учетом $\mathbf{H} = \mathbf{B}$, коэффициенты 3-формы (26) обращаются в нуль.

Теперь, если подействовать внешним дифференциалом на дуальный тензор поля $*\mathbf{F}$ (24), то аналогичные вычисления приводят к уравнению

$$d(*\mathbf{F}) = \varepsilon \cdot J = \varepsilon_{ijkl} J_l. \quad (27)$$

Здесь $J = (J_0, \mathbf{J})$ – 4-вектор тока. В отсутствие источников уравнение (27) переходит в

$$d(*\mathbf{F}) = 0. \quad (28)$$

Поскольку операция внешнего дифференцирования инвариантна, уравнения (26) и (27) представляют собой бескоординатную запись уравнений Максвелла в произвольном многообразии при произвольном выборе координат. Такая форма уравнений Максвелла используется в общей теории относительности.

На первый взгляд уравнения Максвелла в форме (26), (27) могут быть использованы и в более простом случае метрики Минковского. Однако анализ уравнений (26) и (27) показывает, что это не так. Действительно, внешний дифференциал

по определению повышает ранг формы на единицу, что приводит к дифференциальным соотношениям для 3-форм. При этом источники поля проявляются не непосредственно, а через свертку с антисимметричным тензором четвертого ранга, образуя, как того и требует условие ковариантности уравнений, 3-форму. Разумеется, решать такие неоднородные уравнения затруднительно. Неслучайно в общей теории относительности, как правило, рассматривается однородная система (26) и (28).

Существует, однако, альтернативный способ ковариантного описания электромагнитного поля. Для этого понадобится еще один инвариантный оператор. Это дифференциальный оператор кограницы δ , понижающий степень формы на единицу [7]. Оператор δ можно интерпретировать как ковариантную дивергенцию антисимметричного тензора. Для рассматриваемого случая 2-формы в метрике Минковского оператор кограницы переходит в обычную 4-дивергенцию:

$$\delta = *^{-1}d* = \nabla.$$

Для получения альтернативного вида уравнений Максвелла необходимо подействовать оператором кограницы на тензор поля (20) и дуальный ему тензор (24). Используя формулу для дивергенции диады

$$\nabla \cdot (ab) = (\nabla \cdot a)b + a(\nabla b),$$

получим следующую систему уравнений Максвелла в релятивистской форме:

$$\nabla \cdot (*\mathbf{F}) = \nabla \cdot (-e^0 \wedge H + *(e^0 \wedge E)) = 0, \quad (29)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{F} = \nabla \cdot (e^0 \wedge E + *(e^0 \wedge H)) = -4\pi J. \quad (30)$$

Эти соотношения, также как и (26), (27), являются ковариантным представлением полевых уравнений с источниками. Разумеется, системы (26), (27) и (29), (30) описывают одно и то же электромагнитное поле с источниками и в этом смысле эквивалентны. Однако между этими способами описания имеется существенное различие. Оно заключается в том, что оператор кограницы понижает степень формы на единицу и в результате источником поля оказывается непосредственно 4-вектор тока. Если исходить из (29) и (30), то решение неоднородной системы будет выражаться через свертку 4-тока J с тензором Грина второго ранга, содержащим $2^4 = 16$ компонент; в то же время аналогичное решение (26), (27) будет выражаться через свертку 3-формы $\varepsilon \cdot J$ с тензором Грина четвертого ранга с $4^4 = 256$ компонентами.

Система (26), (27) описывает поле с источниками посредством единого объекта — тензора поля \mathbf{F} , содержащего с учетом антисимметрии шесть независимых компонент. Решение этой системы обычно ищется для компонент 4-потенциала (с

точки зрения геометрии они представляют собой локальные формы связности) A , удовлетворяющих условию $\mathbf{F} = dA$, т.е.:

$$F_{ij} = \partial_i A_j - \partial_j A_i.$$

Тогда уравнение (26) удовлетворяется тождественно в силу свойства внешнего дифференциала $d(da) = 0$. Именно это обстоятельство обуславливает введение 4-потенциала как удобного инструмента теории. Далее поля \mathbf{E} и \mathbf{H} определяются по компонентам 4-потенциала по известным формулам. Как видно, 4-потенциал при реализации такой программы представляет собой лишь промежуточное звено, обеспечивающее упрощение поиска решения. В то же время система (29), (30) записана непосредственно для 4-векторов поля E и H и порождающего их источника J .

Перейдем к общему случаю поля в среде. В рамках ковариантного четырехмерного формализма тензор поля теперь будет определяться 4-векторами напряженности $E = (0, \mathbf{E})$ электрического поля в вакууме и напряженности магнитного поля $H = (0, \mathbf{H})$ в среде. Такая непривычная форма тензора поля связана с тем, что, согласно (7), материальное уравнение для магнитного поля записывается как обратное соотношение.

Заметим, что соотношения (18) для 4-токов могут быть записаны в ковариантном виде следующим образом:

$$J_e = \frac{1}{4\pi} \nabla \cdot (e^0 \wedge (\hat{\chi}_e E)), \quad (31)$$

$$J_m = \frac{1}{4\pi} \nabla \cdot (e^0 \wedge (\hat{\chi}_m H)).$$

Тогда уравнения Максвелла в среде с учетом (15), (16) приобретают вид:

$$\nabla \cdot (*\mathbf{F}) = \nabla \cdot (-e^0 \wedge H + *(e^0 \wedge E)) = 4\pi J_m, \quad (32)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{F} = \nabla \cdot (e^0 \wedge E + *(e^0 \wedge H)) = -4\pi J.$$

Соотношения (32) решают поставленную задачу нахождения обобщенного ковариантного представления уравнений электромагнитного поля в различных средах.

Фундаментальные соотношения (32) имеют симметричный вид и связывают поля и токи в общем случае линейной среды. При этом, помимо общезначимого требования выполнения принципа причинности, они не имеют ограничений на характер взаимодействия поля со средой. Уравнения (32) показывают, что, как и следовало ожидать, поля в среде определяются не только “электрическим” J , но и “магнитным” J_m токами. Конечно, это утверждение носит в значительной степени формальный характер, поскольку истинным током является величина J_0 .

Уравнения (32) позволяют ставить на единой основе разнообразные задачи взаимодействия поля и вещества. Перечислим частные случаи.

Если рассматривается поле в вакууме без источников, то система (32) становится однородной системой волнового типа. Соответственно, решения могут быть представлены через волны различных типов, в первую очередь через плоские волны.

В случае, если заданы внешние источники (ток J_0) в вакууме, то неоднородная система (32) рассматривается как основа задачи излучения с возможностью применения известных подходов, в частности приближения Борна.

Пусть заданы характеристики среды $\hat{\chi}_e$ и $\hat{\chi}_m$ при условии отсутствия внешних токов. Тогда уравнения (32) с учетом (31) представляют собой определенные функциональные соотношения для полей. Характер этих соотношений определяется типом материальных уравнений (локальная или нелокальная связь, однородность по времени и пространству, анизотропия) и приводит к различным математическим формам: скалярные либо тензорные, дифференциальные или интегральные уравнения. Однако в любом случае эти соотношения, как следует из (17), будут однородными. К кругу таких задач относятся классические проблемы рассеяния в среде, включая дифракцию.

Наконец, рассмотрим общий случай, когда в среде присутствуют внешние источники. Тогда упомянутые выше функциональные соотношения становятся неоднородными. Такой случай включает в себя задачи излучения от заданных источников в среде.

Наиболее очевидным подходом к решению уравнений (32) является переход в обратное пространство с помощью 4-преобразования Фурье. Эта процедура приводит, в частности, для однородных задач к дисперсионным соотношениям для волновых векторов поля и нетривиальным условиям разрешимости для фурье-компонент полей. В итоге при таком подходе оказывается возможным нахождение явного вида полей для различных модельных задач, включая рассеяние в средах с пространственной дисперсией. Эти про-

блемы выходят за рамки настоящей работы и могут стать предметом дальнейших исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенный формализм предполагает рассмотрение электромагнитного поля в среде с источниками как единого объекта, описываемого полной системой уравнений Максвелла в ковариантном виде, и обеспечивается представлением полей через дифференциальные 2-формы. Применение геометрического формализма позволяет не только релятивистски ковариантно описывать поле и источники, но и представлять всевозможные процессы распространения, рассеяния и излучения полей в рамках единого подхода. При этом важно, что решение задачи определения поля осуществляется непосредственно, минуя обращение к потенциалам, которое неизбежно порождает проблему калибровки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Parrott S.* Relativistic Electrodynamics and Differential Geometry. New York; Berlin; Heidelberg; London; Paris; Tokyo: Springer-Verlag, 1987. 308 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4612-4684-8>
2. *Sattinger D.H.* Maxwell's Equations, Hodge Theory, and Gravitation. <http://arxiv.org/abs/1305.6874v2>. General Physics (physics.gen-ph) 3 Nov 2013. 22 p. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1305.6874>
3. *Schleifer N.* // Am. J. Phys. 1983. V. 51. P. 1139. <https://doi.org/10.1119/1.13325>
4. *Lindell I.V.* Differential Forms in Electromagnetics. John Wiley & Sons. IEEE Press Series on Electromagnetic Wave Theory, 2004. V. 22. 272 p. <https://doi.org/10.1002/0471723096.ch3>
5. *Warnick K.F., Russer P.* // Prog. Electromagn. Res. 2014. V. 148. P. 83. <https://doi.org/10.2528/PIER14063009>
6. *Дубровин Б.А., Новиков С.П., Фоменко А.Т.* Современная геометрия. М.: Наука, 1986. 760 с.
7. *Катанаев М.Н.* Геометрические методы в математической физике. arXiv:1311.0733v3 [math-ph] 20 Nov 2016. 1588 с.
8. *Ахиезер А.И., Берестецкий Б.Б.* Квантовая электродинамика. М.: Наука, 1981. 428 с.
9. *Федоров Ф.И.* Оптика анизотропных сред. М.: Едиториал УРСС, 2004. 384 с.

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ
ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 53.083.2, 539.2, 53.08

РОЛЬ МАГНИТНЫХ ПЕРЕХОДНЫХ СЛОЕВ В ФОРМИРОВАНИИ
ЗАПРЕЩЕННЫХ ОТРАЖЕНИЙ© 2023 г. Р. А. Баулин^{1,*}, М. А. Андреева¹¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: baulin.roman@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 10.01.2023 г.

После доработки 10.01.2023 г.

Принята к публикации 18.01.2023 г.

Показана возможность существования запрещенных брэгговских отражений в мессбауэровской рефлектометрии, обусловленных влиянием переходных слоев на зеркальное отражение. Расчеты показывают, что измерение мессбауэровских спектров с использованием запрещенных отражений дает принципиальную возможность селективно исследовать переходные слои.

DOI: 10.31857/S002347612370011X, EDN: XADTKX

ВВЕДЕНИЕ

Запрещенные отражения играют ключевую роль в рентгеновских и нейтронных исследованиях магнитных и анизотропных характеристик кристаллических решеток. В рентгеновской дифракции с их помощью исследуют магнитные структуры кристаллов [1–3], тепловые колебания и ангармонизм колебаний атомов [4, 5], наличие неэквивалентных положений атомов [6], определяют знак взаимодействия Дзялошинского–Мории [7, 8]. В мессбауэровской дифракции возможно формирование чисто ядерных отражений от антиферромагнитных кристаллов [9–12]. В [13] наблюдалось запрещенное для рентгеновской дифракции ядерно-резонансное отражение 111 от гематита, обогащенного до 85% изотопом ⁵⁷Fe. В дальнейшем удалось наблюдать возбуждение ядерных переходов с помощью синхротронного излучения, используя запрещенное отражение от железо-иттриевого граната [14]. В настоящее время чисто ядерное отражение от монокристалла ⁵⁷FeVO₃, выделяющееся при определенных условиях из практически белого синхротронного спектра одиночную линию, ширина которой сравнима с шириной γ -резонанса [15], является основой для современных синхротронных мессбауэровских источников [16–19].

В рентгеновской рефлектометрии и рефлектометрии поляризованных нейтронов при изучении периодических многослойных структур наличие запрещенных отражений определяется соотношением толщин слоев в периоде [20, 21]. В самом

простом случае, когда многослойная структура состоит из двух периодически повторяющихся слоев с толщинами d_1 , d_2 и $d_1 = d_2 = D/2$ (D – полный период многослойной структуры), подавляются четные брэгговские отражения. С помощью запрещенных отражений методом рефлектометрии поляризованных нейтронов можно исследовать эффект близости для границы между сверхпроводящим и магнитным слоями [22] и спин-флоп-переход [23].

В настоящей работе проанализировано возникновение запрещенных отражений в мессбауэровской (ядерно-резонансной) рефлектометрии и показана их исключительная чувствительность к сверхтонким взаимодействиям в переходных слоях периодической структуры.

ТЕОРИЯ

В кинематическом приближении коэффициент отражения R от периодической многослойной структуры можно представить в виде [24]:

$$R = L_N(\theta, D) F(\theta, z_i, \chi_i(\omega)), \quad (1)$$

где $L_N(\theta, D)$ – функция Лауэ, определяющая угловое положение брэгговских отражений, $F(\theta, z_i, \chi_i(\omega))$ – структурный фактор одного периода, θ – угол скольжения падающего излучения, D – период многослойной структуры, z_i – координата слоя внутри периода, $\chi_i(\omega)$ – восприимчивость i -го слоя, ω – частота падающего излучения. Разбивая среду на тонкие слои, чтобы учесть

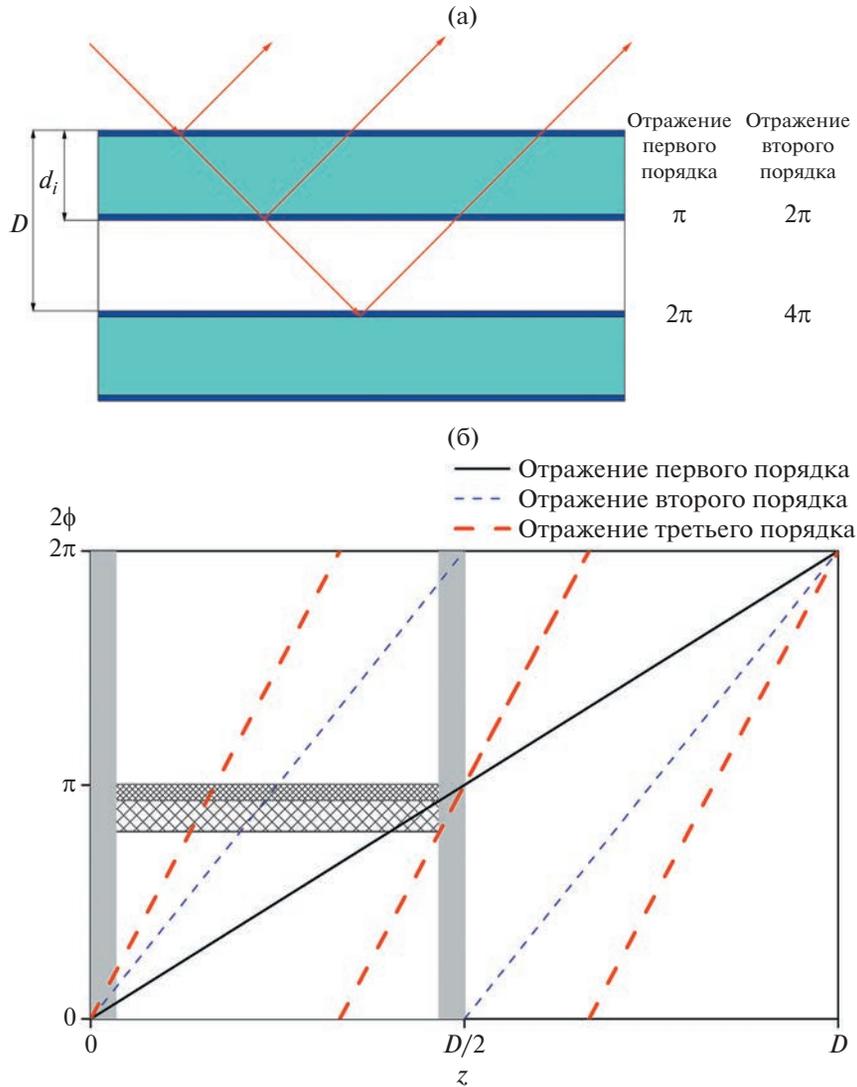


Рис. 1. Схематичное изображение сложения фаз волн, отраженных от переходных слоев, в случае брэгговских рефлексов первого и второго порядков (а). Изменение набега фаз между волнами, отраженными от верхней границы периода и последующих слоев, в зависимости от их координаты z в периоде для брэгговских отражений первого, второго и третьего порядков (б).

их индивидуальные резонансные свойства, структурный фактор представим в виде [24]:

$$F = \frac{i\lambda}{\sin \theta} \sum_{k=1}^K \sigma_k f_k(\omega) \exp(iQz_k), \quad (2)$$

где σ_k – поверхностная плотность рассеивающих центров, $f_k(\omega)$ – амплитуда когерентного рассеяния вперед в каждом слое, включающая рассеяние на электронных оболочках атомов и на резонансных ядрах, $Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$, а положение каждого слоя z_k отсчитывается от границы бислюя. Если толщина переходного слоя $d_i \ll D$, толщина резонансного слоя $d_{res} = D/2$ и амплитуда рассеяния в переходных слоях отличается от амплитуды рассеяния внутри резонансного слоя, то вклад отра-

жения от переходных слоев в структурный фактор примет вид

$$F_{int} = \frac{i\lambda}{\sin \theta} (\sigma_1 f_1(\omega) + \sigma_1 f_1(\omega) \exp(i\pi n)), \quad (3)$$

где n – порядок брэгговского отражения. Выражение (3) показывает, что в случае разрешенных брэгговских отражений ($n = 1, 3, 5...$) вклад переходных слоев в отражение несущественен (рис. 1а). В случае запрещенных отражений ($n = 2, 4, 6...$) вклад переходных слоев максимален, а рассеяние в остальной части резонансных слоев подавлено:

$$F_{mid} = \frac{i\lambda}{\sin \theta} \sigma_{mid} f_{mid} \int_{d_i}^{D/2-d_i} \exp(iQz_k) dz_k \cong 0, \quad (4)$$

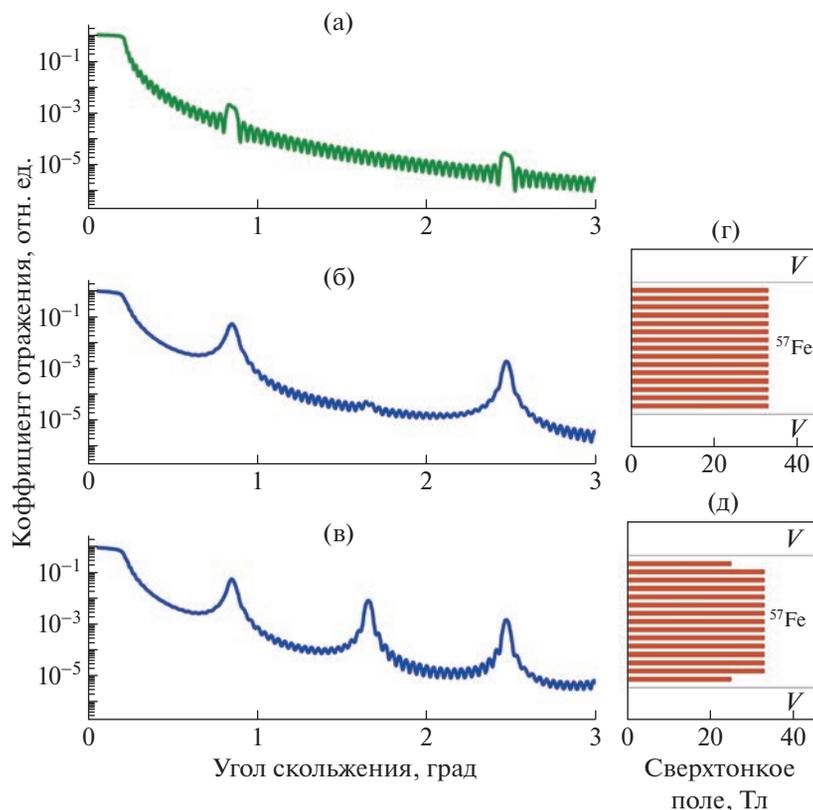


Рис. 2. Рентгеновская рефлектометрия (а), мессбауэровская рефлектометрия при однородном распределении магнитного сверхтонкого поля ($B_{hf} = 33$ Тл) по глубине слоя железа (б) и в более слабом сверхтонком поле ($B_{hf} = 26$ Тл) в переходных слоях (в), соответствующие распределения сверхтонкого поля по глубине одного слоя железа (г), (д). Расчет проведен для структуры $[^{57}\text{Fe}(1.5 \text{ нм})/\text{V}(1.5 \text{ нм})]_{20}$. Толщина переходного слоя принята за 0.1 нм. В расчетах сверхтонкое поле направлено вдоль пучка излучения.

если $Qd_i \ll \pi$. Отметим, что последнее условие ухудшается с увеличением порядка отражения вследствие увеличения Q (рис. 1б), так что подавление вклада центральной части резонансных слоев менее выражено для брэгговского максимума, например, четвертого порядка по сравнению со вторым. В (4) σ_{mid} – поверхностная плотность рассеивающих центров, f_{mid} – амплитуда когерентного рассеяния в центральной части резонансного слоя.

МОДЕЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ

Для демонстрации эффекта проведены модельные расчеты с помощью программного пакета REFTIM [25, 26], адаптированного для моделирования энергетических спектров мессбауэровского отражения и мессбауэровской рефлектометрии, измеряемых как интеграл по резонансному спектру. Рентгеновская рефлектометрическая кривая, рассчитанная для длины волны $\lambda = 0.086$ нм, показана на рис. 2а. Для модельного расчета выбрана периодическая многослойная структура $[^{57}\text{Fe}(1.5 \text{ нм})/\text{V}(1.5 \text{ нм})]_{20}$. Соотношение толщин

слоев 1:1 в периодической структуре обеспечивает подавление четных брэгговских отражений (например, при $\theta = 1.65^\circ$). В случае равномерного распределения сверхтонкого магнитного поля по глубине слоя железа (рис. 2г) четные брэгговские отражения также практически отсутствуют на кривых мессбауэровской рефлектометрии (рис. 2б). Слабо выраженный максимум при угле $\theta = 1.65^\circ$ (рис. 2б) объясняется неполным подавлением F_{int} вследствие влияния резонансного поглощения в слое, которым в (3) пренебрегли. При более аккуратном рассмотрении набег фазы при двукратном прохождении бислоя определяется выражением [24]:

$$\exp(iQz_k) \Rightarrow \exp\left(iQz_k + \frac{2\lambda}{\sin\theta} \sum_{m=2}^k \sigma_{m-1} f_{m-1} d_{m-1}\right), \quad (5)$$

обуславливающим неполное подавление четных отражений. При наличии меньшего сверхтонкого поля ($B_{hf} = 26$ Тл) в переходных слоях (рис. 2в, 2д) отражение становится разрешенным.

Проведенные расчеты подтверждают, что в первом брэгговском максимуме ($\theta = 0.85^\circ$) вол-

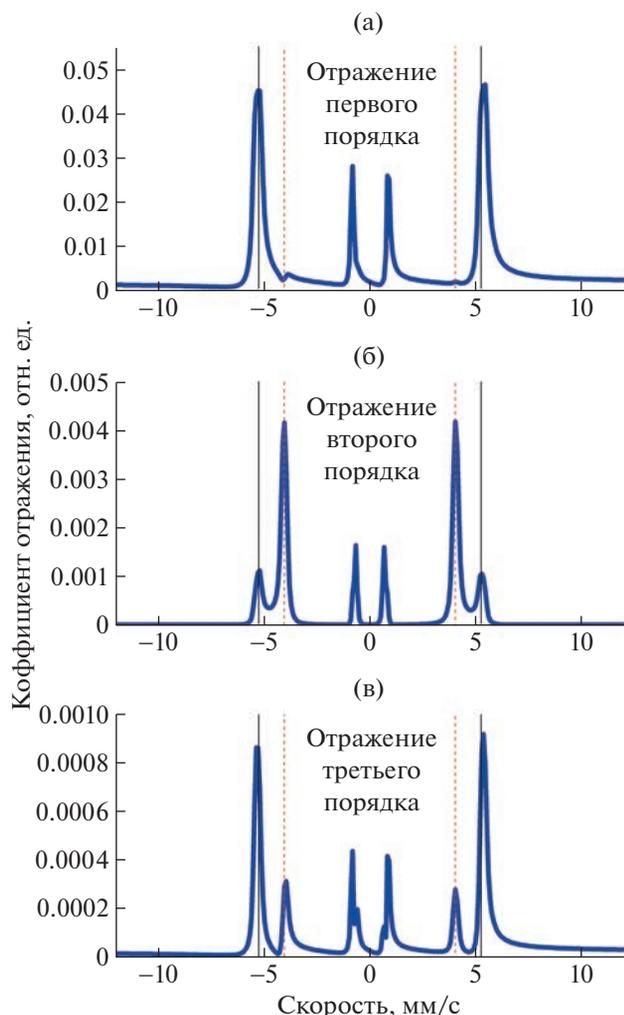


Рис. 3. Мессбауэровские спектры отражения первых трех порядков ($\theta = 0.85^\circ, 1.65^\circ, 2.45^\circ$). Модель многослойной структуры соответствует рис. 1б. Вертикальные линии обозначают положения первой и шестой резонансных линий для расщеплений, соответствующих сверхтонкому полю $B_{hf} = 26$ Тл (пунктирная линия) и 33 Тл (сплошная линия).

ны, отраженные от переходных слоев, складываются в противофазе, поэтому мессбауэровский мультиплет, соответствующий $B_{hf} = 26$ Тл, практически полностью подавлен. Вклад в отражения вносит только центральная часть резонансного слоя с расщеплением спектра, соответствующим $B_{hf} = 33$ Тл. Во втором брэгговском максимуме ($\theta = 1.65^\circ$) ситуация противоположная: волны, отраженные от переходных слоев, складываются в фазе, в то время как отражение от центральной части слоя подавляется в соответствии с (4), так как отражение является запрещенным при $d_1 \cong D/2$. Таким образом, ненулевая интенсивность запрещенного отражения обеспечивается преимущественно переходными слоями.

Важным преимуществом мессбауэровской рефлектометрии является возможность измерения спектров отражения разных порядков при разных углах скольжения, что позволяет получить распределение мессбауэровских параметров и ориентации магнитного сверхтонкого поля по глубине одного периода. Обработка временных спектров ядерно-резонансного отражения двух порядков была проведена в [24, 25] для структуры $[^{57}\text{Fe}(1.05 \text{ нм})/\text{V}(0.75 \text{ нм})]_{20}$ (рис. 10 в [24, 25]). В случае структур с антиферромагнитным межслойным упорядочением информация дополняется исследованием сверхструктурных максимумов с полуцелыми индексами [27–29].

Отметим, что формы спектров в случае разрешенных и запрещенных отражений различаются. Подавление рентгеновского рассеяния в случае запрещенного отражения приводит практически к нулевому фону вне области резонанса и отсутствию интерференции между рентгеновским и ядерно-резонансным рассеянием, которая проявляется в асимметрии спектров. Аналогичный эффект наблюдался для магнитных максимумов [29] и с применением поляризационного анализа [30]. Различие мессбауэровских спектров в случае брэгговских максимумов первого и третьего порядков объясняется ненулевой толщиной переходного слоя и более быстрым изменением набега фаз отраженных волн (рис. 1б). Данные факторы обеспечивают неполное подавление вклада переходных слоев в случае отражения третьего порядка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, измерение мессбауэровских спектров с использованием запрещенных отражений позволяет выделить вклад в резонансный спектр переходных слоев, что может быть полезно при исследовании магнитных эффектов, возникающих на границе раздела сред.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант № 075-15-2021-1353).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *de Bergevin F., Brunel M.* // Phys. Lett. A. 1972. V. 39. P. 141. [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(72\)91054-7](https://doi.org/10.1016/0375-9601(72)91054-7)
2. *Gibbs D., Moncton D.E., D'Amico K.L. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. P. 234. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.234>
3. *Gibbs D., Grübel G., Harshman D.R. et al.* // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. P. 5663. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.5663>
4. *Collins S.P., Laundry D., Dmitrienko V.E. et al.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 064110. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.064110>

5. *Beutier G., Collins S.P., Nisbet G. et al.* // Eur. Phys. J. Spec. Top. 2012. V. 208. P. 53.
<https://doi.org/10.1140/epjst/e2012-01606-3>
6. *Collins S.P., Laundry D., Stunault A.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2001. V. 13. P. 1891.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/9/312>
7. *Dmitrienko V.E., Ovchinnikova E.N., Collins S.P. et al.* // Nat. Phys. 2014. V. 10. P. 202.
<https://doi.org/10.1038/nphys2859>
8. *Beutier G., Collins S.P., Dimitrova O.V. et al.* // Phys. Rev. Lett. V. 119. P. 167201.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.167201>
9. *Андреева М.А., Кузьмин Р.Н.* // Кристаллография. 1969. Т. 14. Вып. 4. С. 708.
10. *Андреева М.А., Кузьмин Р.Н.* // Докл. АН СССР. 1969. Т. 185. С. 1282.
11. *Беляков В.А., Айвазян Ю.М.* // Письма в ЖЭТФ. 1968. Т. 7. С. 477.
12. *Беляков В.А.* // Успехи физ. наук. 1987. Т. 151 С. 699.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0151.198704e.0699>
13. *Смирнов Г.В., Скляревский В.В., Восканян Р.А., Артемьев А.Н.* // Письма в ЖЭТФ. 1969. Т. 9. С.123.
14. *Gerdau E., Rüffer R., Winkler H. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 54. P. 835.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.54.835>
15. *Smirnov G.V., van Bürck U., Chumakov A.I. et al.* // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. P. 5811.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.5811>
16. *Mitsui T., Seto M., Hirao M. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2007. V. 46. P. L382.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.46.L382>
17. *Mitsui T., Seto M., Masuda R. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2007. V. 46. P. L703.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.46.L703>
18. *Mitsui T., Seto M., Masuda R. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2007. V. 46. P. L930.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.46.L930>
19. *Potapkin V., Chumakov A.I., Smirnov G.V. et al.* // J. Synchrotron Radiat. 2012. V. 19. P. 559.
<https://doi.org/10.1107/S0909049512015579>
20. *Andronova N.V., Kohn V.G., Chechin A.I. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 1995. V. 359. P. 135.
[https://doi.org/10.1016/0168-9002\(94\)01680-1](https://doi.org/10.1016/0168-9002(94)01680-1)
21. *Kohn V.G.* // Phys. Status Solidi. B. 1995. V. 187. P. 61.
<https://doi.org/10.1002/pssb.2221870105>
22. *Satapathy D.K., Uribe-Laverde M.A., Marozau I. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. P. 197201.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.197201>
23. *Antropov N.O., Khaydukov Yu.N., Kravtsov E.A. et al.* // JETP Lett. 2019. V. 109. P. 406.
<https://doi.org/10.1134/S0021364019060018>
24. *Andreeva M.A., Lindgren B.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 125422.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.125422>
25. *Andreeva M.A.* // Hyperfine Interact. 2008. V. 185. P. 17.
<https://doi.org/10.1007/s10751-008-9806-6>
26. *Andreeva M.A., Lindgren B., Panchuck V.* // <http://www.esrf.eu/Instrumentation/software/data-analysis/OurSoftware/REFTIM-1>
27. *Toellner T.S., Sturhahn W., Rohlsberger R. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. P. 3475.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.3475>
28. *Andreeva M., Gupta A., Sharma G. et al.* // Phys. Rev. B. 2015. V. 92. P. 134403.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.134403>
29. *Andreeva M.A., Baulin R.A., Chumakov A.I. et al.* // J. Synchrotron Radiat. 2018. V. 25. P. 473.
<https://doi.org/10.1107/S1600577517017192>
30. *Baulin R.A., Andreeva M.A., Häggström L. et al.* // Surf. Interfaces. 2021. V. 27. P. 101521.
<https://doi.org/10.1016/j.surf.2021.101521>

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА
КРИСТАЛЛОВ

УДК 538.9: 548.4

ЭВОЛЮЦИЯ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ СПЛАВА Pd–11.3 ат. % W
В ПРОЦЕССЕ РЕЛАКСАЦИИ ПРИ МНОГОКРАТНОМ ГИДРИРОВАНИИ

© 2023 г. В. М. Авдюхина^{1,*}, Г. П. Ревкевич¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: vm_avdyukhina@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 10.01.2023 г.

После доработки 26.02.2023 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Изучено влияние водорода и вакансий, поступивших в матрицу сплава в результате электролитического гидрирования, на структурное состояние сплава Pd–11.3 ат. % W после четырехкратного гидрирования. Установлено, что немонотонные изменения дефектной структуры образца определяются трансформированием одиночных вакансий в вакансионные комплексы (микропоры и дислокационные петли малого размера) и их распадом в процессе релаксации, а также переходом вакансий из матрицы в границы областей когерентного рассеяния (ОКР) и обратно. Скорость превращения вакансий в дефектные комплексы зависит от их концентрации. При длительной релаксации сплава наблюдается практически полный уход вакансий из матрицы в границы ОКР. Предложена интерпретация полученных экспериментальных данных в рамках теории развития иерархических дефектных структур.

DOI: 10.31857/S0023476123700121, EDN: XASEED

ВВЕДЕНИЕ

Влияние водорода на структурное состояние сплава Pd–11.3 ат. % W впервые изучалось в [1, 2] методом рентгеновской дифрактометрии. В этих работах при анализе изменения во времени интегральной интенсивности дифракционных максимумов основное внимание было обращено на возникающие вследствие насыщения образца водородом автоколебательные процессы изменения его структурного состояния. В связи с этим обстоятельством в [1, 2] были представлены только данные, полученные при исследовании третьего цикла “насыщение водородом–дегазация” в областях когерентного рассеяния (ОКР) ($h00$). По прошествии 10^4 ч хранения образца в нормальных условиях он был вновь насыщен водородом. Однако при последующей его релаксации автоколебательные процессы изменения его структурного состояния в указанных выше ОКР практически не наблюдались. Данное обстоятельство можно объяснить тем, что образец перед четвертым насыщением водородом находился в абсолютно другом структурном состоянии по сравнению с третьим гидрированием. Получив такой результат, было принято решение проанализировать все имеющиеся экспериментальные данные для указанного образца и уточнить/опровергнуть выдвинутую в [2] модель изменения структурного состояния образца после его гидрирования.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА
И ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ

Образец. В [3, 4] методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей было начато изучение структурного состояния образца сплава Pd–11.3 ат. % W, в котором установлено существование локального ближнего порядка и K -состояния. Перед исследованием образец отжигался при 700°C в течение 2 ч. По прошествии почти 250 тыс. ч были начаты исследования влияния водорода на структурное состояние этого сплава: проведены четыре цикла “насыщение водородом–дегазация”. В течение всего времени образец хранился в нормальных условиях.

Методика эксперимента и условия насыщения. Дифракционную картину получали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ1 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения; определяли интегральную интенсивность, интегральную ширину и угловое положение дифракционных максимумов. В процессе всех измерений экспериментальные данные проверяли по эталону с помощью измерений интегральной интенсивности и интегральной ширины для хорошо отожженного образца меди.

Образец насыщали водородом электролитически (электролит – 4%-ный водный раствор соли NaF). В табл. 1 указаны условия насыщения, а также время хранения образца до следующего насыщения.

Таблица 1. Условия насыщения образца водородом и время релаксации до следующего гидрирования

	I насыщение	II насыщение	III насыщение	IV насыщение
Условия насыщения	$J = 40 \text{ мА/см}^2$ $t = 15 \text{ мин}$	$J = 80 \text{ мА/см}^2$ $t = 15 \text{ мин}$	$J = 80 \text{ мА/см}^2$ $t = 15 \text{ мин}$	$J = 80 \text{ мА/см}^2$ $t = 30 \text{ мин}$
Время релаксации до следующего насыщения, ч	1500	1800	100 000	

Методика обработки экспериментальных данных. Интегральные интенсивности измеряли для двух порядков отражения в относительных единицах, затем нормировали на теоретически рассчитанную интенсивность. Переход к нормированным интенсивностям позволяет судить о наличии в образце дефектов I класса, а также о наличии экстинкционных эффектов [5]. В общем случае для нормированной интенсивности можно записать выражение [6]:

$$I_{hkl} = I_0 \exp(-2M_{hkl})(1 - gA_{hkl}), \quad (1)$$

где множитель $\exp(-2M_{hkl})$ учитывает влияние на интегральную интенсивность дефектной структуры образца (дефектов I класса), причем его влияние тем больше, чем больше индексы (hkl) дифракционного максимума. Множитель $(1 - gA_{hkl})$ учитывает влияние вторичной экстинкции, которая существенно сказывается на первых порядках отражения. Значения величин $2M_{hkl}$, A_{hkl} и g будут определены ниже.

Величина I_0 определяет собой ту часть объема, просвечиваемого рентгеновскими лучами, которую занимают ОКР ориентации (hkl) [5]. Если указанные эффекты отсутствуют в исследуемом образце, то $I(hkl) = I(2h2k2l) = I_0$. Величины $A(hkl)$ в (1) рассчитывали в соответствии с [5, 7]:

$$A_{hkl} = \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \frac{16\lambda^3}{\mu} N^2 f^2 \frac{K_L}{\sin 2\theta}, \quad (2)$$

где $\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2$ – интенсивность рассеяния одним электроном, λ – длина волны, μ – коэффициент поглощения, N – число элементарных ячеек в единице объема, f – атомный фактор, 2θ – угол дифракции, K_L – геометрический фактор.

В литых образцах, как правило, существует текстура, т.е. величина I_0 может иметь разные значения для ОКР разных ориентаций. Кроме того, при использовании фокусировки θ – 2θ -сканирования в эксперименте фиксируется интенсивность только от тех ОКР, для которых разброс нормалей к их поверхности не превышает расходимости первичного пучка [5]. При изменении состояния границ между ОКР и увеличении числа ОКР, нормаль к поверхности которых оказы-

вается лежащей в пределах угла расходимости, величина I_0 будет увеличиваться.

Заметим, что к дефектам I класса относятся точечные дефекты (вакансии и внедренные атомы), кластеры небольших размеров, а также дислокационные петли малого размера [5, 6]. Для каждого из видов дефектов величина $2M$ в (1) имеет разное выражение [6].

Для одиночных вакансий:

$$2M = 0.342c(1 - c) \left(\frac{1}{v} \frac{dv}{dc}\right)^2 (h^2 + k^2 + l^2), \quad (3)$$

где c – концентрация вакансий, $\frac{1}{v} \frac{dv}{dc}$ – параметр искажений, hkl – индексы дифракционного максимума.

Для областей малого размера (кластеров):

$$2M = pa_0 n^{2/3} (h^2 + k^2 + l^2), \quad (4)$$

где p – объемная доля областей, n – число атомов в одной области, $a_0 = 0.622 \frac{dV}{V}$, $\frac{dV}{V}$ – относительная разность атомных объемов дефектной области и матрицы сплава.

Для дислокационных петель малого радиуса (для отражений типа $h00$):

$$2M = 9.43Nr^3 (h^2 + k^2 + l^2)^{3/4}, \quad (5)$$

где N – плотность петель, r – радиус петли.

Из (3)–(5) видно, что соответствующий коэффициент перед комбинацией индексов hkl (обозначим его буквой d) есть произведение нескольких сомножителей. Чтобы наполнить полученные результаты физическим смыслом, необходимо предполагать ту или иную модель для дефектов I класса и сравнение величин d для разных состояний образца проводить лишь в рамках выбранной модели.

Поскольку при насыщении образца водородом образуется большое число вакансий [7, 8], то дефектами I класса будут как одиночные вакансии, так и образующиеся при их трансформации кластеры (микропоры) и дислокационные петли малого размера.

Были рассчитаны изменения величины d при трансформации одиночных вакансий в предположении, что их исходная концентрация после

гидрирования образца не меняется и составляет 1%. Величина d при наличии только одиночных вакансий будет близка к 0.0035 даже при условии $\frac{1}{v} \frac{dv}{dc} = 1$. Если все вакансии образуют микропоры, по объему соответствующие, например, 19 атомам палладия (при условии $\frac{dV}{V} = 1$), то величина d будет равна 0.028. При уменьшении объема микропор до 13 атомов величина d составит 0.021. Еще больший эффект роста d наблюдается при образовании дислокационных петель. Будем считать, что число вакансий, образующих одну петлю, равно удвоенной величине R^2/r^2 (R – радиус петли, r – радиус атома). Тогда, например, при $R = 12 \text{ \AA}$ величина $d = 0.07$; увеличение размера петли в 2 раза увеличивает d также в 2 раза. Таким образом, приведенные выше оценки показывают, что образование малых по размеру микропор и особенно дислокационных петель будет существенно увеличивать влияние дефектов I класса на интенсивность дифракционных максимумов.

Наличие вторичной экстинкции в образце обусловлено тем, что среди ОКР, находящихся в отражающем положении, есть ОКР, практически одинаково ориентированные. Коэффициент вторичной экстинкции g зависит от характера распределения ОКР по углам. Если это распределение описывается функцией Гаусса, то угол отклонения (мозаичности) U нормали к отражающей плоскости ОКР от направления нормали к поверхности образца связан с коэффициентом вторичной экстинкции g соотношением [6]:

$$\sqrt{\langle U^2 \rangle} = \frac{1}{\sqrt{8\pi g}}. \quad (6)$$

Таким образом, угол мозаичности U (следовательно, и величина g) определяет состояние границ между ОКР. Если существует перемещение вакансий в границы и обратно, то это будет менять состояние границ и величину g . Так, если вакансии перемещаются в границы, то величина g возрастает (угол мозаичности уменьшается), в противном случае g уменьшается (угол мозаичности растёт).

Можно заключить, что одна из основных задач проводимого исследования состоит в нахождении величин d и g из анализа экспериментальных данных. Поскольку интенсивности определяются в относительных единицах, будем считать их безразмерными и опускать указания на то, что это нормированные значения интенсивностей.

Анализ экспериментальных дифрактограмм показал, что в исследуемом образце существовала сильно выраженная текстура. В связи с этим из имеющихся экспериментальных данных нельзя составить систему из трех уравнений типа (1). Поэтому проанализировали сначала $I(200)$ и $I(400)$,

для которых была составлена система, состоящая из двух уравнений:

$$I_{200} = I_0 \exp(-2M_{200})(1 - gA_{200}), \quad (7)$$

$$I_{400} = I_0 \exp(-2M_{400})(1 - gA_{400}). \quad (8)$$

В этой системе три неизвестных: d , g и I_0 . Величина I_0 может быть получена из анализа экспериментальных интенсивностей. Можно анализировать отношение $\frac{I_{400}}{I_{200}}$, как это делалось в [1, 2], но при этом можно судить лишь о том, какой из дифракционных эффектов (дефекты I класса или экстинкция) играет преобладающую роль. При этом может быть утрачена часть сведений о состоянии образца, поскольку при изменении каждой из этих величин их отношение может не меняться.

Данные о величинах I_{200} и I_{400} для четырех циклов исследования показали, что при $I_{400} > I_{200}$ собственная величина I_{400} в подавляющем большинстве случаев не превышает 35. Эта величина была принята за величину I_0 в системе уравнений и при таком условии были вычислены величины d и g . Величина $2M$ задавалась как в форме (4), так и форме (5). Оказалось, что при этом меняются значения величин d и g , но ход их изменения и положения максимумов и минимумов в зависимости от состояния образца остается неизменным. Аналогичный результат был получен при I_0 30 и 40. Таким образом, можно считать, что качественная картина направления изменения величин d и g при любом способе задания величин I_0 и $2M$ определена правильно. Поэтому при обработке экспериментальных данных для отражений (200) и (400) принимали $I_0 = 35$, а $2M$ задавали уравнением (4).

Величину I_0 для дифракционных максимумов (111) и (222) задавали следующим образом. Поскольку образец до первого насыщения водородом только отжигали, т.е. нельзя говорить, что воздействие на него было направленным (в отличие от электролитического насыщения образца водородом), структурное состояние в ОКР всех ориентаций должно быть одним и тем же. Поэтому рассчитанные для отражений типа ($h00$) величины d и g для исходного состояния подставили в уравнения (6) и (7) и нашли значения I_0 для отражений типа (hhh): $I_0(111) = 7.7$ и $I_0(222) = 7.6$. В дальнейших расчетах для дифракционных максимумов (111) и (222) использовали величину $I_0 = 7.7$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Рассмотрим отдельно изменение во времени параметров, характеризующих наличие дефектов

I класса и экстинкционных эффектов в исследованном образце.

Характер и развитие дефектов I класса

В [3] при изучении ближнего упорядочения в сплаве Pd–11.3 ат. % W пришли к выводу, что полученные экспериментальные результаты могут быть объяснены лишь в предположении, что в образце существует неоднородное распределение атомов вольфрама: есть области, в которых его концентрация достигала 16–17 ат. %.

Длительное хранение образца (250 тыс. ч) в нормальных условиях до первого насыщения его водородом привело к тому, что в образце появились малые по размеру области другой фазы [1]. Поэтому параметр d для исходного состояния рассчитывали по уравнению (4) и получили значение $d = 0.06$.

Остановимся еще на одном обстоятельстве. Диаграмма состояния сплава Pd–W в [10] построена для температур выше 1000°C; в двухфазной области сосуществуют две фазы: α – твердый раствор вольфрама в палладии и β – раствор палладия в вольфраме. Согласно [10] растворимость W в Pd при 1300–1400°C составляет ~20 ат. %. Учитывая, что растворимость, как правило, падает с понижением температуры, можно с достаточным основанием считать, что в возникшей фазе исследованного сплава содержание W достаточно велико, а в матрице сплава – меньше 11 ат. %. Это существенно, так как растворимость водорода в сплавах Pd–W заметно уменьшается при увеличении концентрации вольфрама.

Как отмечалось выше, одна и та же величина d может соответствовать разным параметрам дефектной структуры (3)–(5), задав два из которых можно найти третий. Предложим следующую модель дефектного состояния образца в исходном состоянии. Пусть концентрация атомов W в областях новой фазы повысилась до 25 ат. %, а объемная доля этих областей составляет 20–25%, тогда концентрация W в матрице понизится до 7–8 ат. %. Если в областях содержатся 40–50 атомов, то согласие между расчетом и экспериментом достигается при величине $\left| \frac{dV}{V} \right| = 0.25$. Если задавать другие параметры для дефектного состояния, то для отношения $\frac{dV}{V}$ получим другую величину.

Первое насыщение образца сплава Pd–11.3 ат. % W водородом проводили при плотности тока $J = 40$ мА/см² в течение 15 мин. Выбранные условия были такие же, как при насыщении литого образца чистого палладия [11], в котором после гидрирования образовалось 25% богатой водородом β -фазы. Однако в исследуемом образце спла-

ва Pd–11.3 ат. % W после насыщения его водородом области β -фазы не наблюдались.

На рис. 1 приведены данные о величине параметра искажений дефектной структуры d для первых двух циклов “насыщение образца водородом–дегазация”. Так как измерения дифракционной картины во времени проводились нерегулярно, то данные на рисунках приведены в зависимости от номера фиксируемого состояния. Рассмотрим, как меняется величина d на первом цикле.

Видно (левая сторона рис. 1), что параметр d для ОКР (100), характеризующий влияние дефектов I класса, монотонно падает по мере релаксации образца. Наблюдаемому изменению величины d можно дать следующее объяснение. При насыщении образца водородом в нем появляется большое количество вакансий [7, 8], для которых $\frac{dV}{V} < 0$, но возможно образование зародышей β -

фазы, для которых $\frac{dV}{V} > 0$. Зародыши β -фазы вероятнее всего не достигают в изучаемом сплаве после первого гидрирования закритических размеров, поскольку в эксперименте не наблюдаются линии этой фазы, что свидетельствовало бы о том, что области β -фазы достигли размеров хотя бы в сотни ангстрем. Как отмечалось выше, при тех же условиях насыщения в литом образце палладия количество β -фазы в ОКР (100) достигало 25 об. %, но через сутки релаксации образца β -фаза отсутствовала [11]. Следовательно, если зародыши β -фазы и образуются в исследуемом сплаве, то их влияние может проявляться лишь в первый день регистрации дифракционной картины после насыщения (первое состояние на рис. 1). При увеличении времени релаксации основную роль будут играть вакансии. Как было отмечено выше, исходное состояние в образце характеризовалось K -состоянием, необходимым условием существования которого является наличие избыточных вакансий, компенсирующих расширение решетки [12]. Длительное хранение образца (250 тыс. ч) при комнатной температуре вероятнее всего приводит к тому, что практически все избыточные вакансии, обеспечивающие K -состояние, уходят из ОКР, т.е. для исходного состояния $\frac{dV}{V} > 0$. Тогда экспериментально наблюдаемое уменьшение параметра d после гидрирования связано с компенсацией смещения атомов матрицы за счет отрицательного знака $\frac{dV}{V}$ для вакансий и их образований. Этим и объясняется уменьшение параметра d на первом цикле.

Дальнейшее увеличение концентрации вакансий приводит к изменению знака суммарного

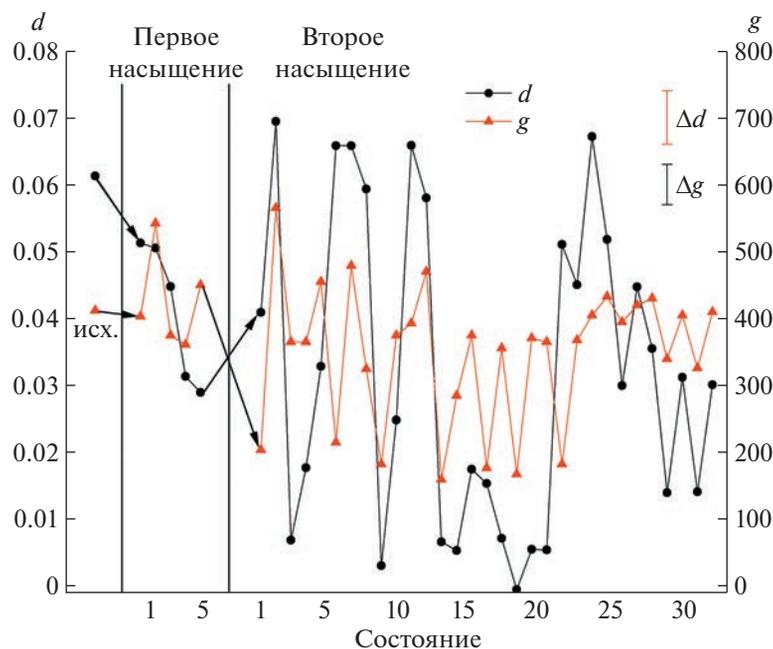


Рис. 1. Изменение параметра дефектной структуры d и коэффициента вторичной экстинкции g в первом и втором циклах “насыщение водородом—дегазация” для ОКР (100). Стрелками указаны изменения состояний при гидрировании.

смещения атомов, т.е. $\frac{dV}{V}$ становится отрицательным. Поэтому величина d , пройдя через нулевое значение, будет возрастать. При этом рост d будет обусловлен не изменением величины $\frac{dV}{V}$ и не столько увеличением концентрации одиночных вакансий, сколько их трансформацией в следующие структурные уровни.

В ОКР (111) подобные процессы, если и идут, то с существенно меньшей скоростью и при гидрировании, и в процессе релаксации. Так, в состоянии 4 (170 ч релаксации) величина d_{111} не более чем на 20% меньше, чем в исходном, тогда как для ОКР (100) величина d уменьшилась в 2 раза. При увеличении времени релаксации до 1440 ч (состояние 5) величина d в ОКР (100) не возрастает, тогда как в ОКР (111) она возрастает и становится больше, чем в исходном состоянии.

Столь существенную разницу в изменении дефектной структуры в ОКР разных ориентаций можно связать с тем, что при насыщении водородом в ОКР (111), если и образуются вакансии, то в значительно меньшем количестве. Последнее может быть объяснено только тем, что в ОКР (111) растворяется существенно меньше водорода, чем в ОКР (100).

Рассмотрим результаты расчетов d во втором цикле для ОКР (100). Насыщение и последующая релаксация в течение 24 ч (состояние 2) приводят к росту d более чем в 2 раза. Объяснение этому да-

но выше. Далее на протяжении всего цикла наблюдается немонотонное изменение этой величины.

Вычисление d проводили с помощью формулы для областей малого размера. Однако известно, что микропоры не могут достигать большого размера, поскольку им выгодно трансформироваться в дислокационные петли [12]. В данном случае неважно, по какой из формул проводится расчет d (ни в том, ни в другом случае нельзя определить вид дефектов и их параметры), важно то, что, как говорилось выше, расчет по обеим формулам дает одинаковую картину изменения дефектного состояния образца. Поэтому общую картину изменения состояния можно описать следующим образом.

В процессе насыщения образца водородом появляется большое количество вакансий, которые затем собираются в микропоры; в силу неустойчивости микропор при увеличении они трансформируются в дислокационные петли, размер которых может расти, в том числе за счет их объединения. Достигнутое в результате трансформации вакансий состояние является неустойчивым, поэтому наблюдается картина распада дислокационных структур на микропоры и одиночные вакансии. Представленные на рис. 1 данные об изменении величины d в ОКР (100) хорошо описываются в рамках предложенной картины изменения структурного состояния.

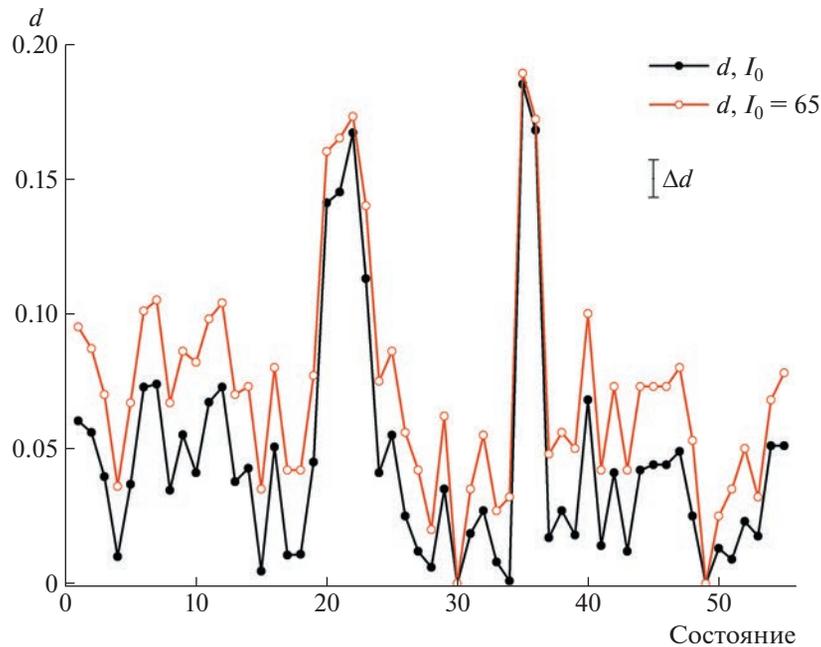


Рис. 2. Изменение параметра дефектной структуры d после третьего гидрирования в процессе релаксации для ОКР (100).

Для некоторых состояний величина d на порядок и более чем на порядок меньше, чем для ряда других состояний. Состояние на момент 1200 ч релаксации (состояние 18) характеризуется нулевой величиной d , т.е. в ОКР (100) существуют либо одиночные вакансии, либо микропоры, содержащие очень малое число вакансий. Состояния с максимальной величиной d скорее всего обусловлены ростом радиуса дислокационных петель за счет объединения петель меньшего радиуса.

Отметим еще одно важное обстоятельство. Увеличение размера петель должно приводить к появлению в образце микродеформаций ϵ , величина которых определяется из анализа интегральной ширины дифракционных максимумов двух порядков отражения [5]. Однако, как показали расчеты, она практически не меняется на протяжении трех циклов гидрирования образца. Следовательно, дислокационные петли большого радиуса в процессе релаксации после гидрирования в образце не образуются.

Разный характер изменения величины d в первом и втором циклах можно объяснить тем, что при втором насыщении образца водородом возникает большое количество вакансий за счет увеличения плотности тока насыщения, что приводит к увеличению их количества в образце.

Расчеты показали, что перед третьим насыщением (состояние 30, второе гидрирование) величина d была близка к значению перед вторым насыщением (состояние 5, первое гидрирование). В результате гидрирования (при тех же условиях

насыщения) она достигает значения, близкого к тому, что было через 24 ч релаксации (состояние 2) во втором цикле. Вероятно, это можно объяснить тем, что при третьем насыщении процессы трансформации вакансий идут с большей скоростью, чем при втором насыщении, хотя бы за счет того, что увеличивается общее число вакансий в ОКР (100).

Вплоть до 650 ч релаксации (состояние 19, третье гидрирование) картина изменения состояния в ОКР (100) близка к той, которая наблюдалась во втором цикле. Всего через 25 ч (состояние 20) интенсивность линии (400) уменьшилась в 3 раза, а линии (200) — выросла в 1.5 раза.

На рис. 3 представлены данные о величинах I_{400} и I_{200} для состояний после третьего насыщения. Видно, что минимальное и максимальное значения I_{400} различаются почти в 10 раз. Кроме того, для ряда состояний величины I_{400} и I_{200} близки или больше, чем $I_0 = 35$. Это означает, что перестройка дефектной структуры образца приводит к увеличению числа ОКР, попадающих (при неизменных условиях съемки) в отражающее положение.

Расчет параметров d и g для состояний, для которых в эксперименте наблюдалась небольшая величина I_{400} , не дает согласованного решения ни при использовании формулы (3), ни при использовании формулы (5) при условии, что $I_0 = 35$. Поэтому при $g = 0$ по формуле (4) были найдены d и I_0 для состояний 20–22 и 35, 36. Оказалось, что

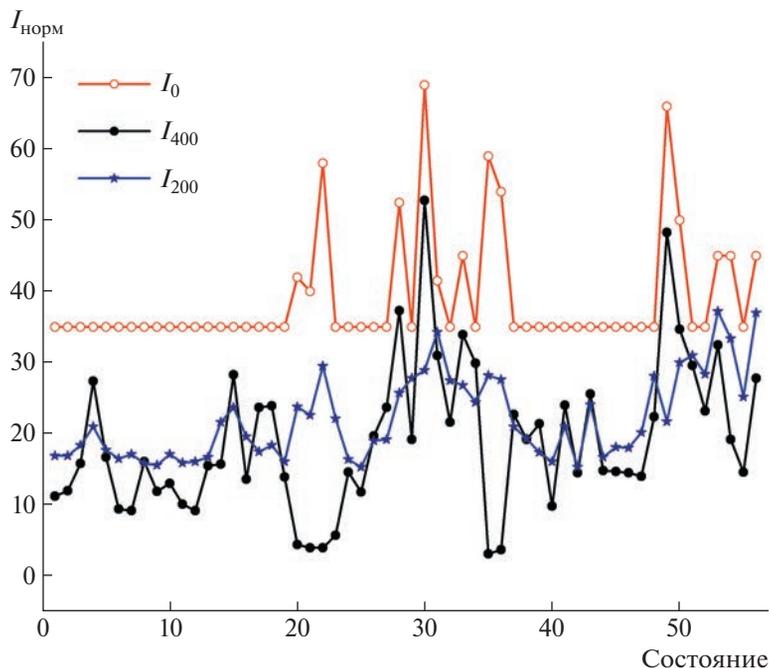


Рис. 3. Изменение интегральной интенсивности дифракционных линий (200), (400) и величины I_0 в процессе релаксации после третьего гидрирования.

для состояний 20–22 $I_0 = 42–40$, а для 35, 36 – $I_0 = 60$ и 55 соответственно (рис. 2). Кроме того, для состояний 30 и 49, где наблюдалась наибольшая величина I_{400} , при условии $d = 0$ были найдены I_0 и g , для которых $I_0 = 70$ и $g = 65$.

После третьего гидрирования образца было зафиксировано 56 состояний. При этом оказалось, что для 42 из них согласованное решение уравнений типа (1) можно получить при условии $I_0 = 35$; для оставшихся 14 состояний необходимо увеличивать эту интенсивность. Для семи из них (20–22, 30, 35–36 и 49) величины I_0 указаны выше. Для оставшихся состояний подбор I_0 вели следующим образом: I_0 увеличивали от 35 до тех пор, пока можно было получить согласованное решение для расчетов величин d и g .

В соответствии с представленными на рис. 3 величинами I_0 были рассчитаны значения величин d (рис. 2) и g . Кроме того, величины d и g были рассчитаны для всех состояний в третьем цикле при условии, что $I_0 = 65$. Ход изменения d практически не зависит от величины I_0 даже при ее изменении почти в 2 раза (рис. 2).

Проанализируем состояния с наибольшей величиной d , т.е. с минимальной интенсивностью линии (400), которая сильно ослабляется, что должно приводить к росту интенсивности диффузного фона. Известно [5], что размытие дифракционных линий при наличии значительной плотности дислокационных петель большого ра-

диуса (дефекты II класса) в образце не приводит к уменьшению их интенсивности, т.е. дифракционные линии не могут столь существенно ослабляться. В связи с этим рост величины d можно связать только с ростом радиуса петель, однако при таком росте радиуса петли остаются дефектами I класса. Заметим, что рост величины d нельзя связать с ростом количества петель, поскольку сомнительно, чтобы новые вакансии возникали при релаксации. Для того чтобы убедиться в том, что столь резкое уменьшение величины I_{400} можно объяснить наличием дислокационных петель малого радиуса, был проведен следующий расчет. Для состояния 20 (рис. 2) нашли величину d при $g = 0$, используя формулу (5). Оказалось, что $d = 0.33$ и $I_0 = 60$. Столь большую величину d можно обеспечить в предположении, что концентрация одиночных вакансий, образовавшихся в результате трех насыщений, составляет 3%, а возникшие при их трансформации дислокационные петли имеют радиус 18 \AA . Петли такого размера относятся к дефектам I класса. Для состояния 35 при тех же условиях расчета получили, что $d = 0.43$ и $I_0 = 95$. Такая величина d может быть, если концентрация вакансий в образце составляет 3.5%, а радиус петель равен 20 \AA . Столь большая концентрация вакансий после трех гидрирований в исследуемом сплаве вполне разумна, поскольку в [14] для сплава Pd–5 ат. % Mo даже после однократного насыщения его водородом

концентрация вакансий в его матрице составляла более 1.5%.

Поскольку изменение величины I_0 меняет величины d и g , было проведено сопоставление этих параметров для двух состояний третьего цикла (19 и 20), между которыми прошло 24 ч релаксации. В состоянии 19 в модели существования дислокационных петель в образце были рассчитаны d и g при $I_0 = 60$. Оказалось, что $d = 0.15$ и $g = 700$. Из сравнения полученных величин видно, что за 24 ч релаксации величина d (при любой величине I_0) резко возрастает, а g — падает до нуля. Следовательно, при переходе от состояния 19 к состоянию 20 увеличиваются размер петель и практически все вакансии, даже те, которые были в границах зерен, объединяются в петли размером $\sim 20 \text{ \AA}$. Ситуация почти не меняется в течение 150 ч релаксации (состояния 20–23), затем начинается распад петель на одиночные вакансии. Аналогичная картина наблюдается в состояниях 35 и 36.

Состояния 35, 36 на рис. 3, отвечающие точкам с наименьшей величиной I_{400} , можно охарактеризовать отсутствием дифракционных эффектов, обусловленных дефектами I класса. В этом случае все вакансионные образования “рассыпаются”, и в образце присутствуют лишь одиночные вакансии. Тогда даже при условии, что концентрация одиночных вакансий 10%, I_0 будет ослаблена всего на 2.5%, что меньше ошибок измерения.

Подводя итоги анализа результатов для третьего цикла гидрирования образца, можно сказать, что данное насыщение усугубляет процессы трансформации дефектной структуры (как в объеме ОКР, так и в границах), которые наблюдались во втором цикле. Резкое увеличение d в некоторых состояниях можно объяснить ростом радиуса дислокационных петель при неизменной концентрации вакансий. Существенно меняется и состояние границ, что приводит к такому развороту ОКР, что большее их число попадает в отражающее положение, т.е. I_0 существенно увеличивается. Полученные результаты вероятнее всего могут быть объяснены ростом концентрации вакансий по мере увеличения числа насыщений. На третьем цикле расчетом величины d также подтверждено, что вакансионные образования могут распадаться практически на одиночные вакансии.

Рассмотрим результаты, полученные в четвертом цикле насыщения образца водородом. Возникает вопрос, какую величину для I_0 использовать при расчете d и g . Из экспериментальных данных получено, что в процессе релаксации в четвертом цикле интенсивность дифракционной линии (200) колеблется в пределах 15.5–19.5, а линии (400) — в пределах 22–30, тогда как перед четвертым насыщением $I_{200} = 17.8 \pm 0.4$ и $I_{400} = 21.5 \pm 0.9$. Таким образом, картина изменения интен-

сивностей обеих линий не совпадает с тем, что наблюдалось в третьем цикле гидрирования после состояния 19. Следовательно, релаксация образца в течение 100 тыс. ч после третьего гидрирования так изменяет его состояние, что перед четвертым гидрированием и в процессе последующей релаксации его состояние можно описывать в предположении, что $I_0 = 35$.

Усовершенствование методики регистрации дифракционных максимумов (в частности, использование лишь $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучения) и их обработки позволило получить более точные сведения прежде всего о периоде решетки образца. Это позволило рассчитать, какое количество водорода растворяется в решетке при четвертом насыщении. Оказалось, что $n_{\text{H}}/n_{\text{Pd-W}} = 0.006$, т.е., несмотря на увеличение времени насыщения, в образце растворяется очень мало водорода. Столь малая растворимость водорода может быть связана только с ростом концентрации W в матрице ОКР (100), которая понижает растворимость в нем водорода. Таким образом, в процессе длительной релаксации образца в присутствии большого числа вакансий часть атомов W из обогащенных им областей переходит в матрицу сплава.

Измерение интегральной ширины дифракционных линий показало, что ширина линии (200) равна 0.2° , а линии (400) — 0.4° . Если учесть, что ширина линии (400) на третьем цикле (за исключением состояний, когда I_{400} была чрезвычайно малой) составляла 0.55° – 0.6° , то можно утверждать, что за 100 тыс. ч релаксации после третьего гидрирования состояние системы изменилось в сторону уменьшения количества дефектов II класса, например дислокационных петель большого радиуса. Действительно, расчеты показали, что за это время релаксации величина микродоформаций в образце уменьшилась в 2 раза.

Провели расчет величины d с использованием модели дефектной структуры в виде кластеров малых размеров по формуле (4) (рис. 4). Было выявлено, что для исходного состояния перед четвертым гидрированием образца $d = 0.016$. Полученный результат означает, что в процессе длительной релаксации при комнатной температуре вакансионные дефекты отождились, и влияние областей малых размеров уменьшилось почти в 4 раза. Это легко объясняется тем, что уход части атомов W из дефектных областей в матрицу уменьшает в формуле (4) две величины: n (и как следствие, p) и a_0 . В результате четвертого насыщения величина d уменьшается практически до нуля, т.е. в данном случае результат аналогичен полученному в первом цикле. Это свидетельствует о том, что в исходном состоянии перед четвертым насыщением водородом дефектами кристаллической решетки в исследуемом сплаве являют-

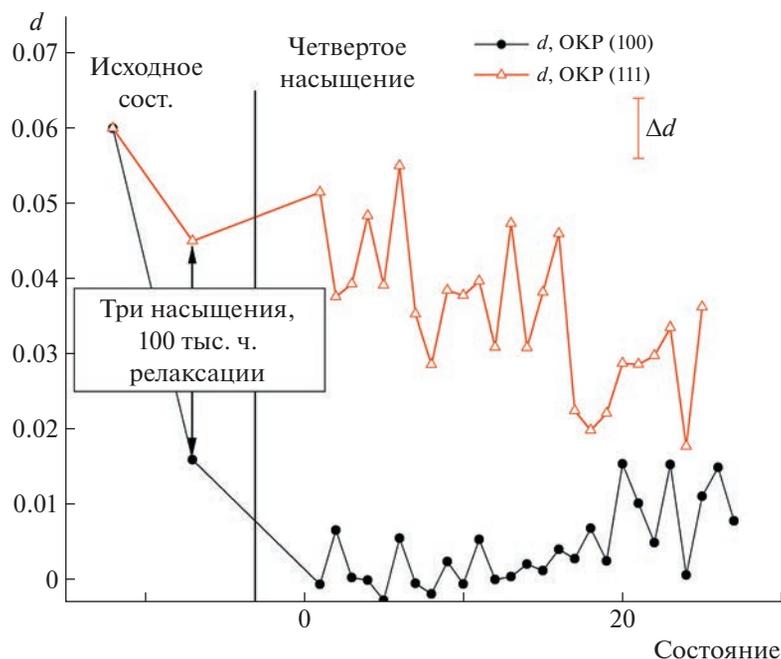


Рис. 4. Изменение коэффициента дефектной структуры d после четвертого цикла для ОКР (100) и (111).

ся области малых размеров, для которых $\frac{dV}{V} > 0$.

Величина d в течение 80 ч релаксации колеблется в пределах ошибок измерений около нулевого значения. После 100 ч релаксации величина d начинает возрастать. Это можно объяснить тем, что скорость трансформации вакансий, например, в дислокационные петли в данном случае мала вследствие того, что при насыщении образовалось малое число вакансий. Последнее связано с тем, что в матрице сплава растворилось очень мало водорода из-за увеличения концентрации атомов W, поступивших в матрицу за счет “рассасывания” областей с его повышенным содержанием.

Рассмотрим результаты расчетов для ОКР (111) на втором–четвертом циклах. Отметим, что на втором и третьем циклах регистрацию дифракционной картины для линий (111) и (222) проводили реже, чем для линий (200) и (400). Ввиду того, что в первом цикле величина d практически не изменилась, можно заключить, что образовавшиеся при гидрировании вакансии в образце не играют заметной роли, поэтому дальнейшие расчеты проводили для модели областей малых размеров. Результаты расчетов для второго цикла приведены на рис. 1. Видно, что в течение 400 ч релаксации (состояния 1–15) d меняется немонотонно (минимальная величина отличается от максимальной в 1.5–2 раза), затем изменения d лежат практически в пределах ошибок измерений. Найдена средняя величина $\langle d \rangle = 0.058 \pm 0.007$ для всего второго цикла, которая оказалась близкой к ве-

личине d для исходного состояния ($d = 0.06$). Таким образом, и при втором насыщении образца водородом образуется очень малое количество вакансий. Практически такая же картина наблюдается в третьем цикле: $\langle d \rangle = 0.059 \pm 0.006$.

Полученный результат можно объяснить скорее всего тем, что в ОКР (111) растворяется меньше водорода, чем в ОКР (100). Действительно, в [3] наличие локального ближнего порядка объяснялось тем, что в образце существуют области, обогащенные вольфрамом, которые ориентированы по плоскостям (111). В сверхструктуре Pd₅W, с помощью которой описывается структура областей, обогащенных вольфрамом, наблюдалось чередование плоскостей (111), одна из которых содержит 33 ат. % W, тогда как в следующей плоскости вольфрама практически нет. Если эти области имеют форму диска, нормаль к которому совпадает с направлением [111], то при электролитическом насыщении водород в ОКР (111) распространяется именно вдоль этого направления, а следовательно, может происходить его торможение на плоскостях, содержащих 33 ат. % W.

При электролитическом насыщении образца водородом ориентация плоских зародышей β -фазы совпадает с соответствующей ориентацией ОКР [13]. Энергия образования плоского зародыша β -фазы (111) в 2 раза больше, чем энергия образования зародыша ориентации (100). Энергия движения межфазной границы при росте зародыша β -фазы также больше для зародыша ориентации (111). Поскольку в β -фазе содержится суще-

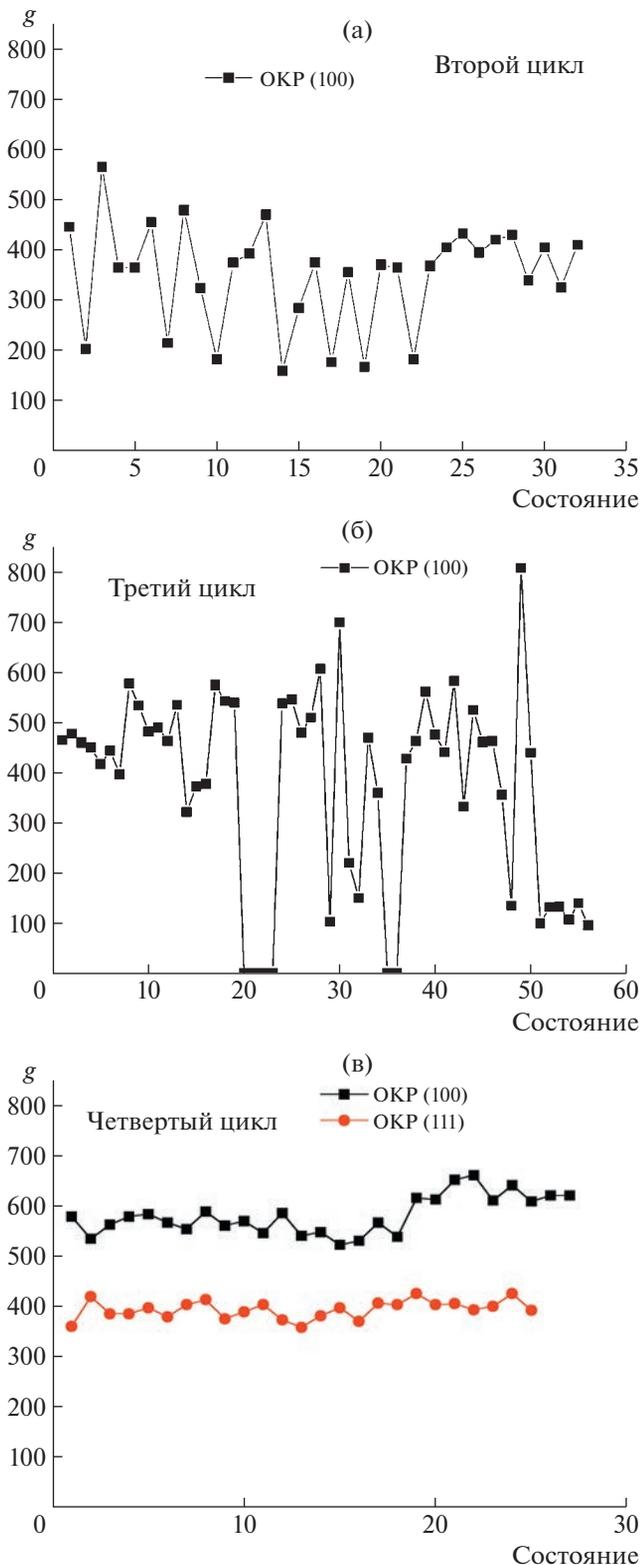


Рис. 5. Изменение коэффициента вторичной экстинкции g на втором (а), третьем (б) и четвертом (в) циклах "насыщение-дегазация" для ОКР (100) и (111).

ственно больше водорода, чем в α -фазе ($n_{\text{H}}/n_{\text{Pd-W}} = 0.55$ против 0.02), то уже в процессе насыщения основная часть водорода будет сосредоточена в

ОКР (100), а не в ОКР (111). Меньшее количество растворяемого водорода приводит к образованию меньшего количества вакансий, вследствие чего дефектное состояние в ОКР (111) при насыщении водородом меняется в очень малой степени.

Расчет параметров d и g для ОКР (111) после $100 \cdot 10^3$ ч релаксации дал следующие результаты: $d = 0.045$ и $g = 350$. Таким образом, в ОКР (111) величина d уменьшилась всего на 25% по сравнению с исходным состоянием, т.е. в ОКР (111) даже после трех насыщений образца водородом сохраняются области, обогащенные вольфрамом. Уменьшение величины d может быть обусловлено как уменьшением в них концентрации вольфрама, так и уменьшением количества областей, обогащенных вольфрамом.

В четвертом цикле интенсивности линий (111), (200), (222) и (400) фиксировались практически одновременно (в один день каждой из указанных линий). Данные о величинах d и g , рассчитанные по формуле (4), приведены на рис. 4 и 5. Видно, что величина d постепенно уменьшается с увеличением времени релаксации. Это можно объяснить тем, что в ОКР (111) в процессе четвертого насыщения образовалось больше вакансий, чем при предыдущих насыщениях. По мере увеличения времени релаксации начинает все больше проявляться влияние большого количества вакансий на дефектную структуру сплава. В результате наблюдается картина, аналогичная наблюдавшейся для ОКР (100) на первом цикле. Колебания величины d скорее всего связаны с невысокой точностью ее определения.

Изменение коэффициента вторичной экстинкции g

Будем считать, что, если вакансии уходят из границ ОКР в матрицу сплава, то угол мозаичности увеличивается, а величина g уменьшается; если вакансии приходят в границы ОКР, то величина g увеличивается.

Расчеты показали, что исходное состояние образца характеризуется одинаковыми g для ОКР (100) и (111). Величине $g = 400$ соответствует угол мозаичности в 1.7° . Величина g для ОКР (111) остается практически неизменной на трех первых циклах гидрирования. На первом цикле $\langle g \rangle = 425 \pm 10$, на втором $\langle g \rangle = 418 \pm 14$, на третьем $\langle g \rangle = 420 \pm 14$. Данное обстоятельство является еще одним подтверждением того, что в ОКР (111) растворяется водорода существенно меньше, чем в ОКР (100). В дальнейшем будем рассматривать изменение g лишь в ОКР (100). Данные о величине g приведены на рис. 5.

В первом цикле величина g немонотонно изменяется в пределах 550–350. Во втором цикле вплоть до 1400 ч релаксации (до состояния 21) также наблюдается немонотонное изменение

этой величины. Начиная с 1425 ч релаксации (состояние 22) изменения величины g лежат практически в пределах ошибок измерений, а ее средняя величина близка к соответствующей величине для исходного состояния: $\langle g \rangle = 390 \pm 30$. Если участок немонотонного изменения g аппроксимировать кривой, то видно, что в среднем g уменьшается. При этом угол мозаичности сначала меняется от $1.4'$ до $3.7'$, затем эти изменения становятся меньше (от $1.9'$ до $4.0'$). Таким образом, процесс перехода вакансий из матрицы в границы зерен и обратно, оставаясь немонотонным, постепенно затухает, и в состояниях 22–31 (1400–1800 ч релаксации) угол мозаичности меняется в пределах 1.6 – $2.0'$.

В третьем цикле вплоть до состояния 19 столь четкого перехода вакансий в границы зерен и обратно не наблюдается. Это хорошо видно, если сравнить характер изменения величины g в состояниях 1–9 во втором цикле (рис. 5а) с ее изменением в состояниях 1–11 в третьем цикле (рис. 5б). Время релаксации, соответствующее указанным состояниям, одинаково и составляет 340 ч. Средняя величина g близка к 500 (угол мозаичности равен $1.5 \pm 0.2'$). Начиная с состояния 20, величина g (как и величина d) меняется в очень широких пределах: практически от 0 до 800 (рис. 5б). Этим предельным величинам g однозначно соответствует $I_0 = 65$. Подчеркнем, что для поликристаллического образца разворот ОКР может приводить как к увеличению, так и к уменьшению числа ОКР, попадающих в отражающее положение при неизменных условиях съемки дифракционной картины. При этом угол мозаичности U может оставаться неизменным, а может и меняться. Это обусловлено тем, что I_0 определяет общий рассеивающий объем для ОКР заданного направления, а угол мозаичности учитывает их распределение по углам. Разворот ОКР можно объяснить тем, что при росте радиуса дислокационных петель может расти и плотность хаотических дислокаций. Достигнув определенной плотности, эти дислокации уходят в границы, что и приводит к развороту ОКР.

Характер изменения величины g в общих чертах практически не зависит от I_0 при ее расчете. Проводить более подробный анализ изменения угла мозаичности, по-видимому, не имеет смысла, поскольку неочевидно, какая картина изменения состояния границ между ОКР наблюдается на самом деле. Но важно то, что при любом варианте расчета согласованное решение может быть получено при условии, что наблюдается разворот блоков, а не только изменение угла мозаичности.

Перед четвертым насыщением $g = 550$ и вплоть до состояния 19 (650 ч релаксации) не изменяется, а затем несколько возрастает. Рост g наблюдается практически с того момента, когда начинает

увеличиваться величина d , т.е. начинается процесс трансформации одиночных вакансий в следующие структурные уровни.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Область когерентного рассеяния (hkl) представляет собой такую область поликристаллического образца, все атомы которой рассеивают рентгеновские лучи когерентно. Границы ОКР могут представлять собой как малоугловые границы (дислокационные стенки), так и границы между областями поликристалла, имеющие разные кристаллографические ориентации. Согласно теории Кривоглаза [6] размер ОКР можно рассматривать как расстояние между эквидистантными малоугловыми дислокационными стенками.

Анализ данных по экспериментальному определению интегральной интенсивности и ширины дифракционных максимумов для двух порядков отражений (111–222 и 200–400) в процессе релаксации позволил предложить следующую модель влияния гидрирования и релаксации на развитие дефектной структуры в образце сплава Pd–11.3 ат. % W.

В исходном (перед первым насыщением образца водородом) состоянии в исследованном образце существовали области локального ближнего порядка, обогащенные вольфрамом и вакансиями. Длительное (250 тыс. ч) хранение образца при комнатной температуре привело к тому, что вакансии, существующие в матрице, перешли в границы ОКР. Кроме того, возможно, образовались зародыши второй фазы, концентрация вольфрама в которой очень велика, и при гидрировании водород в эту фазу входить не будет.

При насыщении образца водородом образуется большое количество вакансий, способствующих рассасыванию областей, обогащенных вольфрамом. Причем скорость этого процесса больше в ОКР (100), чем в ОКР (111). Таким образом, насыщение образца водородом и длительная релаксация соответствуют значительному повышению температуры отжига, т.е. образец попадает в однофазную область существования твердого раствора вольфрама в палладию.

Запуском колебательного процесса изменения дефектной структуры образца, характеризующейся величиной d (рис. 2), является большое число вакансий, поступивших в матрицу данной ОКР сплава, в которой концентрация атомов вольфрама мала.

Зародыши β -фазы (богатой водородом), если и образуются после гидрирования, то существуют очень короткое время, а следовательно, не могут обеспечивать колебательный процесс, идущий длительное время.

Колебательный процесс изменения дефектной структуры образца обеспечивается трансформацией вакансий в микропоры и дислокационные петли и распадом этих образований и переходом вакансий в границы ОКР и обратно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кацнельсон А.А., Олемской А.И., Сухорукова И.В., Ревкевич Г.П.* // Вестн. МГУ. Сер. 3. 1994. Т. 35. № 3. С. 94.
2. *Кацнельсон А.А., Олемской А.И., Сухорукова И.В., Ревкевич Г.П.* // Успехи физ. наук. 1995. Т. 165. № 3. С. 331.
3. *Алимов Ш.А., Кацнельсон А.А.* // Физика металлов и металловедение. 1966. Т. 22. № 3. С. 468.
4. *Алимов Ш.А., Кацнельсон А.А.* // Изв. АН УССР. Сер. Металлофизика. 1968. Вып. 20. С. 137.
5. *Иверонова В.И., Ревкевич Г.П.* Теория рассеяния рентгеновских лучей. Изд. 2-е. М.: Изд-во МГУ. 1978. 278 с.
6. *Кривоглаз М.А.* Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. Киев: Наукова думка, 1967. 408 с.
7. *Авдюхина В.М., Анищенко А.А., Кацнельсон А.А., Ревкевич Г.П.* // ФТТ. 2004. Т. 46. № 2. С. 259.
8. *Fukai Y., Okuta N.* // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 73. № 12. P. 1640.
9. *Lang A.R.* // Prog. Phys. Soc. B. 1953. V. 66. № 12. P. 435.
10. *Лякишев Н.П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем. М.: Машиностроение, 2001. Т. 3. Кн. 1. 849 с.
11. *Ревкевич Г.П., Олемской А.И., Кацнельсон А.А., Христов В.М.* // Металлофизика. 1990. Т. 12. № 3. С. 71.
12. *Кацнельсон А.А., Олемской А.И.* Микроскопическая теория неоднородных структур. М.: МГУ, 1987. 336 с.
13. *Фридель Ж.* Дислокации. М.: Мир, 1967. 643 с.
14. *Авдюхина В.М., Анищенко А.А., Кацнельсон А.А., Ревкевич Г.П.* // Перспективные материалы. 2001. № 6. С. 12.

**РОЛЬ САМОАККОМОДАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ
В КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ОБРАТИМОСТИ МАРТЕНСИТНЫХ
ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕТЕРМОУПРУГОГО ТИПА И СОПРЯЖЕНИИ
АНИЗОТРОПНЫХ СТРУКТУР**

© 2023 г. А. Г. Хунджуа^{1,*}, Е. А. Бровкина^{1,**}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: khundjua@mail.ru

**E-mail: el-brov@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.01.2023 г.

После доработки 10.01.2023 г.

Принята к публикации 18.01.2023 г.

Проведен анализ возможного строения самоаккомодационных комплексов мартенситных кристаллов в сплавах на основе γ -Mn и никелида титана. Анализ опирается на расчет деформации формы, усредненной по комплексу доменов (эквивалентных вариантов ориентационного соотношения), которая при полной самоаккомодации должна описываться единичной матрицей. В этом случае компенсация формоизменения и минимизация упругой энергии происходят на микроуровне отдельных комплексов с двойникованных мартенситных кристаллов. Показано, что полная самоаккомодация ромбоэдрического мартенсита R , тетрагонального и ромбического мартенситов в сплавах на основе γ -Mn реализуется только в комплексах, содержащих либо все кристаллографически эквивалентные варианты ориентационного соотношения, либо их удвоенное количество.

DOI:10.31857/S0023476123700133, EDN:XBOZUH

ВВЕДЕНИЕ

Заведующий кафедрой физики твердого тела А.С. Илюшин поддерживал работы по исследованию строения самоаккомодационных комплексов кристаллов мартенсита в сплавах с эффектами памяти формы. Его, как и его предшественника на этом посту проф. Г.С. Жданова, всегда интересовали достаточно общие вопросы, в том числе вопрос сопряжения анизотропных структур в феноменологической теории мартенситных превращений. Определенную роль играла возможность поиска новых материалов с памятью среди твердых растворов с неупорядоченной решеткой, опирающаяся на самоаккомодацию как один из механизмов обратимости неупругой деформации.

В сплавах с эффектами памяти формы кристаллы мартенсита, образовавшиеся в процессе охлаждения в массиве высокотемпературной фазы (аустенита), часто бывают объединены в самоаккомодационные комплексы — многогранники, состоящие из множества попарно сдвоенных доменов (кристаллографически эквивалентных вариантов ориентационного соотношения между решетками аустенита и мартенсита). Грани многогранника плоские в отличие от линзообраз-

ной формы одиночных кристаллов мартенсита, находящихся внутри аустенитной матрицы [1–6]. Деформация формы, усредненная по комплексу, описывается единичной (или почти единичной) матрицей — минимизация упругой энергии и компенсация формоизменения идет на микроуровне самоаккомодационного комплекса (а не на уровне зерна аустенита, как это бывает в большинстве случаев при фазовых превращениях другого типа). Самоаккомодационный комплекс состоит из нескольких доменов, ориентация решеток которых относительно решетки аустенита определяется кристаллографически эквивалентными вариантами ориентационного соотношения. Это понижает энергию упругой деформации и сглаживает анизотропию полей упругих напряжений, препятствуя развитию пластической деформации в ходе скольжения, т.е. сохраняя когерентность межфазных границ.

Эффекты сверхупругости (восстановление первоначальной формы образца после неупругой деформации и снятия нагрузки) и памяти формы (восстановление формы образца после неупругой деформации и последующего нагрева) опираются на обратимость движения носителей деформации — межфазных и междоменных границ. В упорядоченных твердых растворах обратимость дви-

жения межфазных границ вытекает из требования сохранения типа упорядочения. В неупорядоченных твердых растворах следует обратиться к другим причинам, и на передний план выходят факторы, определяющие формирование самоаккомодационных комплексов мартенситных кристаллов, в которых возможность обратимого движения носителей деформации вытекает из их строения (т.е. связана с обратимостью движения междоменных границ). Часто повторяемые рассуждения о наследовании дислокаций как факторе обратимости в неупорядоченных твердых растворах не могут объяснить всего многообразия накопленных экспериментальных данных, в частности объяснить, почему в большинстве мартенситных сплавов с неупорядоченной решеткой обратимость деформации отсутствует.

МЕХАНИЗМ ОБРАТИМОЙ НЕУПРУГОСТИ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

Самоаккомодация предполагает, что граница между двумя доменами (эквивалентные варианты ориентационного соотношения) одновременно является плоскостью двойникования. В противном случае двойникование может породить новые взаимные ориентации, которые при обратном превращении воспрепятствуют кристаллографической обратимости неупругой деформации.

Во всех сплавах с эффектом памяти формы аустенит имеет кубическую решетку с девятью плоскостями симметрии: тремя плоскостями типа $\{100\}$ и шестью плоскостями типа $\{110\}$. Таким образом, исследование возможности формирования самоаккомодационных комплексов сводится к нахождению индексов плоскостей решетки мартенсита, параллельных указанным плоскостям симметрии кубической решетки аустенита, и анализу возможности двойникования по этим плоскостям.

Общая схема анализа ориентационного соотношения на предмет возможности формирования самоаккомодационных комплексов включает: расчет матрицы ориентационного соотношения, описывающей переход от базиса решетки мартенсита к базису решетки аустенита (для расчета необходимо знать параметры решетки аустенитной и мартенситной фаз и ориентационного соотношения); расчет индексов плоскостей решетки мартенсита, параллельных плоскостям типа $\{110\}$ и $\{100\}$ кубической решетки аустенита; рационализацию, т.е. округление индексов плоскости, определение угла распараллеливания; оценку реальности двойникования по плоскости, соответствующей проведенному округлению.

Самоаккомодация и при не совсем точной параллельности плоскостей не исключена по двум причинам: во-первых, блочная структура кристалла допускает некоторый разворот одних блоков относительно других в пределах монокристалла или зерна поликристалла, во-вторых, механизм мартенситного превращения часто включает в себя поворот кристалла мартенситной фазы как целого, т.е. ориентационное соотношение может соблюдаться не совсем точно. Ключевыми становятся два вопроса: по каким плоскостям может происходить двойникование решетки мартенсита и какие углы “распараллеливания” плоскостей двойникования мартенсита и плоскостей симметрии аустенита не препятствуют самоаккомодации? Эти вопросы следует решать на основе анализа экспериментальных данных о кристаллографии мартенситных превращений в сплавах с эффектами памяти формы.

Оценка возможности самоаккомодации опирается в итоге на сравнение расчетных результатов с наблюдаемыми экспериментально. Моделирование картин дифракции на зерне аустенита с выделениями мартенсита и сравнение их с экспериментальными картинками представляется методически наиболее верным. Исходными данными для моделирования картин дифракции служат: ориентация кристалла аустенита относительно первичного луча; интервал длин волн излучения; параметры решеток аустенита и мартенсита и ориентационное соотношение; плоскость двойникования кристаллов мартенсита.

Вкратце остановимся на процедуре моделирования. Для построения матрицы \hat{A} следует, исходя из ориентационного соотношения, указать три пары параллельных векторов в решетках исходной и выделяющейся фаз и тем самым получить три матричных уравнения. Решая систему уравнений, найти все элементы матрицы \hat{A} . Обычно ориентационное соотношение предполагает несколько кристаллографически эквивалентных вариантов, число которых определяется числом эквивалентных плоскостей типа $\{HKL\}$ и эквивалентных направлений типа $\langle hkl \rangle$, фигурирующих в ориентационном соотношении. При кубической структуре аустенита может быть не более 24 эквивалентных вариантов ориентационного соотношения. Каждому варианту соответствует своя матрица \hat{A}_i . Используя операторы симметрии \hat{S}_i решетки аустенита, можно получить все 24 матрицы, исходя из одной матрицы \hat{A} : $\hat{A}_i = \hat{S}_i \cdot \hat{A}$, $i = 1, 2, 3, \dots, 24$. Операторы симметрии \hat{S}_i осуществляют поворот решетки аустенита вокруг осей симметрии второго, третьего и четвертого порядков на углы, кратные $2\pi/2$, $2\pi/3$ и $2\pi/4$.

Их можно выразить через три оператора поворота вокруг осей X, Y, Z на угол $\pi/2$:

$$\hat{X} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{Y} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{Z} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$\hat{S}_1 = \hat{E}, \quad \hat{S}_2 = \hat{X}^2, \quad \hat{S}_3 = \hat{Y}^2, \quad \hat{S}_4 = \hat{Z}^2,$$

$$\hat{S}_5 = \hat{Z}\hat{X}^2, \quad \hat{S}_6 = \hat{Z}\hat{Y}^2, \quad \hat{S}_7 = \hat{Y}\hat{Z}^2, \quad \hat{S}_8 = \hat{Y}\hat{X}^2,$$

$$\hat{S}_9 = \hat{X}\hat{Y}^2, \quad \hat{S}_{10} = \hat{X}\hat{Z}^2, \quad \hat{S}_{11} = \hat{Z}\hat{X}, \quad \hat{S}_{12} = \hat{S}_{11}^2, \quad (1)$$

$$\hat{S}_{13} = \hat{Z}\hat{Y}, \quad \hat{S}_{14} = \hat{S}_{13}^2, \quad \hat{S}_{15} = \hat{X}\hat{Z}, \quad \hat{S}_{16} = \hat{S}_{15}^2,$$

$$\hat{S}_{17} = \hat{Y}\hat{X}, \quad \hat{S}_{18} = \hat{S}_{17}^2, \quad \hat{S}_{19} = \hat{X}, \quad \hat{S}_{20} = \hat{Y},$$

$$\hat{S}_{21} = \hat{Z}, \quad \hat{S}_{22} = \hat{X}^3, \quad \hat{S}_{23} = \hat{Y}^3, \quad \hat{S}_{24} = \hat{Z}^3.$$

Мартенситные превращения в сплавах сопровождаются двойникованием мартенситных кристаллов. Двойникование не меняет межплоскостные расстояния, и обнаружить его можно по картинам дифракции на монокристаллах или методами электронной микроскопии. В общем случае двойникование должно сопровождаться появлением на дифракционных картинах дополнительной системы рефлексов. При моделировании дифракционных картин двойникование мартенситных кристаллов может быть учтено путем замены матрицы

ориентационного соотношения \hat{A} на матрицу $\hat{A}\hat{D}$, где \hat{D} – оператор двойникования.

Оператор двойникования, вид которого определяется плоскостью двойникования, может быть найден по аналогии с матрицей ориентационного соотношения – путем решения системы уравнений, связывающих индексы трех некопланарных векторов, принадлежащих исходной и двойниковой областям решетки мартенситной фазы. Поскольку нас интересует только взаимная ориентация базисных векторов элементарной ячейки, двойникование формально можно описать как поворот на 180° вокруг нормали к плоскости двойникования. Вектор нормали к плоскости двойникования остается неизменным, а все векторы, лежащие в плоскости двойникования, меняют свое направление на 180° . Индексы нормали к плоскости двойникования $[H_n K_n L_n]$, выраженные в виде вектора-столбца $|\sigma_n\rangle$, связаны с индексами плоскости двойникования $|\sigma\rangle = |HKL\rangle$ соотношением $|\sigma_n\rangle = \hat{g}^{-1} |HKL\rangle$, где \hat{g}^{-1} – метрический тензор обратной решетки мартенсита. В качестве векторов, лежащих в плоскости двойникования, можно взять любые векторы, координаты (x, y, z) которых удовлетворяют уравнению $Hx + Ky + Lz = 0$: например $|\sigma_1\rangle = |\bar{K}H0\rangle$ и $|\sigma_2\rangle = |0LK\rangle$.

Решая систему уравнений, найдем оператор двойникования по плоскости (HKL) :

$$\hat{D}_{HKL} = \frac{1}{N} \begin{pmatrix} HH_n - KK_n - LL_n & 2H_n K & 2H_n L \\ 2HK_n & KK_n - HH_n - LL_n & 2K_n L \\ 2HL_n & 2KL_n & LL_n - HH_n - KK_n \end{pmatrix}, \quad (2)$$

$$N = HH_n + KK_n + LL_n,$$

$\det \hat{D}_{HKL} = 1$ и $\hat{D}^2 = E$. Замена матрицы \hat{A} на матрицу $\hat{A}\hat{D}$ позволяет распространить методику моделирования на случай двойникования кристаллов мартенсита. Сравнение модельных и экспериментальных картин дифракции позволяет судить о наличии двойников и при необходимости определять плоскости двойникования.

Двойниковая связь вариантов ориентационного соотношения

Не во всех случаях двойникование кристаллов мартенсита приводит к появлению дополнительных рефлексов на дифракционных картинах. Если плоскость двойникования мартенсита параллельна плоскости симметрии решетки аустенита, то двойникование не вносит изменений в ди-

фракционную картину, так как рефлексы двойника совпадут с рефлексами одного из возможных доменов. Другими словами, в этом случае двойникование переводит вариант ориентационного соотношения в кристаллографически эквивалентный ему вариант того же соотношения [7]. Данный случай может быть описан матричным уравнением $\hat{S}_i \hat{A} = \hat{D} \hat{A}$, откуда

$$\hat{D} = \hat{A}^{-1} \hat{S}_i \hat{A}. \quad (3)$$

Как было показано в [7], собственные значения матриц \hat{D} и \hat{S}_i совпадают, что дает возможность ограничиться поиском собственных значений 24 операторов \hat{S}_i . Для операторов с собственными значениями $\lambda_1 = 1, \lambda_2 = -1, \lambda_3 = -1$ при любом ориентационном соотношении матрица вида

Таблица 1. Операторы симметрии \hat{S} кубической решетки с собственными значениями $\lambda_1 = 1, \lambda_2 = -1, \lambda_3 = -1$ и их собственные векторы

\hat{S}_2	\hat{S}_3	\hat{S}_4	\hat{S}_5	\hat{S}_6	\hat{S}_7	\hat{S}_8	\hat{S}_9	\hat{S}_{10}
$ 100\rangle$	$ 010\rangle$	$ 001\rangle$	$ 110\rangle$	$ 01\bar{1}\rangle$	$ 101\rangle$	$ 10\bar{1}\rangle$	$ 011\rangle$	$ 01\bar{1}\rangle$

$\hat{D} = \hat{A}^{-1}\hat{S}_i\hat{A}$ будет двойнивающей (табл. 1). Все операторы $\hat{S}_2 - \hat{S}_{10}$ являются самосопряженными: $\hat{S}_2^{-1} = \hat{S}_2, \hat{S}_2^2 = \hat{E}$.

Была исследована возможность самоаккомодации в твердых растворах на основе полиморфных элементов: железа, марганца, кобальта, титана и циркония. В твердых растворах переходных *d*-металлов подгрупп IV–VIII в титане и цирконии могут формироваться две мартенситные фазы: гексагональный α' -мартенсит и (или) ромбический α'' -мартенсит. В сплавах с α'' -мартенситом наблюдается эффект памяти формы, а в сплавах с α' -мартенситом – нет. Оба мартенсита представляют собой пересыщенные неупорядоченные твердые растворы, образуются в одних и тех же системах в достаточно близких концентрационных интервалах. Реализация или отсутствие эффекта памяти формы, вероятно, связано с различиями в кристаллографических характеристиках превращений $\beta \rightarrow \alpha'$ и $\beta \rightarrow \alpha''$, в том числе в возможности формирования самоаккомодационных комплексов.

Мартенсит α''

Ориентационное соотношение между решетками ОЦК β -фазы и α'' -мартенсита обычно задается в виде рисунка. Параллельность базисных векторов при сопряжении решеток соблюдается лишь приблизительно, поэтому анализировать пришлось несколько близких ориентационных соотношений. Матрицы рассчитывали для конкретного сплава $Ti_{45}Zr_{45}Nb_{10}$ [8] с параметрами решетки $a_\beta = 0.326, a_{\alpha''} = 0.319, b_{\alpha''} = 0.534$ нм. Критерием истинности ориентационного соотношения служило совпадение экспериментальных рентгенограмм с модельными, рассчитанными для каждого соотношения (рис. 1). Лучшее совпадение было получено для ориентационного соотношения вида $\{100\}\langle 001\rangle_\beta \parallel \{011\}\langle 100\rangle_{\alpha''}$, однозначно интерпретирующего интенсивные отражения. С учетом того что двойникование возможно не по любой плоскости, были найдены три пары почти параллельных плоскостей. Углы между плоскостями симметрии решетки аустенита и соответствующими плоскостями решетки мартенсита (углы распараллеливания) составляли:

$$\begin{aligned} \angle(100)_\beta(011)_{\alpha''} &= 0^\circ, & \angle(101)_\beta(111)_{\alpha''} &= 2.46^\circ, \\ \angle(10\bar{1})_\beta(\bar{1}11)_{\alpha''} &= 2.46^\circ. \end{aligned}$$

Параметры решетки α'' -мартенсита в твердых растворах могут существенно различаться, что открывает возможность поиска параметров решетки α'' -мартенсита, при которых углы распараллеливания минимальны. Наибольший интерес для расчетов представляют сплавы, в которых экспериментально наблюдался эффект памяти формы, например сплавы системы Ti–Ta [9, 10]. Исходя из приведенных параметров решетки β -фазы и

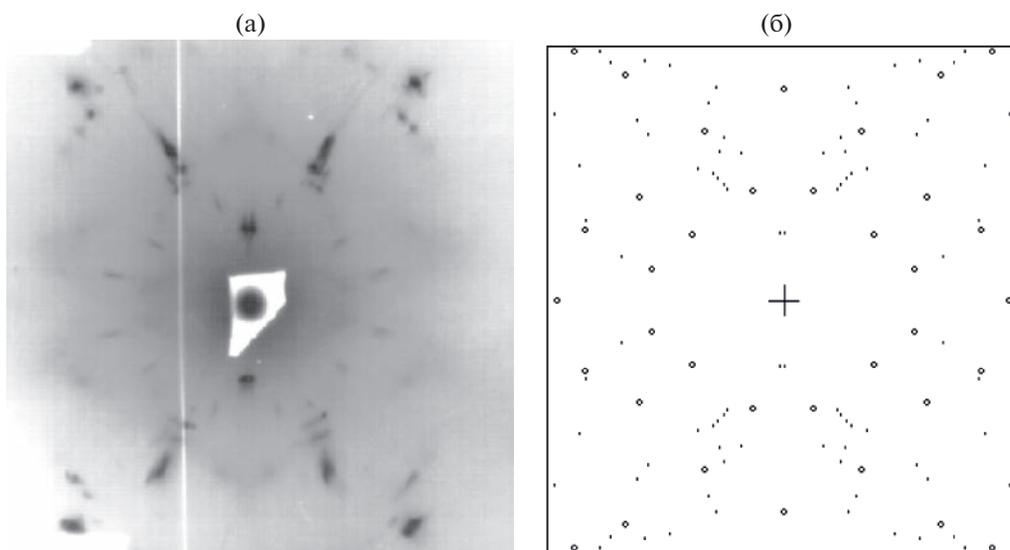


Рис. 1. Экспериментальная (а) и модельная (б) рентгенограммы монокристалла β -фазы сплава $Ti_{45}Zr_{45}Nb_{10}$ с выделениями кристаллов α'' -мартенсита.

α' -мартенсита были рассчитаны также углы между указанными выше шестью парами плоскостей. Результаты расчета показали возможность формирования самоаккомодационных комплексов, в которых одновременно несколько разных плоскостей решетки мартенсита могут быть плоскостями двойникования, параллельными плоскостям симметрии решетки аустенита [8]. Во-первых, $\angle(100)_\beta(011)_{\alpha'} = 0^\circ$ выполняется для каждого сплава на основе титана. Во-вторых, отклонение от точной параллельности других пар плоскостей на углы $2^\circ-3^\circ$ допустимо, так как их величина сравнима с углами разворота отдельных блоков мозаичного кристалла. Исходя из параметров решетки α' -мартенсита, можно найти составы сплавов, оптимальные для самоаккомодации.

Мартенсит α'

Мартенсит α' формируется в целом ряде сплавов титана и циркония. Интересно проанализировать их в аспекте формирования самоаккомодационных комплексов. Мартенсит α' имеет ГПУ-решетку, его структура изоморфна структуре α -титана. Ориентация ГПУ-решетки α' -мартенсита относительно ОЦК β -фазы определяется соотношением Бюргерса:

$$\{1\bar{1}0\}_\beta \langle 111 \rangle_\beta \parallel \langle 001 \rangle_{\alpha'} \langle 111 \rangle_{\alpha'}$$

При заданном ориентационном соотношении параллельность плоскостей решеток аустенита и мартенсита не зависит от значений параметров решеток, а определяется лишь отношением $c_{\alpha'}/a_{\alpha'}$. В зависимости от состава параметры решеток β - и α' -фаз могут меняться в значительном диапазоне, но отношение $c_{\alpha'}/a_{\alpha'}$ меняется несущественно. Для сплава $\text{Ti}_{48}\text{Zr}_{48}\text{Nb}_4$ углы между плоскостями решеток мартенсита и аустенита составляют: $\angle(10\bar{1})_\beta(1\bar{1}1)_{\alpha'} = 0.25^\circ$, $\angle(01\bar{1})_\beta(1\bar{1}\bar{1})_{\alpha'} = 0.25^\circ$. Такие углы распараллеливания не должны препятствовать самоаккомодации, однако в сплавах с α' -мартенситом формирования самоаккомодационных комплексов не наблюдается. Скорее всего двойникование кристаллов α' -мартенсита в сплавах на основе титана и циркония происходит по другим плоскостям. Обычно ГПУ-решетки двойниваются по плоскости (012); есть данные о двойниковании по плоскостям (011), (101), (111) и (112), но плоскости $(1\bar{1}\bar{1})$ или $(1\bar{1}1)$ к этим системам двойникования не относятся.

Совпадение конфигурации рефлексов на экспериментальной лауэграмме зерна монокристалла сплава $\text{Ti}_{48}\text{Zr}_{48}\text{Nb}_4$ и модельных рентгенограммах, учитывающих двойникование по различным плоскостям, показывает, что двойникование кристаллов α' -мартенсита происходит по плоскости (101), составляющей с плоскостями симметрии решетки аустенита углы не

менее 9.2° , что выходит за рамки кристаллографических условий формирования самоаккомодационных комплексов.

Подводя итоги, можно сказать, что проведенные расчеты [11, 12] показали параллельность плоскостей симметрии аустенита и плоскостей двойникования мартенсита в сплавах трех систем: в сплавах на основе γ -марганца (при сопряжении ГЦК-решетки аустенита с тетрагональной и ромбической решетками мартенсита) и в сплавах на основе титана (циркония) при сопряжении ОЦК-решетки аустенита с решеткой ромбического α' -мартенсита — именно в тех сплавах, в которых экспериментально наблюдался эффект памяти формы. В сплавах на основе кобальта, железа, титана (в случае формирования α' -мартенсита) приведенное выше условие не выполняется, и эффект памяти формы не наблюдается.

ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА САМОАККОМОДАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ

Самоаккомодация требует наличия нескольких плоскостей двойникования мартенсита, параллельных плоскостям симметрии аустенита, что в случае низкосимметричной решетки мартенсита маловероятно. Отсюда ясно, что мартенситные превращения дисторсионного типа наиболее подходят для выполнения условий приближительной параллельности соответствующих плоскостей. Малая дисторсия кубической решетки оставляет практически параллельными системы плоскостей типа $\{110\}$ и $\{100\}$ в решетках аустенита и мартенсита, но часть таких плоскостей мартенсита (в силу дисторсии решетки) перестают быть плоскостями симметрии, открывая возможность двойникования по этим плоскостям.

Изменение формы элементарной ячейки при мартенситных превращениях отражается и на макроскопической форме претерпевшей превращение области аустенита. Реализация различных вариантов ориентационных соотношений компенсирует формоизменение на уровне зерна поликристалла. Подобная компенсация ответственна за формирование самоаккомодационных комплексов — совокупности кристаллов мартенсита с компенсированным (частично или полностью) формоизменением.

Число возможных вариантов доменной структуры самоаккомодационных комплексов ограничено и поддается классификации, ввиду того что аустенит имеет кубическую решетку, для которой число кристаллографически эквивалентных вариантов ориентационных соотношений n (число доменов с различной ориентацией) лежит в интервале $3 < n < 24$. В гипотетическом случае мар-

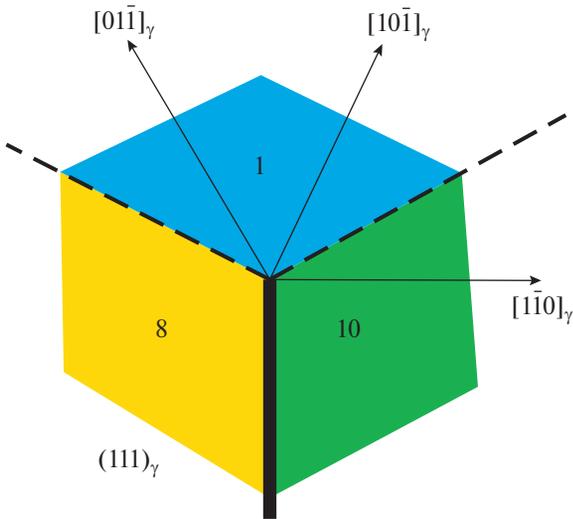


Рис. 2. Схема возможного двойникования тетрагонального мартенсита в сплавах на основе γ -Mn. Здесь и далее цифры обозначают номера доменов.

тенсита с наименьшей симметрией – триклинной дисторсии решетки – для полной компенсации формоизменения необходимо включить в самоаккомодационные комплексы все 24 домена [13]. Но реально имеют место дисторсионные искажения решетки с формированием тетрагонального (Mn–Cu), ромбического (Mn–Fe) и ромбоэдрического (никелид титана) мартенситов.

Тетрагональная дисторсия

Решетка тетрагонального мартенсита в сплавах Mn–Cu представляет собой сжатую вдоль одного из ребер (базисный вектор c) кубическую решетку аустенита с ориентационными соотношениями вида

$$(001)_A \parallel (001)_M, \quad [100]_A \parallel [100]_M. \quad (4)$$

В этом случае имеются всего три эквивалентных варианта ориентационных соотношений – с осью c вдоль трех базисных векторов куба, а двойникование разрешено по четырем плоскостям: $(01\bar{1})$, (011) , $(10\bar{1})$ и (101) . Однако построить из этих доменов самоаккомодационные комплексы удается с некоторыми оговорками. Элементарные ячейки решеток аустенита и мартенсита преобразуются друг в друга путем однородной деформации, которая в применении к сфере единичного радиуса превращает ее в эллипсоид

$$\frac{x'^2}{(1 + \varepsilon_1)^2} + \frac{y'^2}{(1 + \varepsilon_1)^2} + \frac{z'^2}{(1 + \varepsilon_3)^2} = 1,$$

или $ax^2 + ay^2 + a_{33}z^2 = 1.$

Замена матрицы ориентационных соотношений \hat{A}_1 на $\hat{A}_2, \hat{A}_3, \hat{A}_4, \hat{A}_5, \hat{A}_6, \hat{A}_{21}, \hat{A}_{24}$ не меняет уравнение эллипсоида деформации; замена \hat{A}_1 на $\hat{A}_7, \hat{A}_8, \hat{A}_{12}, \hat{A}_{13}, \hat{A}_{15}, \hat{A}_{17}, \hat{A}_{20}, \hat{A}_{23}$ меняет уравнение эллипсоида деформации первого варианта на уравнение второго варианта $ax^2 + a_{33}y^2 + az^2 = 1$, а матрицы $\hat{A}_9, \hat{A}_{10}, \hat{A}_{11}, \hat{A}_{14}, \hat{A}_{16}, \hat{A}_{18}, \hat{A}_{19}, \hat{A}_{22}$ – на уравнение третьего варианта $a_{33}x^2 + ay^2 + az^2 = 1$. Усреднение деформации по трем вариантам ориентационных соотношений приводит к уравнению сферы. Казалось бы, построение соответствующего трехдоменного комплекса обеспечивает самоаккомодацию, однако это лишь необходимое условие, но не достаточное. Следует еще обратить внимание на то, чтобы соседние домены были разделены плоскостью двойникования. Если в качестве исходного взять домен \hat{A}_1 , то при его двойниковании по плоскостям $(01\bar{1})$ или (011) соседями могут быть домены 8 или 7 с одной стороны, при его двойниковании по плоскостям $(10\bar{1})$ или (101) – домены 10 или 9 с другой. Однако переход от домена 7 к доменам 9 или 10 реализуют недвойникующие операторы \hat{S}_{17} и \hat{S}_{13} , как и при переходе от домена 8 к доменам 9 или 10 – недвойникующие операторы \hat{S}_{15} и \hat{S}_{12} . Построенный таким образом комплекс (рис. 2) основан на компенсации деформации, но в нем не все соседствующие домены связаны операцией двойникования. Такие домены не могут расти один за счет другого путем скольжения при наложении напряжений, и самоаккомодация будет затруднена.

Ромбическая дисторсия

В сплавах системы Mn–Fe мартенсит имеет ромбическую решетку, ориентированную относительно решетки аустенита так, что $(001)_A \parallel (001)_M, [100]_A \parallel [100]_M$ (двойникование мартенсита разрешено по всем шести плоскостям типа $\{110\}$). Соответствующая превращению деформация решетки в применении к сфере единичного радиуса превращает ее в эллипсоид деформации: сфера $x^2 + y^2 + z^2 = 1$ переходит в эллипсоид

$$\frac{x'^2}{(1 + \varepsilon_1)^2} + \frac{y'^2}{(1 + \varepsilon_2)^2} + \frac{z'^2}{(1 + \varepsilon_3)^2} = 1.$$

или $a_{11}x^2 + a_{22}y^2 + a_{33}z^2 = 1.$

Такое ориентационное соотношение предполагает наличие шести кристаллографически эквивалентных вариантов соотношений. Им соответствуют матрицы, приведенные в табл. 2. Если взять по домену из каждой строки табл. 2 и собрать из них самоаккомодационный комплекс, то

усредненная деформация по комплексу равна нулю (рис. 3).

Отметим, что для ромбического мартенсита усредненная деформация равна нулю и в комплексе из трех доменов (первый — из группы $\hat{A}_1, \hat{A}_2, \hat{A}_3, \hat{A}_4$, второй из $-\hat{A}_9, \hat{A}_{10}, \hat{A}_{19}, \hat{A}_{22}$ и третий из $-\hat{A}_{11}, \hat{A}_{14}, \hat{A}_{16}, \hat{A}_{18}$). Однако ни один домен из группы 1 не связан операцией двойникования ни с одним доменом из группы 2 или 3, поэтому о полной самоаккомодации в результате релаксации упругих напряжений путем двойникования здесь речь не идет.

Для построения шестидоменного самоаккомодационного комплекса ромбического мартенсита необходимы три плоскости двойникования, например $(1\bar{1}0)$, $(10\bar{1})$ и $(01\bar{1})$ (двойникование решетки мартенсита по этим плоскостям возможно). В результате двойникования по этим плоскостям может быть сформирован шестидоменный комплекс (рис. 3). В итоге можно построить четыре самоаккомодационных комплекса по шесть доменов в каждом.

Заметим, что если выстроить по этой же схеме домены тетраэдрического мартенсита, то сформируется самоаккомодационный комплекс “шестерик” без перечисленных выше недостатков — отсутствия двойниковой связности доменов. Но следует помнить, что такой комплекс содержит вдвое больше доменов, чем число различных вариантов ориентационных соотношений — каждый вариант будет в комплексе представлен дважды.

Но самое главное — в сплавах на основе γ -Mn формирования самоаккомодационного комплекса не наблюдается [6], по-видимому, в силу невозможности “вписания” предложенных выше комплексов в кубическую решетку аустенита. Причиной формирования самоаккомодационного комплекса является именно минимизация упругой энергии, т.е. огранка регулируется энергией межфазной границы. Внешняя поверхность комплекса является многогранником, симметрия которого должна “вписываться” в анизотропию упругих свойств аустенита. Оси симметрии кубической решетки аустенита должны совпадать с осями симметрии комплекса — многогранника, составленного из мартенситных кристаллов, чего нельзя достичь в комплексе из трех или шести доменов ввиду невозможности построения из них разумной конструкции с осью симметрии четвертого порядка.

Ромбоэдрический R-мартенсит в сплавах на основе TiNi

Мартенситное превращение $B2 \rightarrow R$ в сплавах на основе TiNi фактически представляет собой

Таблица 2. Матрицы ориентационного соотношения A и уравнения эллипсоидов деформации

A_1, A_2, A_3, A_4	$a_{11}x^2 + a_{22}y^2 + a_{33}z^2 = 1$
A_5, A_6, A_{21}, A_{24}	$a_{22}x^2 + a_{11}y^2 + a_{33}z^2 = 1$
A_7, A_8, A_{20}, A_{23}	$a_{33}x^2 + a_{22}y^2 + a_{11}z^2 = 1$
$A_{12}, A_{13}, A_{15}, A_{17}$	$a_{11}x^2 + a_{33}y^2 + a_{22}z^2 = 1$
$A_9, A_{10}, A_{19}, A_{22}$	$a_{22}x^2 + a_{33}y^2 + a_{11}z^2 = 1$
$A_{11}, A_{14}, A_{16}, A_{18}$	$a_{33}x^2 + a_{11}y^2 + a_{22}z^2 = 1$

ромбоэдрическую дисторсию, которая может быть получена растяжением кубической решетки аустенита вдоль пространственной диагонали куба (направления $\langle 111 \rangle$). У куба четыре пространственные диагонали, тогда и эквивалентных вариантов ориентационных соотношений между решетками аустенита и мартенсита будет четыре. Решетка мартенсита двойникуется по плоскостям типа $\{100\}_M$, практически параллельным (в силу малости ромбоэдрической дисторсии) плоскостям аустенита с теми же индексами $\{100\}_A$.

Проведем последовательное двойникование исходного мартенситного кристалла (вариант 1) по двум плоскостям, параллельным плоскостям симметрии аустенита (100) и (010) . Полученный комплекс — “четверик” — содержит четыре домена, отвечающих четырем разным вариантам ориентационных соотношений. Схема расположения доменов в самоаккомодационном комплексе “четверик” приведена на рис. 4 (плоскости двойникования перпендикулярны плоскости рисунка).

Но имеется еще одна возможная плоскость двойникования, параллельная плоскости сим-

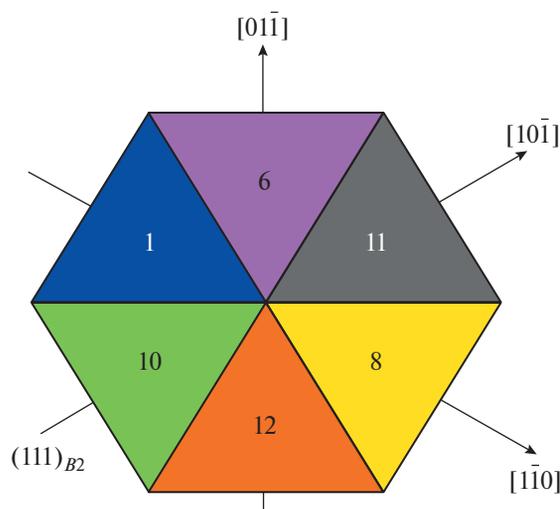


Рис. 3. Схема возможного двойникования ромбического мартенсита в сплавах на основе γ -Mn.

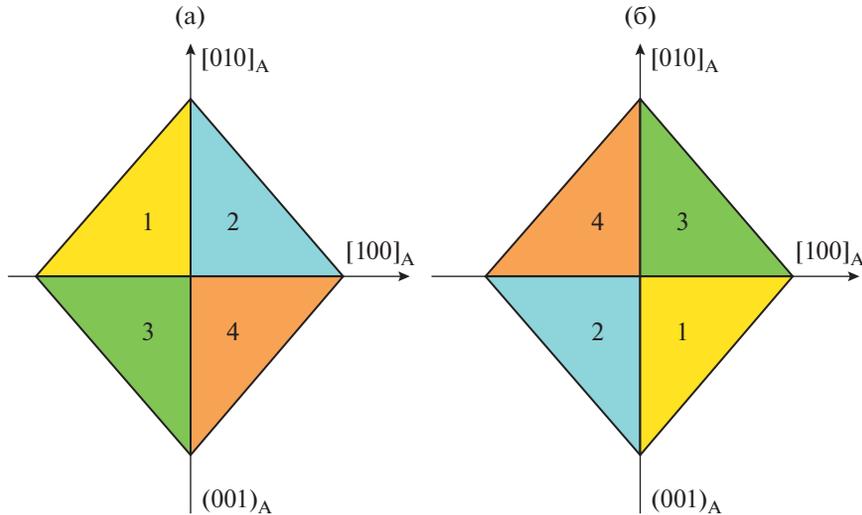


Рис. 4. Верхняя (а) и нижняя (б) части самоаккомодационного комплекса *R*-мартенсита после двойниковогоания по плоскости (001).

метрии аустенита (001) (она лежит в плоскости рис. 4). Двойникование “четверика” по этой плоскости разделяет комплекс на две части – нижнюю и верхнюю, но не добавляет новых вариантов ориентационных соотношений, а приводит лишь к повороту одной части относительно другой на 180° (рис. 4б). Поскольку все возможные варианты ориентационных соотношений включены в комплекс, он точно будет самоаккомодационным.

Таким образом, самоаккомодационный комплекс *R*-мартенсита представляет собой октаэдр, построенный из двух соединенных основаниями четырехугольных пирамид. В приведенных примерах плоскости двойниковогоания ортогональны друг другу. Этот случай следует проанализировать с более общих позиций.

Параметры $a_{B2} \approx a_R$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \pm \varphi \neq 90^\circ$. Угол $\varphi \approx 1^\circ - 2^\circ$, $\cos \varphi \cong 1$, $a = \sin \varphi < 0.04$. Тогда матрица ориентационных соотношений и обратная ей матрица ввиду малости *a* имеют вид:

$$\hat{A}_1 = \begin{vmatrix} (1 + \varepsilon) \cos \varphi & \sin \varphi & \sin \varphi \\ \sin \varphi & (1 + \varepsilon) \cos \varphi & \sin \varphi \\ \sin \varphi & \sin \varphi & (1 + \varepsilon) \cos \varphi \end{vmatrix},$$

$$\hat{A}_1^{-1} = \begin{vmatrix} 1 & -a & -a \\ -a & 1 & -a \\ -a & -a & 1 \end{vmatrix}.$$

С учетом того, что $|xyz\rangle = \hat{A}_1^{-1} |x'y'z'\rangle$, уравнение сферы $x^2 + y^2 + z^2 = 1$ преобразуется в уравнение эллипсоида

$$(1 + 2a^2)(x'^2 + y'^2 + z'^2) - 2(2a - a^2)(x'y' + y'z' + z'x') = 1.$$

Используя операторы симметрии $\hat{S}_2, \hat{S}_3, \hat{S}_4$, получим еще три уравнения сфер для трех других ориентаций мартенсита. Сумма четырех уравнений дает уравнение сферы:

$$(1 + 2a^2)(x'^2 + y'^2 + z'^2) - 2(2a - a^2) \times 0 = 1,$$

или $x'^2 + y'^2 + z'^2 = \frac{1}{1 + 2a^2} \approx 1.$

Итак, усреднение по четырем доменам приводит к уравнению сферы, что неудивительно, так как в случае *R*-мартенсита самоаккомодационный комплекс “четверик” содержит все варианты ориентационных соотношений решеток. Четырехдоменные самоаккомодационные комплексы *R*-мартенсита в сплавах на основе никелида титана наблюдались экспериментально [3]. Однако более вероятным представляется не пирамидальная, а октаэдрическая форма комплекса (рис. 5), к которой можно прийти путем двойниковогоания четырехгранной пирамиды по плоскости ее основания. Схемы расположения доменов в верхней и нижней половинах комплекса приведены на рис. 4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полная самоаккомодация кристаллов *R*-мартенсита и *B19'*-мартенсита в никелиде титана требует включения в самоаккомодационные комплексы всех вариантов ориентационных соотношений. Однако комплексы из шести доменов моноклинного мартенсита *B19'* многократно наблюдались экспериментально [14, 15], что требует

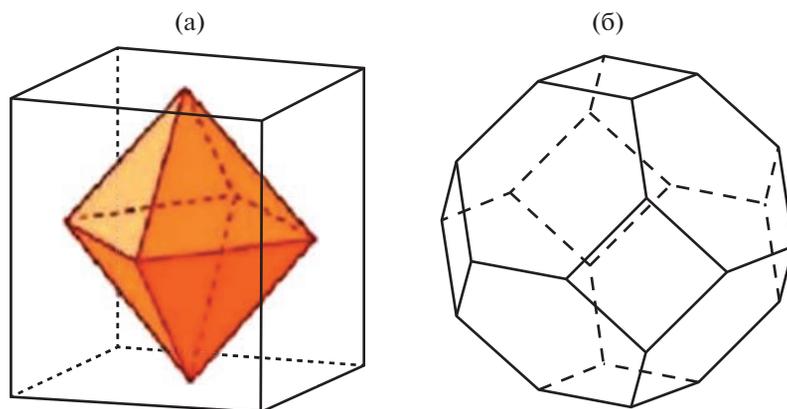


Рис. 5. Возможная огранка самоаккомодационного комплекса *R*-мартенсита в виде октаэдра (платоново тело) (а) или усеченного октаэдра (архимедово тело) (б).

каких-то объяснений — ведь в комплексе, включающем шесть из 12 вариантов ориентационных соотношений, полная самоаккомодация не достижима [13].

Для объяснения причин формирования комплексов с неполной самоаккомодацией (релаксацией упругой энергии) следует обратить внимание на то, что в эксперименте имеем дело с комплексами, выходящими на внешнюю поверхность кристалла аустенита. В этом случае релаксация в направлении нормали к поверхности может отличаться от релаксации в перпендикулярных направлениях, так как открытая поверхность мартенситного кристалла не испытывает упругого воздействия со стороны аустенитной матрицы. В первом приближении это условие математически означает, что минимизация упругой деформации по комплексу может ограничиться двумя направлениями, перпендикулярными нормали.

Например, усреднение по комплексу из четырех доменов приводит к уравнению эллипсоида вращения $4ax^2 + 4ay^2 + 4a_{33}z^2 = 4$. Тогда напряжения вдоль длинной оси эллипсоида и перпендикулярно ей будут заведомо неодинаковы. Если направить длинную ось перпендикулярно поверхности аустенитного кристалла, то остается лишь реализовать аккомодацию в двух измерениях (исключается направление, перпендикулярное поверхности). Математически это сводится к замене эллипсоида деформации эллипсом (пересечение эллипсоида с поверхностью кристалла).

Вопрос о самоаккомодации примыкает к задаче о внешней огранке кристаллов мартенсита — задаче достаточно сложной, и в общем случае пока далекой от решения. Если кристаллы мартенсита находятся внутри аустенитной матрицы, они обычно имеют линзообразную форму, и вопрос о внешней огранке ведет к поиску габитусных

плоскостей, прогнозирование которых редко бывает успешным, так как требует рассмотрения баланса упругой и поверхностной энергии. Но есть и частные случаи, которые позволяют более оптимистично смотреть на возможность расчета габитусных плоскостей.

Это кристаллы мартенсита, имеющие форму плоскопараллельной пластины, пронизывающей кристалл аустенита, с выходом на его внешнюю поверхность. Для такого объекта можно пренебречь упругой энергией и сосредоточиться на энергии когерентной межфазной границы мартенсит–аустенит, минимизация которой может указать путь поиска габитусной плоскости.

Подобные соображения справедливы и для граней самоаккомодационных комплексов. Причиной формирования комплексов является именно минимизация упругой энергии, т.е. огранка регулируется энергией межфазной границы. Однако для самоаккомодационного комплекса ситуация несколько иная, поскольку его внешняя поверхность является многогранником, симметрия которого должна «вписываться» в анизотропию упругих свойств аустенита. При этом оси симметрии кубической решетки аустенита должны совпадать с осями симметрии самоаккомодационного комплекса — многогранника, составленного из мартенситных кристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю. и др.* Сплавы с эффектом памяти формы. М.: Металлургия, 1990. 224 с.
2. *Otsuka K., Wayman C.M.* Shape Memory Materials. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1998. 284 p.
3. Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч. 1. Структура, фазовые превращения и свойства / Ред. Пушин В.Г. Екатеринбург: УрОРАН, 2006. 483 с.

4. *Варлимонт Х., Дилей Л.* Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота. М.: Наука, 1980. 205 с.
5. *Хунджуга А.Г.* Структурные превращения в сплавах с эффектами памяти формы. Учебное пособие. М.: Физический факультет МГУ, 2014. 168 с.
6. *Винтайкин Е.З., Удовенко В.А., Литвин Д.Ф. и др.* // Изв. вузов. Физика. 1985. № 5. С. 104.
7. *Хунджуга А.Г., Сорокин А.В., Чернов Е.В.* // Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия. 1991. Т. 32. № 5. С. 86.
8. *Хунджуга А.Г., Птицын А.Г., Бровкина Е.А., Чжэн Шао-тао* // Физика металлов и металловедение. 2012. Т. 113. № 11. С. 1093.
9. *Dobromyslov A.V., Elkin V.A.* // Mater. Sci. Eng. A. 2006. V. 440. P. 324.
10. *Добромыслов А.В., Долгих Г.П., Дуткевич Я., Треногина Т.Л.* // Физика металлов и металловедение. 2009. Т. 107. № 5. С. 539.
11. *Хунджуга А.Г., Бровкина Е.А., Шао-тао Чжэн* // Вестн. МГУ. Физика, астрономия. 2010. № 3. С. 27.
12. *Хунджуга А.Г., Бровкина Е.А., Чжэн Шао-тао* // Перспективные материалы. 2010. № 6. С. 12.
13. *Хунджуга А.Г., Бровкина Е.А., Птицын А.Г. и др.* // Вестн. МГУ. Физика, астрономия. 2019. № 6. С. 75.
14. *Nishida M., Nishiura T., Kawano H., Inamura T.* // Philos. Mag. 2012. V. 92. № 17. P. 2215.
15. *Soejima Y., Motomura S., Mitsuhashi M. et al.* // Acta Materialia. 2016. V. 103. P. 352.

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

УДК 537.622.6:537.624.9

СТРУКТУРНЫЙ И МАГНИТНЫЙ ПЕРЕХОД В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СОСТАВАХ НА ОСНОВЕ R_5X_4

© 2023 г. А. В. Смирнов¹, Ю. А. Овченкова¹, А. Е. Богданов¹, А. В. Морозкин¹,
И. С. Терёшина^{1,*}, С. А. Никитин¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: irina_tereshina@mail.ru

Поступила в редакцию 10.01.2023 г.

После доработки 10.01.2023 г.

Принята к публикации 18.01.2023 г.

Проведены исследования структуры, магнитных, магнитотепловых и магнитоупругих свойств интерметаллических соединений $Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}In_{2x}$ ($x = 0-0.1$) в области магнитоупругих фазовых переходов. Показано, что введение In выполняет функцию отрицательного давления, приводя к изменению критической температуры магнитного фазового перехода в моноклинной фазе исследуемых соединений и к частичному разделению в них магнитного и структурного фазовых переходов.

DOI: 10.31857/S0023476123700145, EDN: XBUTSE

ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллические соединения (ИМС) $R_5(Si,Ge)_4$ на основе редкоземельных металлов R (РЗМ), кремния и германия, относятся к одному из самых известных на сегодня классов, способных демонстрировать такие явления, как гигантский магнитокалорический эффект [1–6], колоссальная магнитострикция [7–9] и гигантское магнитосопротивление [9–11] в области наблюдаемого в этих соединениях магнитоупругого фазового перехода. Варьирование типа РЗМ, соотношения Si и Ge, а также проведение различных замещений в подрешетках РЗМ и p -элементов позволяют изменять температуру структурного и магнитного фазовых переходов в широком интервале [12–22], что делает этот класс материалов интересным объектом для теоретического изучения и перспективным кандидатом для различных технических приложений. Большие изменения магнитной части энтропии в этих соединениях обычно связывают с существованием спонтанного структурного перехода I рода из ромбической (O(I)) в моноклинную (M) фазу и связанного с ним магнитного перехода из ферромагнитной в парамагнитную фазу. Эти переходы могут быть легко вызваны внешним магнитным полем и/или приложенным гидростатическим давлением [23–25].

Природа магнитоупругого перехода в данных соединениях исследована в ряде работ, включая теоретические [6, 14, 23], где из первых принципов рассчитана свободная энергия ром-

бической и моноклинной фаз и определены критические температуры магнитных фазовых переходов для обеих фаз. Установлено, что обе фазы O(I) и M демонстрируют переход II рода (непрерывный) из парамагнитной фазы в ферромагнитную. Следовательно, наблюдаемый в эксперименте магнитоупругий переход I рода является следствием изменения именно кристаллической структуры. Действительно, как показано в [23], переход из фазы M в фазу O(I) всегда является скачкообразным (т.е. I рода), так как группа симметрии фазы O(I) не является подгруппой фазы M [26]. В зависимости от соотношения температур магнитных переходов в моноклинной и ромбической фазах и температуры структурного фазового перехода (которые могут быть определены минимизацией термодинамического потенциала) в соединениях $R_5(Si,Ge)_4$ магнитный и структурный фазовые переходы могут наблюдаться одновременно (при одной температуре), а также могут разделяться по температуре. Во втором случае при охлаждении в системе сначала реализуется магнитный фазовый переход из моноклинной парамагнитной фазы в моноклинную ферромагнитную, а несколькими градусами ниже – структурный фазовый переход I рода из моноклинной фазы в ромбическую. Такое поведение характерно для $Tb_5Si_2Ge_2$ [23, 27]. Внешние факторы (например, давление) достаточно сильно влияют на величины критических температур: при приложении внешнего давления магнитный и структурный переходы в $Tb_5Si_2Ge_2$ могут совпадать [27, 28].

В предыдущих работах при изучении прямым методом магнитокалорического эффекта в ИМС на основе $Gd_5Si_2Ge_2$ [29–32], которые демонстрируют магнитоструктурный фазовый переход I рода, приводящий к гигантским изменениям магнитной части энтропии ΔS_M , столкнулись с рядом проблем, затрудняющих возможное практическое применение этих соединений в качестве магнитокалорических материалов. Большой магнитокалорический эффект удавалось получить при однократном приложении внешнего магнитного поля и только при охлаждении образца. При нагреве или термоциклировании величина эффекта, измеренного прямым методом, резко снижалась. Наличие широкого температурного гистерезиса также усложняет возможное практическое применение таких материалов. В плане практического применения намного перспективнее получить новые материалы с немного разделенными по температуре магнитным и структурным переходами. В этом случае будут два существенных вклада вследствие изменения магнитной и решеточной частей энтропии, что позволит сохранить довольно большой магнитокалорический эффект, исключить влияние температурного и полевого гистерезисов и необратимости эффекта при термоциклировании. Подобное разделение переходов можно получить, используя вместо внешнего давления различные примеси, что было сделано, например, для серии соединений $(Gd,Ti)_5Si_2Ge_2$, где введение Ti “сыграло” роль отрицательного давления и сместило магнитный переход относительно структурного [30].

В настоящей работе изучены ИМС $Gd_5(Si,Ge,In)_4$ с разделенными магнитным и структурным фазовыми переходами. В соединении $Gd_5Si_2Ge_2$ проведено легирование *p*-подрешетки индием без разбавления подрешетки РЗМ. Наиболее чувствительной методикой для изучения одновременно магнитного и структурного фазовых переходов является методика измерения спонтанной и индуцированной внешним магнитным полем магнитострикции. В работе подробно проанализированы структура, магнитные и магнитострикционные свойства соединений $Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}In_{2x}$, а также их магнитотепловые свойства.

СИНТЕЗ, РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ И РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ИМС

ИМС $Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}In_{2x}$ ($2x = 0, 0.05, 0.07, 0.1, 0.15, 0.2$) синтезированы методом электродуговой плавки (ток короткого замыкания 150 А, напряжение холостого хода 100 В, температура дуги $\sim 3000^\circ\text{C}$) с последующим изотермическим отжигом. Образцы переплавляли 3–4 раза с контролем

массы сплавов. Отжиг проводили в кварцевой ампуле в аргоне при температуре 800°C в течение недели с последующей закалкой в ледяной воде.

Порошковые дифрактограммы получены с использованием дифрактометра Rigaku D/MAX-2500 (CuK_α -излучение, графитовый фильтр, диапазон $2\theta 10^\circ\text{--}80^\circ$, шаг 0.02° , время измерения в каждой точке 1 с). Дифрактограммы рассчитывали с использованием программ Rietan 2000 в изотропном приближении атомных смещений [33, 34] и CSD (Crystal Structure Determination) [35]. Локальный рентгеноспектральный анализ образцов проводили с помощью спектрометра INCA-Energy-350 X-ray EDS (Oxford Instruments), входящего в комплектацию растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV (ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 0.7 нА, диаметр луча 50 мкм). Состав фазы рассчитывали как среднее значение трех микропроб, стандартное отклонение определенных составов ~ 1 ат. %.

Дифрактограммы соединений приведены на рис. 1. По данным рентгенофазового анализа (РФА) (табл. 1) преобладающей фазой в полученных соединениях является моноклинная фаза типа $Gd_5Si_2Ge_2$ ($P1121/b$, № 14, $mP36$). Введение In приводит к монотонному расширению кристаллической решетки. Полученные образцы содержат 10–20 мас. % примесных фаз: в сплавах $Gd_5Si_2Ge_2$, $Gd_5Si_{1.975}Ge_{1.975}In_{0.05}$ обнаружена ромбическая фаза $\sim GdSi_{0.5}Ge_{0.5}$ типа CrB ($Cmcm$, № 63, $oC8$), а в сплавах $Gd_5Si_{1.965}Ge_{1.965}In_{0.07}$, $Gd_5Si_{1.95}Ge_{1.95}In_{0.1}$, $Gd_5Si_{1.925}Ge_{1.925}In_{0.15}$, $Gd_5Si_{1.9}Ge_{1.9}In_{0.2}$ – гексагональная фаза $\sim Gd_5Si_{1.5}Ge_{1.5}$ типа Mn_5Si_3 ($P6_3/mcm$, № 193, $hP16$). Данные локального рентгеноспектрального анализа приведены в табл. 2. Для подробных магнитных измерений (намагниченности в сильных магнитных полях, магнитострикции и теплового расширения) были выбраны соединения, в которых количество примесной фазы не превышало 10%.

ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ

Измерения намагниченности проводили на маятниковом магнитометре в полях до 12 кЭ в интервале температур 78–350 К и на СКВИД-магнитометре в полях до 7 Тл. Изменение магнитной энтропии вычисляли путем интегрирования полевых и температурных зависимостей намагниченности, снятых на СКВИД-магнитометре, в соответствии с соотношением

$$\Delta S_M = \int_0^H \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_H dH. \quad (1)$$

Магнитострикцию и тепловое расширение измеряли тензометрическим методом в полях до 12 кЭ в интервале температур 80–330 К.

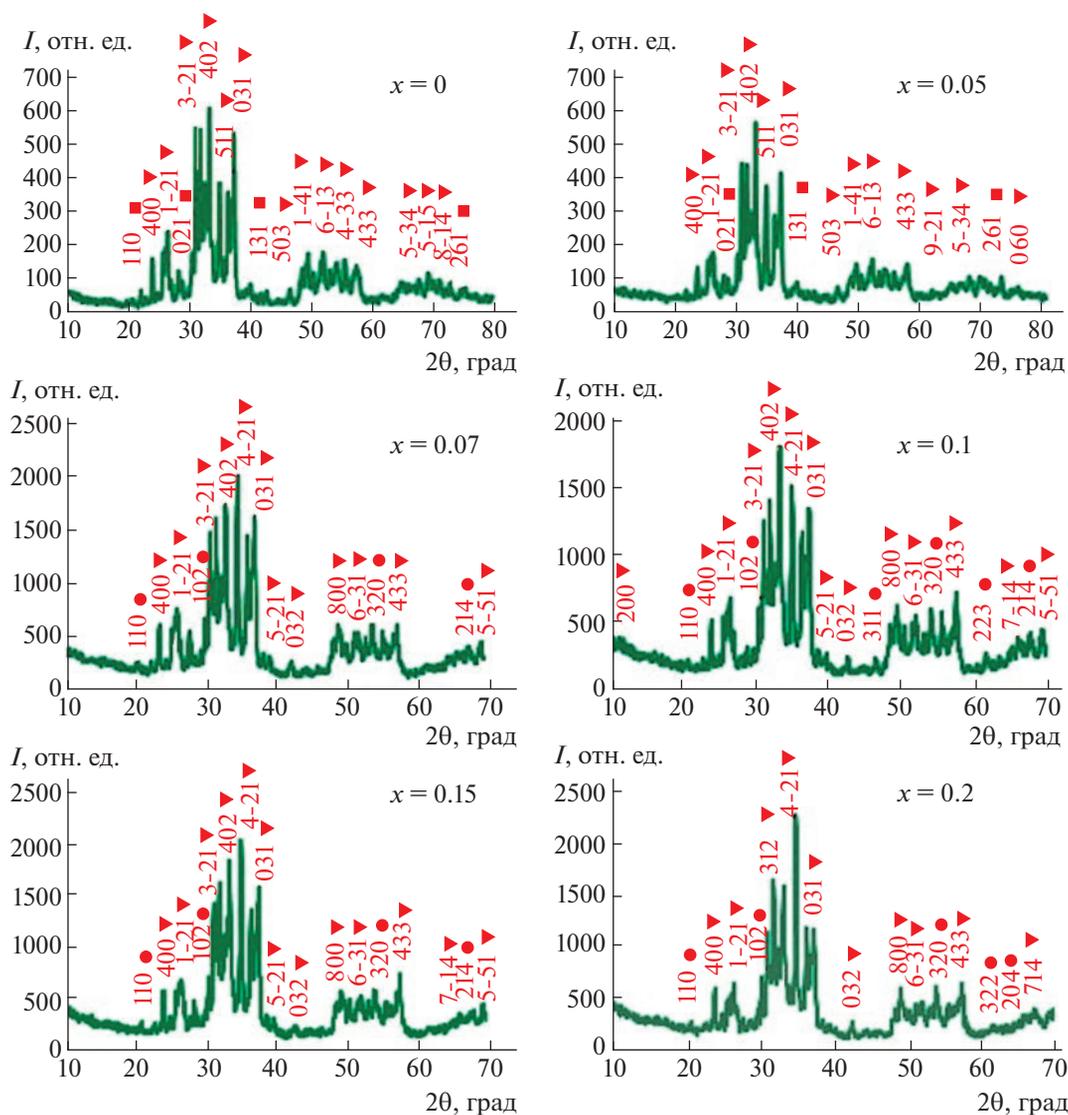


Рис. 1. Дифрактограммы соединений $Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}In_{2x}$: ▼ – фаза типа $Gd_5Si_2Ge_2$, ■ – фаза типа CrB, ● – фаза типа Mn_5Si_3 .

На рис. 2 представлены температурные зависимости намагниченности σ для соединений $Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}In_{2x}$. Видно, что они демонстрируют типичное ферромагнитное поведение. В области фазового перехода кривые, снятые при нагреве и охлаждении образца (рис. 2, стрелки), не совпадают, наблюдается значительный температурный гистерезис, что характерно для магнитных фазовых переходов I рода. Нелинейный характер зависимостей H/σ от σ^2 также указывает на фазовый переход I рода. Измерения кривых намагничивания в сильных магнитных полях (рис. 3) позволили установить факт, что магнитный фазовый переход может быть индуцирован не только действием температуры, но и действием внешнего магнитного поля.

Расчет магнитной части энтропии из кривых намагничивания показал, что область с повышенными значениями ΔS_M у соединения $Gd_5Si_{1.95}Ge_{1.95}In_{0.1}$ существенно шире по сравнению с исходным составом $Gd_5Si_2Ge_2$ (рис. 4). Отметим также, что на кривой температурной зависимости магнитокалорического эффекта в $Gd_5Si_{1.95}Ge_{1.95}In_{0.1}$, измеренного прямым методом, наблюдаются два максимума [29]. Аналогичное поведение температурных зависимостей магнитокалорического эффекта наблюдалось и у других образцов этой серии [29].

Температурные зависимости магнитострикции соединения $Gd_5Si_{1.975}Ge_{1.975}In_{0.05}$ показаны на рис. 5. Объемную магнитострикцию рассчитывали как сумму продольной ($\lambda_{||}$) и поперечной маг-

Таблица 1. Фазовый состав и параметры кристаллических решеток ИМС сплавов $Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}In_{2x}$

Сплав	ИМС	Пр. гр.	Структура	Массо- вая доля	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	γ , град	<i>V</i> , нм ³
$Gd_5Si_2Ge_2$	$Gd_5Si_2Ge_2$ $\sim GdSi_{0.5}Ge_{0.5}$	<i>P112₁/b</i> <i>Cmcm</i>	$Gd_5Si_2Ge_2$ CrB	0.90	1.4773(3)	0.7571(1)	0.7765(1)	93.15(1)	0.86718
				0.10	0.4313(2)	1.0687(5)	0.3889(2)		
$Gd_5Si_{1.975}Ge_{1.975}In_{0.05}$	$Gd_5Si_{1.975}Ge_{1.975}In_{0.05}$ $\sim GdSi_{0.5}Ge_{0.5}$	<i>P112₁/b</i> <i>Cmcm</i>	$Gd_5Si_2Ge_2$ CrB	0.89	1.4789(3)	0.7576(1)	0.7774(2)	93.12(1)	0.86972
				0.11	0.4317(2)	1.0717(5)	0.3898(2)		
$Gd_5Si_{1.965}Ge_{1.965}In_{0.07}$	$Gd_5Si_{1.965}Ge_{1.965}In_{0.07}$ $\sim Gd_5Si_{1.5}Ge_{1.5}$	<i>P112₁/b</i> <i>P6₃/mcm</i>	$Gd_5Si_2Ge_2$ Mn_5Si_3	0.87	1.4816(4)	0.7583(2)	0.7777(2)	93.07(2)	0.87249
				0.13	0.8525(8)		0.6382(4)		
$Gd_5Si_{1.95}Ge_{1.95}In_{0.10}$	$Gd_5Si_{1.95}Ge_{1.95}In_{0.10}$ $\sim Gd_5Si_{1.5}Ge_{1.5}$	<i>P112₁/b</i> <i>P6₃/mcm</i>	$Gd_5Si_2Ge_2$ Mn_5Si_3	0.88	1.4814(5)	0.7582(2)	0.7780(2)	93.08(2)	0.87259
				0.12	0.8526(9)		0.6368(5)		
$Gd_5Si_{1.925}Ge_{1.925}In_{0.15}$	$Gd_5Si_{1.925}Ge_{1.925}In_{0.15}$ $\sim Gd_5Si_{1.5}Ge_{1.5}$	<i>P112₁/b</i> <i>P6₃/mcm</i>	$Gd_5Si_2Ge_2$ Mn_5Si_3	0.85	1.4818(5)	0.7581(2)	0.7782(2)	93.04(2)	0.87296
				0.15	0.8531(9)		0.6404(4)		
$Gd_5Si_{1.9}Ge_{1.9}In_{0.20}$	$Gd_5Si_{1.9}Ge_{1.9}In_{0.20}$ $\sim Gd_5Si_{1.5}Ge_{1.5}$	<i>P112₁/b</i> <i>P6₃/mcm</i>	$Gd_5Si_2Ge_2$ Mn_5Si_3	0.80	1.4828(6)	0.7582(2)	0.7793(2)	92.94(2)	0.87498
				0.20	0.8543(8)		0.6414(4)		

нитострикции (λ_{\perp}) в соответствии с соотношением $\omega = \lambda_{\parallel} + 2\lambda_{\perp}$. Соединение исходного состава $Gd_5Si_2Ge_2$ обладает большой положительной магнитострикцией, достигающей максимального значения в районе температуры Кюри. Величины ω сильно различаются при нагреве и охлаждении образца. Объемная магнитострикция достигает 9.4×10^{-4} при охлаждении и не превышает 2.5×10^{-4} при нагреве. Ход изотерм, снятых при нагреве образца $Gd_5Si_{1.975}Ge_{1.975}In_{0.05}$, существенно отличается от кривых образца базового состава $Gd_5Si_2Ge_2$. При температурах ниже 280 К попе-

речная магнитострикция принимает отрицательные значения, а продольная при некотором значении поля меняет знак с положительного на отрицательный. При этой же температуре наблюдается резкий скачок на кривой теплового расширения. То есть происходит структурный фазовый переход, который изменяет поведение магнитострикции. При нагревании образца наблюдается не только максимум, но и минимум продольной и поперечной магнитострикции, а объемная магнитострикция ниже 275 К практически не изменяется с температурой. Магнитострикция образца $Gd_5Si_{1.975}Ge_{1.975}In_{0.05}$ почти в 2 раза ниже, чем $Gd_5Si_2Ge_2$.

Таблица 2. Данные локального анализа для $Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}In_{2x}$

Состав	Содержание	Фаза
$Gd_5Si_{1.965}Ge_{1.965}In_{0.07}$	$Gd_{55}Si_{22}Ge_{22}In_{0.1}$ $Gd_{60}Si_{15}Ge_{23}In_2$	$Gd_5Si_2Ge_2$ Mn_5Si_3
$Gd_5Si_{1.95}Ge_{1.95}In_{0.10}$	$Gd_{55}Si_{22}Ge_{22}In_{0.3}$ $Gd_{61}Si_{15}Ge_{23}In_{0.3}$ $Gd_{62}Si_{16}Ge_{23}In_1$ $Gd_{55}Si_{16}Ge_{19}In_9$	$Gd_5Si_2Ge_2$ Mn_5Si_3 Mn_5Si_3 $Gd_5Si_2Ge_2$
$Gd_5Si_{1.925}Ge_{1.925}In_{0.15}$	$Gd_{55}Si_{22}Ge_{22}In_{0.3}$ $Gd_{62}Si_{17}Ge_{21}In_{0.2}$ $Gd_{55}Si_{23}Ge_{21}In_2$ $Gd_{52}Si_{13}Ge_{14}In_{20}$	$Gd_5Si_2Ge_2$ Mn_5Si_3 $Gd_5Si_2Ge_2$ $Gd_5Si_2Ge_2$
$Gd_5Si_{1.9}Ge_{1.9}In_{0.20}$	$Gd_{55}Si_{22}Ge_{22}In_{0.4}$ $Gd_{62}Si_{15}Ge_{23}In_{0.3}$ $Gd_{53}Si_{16}Ge_{17}In_{13}$	$Gd_5Si_2Ge_2$ Mn_5Si_3 $Gd_5Si_2Ge_2$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно данным РФА при комнатной температуре ИМС $Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}In_{2x}$ кристаллизуется в моноклинной фазе со структурой типа $Gd_5Si_2Ge_2$. При охлаждении реализуется структурный переход из моноклинной фазы в ромбическую. Он наблюдается на кривой теплового расширения [30]. Одновременно со структурным переходом возникает магнитное упорядочение и значительно изменяются магнитокалорический эффект и магнитострикция, а также теплоемкость [30]. Нелинейное поведение зависимостей Белова–Аррота, большой температурный гистерезис и острый узкий пик теплоемкости указывают на фазовый переход I рода в соединении $Gd_5Si_2Ge_2$. Большая положительная магнитострикция обусловлена магнитоструктурным фазовым переходом из парамагнитного моноклинного состояния в ферро-

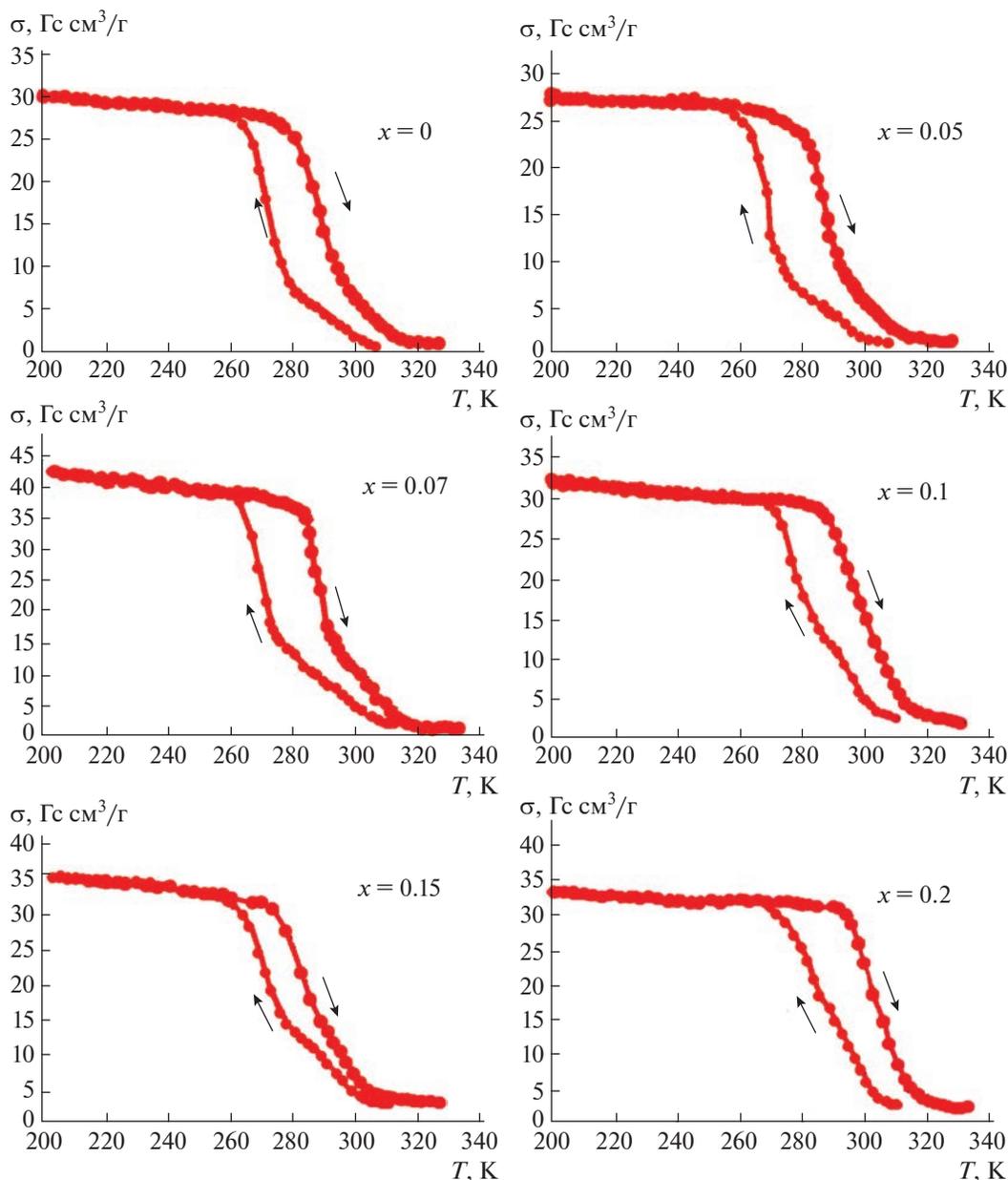


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности соединений $\text{Gd}_5\text{Si}_{2-x}\text{Ge}_{2-x}\text{In}_{2x}$ в магнитном поле $H = 1.5$ кЭ. Стрелка, направленная вверх, обозначает нагрев, вниз — охлаждение.

магнитное ромбическое состояние под действием внешнего магнитного поля.

Измерения теплового расширения показали, что этот переход сопровождается резким увеличением объема образца. Этот эффект можно рассматривать как действие на образец отрицательного давления P , приводящее к изменению его размеров. Таким образом, отрицательное dP приводит к положительному $d\sigma$ при охлаждении, и наоборот, положительное dP приводит к отрицательному $d\sigma$ при нагревании. В любом случае $(\partial\sigma/\partial P)_H < 0$, а следовательно, в соответствии с

известным термодинамическим соотношением [36, 37]:

$$\left(\frac{\partial\omega}{\partial H}\right)_P = -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial P}\right)_H, \quad (2)$$

$(\partial\omega/\partial H)_P > 0$. Итак, в области структурного фазового перехода объемная магнитоstriction ω должна увеличиваться, когда внешнее магнитное поле приложено к образцу.

Магнитоstriction, наблюдаемая во всех исследованных соединениях $\text{Gd}_5\text{Si}_{2-x}\text{Ge}_{2-x}\text{In}_{2x}$, может быть рассмотрена как разновидность магни-

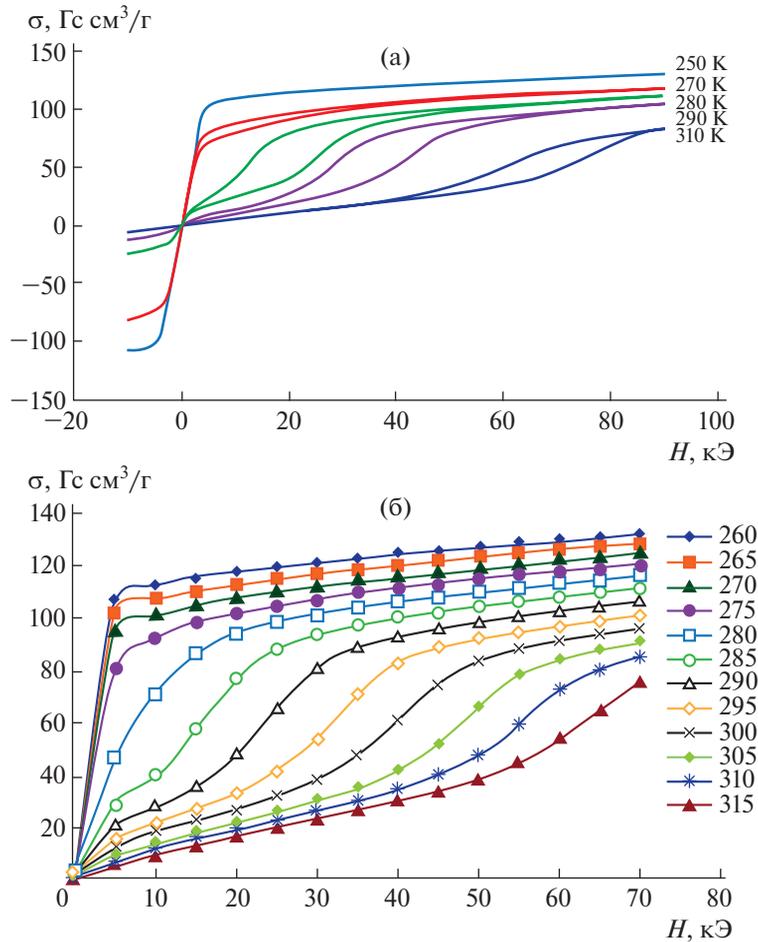


Рис. 3. Кривые намагничивания соединений $Gd_5Si_2Ge_2$ (а) и $Gd_5Si_{1.95}Ge_{1.95}In_{0.1}$ (б) в сильном магнитном поле.

тострикции парапроцесса, в которую вносят вклад сразу несколько процессов, а именно магнито-структурный фазовый переход и изменение намагниченности внутри магнитных доменов под действием поля. Как показал Белов [36], магнито-стрикция парапроцесса связана с обменным интегралом соотношением

$$\frac{\partial \omega}{\partial H} = -\frac{T}{\kappa} \frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial \omega} \frac{\partial M_S}{\partial T}, \quad (3)$$

где κ – объемный модуль, A – обменный интеграл, M_S – спонтанная намагниченность. Изменение знака объемной магнито-стрикции $Gd_5Si_{1.975}Ge_{1.975}In_{0.05}$ (рис. 5) указывает на радикальное преобразование магнито-структурного состояния образца при наличии в нем атомов In, связанное с изменением кристаллической структуры – переходом из моноклинной фазы в ромбическую. Здесь к фоновой части теплового расширения добавляется термоиндуцированная магнито-стрикционная деформация, обусловленная магнито-структурным фазовым переходом. Сравнение температурных зависимостей намагничен-

ности и теплового расширения указывает на то, что магнитный и структурный фазовые переходы реализуются при различных температурах. Теоретические расчеты свободной энергии моноклинной и ромбической фаз, возможных для указанных соединений, проведенные в [23], показали, что обе фазы обладают достаточно близкими значениями свободной энергии, а для анализа фазового превращения следует рассматривать три критические температуры: температуру структурного перехода из моноклинной фазы в ферромагнитную (T_S) и две температуры магнитных переходов из парамагнитной фазы в ферромагнитную для моноклинной и ромбической фаз (T_C^M и T_C^O). Магнитные переходы могут быть непрерывными, а структурный происходит исключительно скачком. В случае базового образца $Gd_5Si_2Ge_2$ $T_C^O > T_C^M$, в результате структурный фазовый переход из моноклинной фазы в ромбическую при температуре $T_S > T_C^M$ приводит к одновременному магнитному переходу из парамагнитной фазы в фер-

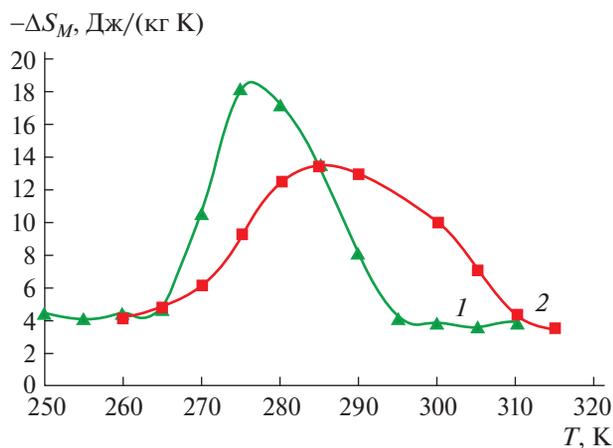


Рис. 4. Температурная зависимость ΔS_M соединений $Gd_5Si_2Ge_2$ (1) и $Gd_5Si_{1.95}Ge_{1.95}In_{0.1}$ (2) при $\Delta H = 50$ кЭ.

ромагнитную. При этом наблюдаются резкий скачок на тепловом расширении и большая положительная магнитострикция. Расширение решетки при легировании In приводит к повышению T_C^M . В результате сначала в районе 300 К в моноклинном кристалле начинается фазовый переход II рода из парамагнитной фазы в ферромагнитную, а следом в области 275 К происходит структурный фазовый переход из моноклинной фазы в ромбическую, который сопровождается резким дополнительным упорядочением магнитных моментов. Это отчетливо видно на кривых температурной зависимости намагниченности (рис. 2): область перехода для всех соединений с In как бы состоит из двух частей – непрерывной и скачкообразной. На температурной зависимости магнитокалорического эффекта, измеренной

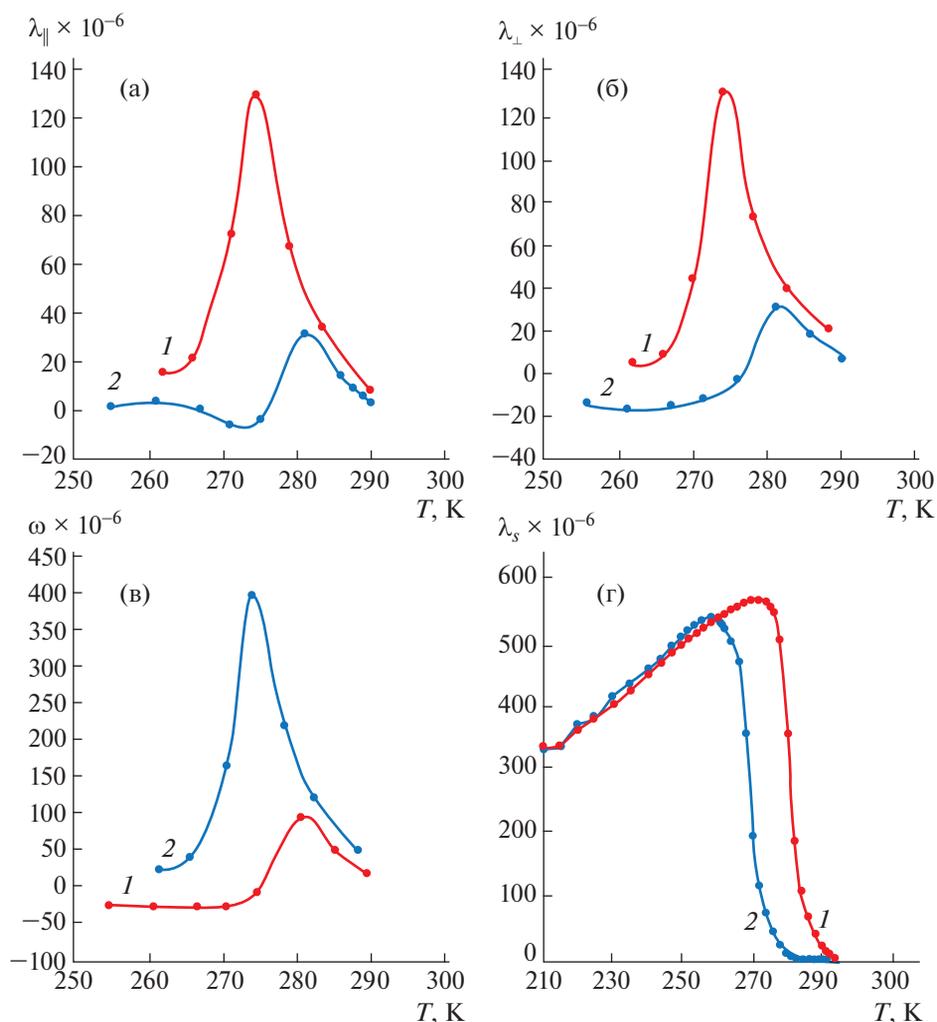


Рис. 5. Температурная зависимость продольной (а), поперечной (б), объемной (в) и спонтанной (г) магнитострикции соединения $Gd_5Si_{1.975}Ge_{1.975}In_{0.05}$ при нагреве (1) и охлаждении (2). Кривые продольной, поперечной и объемной магнитострикции измерены в магнитном поле $H = 12$ кЭ.

прямым методом, наблюдаются два отдельных максимума [29], в то же время на рассчитанной температурной зависимости магнитной части энтропии пик уширяется практически в 2 раза (рис. 4). Температурная зависимость теплового расширения также однозначно указывает, что структурный переход должен быть в районе 275 К: на кривой наблюдается резкий скачок, тогда как при 300 К, когда происходит упорядочение в моноклинной фазе, никаких особенностей на температурной зависимости теплового расширения не наблюдается. Магнотстрикция при магнитном фазовом переходе должна быть небольшой и отрицательной, а в области структурного перехода наблюдается резкий положительный максимум. При дальнейшем понижении температуры вследствие парапроцесса магнотстрикция снова возвращается к отрицательным значениям. Подобное разделение магнитных и структурных переходов наблюдалось ранее в серии соединений составов $Gd_{5-x}Ti_xSi_2Ge_2$ [30], в которых легирование Ti привело сначала к сдвигу магнитного перехода, а потом и к смене рода фазового перехода с первого на второй.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные комплексные исследования структуры, магнитных, магнитотепловых и магнитоупругих свойств показали, что небольшое легирование индием ИМС $Gd_5Si_2Ge_2$ способно изменять критические температуры фазовых переходов и, как следствие, влиять на характер фазовых превращений в легированных ИМС. Настоящее исследование важно для получения и практического использования ИМС на основе $Gd_5Si_2Ge_2$ с улучшенными магнитными характеристиками (такими как гистерезисные потери, величина магнитокалорического эффекта, хладомкость, магнотстрикционные деформации, коэффициент теплового расширения и другие).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-29-00773).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pecharsky V.K., Gschneidner K.A.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. № 23. P. 4494. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.4494>
2. *Pecharsky A.O., Gschneidner K.A., Jr., Pecharsky V.K.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. № 8. P. 4722. <https://doi.org/10.1063/1.1558210>
3. *Tishin A.M., Spichkin Y.I.* The Magnetocaloric Effect and its Applications. Philadelphia: Institute of Physics Publishing, Bristol, 2003. <https://doi.org/10.1201/9781420033373>
4. *De Oliveira N.A.* // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. P. 033910.
5. *Rudolph K., Pathak A.K., Mudryk Y., Pecharsky V.K.* // Acta Mater. 2018. V. 145. P. 369. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.12.024>
6. *Paudyal D., Mudryk Y., Pecharsky V.K., Gschneidner K.A.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 014421. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.014421>
7. *Nazih M., de Visser A., Zhang L. et al.* // Solid State Commun. 2003. V. 126. P. 255.
8. *Han M., Jiles D.C., Snyder J.E. et al.* // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. P. 6945.
9. *Svitelskiy O., Suslov A., Schlagel D.L. et al.* // Phys. Rev. B. V. 74. P. 184105. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.184105>
10. *Zou M., Pecharsky V.K., Gschneidner K.A. et al.* // Phys. Rev. B. V. 80. P. 174411. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.174411>
11. *Hadimani R.L., Jiles D.C.* // IEEE Magn. Lett. 2010. V. 1. P. 6000104. <https://doi.org/10.1109/LMAG.2010.2041902>
12. *Gschneidner K.A., Pecharsky V.K., Tsokol A.V.* // Rep. Progr. Phys. 2005. V. 68. № 6. P. 1479. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/68/6/R04>
13. *Tan L., Kreyssig A., Kim J.W. et al.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 214408. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.214408>
14. *Pecharsky V.K., Gschneidner K.A.* // J. Magn. Magn. Mater. 1997. V. 167. № 3. P. L179.
15. *Yucel A., Elerman Y., Aksoy S.* // J. Alloys Compd. 2006. V. 420. № 1–2. P. 182. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.10.078>
16. *Zhang T.B., Chen Y.G., Tang Y.B. et al.* // J. Alloys Compd. 2007. V. 433. № 1–2. P. 18. <https://doi.org/10.1063/1.5036723>
17. *Aksoy S., Yucel A., Elerman Y. et al.* // J. Alloys Compd. 2008. V. 460. № 1–2. P. 94. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.06.060>
18. *Palacios E., Wang G.F., Burriel R. et al.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2010. V. 200. № 9. P. 092011. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/200/9/092011>
19. *Sharma S., Patel A.K., Kumar P.* // Mater. Today Commun. 2021. V. 26. P. 102091.
20. *Chen Y.G., Zhang T.B., Tang Y.B., Tu M.J.* // Proc. First IIF-IIR Int. Conf. on Magnetic Refrigeration at Room Temperature. Montreux, Switzerland, 2005. P. 227.
21. *Campoy J.C.P., Plaza E.J.R., Nascimento F.C. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2007. V. 316. № 2. P. 368. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.03.023>
22. *Li J.Q., Sun W.A., Jian Y.X. et al.* // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. № 7. P. 073904. <https://doi.org/10.1063/1.2355430>
23. *Pereira A.M., Kampert E., Moreira J.M. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. P. 132510. <https://doi.org/10.1063/1.3640713>
24. *Morellon L., Algarabel P.A., Ibarra M.R. et al.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. R14721.
25. *Magen C., Morellon L., Algarabel P.A. et al.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 024416.
26. *Bocarra N.* Symtries Briseres. Paris: Herman, 1976.
27. *Pereira A.M., Magen C., Braga M.E. et al.* // J. Non-Crystalline Solids. 2008. V. 354. P. 5298.

28. *Morellon L., Arnold Z., Magen C. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 137201.
29. *Nikitin S.A., Bogdanov A.E., Ovchenkova I.A. et al.* // Solid State Phenomena. 2015. V. 233–234. P. 208.
30. *Nikitin S.A., Smirnov A.V., Ovchenkova I.A., Ovchenkova Y.A.* // J. Appl. Phys. 2018. V. 124. № 8. P. 083902. <https://doi.org/10.1063/1.5036723>
31. *Смирнов А.В., Курганская А.А., Овченкова Ю.А. и др.* // Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия. 2022. № 6. С. 38.
32. *Nikitin S.A., Smirnov A., Bogdanov A., Ovchenkova I.* // EPJ Web Conf. 2018. V. 185. P. 05006. <https://doi.org/10.1051/epjconf/201818505006>
33. *Izumi F.* The Rietveld Method / Ed. Young R.A. Oxford: Oxford University Press, 1993.
34. *Izumi F.* // Rigaku J. 1989. V. 6. № 1. P 10.
35. *Akselrud L.G., Grin Yu.N., Zavalij P.Yu. et al.* // 12-th Eur. Crystallographic Meeting: Abstract of Papers. 1989. V. 3. P. 155.
36. *Белов К.П.* Упругие, тепловые и электрические явления в ферромагнетиках. М.: Гостехиздат, 1957. 280 с.
37. *Nikitin S.A., Pankratov N.Yu., Smarzhevskaya A.I. et al.* // J. Appl. Phys. 2015. V. 117. P. 193908.

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ
И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

УДК 537.638.5

ЗНАКОПЕРЕМЕННЫЙ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ
В СОЕДИНЕНИЯХ $R_2Fe_{10}Al_7$ ($R = Dy$ И Ho)© 2023 г. Н. Ю. Панкратов^{1,*}, И. С. Терёшина¹, А. Ю. Карпенков², С. А. Никитин¹¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия²Тверской государственный университет, Тверь, Россия

*E-mail: pankratov@phys.msu.ru

Поступила в редакцию 10.01.2023 г.

После доработки 10.01.2023 г.

Принята к публикации 18.01.2023 г.

Изучены магнитные свойства редкоземельных ферромагнитных соединений $Dy_2Fe_{10}Al_7$ и $Ho_2Fe_{10}Al_7$ с кристаллической структурой типа Th_2Zn_{17} . Температурные зависимости намагниченности и магнитокалорического эффекта исследованы в области температур 4.2–300 К в магнитных полях до 70 и 18 кЭ соответственно. Установлены температуры магнитной компенсации намагниченности подрешеток редкоземельных элементов и железа. Магнитокалорический эффект определен прямым методом. Установлено, что знак эффекта меняется вблизи температуры магнитной компенсации. Это явление может быть перспективным для практического использования.

DOI: 10.31857/S0023476123700157, EDN: XCJGCO

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные интерметаллические соединения с высоким содержанием железа R_2Fe_{17} (R – редкоземельный элемент) на протяжении нескольких последних десятилетий привлекают к себе огромное внимание исследователей благодаря уникальным магнитным свойствам, которые крайне чувствительны к различным замещениям (как в подрешетке железа, так и в подрешетке редкоземельного элемента), а также к внедрению атомов легких элементов (азота, углерода, водорода и других) [1–4]. Так, например, соединение $Sm_2Fe_{17}N_3$ имеет все необходимые магнитные характеристики, чтобы на его основе можно было получить высокоэнергетический постоянный магнит, превосходящий по своим свойствам магнит на основе $Nd_2Fe_{14}B$ [5–8].

Структура бинарных соединений R_2Fe_{17} зависит от типа редкоземельного металла (РЗМ) [3, 4]. В случае тяжелых РЗМ формируется гексагональная кристаллическая структура типа Th_2Ni_{17} (рис. 1а), тогда как в случае легких РЗМ – ромбоэдрическая типа Th_2Zn_{17} (рис. 1б). Отметим, что в зависимости от типа редкоземельного атома соединения образуют различные магнитные структуры: так, в случае соединений с легкими РЗМ формируется коллинеарная ферромагнитная структура, а в случае тяжелых РЗМ – магнитные моменты редкоземельных ионов и подрешетки железа упорядочены антиколлинеарно. Замеще-

ние в подрешетке РЗМ и подрешетке железа и/или внедрение в междоузлия кристаллической решетки легких элементов в соединении R_2Fe_{17} приводит к увеличению объема элементарной ячейки (к увеличению межатомных расстояний), а также к изменению электронной структуры и, как следствие, к значительному изменению их магнитных свойств [9–12].

В отличие от бинарных соединений R_2Fe_{17} с тяжелыми РЗМ со структурой типа Th_2Ni_{17} “замещенные” составы типа $R_2Fe_{10}Al_7$ обладают структурой типа Th_2Zn_{17} [13]. Ферромагнитная структура двухподрешеточных магнетиков при этом сохраняется. Температура Кюри (T_C) бинарных составов R_2Fe_{17} варьируется в зависимости от типа РЗМ от 495 К для Gd_2Fe_{17} до 265 К для Lu_2Fe_{17} [1]. В то же время соединения Dy_2Fe_{17} и Ho_2Fe_{17} демонстрируют значения T_C , превышающие комнатную температуру – 365 и 322 К соответственно [1, 9]. Высокая концентрация атомов алюминия, с одной стороны, приводит к уменьшению температуры Кюри, а с другой – к уменьшению магнитного момента подрешетки железа настолько, что его величина становится сравнима с величиной магнитного момента подрешетки РЗМ, направленного антипараллельно моменту подрешетки Fe [14]. Благодаря этому в соединениях типа $R_2Fe_{10}Al_7$ вблизи некоторой температуры можно наблюдать явление магнитной компенсации, т.е. фазовый магнитный переход, при котором сум-

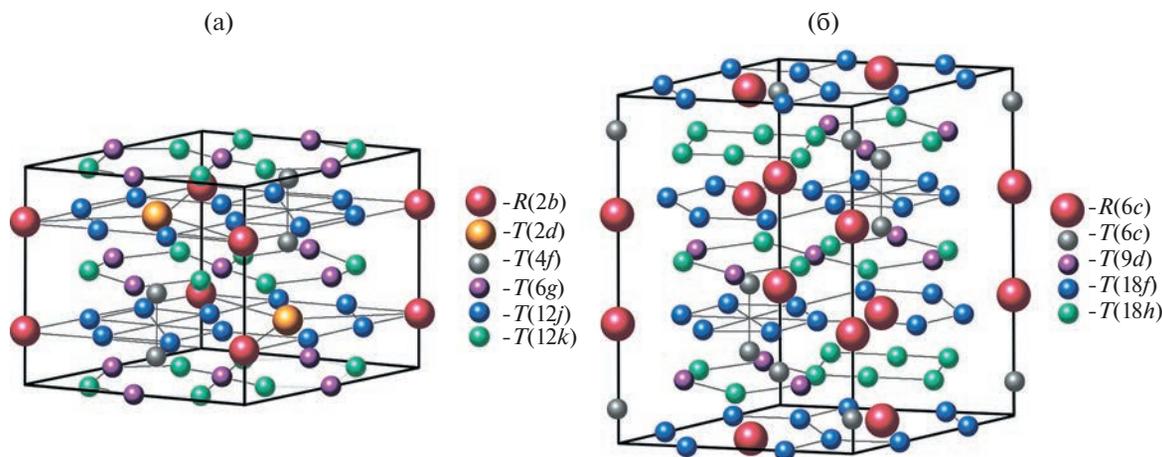


Рис. 1. Кристаллические структуры $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ (а) и $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ (б).

марная намагниченность всего соединения равна нулю [15, 16]. Экспериментальные исследования ферромагнетиков с точкой магнитной компенсации на сегодня немногочисленны [15–17]. Однако такие материалы представляют особый интерес для исследования не только их магнитных, но и магнитотепловых свойств [17], поскольку могут демонстрировать как обычный, так и знакопеременный магнитокалорический эффект. Детальное изучение и анализ основных магнитокалорических характеристик ферромагнитных материалов откроют возможность для поиска новых материалов с заданным комплексом свойств для использования в магнитных рефрижераторах.

Цель настоящей работы – исследование температурных зависимостей намагниченности и магнитокалорического эффекта в широкой области температур, включая температуру магнитной компенсации и температуру перехода из магнитоупорядоченного состояния в неупорядоченное (температуру Кюри).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Соединения $R_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ ($R = \text{Dy}$ и Ho) получали методом индукционной плавки из исходных металлов (чистотой не менее 99.5 ат. %) в атмосфере аргона [18]. При подготовке навесок содержание РЗМ завышали на 5–5.5%, поскольку при плавке происходит частичное испарение металла. В процессе плавки контролировали массу сплава. Полученные слитки в дальнейшем подвергали отжигу в кварцевой ампуле в атмосфере аргона при температуре 1100°C в течение 72 ч с последующей закалкой в ледяной воде.

Аттестацию полученных образцов проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-2 (CuK_α -излучение, $\lambda = 0.1540598$ нм).

Параметры элементарной ячейки определяли по отражениям в области углов $2\theta = 15^\circ\text{--}105^\circ$. Дифрактограммы анализировали с помощью программного обеспечения FullProf. Фазовый состав образца определяли методом Ритвельда с использованием программы Powred Cell 2.4.

Для изучения магнитных свойств соединений $R_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ ($R = \text{Dy}$ и Ho) были выполнены измерения на стандартном оборудовании РРМС-9. Термомагнитный анализ образцов проводили в слабых магнитных полях ($H = 30$ Э) в температурном интервале 4.2–300 К. Магнитокалорический эффект исследовали прямым методом с использованием автоматизированного измерительного комплекса MagEq 201 (ООО “ПМТик” Россия) в температурном диапазоне 90–350 К в магнитных полях до 18 кЭ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены дифрактограммы соединений $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ и $\text{Ho}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ при комнатной температуре. Анализ показал, что в исследуемых соединениях объем основной фазы со структурой типа $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ (пр. гр. $R\bar{3}m$) составляет не менее 95%. Кроме основной фазы в образцах $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ обнаружено небольшое количество (до 5%) примесной кубической фазы Fe_3Al (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Параметры решетки основной фазы показаны в табл. 1 вместе с параметрами бинарных гексагональных соединений $\text{Dy}_2\text{Fe}_{17}$ и $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ со структурой типа $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ (пр. гр. $P6_3/mmc$).

На рис. 3 показаны результаты термомагнитного анализа образца $\text{Ho}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$, выполненного в слабом магнитном поле $H = 30$ Э. Были определены температуры магнитных фазовых переходов, а именно температура Кюри и точка магнитной компенсации (T_{comp}) (табл. 1).

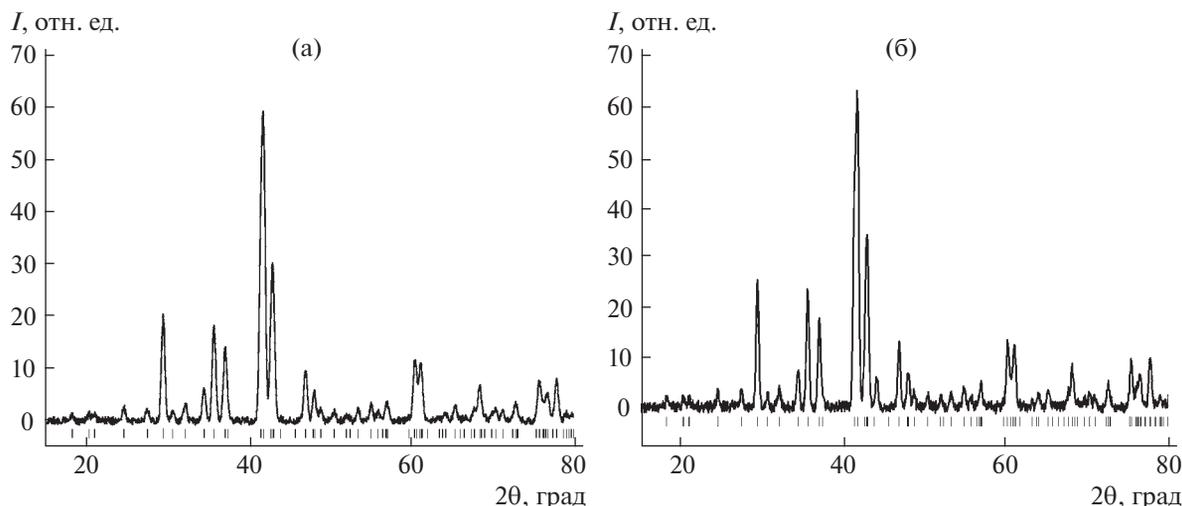


Рис. 2. Дифрактограммы соединений $\text{Ho}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ (а) и $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ (б).

На рис. 4 показаны температурные зависимости намагниченности для соединения $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$, измеренные в достаточно сильных магнитных полях 8, 12 и 70 кЭ в интервале температур 4.2–300 К. Видно, что в поле 8 кЭ намагниченность $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ близка к нулю в точке магнитной компенсации, как и на рис. 3, где величина приложенного внешнего магнитного поля была на 2 порядка меньше и составляла всего 30 Э. Более того, из рис. 4 видно, что и температура магнитной компенсации, и температура Кюри слабо зависят от величины приложенного внешнего магнитного поля. Намагниченность в точке магнитной компенсации возрастает заметным образом при увеличении напряженности магнитного поля.

Как упоминалось выше, соединения $R_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ ($R = \text{Dy}$ и Ho) представляют собой ферримагнетики, в которых магнитные моменты тяжелых редкоземельных ионов Dy и Ho превышают магнитный момент ионов Fe. Более того, магнитные моменты двух подрешеток выстроены антипараллельно друг другу при температурах, близких к абсолютному нулю. С повышением температуры магнитные моменты обеих подрешеток уменьшаются из-за их частичного разупорядочения благодаря тепловому движению. Магнитный момент подрешетки РЗМ убывает быстрее, чем магнитный момент подрешетки Fe, что в конечном итоге и приводит к их компенсации ($M_R = M_{\text{Fe}}$) при некоторой температуре (T_{comp}).

При температурах ниже T_{comp} вектор намагниченности (суммарной, равной векторной сумме магнитных моментов подрешеток R и Fe) совпадает с ориентацией магнитного момента редкоземельной подрешетки. При температурах выше T_{comp} он совпадает с ориентацией магнитного момента подрешетки железа.

Особо отметим тот факт, что намагниченность достаточно резко возрастает при изменении температуры в областях $T > T_{\text{comp}}$ и $T < T_{\text{comp}}$, что, как правило, может сопровождаться выделением или поглощением тепла. Другими словами, в области точки магнитной компенсации, как и при другом магнитном фазовом переходе (например, при температуре Кюри), может проявляться магнитокалорический эффект.

Две величины, как правило, характеризуют магнитокалорический эффект: изменение температуры магнетика при адиабатическом намагничивании

$$\Delta T = -\frac{T}{C_{H,p}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} \Delta H$$

и изотермическое изменение магнитной части энтропии

$$\Delta T = \frac{1}{T_2 - T_1} \left[\int_0^{H_f} M(T_2, H) dH - \int_0^{H_f} M(T_1, H) dH \right]$$

Таблица 1. Структурные и магнитные характеристики соединений $R_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ ($R = \text{Dy}$ и Ho) и $R_2\text{Fe}_{17}$ [19, 20]

Соединение	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	c/a	$V, \text{Å}^3$	T_C, K	$T_{\text{comp}}, \text{K}$
$\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$	8.723	12.648	1.450	2455	235	135
$\text{Ho}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$	8.692	12.637	1.454	2385	198	114
$\text{Dy}_2\text{Fe}_{17}$	8.460	8.325	0.984	515.4	365	
$\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$	8.493	8.293	0.976	530.9	322	

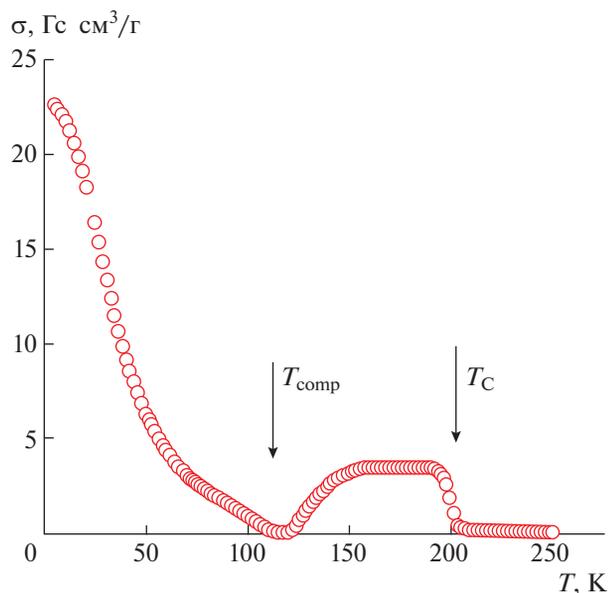


Рис. 3. Термомангнитный анализ соединения $\text{Ho}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$, $H = 30$ Э.

при изменении внешнего магнитного поля от нуля до величины H_f . Между этими двумя величинами существует следующая связь:

$$\Delta T = -\frac{T}{C_{H,p}} \Delta S_m,$$

где $C_{H,p}$ — теплоемкость магнетика.

Поэтому исследование магнитокалорического эффекта можно проводить как прямым, так и косвенным методом [21–23]. В работе его исследовали прямым методом, т.е. было зафиксировано изменение температуры (ΔT) образцов $\text{R}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ при соблюдении адиабатических условий. На рис. 5 представлена температурная зависимость магнитокалорического эффекта соединений $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ и $\text{Ho}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ при изменении внешнего магнитного поля до 12 кЭ в интервале температур 80–250 К. Видно, что формы кривых $\Delta T(T)$ обоих соединений схожи. Магнитокалорический эффект вблизи T_{comp} меняет знак с положительного на отрицательный при нагревании образцов [24–26]. При температуре ниже T_{comp} температурная зависимость в случае $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ демонстрирует широкий максимум.

В диапазоне температур выше точки магнитной компенсации, но ниже температуры Кюри (150–210 К для $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ и 110–175 К для $\text{Ho}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$) при изменении магнитного поля $\Delta H = 12$ кЭ наблюдается обратный магнитокалорический эффект (отрицательный). Максимальный положительный эффект наблюдается в этих соединениях в области температуры Кюри ($T_C = 235$ К для $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ и 198 К для $\text{Ho}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$), что

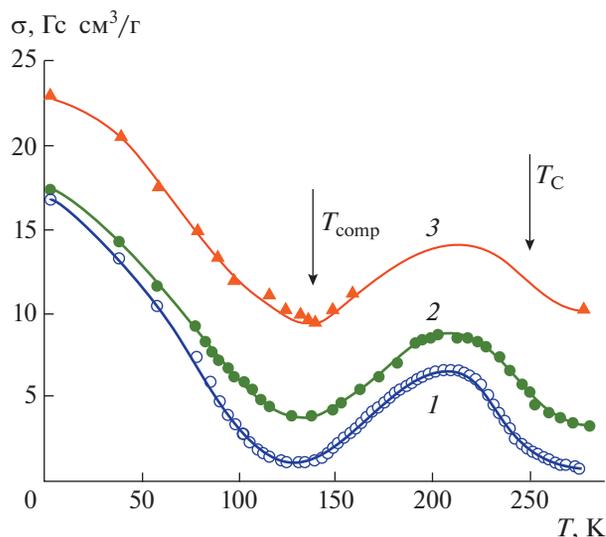


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности для $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$, измеренные в поле H : 8 (1), 12 (2), 70 кЭ (3).

связано с ориентирующим влиянием внешнего магнитного поля как на магнитные моменты железа, так и РЗМ.

На рис. 6 представлены температурные зависимости магнитокалорического эффекта соединения $\text{Ho}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ в магнитном поле 5, 10, 15 и 18 кЭ в интервале температур 80–250 К. Видно, что с увеличением поля величина эффекта возрастает. В то же время температурный диапазон обратного эффекта слегка сужается. Это может быть связано с дополнительным вкладом, возник-

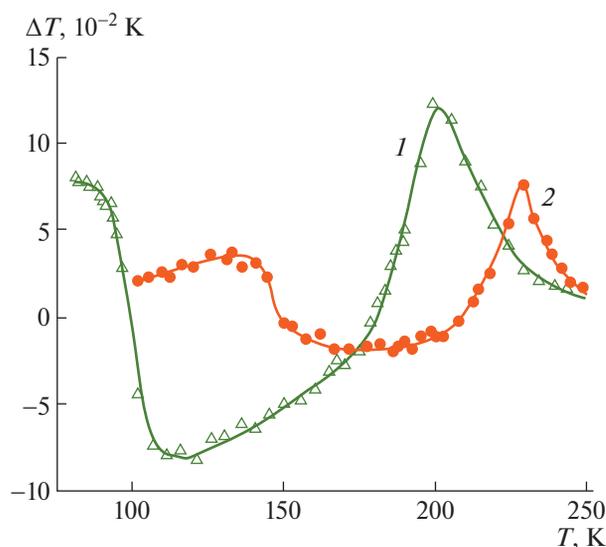


Рис. 5. Температурные зависимости магнитокалорического эффекта в $\text{Ho}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ (1) и $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ (2) при изменении внешнего магнитного поля до $H = 12$ кЭ.

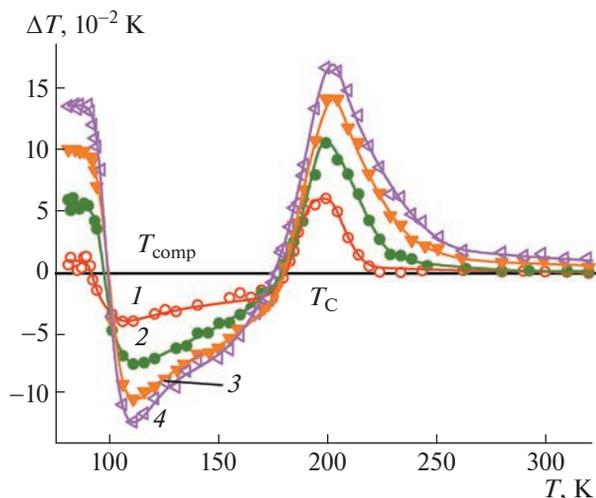


Рис. 6. Температурные зависимости магнитокалорического эффекта в $\text{Ho}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ во внешнем магнитном поле H : 5 (1), 10 (2), 15 (3), 18 кЭ (4).

кающим под действием магнитного поля, возможно, связанным с нарушением коллинеарной магнитной структуры, появлением угла между векторами намагниченности отдельных подрешеток.

Подобные соединения со сложной температурной зависимостью небольшого по величине магнитокалорического эффекта могут быть привлекательными для практического применения. Одно из важных направлений – использование этих соединений в качестве рабочих тел датчиков температуры, а также устройств для стабилизации заданной температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Соединения $R_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ ($R = \text{Dy}$ и Ho) со структурой типа $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ синтезированы и исследованы в широкой области температур и магнитных полей. Установлено, что температурная зависимость магнитокалорического эффекта в соединениях $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ и $\text{Ho}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ имеет знакопеременный характер благодаря наличию двух магнитных переходов. При переходе из неупорядоченного состояния в магнитоупорядоченное (при температуре Кюри) наблюдается ярко выраженный симметричный пик на кривой $\Delta T(T)$. Магнитокалорический эффект имеет положительный знак. Однако с понижением температуры дважды происходит смена знака. Основной причиной такого поведения является наличие для соединений $\text{Dy}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ и $\text{Ho}_2\text{Fe}_{10}\text{Al}_7$ точки магнитной компенсации намагниченности, вплоть до которой наблюдается обратный (отрицательный) эффект. Ниже точки компенсации магнитокалорический эффект вновь становится положительным, на кривой $\Delta T(T)$ может наблю-

даться широкий пик асимметричной формы. Полученные материалы перспективны при разработке систем магнитного охлаждения или нагрева.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-29-00773, <https://rscf.ru/project/22-29-00773/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев А.В., Дерягин А.В., Задворкин С.М. и др. // Физика магнитных материалов / Ред. Мишин Д.Д. Калинин: Калининский гос. ун-т, 1985. С. 1.
2. Fujii H., Sun H. // Handbook of Magnetic Materials / Ed. Buschow K.H.J. Elsevier, 1995. V. 9. Ch. 3. P. 303.
3. Buschow K.H.J. // Rep. Prog. Phys. 1977. V. 40. P. 1179.
4. Givord D., Lemaire R. // IEEE Trans. Mag. 1974. V. 10. P. 109.
5. Tereshina I.S., Pankratov N.Y., Karpenkov A.Y. et al. // J. Appl. Phys. 2021. V. 130. P. 220902.
6. He Y., Li C., Chen X. et al. // Chin. J. Mater. Res. 2022. V. 36. P. 321.
7. Веселова С.В., Терёшина И.С., Вербецкий В.Н. и др. // Письма в ЖТФ. 2021. Т. 47. С. 6.
8. Veselova S.V., Tereshina I.S., Verbetsky V.N. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 502. P. 166549.
9. Tereshina I.S., Veselova S.V., Verbetsky V.N. et al. // J. Alloys Compd. 2022. V. 897. P. 163228.
10. Iwasieczko W., Pankratov N.Y., Tereshina E.A. et al. // J. Alloys Compd. 2014. V. 587. P. 739.
11. Nikitin S.A., Pankratov N.Y., Smarzhovskaya A.I. et al. // J. Appl. Phys. 2015. V. 117. P. 193908.
12. Zvonov A.I., Pankratov N.Y., Karpenkov D.Y. et al. // Solid State Phenomena. 2015. V. 233. P. 196.
13. Itoh K., Ohkubo N., Kanematsu K., Kobayashi K.-I. // J. Alloys Compd. 1993. V. 193. P. 239.
14. Nikitin S.A., Pankratov N.Y., Smarzhovskaya A.I. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 854. P. 156214.
15. Sabdenov C.K., Davydova M.D., Zvezdin K.A. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 708. P. 1161.
16. Sabdenov C.K., Davydova M.D., Zvezdin K.A. et al. // Low Temp. Phys. 2017. V. 43. P. 551.
17. Ma S., Zhong Z., Wang D. et al. // Eur. Phys. J. B. 2013. V. 86. P. 133.
18. Панкратов Н.Ю., Каминская Т.П., Терешина И.С. и др. // ФТТ. 2020. Т. 62. С. 719.
19. Tereshina I.S., Nikitin S.A., Stepien-Damm J. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2003. V. 258–259. P. 427.
20. Tereshina I., Nikitin S., Suski W. et al. // J. Alloys Compd. 2005. V. 404. P. 172.
21. Андреев А.С., Белов К.П., Никитин С.А., Тишин А.М. // Успехи физ. наук. 1989. Т. 158. С. 553.
22. Pecharsky V.K., Gschneidner K.A., Jr. // J. Appl. Phys. 1999. V. 86. P. 565.
23. Coey J.M.D. Magnetism and Magnetic Materials. Cambridge: Cambridge University Press, 2010.
24. Tishin A.M., Spichcin Y.I. The Magnetocaloric Effect and its Applications, Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 2003.
25. Kitanovski A., Tušek J., Tomc U. et al. Magnetocaloric Energy Conversion. From Theory to Applications Cham: Green Energy and Technology (GREEN) 2015. 456 p.
26. Koshkid'ko Y., Pandey S., Quetz A. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 695. P. 3348.

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ
И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

УДК 538.91:538.955

СТРУКТУРА И ОСНОВНЫЕ МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ $(R_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$
(R – ТЯЖЕЛЫЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ)© 2023 г. З. С. Умхаева^{1,*}, И. С. Терёшина², Н. Ю. Панкратов², И. М. Алиев¹, М. Р. Хоменко²,
А. Ю. Карпенков³¹Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова РАН, Грозный, Россия²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия³Тверской государственный университет, Тверь, Россия

*E-mail: zargan.umhaeva@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.01.2023 г.

После доработки 10.01.2023 г.

Принята к публикации 18.01.2023 г.

Представлены результаты синтеза и исследования структуры, магнитных и магнитоотрицательных свойств новых многокомпонентных сплавов на основе тяжелых редкоземельных металлов $(R_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$, где $R = Tb, Gd, Dy$ и Er , $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$. Установлено, что сплавы указанных систем (за исключением системы с Tb) однофазны и обладают кубической структурой фазы Лавеса C15. Показано, что параметр решетки для всех систем изменяется линейно с ростом x . Определены основные магнитные характеристики сплавов. Обнаружены практически важные явления: магнитная компенсация намагниченности подрешеток, спиновая переориентация и инверсия знака констант магнитоотрицательности.

DOI: 10.31857/S0023476123700169, EDN: XCSYSZ

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что многие редкоземельные (PЗ) металлы в области комнатных температур и выше обладают гексагональной структурой [1, 2]. Их сплавы с 3d-металлами (Fe, Mn, Co и Ni) в определенной стехиометрии 1 : 2, в частности с Fe, обладающим кубической ОЦК-решеткой, могут кристаллизоваться в одной из структур, которая не соответствует ни структуре PЗ-элемента, ни структуре 3d-металла. PЗ-интерметаллиды указанной стехиометрии RFe_2 принято называть фазами Лавеса в честь Ф. Лавеса, впервые описавшего их [1]. Данная стехиометрия встречается в двух структурных типах: кубическая решетка типа $MgCu_2$ или фаза Лавеса C15 и гексагональная решетка типа $MgZn_2$ – фаза Лавеса C14. Известно, что кубическая фаза Лавеса C15 содержит 8 формульных единиц, т.е. 24 атома, располагающихся в двух неэквивалентных положениях: 8(a) и 16(d), из которых 8 атомов PЗ-металлов и 16 атомов Fe [3]. А гексагональная фаза Лавеса C14 содержит 4 формульных единицы, следовательно, всего 12 атомов: 4 атома PЗ-металла и 8 атомов Fe. Фазы Лавеса RFe_2 обладают высокой плотностью упаковки, большими координационными числами и высокой симметрией.

Наиболее интересны их магнитные свойства, которые существенно зависят от их структурных особенностей [1, 2]. Поэтому изучение структуры этих фаз и физических свойств в их органической взаимосвязи является актуальной задачей физики конденсированного состояния и позволяет прогнозировать и получать материалы с заданными свойствами. При относительно простой кристаллической структуре фазы Лавеса могут обладать такими уникальными магнитными свойствами, как гигантская магнитоотрицательность [4], большой магнитокалорический эффект [5] и достаточно высокие температуры магнитного упорядочения (температуры Кюри).

Если в фазах Лавеса RFe_2 оба типа атомов обладают магнитными моментами, то чаще всего их представляют в виде двухподрешеточных магнетиков, у которых одна подрешетка состоит из редкоземельных R-ионов, а другая – из 3d-переходных ионов [6]. В результате, как правило, возникает коллинеарная магнитная структура, в которой магнитные моменты R- и 3d- подрешеток параллельны друг другу, причем для легких PЗ-элементов суммарные магнитные моменты M_R и M_{3d} редкоземельной и 3d-переходной подрешеток направлены в одну сторону, поэтому полный магнитный момент равен $M_{RM2} = M_R + 2M_{3d}$.

Если РЗ-элемент относится к тяжелым РЗ-металлам, то суммарные магнитные моменты M_R и M_{3d} редкоземельной и 3d-переходной подрешеток антипараллельны, поэтому полный магнитный момент равен $M_{RT2} = M_R - 2M_{3d}$.

Среди фаз Лавеса RFe_2 есть такие интерметаллиды, которые наряду с большой спонтанной магнитострикцией демонстрируют гигантскую магнитострикцию, индуцированную внешним магнитным полем [7]. Такие соединения находят практическое применение в гидролокации, оптоэлектронике, гидравлике и автоматике в качестве ультразвуковых преобразователей, сенсоров, датчиков перемещения. В последнее время интерметаллиды интенсивно используются в медицине и энергосберегающих технологиях.

Многие практически важные свойства РЗ-магнетиков обусловлены обменными взаимодействиями, которые, как известно, в бинарных соединениях бывают трех типов: между переходными 3d-ионами (Fe–Fe), между РЗ-ионами (R–R) и между редкоземельными и 3d-переходными ионами (R–Fe). Обменные взаимодействия могут иметь разные знаки, они могут быть как положительными, так и отрицательными. В зависимости от знака интеграла обменного взаимодействия [6] в магнетиках реализуется, как отмечалось выше, ферро- или ферромагнитный порядок расположения магнитных моментов атомов, из которых состоит магнетик.

При замещении атомов в РЗ- или 3d-подрешетке создаются многокомпонентные композиции, в которых, изменяя значение параметра замещения, а следовательно, и межатомные расстояния, можно влиять на обменные взаимодействия для получения сплавов с наиболее оптимальными магнитными характеристиками для современного материаловедения. При этом можно наблюдать большое разнообразие фазовых переходов: структурных, структурно-магнитных, магнитоориентационных, спин-переориентационных в многокомпонентных составах. Более того, варьируя не только концентрацию компонент, но и температуру и внешние магнитные поля, можно изменять параметры обменных взаимодействий и наблюдать уникальные явления в области указанных выше фазовых превращений.

В данной работе впервые получены сплавы новых квазитернарных систем $(Tb_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$, $(Gd_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$, $(Dy_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ и $(Er_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$. За их основу взяты бинарные соединения $TbFe_2$, $GdFe_2$, $DyFe_2$ и $SmFe_2$, обладающие рекордными значениями констант магнитострикции [3, 8, 9]. Идея создания многокомпонентных сплавов указанных составов была выдвинута в 2017 г. заведующим кафедрой физики твердого тела МГУ им. М.В. Ломоносова, про-

фессором А.С. Илюшиным. В данных системах происходит замещение тяжелых РЗ-металлов (Tb, Gd, Dy и Er) сначала легким РЗ-элементом Sm в фиксированной концентрации, а затем Y (немагнитным аналогом РЗ-металла) при значении параметра замещения $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$. В результате в сплавах системы будет наблюдаться конкуренция обменных взаимодействий R–Fe (R = Tb, Gd, Dy и Er) и Sm–Fe в зависимости от концентрации иттрия, вводимого в РЗ-подрешетку.

Цель данной работы – синтез, исследование фазового состава, атомно-кристаллической структуры и определение основных магнитных характеристик многокомпонентных сплавов $(R_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$, где R = Tb, Gd, Dy и Er, обладающих кубической симметрией фазы Лавеса C15, в зависимости от параметра замещения ($0 \leq x \leq 1.0$), температуры и величины внешних магнитных полей.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для достижения поставленной цели синтезировали новые многокомпонентные сплавы четырех систем на основе тяжелых РЗ-металлов $(Tb_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$, $(Gd_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$, $(Dy_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ и $(Er_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ с шагом по концентрации иттрия, равным 0.2, из высокочистых РЗ-металлов и Fe в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медном водоохлаждаемом поду специальной конструкции в атмосфере очищенного инертного газа Ar при нормальном давлении. Затем образцы подвергали гомогенизирующему отжигу в течение 2 нед.

Сплавы систем $(Gd_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$, $(Dy_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ и $(Er_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ готовили методом высокочастотной индукционной плавки в алуновом тигле в атмосфере особо чистого Ar, давление которого составляло 1.1–1.2 атм. Затем образцы подвергали гомогенизирующему отжигу. Скорость остывания сплавов была достаточно низкой (~1–2 град/с), что способствовало достижению состояния, близкого к равновесному.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на дифрактометре Panalytical Empyrean в $CuK\alpha$ -излучении ($\lambda = 0.1540598$ нм) при комнатной температуре на порошковых образцах в геометрии Брэгга–Брентано (рабочий режим $I = 40$ мА, $U = 40$ кВ) в диапазоне углов $2\theta = 15^\circ - 105^\circ$ с шагом 0.026° с использованием двухкоординатного детектора Pixel3D, системы варьирования щелей, Ni-фильтра. Фазу идентифицировали по рефлексам (222), (311) и (220). Анализ дифрактограмм проводили с помощью программного обеспече-

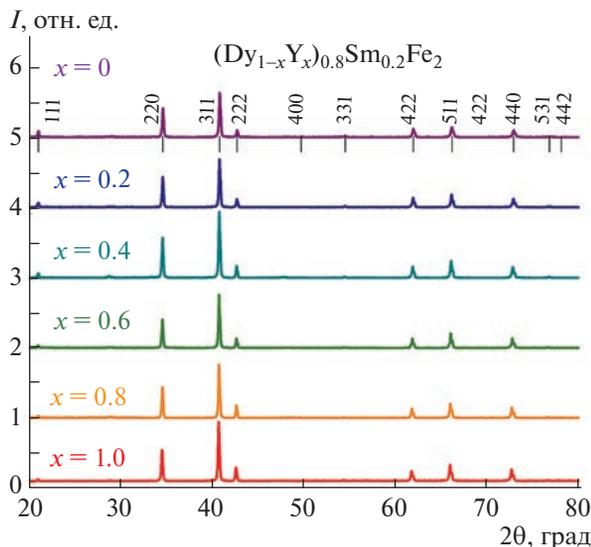


Рис. 1. Спектры рентгеновского отражения для сплавов системы $(Dy_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ в зависимости от концентрации иттрия.

ния FullProf. Фазовый состав образца исследовали методом Ритвельда в программе Powder Cell 2.4.

РСА показал, что все сплавы систем $(Gd_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$, $(Dy_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ и $(Er_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$, а также крайние составы системы с тербием $Tb_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ и $Y_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ являются однофазными и обладают структурой кубической фазы Лавеса C15 (рис. 1) [8, 10]. В более сложных составах системы с тербием $Tb_{0.64}Y_{0.16}Sm_{0.2}Fe_2$, $Tb_{0.48}Y_{0.32}Sm_{0.2}Fe_2$, $Tb_{0.32}Y_{0.48}Sm_{0.2}Fe_2$, $Tb_{0.16}Y_{0.64}Sm_{0.2}Fe_2$ имело место явление фазового расслоения. В данных образцах содержалась вторая фаза RFe_3 , количество которой варьировалось от 5 до 10%.

Намагниченность сплавов измеряли на вибрационном магнетометре на основе многофункциональной системы измерения физических свойств со сверхпроводящим магнитом (PPMS-14, Quantum Design) при непрерывном изменении магнитного поля до 140 кЭ.

Измерения магнитострикции сплавов данных систем проведены тензометрическим методом в интервале температур 80–300 К в магнитных полях до 12 кЭ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сплавы квазитернарных систем $(Tb_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$, $(Gd_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$, $(Dy_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ и $(Er_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ синтезированы впервые. На рис. 1 для примера представлены дифрактограммы сплавов системы $(Dy_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$, полученные при комнатной температуре.

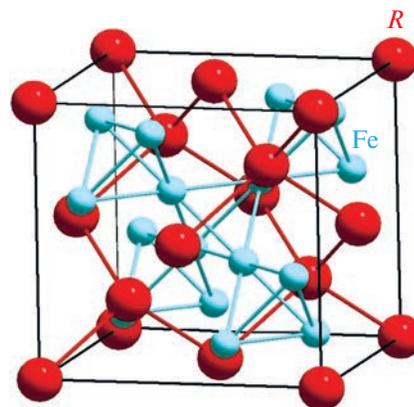


Рис. 2. Кристаллическая структура фаз Лавеса типа C15.

Рентгенодифракционные исследования показали, что все сплавы данной системы обладают кубической структурой фазы Лавеса C15. Элементарная ячейка указанной атомно-кристаллической структуры представлена на рис. 2. Решетку этого типа можно представить в виде двух подрешеток, образованных соответственно атомами R и Fe, вставленных одна в другую. Атомы Fe располагаются в вершинах тетраэдров, которые соединяются друг с другом своими вершинами, образуя непрерывный каркас (рис. 2). Пустоты, образованные такими тетраэдрами, заполняются крупными атомами R.

Расположение атомов R аналогично расположению атомов в структуре алмаза. Ближайшими соседями РЗ-элемента являются 12 ионов Fe и 4 иона РЗ-металла; ближайшими соседями атома Fe – 6 ионов РЗ-металла и 6 ионов 3d-металла. Если исходить из представлений модели плотной упаковки шаров, то оказывается, что образование фаз Лавеса достигается при таком расположении атомов, когда однородные атомы между собой соприкасаются, а между разнородными атомами точек соприкосновения нет. Характерно, что в большей части этих соединений расстояние между эквивалентными атомами меньше, а между разнородными атомами больше суммы значений атомных радиусов в структурах соответствующих исходных компонентов.

Параметры элементарных ячеек бинарных соединений тяжелых РЗ-элементов с железом стехиометрии RFe_2 хорошо известны [1, 2, 11]. Изготовленные в данной работе квазитернарные сплавы на их основе имеют параметры решетки, схожие с литературными данными. Они линейно изменяются при соответствующем замещении в подрешетке РЗ-металла в зависимости от концентрации Y (рис. 3). Видно, что в сплавах систем $(Tb_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$, $(Dy_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ и $(Er_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ наблюдается рост параметра

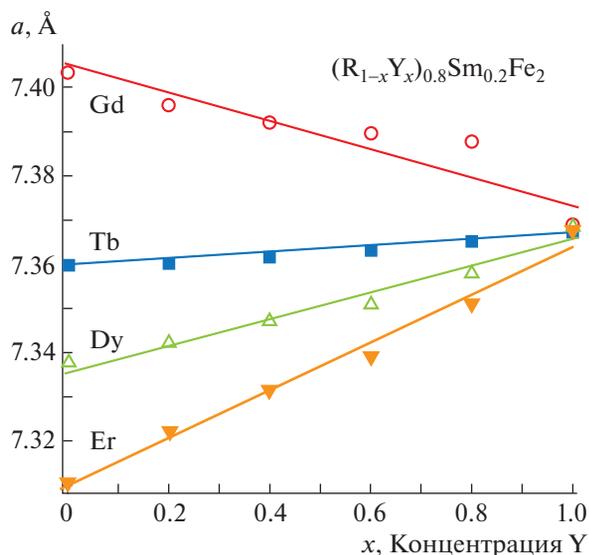


Рис. 3. Концентрационные зависимости параметров решетки сплавов многокомпонентных систем $(\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$, $(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$, $(\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ и $(\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$.

решетки a с ростом концентрации иттрия x . Этот рост незначителен в сплавах с Tb и достаточно заметен в сплавах с Dy и Er. В системе с Gd, наоборот, наблюдается достаточно значительное уменьшение параметра решетки от значения $a = 7.4036 \text{ \AA}$ для $\text{Gd}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ до $a = 7.3704 \text{ \AA}$ для $\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$. Такое поведение при переходе от Gd к Er может быть связано, во-первых, с явлением лантаноидного сжатия в ряду РЗ-металлов и, во-вторых, с наличием в сплавах слабо- (Gd) и сильноанизотропных (Tb, Dy, Er) ионов.

Определение основных магнитных характеристик вещества проведено с помощью измерений намагниченности и магнитострикции сплавов. Зависимости намагниченности сплавов системы $(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ от напряженности магнитного поля получены при непрерывном изменении магнитного поля до 140 кЭ и температуре 5 К (рис. 4).

Таблица 1. Основные магнитные характеристики сплавов $(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$

x	Сплавы	σ_s , Гс·см ³ /Г	μ , μ_B	T_C , К
0	$\text{Tb}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$	74	3.56	672
0.2	$\text{Tb}_{0.64}\text{Y}_{0.16}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$	48	2.20	613
0.4	$\text{Tb}_{0.48}\text{Y}_{0.32}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$	33	1.47	601
0.6	$\text{Tb}_{0.32}\text{Y}_{0.48}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$	11	0.47	576
0.8	$\text{Tb}_{0.16}\text{Y}_{0.64}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$	50	2.02	568
1	$\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$	64	2.45	539

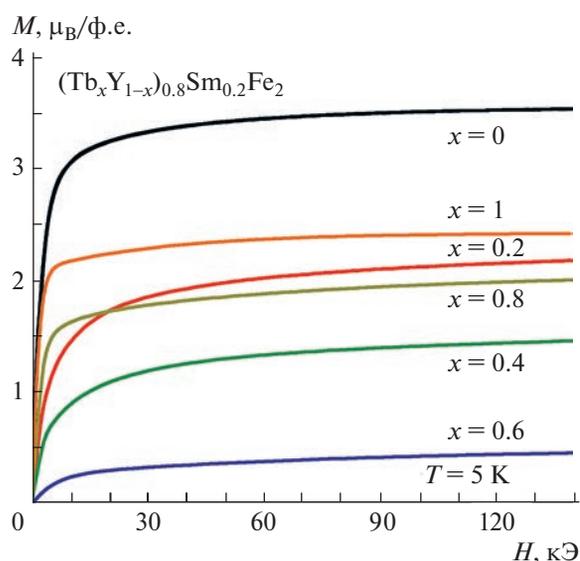


Рис. 4. Зависимость намагниченности соединений $(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ от напряженности магнитного поля при температуре $T = 5 \text{ K}$.

Из рис. 4 видно, что кривые зависимости $M(H)$ для всех сплавов системы достаточно быстро выходят на насыщение. С помощью экстраполяции зависимости $M(1/H)$ в область высоких полей определены значения намагниченности насыщения для этих составов. Полученные значения намагниченности насыщения использовали для определения магнитного момента соединения, а также магнитного момента на атоме железа. Магнитный момент на атоме Fe практически постоянен в пределах ошибки эксперимента во всех сплавах данной системы и имеет значение $\mu_{\text{Fe}} = 1.73 \mu_B$. Температуры Кюри сплавов определены с помощью термомагнитного анализа и приведены в табл. 1.

Видно, что итрий и самарий, введенные в Tb-подрешетку системы $(\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$, заметным образом влияют на свойства и основные магнитные характеристики сплавов системы в зависимости от параметра замещения x . Температура Кюри сплавов монотонно уменьшается от значения $T_C = 672 \text{ K}$ для соединения $\text{Tb}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ до $T_C = 539 \text{ K}$ для $\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$.

При этом значения намагниченности насыщения и магнитного момента на формульную единицу, представленные в табл. 1, имеют минимум при концентрации иттрия $x = 0.6$. Иными словами, в области концентрации иттрия $x = 0.6$ наблюдается взаимная магнитная компенсация РЗ- и Fe-подрешеток. В области данной концентрации намагниченность практически падает до нуля. Дальнейшее увеличение концентрации иттрия приводит к резкому росту намагниченности

до значений, характерных для исходного соединения $Tb_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$.

Таким образом, компенсационный состав для системы $(Tb_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ приходится на концентрацию иттрия $x = 0.6$, что подтверждается проведенными теоретическими расчетами полного магнитного момента сплавов системы на основе ферримагнитной системы ($x = 0.58$) [12, 13].

В [14–16] в системе $(Tb_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ был обнаружен ряд таких важных явлений, как спиновая переориентация и инверсия знака констант магнитострикции в зависимости от концентрации Y и температуры. В данной системе наблюдались два спин-переориентационных перехода из состояния [111] в состояние [110] через угловые магнитные структуры.

Для проведения расчетов полных магнитных моментов сплавов полученных систем и прогнозирования новых составов с наиболее оптимальными магнитными и магнитострикционными характеристиками предположили, как и в случае с системой $(Tb_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$, что магнитная структура сплавов систем $(Gd_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$, $(Dy_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ и $(Er_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ может быть рассмотрена в модели трех подрешеток: соответствующего тяжелого РЗ-элемента, самария и железа, магнитные моменты которых ориентированы коллинеарно. При этом магнитный момент на атомах легкого РЗ-металла самария составляет $0.07 \mu_B$ [10] и упорядочивается сонаправленно магнитному моменту железа. Магнитные моменты тяжелых РЗ-металлов и Fe хорошо известны [2, 11]. В результате точка компенсации в указанных системах должна приходиться на составы с содержанием иттрия $x = 0.46, 0.62$ и 0.52 для систем с Gd, Dy и Er соответственно. Для системы $(Gd_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ экспериментально определили при $T = 5$ К приходящиеся на формульную единицу магнитные моменты для каждого состава и провели их сравнение с расчетными значениями, найденными по описанной выше ферримагнитной модели. Полученные результаты представлены на рис. 5. Несмотря на некоторый разброс экспериментальных значений (отдельные точки) относительно расчетных (сплошная линия), явно прослеживается общая тенденция к взаимной компенсации намагниченности обеих подрешеток – редкоземельной и 3d.

Отметим, что точки компенсации намагниченности присутствуют на кривых $M(x)$ всех приведенных в данной работе систем. Точка магнитной компенсации по температуре была обнаружена в [12] только для системы $(Tb_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ для компенсационного состава при $T = 140$ К.

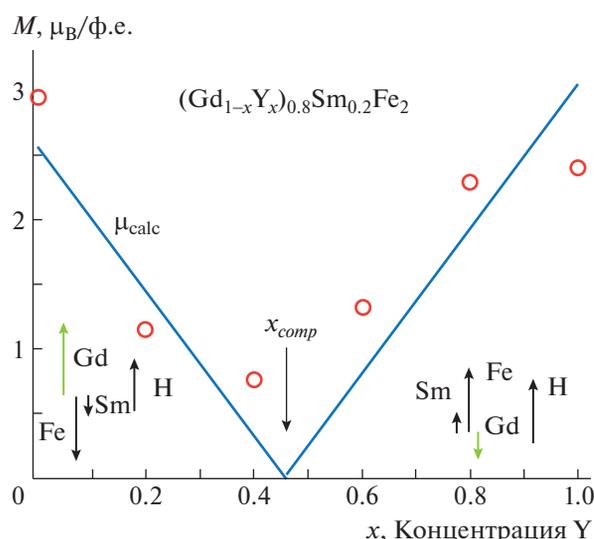


Рис. 5. Расчетная зависимость полного магнитного момента (сплошная линия) от концентрации иттрия x и экспериментальные значения намагниченности насыщения (кружки) при температуре 5 К для соединений $(Gd_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$.

В табл. 2 собраны результаты исследования основных магнитных характеристик сплавов системы $(Gd_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$: магнитный момент соединения, приходящийся на формульную единицу M_{calc} , температура Кюри T_C , температуры указанных выше двух спин-переориентационных превращений T_{SR1} и T_{SR2} , а также константа магнитной анизотропии λ_{111} .

Инверсия знака обменного взаимодействия в точках магнитной компенсации, сопровождающаяся тем, что одно упорядочение сменяется другим, должна существенным образом сказаться на магнитострикции сплавов, вплоть до изменения величины и знака констант магнитострикции.

Известно, что магнитострикция – это изменение формы и размеров тела при его намагничивании. Различают, как правило, продольную маг-

Таблица 2. Намагниченность насыщения, магнитный момент соединения, рассчитанный в трехподрешеточной модели, температуры фазовых переходов и константа магнитострикции соединений системы $(Gd_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$

x	M_{calc}, μ_B	T_C, K	T_{SR1}, K	T_{SR2}, K	λ_{111}
0	–4	718	150	95	–320
0.2	–2.6	681	126	113	–397
0.4	–1.2	640	147	88	–178
0.6	0.2	610	120	85	–167
0.8	1.6	578	178	106	–140
1	3	541	93	110	–200

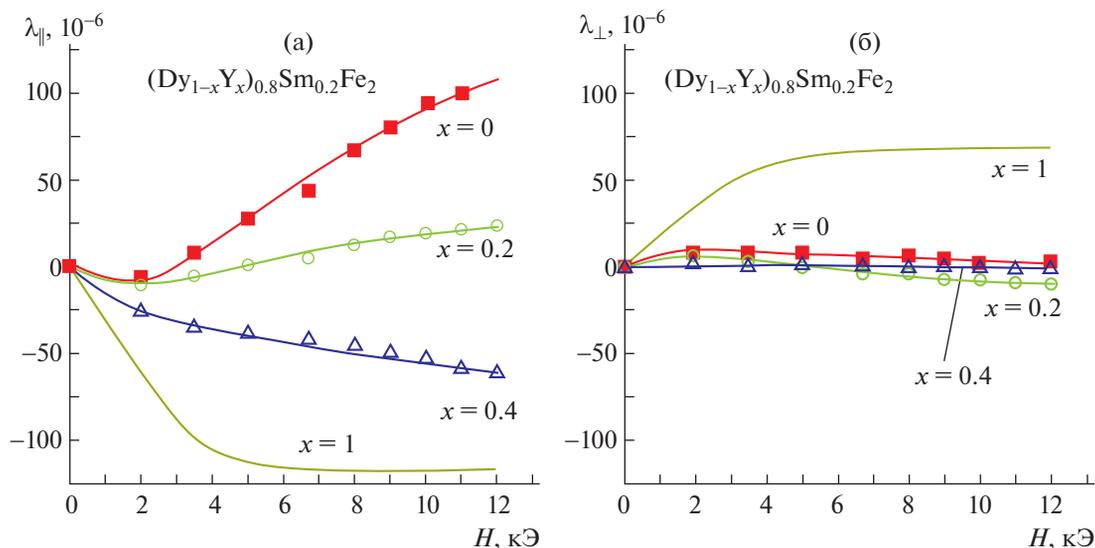


Рис. 6. Зависимость продольной $\lambda_{||}$ (а) и поперечной λ_{\perp} (б) магнитострикций для сплавов системы $(Dy_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ в зависимости от внешнего магнитного поля.

нитострикцию $\lambda_{||}$, когда напряженность поля совпадает с направлением измерения, и поперечную, когда указанные направления взаимно перпендикулярны λ_{\perp} .

На рис. 6 представлены результаты исследования магнитострикции сплавов системы $(Dy_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ для $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$ и 1.0 . Измерения магнитострикции проведены в области комнатной температуры в зависимости от величины приложенного магнитного поля.

Видно, что продольная магнитострикция $\lambda_{||}$ в области слабых полей отрицательна, а поперечная λ_{\perp} — положительна. С ростом напряженности магнитного поля на всех кривых $\lambda_{||}(x)$ и $\lambda_{\perp}(x)$ сначала появляются составляющие противоположных знаков, а затем происходит инверсия знака констант магнитострикции: продольная $\lambda_{||}$ становится положительной, поперечная λ_{\perp} — отрицательной. Величина магнитострикционных деформаций при комнатной температуре не превышает 10^{-4} .

Температурные исследования магнитострикции сплава $Sm_{0.2}Y_{0.8}Fe_2$ (общего для всех систем) в полях до 12 кЭ показали, что поведение магнитострикции изменяется заметным образом в окрестности спин-переориентационного перехода [17]. На кривых $\lambda_{||}(T)$ и $\lambda_{\perp}(T)$ появляются локальные экстремумы, обусловленные поворотом магнитного момента при спин-переориентационном фазовом переходе.

Причиной возникновения всех наблюдаемых особенностей в системах $(Gd_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$, $(Tb_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe$, $(Dy_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ и

$(Er_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ является тот факт, что комбинация в одной и той же РЗ-подрешетке ионов легких и тяжелых элементов (Gd, Tb, Dy, Er и Sm), затем разбавление ее немагнитными атомами Y приводит к изменению величины и знака соответствующих конкурирующих между собой междоузельных обменных взаимодействий Gd—Fe, Tb—Fe, Dy—Fe, Er—Fe и Sm—Fe, при этом изменяются обменные взаимодействия внутри самих магнитных подрешеток. Всего в каждой системе различного рода обменных взаимодействий не менее шести. К примеру, для системы $(Gd_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ это взаимодействия Gd—Gd, Gd—Sm, Gd—Fe, Sm—Sm, Sm—Fe и Fe—Fe. Конкуренция между перечисленными видами взаимодействий позволяет получать составы не только с полной магнитной компенсацией намагниченности при изменении концентрации Y, но и в самом концентрационном составе при изменении температуры. Более того, в сплавах может наблюдаться каскад спин-ориентационных и магнитных фазовых превращений. Становится возможным получение сплавов со скомпенсированной магнитокристаллической анизотропией, а следовательно, и значительными магнитострикционными деформациями в слабых магнитных полях, а также сплавов, в которых магнитострикционные константы меняют свой знак при заданных значениях температуры или величине магнитного поля. Последнее обстоятельство важно для получения и прогнозирования перспективных материалов для новой техники и развития инновационных технологий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают, что выбранный тип замещения в подрешетке РЗ-металла является достаточно эффективным инструментом для влияния на величину обменных взаимодействий в случае многокомпонентных сплавов стехиометрии RFe_2 . Расчеты концентраций иттрия, при которых происходит взаимная компенсация намагниченностей R - и $3d$ -подрешеток в каждой системе, проведенные в рамках модели коллинеарных магнитных моментов, показали, что системы $(Gd_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$, $(Tb_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$, $(Dy_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ и $(Er_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ имеют компенсационные составы при $x_{comp} = 0.46, 0.58, 0.62$ и 0.52 соответственно.

Экспериментальные исследования зависимости намагниченности указанных систем от концентрации Y и приложенного поля подтвердили расчетные данные. Состав $(Tb_{0.4}Y_{0.6})_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$, наиболее близкий по составу к расчетному ($x = 0.58$), при $T = 140$ К также демонстрирует явление магнитной компенсации по температуре.

Инверсия знака констант магнитострикции, аномалии на кривых теплового расширения всех сплавов подтверждают, что совместное воздействие концентрации компонентов, температуры и приложенных полей позволяет целенаправленно влиять на величину и тип обменных взаимодействий для прогнозирования и формирования в данных магнитоупорядоченных сплавах наиболее оптимальных физико-химических параметров.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-22-00313, <https://rscf.ru/project/22-22-00313/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Илюшин А.С.* Основы структурной физики редкоземельных интерметаллических соединений. М.: МГУ, 2005. 174 с.
2. *Тейлор К.* Интерметаллические соединения редкоземельных металлов. М.: Мир, 1974. 221 с.
3. *Umkhaeva Z.S., Ilyushin A.S., Aleroeva T.A. et al.* // Adv. Eng. Res. 2018. V. 177. P. 198.
4. *Engdahl G.* Handbook of giant magnetostrictive materials. Academic Press, 2000. 386 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-238640-4.X5014-1>
5. *Gschneidner K.A., Jr.* // Rep. Progr. Phys. 2005. V. 68. P. 1479.
6. *Илюшин А.С.* Введение в структурную физику интерметаллических соединений. М.: МГУ, 1984. 99 с.
7. *Илюшин А.С., Умхаева З.С., Терёшина И.С. и др.* // Вестн. МГУ. Сер. 3. 2020. № 3. С. 59.
8. *Aleroeva T.A., Tereshina I.S., Kaminskaya T.P. et al.* // Phys. Solid State. 2019. V. 61. № 12. P. 2503. <https://doi.org/10.3103/S0027134920030029>
9. *Илюшин А.С., Умхаева З.С., Алероева Т.А. и др.* // Сб. трудов VII Междунар. молодеж. симп. “Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов”, Ростов-на-Дону—Туапсе, 20–24 сентября 2018. С. 362.
10. *Aleroeva T.A., Tereshina I.S., Umkhaeva Z.S. et al.* // ФТТ. 2019. Т. 61. № 12. С. 2471.
11. *Гунайднер К., Айринг Л.* Физика и химия редкоземельных элементов. М.: Металлургия, 1982. 336 с.
12. *Ilyushin A.S., Tereshina I.S., Aleroeva T.A. et al.* // J. Alloys Compd. 2020. V. 847. P. 155976. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155976>
13. *Umkhaeva Z.S., Ilyushin A.S., Nikitin S.A. et al.* // Adv. Eng. Res. 2020. V. 905. P. 012071.
14. *Aleroeva T.A., Ilyushin A.S., Umkhaeva Z.S. et al.* // Phys. Condens. State Matter. 2020. № 3. P. 257. <https://doi.org/10.3103/S0027134920030029>
15. *Илюшин А.С., Опаленко А.А., Солодов Е.В. и др.* // Перспективные материалы. 2013. № 11. С. 42.
16. *Умхаева З.С., Илюшин А.С., Алероева Т.А.* // Вестн. КНИИ РАН. 2021. № 4. С. 97. <https://doi.org/10.34824/VKNIIIRAN.2021.8.4.009>
17. *Pankratov N.Y., Tereshina I.S., Politova G.A. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2021. V. 527. P. 167728.

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ
СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НА ТРИБОЛОГИЧЕСКОЕ
ПОВЕДЕНИЕ УПРОЧНЯЮЩИХ ПОКРЫТИЙ
НА ОСНОВЕ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА**

© 2023 г. В. М. Авдюхина^{1,*}, М. М. Хрущов², Д. А. Суляндзига^{1,2}, И. С. Левин²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, Москва, Россия

*E-mail: vm_avdyukhina@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 10.01.2023 г.

После доработки 15.02.2023 г.

Принята к публикации 15.02.2023 г.

Проведено комплексное исследование структурно-фазового состояния, механических и трибологических свойств покрытий из молибдена и вольфрама с углеродом, полученных реактивным магнетронным распылением в смеси ацетилен–аргон. Показано, что полученные покрытия являются алмазоподобными и имеют нанокompозитную структуру на основе металлической, карбидной фаз и гидрогенизированного аморфного углерода с близкими размерами областей когерентного рассеяния ~3–7 нм. Нанотвердость составляет 13–15 и 20–23 ГПа для покрытий, легированных молибденом и вольфрамом соответственно. Трибологические испытания показали, что исследованные покрытия могут эффективно защищать упрочненную ими стальную поверхность как в условиях сухого трения, так и при граничной смазке.

DOI: 10.31857/S0023476123700170, EDN: XCVREJ

ВВЕДЕНИЕ

Детали машин и конструкций в процессе эксплуатации подвергаются воздействию постоянно меняющихся механических нагрузок, приводящих к постепенному накоплению в материале усталостных повреждений и последующему разрушению в связи с исчерпанием ресурса. Процессы усталости возникают не только при объемном повторно-переменном деформировании элементов конструкций, но и при трении и контактном взаимодействии материалов трущихся поверхностей. Одним из способов повышения надежности и увеличения срока службы сопрягающихся элементов пар трения является модификация их поверхности путем нанесения упрочняющих покрытий. Решение этой задачи неразрывно связано со структурными исследованиями, поскольку структурно-фазовые характеристики материала покрытий определяют их физические и функциональные свойства. Среди большого количества современных методов изучения реальной структуры материалов особое место занимают рентгеноструктурные методы, позволяющие неразрушающим способом получить информацию о структуре и фазовом состоянии покрытий и их тонкой атомной структуре.

Актуальной задачей физики конденсированного состояния вещества и физического материаловедения (как ее составной части) является разработка научных основ создания функциональных покрытий для поверхностей трения, обладающих подчас парадоксальным сочетанием эксплуатационных характеристик, например высокой износостойкостью, повышенной трещиностойкостью и низким коэффициентом трения одновременно.

Известно, что твердые углеродные покрытия, получаемые плазменно-ассистированными методами вакуумного осаждения, способны увеличить работоспособность тяжело нагруженных трибосопряжений за счет образующихся в них углеродных фаз со структурой алмазоподобного углерода (*diamond-like carbon* – DLC) [1–3]. При этом высокое содержание атомов углерода в состоянии с sp^3 -связями тетраэдрического (алмазного) типа приводит к появлению покрытий, обладающих уникальными функциональными свойствами (трибологическими, оптическими, гидрофобными и др.). Существенными недостатками алмазоподобных углеродных покрытий являются высокий уровень остаточных напряжений, чувствительность к неблагоприятным воздействиям внешней среды и, как следствие,

возможная деградация свойств с течением времени [1, 2, 4]. Одним из наиболее перспективных способов уменьшить эти нежелательные явления и улучшить функциональные свойства алмазоподобных покрытий (АПП) является их легирование [5, 6]. В частности, при легировании карбидообразующими металлами возможно получение покрытий, углеродная матричная фаза которых содержит ультрадисперсные карбидные и металлические включения [7–9]. Использование в качестве карбидообразующих переходных металлов вольфрама и молибдена при легировании АПП должно способствовать высоким противоизносным и антифрикционным свойствам таких покрытий [10].

Как отмечалось ранее [6], в работах, посвященных трибологическому поведению алмазоподобных углеродных покрытий, подвергшихся легированию в процессе их получения вакуумными ионно-плазменными методами, практически отсутствуют данные о тонкой атомной структуре и фазовом составе, которые в первую очередь ответственны за физические и функциональные свойства таких покрытий. Поэтому целью настоящей работы стало изучение особенностей их структурно-фазового состояния. В качестве объекта исследования были выбраны полученные реактивным магнетронным распылением АПП, легированные молибденом и вольфрамом.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

Легированные вольфрамом и молибденом металл-углеродные покрытия получали методом реактивного магнетронного распыления на установке ИВП-1. Реактивным газом-прекурсором углеродной фазы служил ацетилен, рабочим газом при распылении металлических мишеней – аргон. В качестве подложек для нанесения покрытий использовали стандартные ролики диаметром 5 мм и длиной 8 мм, изготовленные, как и другие детали подшипников качения, из стали марки ШХ-15, отличающейся высокой однородностью состава и структуры. Покрытие толщиной 3 мкм наносили на торцевую поверхность ролика, предварительно отполированную до шероховатости $R_a = 0.06$ мкм. Выбор образцов-свидетелей для комплексного исследования свойств покрытий физическими методами и образцов для трибологических испытаний осуществлялся случайным образом из партии образцов с напыленными на них покрытиями.

Данные о химическом составе покрытий, необходимые для надежного определения их фазового состава, были получены с помощью растрового электронного микроскопа “Tescan VEGA II” с приставкой для энергодисперсионного микроанализа “INCA” (Oxford Instruments) усреднени-

ем данных, полученных в 10 точках на поверхности каждого исследуемого образца с покрытием.

Вследствие относительно небольшой (<30 мм²) “полезной” площади поверхности ролика с нанесенным на нее покрытием рентгеновские исследования структуры материала покрытия и самого ролика проводили на рентгеновском дифрактометре “Empyrean” (Malvern Panalytical) при CuK_α -излучении. Это позволило осуществить не только симметричную съемку образцов, но и дополнительно исследовать их в асимметричной геометрии под углами 1° – 2° с использованием гибридного монохроматора, чтобы исключить на дифрактограммах дифракционный вклад от подложки.

Аллотропное состояние углерода в покрытиях было изучено методом спектроскопии комбинационного рассеяния с использованием спектрометра на базе конфокального оптического микроскопа “Bruker Senterra II” (длина волны возбуждающего лазерного излучения – 532 нм).

Механические испытания с целью определения величин нанотвердости и модуля упругости полученных покрытий проводили методом измерительного наноиндентирования на приборе “Nano-hardness Tester” (CSM Instruments). Измерения методом Оливера–Фарра для покрытий каждого типа выполняли на нескольких образцах. Ввиду малой площади торца ролика усреднение результатов для каждого из исследуемых образцов проводили по четырем точкам.

Исследование трибологических характеристик проводили, согласно ГОСТ 23.221-84, на четырехшариковой машине трения “КТ-2”, на которой с помощью специально сконструированной оправки была реализована схема трения “вращающийся шарик–торцы трех роликов” [11]. Оправку в сборе помещали в масляную чашу машины “КТ-2”. Торцы исследуемых образцов-роликов приводили в соприкосновение с изнашивающим шариком, закрепленным в шпинделе машины (контртелом являлся стандартный шарик из стали ШХ-15), и нагружали узел трения заданной осевой нагрузкой. Частота вращения шпинделя составляла 1 мин^{-1} , осевая нагрузка на узел трения – 108 Н, продолжительность испытания – 60 мин. В процессе исследования измеряли момент трения, оцениваемый по углу закручивания торсионного динамометра. Результаты испытаний представляли в виде зависимости средних значений коэффициента трения, полученных по результатам трех повторных испытаний, от времени. Испытания на трение проводили как без смазочной среды, так и в условиях граничной смазки полиальфаолефиновым базовым маслом ПАО-4 с вязкостью $\nu_{100} = 4 \text{ мм}^2/\text{с}$.

Трибологические испытания АПП, легированных молибденом и вольфрамом, являются со-

ставной частью исследований в области трибологии граничной смазки твердых углеродных покрытий, легированных карбидообразующими металлами подгруппы хрома, краткое описание некоторых результатов которых приведено в [11, 12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав и особенности структурного состояния. На рис. 1 представлены обработанные в программном комплексе “MDI Jade 6.5” экспериментальные дифрактограммы, для которых были выполнены сглаживание интенсивности, вычитание фона, проведены деконволюция и индицирование пиков. С учетом элементного анализа покрытий проводили выбор фаз из базы дифракционных данных ICDD PDF-2, которые могли присутствовать в покрытии. Далее проводили наложение на экспериментальную дифрактограмму различных штрих-рентгенограмм из картотеки PDF-2, отображающих угловые положения дифракционных пиков для какой-либо выбранной фазы. Критерием выборки фаз являлось соответствие угловых положений пиков с особенностями экспериментальной кривой. Программный комплекс позволял проводить подгонку параметров пиков для получения наилучшего результата их сходимости с дифрактограммой предполагаемой фазы. Критерием качества полученного результата являлся параметр несоответствия (R_p):

$$R_p = \frac{\sum_{i=1}^N |I_i^p - I_i^e|}{\sum_{i=1}^N I_i^e}, \quad (1)$$

где P и E – расчетная и экспериментальная интенсивности. Процедуру считали завершенной при $R_p \sim 6-8\%$, что соответствует точности определения интенсивности из рентгеновских данных. Такая точность обусловлена достаточно высоким уровнем шумов и дополнительной ошибкой, вносимой вычитанием фона и дефектной структурой покрытия.

Положение вертикальных линий на рис. 1 соответствует положению характерных для обнаруженных фаз дифракционных пиков, а их высоты – относительным интенсивностям по данным базы PDF-2.

Проведенный фазовый анализ показал, что в образце P1 (рис. 1а) присутствуют фаза чистого молибдена и карбидная фаза MoC. Поскольку глубина проникновения рентгеновских лучей в образец больше толщины покрытия, была обнаружена фаза чистого железа, соответствующая подложке. В образце P2 (рис. 1б) выявлен анало-

Таблица 1. Химический и фазовый состав исследованных покрытий

Образец	Элемент	Концентрация, ± 2 ат. %	Фаза	Доля фазы, $\pm 4\%$
P1	Mo	74	MoC	88
	C	26	Mo	12
P2	Mo	75	MoC	85
	C	25	Mo	15
P3	W	52	W ₂ C	78
	C	48	W	22
P4	W	45	W ₂ C	56
	C	55	W	44

гичный набор фаз, но в других долях, которые оценивали как отношение суммарных интегральных интенсивностей, соответствующих каждой фазе (интегральная интенсивность каждого пика получена при деконволюции), к общей интегральной интенсивности.

Образцы P3 и P4 (рис. 1в, 1г) также имеют одинаковый фазовый состав (но с разным содержанием фаз): фаза чистого вольфрама, фаза карбида вольфрама W₂C, а также фаза железа, соответствующая подложке.

Результаты фазового анализа приведены в табл. 1, из которой видно, что во всех образцах наибольшую долю в покрытии составляет карбидная фаза (от 56 до 88%).

Для всех образцов в установленных дифракционных максимумах hkl были рассчитаны D_{hkl} – размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) по формуле Селякова–Шеррера [13]:

$$D = \frac{n\lambda}{\beta \cos(\theta)}, \quad (2)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, θ – угол, соответствующий дифракционному пику, β – уширение дифракционного максимума, $n = 0.9$. Уширение дифракционного максимума определяли через разность интегральных ширинок экспериментального дифракционного максимума и образца эталона, поскольку профили дифракционных линий хорошо описывались функцией псевдо-Войта с преобладанием составляющей функции Лоренца. В качестве эталона использовали сертифицированный образец корунда.

Установлено, что размеры ОКР фазы MoC в образцах P1 и P2 составляют 32–35 Å, а размеры ОКР фазы W₂C в образцах P3 и P4 больше – 34–

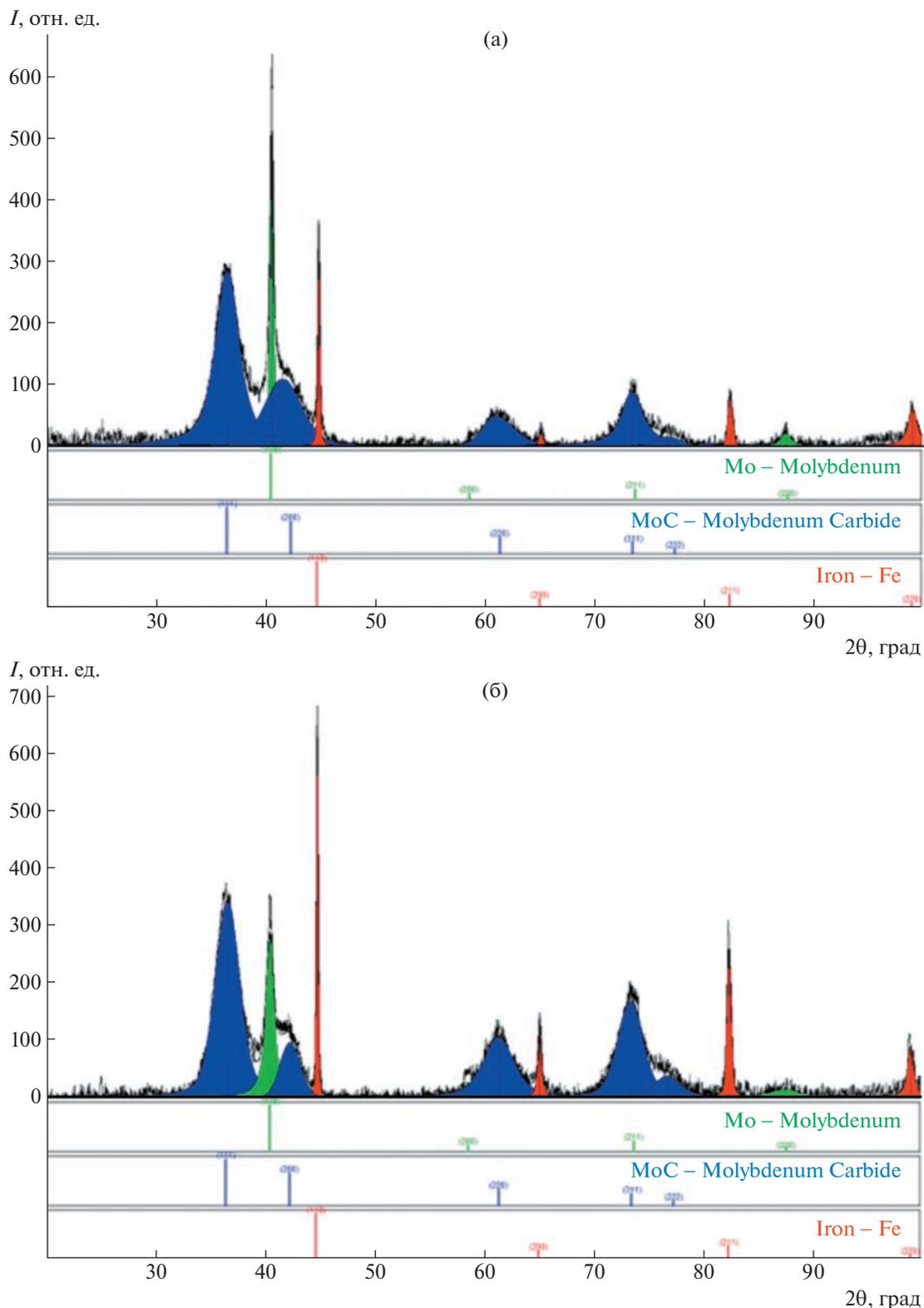


Рис. 1. Обработанные дифрактограммы покрытий, легированных молибденом: образцы P1 (а) и P2 (б), и вольфрамом: образцы P3 (в) и P4 (г).

51 Å. Следовательно, образовавшиеся карбидные фазы во всех исследованных образцах имеют высокую дисперсность зерен.

Наблюдался разброс размеров ОКР фаз чистого металла. Наибольший размер ОКР (70 Å) был обнаружен в покрытии с молибденом (P1) а наимень-

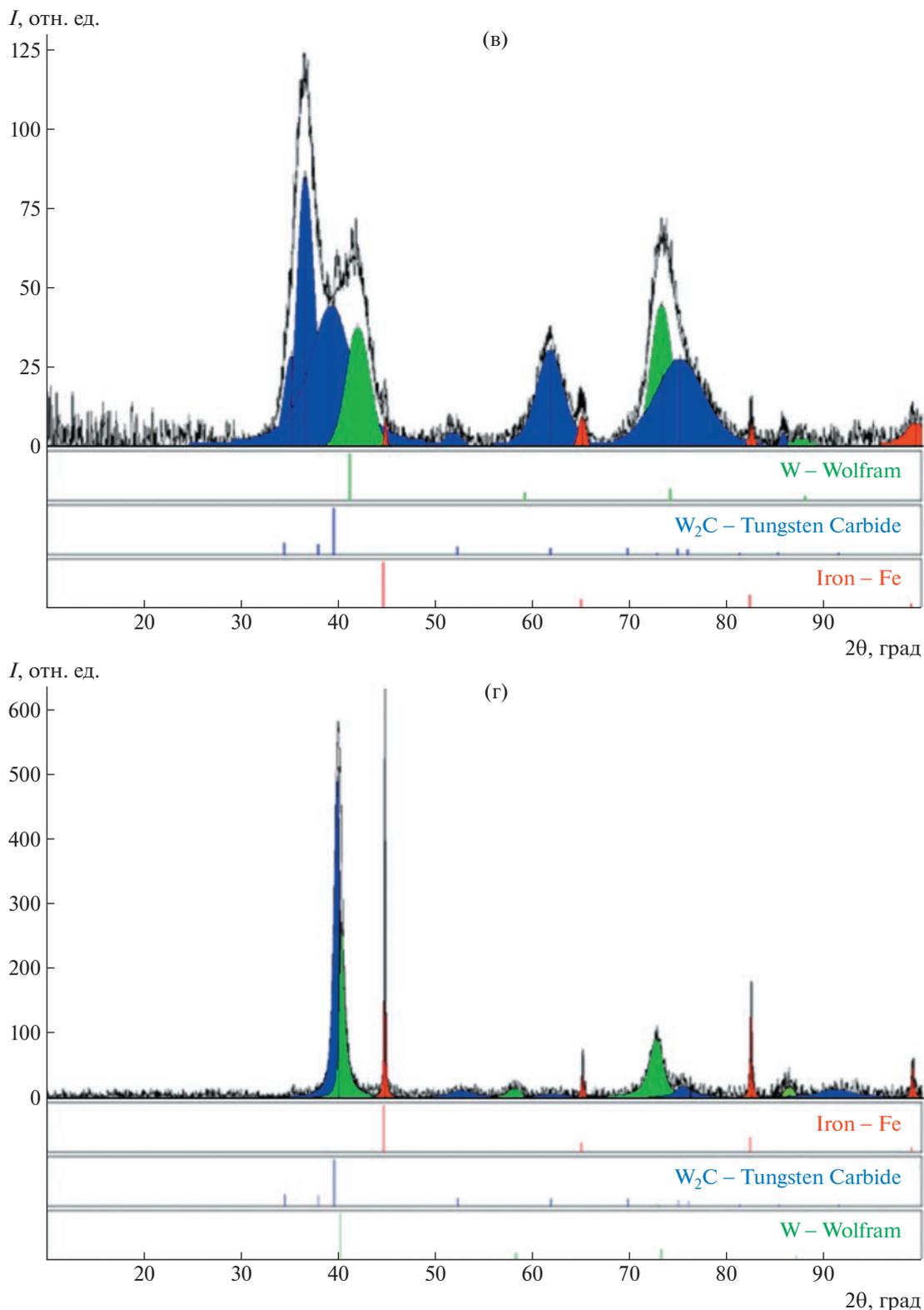


Рис. 1. Окончание

ший – в покрытии с вольфрамом (P3) – 41 Å. Для всех образцов наблюдалось увеличение размеров ОКР фаз чистого металла по сравнению с карбидными фазами.

Поскольку в создании дифракционной картины участвует большое количество кристаллитов, полученную информацию о фазовом составе можно описать неким “средним размером зерна”

Таблица 2. Величины отношений интегральных интенсивностей I_{hkl}/I_{2h2k2l} фаз в исследованных покрытиях

Образец	Фаза	Индексы отражения hkl	I_{hkl}/I_{2h2k2l} , ± 0.1
P1	MoC	111	1.2
	Mo	110	0.4
P2	MoC	111	0.9
	Mo	110	0.3
P3	W ₂ C	101	11.4
	W	110	1.9
P4	W ₂ C	101	2.4
	W	110	0.8

$D_{\text{сред}} = \sum D_{hkl}/n$, где n – число наблюдаемых дифракционных линий данной фазы, характеризующее дифракционный спектр, создаваемый ею.

Известно [13], что если экспериментально измеренные интенсивности двух порядков отражения с индексами (hkl) и ($2h2k2l$) пронормировать на теоретически рассчитанные интенсивности, то при отсутствии эффектов экстинкции и дефектов I класса (точечные дефекты, кластеры и дислокационные петли малого размера, микропустоты и т.п.) $I_{hkl}/I_{2h2k2l} = 1$. При возникновении дефектов I класса это отношение становится больше единицы, поскольку происходит ослабление интенсивности отражений второго порядка. Если плотность дислокаций в дислокационных стенках уменьшается, то величина I_{hkl}/I_{2h2k2l} становится меньше единицы. Результаты соответствующих расчетов для исследованных покрытий представлены в табл. 2.

В данном случае размер блоков исключает наличие эффектов вторичной экстинкции в покрытиях, поэтому можно утверждать, что основной причиной ослабления интегральной интенсивности отражения второго порядка ($I_{hkl}/I_{2h2k2l} > 1$) будет наличие дислокационных петель или дисков второй фазы в субзернах фазы с ориентацией hkl [13]. Противоположная ситуация, когда $I_{hkl}/I_{2h2k2l} < 1$, свидетельствует об уменьшении плотности дислокаций в дислокационных стенках фазы. Из анализа табл. 2 видно, что в случае карбидных фаз молибдена и вольфрама указанное соотношение интенсивностей больше единицы, что наиболее отчетливо наблюдается для карбида вольфрама, для которого характерна гексагональная структура, тогда как карбидная фаза молибдена имеет ГЦК-решетку.

С целью дополнительной проверки предположения, приведенного выше, был проведен расчет параметров тонкой атомной структуры исследованных образцов по методу Вильямсона–Холла

[13], показавший хорошее согласие с величинами ОКР, оцененными по формуле Селякова–Шеррера для дифракционных максимумов, для которых в эксперименте наблюдали вторые порядки рентгеновских линий.

В табл. 3 представлены величины микродеформаций (ϵ), полученные методом Вильямсона–Холла. Видно, что в карбидной фазе образцов покрытий P1, P3 и P4 имеют место сжимающие напряжения. Это скорее всего можно объяснить присутствием в материале покрытия высокодефектных фаз чистого металла, имеющих преимущественную ориентацию, отличную от ориентации карбидной фазы. Заметим, что максимальные величины ϵ наблюдались в образце P3 как вдоль направления $\langle 101 \rangle$ карбидной фазы вольфрама, так и в направлении $\langle 110 \rangle$ металлической фазы, для которых экспериментальные величины соотношения для двух порядков отражений с соответствующими hkl были наибольшими, что указывало на большое количество дефектов I класса по Кривоглазу в материале этих фаз [14].

В образце P2 сжимающие микронапряжения не обнаружены (табл. 2), следовательно, сосуществующие фазы этого покрытия менее дефектны, чем аналогичные фазы покрытий P1, P3 и P4.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) для исследованных покрытий соответствуют спектрам, характерным для неупорядоченной алмазоподобной структуры, состоящим из двух спектральных D - и G -полос, указывающих на присутствие в них локальных углеродных групп, состоящих из областей с преимущественно гексагональной (графитной) sp^2 - и тетраэдрической (алмазной) sp^3 -координацией атомов углерода (рис. 2). Интенсивный D -пик, наблюдаемый в области 1345–1358 см^{-1} , характеризует спектр колебаний атомов углерода, соответствующий структуре алмаза с sp^3 -гибридизацией [15]. Спектральная полоса в области 1560–1580 см^{-1} , связанная с G -пиком, соответствует колебаниям углерода с sp^2 -гибридизацией.

Результаты обработки D - и G -спектральных пиков КР представлены в табл. 4. Из них видно, что соотношение долей sp^3 - и sp^2 -фазы, характеризующее степень графитизации углеродной фазы, о величине которой в первом приближении можно судить по значению отношения интенсивностей I_D/I_G , во всех исследованных покрытиях находится примерно на одном уровне и, по-видимому, слабо зависит от типа легирующей добавки. Таким образом установлено, что аморфный углерод в покрытиях можно представить как неупорядоченную смесь областей sp^3 - и sp^2 -фаз.

Механические и трибологические свойства. Исследование механических характеристик покрытий показало, что покрытия, легированные воль-

Таблица 3. Величина микродеформаций ϵ , существующих в покрытиях (оценка по Вильямсону–Холлу с использованием двух порядков отражений карбидной и металлической фазы)

Фаза	Индексы отражения hkl	Образец			
		P1	P2	P3	P4
		ϵ			
MoC	111	-3×10^{-3}	5×10^{-3}		
Mo	110	-4×10^{-3}	2×10^{-2}		
W ₂ C	101			-6×10^{-2}	-4×10^{-3}
W	110			-1.4×10^{-2}	-3×10^{-3}

фрамом, обладают более высокими микромеханическими характеристиками, чем покрытия с молибденом. Для покрытий с вольфрамом величины нанотвердости и модуля упругости составляли 20.0–23.1 и 230–274 ГПа, а для покрытий с молибденом – 12.7–14.7 и 160–177 ГПа соответственно (приводимые через тире величины являются максимальным и минимальным значениями,

полученными в результате измерений, выполненных на нескольких одинаковых покрытиях).

Также было проведено сравнение трибологических характеристик стальных поверхностей роликов из ШХ-15 без покрытия и с нанесенными легированными покрытиями, испытанных в паре с ШХ-15 при использовании модельной смазки (ПАО-4) и при несмазанном контакте.

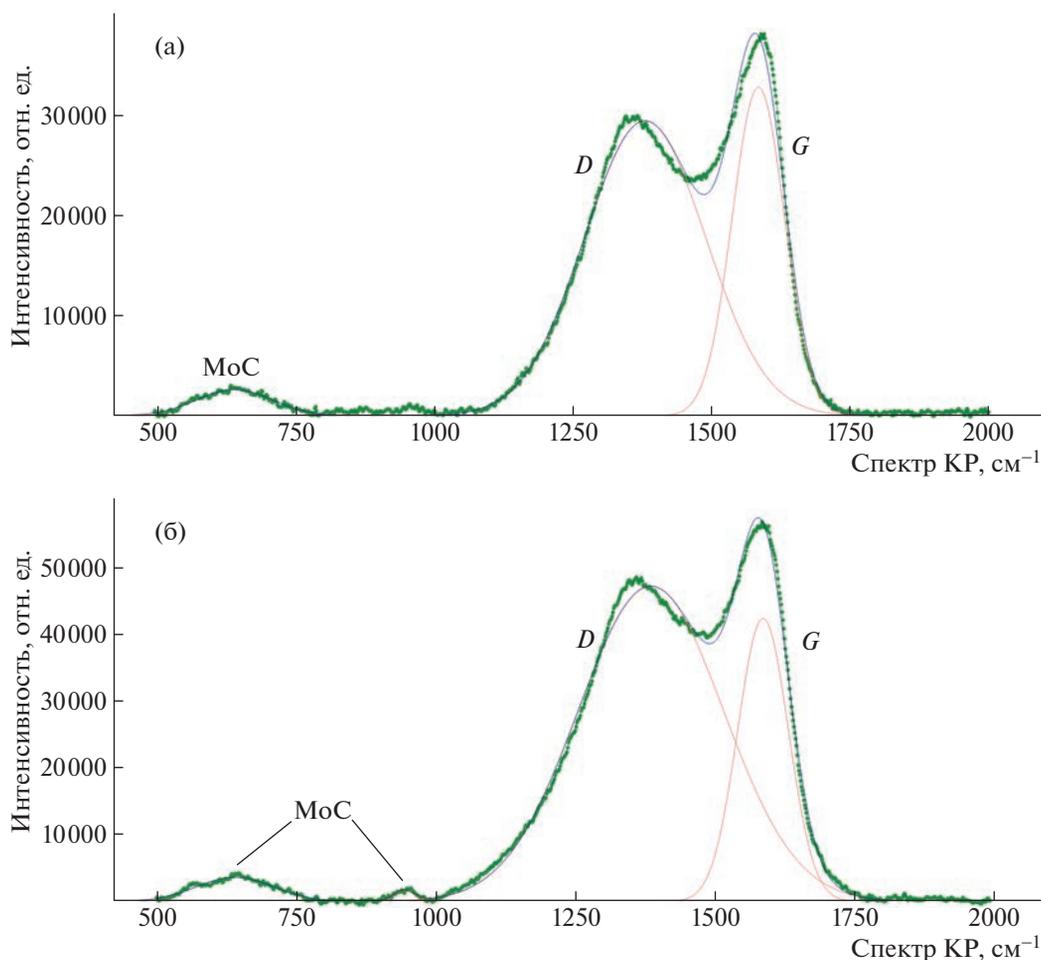


Рис. 2. Спектры КР покрытий, легированных молибденом: образцы P1 (а) и P2 (б), и вольфрамом: образцы P3 (в) и P4 (г), и их разложения.

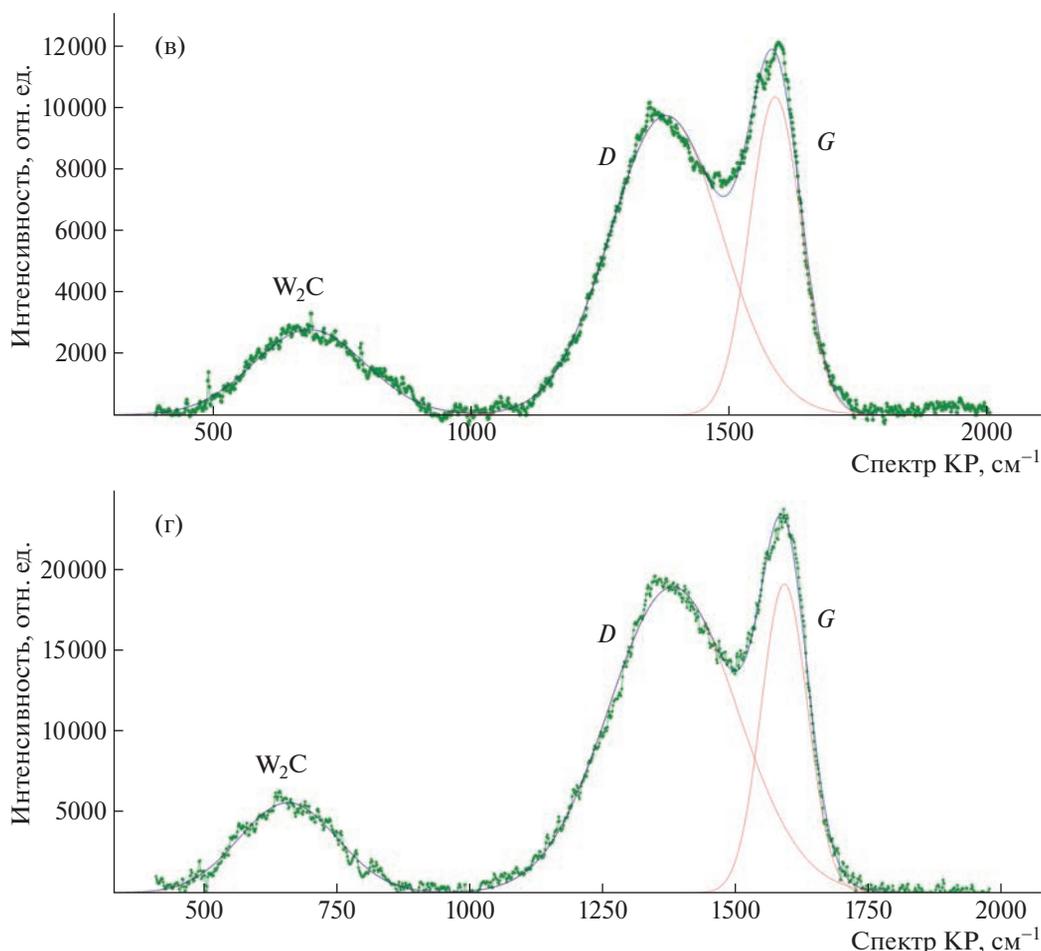


Рис. 2. Окончание

Результаты трибологического эксперимента представлены на рис. 3 в виде зависимостей коэффициента трения от числа оборотов шпинделя (поскольку скорость вращения последнего составляет 1 об./мин, фактически в эксперименте фиксировалась зависимость коэффициента трения от длительности испытаний). Приведены зависимости коэффициентов трения, полученные при испытаниях в одноименном (сталь по стали) и разноименном (сталь по стали с покрытием) со-

Таблица 4. Характеристики линий спектров КР углеродной фазы в исследованных покрытиях

Образец	Положение D -пика, $\pm 2 \text{ см}^{-1}$	Положение G -пика, $\pm 2 \text{ см}^{-1}$	I_D/I_G
P1	1379	1584	2.1
P2	1384	1585	3.2
P3	1377	1588	2.0
P4	1381	1591	2.7

четании. Для сравнения наряду с данными для покрытий, легированных вольфрамом и молибденом, приведены данные для покрытий, легированных хромом [11, 12].

Полученные результаты показывают, что нанесение легированных молибденом и вольфрамом покрытий на сталь ШХ-15 приводит к тому, что установившееся значение коэффициента трения по сравнению с трением образцов ШХ-15 в одноименном сочетании без покрытия снижается вдвое, с 0.75 до 0.4. Это сопоставимо с эффектом от использования вместо соответствующих покрытий смазки ПАО-4. При этом применение таких покрытий в сочетании с ПАО-4 приводит к дальнейшему снижению установившихся значений коэффициента трения до 0.14 в случае АПП, легированных вольфрамом, и до 0.125 – при легировании молибденом.

Отметим, что коэффициент трения покрытий с ПАО-4, легированных Mo и W, ведет себя по-разному. В покрытиях, легированных вольфрамом, он достаточно быстро растет с 0.12 до 0.155, держится более 30 мин на этом уровне и только

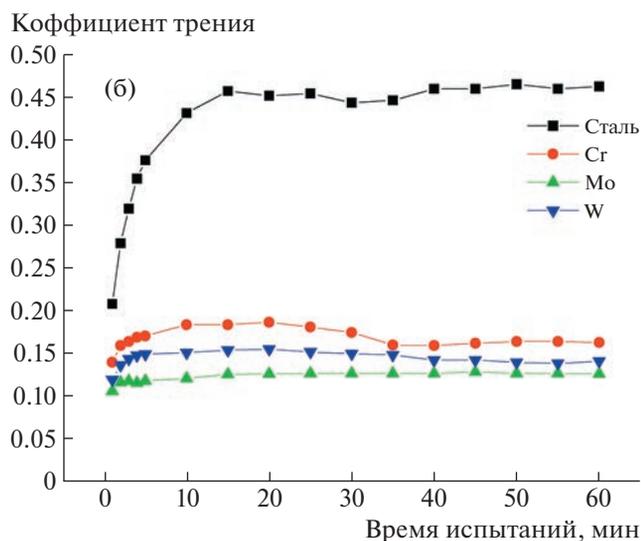
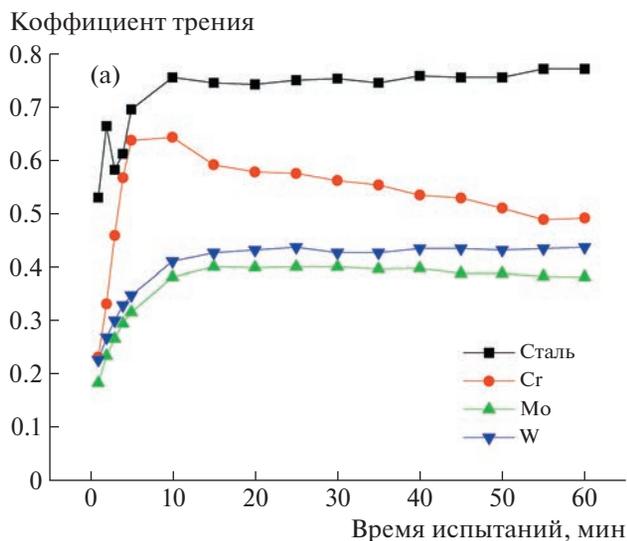


Рис. 3. Зависимость коэффициента трения пар “сталь–покрытие” от времени испытаний при сухом трении (а) и со смазкой ПАО-4 (б) покрытий, легированных хромом [12], молибденом и вольфрамом.

после этого снижается до 0.14, тогда как при легировании молибденом, быстро нарастая, уже к 15-й минуте испытаний выходит на установившееся значение, равное 0.125. Данный факт указывает на то, что покрытия, легированные молибденом, прирабатываются и выходят на установившееся значение коэффициента трения значительно быстрее покрытий, легированных вольфрамом.

Сравнение с результатами испытаний ранее исследованных покрытий, легированных хромом, показывает, что при легировании молибденом и вольфрамом удается добиться существенного снижения коэффициента трения, особенно в условиях несмазанного контакта поверхностей.

Результаты исследования износа образцов в случае сухого трения и трения со смазкой ПАО,

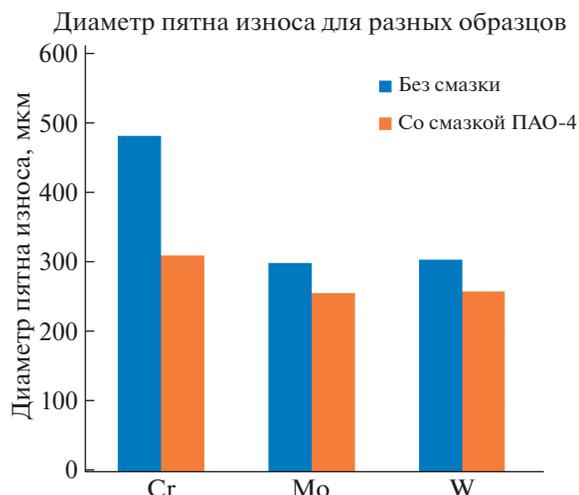


Рис. 4. Зависимость величин диаметров пятен износа, построенная по результатам трибологических испытаний алмазоподобных углеродных покрытий, легированных карбидообразующими элементами подгруппы хрома, на машине “КТ-2” в условиях сухого трения и с модельной смазкой ПАО-4 в режиме граничного трения (для хрома по данным [12]).

полученные из данных электронной и оптической микроскопии пятен износа на торцевой поверхности роликов с покрытием, приведены на рис. 4. Они подтверждают сделанные выше выводы. Видно, что в покрытиях, легированных вольфрамом и молибденом, диаметр пятна износа относительно небольшой как в случае сухого трения (~300 мкм), так и в случае трения со смазкой (~250 мкм). Для сравнения диаметр пятна износа на стальной основе при трении по стали ШХ-15 имеет гораздо большую величину (~550 мкм при сухом трении и 450 мкм — со смазкой).

В случае покрытий, легированных хромом [11, 12], диаметр пятна износа при сухом трении составляет ~500 мкм, что говорит об их низкой износостойкости в условиях несмазанного контакта. В условиях граничной смазки ПАО-4 диаметр пятна износа на поверхности этих покрытий, согласно рис. 4, меньше, примерно 300 мкм, что соответствует диаметру пятен износа, наблюдаемых у покрытий, легированных вольфрамом и молибденом, испытанных на трение без смазки.

Таким образом, полученные реактивным распылением покрытия, легированные вольфрамом и молибденом, продемонстрировали низкие значения коэффициента трения и износа как в условиях сухого трения, так и при испытаниях в условиях граничного трения с модельной смазкой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При исследовании структурно-фазового состояния покрытий молибдена и вольфрама с уг-

леродом, полученных магнетронным распылением в среде ацетилена, показано, что эти покрытия являются алмазоподобными и имеют нанокompозитную структуру на основе металлической, карбидной фаз и гидрогенизированного аморфного углерода. Размеры ОКР металлической и карбидной фаз составляют ~3–7 нм.

Значения величин микронапряжений существенно зависят от соотношения размеров ОКР в сосуществующих в покрытии фазах, их дефектной структуры и, возможно, от количества и характера пространственного распределения углеродной фазы в покрытиях.

Нанотвердость покрытий, легированных молибденом и вольфрамом, составляет 13–15 и 20–23 ГПа соответственно.

Нанесение покрытий с молибденом и вольфрамом на сталь приводит к существенному повышению антифрикционных свойств защищаемой ими стальной поверхности в условиях сухого трения в паре со сталью. Использование смазки ПАО-4 приводит к существенному, практически в 2 раза, снижению коэффициента трения таких покрытий по сравнению с их сухим трением, более значительному для покрытий, легированных молибденом.

Исследованные покрытия имеют низкий коэффициент трения, высокую работоспособность и могут быть использованы в качестве упрочняющих для поверхностей трения, работающих при высоких удельных нагрузках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bewilogua K., Hofmann D.* // Surf. Coat. Technol. 2014. V. 242. P. 214. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.01.031>
2. *Семенов А.П.* // Трение и износ. 2009. Т. 30. № 1. С. 83. <https://doi.org/10.3103/S1068366609010115>
3. *Буяновский И.А., Хрущов М.М., Самусенко В.Д.* // Материаловедение. 2021. № 9. С. 3. <https://doi.org/10.1134/S2075113322040086>
4. *Семенов А.П., Хрущов М.М.* // Трение и износ. 2010. Т. 31. № 2. С. 195. <https://doi.org/10.3103/S106836661002008X>
5. *Sánchez-López J.C., Fernández A.* Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications / Eds. Donnet C., Erdemir A. New York: Springer, 2008. P. 311. https://doi.org/10.1007/978-0-387-49891-1_12
6. *Хрущов М.М.* Современные технологии модифицирования поверхностей деталей машин / Под ред. Москвитина Г.В. М.: Ленанд, 2013. С. 78.
7. *Meng W.J., Gillispie B.A.* // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. P. 4314. <https://doi.org/10.1063/1.368650>
8. *Gassner G., Mayrhofer P.H., Mitterer C., Kiefer J.* // Surf. Coat. Technol. 2005. V. 200. P. 1147. 2005. 02. P. 186. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat>
9. *Хрущов М.М., Атаманов М.В., Марченко Е.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2014. Т. 78. № 10. С. 1257. <https://doi.org/10.3103/S1062873814100104>
10. *Буяновский И.А., Хрущов М.М., Самусенко В.Д.* // Материаловедение. 2021. № 10. С. 3. <https://doi.org/10.1134/S2075113322040098>
11. *Буяновский И.А., Хрущов М.М., Самусенко В.Д. и др.* // Сборка в машиностроении, приборостроении. 2020. Т. 21. № 12. С. 558. <https://doi.org/10.36652/0202-3350-2020-21-12-558-563>
12. *Самусенко В.Д., Буяновский И.А., Хрущов М.М.* // Механика и трибология транспортных систем: Сб. статей междунар. науч. конф. “МехТрибоТранс-2021”, Ростов-на-Дону: Рост. гос. ун-т путей сообщения. 2021. С. 237. <https://doi.org/10.46973/978-5-907295-52-0-2021-237>
13. *Иверонова В.И., Ревкевич Г.П.* Теория рассеяния рентгеновских лучей. 2-е изд. М.: Изд-во МГУ. 1978. 278 с.
14. *Кривоглаз М.А.* Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: Наука, 1967. 336 с.
15. *Ferrari A.C., Robertson J.* // Philos. Trans. Roy. Soc. Lond. A. 2004. V. 362. P. 2477. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1452>

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ЭВОЛЮЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ НАНОЧАСТИЦ ИТТРИЕВОГО ФЕРРИТА-ГРАНАТА

© 2023 г. Т. Ю. Киселева^{1,*}, В. С. Русаков¹, Р. Аббас², Е. В. Лазарева¹, П. Ю. Тяпкин³, К. Д. Мартинсон⁴, А. С. Комлев¹, Н. С. Перов¹, В. И. Попков⁴

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

³ Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

⁴ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: Kiseleva.tyu@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 10.01.2023 г.

После доработки 10.01.2023 г.

Принята к публикации 18.01.2023 г.

Железосодержащие оксиды являются важнейшим классом функциональных материалов и находят самое разнообразное применение. Одним из перспективных является использование их в биомедицинских технологиях в качестве компонентов систем визуализации, доставки лекарств, магнитной гипертермии и т.д. Представлены результаты экспериментального исследования нанокристаллических частиц граната $Y_3Fe_5O_{12}$, полученных методом глицин-нитратного горения с последующей термической обработкой. Приводятся результаты исследования эволюции кристаллической и магнитной структуры наночастиц $Y_3Fe_5O_{12}$ в зависимости от температуры синтеза. Комплексное исследование проводилось методами рентгеновской дифрактометрии, сканирующей электронной микроскопии и мессбауэровской спектроскопии. Выявлена взаимосвязь размера наночастиц $Y_3Fe_5O_{12}$ и совершенства их кристаллической структуры с наблюдаемыми магнитными характеристиками.

DOI: 10.31857/S0023476123700182, EDN: XCVXGZ

ВВЕДЕНИЕ

Феррит иттрия $Y_3Fe_5O_{12}$ со структурой граната (YIG) хорошо известен как весьма привлекательный материал для практического применения в СВЧ-технике, фазовращателях, спинтронике и др. [1–6]. Возможность практического применения феррит-гранатов обусловлена рядом эффектов, проявляющихся в магнитных, электрических, оптических, электромагнитных и магнитооптических свойствах. Интересным и практически важным эффектом в малых частицах YIG является магнитотермический эффект, обуславливающий возможность их применения в биомедицинских технологиях [9–12]. Особенности функционального поведения малых частиц ферритов-гранатов также используют в полимерных композитных материалах [6, 14].

Согласно кристаллографическим представлениям [15] YIG относится к пр. гр. $Ia\bar{3}d$. В кубической элементарной ячейке YIG восемь формульных единиц. Атомы трехвалентного железа зани-

мают позиции $24d$ и $16a$. Они окружены атомами кислорода ($96h$) с тетраэдрической (d -позиции) и октаэдрической (a -позиции) структурой. Структура YIG имеет три типа кислородных полиэдров: тетраэдры $[FeO_4]$ и октаэдры $[FeO_6]$ попеременно соединяются общими углами и имеют общие ребра с додекаэдрами $[YO_6]$, образуя трехмерный каркас. Катионы железа(III) обычно занимают тетраэдрические и октаэдрические позиции в соотношении 3:2. Несовершенства и искажения решетки, например дефицит анионов кислорода или катионов металлов, могут приводить к понижению симметрии элементарной ячейки от кубической до ромбоэдрической. Ферримагнетизм YIG возникает из-за антиферромагнитной связи между двумя магнитными подрешетками катионов Fe^{3+} , расположенными в тетраэдрических и октаэдрических позициях. Сильное суперобменное a – d -взаимодействие приводит к антипараллельной намагниченности подрешеток M_a и M_d . Однако магнитные свойства YIG очень чувствительны к изменениям локального магнитного и

структурного окружения узлов решетки [16]. Распределение катионов может быть основной причиной изменения намагниченности насыщения YIG непосредственно за счет ферримагнетизма системы или опосредованно через обменное взаимодействие. Уменьшение размеров частиц YIG приводит к появлению размерных эффектов [17, 18]. Критический размер частиц YIG, ниже которого проявляются размерные эффекты, составляет ~ 190 нм.

В [19–21] показано, что синтез химически и фазово-чистых образцов YIG является довольно сложной задачей. Этот процесс зависит от метода и условий проведения синтеза, в частности от температуры. Часто наблюдаемое фазовое расслоение при синтезе и образование даже небольшого количества примесей оксида железа(III) α -Fe₂O₃ или ортоферрита иттрия YFeO₃ приводят к возникновению нестехиометрии целевой фазы YIG или образованию ее смешанно-валентных и метастабильных состояний [22, 23]. В результате синтеза наблюдается образование продуктов с широкой вариативностью как по составу частиц, так и по их размерам, что ожидаемо приводит к существенному изменению магнитных свойств. В практических приложениях образование дефектов структуры и фазовой неоднородности может существенно повлиять на функциональные характеристики YIG. Дефектообразование в YIG также используют для направленного изменения функциональных свойств. Например, усиление влияния дефектов на поведение YIG в магнитном поле реализуется направленным замещением по позиции редкоземельного элемента и созданием деформации решетки, приводящей к изменению магнитокристаллической анизотропии [24, 25].

Способ и условия получения YIG определяют структуру, морфологию, размеры и однородность распределения по размерам частиц. В настоящее время малые частицы YIG получают разными методами: соосаждением, гидротермальным синтезом, золь-гель-синтезом, импульсным лазерным осаждением и т.д. Одним из методов получения частиц YIG с минимальным количеством примесей других фаз является метод растворного горения, в частности глицин-нитратный синтез, позволяющий прецизионно регулировать соотношение реагентов и добиваться их гомогенного распределения в реакционном растворе. Метод основан на самоподдерживающемся протекании экзотермической реакции в режиме горения между окислителем (нитрат-ионами) и восстановителем (органическим топливом, например глицином). Выбор подходящего органического топлива является критическим параметром [26], поскольку оно отвечает за кинетические и теплофизические параметры протекания процесса, что дает возможность контролировать структурные и морфологические характеристики продукта. Уста-

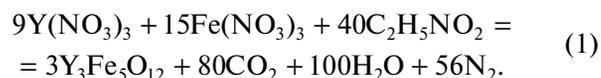
новлено, что наиболее чистые по химическому и фазовому составу наночастицы YIG с контролируемым размером могут быть синтезированы методом растворного горения с использованием в качестве органического топлива глицина (C₂H₅NO₂).

Экспериментальное исследование реальных наночастиц YIG со сложной магнитной структурой и обменными взаимодействиями весьма эффективно при использовании методов, чувствительных к локальному окружению атомов, кристаллической, электронной и спиновой структуре, размерным эффектам. ⁵⁷Fe мессбауэровская γ -резонансная спектроскопия в сочетании с порошковой рентгенодифракцией обеспечивают самосогласованные кристаллические, электронные и магнитные данные, способствующие выявлению особенностей функционального поведения наночастиц YIG в зависимости от совершенства их кристаллической структуры и характеристических размеров.

Предлагаемая работа посвящена изучению эволюции кристаллической и магнитной структуры нанокристаллических частиц YIG, синтезированных методом глицин-нитратного горения с последующей термической обработкой при различных температурах.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез образцов. Исходными реагентами служили гексагидрат нитрата иттрия Y(NO₃)₃ · 6H₂O (99.0%), нонагидрат нитрата железа(III) Fe(NO₃)₃ · 9H₂O (98.0%) и глицин C₂H₅NO₂ (99.5%). Исходные реагенты растворяли в дистиллированной воде при перемешивании. Полученный раствор нагревали до кипения, что сопровождалось активным испарением воды. После удаления основной части растворителя оставался гелеобразный продукт, который затем самовоспламенялся и стал с образованием пенообразного высокопористого порошка бурого цвета. Химическое уравнение реакции, протекающей при этом процессе, имеет вид



При этом количество глицина, используемое для проведения синтеза, было взято в избытке в соответствии с глицин-нитратным соотношением (G/N), равным 2.0. Затем образцы измельчали и прокаливали на воздухе при температурах от 800 до 1200 °C с шагом 100 °C. Полученные образцы обозначены соответственно YIG 800, YIG 900, YIG 1000, YIG 1100, YIG 1200.

Методы исследования. Морфологию полученных образцов исследовали методом сканирующей

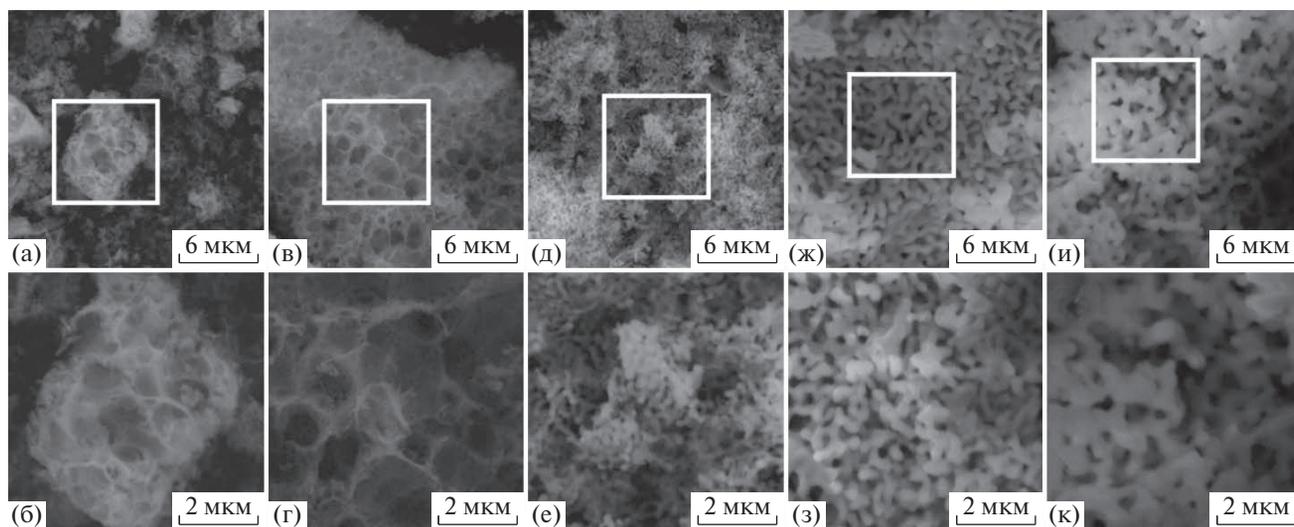


Рис. 1. СЭМ-изображения частиц YIG, синтезированных при 800 (а, б), 900 (в, г), 1000 (д, е), 1100 (ж, з) и 1200°C (и, к).

шей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3.

Рентгеновскую дифрактометрию проводили на дифрактометре Panalytical Empyrean с медным анодом ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, режимы работы $I = 40 \text{ мА}$, $U = 40 \text{ кВ}$). Дифрактограммы образцов регистрировали в геометрии Брэгга–Брентано с шагом 0.026° в диапазоне углов $5^\circ\text{--}120^\circ$ с использованием Ni-фильтра на дифрагированном пучке и двухкоординатного детектора Pixel3D. Фазовый состав определяли с помощью программы HighScore Plus (PANalytical) и базы данных структур ICSD. Уточнение структурных параметров проводили методом Ритвельда. Распределение частиц по размерам находили путем анализа профиля линии и последующей обработкой полученного распределения с помощью логнормальной функции.

Мессбауэровские спектры получали на мессбауэровском спектрометре MS1104Em, работающем в режиме постоянных ускорений с треугольной формой доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя. Спектры регистрировали в геометрии пропускания с использованием изотопа $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ в качестве источника γ -излучения. Спектрометр калибровали по $\alpha\text{-Fe}$. Обработку спектров осуществляли с помощью программы SpectrRelax [27].

Магнитные свойства измеряли на магнетометре VSM7407 LakeShore в полях до 1.6 Т. Магнитный момент M нормировали на массу образцов, намагниченность насыщения определяли обработкой данных при больших полях $M(H)$ -кривой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

По данным СЭМ синтезированные при разных температурах частицы YIG имели близкую к изометрической морфологию и различное распределение по размерам (рис. 1). Анализ изображений показал изменение морфологии образцов от высокопористых агломератов наночастиц (рис. 1а–1г) к менее пористым агрегатам частиц субмикронного размера (рис. 1д–1к). Основной фазой во всех образцах по данным рентгенодифракционного анализа (рис. 2а) был кубический иттрий-железистый гранат $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ с пр. гр. $Ia\bar{3}d$. Из всей серии образцов только YIG 900 содержал признаки фазовой неоднородности – слабые рефлексы гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ помимо основной фазы граната. Появление этой примеси в образцах может быть связано с нарушением режима термической обработки при синтезе.

Расчитанная постоянная решетки монотонно уменьшалась с температурой отжига от $a = 12.385 \pm 0.002 \text{ \AA}$ (YIG 800) до $a = 12.375 \pm 0.002 \text{ \AA}$ (YIG 1200) (рис. 2в). Следовательно, кристаллическая структура YIG с ростом температуры синтеза становилась более плотной. При этом в образцах наблюдались логнормальное распределение кристаллитов YIG по размерам (рис. 2б) и уменьшение величины микронапряжений в решетке (рис. 2д). Максимуму логнормального распределения кристаллитов по размеру соответствовало значение D_{max} , равное 35, 50, 83, 137 и 187 нм для образцов YIG 800–YIG 1200 соответственно (рис. 2г). Самое узкое распределение частиц по размерам наблюдалось у образца, синтезированного при 800°C (YIG 800). В образцах, полученных при более высоких температурах (1100 и

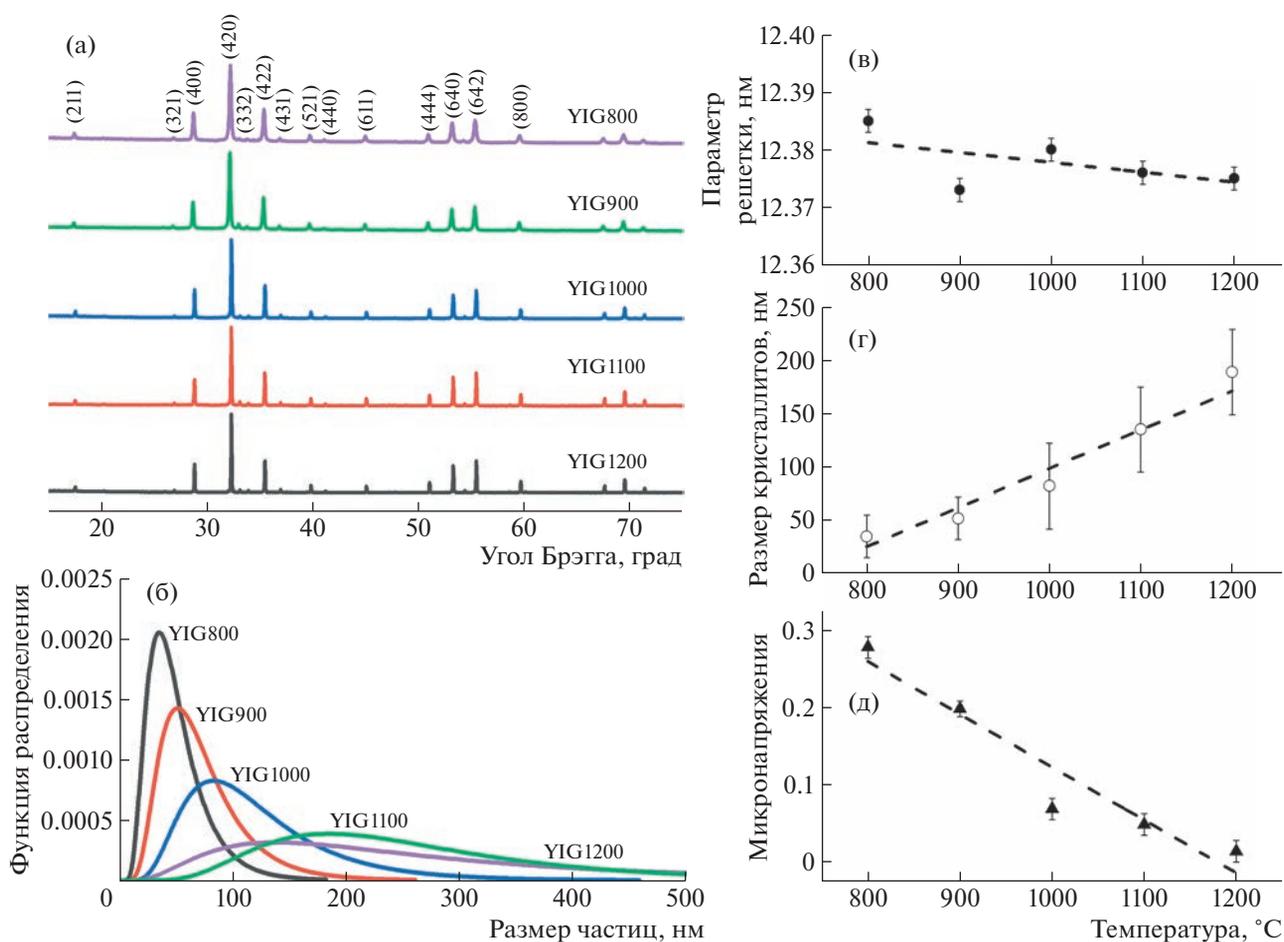


Рис. 2. Рентгенограммы образцов (а) и распределение кристаллитов по размерам (б), температурные зависимости параметра решетки a (в), размера кристаллитов D_{\max} (г), микронапряжений в решетке η (д).

1200°C), присутствовали кристаллиты размером вплоть до 500 нм.

Профиль мессбауэровских спектров, измеренных при комнатной температуре (рис. 3), типичен для иттрий-железистого граната, но имеет особенности, связанные как с кристаллической и магнитной структурой, так и с размерами синтезированных частиц. Модельную расшифровку спектров проводили на основании известного факта, что ферримагнетизм в YIG в общем случае объясняется существованием двух неэквивалентных магнитных подрешеток, в которых катионы железа находятся в октаэдрических (16) и тетраэдрических (24) окружениях анионов кислорода. Мессбауэровский спектр монокристаллического YIG должен содержать парциальные спектры, соответствующие нескольким октаэдрическим (o -) и тетраэдрическим (t -) структурным позициям Fe^{3+} в кислородном окружении. Количество парциальных спектров для каждого из окружений определяется заселенностью этих позиций и особенностями формирования сверхтонкого взаимодействия. Известно [28], что в YIG наблюдается

комбинированное сверхтонкое взаимодействие с большой величиной константы квадрупольного взаимодействия как для октаэдрического окружения Fe^{3+} ($e^2qQ = -1.8$), так и для тетраэдрического ($e^2qQ = -2.18$). Это, по-видимому, приводит к необходимости привлечения модели полного гамильтониана сверхтонких взаимодействий для описания мессбауэровского спектра.

При модельной расшифровке на основании структурных данных предполагали, что в результате синтеза образуется фаза граната с некоторыми искажениями кристаллической и магнитной структуры, что может объяснить наблюдаемое количество и уширение парциальных спектров, их параметры и взаимосвязь. Искажения в структуре поворачивают главную ось тензора градиента электрического поля относительно направления [111]. Причиной такой деформации может быть дефицит ионов кислорода или металлов, приводящий к изменениям локальной конфигурации структуры. Кроме того, с учетом морфологии синтезированных частиц в модели расшиф-

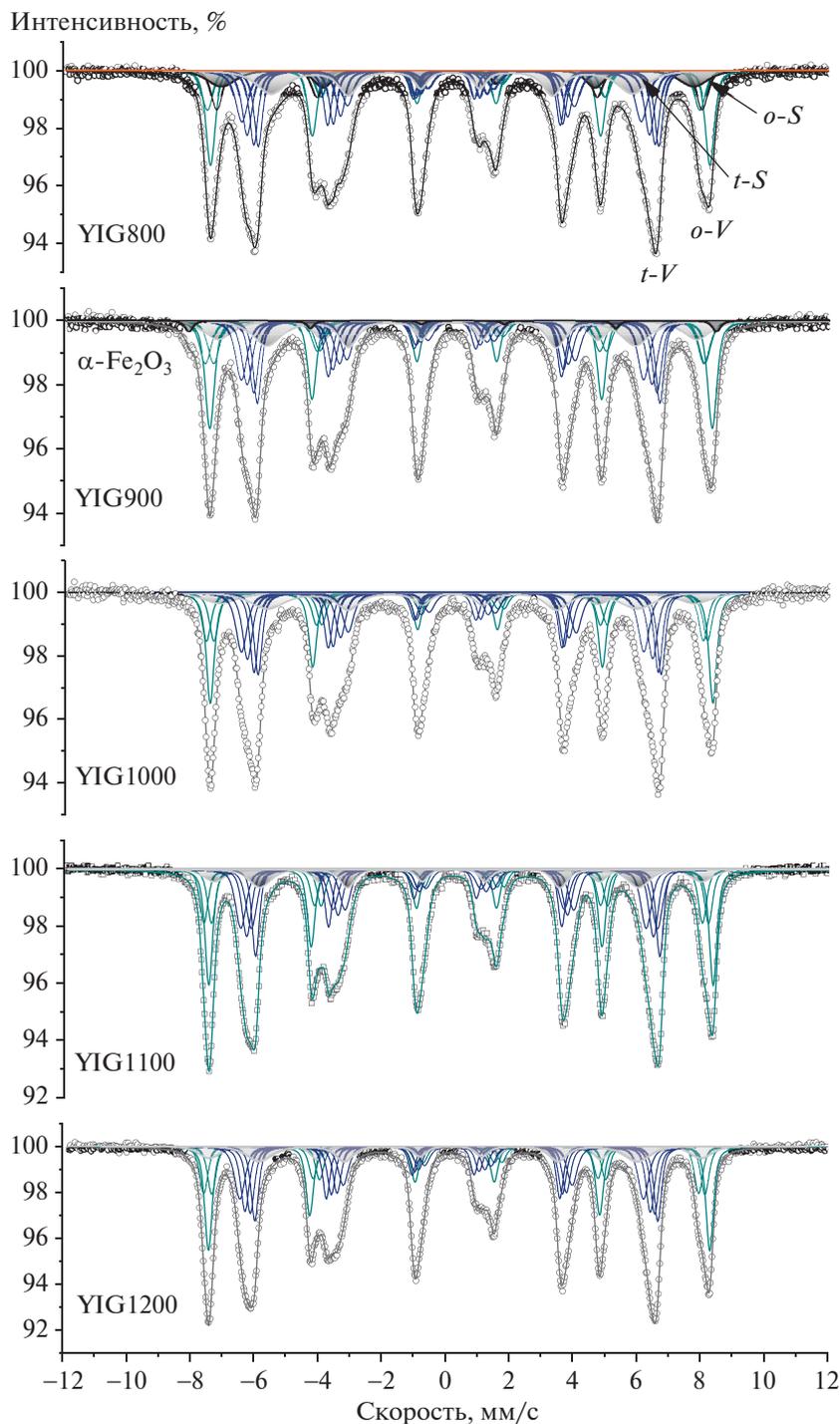


Рис. 3. Мессбауэровские спектры частиц YIG, измеренные при 300 К.

ровки максимально учитывали влияние размерных эффектов, которые могут выражаться в появлении локально-неоднородных состояний на поверхности, и их значительный вклад при малых размерах частиц.

В итоге полученная модель расшифровки спектров состоит из трех парциальных спектров

для октаэдрического окружения Fe^{3+} и четырех парциальных спектров для тетраэдрического окружения Fe^{3+} для объема частиц (V), а также двух дополнительных парциальных спектров, соответствующих неэквивалентным позициям катионов железа(III) в октаэдре и тетраэдре на поверхности частиц (S) (рис. 3). Сверхтонкие пара-

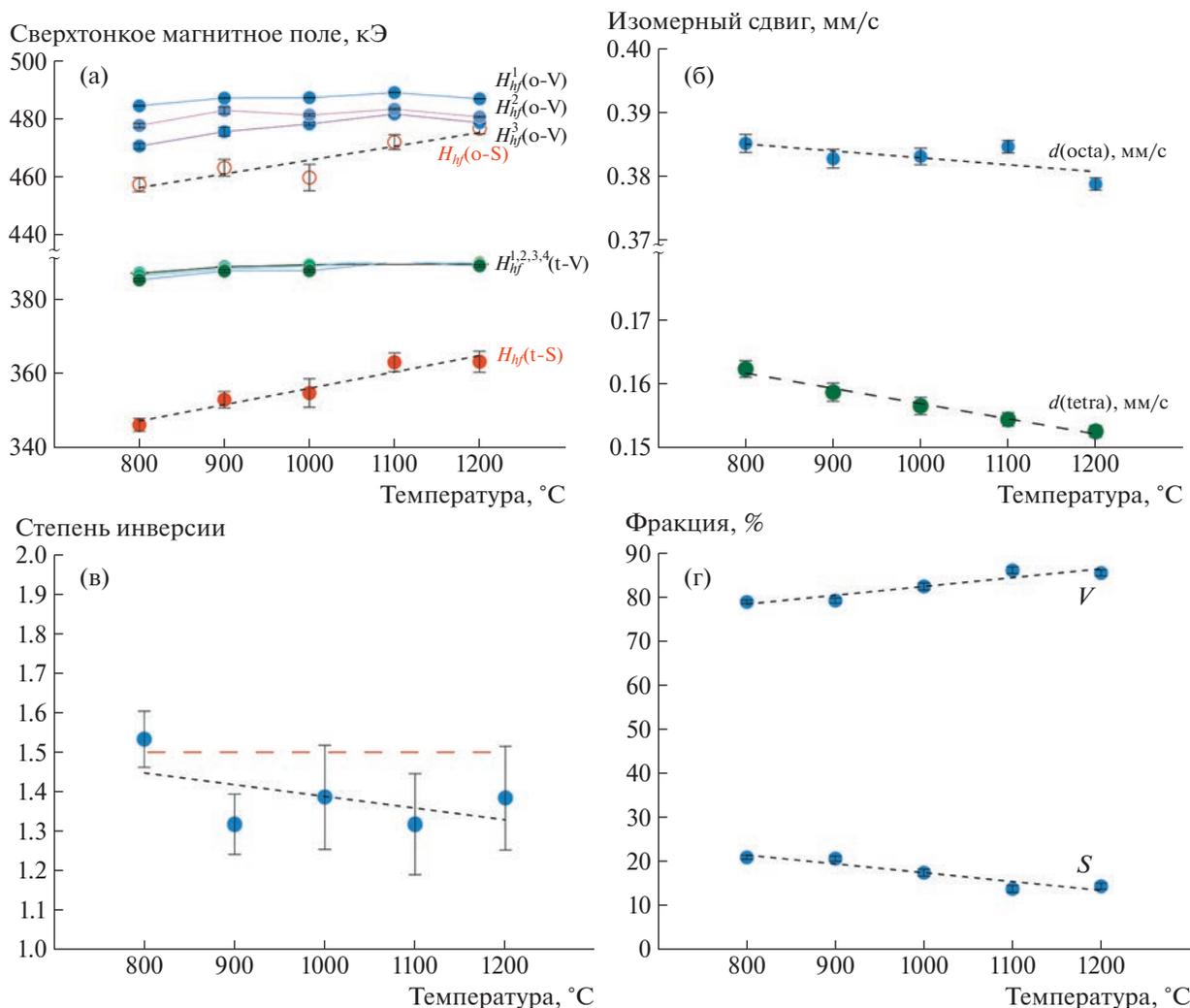


Рис. 4. Зависимость сверхтонких магнитных полей H_{hf} для двух подрешеток (а) и изомерного сдвига δ (б), степени инверсии (в) и количества объемной и поверхностной фракции частиц от температуры синтеза (г).

метры парциальных спектров, полученные в результате модельной расшифровки, представлены на рис. 4 в зависимости от температуры синтеза и размера (D_{max}) сформировавшихся частиц.

Значения сверхтонких магнитных полей для $o-Fe^{3+}$ позиций $H_{hf}(o-V)$ и $t-Fe^{3+}$ позиций $H_{hf}(t-V)$ для объема частиц YIG 800, YIG 900 оказались меньше характерного значения для объемного YIG (рис. 4а). Кроме того, соответствующие сверхтонкие поля, связанные с катионами Fe^{3+} на поверхности частиц $H_{hf}(o-S)$ и $H_{hf}(t-S)$, имели меньшие значения, объясняемые нескомпенсированными связями и структурными дефектами на поверхности. Уменьшение средних значений изомерных сдвигов (δ) для a - и d -позиций объясняется уплотнением и совершенствованием кристаллической структуры частиц (рис. 4б), что подтверждается структурными данными рентге-

нофазового анализа по уменьшению параметра решетки.

Различие в величинах $H_{hf}^i(o-V)$ для парциальных спектров объема частицы в октаэдрической подрешетке больше, чем в тетраэдрической $H_{hf}^i(t-V)$, и уменьшается с повышением температуры синтеза (рис. 4а). Следовательно, можно утверждать, что упорядочение в октаэдрических позициях идет труднее, чем в тетраэдрических. Установлено, что величины сверхтонких магнитных полей для парциальных спектров объема частицы в октаэдрической подрешетке меняются с температурой синтеза не более чем на 10 кЭ, а в тетраэдрической подрешетке остаются практически постоянными (рис. 3а). При этом величина среднего изомерного сдвига парциальных спектров для обеих подрешеток уменьшается. Изменение изомерного сдвига с температурой отжига

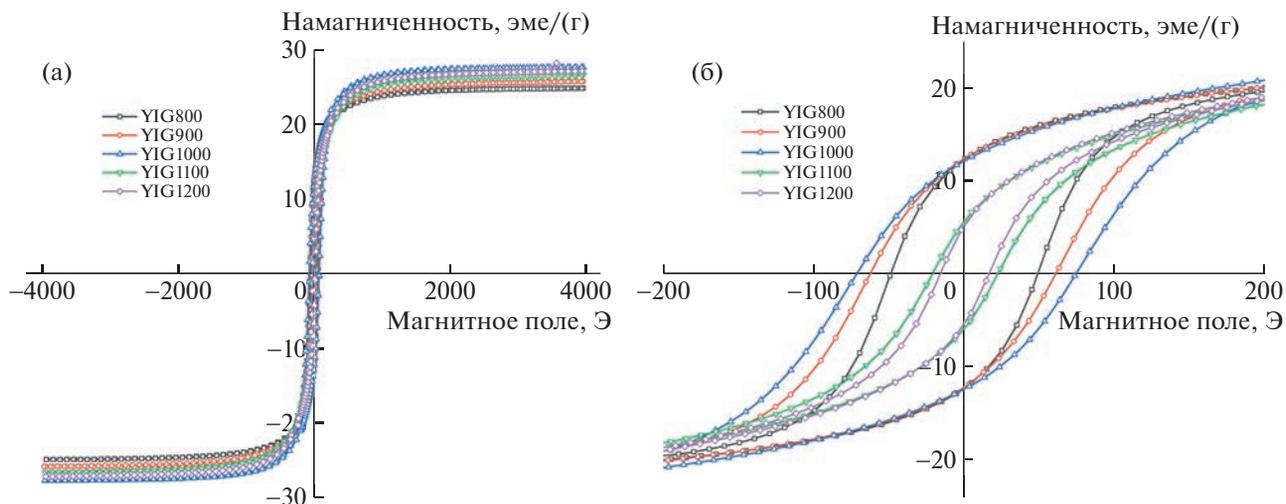


Рис. 5. Зависимости намагниченности насыщения образцов в больших (а) и малых полях (б).

практически в 2 раза больше для тетраэдрической подрешетки (рис. 3б). Уменьшение общего изомерного сдвига коррелирует с уменьшением параметра решетки и увеличением рентгеновской плотности структуры граната.

Величины сверхтонких магнитных полей для парциальных спектров поверхностных состояний атомов железа при малых температурах отжига составляют $H_{hf}(o-S) = 45.0 \pm 0.5$ и $H_{hf}(t-S) = 350.0 \pm \pm 0.5$ кЭ, что в обоих случаях меньше характерных значений для обеих координаций на величину ~ 25 кЭ. Такой порядок уменьшения сверхтонкого поля характерен для случая обрыва обменных связей при наличии дефектов структуры типа вакансий атомов железа или кислорода. Это изменение коррелировано изменяется с температурой отжига.

Рост частиц при повышении температуры синтеза сопровождается уменьшением в спектре парциального вклада поверхностной составляющей. Наличие дефектности в тетраэдрической подрешетке железа сохраняется вплоть до наиболее высокой температуры синтеза (1200°C).

Значение угла γ “магнитной текстуры”, характеризующего направление среднего магнитного момента частиц по отношению к волновому вектору γ -квантов, составляет 54.57° и слабо возрастает до 56° . Характерные углы в осях градиента электрического поля для каждого из неэквивалентных положений меняются слабо. Для поверхностных состояний происходит небольшой разворот главных осей тензора градиента электрического поля, связанный с совершенствованием структуры граната, уплотнением и уменьшением количества дефектных состояний.

Распределение Fe^{3+} по подрешеткам (степень инверсии x) определяли по результатам модель-

ной расшифровки мессбауэровских спектров по соотношению: $x = n_d/n_a = (S_d/S_a)(f_d/f_a)$, где $f_d/f_a = 0.94$ – вероятность безотрадного ядерного резонансного поглощения γ -излучения ядра для a - и d -позиций при комнатной температуре [16]. Для всех синтезированных образцов наблюдалось отклонение степени инверсии от теоретического значения для совершенной структуры $x = 1.5$ с уменьшением значения при повышении температуры отжига (рис. 4в).

Магнитное поведение наночастиц YIG, исследованное при комнатной температуре, показано на рис. 5. Все образцы демонстрировали магнитный гистерезис. Коэрцитивная сила отлична от нуля для всех петель гистерезиса, а поле насыщения больше 1000 Э. Значения коэрцитивной силы (H_c), намагниченности насыщения (I_s) и остаточной намагниченности (I_r) в зависимости от размера частиц приведены в табл. 1. Как видно из результатов обработки гистерезисных данных (рис. 6), коэрцитивная сила образцов немонотонно зависит от их среднего размера. Максимальная коэрцитивная сила H_c наблюдается для YIG 1000. Это объясняется изменением магнитного состояния частиц. Увеличение среднего размера частиц образца приводит к уменьшению магнитной анизотропии поверхности. Частица переходит из однодоменного в многодоменное состояние, характеризующееся меньшей коэрцитивной силой.

Уменьшение коэрцитивной силы для образцов YIG 800, YIG 900 может быть связано с наличием фракции суперпарамагнитных частиц, имеющих нулевую коэрцитивную силу. Критический диаметр $D_c(sp)$ для наночастиц YIG, при котором происходит переход в суперпарамагнитное состояние, соответствует 35 нм [30]. Таким образом, заметное суперпарамагнитное поведение может

Таблица 1. Структурные и магнитные характеристики образцов YIG

Образец	T , °C	D_{\max} , нм	I_s , эме/г	H_c , Э	I_r , эме/г
YIG 800	800	35	24.2	49	12.5
YIG 900	900	51	25.0	62	12.5
YIG 1000	1000	83	27.0	74	12.3
YIG 1100	1100	137	25.7	20	5.5
YIG 1200	1200	184	26.3	15	4.7

Примечание. T – температура синтеза, D_{\max} – размер кристаллитов, I_s – намагниченность насыщения, I_r – остаточная намагниченность, H_c – коэрцитивная сила.

демонстрировать только образец YIG 800. Другой причиной, которая объясняет такое поведение коэрцитивной силы, является образование слегка дефицитной по кислороду структуры при увеличении температуры отжига. Подтверждением этого может служить поведение изомерного сдвига (рис. 4б), свидетельствующее об изменении электронной плотности на октаэдрической позиции. Вероятно, частицы размером ~ 100 нм находятся преимущественно в однодоменном состоянии. Этот результат хорошо согласуется с данными [30]. Кроме того, образцы не являются моодисперсными, в них наблюдается распределение по размерам. Поэтому каждый образец содержит частицы в разных микромагнитных состояниях.

Значения намагниченности насыщения для всех образцов оказались меньше, чем намагниченность насыщения объемного YIG (27.40 эме/г) при 292 К [3]. Этот факт объясняется наличием неколлинеарной магнитной структуры на поверхности частиц. Следует отметить немонотонное поведение магнитных характеристик с увели-

чением размера частиц D_{\max} . Локальный минимум намагниченности насыщения, наблюдаемый при диаметре 138 нм, можно объяснить катионным перераспределением по подрешеткам a и d . Увеличение намагниченности насыщения для образцов может быть связано с уменьшением доли суперпарамагнитных частиц. Другой причиной увеличения намагниченности насыщения является уменьшение доли поверхностных атомов с неколлинеарной магнитной структурой по сравнению с долей атомов, содержащихся в объеме частицы. Это подтверждает вывод, полученный из анализа мессбауэровских спектров, об уменьшении неколлинеарных состояний на поверхности частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наночастицы YIG разного размера были синтезированы методом глицин-нитратного горения с последующей термообработкой при различных температурах. Исследование особенностей и эволюции кристаллической и магнитной структуры наночастиц проведено методами рентгеновской дифракции, мессбауэровской спектроскопии и магнитометрии. Модельная расшифровка мессбауэровских спектров позволила выявить наличие поверхностной и объемной составляющих, обусловленных неравновесными условиями синтеза частиц и различными размерами частиц YIG. Установлено, что при повышении температуры обработки совершенствование структуры частиц граната происходит преимущественно через упорядочение подрешетки железа с октаэдрическим окружением. Рост частиц с увеличением температуры отжига сопровождается уменьшением структурно и магнитно неупорядоченных поверхностных областей, а также уменьшением искажений решетки в объеме частиц. Полидисперсность

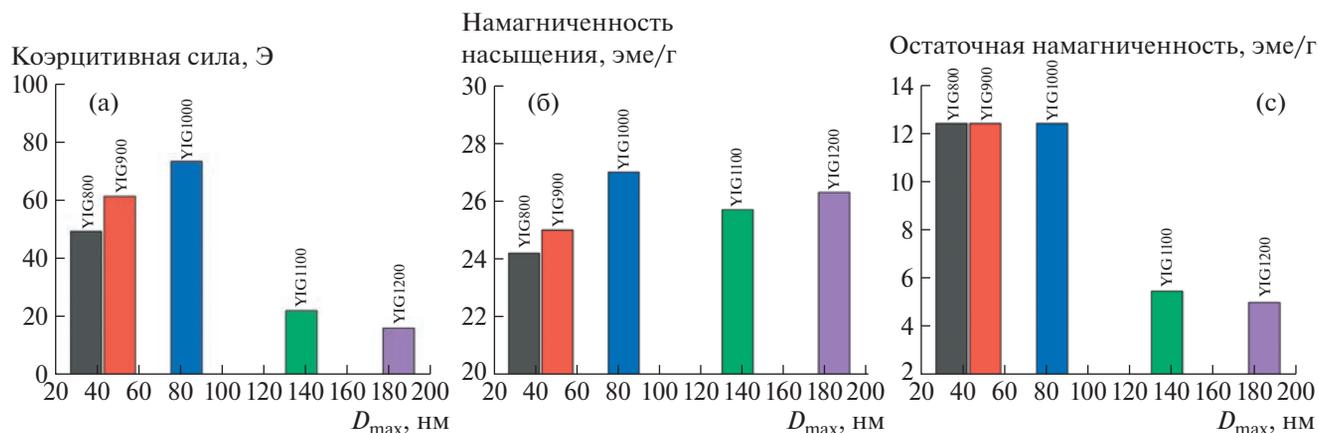


Рис. 6. Зависимости коэрцитивной силы (а), намагниченности насыщения (б) и остаточной намагниченности (в) от размера частиц при комнатной температуре.

синтезированных наночастиц приводит к распределению различных микромагнитных состояний с сильными обменными взаимодействиями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cherepanov V., Kolokolov I., L'vov V.* // Phys. Rep. 1993. V. 229. P. 81.
[https://doi.org/10.1016/0370-1573\(93\)90107-O](https://doi.org/10.1016/0370-1573(93)90107-O)
2. *Dionne G.F.* Magnetic Oxides. Springer, 2009. V. 14. 321 p.
3. *Mallmann E.J.J., Sombra A.S.B., Goes J.C. et al.* // Proc. Solid State Phenomena. Trans Tech Publ. 2013. V. 202. P. 65.
4. *Nakashima H., Pradipto A.-M., Akiyama T. et al.* // AIP Adv. 2020. V. 10. P. 045029.
<https://doi.org/10.1063/1.5130147>
5. *McCloy J.S., Walsh B.* // IEEE Trans. Magn. 2013. V. 49. P. 4253.
<https://doi.org/10.1109/TMAG.2013.22385107>
6. *Kim T.-Y., Yamazaki Y., Hong Y.-D. et al.* // Proc. 2003 IEEE International Magnetism Conference (INTERMAG). IEEE. 2003. P. EQ-04.
7. *Jeon Y.H., Lee J.W., Oh J.H. et al.* // Phys. Status Solidi. A. 2004. V. 201. P. 1893.
<https://doi.org/10.1002/pssa.200304626>
8. *Hirazawa H., Matsumoto R., Sakamoto M.* // J. Ceram. Soc. Jpn. 2021. V. 129. P. 579.
<https://doi.org/10.2109/jcersj2.21058>
9. *Aono H., Ebara H., Senba R. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2011. V. 94. P. 4116.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04879.x>
10. *Liang Y.-J., Xie J., Yu J. et al.* // Nano Select. 2021. V. 2. P. 216.
<https://doi.org/10.1002/nano.202000169>
11. *Fopase R., Saxena V., Seal P. et al.* // Mater. Sci. Eng. C. 2020. V. 116. P. 111163.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111163>
12. *Komlev A.S., Zverev V.I.* // Magnetic Materials and Technologies for Medical Applications / Ed. Tishin A.M. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials; Woodhead Publishing, 2022. P. 437.
13. *Davydov A.S., Belousov A.V., Krusanov G.A. et al.* // J. Appl. Phys. 2021. V. 129. P. 033902.
<https://doi.org/10.1063/5.0032843>
14. *Soleimani H., Abba Z., Yahya N. et al.* // Int. J. Mol. Sci. 2012. V. 13. P. 8540.
<https://doi.org/10.3390/ijms13078540>
15. *Winkler H., Eisberg R., Alp E. et al.* // Z. Phys. B: Condens. Matter. 1983. V. 49. P. 331.
16. *Sawatzky G.A., Van Der Woude F., Morris A.H.* // Phys. Rev. 1969. V. 183. P. 383.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.183.383>
17. *Haneda K., Morrish A.* // J. Magn. Soc. Jpn. 1998. V. 22. S1. P. 255.
18. *Niyafar M., Mohammadpour H., Dorafshani M. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 409. P. 104.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.02.097>
19. *Niaz Akhtar M., Azhar Khan M., Ahmad M. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2014. V. 368. P. 393.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.06.004>
20. *Kitayama K., Sakaguchi M., Takahara Y. et al.* // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 1933.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2003.12.040>
21. *Popkov V.I., Almjashaeva O.V., Panchu V.V. et al.* // Doklady Chemistry. 2016. V. 471. P. 356.
<https://doi.org/10.1134/S0012500816120041>
22. *Noun W., Popova E., Bardelli F. et al.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 054411.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.054411>
23. *Jacob K.T., Rajitha G.* // Solid State Ionics. 2012. V. 224. P. 32.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.07.003>
24. *Sadhana K., Murthy S.R., Praveena K.* // Mater. Sci. Semicond. Process. 2015. V. 34. P. 305.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.02.056>
25. *Kum J.S., Kim S.J. et al.* // ICAME. 2003. Springer, 2004. P. 169.
26. *Abbas R., Martinson K.D., Kiseleva T.Y. et al.* // Mater. Today Commun. 2022. V. 32. P. 103866.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103866>
27. *Matsnev M.E., Rusakov V.S.* // AIP Conf. Proc. Olomouc, Czech Republic. 2012. P. 178.
<https://doi.org/10.1063/1.4759488>
28. *Башикиров Ш.Ш., Либерман А.Б., Синявский В.И.* Магнитная микроструктура ферритов. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1978. 92 с.
29. *Vandormael D., Grandjean F., Hautot D. et al.* // J. Phys. Condens. Matter. 2001. V. 13. P. 1759.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/8/312>
30. *Sanchez R.D., Rivas J., Vaqueiro P. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2002. V. 247. P. 92.
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00170-1](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00170-1)

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ НАНОЧАСТИЦ α -Fe₂O₃ К ПРОЦЕССАМ ЕСТЕСТВЕННОГО СТАРЕНИЯ

© 2023 г. А. Л. Козловский^{1,*}, В. С. Русаков², М. С. Фадеев²

¹Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: kozlovskiy.a@inp.kz

Поступила в редакцию 18.01.2023 г.

После доработки 26.02.2023 г.

Принята к публикации 26.02.2023 г.

Представлены результаты исследований влияния модификации электронным облучением α -Fe₂O₃ наночастиц (НЧ) на их устойчивость к процессам естественного старения в течение длительного времени (трех лет) хранения. Выбор НЧ, полученных методом химического осаждения и последующего термического отжига, обусловлен широким спектром их практического применения. Методами рентгенодифракции и мессбауэровской спектроскопии исследованы изменения свойств НЧ α -Fe₂O₃ при естественном старении в зависимости от дозы облучения. Установлено, что модификация электронным облучением приводит к устойчивости НЧ α -Fe₂O₃ к процессам гидратации и фазовым превращениям при длительном хранении, при этом увеличение дозы облучения повышает сопротивляемость структурному разупорядочению при старении, тем самым сохраняя свойства НЧ в течение длительного времени.

DOI: 10.31857/S0023476123600015, EDN: WZMBXC

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные наночастицы (НЧ) все больше находят практическое применение в современном мире. Их используют в качестве катализаторов для очистки водных сред или разложения органических красителей [1–3], адресной доставки лекарственных препаратов [4, 5], гипертермии [6, 7], в биомедицинских целях, в том числе в магнитно-резонансной томографии [8, 9]. Интерес к ним обусловлен совокупностью их физико-химических, структурных, магнитных, оптических и проводящих свойств, а также возможностями варьировать данные характеристики и управлять размерами НЧ, что позволяет применять их в различных приложениях [10, 11]. На данный момент известно достаточно большое количество различных методов получения НЧ – от простых, таких как химическое осаждение и гидротермальный синтез, до сложных с применением дорогостоящего оборудования и дорогих реагентов. Простые методы позволяют получать большие объемы НЧ, что можно использовать для создания линий промышленного производства и повсеместного использования. Наиболее распространенным методом получения магнитных НЧ на основе оксида железа является метод химического осаждения или золь-гель-метод, в результате применения

которых можно получать монодисперсные порошки НЧ магнетита или со смешанным фазовым составом [12–14]. При этом получаемые НЧ в большинстве случаев обладают сильно разупорядоченной кристаллической структурой с аморфно подобными парамагнитными включениями, оказывающими негативное влияние на их применимость. Для устранения данных включений и увеличения степени структурного упорядочения в магнитных НЧ на основе Fe₃O₄, Fe₂O₃ и их полиморфных форм разработано достаточно большое количество различных методов, включая термический отжиг [15, 16], функционализацию [17, 18], модификацию с помощью ионизирующего излучения [19, 20]. Применение данных методов модификации позволяет не только изменять фазовый состав синтезированных оксидных НЧ, но и увеличивать эффективность их применения [21–23].

Однако часто вопросы стабильности при длительном хранении наноматериалов, в частности НЧ, не рассматриваются, так как считается, что данные структуры будут использованы в течение короткого времени. Отметим, что в отличие от массивных материалов наноструктуры в силу своих размеров более подвержены процессам коррозии и деградации, в особенности железосодержа-

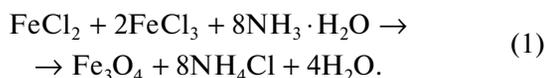
щие частицы, которые при длительном взаимодействии с атмосферой могут деградировать и потерять все свои свойства. При этом в случае промышленного производства, а также развития линий по модификации НЧ процесс может включать в себя длительное хранение НЧ перед дальнейшей эксплуатацией. В этой связи изучение вопросов сохранения структурных свойств, а также магнитных параметров для НЧ является весьма актуальным.

Целью данной работы является исследование методами рентгенодифракции и мессбауэровской спектроскопии изменения свойств модифицированных электронным облучением НЧ α - Fe_2O_3 в результате естественного старения при длительном хранении образцов.

Интерес к подобным исследованиям обусловлен тем, что технологии химического синтеза НЧ имеют ряд ограничений по длительности использования и хранения получаемых магнитных материалов на основе оксидов ввиду их деструкции в результате окисления и гидратации на воздухе. При этом использование электронного облучения позволяет снизить концентрацию дефектных фракций и областей разупорядочения в структуре НЧ, что приводит к увеличению их устойчивости к деградации, а также эффективности практического использования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны НЧ оксида железа со структурой гематита α - Fe_2O_3 , обладающие большими перспективами применения в биомедицине, микроэлектронике и энергетике. Наночастицы α - Fe_2O_3 были получены в два этапа. Первый заключался в химическом синтезе НЧ магнетита Fe_3O_4 согласно химической реакции



В результате данной реакции с использованием метода химического соосаждения получается магнитный порошок НЧ с доминирующей фазой магнетита Fe_3O_4 , имеющего сильно разупорядоченную структуру. Второй этап заключался в термическом отжиге полученных НЧ Fe_3O_4 в муфельной печи при температуре 600°C в течение 8 ч и последующем остывании в течение 24 ч вместе с печью до достижения комнатной температуры. Выбор условий термического отжига для инициализации процессов фазовых превращений типа $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \alpha$ - Fe_2O_3 основан на ранее проведенных исследованиях, в которых было показано, что данные условия термического отжига позволяют получать высокоупорядоченные НЧ оксидов железа со структурой гематита [15]. Согласно

данным [15, 19] размер НЧ после термического отжига составлял 45–50 нм при дисперсности более 95%. При этом полученные НЧ имели сферическую форму в отличие от неотожженных НЧ Fe_3O_4 , имеющих ромбическую форму. Таким образом, в [15, 19] было показано, что термический отжиг при температуре 600°C приводит к формированию сферических НЧ со структурой гематита.

Модификацию НЧ α - Fe_2O_3 электронным облучением проводили на ИЛВ-4 (Парк ядерных технологий, Курчатов, Казахстан) с использованием электронного пучка с энергией 5 МэВ. Образцы для облучения размещали на специальных подложках в виде нанесенного слоя толщиной 50–55 мкм. Согласно расчетным данным выбранной энергии электронов хватает для прохождения объема НЧ толщиной более 100 мкм, что свидетельствует о том, что модификация НЧ происходит во всем объеме. Дозы облучения составили 50, 150 и 250 кГр. Контроль за набором доз осуществляли с применением специализированных детекторов, позволяющих с высокой точностью определять поглощенную дозу. В [19] было показано, что облучение электронным пучком с данными энергиями позволяет модифицировать НЧ α - Fe_2O_3 без изменения фазового состояния путем увеличения степени кристалличности и частичного электронного отжига дефектов в структуре НЧ. Также в [19] было показано, что облучение электронным пучком не приводит к увеличению размеров зерен за счет их спекания, таким образом, облучение оказывает влияние на структурное упорядочение структур, а не их морфологические особенности.

Для изучения влияния модификации электронным облучением НЧ α - Fe_2O_3 на сохранение их свойств в процессе длительного хранения и естественного старения необлученный и облученные образцы были помещены в пластиковые контейнеры объемом 5 мл, плотно закрытые крышками. Хранили образцы при комнатной температуре в течение трех лет.

Процессы деградации и изменения свойств НЧ α - Fe_2O_3 исследовали с применением методов рентгенодифракции и мессбауэровской спектроскопии.

Рентгеновские дифрактограммы были получены на порошковом рентгеновском дифрактометре D8 Advance ECO (Bruker, Берлин, Германия) и MiniFlex 600 (Rigaku Corporation, Токио, Япония). Съемку дифрактограмм проводили в геометрии Брэгга–Брентано в угловом диапазоне $2\theta = 20^\circ$ – 90° с шагом 0.03° . Для анализа полученных дифрактограмм и определения структурных параметров использовали программное обеспечение DiffraEVA v.4.2.

Мессбауэровские спектры были сняты на спектрометре MS1104Em в режиме постоянных

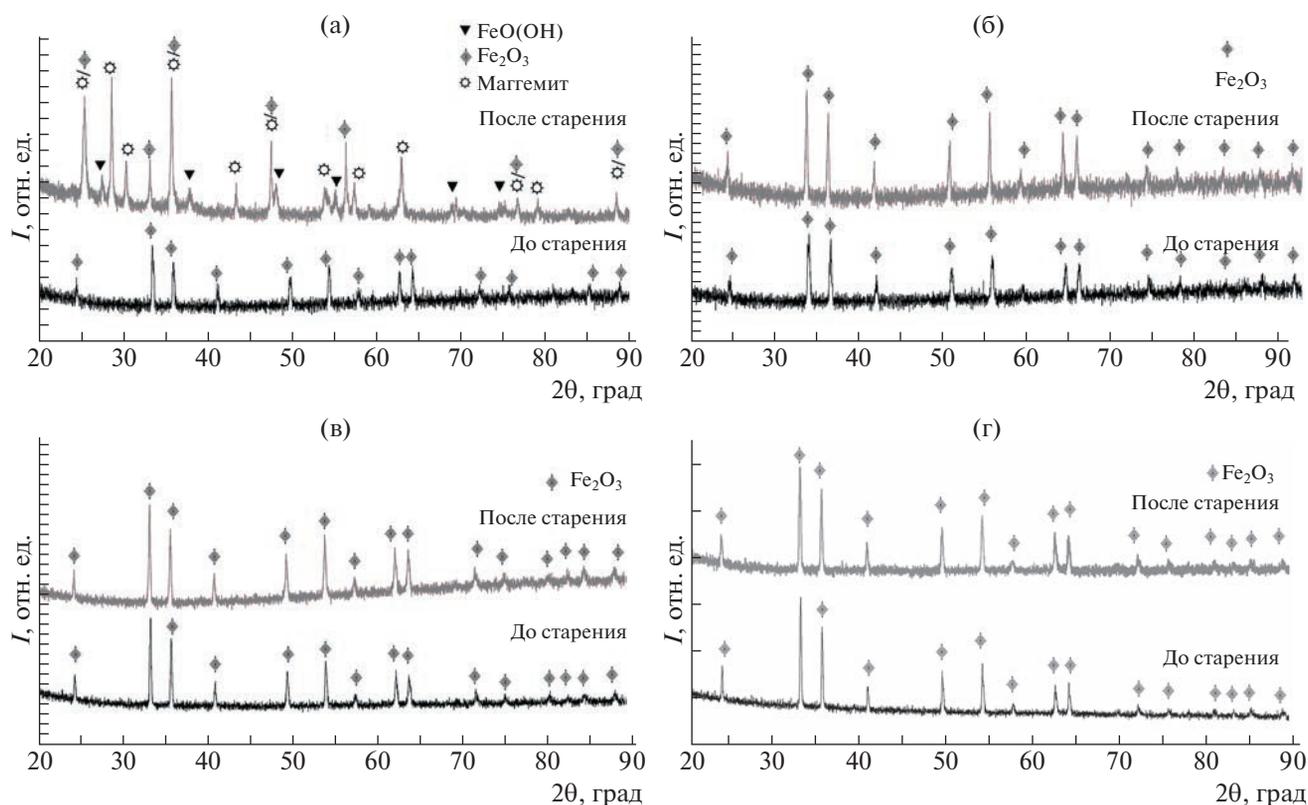


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа НЧ α - Fe_2O_3 (черным цветом представлены рентгеновские дифрактограммы образцов в исходном состоянии; серым – после трех лет естественного старения): необлученные образцы (а), образцы, облученные дозами 50 (б), 150 (в), 250 кГр (г).

ускорений с треугольной формой доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя. В качестве источника излучения использовали Co^{57} в матрице Rh. Обработку мессбауэровских спектров проводили с использованием программного обеспечения SpectrRelax [24] методами модельной расшифровки и восстановления распределения сверхтонких параметров спектра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, процессы естественного старения материалов сопровождаются их коррозией, окислением или охрупчиванием, характерных для металлов и сплавов, или растрескиванием керамик. При этом в НЧ данные процессы могут протекать значительно быстрее ввиду малых размеров, а также наличия в структуре метастабильных включений или разупорядоченных областей, неразрывно связанных с процессами синтеза и формирования наноструктур.

На рис. 1 представлены результаты рентгеновской дифракции исследованных НЧ α - Fe_2O_3 , облученных электронным пучком с дозами 50, 150 и

250 кГр до и после естественного старения в условиях длительного хранения.

Исходный образец НЧ, подвергнутых термическому отжигу, характеризуется фазой гематита α - Fe_2O_3 (PDF-00-033-0664) с ромбоэдрическим типом кристаллической решетки. Степень кристалличности образца составила более 89%, следовательно, данные НЧ имеют высокую степень структурного упорядочения с малой концентрацией разупорядоченных или аморфноподобных включений. В исследованиях [19] было показано, что облучение электронным пучком не приводит к фазовым трансформациям, а только снижает концентрацию аморфноподобных включений в составе НЧ. Такие изменения обусловлены процессами структурного упорядочения, связанными с механизмами взаимодействия электронного излучения с НЧ и обменными механизмами передачи энергии. Было установлено, что увеличение дозы облучения до 250 кГр не приводит к серьезным изменениям величины степени кристалличности, что связано с эффектом накопления структурного упорядочения. Было показано также, что облучение приводит к увеличению среднего размера кристаллитов, которое может быть связано с термическими эффектами, приводящи-

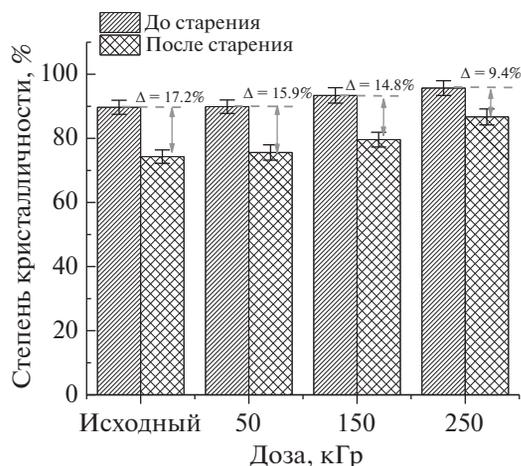


Рис. 2. Степень кристалличности НЧ α - Fe_2O_3 в зависимости от дозы облучения до и после трех лет естественного старения.

ми к слипанию частиц и увеличению их размеров. Однако в этой работе не было рассмотрено влияние естественного старения и деградации НЧ, протекающие при их длительном хранении. Для исходного образца процессы старения приводят к формированию ферригидрита $\text{FeO}(\text{OH})$ (PDF-00-046-1315) с гексагональным типом кристаллической решетки, содержание которого составляет не более 10%. При этом основные дифракционные рефлексы характерны для двух фаз: маггемита γ - Fe_2O_3 (PDF-00-025-1402) с тетрагональным типом кристаллической решетки и гематита α - Fe_2O_3 (PDF-00-033-0664) с ромбоэдрическим. Однако определить их точные весовые вклады путем анализа положения и площадей дифракционных рефлексов достаточно трудно ввиду схожести углового положения рефлексов. Для образцов после старения наблюдается также смещение дифракционных рефлексов в область малых углов, что свидетельствует о деформации структуры и увеличении параметров кристаллической решетки. В свою очередь асимметричная форма дифракционных рефлексов отражает деформацию кристаллической решетки. Таким образом, исследуемые НЧ α - Fe_2O_3 со структурой гематита в результате длительного хранения подвергаются процессам деградации, связанным с образованием ферригидрита, а также фазовыми превращениями типа гематит α - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow$ маггемит γ - Fe_2O_3 , однако полного превращения в ходе естественного старения не происходит, что свидетельствует о том, что процессы деградации достаточно медленны.

Общий анализ рентгеновских дифрактограмм состаренных образцов НЧ α - Fe_2O_3 , модифицированных электронным облучением с различными дозами, показал отсутствие каких-либо новых ре-

флексов, характерных для фаз, связанных с процессами гидратации или фазовых превращений. Основные изменения, которые наблюдались при анализе рентгеновских дифрактограмм, заключались в изменении положения дифракционных рефлексов, связанных со смещением их в область малых углов, свидетельствующих о деформационных процессах кристаллической структуры.

При детальном анализе соотношения вкладов площадей дифракционных рефлексов и фонового излучения, отражающего изменение степени кристалличности, было установлено изменение данного соотношения, свидетельствующее о частичном разупорядочении и формировании аморфных включений в НЧ в результате процессов старения. При этом увеличение дозы облучения, согласно анализу полученных дифрактограмм, приводит к меньшим изменениям в образцах, что свидетельствует об увеличении устойчивости к деградации НЧ в процессе естественного старения.

На рис. 2 приведены результаты изменения степени кристалличности для НЧ α - Fe_2O_3 в зависимости от дозы облучения до и после трех лет естественного старения. Как видим, наибольшее структурное разупорядочение и деградация НЧ наблюдаются для не модифицированных образцов, а величина снижения степени кристалличности составляет более 17%. Такое снижение обусловлено в первую очередь формированием фазы ферригидрита, приводящего к деградации НЧ, а также процессами фазовых превращений гематита в маггемит в процессе старения. Для модифицированных электронным облучением образцов НЧ α - Fe_2O_3 снижение степени кристалличности после старения меньше, чем для не модифицированных образцов, при этом изменение величины степени кристалличности имеет выраженную зависимость от дозы облучения.

Для образцов, облученных дозой 250 кГр, снижение степени кристалличности после трех лет старения практически в 2 раза меньше, чем для необлученных образцов, и на 60–70% меньше изменений степени кристалличности образцов, облученных с меньшими дозами. При этом анализ изменений степени кристалличности образцов в зависимости от дозы облучения до старения показывает, что увеличение дозы облучения со 150 до 250 кГр приводит к увеличению степени кристалличности не более чем на 1.2–1.5%, что свидетельствует об эффекте насыщения структурного упорядочения. Однако при старении увеличение дозы облучения до 250 кГр приводит к существенному увеличению устойчивости к деградации в результате естественного старения.

Отметим, что если в не модифицированных НЧ α - Fe_2O_3 снижение степени кристалличности обусловлено процессами, связанными с измене-

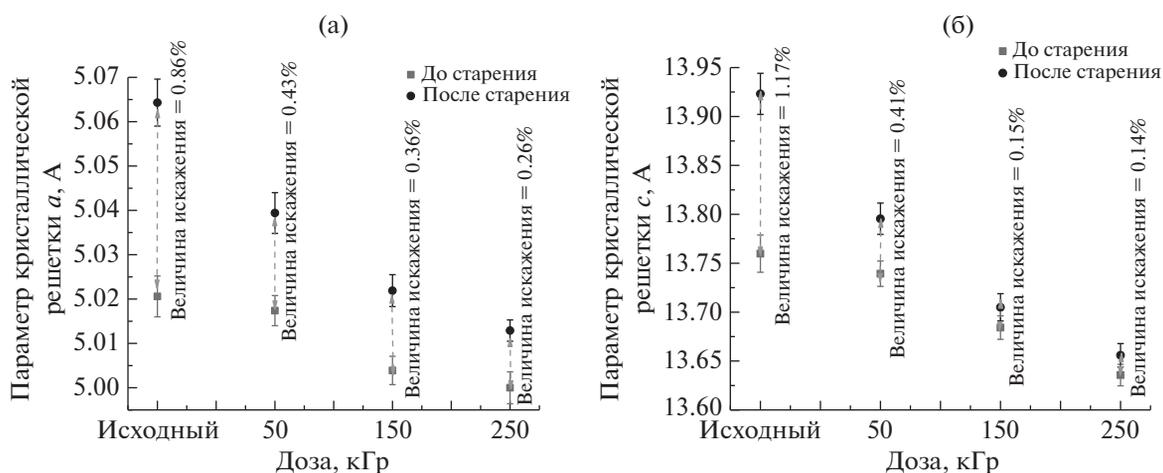


Рис. 3. Параметры кристаллической решетки гематита в зависимости от дозы облучения до и после старения: а – параметр кристаллической решетки a , б – параметр кристаллической решетки c .

нием фазового состава, то в случае модифицированных НЧ α - Fe_2O_3 основные изменения обусловлены деформационными процессами и их последствиями. На рис. 3 представлены результаты изменения параметров кристаллической решетки для гематита α - Fe_2O_3 до и после старения, которые отражают деформацию кристаллической решетки, а также ее изменение при модификации.

Анализируя изменения параметров кристаллической решетки a и c в зависимости от дозы облучения, можно сделать следующие выводы. Во-первых, увеличение дозы облучения электронным излучением для образцов после естественного старения приводит к уменьшению отклонений параметров кристаллической решетки от начальных значений. При этом изменения параметров кристаллической решетки и величины деформации (деформацию оценивали по изменению величин параметров по отношению к исходному образцу до старения) имеют одинаковый характер для параметров a и c . Во-вторых, изменение параметра a кристаллической решетки более выражено, чем изменение параметра c , наиболее наглядно это видно при анализе изменений параметров образцов, облученных дозой 250 кГр. Такое анизотропное искажение кристаллической решетки может быть обусловлено ромбоэдрической структурой, а также положением ионов Fe и O в тетра- и октаэдрических позициях, а также деформационными процессами, связанными со старением.

При анализе размеров областей когерентного рассеяния (кристаллитов) установлено, что в процессе старения наблюдается их уменьшение по сравнению с исходными значениями. В исходных НЧ α - Fe_2O_3 наблюдали уменьшение размеров кристаллитов с 28 до 23 нм, для облученных

образцов с 29 до 27 нм, с 50 до 47 нм и с 64 до 62 нм для доз 50, 150 и 250 кГр соответственно. Подобные изменения могут быть обусловлены процессами деградации НЧ в результате старения. При этом увеличение дозы облучения приводит к снижению тенденции уменьшения размеров кристаллитов, что также свидетельствует об увеличении устойчивости облученных НЧ к деградации.

На рис. 4 приведены мессбауэровские спектры исследованных образцов не модифицированных и модифицированных электронным облучением НЧ α - Fe_2O_3 , снятых до (рис. 4а) и после (рис. 4б) трех лет естественного старения. Мессбауэровские спектры необлученных НЧ α - Fe_2O_3 , снятых сразу после синтеза, и облученных НЧ непосредственно после облучения электронами (рис. 4а) представляют собой четко выраженные секстеты с несколько искаженными у основания с внутренней стороны спектра резонансными линиями.

Для описания этих спектров в [19] использовался зеемановский секстет, который был отнесен к атомам Fe в локально однородных областях НЧ α - Fe_2O_3 (с атомным порядком в ближайших анионной и катионной сферах), и парциальный спектр, соответствующий квазинепрерывному распределению $p(H_n)$ сверхтонкого магнитного поля H_n на ядрах ^{57}Fe , который был отнесен к атомам Fe в локально неоднородных областях НЧ α - Fe_2O_3 , вызванных дефектностью кристаллической структуры, в первую очередь наличием кислородных вакансий, из-за которых рвется обменная связь Fe–O–Fe и уменьшается сверхтонкое магнитное поле в области расположения ядер ^{57}Fe . В результате в [19] было показано, что при увеличении дозы электронного облучения НЧ гематита α - Fe_2O_3 доля локально неоднородных областей уменьшается, при этом локально однород-

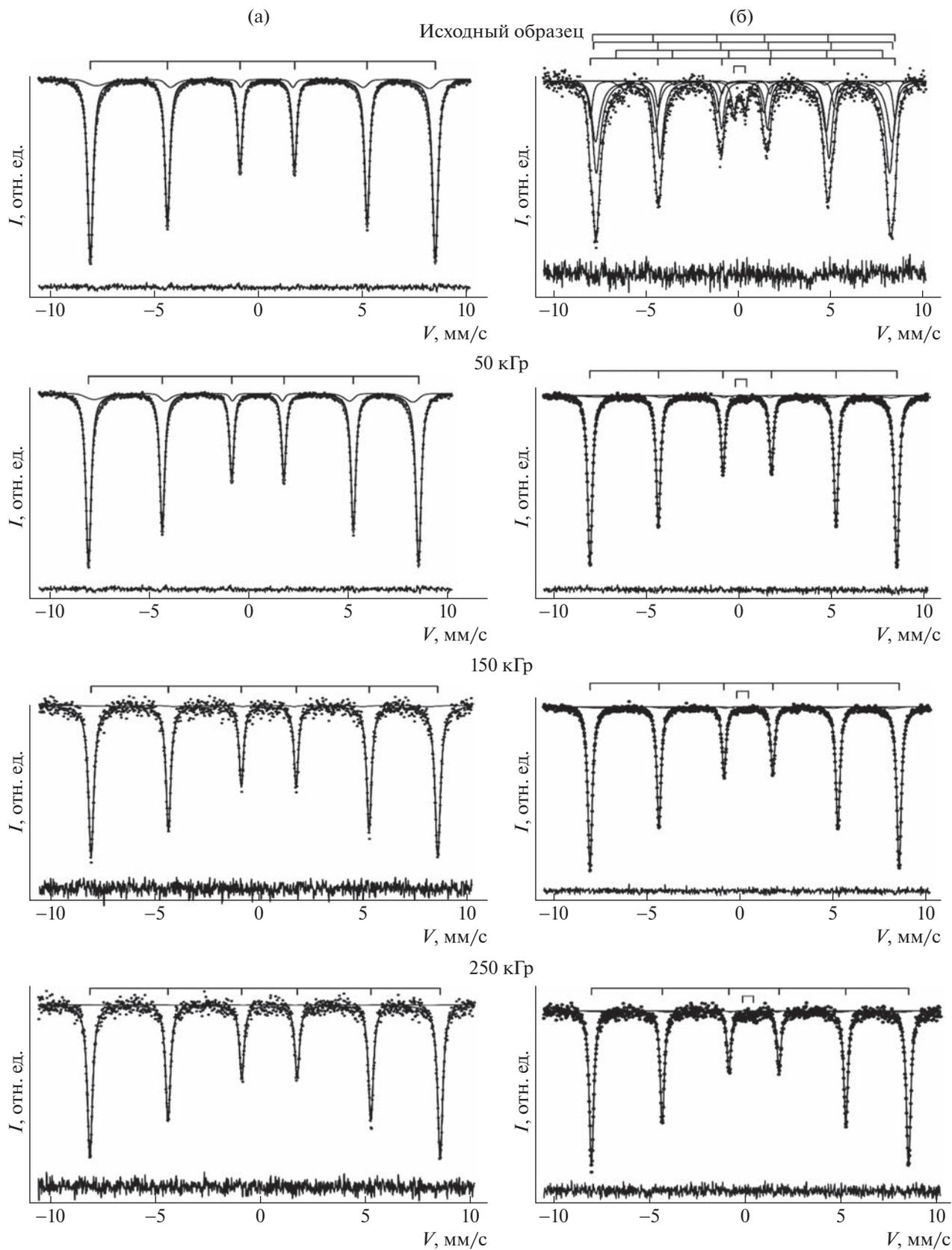


Рис. 4. Результаты обработки мессбауэровских спектров НЧ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, снятых непосредственно после облучения электронами [19] (а) и после трех лет естественного старения (б).

Таблица 1. Экспериментальные значения параметров мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe в не модифицированных наночастицах после трех лет их естественного старения

Парциальный спектр	Атомное состояние	$I, \%$	$\delta, \text{мм/с}$	$\epsilon, \text{мм/с}$	$H_n, \text{кЭ}$	$R, 10^5 \text{с}^{-1}$	α	γ	$E_{\text{ма}}, 10^{-20} \text{Дж}$	$d, \text{Å}$
$\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$	Fe_A^{3+}	1.6	7	8	1.6					
		32.7	0.264	0.086	508.0					
	Fe_B^{3+}	6	5	5	2.0	2.6	1.1	3	5	7
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_B^{3+}	49.3	0.350	-0.041	502.7	6.7	13.6	0.320	5.5	26.8
		1								
	$\text{Fe}_B^{2.5+}$	2.2	0.660	-0.011	448					
Дублет	Fe^{3+}	2.2	6	7	6					
		10.8	0.378	-0.089	511.9					
Дублет	Fe^{3+}	3	2	2						
		4.7	0.12	0.30						

ные области улучшают свою кристаллическую и магнитную структуру – снимаются напряжения, а значит, и деформации решетки, усиливаются обменные взаимодействия.

Обращает на себя внимание резкое изменение мессбауэровского спектра необлученных НЧ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в результате трехлетнего естественного старения (рис. 4б). Во-первых, в центре спектра появился квадрупольный дублет, во-вторых, ширины резонансных линий наблюдаемого зеемановского секстета заметно увеличились, расстояние между крайними линиями уменьшилось так, что соответствующее этому расстоянию значение сверхтонкого поля оказалось характерным для нестехиометрического магнетита $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$, и, наконец, появились признаки релаксационного характера в виде искажения формы резонансных линий зеемановского секстета. В связи с этим обработка данного спектра осуществлялась наряду с квадрупольным дублетом и зеемановским секстетом, соответствующим гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, с использованием парциальных релаксационных спектров нестехиометрического магнетита в соответствии с моделью, предложенной и реализованной в [25, 26].

При наличии быстрого электронного обмена в нестехиометрическом магнетите $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$ находятся трехвалентные ионы железа в тетраэдрической A -позиции (Fe_A^{3+}), трехвалентные ионы железа в октаэдрической B -позиции (Fe_B^{3+}), а также ионы с промежуточной валентностью в октаэдрической B -позиции ($\text{Fe}_B^{2.5+}$), участвующие в Вервеевском механизме электронного обмена [27, 28]. Этим трем состояниям атомов соответствуют три парциальных спектра с разными значениями сверхтонких параметров: сдвига мессбауэровского

спектра δ , квадрупольного смещения ϵ компонент сверхтонкой структуры и сверхтонкого магнитного поля H_n в области расположения ядер ^{57}Fe . В соответствии с кристаллохимической формулой нестехиометрического магнетита

$$\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4 = (\text{Fe}^{3+})_A [\text{Fe}_{1-3\gamma}^{2.5+} \text{Fe}_5^{3+} \square_\gamma]_B \text{O}_4^{2-}, \quad (2)$$

где γ – число вакансий (\square) на формульную единицу (степень нестехиометрии магнетита), интенсивности I парциальных спектров, соответствующие трем состояниям атомов Fe, оказываются взаимосвязанными. Более того, отношение интенсивностей парциальных спектров ионов позволяет определить степень нестехиометрии магнетита γ . Использование модели многоуровневой суперпарамагнитной релаксации, одними из основных параметров которой являются скорость релаксации R и отношение энергии магнитной анизотропии к тепловой энергии

$$\alpha = \frac{E_{\text{ма}}}{k_B T} = \frac{K_{\text{eff}} V}{k_B T} \quad [29],$$

позволяет оценить энергию магнитной анизотропии и средний размер областей магнитного упорядочения атомов Fe в частицах нестехиометрического магнетита. Таким образом, при расшифровке спектра не модифицированных НЧ, полученного после трех лет естественного старения, была использована модель, состоящая из трех взаимосвязанных релаксационных парциальных спектров нестехиометрического магнетита (соответствующих ионам Fe_A^{3+} , Fe_B^{3+} и $\text{Fe}_B^{2.5+}$), одного зеемановского секстета и одного квадрупольного дублета. На рис. 4б видно, что модельная огибающая неплохо описывает экспериментальный спектр со значением функционала “хи-квадрат” $\chi^2 = 1.07$. Оптимальные значения параметров спектра, определенные в результате модельной расшифровки, представлены в табл. 1.

Если для исходных не модифицированных НЧ основной вклад в интенсивность мессбауэровского спектра вносит секстет, соответствующий локально однородным областям НЧ гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($90.3 \pm 0.8\%$), то через три года естественного старения основной вклад в спектр того же образца вносит нестехиометрический магнетит $\text{Fe}_{3-\gamma}\text{O}_4$ ($84.4 \pm 2.1\%$) со степенью нестехиометрии $\gamma = 0.320 \pm 0.003$ (табл. 1), следовательно, он является практически маггемитом $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, для которого степень нестехиометрии равна 0.333. Для НЧ нестехиометрического магнетита наблюдается суперпарамагнитная релаксация с характерной частотой $R = 6.7 \pm 2.1$ с при энергии магнитной анизотропии $E_{\text{ма}} = (5.5 \pm 0.5) \times 10^{-20}$ Дж. Оценка размера областей магнитного упорядочения атомов железа в нестехиометрическом магнетите дала значение $d = 26.8 \pm 0.7$ нм, которое находится в неплохом согласии с оценкой размеров областей когерентного рассеяния (кристаллитов), полученной с помощью метода рентгеновской дифрактометрии.

Согласно полученным значениям сверхтонких параметров для зеemanовского секстета и квадрупольного дублета зеemanовский секстет можно отнести к недостаточно сформированному гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а дублет, можно предположить, соответствует малым областям ферригидрита на поверхности НЧ с оборванными связями Fe–O и Fe–OH. Таким образом, после трех лет естественного старения не модифицированных НЧ происходит фазовое превращение гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с сопутствующим образованием ферригидрита.

Что касается мессбауэровских спектров НЧ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, модифицированных электронным облучением и снятых после трех лет естественного старения (рис. 4б), то в них отсутствует заметный вклад от нестехиометрического магнетита, они оказались очень похожими на спектры соответствующих НЧ, снятых непосредственно после облучения. Единственным видимым различием является появившийся в результате естественного старения небольшой парамагнитный вклад в центральной части каждого из спектров. В связи с этим данные спектры описывали в виде совокупности зеemanовского секстета и парциального спектра, соответствующего квазинепрерывному распределению сверхтонкого магнитного поля $p(H_n)$, как было сделано в [19], с добавлением квадрупольного дублета.

Относительная интенсивность парциального спектра ядер атомов ^{57}Fe в локально неоднородных областях гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, которым соответствует распределение сверхтонкого магнитного поля $p(H_n)$, составляет 2–3%. При этом средние значения сверхтонких параметров и их измене-

ния с изменением дозы облучения электронами практически полностью совпадают с соответствующими значениями, полученными для не составленных НЧ [19]. Относительный вклад в интенсивность мессбауэровского спектра квадрупольного дублета, который предположительно можно отнести к малым областям ферригидрита, сформированному на поверхности НЧ, составляет 1–2%, а значения сдвига и квадрупольного смещения лежат в пределах 0.14–0.16 и 0.28–0.32 мм/с соответственно.

Как видим, анализ мессбауэровских спектров состаренных образцов НЧ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, модифицированных электронным облучением с различными дозами, показывает отсутствие фазовых превращений в отличие от случая не модифицированных НЧ, что согласуется с данными рентгеновской дифрактометрии. Основные изменения, наблюдающиеся в спектрах, заключаются в появлении небольшого парамагнитного вклада и вариации относительных интенсивностей парциальных спектров. Таким образом, на основании данных мессбауэровской спектроскопии можно утверждать, что электронное облучение препятствует старению НЧ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты исследования влияния электронного облучения НЧ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на сохранение их свойств в результате естественного старения при длительном хранении. В ходе исследований методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии установлено, что в случае не модифицированных электронным облучением НЧ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ процессы естественного старения в течение трех лет приводят к фазовому превращению гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow$ маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, сопровождающемуся формированием на поверхности НЧ малых областей ферригидрита $\text{FeO}(\text{OH})$ с гексагональной структурой. В случае модифицированных электронным облучением НЧ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ процессов деградации, связанных с гидратацией или фазовыми превращениями, не установлено. Можно сделать вывод, что модификация электронным облучением является весьма эффективным методом повышения устойчивости НЧ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ к процессам деструкции при естественном старении в ходе длительного хранения.

Работа В.С. Русакова и М.С. Фадеева выполнена при поддержке Программы развития экспериментальной приборной базы Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jang S., Hira S.A., Annas D. et al.* // *Processes*. 2019. V. 7. № 7. P. 422.
<https://doi.org/10.3390/pr7070422>
2. *Sharif H.M.A., Mahmood A., Cheng H.Y. et al.* // *ACS Appl. Nano Mater.* 2019. V. 2. № 8. P. 5310.
<https://doi.org/10.1021/acsnm.9b01250>
3. *Nasrollahzadeh M., Sajjadi M., Khonakdar H.A.* // *J. Mol. Struct.* 2018. V. 1161. P. 453.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.02.026>
4. *Yew Y.P., Shameli K., Miyake M. et al.* // *Arabian J. Chem.* 2020. V. 13. № 1. P. 2287.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.04.013>
5. *Yan S., Zhang X., Sun Y. et al.* // *Colloids Surf. B*. 2014. V. 113. P. 302.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.09.004>
6. *Deotale A.J., Nandedkar R.V.* // *Materials Today: Proceedings*. 2016. V. 3. № 6. P. 2069.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.04.110>
7. *Rajan A., Sharma M., Sahu N.K.* // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-71703-6>
8. *Jiang Q.L., Zheng S.W., Hong R.Y. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2014. V. 307. P. 224.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.018>
9. *Patil R.M., Thorat N.D., Shete P.B. et al.* // *Mater. Sci. Eng. C*. 2016. V. 59. P. 702.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.10.064>
10. *Liu S., Yu B., Wang S. et al.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2020. V. 281. P. 102165.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102165>
11. *Lu W., Shen Y., Xie A., Zhang W.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2010. V. 322. № 13. P. 1828.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.12.035>
12. *Ganapathe L.S., Mohamed M.A., Mohamad Yunus R., Berhanuddin D.D.* // *Magnetochemistry*. 2020. V. 6. № 4. P. 68.
<https://doi.org/10.3390/magnetochemistry6040068>
13. *Castellanos-Rubio I., Arriortua O., Iglesias-Rojas D. et al.* // *Chem. Mater.* 2021. V. 33. № 22. P. 8693.
<https://doi.org/10.1021/acscchemmater.1c02654>
14. *Kumar S., Kumar M., Singh A.* // *Contemp. Phys.* 2021. V. 62. № 3. P. 144.
<https://doi.org/10.1080/00107514.2022.2080910>
15. *Kozlovskiy A.L., Ermekova A.E., Korolkov I.V. et al.* // *Vacuum*. 2019. V. 163. P. 236.
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.02.029>
16. *Jafari A., Shayesteh S.F., Salouti M., Boustani K.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. V. 379. P. 305.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.12.050>
17. *Liu S., Yu B., Wang S. et al.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2020. V. 281. P. 102165.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102165>
18. *Calatayud M.P., Sanz B., Raffa V. et al.* // *Biomaterials*. 2014. V. 35. № 24. P. 6389.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2014.04.009>
19. *Zdorovets M.V., Kozlovskiy A.L., Fadeev M.S. et al.* // *Cer. Int.* 2020. V. 46. № 9. P. 13580.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.143>
20. *Zhao B., Wang Y., Guo H. et al.* // *Mater. Sci. Poland*. 2007. V. 25. № 4. P. 1143.
21. *Ganapathe L.S., Mohamed M.A., Mohamad Yunus R. et al.* // *Magnetochemistry*. 2020. V. 6. № 4. P. 68.
<https://doi.org/10.3390/magnetochemistry6040068>
22. *Koo K.N., Ismail A.F., Othman M.H.D. et al.* // *Malaysian J. Fundam. Appl. Sci.* 2019. V. 15. № 1. P. 23.
23. *Salihov S.V., Ivanenkov Y.A., Krechetov S.P. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. V. 394. P. 173.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.06.012>
24. *Matsnev M.E., Rusakov V.S.* // *AIP Conf. Proc.* 2012. V. 1489. P. 178.
<https://doi.org/10.1063/1.4759488>
25. *Fadeev M.S., Kozlovskiy A.L., Korolkov I.V. et al.* // *Colloids Surf. A*. 2020. V. 603. P. 125178.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125178>
26. *Rusakov V.S., Kozlovskiy A.L., Fadeev M.S. et al.* // *Nanomaterials*. 2022. V. 12 (23). P. 4121.
<https://doi.org/10.3390/nano12234121>
27. *Verwey E.J.W.* // *Nature*. 1939. V. 144. P. 327.
<https://doi.org/10.1038/144327b0>
28. *Yang J.B., Zhou X.D., Yelon W.B. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2004. V. 95. P. 7540.
<https://doi.org/10.1063/1.1669344>
29. *Jones D.H., Srivastava K.K.P.* // *Phys. Rev. B*. 1986. V. 34. № 11. P. 7542.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.7542>

УДК 548.73

**КАФЕДРА ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА ФИЗИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА
МГУ ИМЕНИ М. В. ЛОМОНОСОВА**

© 2023 г. А. П. Орешко^{1,*}

¹ *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

**E-mail: ap.oreshko@physics.msu.ru*

Поступила в редакцию 04.02.2023 г.

После доработки 04.02.2023 г.

Принята к публикации 06.02.2023 г.

Представлен очерк, посвященный истории создания и развития на протяжении ста лет кафедры рентгеноструктурного анализа, впоследствии преобразованной в кафедру физики твердого тела физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

DOI: 10.31857/S0023476123700200, EDN: XDJWNI

ВВЕДЕНИЕ

Существование любого государства невозможно без собственной системы подготовки кадров, направленной в первую очередь на удовлетворение потребностей общества в квалифицированных специалистах, обладающих не только глубокими профессиональными навыками, но и высокой культурой и активной гражданской позицией.

Впервые необходимость введения системы фактически государственного образования возникла в России в конце X—первой половине XI веков. В связи с принятием христианства на Руси возникла надобность в подготовке грамотного и объединенного новой верой управленческого аппарата и священников [1, 2].

Аналогичная проблема спустя почти 600 лет встала перед Государем всея Руси Петром I. Проведение реформ требовало большого количества квалифицированных работников, начиная от плотников и строителей, заканчивая инженерами, артиллеристами и государственными служащими. На первых порах нехватку кадров удалось решить путем привлечения иностранных специалистов, но для успешной реализации реформ требовалось создание собственной кузницы кадров.

Именно поэтому созданная в Российской империи Академия наук должна была заниматься не только и не столько “абстрактной научной работой”, сколько обеспечивать научно-техническое обслуживание государства и готовить людей для государственных же нужд [3, 4].

Подготовку высокообразованных служащих для государственных надобностей должен был

осуществлять и созданный в 1755 г. Императорский Московский университет.

В первом параграфе первого Университетского устава 1804 г. было ясно сказано [5]: “Императорский Московский Университет есть высшее ученое сословие, для преподавания наук учрежденное. В нем приготавливается юношество для вступления в различные звания Государственной службы”.

Шло время, и эта важнейшая задача Университета стала, на взгляд автора, забываться. Университет стал восприниматься исключительно как сообщество профессоров и студентов. Конец сложившейся ситуации был положен Университетским Уставом 1884 г., последним Уставом Российской империи и подтвержден “Положением о высших учебных заведениях РСФСР” от 02 сентября 1921 г., первым Уставом советской высшей школы, который определил, что целью вузов является подготовка научных работников для обслуживания научных, научно-технических и производственных учреждений республики [6].

Эта цель не утратила и вряд ли когда-нибудь утратит актуальность, что подтверждается параграфом 10 ныне действующего Устава Федерального государственного бюджетного образования “Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова” (МГУ) от 28 марта 2008 г. [7].

Это цель Университета в целом. А что же такое сейчас сам Университет?

В соответствии с параграфами 29, 32 и 42 действующего Устава “Основными структурными подразделениями Университета являются фа-

культеты ...”, в свою очередь “Факультет состоит из кафедр ...”, более того, “Кафедра ... факультета ... — основные структурные единицы факультета ...”. Таким образом, в жизни университета важную роль играют факультеты и кафедры, именно на них ложится задача подготовки высококвалифицированных кадров.

Физический факультет в своем современном виде создан 1 мая 1933 г. (Приказ по МГУ № 76, 16.04.1933 [8]), тогда же были образованы первые специальные кафедры. Среди них и кафедра физики твердого тела (ФТТ), прошедшая путь от кафедры металлофизики, через кафедру рентгеноструктурного анализа (РСА) к своему современному виду.

Основной “продукцией” кафедры всегда были, есть и будут подготовленные для нужд страны высококвалифицированные специалисты, а также кадры высшей научной квалификации — кандидаты и доктора наук.

Этим целям и задачам в полной мере отвечала, отвечает и будет отвечать кафедра ФТТ. На протяжении всего своего существования кафедра готовит специалистов для нужд материаловедения в самом широком смысле этого понятия, а читаемые курсы находятся на переднем плане структурной физики конденсированных сред.

Созданная в далеком 1933 г. (в начале индустриализации СССР и развития металлургической промышленности) кафедра металлофизики, сконцентрировала свое внимание на подготовке квалифицированных кадров для заводских лабораторий и лабораторий научно-исследовательских институтов — специалистов по рентгеновской металлографии, способных вести рентгеноструктурные исследования атомно-кристаллической структуры металлов и сплавов.

Спустя 20 лет, в 1953 г., профиль подготовки специалистов был изменен: кафедра стала готовить специалистов-физиков широкого профиля с экспериментальным уклоном для научно-исследовательской работы (НИР) в области структурной физики твердого тела не только в сформировавшихся научных направлениях, но и в новых, только создающихся.

В начале 1960-х гг. кафедра стала готовить специалистов по использованию ядерных методов исследования, в первую очередь мессбауэровской спектроскопии, в ФТТ.

В 1975 г. на кафедре начали подготовку специалистов по рентгеновским исследованиям структуры белков и биологических объектов.

В середине 1980-х гг. в рабочем плане кафедры нашли место курсы по структурной физике высокотемпературной сверхпроводимости, использованию рентгеновского излучения и мессбауэровской спектроскопии для исследования дефектной структуры и приповерхностных слоев

функциональных материалов микроэлектроники; а в начале 2000-х гг. — курсы по использованию синхротронного излучения для исследования атомной и магнитной структуры функциональных материалов микро- и нанoeлектроники.

К середине 2010-х гг. кафедра ФТТ стала готовить специалистов, обладающих профессиональными знаниями в области современных проблем физики конденсированных сред и владеющих передовыми методами исследования (рентгеновскими, ядерно-резонансными, рентгеновскими синхротронными) новых перспективных материалов.

Творческая работа сотрудников кафедры воплощалась и продолжает воплощаться в разработке оригинальных учебных курсов и методик их преподавания, в создании учебников, учебных пособий и монографий, создании учебных практикумов и лабораторий и т.п.

Важное место в их деятельности занимают аттестация научных и педагогических кадров, экспертиза учебных и научных работ путем участия в работе Ученых и диссертационных советов, экспертных советов ВАК, Научных и других советов и комиссий Академии наук, Министерства просвещения и Министерства науки и высшего образования, редакционных коллегий энциклопедий, журналов и других изданий. Очень жаль, что эта повседневная работа, весьма важная для отечественной науки и образования, внешне малозаметна и почти не упоминается в книгах по истории университета, а многочисленные свидетельства о ней с годами бесследно исчезают. Но роль ее для страны бесценна.

Исходя из этого автор попытался кратко раскрыть различные стороны деятельности кафедры в ее динамичном развитии на протяжении многих десятилетий.

НАЧАЛО

С самого начала существования Московского университета в нем был профессор физики, но первую полноценную физическую лабораторию создали только в 1888 г. благодаря профессору университета Александру Григорьевичу Столетову. В этой лаборатории студенты старших курсов могли вести практические занятия, а преподаватели в свободное от занятий время могли заниматься научными изысканиями. Физическая лаборатория Московского университета по своему оборудованию и по возможности вести научные исследования существенно отставала от европейских университетов, и А.Г. Столетов мечтал о создании в университете физического института, который стал бы центром экспериментальной физики в России.

В 1896 г. А.Г. Столетов представил проект создания в Императорском Московском университете научно-исследовательского Физического института на базе Физической лаборатории физико-математического факультета. Однако преждевременная кончина не позволила А.Г. Столетову довести начатое дело до конца. Проектирование Физического института велось уже под руководством комиссии в составе Н.А. Умова, А.П. Соколова и П.Н. Лебедева.

Постройку института завершили в 1907 г., а основными научными направлениями в его деятельности стали те области физики, которые находились в сфере интересов П.Н. Лебедева и в значительной мере были связаны с исследованиями электромагнитного излучения.

В контексте дальнейшего повествования необходимо отметить интерес П.Н. Лебедева к природе X-лучей, открытых В.К. Рентгеном в 1895 г. и представлявших собой, по мнению П.Н. Лебедева, УФ-излучение [9].

В то время, когда первая российская физическая школа П.Н. Лебедева только создавалась, российская кристаллографическая школа уже имела мировую известность. Эту известность в первую очередь вызвали работы Е.С. Федорова, основоположника современной кристаллографии. Кристаллографическая наука Московского университета получила бурное развитие с приходом В.И. Вернадского в 1890 г. и Г.В. Вульфа в 1907 г.

Уже к 1910 г. физики Московского университета жили с мыслью о том, что “X-лучи суть лучи ультрафиолетовые” (П.Н. Лебедев), а кристаллографы — о том, что физические свойства кристаллов определяются упорядоченным расположением атомов в пространственных решетках (Г.В. Вульф).

Как известно, аналогичные воззрения, сформировавшиеся в Мюнхенском университете, привели к эпохальному событию, оказавшему значительное влияние на развитие мировой науки, — открытию дифракции рентгеновского излучения при прохождении через кристалл [10]. Поэтому нет ничего удивительного ни в бурной реакции на это открытие Г.В. Вульфа, ни в быстром проведении Г.В. Вульфом и Н.Е. Успенским первых отечественных экспериментальных рентгеноструктурных исследований [11, 12].

К сожалению, в феврале 1911 г. около 130 профессоров и приват-доцентов Московского университета подали в отставку в знак протеста против реакционной политики правительства в отношении университета [13]. Из университета ушли В.И. Вернадский, Н.А. Умов, К.А. Тимирязев, П.Н. Лебедев, А.А. Эйхенвальд, Г.В. Вульф, П.П. Лазарев и другие. Эта акция оказалась губительной для университетской физики [14], а 1911—

1917 гг. стали временем упадка Московского университета.

В 1918 г. Г.В. Вульф смог возвратиться в МГУ. В университете он пользовался авторитетом, был избран председателем предметной комиссии физико-математического факультета и долгое время во многом определял направление преподавания естественных наук. На естественном отделении физико-математического факультета он стал читать лекционные курсы, которые сегодня можно было бы охарактеризовать как цикл лекций по структурной физике твердого тела [15, 16].

С 1919 г. преподаватель В.А. Карчагин, выпускник физико-математического факультета Московского университета 1913 г., начал читать курс “Физика рентгеновых лучей” [15], а с 1923 г. — курс “Рентгентехника” [17].

В 1922 г. на базе Физического института Московского университета был создан Научно-исследовательский институт физики и кристаллографии (НИИФ). Из “Объяснительной записки” [18] к проекту создания НИИФ при МГУ следует, что первоначально в институте планировалось семь научных секций: общей экспериментальной физики, теоретической физики, магнитной спектроскопии, радиологии, оптики, ионизации газов и электроники, молекулярной физики.

Первыми действительными членами института стали Н.Н. Андреев, В.К. Аркадьев, Б.А. Введенский, Г.В. Вульф, В.Д. Зернов, С.Т. Конобеевский, А.Б. Млодзеевский, А.К. Тимирязев, В.И. Романов, Н.Е. Успенский, К.П. Яковлев. Директором был назначен В.И. Романов [19].

С самого начала существенной областью деятельности НИИФ стала кристаллография, на базе которой начинает развиваться направление рентгеноструктурных исследований, связанное с именами Н.Е. Успенского и С.Т. Конобеевского. К середине 1920-х гг. на физико-математическом факультете МГУ сформировался круг сотрудников, научные интересы которых были связаны с проблемами радиорентгенологии, и Г.В. Вульф предложил организовать в университете новую специализацию, а впоследствии, возможно, и кафедру. Однако тяжелая болезнь и преждевременная смерть в 1925 г. не позволили ему в полной мере осуществить задуманное.

В 1923/1924 учебном году на математическом отделении физико-математического факультета в цикле “физика” было организовано обучение по специальности “радиорентгенология” [20].

Непосредственная подготовка к созданию в МГУ специальной кафедры началась в 1926 г. при активном участии доцентов В.А. Карчагина (рис. 1) и А.А. Глаголевой-Аркадьевой (рис. 2), ассистента Е.С. Четвериковой (рис. 3). Для чтения основного курса по РСА (“рентгентехнические изме-



Рис. 1. Владимир Александрович Карчагин (1887–1948).

рения кристаллов” [21]) пригласили на должность приват-доцента С.Т. Конобеевского.

Первыми слушателями курса С.Т. Конобеевского стали М.А. Борисова, И.В. Виккер, Г.С. Жданов, А.И. Любимцев, И.И. Мирер (рис. 4). Среди слушателей второго и третьего наборов были В.И. Иверонова, М.М. Уманский, В.П. Тарасова, Я.П. Селицкий.

Уже в 1930 г. первые специалисты-радиорентгенографы с университетским образованием начали самостоятельную работу в лабораториях научно-исследовательских институтов страны. Впоследствии многие из них сыграли значительную роль в развитии рентгеноструктурного анализа в СССР, создав и возглавив первые специализированные рентгеновские лаборатории на заводах, в отраслевых и академических НИИ, а также кафедры и лаборатории в вузах.

КАФЕДРА РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

В 1932 г. специальность “радиорентгенология” превратилась в кафедру металлофизики (заведующий С.Т. Конобеевский), предназначенную для подготовки рентгенологов-металлофизиков и делившуюся на рентгеноструктурную (руководитель С.Т. Конобеевский) и магнитологическую (руководитель Н.С. Акулов) части.



Рис. 2. Александра Андреевна Глаголева-Аркадьева (1884–1945).

Сотрудниками кафедры стали недавние выпускники университета В.И. Иверонова, Г.С. Жданов, И.И. Мирер, В.П. Тарасова, М.М. Уманский, А.И. Ельников. На кафедру была приглашена М.И. Захарова, выпускница металлургического факультета Московской горной академии.

Формирование научных направлений, развиваемых на кафедре, определялось двумя тенденциями, характерными для университетской нау-



Рис. 3. Елизавета Сергеевна Четверикова (1892–1983).



Рис. 4. С.Т. Конобеевский (третий слева в нижнем ряду) с первыми специалистами-радиорентгенологами. Г.С. Жданов (первый справа в верхнем ряду), А.И. Любимцев (второй слева в нижнем ряду).

ки: с одной стороны — изучение фундаментальных закономерностей строения вещества, с другой — стремление ответить на запросы практики. НИР сотрудников кафедры, а также студентов-дипломников и аспирантов велась в лабораториях НИИФ под общим руководством заведующего кафедрой в тесном контакте с промышленностью. Использовались при этом и возможности лаборатории рентгенографии Московского государственного НИИ цветных металлов (ГИНЦветМет), которой вплоть до 1941 г. продолжал руководить по совместительству С.Т. Конобеевский.

Основные направления кафедральных НИР в предвоенный период были связаны с металлофизической проблематикой.

В 1939 г. кафедру металлофизики преобразовали в кафедру РСА (заведующий С.Т. Конобеевский).

Исследования кристаллического строения холоднообработанных металлов и сплавов с помощью РСА, начатые Н.Е. Успенским и С.Т. Конобеевским в 1920-е гг., были продолжены и развиты Г.С. Ждановым и В.И. Ивероной. Они исследовали текстуры деформации и рекристаллизации металлов и сплавов.

С.Т. Конобеевский разрабатывал термодинамическую теорию распада пересыщенных твердых растворов.

М.И. Захарова и В.П. Тарасова исследовали процессы распада пересыщенных твердых растворов и фазовых превращений под воздействием деформации и последующих термообработок.

А.И. Ельников и Я.П. Селицкий вели исследования внутренних напряжений и их влияние на диффузию и фазовые превращения.

М.М. Уманский начал разработку аппаратуры и методики для проведения электронографических и рентгенографических исследований.

В 1938 г. И.Б. Боровский и М.А. Блохин в составе кафедры организовали лабораторию по рентгеновской спектроскопии и начали работы по созданию аппаратуры и методики рентгено-спектрального анализа.

По широте охвата направлений дифракционного структурного анализа тематика кафедры не имела себе равных в СССР, а сама кафедра стала ведущим учебно-научным центром подготовки специалистов по применению рентгеновских лучей к исследованию материалов. Научные публикации ее сотрудников стали широко известны в стране и за рубежом.

К этому периоду относится и начало работы на кафедре общемосковского семинара по РСА, который собирался регулярно (раз в неделю) и стал своеобразной школой рентгеноструктурщиков для многих заводских работников. На заседаниях семинара обсуждались новинки научной литера-

туры и заслушивались практически все оригинальные работы по рентгенографии, выполненные в научных лабораториях Москвы. Приезжали докладчики и из других городов Советского Союза.

В годы становления новой специальности сотрудникам кафедры надо было разрабатывать программы специальных курсов и создавать учебники по рентгенографии для университетов и технических вузов. Такой литературы ни в СССР, ни за рубежом еще не было.

В 1937 г. появился первый том двухтомного курса Г.С. Жданова и Я.С. Уманского “Рентгенография металлов”, отдельные разделы которого написали А.И. Любимцев и Я.П. Селицкий. Этот учебник был рекомендован Комитетом по делам высшей школы в качестве учебника для ВТУЗов.

В юбилейные дни 20-летия Октябрьской революции председатель Всесоюзного комитета по делам высшей школы при Совете народных комиссаров СССР С.В. Кафтанов в своем докладе назвал учебник Г.С. Жданова и Я.С. Уманского “образцом учебников для высших учебных заведений”. С похвалой упомянул этот учебник в своем докладе, опубликованном в газете “Правда”, и Председатель Совета народных комиссаров В.М. Молотов.

Второй том учебника “Рентгенография металлов” вышел в 1938 г.

Эти учебники по достаточно редким тогда специальностям, изданные пяти тысячными тиражами, разошлись в считанные месяцы. Вскоре потребовалось новое их издание, которое появилось в 1941 г. Но и этот учебник главным образом ориентирован на студентов ВТУЗов, а университетская программа подготовки специалистов — научных работников — требовала другого учебного пособия. В 1940 г. вышла книга Г.С. Жданова “Основы рентгеновского структурного анализа”, ставшая первым в мире университетским учебником по курсу РСА. К участию в написании ряда разделов этой книги был привлечен А.И. Китайгородский — недавний студент-дипломник Г.С. Жданова.

Учебник Г.С. Жданова “Основы рентгеновского структурного анализа” сразу стал настольной книгой для многих поколений отечественных рентгеноструктурщиков, а имя автора приобрело всесоюзную известность. Даже сейчас, спустя более 80 лет, учебник не утратил своего значения, ибо главной и характерной его чертой является ясное и строгое изложение фундаментальных принципов рентгеновского дифракционного структурного анализа.

В те же годы вышла книга доцентов кафедры И.Б. Боровского и М.А. Блохина “Рентгеноспектральный анализ”.

Особое место в научной проблематике кафедры рентгеноструктурного анализа и НИИФ не

только в эти, но и в последующие годы занимали разработки аппаратуры для РСА.

В то время в СССР практически отсутствовало научное приборостроение, в частности рентгеноструктурное. Вместе с тем потребности в научном оборудовании как в системе академических и отраслевых институтов, так и в заводских лабораториях были огромны.

Состояние научного приборостроения в стране очень ярко охарактеризовано в письме академика В.И. Вернадского на имя вице-президента АН СССР академика О.Ю. Шмидта, написанном 14 июня 1941 г. буквально накануне Великой Отечественной войны. Вот некоторые строки из него: “... самыми насущными [требованиями жизни] я считаю прежде всего помещения, отвечающие потребностям лабораторий, и, во-вторых, наличие в институтах и лабораториях научной аппаратуры, находящейся на уровне современного знания.

... у нас нет ни одного структурного современного рентгенометрического аппарата...

... Президиум должен поставить в тесной связи с государственным планом пятилеток план тех звеньев научной работы, которые отсутствуют в нашей стране. Прежде всего очевидно должен быть построен в годичный срок на широкой базе Институт для изготовления научных аппаратов и приборов, достаточно мощный и гибкий в своей структуре. Сейчас, в эпоху мировой войны, мы не должны этого дела откладывать, т.к. при отсутствии этого мы можем очутиться в том положении, что будем быстро отставать от темпа научно-го развития”.

Великая Отечественная война отодвинула на второй план вопрос о разработке аппаратуры для научных исследований, но он был поставлен на повестку дня вскоре после ее окончания.

В 1949 г. Президиум АН СССР принял постановление «Об организации при отделении физико-математических наук “Комиссии по рентгенографии”» под председательством члена-корреспондента АН СССР Г.В. Курдюмова. Заместителями были назначены профессора Г.С. Жданов и Ю.С. Терминасов. В состав комиссии входил ряд секций, среди которых были:

— секция “Рентгеноструктурного анализа” (председатели член-корреспондент АН СССР Н.В. Белов и профессор Г.С. Жданов);

— секция “Аппаратуры и методики рентгеноструктурного анализа” (председатель доцент М.М. Уманский);

— секция “Рентгеноспектрального анализа” (председатель профессор И.Б. Боровский).

Задачей комиссии по рентгенографии было внедрение методов РСА для контроля материалов, получения новых материалов, разработки



Рис. 5. Герман Степанович Жданов (1906–1991).



Рис. 6. Мария Ивановна Захарова (1904–1994).

технологических процессов и т.п. Отдельные разделы — “...создание и расширение производства аппаратуры рентгеноструктурного и рентгено-спектрального анализа... расширение и внедрение научных исследований через всесоюзное содействие...”

В материалах этого Постановления Президиума АН СССР непосредственно упоминались приборные разработки МГУ, проводившиеся на кафедре РСА.

В результате организующей деятельности Комиссии по рентгенографии, которую с 1952 г. возглавил профессор Г.С. Жданов и в которую входили И.Б. Боровский и М.М. Уманский, одними из основных направлений деятельности кафедры стали разработка, создание и внедрение в производство аппаратуры для РСА.

В 1948 г. В.И. Иверонова перешла на кафедру общей физики для физиков на должность профессора, а с 1951 г. стала заведовать этой кафедрой. В 1950 г. профессор С.Т. Конобеевский ушел из МГУ. Кафедру РСА возглавил (на условиях совместительства) профессор И.Б. Боровский, основным местом работы которого был Институт металлургии АН СССР, где он заведовал рентгено-спектральной лабораторией.

КАФЕДРА ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

В 1953 г. физический факультет переехал из старого здания на Моховой в новое на Ленинских горах, а кафедру РСА на условиях совместительства возглавил профессор Герман Степанович Жданов (рис. 5), одновременно руководивший в Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова (**НИФХИ**) рентгеновской лабораторией и заведовавший созданной им в Московском инженерно-физическом институте кафедрой металлофизики.

В ту пору на кафедре было всего 16 сотрудников. Как вспоминала позже М.И. Захарова (рис. 6): “Кафедра в то время имела маленький профессорско-преподавательский штат: профессора Г.С. Жданов, М.И. Захарова, на полставки профессор И.Б. Боровский, доцент М.М. Уманский, ассистент Е.В. Колонцова”.

Приход профессора Г.С. Жданова на кафедру совпал по времени с резко усилившейся в физической науке ролью проблематики ФТТ. Чутко улавливавший все новации Г.С. Жданов решил не только изменить “профиль” кафедры, но и дать ей новое название, которое скорее намечало курс ее развития, нежели констатировало тогдашнее состояние. Так, с 1953 г. кафедра РСА стала называться кафедрой физики твердого тела. По-видимому, в то время кафедра с таким названием была единственной в университетах СССР и ей пред-



Рис. 7. Марк Моисеевич Уманский (1906–1996).



Рис. 8. Сергей Сергеевич Квитка (1910–1985).

стояло самой определить, чем заниматься и каких специалистов готовить. Физик, специализирующийся в области ФТТ, должен был обладать широким научным кругозором. Только при этом условии он мог бы успешно работать не только в сформировавшихся научных направлениях, но и в новых, только создающихся.

Профессор Г.С. Жданов выстроил четкую взаимосвязь хорошо известных частей, предложив цепочку: от состава вещества к его атомно-кристаллической структуре и к их общей функции — физико-химическим свойствам, т.е. “состав—структура—свойства”. В свете этого он предложил готовить на кафедре специалистов-физиков широкого профиля с экспериментальным уклоном для НИР в области структурной физики твердого тела и рентгенокопии. Основным стержнем учебного плана кафедры стали последовательное изучение элементарных процессов, происходящих в твердых телах, и создание полной микроскопической (атомно-молекулярной и электронной) теории твердого тела.

Основные научные направления, развиваемые на кафедре, оставались практически теми же. М.И. Захарова с сотрудниками продолжала вести исследования в области фазовых превращений в металлических сплавах; И.Б. Боровский возглавлял работу рентгеноспектральной лаборатории; Е.В. Колонцова исследовала пластически деформированные кристаллы.

Г.С. Жданов сформировал еще одну научную группу по исследованию структуры веществ с особыми физическими свойствами (сверхпроводящими, пьезо- и сегнетоэлектрическими), которая вела совместную научную работу с Институтом физических проблем АН СССР и НИФХИ им. Л.А. Карпова.

Наиболее мощным направлением в научно-исследовательской деятельности кафедры в 1950-х гг. по-прежнему оставалось аппаратурно-методическое. В группе доцента М.М. Уманского (рис. 7) велись научно-исследовательские и опытно-конструкторские разработки рентгеновских камер различного назначения для РСА, готовилась техническая документация для изготовления небольших партий рентгеновских камер на базе мастерских физического факультета МГУ.

Было разработано более 10 типов камер, среди которых имелись камеры для исследования как поликристаллов, так и монокристаллов. Наряду с приборами, использующимися при любых рентгенографических исследованиях (порошковые камеры РКД, РКУ-86/96/114 и камера Лауэ РКСО), были созданы приборы для более глубоких структурных исследований монокристаллов (РКВ, РКОП, КФОР, РГНС), а также предназначенные для проведения фазового анализа и прецизионных измерений параметров (РКЭ, РКФ, КМСР).

В этой работе наряду с кафедрой (М.М. Уманский, С.С. Квитка (рис. 8), В.В. Зубенко) и лабораторией опытных конструкций (Ю.В. Шарлов-

ский, Б.К. Боголюбов) участвовали представители экспериментальных мастерских (Ю.Ю. Терлецкий, В.И. Ерофеев, Ю.В. Гольдберг). Они освоили выпуск 10 различных типов рентгеновских камер, и к 1958 г. силами экспериментальных мастерских их было изготовлено 770 штук.

Однако даже такого количества было явно недостаточно для все возрастающих потребностей отечественных рентгеновских лабораторий. В 1952 г. по постановлению Правительства СССР серийный выпуск отдельных видов камер организовали на Томском манометровом заводе, а с 1956 г. — на Ленинградском инструментальном заводе. Внедрение, а точнее работа по налаживанию и отработке технологии, и само производство камер потребовали от сотрудников кафедры С.С. Квитки и В.В. Зубенко огромных интеллектуальных и физических затрат. В течение нескольких лет они дневали и ночевали на предприятиях — и успех был достигнут: камеры пошли в серийное производство. Общее количество выпущенных промышленностью по разработкам кафедры ФТТ прецизионной аппаратуры для РСА к 1963 г. превысило 8000 штук. Этими приборами оснастили большинство рентгеновских лабораторий СССР и даже удалось организовать их экспорт в некоторые социалистические страны.

Во второй половине 1950-х гг. на кафедре была создана научная группа по изучению структуры белков под руководством к.ф.-м.н. Н.С. Андреевой, в которую вошли М.И. Миллионова, Н.Е. Шудкевер, Н.Г. Есипова, В.Р. Мелик-Адамьян, В.Н. Рогуленкова. Развитие исследований в этом направлении вскоре потребовало существенных финансовых затрат и значительной кадровой поддержки, поэтому, к сожалению для кафедры, в 1960 г. вся биофизическая группа перешла в Институт биофизики, а затем в Институт молекулярной биологии АН СССР, где Н.С. Андреева возглавила лабораторию РСА белков.

В 1957 г. наметилось новое направление и в группе аппаратуры и методики: кафедра активно включилась в работы по проблемам жаропрочности металлических сплавов, координируемым АН СССР. В связи с этим в 1958—1964 гг. были разработаны приборы, обеспечивающие проведение рентгенографических исследований на образцах, находящихся в вакууме или в атмосфере инертного газа при температурах до 1800°C.

В начале 1960-х гг. на кафедре появились новые возможности в связи с применением в ФТТ ядерных методов исследования, в первую очередь недавно открытого эффекта Мессбауэра. Интерес к мессбауэровской спектроскопии был огромен. В Научно-исследовательском институте ядерной физики МГУ В.С. Шпинелем, Н.Н. Делягиным и В.Я. Брюхановым велась интенсивная работа в этом направлении, и молодой сотрудник кафедр

ры Р.Н. Кузьмин, хорошо знакомый с ядерной физикой, начал с ними совместную научную деятельность.

Г.С. Жданов подключил к Р.Н. Кузьмину своего аспиранта Н.С. Ибраимова, и они вдвоем с помощью замечательного механика кафедры П.А. Иванова и работников экспериментальных мастерских физического факультета смонтировали две экспериментальные установки для изучения эффекта Мессбауэра в твердых телах. Так, на кафедре возникла научная группа ядерной ФТТ, начавшая интенсивные исследования под руководством доцента Р.Н. Кузьмина (рис. 9). Исключительная коммуникабельность и общительность последнего позволили ему не только установить хорошие контакты с рядом институтов атомных и ядерных исследований в Москве, Дубне и Обнинске, но и собрать группу молодых энтузиастов из числа студентов, только что пришедших на кафедру, среди которых были А.В. Колпаков, С.В. Никитина, С.К. Ковалева, Т.С. Гендлер, А.А. Новакова.

В августе 1964 г. при кафедре ФТТ организовали “Проблемную лабораторию атомно-кристаллической структуры веществ с особыми физическими свойствами”. Ее научным руководителем был назначен заведующий кафедрой профессор Г.С. Жданов.

Перед проблемной лабораторией стояли две основные научные задачи:

— разработка методов и исследование атомно-электронной структуры сверхпроводников, полупроводников, пьезо- и сегнетоэлектриков, ферромагнетиков, лазеров в широком диапазоне температур и давлений (от температуры жидкого гелия до 2000°C, от 1 до 1 млн. атм.);

— разработка и применение методов ядерной физики к исследованиям твердого тела (нейтронография, эффект Мессбауэра, действия излучения на твердое тело).

Новый импульс в развитии кафедры пришелся на начало 1970-х гг. В конце 1969 г. профессор В.И. Иверонова (рис. 10) была вынуждена отказаться от заведования кафедрой общей физики для физического факультета и вернулась на кафедру ФТТ. Вместе с ней на кафедру перешла большая часть ее научной группы (д.ф.-м.н. А.А. Кацнельсон, ассистент Г.П. Ревкевич, инженеры и старшие лаборанты С.В. Свешников, В.М. Силонов, Н.Н. Ступина, Е.И. Боднева, А.М. Силонов и др.).

В начале 1970-х гг. в группе Р.Н. Кузьмина приступили к теоретическим и экспериментальным исследованиям в области мессбауэровской оптики в направлении создания γ -лазера. Работы велись в тесном содружестве с академиком Р.В. Хохловым, к их выполнению были привлечены научные сотрудники В.А. Бушуев,



Рис. 9. Научная группа Рунара Николаевича Кузьмина, 1969 г.; стоят аспиранты С.Б. Зезин, В.А. Головнин, Винай Агарвал (Индия), С.М. Иркаев, ст. мастер И.Ф. Поплавский, к.ф.-м.н., ассистент А.В. Колпаков, аспиранты М.А. Андреева, С.Т. Тамаев, Леу Тяу (Вьетнам), студент Ерназ Мохамед (Тунис), аспирант А. Атеф (Египет); сидят: студент И. Шпинель, к.ф.-м.н., м.н.с. С.В. Никитина, д.ф.-м.н. Р.Н. Кузьмин, инженер А.А. Новакова, аспирант С. Лосиевская, студент С. Слободчиков.



Рис. 10. Научная группа Валентины Ивановны Ивероной; стоят В.И. Кисин, Н.Н. Ступина, Г.П. Ревкевич, Н. Кравченко, Е.Г. Розанцева, С.В. Свешников; сидят: В.М. Силонов, В.П. Тарасова, А.А. Кацнельсон, В.И. Иверона, И.М. Попова.



Рис. 11. Андрей Васильевич Колпаков (1941–1993).

В.С. Засимов, А.А. Опаленко, А.И. Фиров, большая группа аспирантов (А.С. Карнюхин, А.А. Майер, Б.И. Манцызов и др.), а также ряд сотрудников МГУ.

В группе профессора В.И. Ивероновой научные исследования велись по двум направлениям: изучение ближнего порядка в металлических сплавах и многоволновая динамическая дифракция рентгеновских лучей.

Систематические экспериментальные исследования ближнего порядка в кристаллах впервые в СССР были начаты В.И. Ивероновой и А.А. Кацнельсоном еще в конце 1950-х гг., а к 1970-м гг. это направление получило заметное развитие. В работах участвовали многие сотрудники их научной группы (А.П. Звягина, Г.П. Ревкевич, И.И. Попова, В.М. Силонов, А.М. Силонов, С.В. Свешников, Я.И. Граевская и другие).

Результаты экспериментальных исследований были обобщены В.И. Ивероновой и А.А. Кацнельсоном в первой в мире монографии “Ближний порядок в твердых растворах” (1970 г.), а ее авторы удостоены премии имени Е.С. Федорова АН СССР (1979 г.). В дальнейшем это направление в группе профессора А.А. Кацнельсона было усилено теоретическими исследованиями с помощью более мощных и современных методов электронной теории твердого тела — псевдопотенциала и когерентного потенциала (Л.И. Ястребов, В.М. Силонов, В.С. Степанюк и другие). Выявлена связь параметров ближнего порядка с

псевдопотенциалами отдельных химических элементов, входящих в состав сплава, и разработана методика прогнозирования характера упорядочения на основе анализа структуры кривой плотности электронных состояний вблизи поверхности Ферми.

Во второй половине 1970-х гг. самостоятельные научные направления стали развивать А.В. Колпаков, А.С. Илюшин, В.М. Силонов, М.А. Андреева, В.А. Бушуев и А.А. Новакова.

А.В. Колпаков (рис. 11) сосредоточил свое внимание на различных аспектах динамической теории рассеяния рентгеновского и мессбауэровского излучений и ее применения для разработки методов диагностики конденсированных сред. Наиболее существенными результатами стали проведенный им анализ математической постановки обратных задач дифракции в одномерно искаженных кристаллах и разработка численных алгоритмов решения для количественной вычислительной диагностики одномерно искаженных кристаллов (эпитаксиальных тонких пленок варизонных структур, диффузионных слоев и т.п.). Высокую эффективность алгоритмов доказали при восстановлении строения практически важных кристаллов по реальным экспериментальным данным, достоверность полученных результатов подтвердили независимыми разрушающими методами контроля.

А.С. Илюшин (рис. 12) приступил к систематическому изучению структурных, магнитных и термодинамических свойств магнитоупорядочивающихся сплавов и соединений на основе $4f$ - и $3d$ -металлов и начал разработку аппаратуры и методов низкотемпературной (гелиевой) рентгеновской дифрактометрии. Где, используя метод низкотемпературной (гелиевой) рентгеновской дифрактометрии, обнаружил в редкоземельных фазах Лавеса явление “внутренней гигантской спонтанной магнитострикции”.

В.М. Силонов (рис. 13) проводил систематические экспериментальные и теоретические исследования межатомных корреляций в металлических сплавах.

М.А. Андреева развивала ковариантную теорию мессбауэровской оптики и дифракции в условиях полного внешнего отражения мессбауэровского и рентгеновского отражения, в рамках которой построила матричную теорию дифракции рентгеновского излучения в условиях полного отражения с учетом искажений кристаллической структуры вблизи поверхности.

В.А. Бушуев разрабатывал теоретические проблемы рентгенодифракционной физики неупругого рассеяния, в рамках которого создал теорию когерентных и дифракционных явлений при неупругом и диффузном рассеянии рентгеновских лучей в совершенных и несовершенных кристал-



Рис. 12. Александр Сергеевич Илюшин (1943–2021).

лах, обнаружил и исследовал новое явление — когерентный комптон-эффект.

А.А. Новакова выполнила цикл экспериментальных исследований структурных превращений в аморфных металлических сплавах с использованием развитого ею метода мессбауэровской конверсионной спектроскопии.

В апреле 1987 г. профессор Г.С. Жданов по личному заявлению был освобожден от обязанностей заведующего кафедрой, и заведующим назначили Александра Сергеевича Илюшина.

В 1990–2000 гг. научная работа сотрудников кафедры проводилась по двум госбюджетным темам: “Взаимодействие излучений с конденсированными средами” и “Порядок–беспорядок в конденсированных средах, включая “открытые системы””.

Основные теоретические и экспериментальные исследования на кафедре проводились в области создания новых дифракционных методов рентгеновской, синхротронной и мессбауэровской диагностики материалов, в области разработки теории структурированных конденсированных сред, физики открытых твердотельных и низкоразмерных структур, компьютерного моделирования их структуры с использованием метода молекулярной динамики, в области экспериментальных исследований структурных и магнитных фазовых переходов в конденсированных системах с особыми физическими свойствами. В значительной степени постановка этих работ была обусловлена запросами промышленности высоких технологий и современными тенденциями в мировой науке.



Рис. 13. Валентин Михайлович Силонов (1942–2021).

В группе профессора А.А. Кацнельсона выполнен цикл исследований структурной эволюции систем “металл–водород” и предложен атомно-структурный механизм эволюции таких систем (Г.П. Ревкевич, В.М. Авдюхина, А.А. Анищенко); методами молекулярной динамики изучаются структуры цепочек, кластеров и ультратонких пленок металлов на металлических поверхностях (А.Э. Мороз, О.В. Лысенко, Д.И. Бажанов, Д.В. Цивлин).

После кончины А.А. Кацнельсона в 2005 г. экспериментальные исследования структурной эволюции систем “металл–водород” ведутся под руководством В.М. Авдюхиной. Исследования электронных и магнитных свойств наноструктур на металлических и диэлектрических поверхностях, а также процессов их формирования и роста ведутся под руководством Д.И. Бажанова.

В группе профессора А.С. Илюшина методами РСА и мессбауэровской спектроскопии выполнен цикл экспериментальных комплексных исследований структурных и магнитных превращений в фазах высокого давления на основе систем редкоземельных интерметаллидов и в их гидридах и дейтеридах, изучено влияние различных локальных неоднородностей на формирование магнитных свойств. На основе развитой А.С. Илюшиным методики исследованы квазибинарные системы $MnSnFe/MnSiFe$ (С.-М.Ш. Машаев) и $EgTbMn_2$ и $HoTbMn_2$, синтезированные при высоких давлениях (Аль Дарвиш Мариам Маджид);

соединения YBaCuFeO (В.С. Мойса); висмутсодержащие монокристаллы высокотемпературных сверхпроводников (Мустафа Бассам Махмуд); сплавы системы $b\text{-Mn-Sn-Fe}$ (А.С. Виноградова) и Pr-Fe (Е.А. Рыкова); фазы высокого давления систем: $\text{Dy}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ с водородом и дейтерием (И.А. Персикова), $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$, $\text{Yb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ и их дейтериды (И.В. Спажакин); редкоземельные фазы Лавеса RFe_2 , $(\text{Tb,Dy,Ho})\text{Fe}_2$, $\text{Yb}(\text{Fe,Mn})_2$ (А.Б. Баранов).

В группе профессора В.А. Бушуева методами высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии и рефлектометрии исследовались кристаллы с микродефектами (А.П. Петраков), развивалась теория, описывающая рост многослойных пленок (В.В. Козак); был разработан общий подход к восстановлению профиля распределения плотности вдоль нормали к поверхности образца по данным высокоразрешающей рентгеновской рефлектометрии (А.Г. Сутырин); развит метод диагностики приповерхностных слоев полупроводниковых структур на основе зеркального отражения рентгеновских лучей в условиях некомпланарной дифракции (А.П. Орешко); развит метод рентгеновского фазового контраста (патент РФ 2115943 от 16 янв.1997 г., совместно с В.Н. Ингалом и Е.А. Беляевской) и решены прямая и обратная задачи метода рентгеновского фазового контраста (А.А. Сергеев); проводились исследования взаимодействия оптического излучения с фотонными кристаллами (А.Д. Прямыков) и ультрахолодных нейтронов на движущихся фазовых решетках (А.И. Франк). Результаты этой работы нашли свое применение при создании рентгеновского лазера на свободных электронах XFEL (г. Гамбург, Германия).

Профессор Р.Н. Кузьмин совместно с коллегами с факультета вычислительной математики и кибернетики проводил исследования в области квантоники, а также глобальных и супернакопительных физических процессов. Им разработана математическая модель тектонических постэффektов в Каспийском регионе.

В группе профессора А.А. Новаковой выполнен цикл мессбауэровских исследований аморфных и наноразмерных металлических систем, а также изучены структурные и химические состояния железосодержащих белков фотосинтетических мембран различных организмов (бактерии, водоросли, клетки) (Т.Ю. Киселева, Н.Д. Манюрова, О.В. Агладзе, Г.А. Петровская, Х.Х. Валиев).

А.Г. Хунджуа проводил экспериментальные исследования взаимосвязи бездиффузионных и диффузионных фазовых превращений в твердых растворах замещения с мартенситной неустойчивостью решетки. Установленные им закономерности изменения мартенситных свойств при рас-

паде твердых растворов, по существу, очерчивают временные и температурные интервалы, в которых возможна надежная эксплуатация изделий из никелида титана. В дальнейшем в группе под его началом был выполнен цикл экспериментальных исследований структурных превращений мартенситного типа в распадающихся твердых растворах замещения. Отдельно отметим, что с середины 1990-х гг. профессор А.Г. Хунджуа стал уделять значительное внимание проблемам физического образования в средней и высшей школе и работе со школьниками.

Е.Н. Овчинникова разработала теоретико-групповые основы резонансной дифракционной спектроскопии электронных и ядерных состояний в кристаллах с различными типами структурных несовершенств. Результаты этих исследований нашли применение при постановке экспериментов по резонансной дифракции и резонансному поглощению рентгеновского синхротронного излучения на всех ведущих мировых источниках синхротронного излучения.

В группе Е.Н. Овчинниковой изучалась энергетическая, угловая и поляризационная зависимости как “запрещенных” отражений (отражений, запрещенных симметрией кристалла, но возникающих благодаря анизотропии локального окружения резонансного атома при энергии излучения, близкой к краям поглощения этого атома) в оксиде цинка и железо-иттриевом гранате (К.М. Колчинская, А.П. Орешко), германии, HoFe_2 и Fe_3BO_6 (А.А. Антоненко, А.П. Орешко), кристаллах RDP и KDP (К.А. Акимова, А.П. Орешко) и многих других, так и сигналов различных рентгеновских дихроизмов (К.А. Козловская, А.П. Орешко). Исследование этих зависимостей позволило наблюдать разные виды упорядочения в кристаллах (помимо упорядочения в расположении атомов, доступного традиционным рентгеновским дифракционным методом): магнитное, зарядовое, орбитальное, визуализировать тепловые колебания атомов, антиферромагнитные домены и др. Одним из последних достижений в этой области является развитие метода определения знака взаимодействия Дзялошинского–Мории, которое играет важную роль для спинтроники и скирмионики.

В рамках работ, инициированных Е.Н. Овчинниковой, в 2014 г. А.П. Орешко успешно защитил докторскую диссертацию, посвященную теоретическому исследованию явлений, возникающих при резонансной дифракции рентгеновского синхротронного излучения в кристаллах, обладающих локальной анизотропией, а также в средах, в которых локальная анизотропия вызвана одно-временным наличием нескольких анизотропных факторов.



Рис. 14. Алексей Павлович Орешко.

С 2001 г. все научные исследования сотрудников кафедры ведутся в рамках одной госбюджетной темы “Структурная эволюция самоорганизующихся твердотельных систем (на мезо- и атомном уровнях)”.

В рамках этой темы Т.Ю. Киселева разработала стратегию идентификации реальной структуры сложных композитных материалов методом мессбауэровской спектроскопии. Эффективность предложенного подхода для осуществления целенаправленного получения функциональных материалов в неравновесных условиях механохимического синтеза была убедительно показана на примере различных железосодержащих композитных систем.

В группе М.А. Андреевой исследовалось магнитное упорядочение в многослойных ультратонких структурах. Используемые методы основываются на резонансных эффектах взаимодействия рентгеновского синхротронного излучения с веществом вблизи краев поглощения атомов или резонансных энергий ядерного рассеяния в условиях зеркального отражения от гладких поверхностей. Была развита в самом общем виде теория рентгеновской рефлектометрии для анизотропных и гиротропных слоев, базирующаяся на тензорных свойствах резонансной восприимчивости среды (А.Г. Смехова); проведено теоретическое исследование поляризационных эффектов, возникающих при отражении рентгеновского излучения вблизи краев поглощения (Е.Е. Одинцова); разработана методика обработки временных спектров ядерно-резонансного отражения, измененных для нескольких углов скольжения, и угловых зависимостей интегральной задержанной

по времени распада интенсивности отражения (кривых ядерно-резонансной рефлектометрии), позволяющая восстанавливать как параметры сверхтонких взаимодействий, так и профили распределения по глубине резонансных ядер, характеризующихся различными типами сверхтонких параметров (Н.Г. Моница); развита теория рентгеновской рефлектометрии на случай отражения поляризованного рентгеновского излучения от многослойных структур с учетом их анизотропии, возникающей вблизи краев поглощения, в кинематическом приближении (Ю.Л. Репченко); проведены эксперименты по поляризационному анализу отраженного излучения в мессбауэровской и рентгеновской магнитной резонансной рефлектометрии (Р.А. Баулин). В результате этой работы были созданы специализированные программные комплексы обработки экспериментальных данных, получившие широкое распространение среди мирового сообщества.

Старший научный сотрудник И.Р. Прудников проводил научные исследования в области дифракции и диффузного рассеяния рентгеновских лучей в многослойных наноструктурах.

В апреле 2021 г., после скоропостижной кончины профессора А.С. Илюшина, заведующим кафедрой физики твердого тела был назначен профессор Алексей Павлович Орешко (рис. 14).

В настоящее время кафедра продолжает проводить научные исследования по основным направлениям:

- исследование взаимодействия рентгеновских лучей, нейтронов и излучения оптического диапазона с различными объектами (кристаллами, многослойными упорядоченными структурами и решетками) (профессор В.А. Бушуев);
- исследование структурных фазовых превращений мартенситного типа в металлических сплавах, в том числе в сплавах с эффектами памяти формы (профессор А.Г. Хунджуа, доцент Е.А. Бровкина);
- исследование магнитного послойного упорядочения в многослойных нанопленках (главный научный сотрудник М.А. Андреева);
- изучение структурной эволюции компонентов системы в процессе получения нанокompозитов, исследование явлений самоорганизации в этих системах и выявление физико-химических факторов, определяющих эти явления (главный научный сотрудник А.А. Новакова);
- синхротронные исследования конденсированных сред (профессор Е.Н. Овчинникова, профессор А.П. Орешко);
- дифракция и диффузное рассеяние рентгеновских лучей в многослойных наноструктурах (старший научный сотрудник И.Р. Прудников);

– исследование влияния структурных неоднородностей и газообразующих примесей на фундаментальные и функциональные свойства редкоземельных металлов и сплавов на их основе (ведущий научный сотрудник И.С. Терешина);

– изучение эволюции кооперативных структурно-фазовых эффектов в релаксирующих системах палладий–металл–водород (доцент В.М. Авдюхина, научный сотрудник О.В. Акимова);

– изучение структурно-фазовых и функциональных характеристик упрочняющих покрытий, включая алмазоподобные (доцент В.М. Авдюхина);

– исследование взаимосвязи структуры и свойств композиционных материалов (доцент Т.Ю. Киселева);

– исследование квантовых свойств магнитных наноструктур методами компьютерного моделирования (старший преподаватель Д.И. Бажанов).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вне всякого сомнения, представлена только часть вековой истории кафедры физики твердого тела. И все это время работники кафедры вели и ведут активную научную и педагогическую деятельность, оставаясь на переднем крае науки и работая на благо Московского университета и России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Повесть временных лет / подготовка текста, перевод, статьи и комментарии Д.С. Лихачева; под ред. Адриановой-Перетц В.П. СПб: Наука, 1996. С. 190.
2. Днепров Э.Д., Кошелева О.Е., Корнетов Г.Б. и др. Очерки истории школы и педагогической мысли народов СССР. С древнейших времен до конца XVII в. М.: Педагогика, 1989. 479 с.
3. Осипов Ю.С. Академия наук в истории Российского государства. М.: Наука, 1999. 204 с.
4. История Академии наук СССР: в 3 т. Т. 1 (1724–1803) / Глав. ред. акад. К.В. Островитянов. М.; Л.: Изд-во Акад. наук СССР, 1958. 484 с.
5. Гена Е.И. Уставы Московского университета 1755–2005. М.: Империиум Пресс, 2005. 480 с.
6. <http://letopis.msu.ru/documents/2762>
7. <http://pravo.gov.ru/proxy/ips/?docbody=&nd=102120770&rdk=20>
8. Архив МГУ, ф. 1, оп. МГУ, ед. хр. 13.
9. Лебедев П.Н. Собрание сочинений: I. Научные работы. II. Популярные статьи и речи. М.: Изд. Моск. физико-хим. о-ва им. П.Н. Лебедева, 1913. <http://books.e-heritage.ru/book/10070526>
10. Friedrich W., Knipping P., Laue M. // Sitzungsberichte der Kgl. Bayer. Akad. der Wiss. 1912. S. 303.
11. Wulff G., Uspensky N. // Phys. Z. 1913. В. 14. Н. 16. S. 783.
12. Wulff G., Uspensky N. // Ibid. 1913. S. 785.
13. Илюшин А.С., Орешко А.П. Кафедра физики твердого тела Московского университета в зеркале столетия. М.: ООО Белый ветер, 2018.
14. Фейнберг Е.Л. Эпоха и личность. Физики. Очерки и воспоминания. М.: Физматлит, 2003.
15. Архив МГУ, ф. 24, оп. 1, ед. хр. 10.
16. Архив МГУ, ф. 24, оп. 1, ед. хр. 18.
17. Архив МГУ, ф. 24, оп. 1, ед. хр. 86.
18. Архив МГУ, ф. 24, оп. 1, ед. хр. 47.
19. Архив МГУ, ф. 46, оп. 1/1л, ед. хр. 2.
20. Архив МГУ, ф. 24, оп. 1, ед. хр. 81.
21. Архив МГУ, ф. 24, оп. 1, ед. хр. 210.

МЕМОРИАЛЬНЫЕ
ДАТЫ

**К 80-ЛЕТИЮ АЛЕКСАНДРА СЕРГЕЕВИЧА ИЛЮШИНА
(20.10.1943–12.04.2021)**

DOI: 10.31857/S0023476123700212, EDN: XDSJJI



Рис. 1. Александр Сергеевич Илюшин.

20 октября 2023 г. исполняется 80 лет со дня рождения Александра Сергеевича Илюшина, выдающегося отечественного ученого в области физики твердого тела, доктора физико-математических наук, профессора, Заслуженного работника высшей школы Российской Федерации, Заслуженного профессора Московского университета, заведующего кафедрой физики твердого тела физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, директора Музея физического факультета (рис. 1).

Александр Сергеевич Илюшин родился 20 октября 1943 г. в эвакуации в городе Кемерово. Родители А.С. Илюшина работали на эвакуированном в Сибирь заводе: отец был конструктором боеприпасов, мать руководила измерительной лабораторией. После войны завод переместился в подмосковный город Железнодорожный (бывшая Обираловка, увековеченная в романе Л. Толстого “Анна Каренина”, Александр Сергеевич любил “проезжаться” насчет проживания в Обираловке), где и обосновалась семья.

В 1961 г. А.С. Илюшин с серебряной медалью окончил среднюю школу № 2 г. Железнодорожного и в том же году поступил на физический факультет МГУ (рис. 2), прекрасно сдал как пять

предметных вступительных экзаменов, так и не менее важный шестой – “вступительный экзамен на трудовом фронте” (строительство Московской кольцевой автомобильной дороги в районе нынешнего Ясенево).

С 1964 г. А.С. Илюшин работал на кафедре физики твердого тела, где он прошел путь от студента до профессора, заведующего кафедрой. Его учителем стала видный профессор кафедры Мария Ивановна Захарова. Под ее руководством А.С. Илюшин приступил к изучению начальных стадий распада, в том числе спинодального, пересыщенных твердых растворов в магнито жестких сплавах на основе системы “алюминий–никель–кобальт–железо” типа тиконал. В те же годы А.С. Илюшин женился на своей однокурснице, у них родился сын Ярослав, ныне доктор физико-математических наук, доцент кафедры физики атмосферы физического факультета МГУ. Внук А.С. Илюшина, Павел – студент физического факультета МГУ.

Окончив физический факультет в 1967 г., А.С. Илюшин продолжил научную работу по той же теме уже в очной аспирантуре. Проведенные им структурные и магнитные исследования высокоэроэнтивных сплавов типа тиконал позволи-



Рис. 2. Александр Сергеевич Илюшин – студент I курса.

ли дать общую схему протекания фазовых превращений и установить условия формирования оптимальных магнитных характеристик у этого класса материалов. Результаты исследований А.С. Илюшин обобщил в кандидатской диссертации “Метастабильные состояния в сплавах Fe–Mn–Al, Fe–Co–Ti и тиконал”, успешно защищенной в 1971 г. (рис. 3). По окончании аспирантуры А.С. Илюшина оставили работать на кафедре физики твердого тела в должности младшего научного сотрудника.

В Советском Союзе большое внимание уделялось воспитанию молодежи не только в рамках педагогического процесса, но и вне учебного времени. Работа в строительных отрядах, “картошка”, участие в деятельности комсомольской организации физического факультета играли значительную воспитательную роль и вели к сплочению студенческих коллективов. А.С. Илюшин уделял значительное внимание различным видам воспитательной работы с молодежью. В 1971–1973 гг. он избирался заместителем секретаря по идеологии в составе комитета ВЛКСМ физического факультета. В обязанности идеологического сектора входила работа не только со студенческой молодежью, но и со школьниками, в том числе в пяти подшефных школах, одной из которых являлся интернат № 18, другой – школа в Ленинских Горках.

Как известно, физический факультет МГУ был инициатором создания движения студенче-



Рис. 3. Александр Сергеевич Илюшин (1972 г.).

ских строительных отрядов. В 60–80-х гг. XX века это движение приобрело массовый характер. Большая часть студентов физического факультета МГУ выезжала летом на стройки, но существовали “элитные” отряды, попасть в которые считалось почетным. Например, реставрационный отряд на Соловках или международный строительный отряд за рубежом. В 1972 г. студенты физического факультета под руководством А.С. Илюшина работали летом в Югославии, в 1973 г. – в Болгарии (рис. 4). Совместно с российскими студентами на стройках трудилась молодежь из других социалистических стран, и дружеские связи устанавливались на долгие годы. В конце 70-х–начале 80-х гг. А.С. Илюшин возглавлял межрайонный штаб студенческих сельскохозяйственных отрядов МГУ (уборка картофеля), выезжая каждую осень в Можайский район на полтора–два месяца.

В 1974 г. А.С. Илюшин был направлен на 10-месячную научную стажировку в США, Питтсбургский университет. Там он работал в лаборатории крупнейшего американского специалиста, мирового лидера в области физики и химии редкоземельных интерметаллических соединений Уильяма Э. Уоллеса. В соавторстве с У. Уоллесом и сотрудниками А.С. Илюшин за короткое время выполнил четыре исследовательские работы, вызвавшие значительный интерес у специалистов (более 75 цитирований).

По возвращении А.С. Илюшин при содействии и поддержке заведующего кафедрой физики твердого тела профессора Германа Степановича Жданова начал формировать собственную исследовательскую группу, привлекая к работе студентов, аспирантов и молодых сотрудников кафедры физики твердого тела.

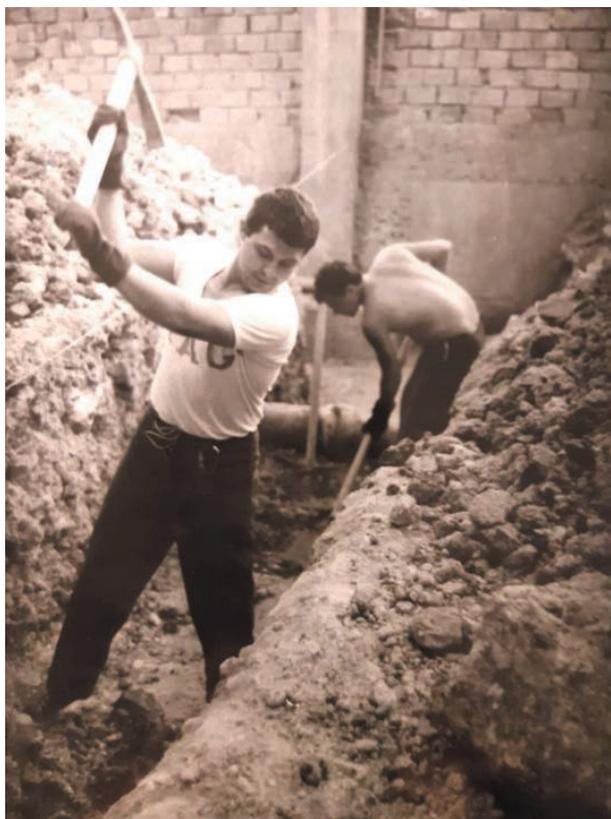


Рис. 4. Строительный студенческий отряд в Болгарии (1973 г.).

А.С. Илюшин приступил к систематическому изучению структурных, магнитных и термодинамических свойств магнитоупорядочивающихся сплавов и соединений на основе $4f$ - и $3d$ -металлов и начал разработку аппаратуры и методов низкотемпературной (гелиевой) рентгеновской дифрактометрии. Им была создана уникальная методика магнитного физико-химического анализа для прогнозирования магнитных свойств и построения магнитных фазовых диаграмм сплавов редкоземельных и переходных $3d$ -металлов со структурами фаз Лавеса и выполнен обширный цикл экспериментальных исследований, в которых участвовали сотрудники кафедры И.А. Никанорова, И.В. Зубов и аспиранты Л. Кириличева, Ю. Тебеньков, И. Махмуд, Д. Кастро, А. Эдгуги, М. Хенийш, С. Кахадзе, А. Николаев, Г. Бондарькова и др.

А.С. Илюшин и И.А. Никанорова (рис. 5) провели комплексное исследование структуры, локальных атомных распределений, тепловых и магнитных свойств твердых растворов железа, алюминия, кремния и олова в полиморфных модификациях α - и β -марганца. Они установили, что в сплавах с такими сложными атомно-кристаллическими структурами могут реализовываться разнообразные локальные атомные кон-



Рис. 5. Ирина Анатольевна Никанорова (1980 г.).

фигурации, существенным образом влияющие на их магнитные характеристики, и экспериментально доказали, что в сплавах на основе β -марганца возникает итеренантный антиферромагнетизм.

Во второй половине 70-х гг. на физическом факультете МГУ значительно усилилась та часть научно-исследовательской работы, которая выполнялась по хозяйственным договорам с промышленными предприятиями, отраслевыми и академическими научно-исследовательскими институтами. С одной стороны, это было вызвано стремлением привлечь мощный потенциал вузовской науки к решению важных народно-хозяйственных задач страны, а с другой — эта деятельность давала возможность факультету существенно укрепить свою материально-техническую базу, приобрести новое современное научное оборудование. К тому времени объем хозяйственных работ на факультете превышал 7 млн. рублей в год (около 10 млн. долларов США).

В деканате было создано специальное подразделение НИЧ (научно-исследовательская часть) по общему руководству хозяйственными работами. На крупных кафедрах вводились должности заместителей заведующих НИЧ. Приказом декана в 1981 г. такая должность была введена на кафедре физики твердого тела, а заместителем заведующего кафедрой по НИЧ по инициативе Г.С. Жданова был назначен старший научный сотрудник А.С. Илюшин.

В середине 1980-х гг. А.С. Илюшин принимал активное участие в работах по изучению металли-



Рис. 6. Александр Сергеевич Илюшин (1989 г.).

ческих и полупроводниковых сплавов и соединений, синтезированных в условиях микрогравитации во время технологических экспериментов, проведенных на борту пилотируемых космических кораблей. Практически вся рентгеноструктурная часть исследовательских материаловедческих программ “Интеркосмоса”: “Беролина” (ГДР), “Сирена” (ПНР), “Морава” (ЧССР), “Эмма” (Франция), “Переохлаждение” (Индия), “Шипка” и “Виола” (НРБ), “Белуца” (ВНР) была выполнена на кафедре физики твердого тела МГУ.

Итог почти 15-летних исследований в рамках нового научного направления, созданного А.С. Илюшиным и заключающегося в комплексном изучении структурных, магнитных и термодинамических свойств магнитоупорядочивающихся редкоземельных фаз Лавеса с целью создания веществ с нужными магнитными характеристиками, был подведен в докторской диссертации “Структурные фазовые переходы и спиновые переориентации в редкоземельных фазах Лавеса”, защищенной в 1989 г. (рис. 6).

В рамках этих работ им впервые был обнаружен ряд новых физических эффектов: дисторсионные фазовые переходы и спонтанная внутренняя магнитострикция, в редкоземельных фазах Лавеса, проведено их полное структурное исследование и установлен атомно-структурный механизм спонтанной магнитострикции, предложены и разработаны методы управления энергией магнито-кристаллической анизотропии и магнитострикцией в этом классе магнитных материалов с помощью различных физических факторов (концентрация, температура, давление и пр.)

В ноябре 1991 г. А.С. Илюшин (с апреля 1987 г. уже исполнявший обязанности заведующего кафедрой) был избран заведующим кафедрой физики твердого тела физического факультета МГУ.

Основной кадровый состав кафедры формировался на протяжении десятилетий, в результате чего сложился высококвалифицированный учебно-научный коллектив, состоявший в 1991 г. из 47 человек, среди которых было 7 докторов и 15 кандидатов наук.

К сожалению, разрушительная по своим последствиям экономическая и политическая ситуация 1990-х гг. неблагоприятным образом сказалась на всех сторонах деятельности вузов и научных учреждений. Она привела, в частности, к значительной текучести кадров, особенно молодых. Все это оставило свой след и на деятельности кафедры. Многие молодые талантливые выпускники факультета и аспирантуры, оставленные для работы на физическом факультете, через два–три года находили новые места работы и покидали кафедру. Ряд выпускников аспирантуры, успешно защитивших диссертации, также не остались на кафедре.

В таких не простых условиях важнейшей задачей кафедры, вставшей перед А.С. Илюшиным, явились сохранение и укрепление профессорско-преподавательского и научного состава кафедры, создание в коллективе творческой атмосферы, обстановки доброжелательности и поддержки, формирование условий, способствующих должностному росту, повышению научной и педагогической квалификации. А.С. Илюшин успешно справился со всеми возникшими трудностями. Более того, в сложные и переломные для России 1990-е гг. именно благодаря ему на кафедре были начаты пионерские исследования в области взаимодействия рентгеновского синхротронного излучения с веществом.

Александр Сергеевич проявил себя превосходным преподавателем, пользующимся заслуженным уважением коллектива сотрудников кафедры и факультета, администратором, научным руководителем. Он был замечательным лектором и в студенческой аудитории, и научных семинаров. Его способность понятно объяснять сложные

физические явления в сочетании с искренним интересом к своим ученикам год за годом привлекала большое количество талантливых студентов, аспирантов и молодых сотрудников на кафедру.

Следует отметить, что за последние 30 лет для работы на кафедре было оставлено более 50 молодых специалистов после окончания ими факультета и аспирантуры. Это в значительной мере позволило смягчить “возрастную проблему” кадров, но не решить ее полностью. Утечка молодежи, да и не только ее продолжает обескровливать высшую школу, а кадровая проблема стала общей большой бедой науки и образования в России.

Однако, несмотря на все возникающие сложности, коллектив кафедры, сформированный и сохраненный усилиями А.С. Илюшина, продолжает успешно выполнять все стоящие перед ним задачи. Достаточно вспомнить, что за период с 1987 по 2021 г. кафедра выпустила 247 специалистов, 39 бакалавров, 27 магистров, подготовила 90 кандидатов и 10 докторов наук. Докторские диссертации защитили В.А. Бушуев, М.А. Андреева, А.А. Опаленко, В.М. Силонов, А.А. Новакова, А.Г. Хунджуа, Е.Н. Овчинникова, А.П. Орешко, Т.Ю. Киселева. Четверо из них в короткое время стали профессорами кафедры физики твердого тела. Этому весьма способствовал А.С. Илюшин, используя университетские программы “100 + 100” для продвижения преподавателей на должности профессоров и доцентов — программа действует и поныне. Для продвижения в профессора необходимо получить докторскую степень до 50 лет, занимать преподавательскую должность, иметь звание доцента и представление кафедры.

Став заведующим кафедрой, А.С. Илюшин не оставлял научные исследования. В его группе методами рентгеноструктурного анализа и мессбауэровской спектроскопии был выполнен цикл экспериментальных комплексных исследований структурных и магнитных превращений в фазах высокого давления на основе систем редкоземельных интерметаллидов и в их гидридах и дейтеридов, изучено влияние различных локальных неоднородностей на формирование магнитных свойств. На основе развитой А.С. Илюшиным методики были исследованы квазибинарные системы $MnSnFe/MnSiFe$, $ErTbMn_2$ и $HoTbMn_2$, синтезированные при высоких давлениях; соединения $YBaCuFeO$; висмутсодержащие монокристаллы высокотемпературных сверхпроводников; сплавы системы $b-Mn-Sn-Fe$ и $Pr-Fe$; фазы высокого давления систем: $Dy(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ с водородом и дейтерием, $Nd(Fe_{1-x}Ni_x)_2$, $Nd(Fe_{1-x}Co_x)_2$, $Nd(Fe_{1-x}Mn_x)_2$, $Yb(Fe_{1-x}Mn_x)_2$ и их дейтериды; редкоземельные фазы Лавеса RFe_2 , $(Tb,Dy,Ho)Fe_2$, $Yb(Fe,Mn)_2$.

А.С. Илюшин, будучи сам экспериментатором, всегда осознавал, что физика твердого тела — наука экспериментальная, и способствовал развитию на кафедре изучения кристаллической структуры веществ с особыми физическими свойствами. На кафедре физики твердого тела исследовался широкий круг таких веществ, как магнитные материалы со структурой фаз Лавеса, высокотемпературные керамические сверхпроводники, сплавы с эффектами памяти формы, твердые растворы металл—водород, ближний порядок в металлических сплавах.

А.С. Илюшин вел активную педагогическую деятельность. Он разработал и читал оригинальные специальные курсы “Основы дифракционного структурного анализа”, “Структурные дифракционные методы: основы эксперимента”, “Структурная физика редкоземельных интерметаллидов”, “Современные проблемы физики конденсированного состояния вещества”, “Основы физики функциональных магнитных материалов”. Под его руководством выполнено более 30 дипломных работ студентов, защищены 24 кандидатские и 1 докторская диссертация. Его ученики успешно трудятся не только в Российской Федерации, но и на Украине, в Грузии, Марокко, Сирии, Египте, Ираке, США, Венесуэле, Южной Корее, Китае. Значительное внимание Александр Сергеевич уделял популяризации и пропаганде структурной физики твердого тела: с его именем связано множество учебных фильмов и статей в журналах технологического направления.

Отдельно нужно сказать о редакторском и литературном талантах А.С. Илюшина. Выдающийся ученый, широкообразованный человек, глубоко знающий русскую литературу и иностранные языки, Александр Сергеевич был уникальным редактором. Этот дар позволял ему находить время, чтобы быть автором и редактором не только научных монографий, сборников статей, учебных пособий (более 40 названий), но и автором ряда биографических книг о крупных ученых Физического факультета МГУ: В.С. Фурсове, Г.С. Жданове, С.Э. Хайкине, Р.Н. Кузьмине. Многие, кто участвовал в работе с Александром Сергеевичем над текстом, обнаруживали, что редактирование может приносить не только удовлетворение, но и удовольствие: блестящий анализ текста А.С. Илюшиным, придание глубины, краткости утверждениям, поиск удачной передачи физического смысла, — все это при том, что обсуждение обычно сопровождалось искрометными замечаниями Александра Сергеевича, эпизодами из истории физики, истории кафедры и физического факультета. Зачастую это был мастер-класс для соавторов от главного редактора, который не только в совершенстве знал свое дело, но и любил его. В последние годы не в ущерб науке



Рис. 7. А.С. Илюшин – Первый президент Союза филателистов России.

А.С. Илюшин выпускал, как он говорил, “для души” ежемесячный альманах “Почтовые цельные вещи и почтовая история”, будучи его единственным автором и редактором, издание, которое пользовалось большим интересом и популярностью.

А.С. Илюшин придавал особое значение аттестации научных и педагогических кадров, экспертизе учебных и научных работ. Он являлся членом Ученого совета физического факультета; заместителем председателя диссертационного совета МГУ01.01; заместителем декана по научной работе физического факультета (1992–1995 гг.); действительным членом Международной академии информатизации (1999 г.) и Российской академии естественных наук (2001 г.); членом Президиума РАЕН (2014 г.); председателем Отделения проблем радиоэлектроники, нанофизики и информационных технологий РАЕН (2008 г.); членом Международного и Национального союзов кристаллографов; членом редакционных коллегий журналов “Перспективные материалы”, “Физика и химия обработки материалов”, “Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия”, “Ученые записки физического факультета Московского университета”; председателем редакционного совета журнала “Радиоэлектроника, наносистемы, информационные технологии”.

А.С. Илюшин всегда оставался патриотом своей страны. Никогда не стремился печататься в зарубежных изданиях, хотя и не избегал этого. Не выпрашивал вспомоществования в фондах Дж. Сороса в отличие от большинства членов научного сообщества, которые еще и кичились званиями соросовских профессоров, доцентов, учителей ...

Портрет А.С. Илюшина будет далеко не полон, если ничего не сказать о его увлечении филателией. В начальных классах А.С. Илюшин собирал марки по теме “спорт”, переписывался с другими юными филателистами из Чехословакии, Польши, Албании, ГДР и обменивался с ними марками. С 1972 г. А.С. Илюшин член Всероссийского общества филателистов – Союза филателистов СССР. В 1974 г., во время стажировки в США, он вступил в Американское филателистическое общество (став там первым представителем СССР). Тогда же, в далеком 1974 г., А.С. Илюшин начал коллекционировать цельные вещи Российской Империи.

Экспонаты А.С. Илюшина “Маркированные открытки и тайны России 1872–1917 гг.” и “Конверты с маркой Российской империи 1845–1868 гг.” неоднократно завоевывали Большие золотые медали на Всемирных выставках FIP. Так, коллекция А.С. Илюшина “Открытые письма Российской империи 1872–1875 гг.” награждена Золотой медалью на национальной выставке Эфира (Румыния), 2008 г. Коллекция “Конверты со штампом Российской империи 1848–1863 гг.” награждена золотой медалью в Лондоне 2010 г.

А.С. Илюшин был одним из организаторов Союза филателистов России (СФР) и Первым президентом СФР (1992–2001 гг.) (рис. 7), членом Президиума Исполнительного совета СФР (2001–2009 гг.), Президентом СФР (с 2009 г.), Почетным президентом СФР (2018 г.). Он являлся почетным членом трех филателистических союзов: России, Армении и США, членом Королевского филателистического общества (Великобритания), Словацкой Академии филателии (Словакия), Американского общества коллекционеров цельных вещей (США), Британского общества коллекционеров цельных вещей (Великобритания), членом тематических филателистических обществ “Химия и физика на марках” (США) и “Технотема” (ФРГ); членом коллегий жюри Международной федерации филателии (FIP, с 1988 г.) и Союза филателистов России (1986).

Александр Сергеевич участвовал в работе международных жюри более 40 Всемирных, Европейских и международных филателистических выставок; в 1997 г. являлся вице-президентом жюри и организационного комитета Всемирной фила-



Рис. 8. На Всемирной филателистической выставке “Москва-97”.

телистической выставки “Москва-97” (рис. 8), а в 2007 г. – президентом жюри Всемирной филателистической выставки “Санкт-Петербург–2007”.

В Манифесте Международной федерации филателии (FIP), в частности, говорится: “почтовые марки всегда сохраняют свой статус “маленького посла” нации”, профессор Александр Сергеевич Илюшин был достойным послом России.

А.С. Илюшин являлся членом Комиссии Федерального агентства связи по государственным знакам почтовой оплаты; Общественного совета при ИТЦ “Марка”; экспертом по филателии Министерства культуры РФ; членом Международной Ассоциации журналистов-филателистов; членом редакционных советов филателистических периодических изданий “Филателия”, “Марка”, “Коллекционер”, “Международный филателистический журнал”; главным редактором альманаха “Почтовые цельные вещи и почтовая история” и ежегодника “Коллекционер”; ав-

тором каталога “Цельные вещи Российской Империи 1845–1917 гг.”.

А.С. Илюшин награжден медалью “В память 850-летия Москвы”; почетным именованным знаком международного гуманитарного фонда “Знание” им. С.И. Вавилова; юбилейными нагрудными именными знаками “225 лет МГУ имени М.В. Ломоносова” и “250 лет МГУ имени М.В. Ломоносова”.

Более чем полувековая активная научная жизнь Александра Сергеевича внезапно оборвалась 12 апреля 2021 года. Еще за несколько дней до этого он был полон идеями и горел новыми свершениями, которым уже не суждено было сбыться. Светлая память об Александре Сергеевиче, замечательном человеке, выдающемся ученом, блестящем педагоге и талантливом организаторе, навсегда сохранится в сердцах тех, кому посчастливилось с ним общаться и работать.