

Номер 1

ISSN 1028-0960

Январь 2024



ПОВЕРХНОСТЬ

*Рентгеновские, синхротронные
и нейтронные исследования*



СОДЕРЖАНИЕ

Номер 1, 2024

Изменение структуры аморфной фазы при термообработке и деформации <i>Г. Е. Абросимова</i>	3
Магнитная доменная структура микропроводов на основе железа после удаления стеклянной оболочки путем скалывания и химического травления <i>О. И. Аксенов, А. А. Фукс, А. С. Аронин</i>	11
Влияние амплитуды напряженности импульсного магнитного поля на параметры магнитопластического эффекта в состаренном алюминиевом сплаве Al–Si–Cu–Fe <i>Ю. В. Осинская, С. Г. Магамедова, А. В. Покоев</i>	17
Монослой тетраоксо[8]циркулена как материал для водородных хранилищ: модель с поправками Бойса–Бернарди в рамках теории функционала электронной плотности <i>Е. В. Аникина, Д. В. Бабайлова, М. С. Жилин, В. П. Бескачко</i>	23
Полосы сдвига в аморфных сплавах и их роль в образовании нанокристаллов <i>А. С. Аронин, Н. А. Волков, Е. А. Першина</i>	33
Не-друдеподобное поведение фотоиндуцированной диэлектрической проницаемости GaAs и Si в гигагерцовом диапазоне частот <i>В. С. Бутылкин, Г. А. Крафтмахер, П. С. Фишер</i>	41
<i>Ab initio</i> моделирование энергии межфазных границ α -Fe/Fe ₃ C с ориентационными соотношениями типа Багаряцкого <i>А. В. Верховых, А. А. Мирзоев, К. Ю. Окишев, Н. С. Дюрягина</i>	48
Визуализация структурных доменов в монокристалле пниктида железа EuFe ₂ As ₂ <i>Л. С. Успенская, М. С. Сидельников, К. С. Перваков, В. А. Власенко, Л. Я. Винников</i>	57
Влияние изотермического отжига на оптические свойства кристаллов Ca ₃ TaGa ₃ Si ₂ O ₁₄ <i>Г. Ю. Деев, Н. С. Козлова, Е. В. Забелина, В. М. Касимова, С. М. Пилюшко, О. А. Бузанов</i>	65
Влияние облучения протонами на оптические свойства и дефектообразование в кристаллах Gd ₃ Al _x Ga _{3-x} O ₁₂ ($x = 2, 3$) <i>В. М. Касимова, Н. С. Козлова, Е. В. Забелина, О. А. Бузанов, П. Б. Лагов, Ю. С. Павлов, Т. В. Кулевой, В. С. Столбунов</i>	71
Дефекты в <i>h</i> -BN: компьютерное моделирование размерных эффектов <i>Р. М. Латыпов, С. А. Созыкин, В. П. Бескачко</i>	77
Состав кремния, совместно легированного атомами галлия и фосфора <i>Н. Ф. Зикриллаев, С. В. Ковешников, Х. С. Турекеев, Б. К. Исмаилов</i>	84
Механизмы формирования и накопления разориентаций в деформируемых металлах и сплавах <i>Д. Н. Черепанов, Ю. В. Соловьева, В. А. Старенченко</i>	90
Влияние шероховатости поверхности на прочность сапфирового волокна <i>Д. О. Стрюков, В. М. Кийко, В. Н. Курлов</i>	102
Влияние изгиба отражающих плоскостей на распространение аномальной волны при дифракции рентгеновского излучения в кристаллах <i>И. А. Смирнова, Э. В. Суворов</i>	109

Contents

No. 1, 2024

Changes in the Structure of the Amorphous Phase under Heat Treatment and Deformation <i>G. E. Abrosimova</i>	3
Magnetic Domain Structure of Iron-Based Microwires after Removal of the Glass Shell by Chipping and Chemical Etching <i>O. I. Aksenov, A. A. Fuks, A. S. Aronin</i>	11
Influence of the Pulsed Magnetic Field of the Amplitude Strength on the Parameters of the Magnetoplastic Effect in Aged Al–Si–Cu–Fe Aluminum Alloy <i>J. V. Osinskaya, S. G. Magamedova, A. V. Pokoev</i>	17
Tetraoxa[8]circulene Monolayer as Hydrogen Storage Material: Model with Boys–Bernardi Corrections within Density Functional Theory <i>E. V. Anikina, D. V. Babailova, M. S. Zhilin, V. P. Beskachko</i>	23
Shear Bands in Amorphous Alloys and Their Role in the Formation of Nanocrystals <i>A. S. Aronin, N. A. Volkov, E. A. Pershina</i>	33
Non-Drude-Like Behavior of the Photoinduced Dielectric Permittivity of GaAs and Si in the Gigahertz Range Frequencies <i>V. S. Butylkin, G. A. Kraftmakher, P. S. Fisher</i>	41
<i>Ab Initio</i> Modelling of the Interface Energy α -Fe/Fe ₃ C with the Bagaryatskii Type Orientation <i>A. V. Verkhovyykh, A. A. Mirzoev, K. Yu. Okishev, N. S. Dyuryagina</i>	48
Visualization of Structural Domains in a Single Crystal of Iron Pnictide EuFe ₂ As ₂ <i>L. S. Uspenskaya, M. S. Sidelnikov, K. S. Pervakov, V. A. Vlasenko, L. Ya. Vinnikov</i>	57
Effect of Isothermal Annealing on the Optical Properties of Ca ₃ TaGa ₃ Si ₂ O ₁₄ Crystals <i>G. Yu. Deev, N. S. Kozlova, E. V. Zabelina, V. M. Kasimova, S. M. Pilyushko, O. A. Buzanov</i>	65
Effect of Proton Irradiation on Optical Properties and Defect Formation in Crystals Gd ₃ Al _x Ga _{5-x} O ₁₂ ($x = 2, 3$) <i>V. M. Kasimova, N. S. Kozlova, E. V. Zabelina, O. A. Buzanov, P. B. Lagov, Yu. S. Pavlov, T. V. Kulevoy, V. S. Stolbunov</i>	71
Defects in <i>h</i> -BN: Computer Simulation of Size Effects <i>R. M. Latypov, S. A. Sozykin, V. P. Beskachko</i>	77
Composition of Silicon Jointly Doped with Impurity Atoms of Gallium and Phosphorus <i>N. F. Zikrillaev, S. V. Koveshnikov, X. S. Turekeev, B. K. Ismailov</i>	84
Mechanisms of Formation and Accumulation of Misorientations in Deformable Metals and Alloys <i>D. N. Cherepanov, Yu. V. Solov'eva, V. A. Starenchenko</i>	90
Effect of Surface Roughness on the Strength of Sapphire Fiber <i>D. O. Stryukov, V. M. Kiiko, V. N. Kurlov</i>	102
Effect of the Bending of Reflecting Planes in Crystals on the Propagation of an Anomalous Wave in X-Ray Diffraction <i>I. A. Smirnova, E. V. Suvorov</i>	109

УДК 539.213:539.26

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ АМОРФНОЙ ФАЗЫ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ И ДЕФОРМАЦИИ

© 2024 г. Г. Е. Абросимова*

Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 29.03.2023 г.

После доработки 29.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Исследовано влияние термообработки и деформации на изменение структуры аморфных сплавов $\text{Co}_{67}\text{Fe}_7\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Nb}_5$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$, $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Y}_6$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$, $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{15}\text{Ti}_{16}\text{Ni}_{19}$, полученных методом скоростной закалки расплава. Установлено, что и термообработка, и деформация ведут к образованию гетерогенной структуры, а неоднородности структуры могут быть обусловлены как разной концентрацией компонентов (при термообработке), так и разной плотностью (концентрацией свободного объема). На ранних стадиях кристаллизации фазовый состав формирующейся системы зависит от типа воздействия на аморфную структуру и параметров обработки (температура, вид и степень деформации). Размеры нанокристаллов и доля нанокристаллической составляющей зависят от предыстории образца.

Ключевые слова: аморфные сплавы, деформация, кристаллизация, нанокристаллы.

DOI: 10.31857/S1028096024010017, **EDN:** DRJGUN

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные металлические сплавы вызывают интерес как, собственно, твердые тела с неупорядоченной структурой, так и как объекты, являющиеся прекурсорами для создания нанокристаллических материалов. В результате довольно долгих исследований структуры аморфной фазы металлических сплавов, ее эволюции в пределах аморфного состояния в процессе ее превращения в равновесную кристаллическую структуру, был установлен ряд закономерностей, которые позволили наметить пути воздействия на аморфную структуру сплавов с целью получения новых материалов со структурой, обеспечивающей улучшенные физико-химические свойства. Аморфные металлические сплавы обычно получают методом скоростной закалки расплава. Было установлено, что и формирующаяся аморфная структура, и особенности ее кристаллизации зависят не только от химического состава сплава, но и от скорости охлаждения расплава, температуры расплава перед закалкой, атмосферы, в которой осуществлена закалка, материала подложки, на которую выливают расплав и т.д. [1, 2]. В свою очередь, формирующаяся при кри-

сталлизации структура существенно зависит от вида и параметров воздействия на аморфную фазу. При термообработке такими параметрами являются температура и скорость нагрева, а также температурный интервал воздействия: выше или ниже температуры стеклования происходит кристаллизация. В настоящее время установлено, что при кристаллизации аморфной фазы в разных температурных областях (выше и ниже температуры стеклования) происходит образование разных кристаллических фаз [3, 4]. В аморфных сплавах и температура кристаллизации, и температура стеклования являются кинетическими параметрами, но их зависимость от скорости нагрева разная. Для многих металлических стекол температура стеклования оказывается выше температуры кристаллизации, поэтому для них осуществление процесса кристаллизации выше температуры стеклования возможно только при скоростном нагреве (например, путем прямого пропускания тока) [5].

При деформировании изменение структуры сплава зависит от способа деформации (прокатка, кручение, кручение под давлением, экструзия и пр.) и его параметров (температура, нагрузка,

скорость деформирования, продолжительность, анизотропия воздействия и т.д.) [6–13]. Естественно, значительную роль играют и характеристики материала — модули Юнга, сдвига. Важно отметить и следующее: деформация аморфных сплавов и кристаллических материалов происходит по-разному, поскольку дислокаций — носителей деформации в кристаллах — в аморфной фазе нет. Как известно, при упругой деформации удлинение линейно зависит от напряжения. При увеличении напряжения эта зависимость отклоняется от линейного закона и для кристаллических, и для аморфных сплавов. Если при снятии нагрузки форма образца полностью не восстанавливается, возникает петля механического гистерезиса, что соответствует неупругой деформации материала. Энергия, соответствующая площади этой петли, расходуется на смещение атомов, находящихся в неустойчивых положениях. Величина таких смещений в аморфных сплавах, как правило, примерно на порядок больше, чем в кристаллических материалах. Дальнейшая пластическая деформация аморфных сплавов осуществляется путем образования и распространения полос сдвига. Важной особенностью пластической деформации в аморфных сплавах является увеличение среднего расстояния между атомами в полосах сдвига (рост свободного объема) [13–15].

Поскольку большинство физических свойств материалов являются структурно-чувствительными, для создания материалов с определенными свойствами необходимо знать процессы, ведущие к формированию той или иной структуры. В настоящей работе рассмотрены некоторые примеры изменения структуры аморфных сплавов в процессе термического или деформационного воздействия. Исследования проведены на сплавах разных групп: ферромагнитные (на основе Co), высокопрочные (на основе Al), массивные (на основе Zr).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Аморфные сплавы $\text{Co}_{67}\text{Fe}_7\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Nb}_5$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$, $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Y}_6$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$, $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{15}\text{Ti}_{16}\text{Ni}_{19}$ были получены методом скоростной закалки расплава. Слитки сплавов номинального состава готовили дуговой плавкой в очищенном аргоне, после чего расплавляли и подвергали закалке, скорость охлаждения составляла около 10^{60}C/с . Для определения химического состава использовали метод локального рентгеноспектрального анализа на приставке к сканирующему электронному микроскопу Zeiss Supra 50VP.

Отжиг проводили в печи сопротивления, для деформирования образцов использовали методы кручения под высоким давлением, многократной прокатки и барической обработки. Деформирование методом кручения под давлением осуществляли по стандартной методике [16] при давлении 4–6 ГПа при комнатной температуре. Деформирование прокаткой проводили на четырехвалковом стане VEB Schwermaschinenbau. При барической обработке образцы последовательно закладывали в ячейку высокого давления; средой, передающей давление, служил порошок гексагонального нитрида бора.

Структуру образцов исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгенографии на рентгеновском дифрактометре SIMENSD-500 с использованием CoK_α -излучения. В ряде случаев проводили съемку с эталоном. Размер образующихся нанокристаллов определялся по рентгенограммам с использованием формулы Селякова–Шеррера и по темнопольным изображениям, полученным с помощью электронного микроскопа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты и их сравнение с известными литературными данными касаются трех аспектов исследования: образование гетерогенной аморфной структуры (фазовое расслоение в пределах аморфного состояния), особенностей параметров формирующейся при кристаллизации структуры, а также фазового состава сплавов после нагрева и после деформации.

Расслоение аморфной фазы при нагреве и деформации

После закалки все исследованные сплавы были аморфными и однородными. На рентгенограммах наблюдали типичные для металлических сплавов картины: интенсивный широкий диффузный максимум и серия более слабых максимумов, интенсивность которых падает с ростом угла рассеяния. На рис. 1 показана рентгенограмма отожженного сплава $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Y}_6$. При нагреве вид рентгенограмм заметно меняется: происходит искажение формы первого максимума — появление плеча со стороны больших углов (показано стрелкой на рисунке).

В этом случае диффузный максимум представляет собой суперпозицию двух диффузных максимумов, соответствующих аморфным областям с разными радиусами первой координационной сферы (разными кратчайшими

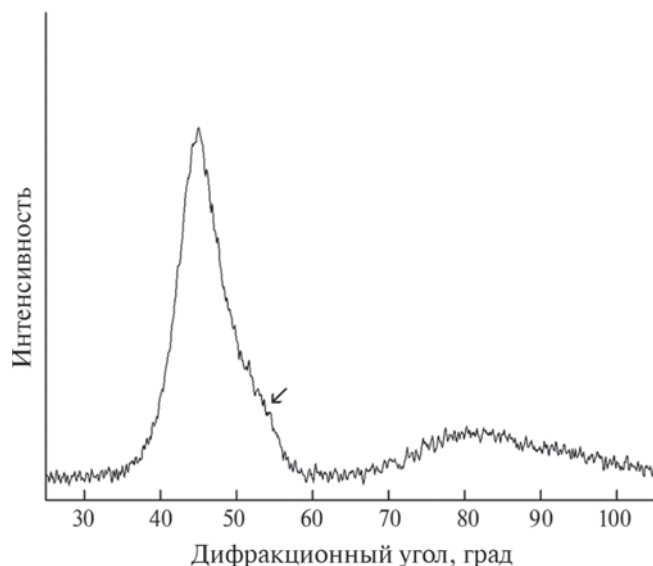


Рис. 1. Рентгенограмма сплава $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Y}_6$ после отжига. Стрелкой показана область искажения формы первого максимума.

расстояниями между атомами). Такая рентгенограмма соответствует неоднородной аморфной фазе, состоящей из областей, различающихся по химическому составу. Аналогичные изменения наблюдали и в других сплавах. На рис. 2 показаны рентгенограммы нескольких отожженных аморфных сплавов. На вставке показано разложение диффузного максимума на составляющие, соответствующие двум аморфным фазам.

Было обнаружено, что подобные изменения картин рассеяния рентгеновских лучей наблюдаются и после деформации. На рис. 3 приведены рентгенограммы отожженного аморфного сплава $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Y}_6$, представленного на рис. 1, и деформированного прокаткой аморфного сплава $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Y}_6$.

Следует отметить, что образование областей неоднородности при термообработке наблюдали в аморфных сплавах: Pd-Au-Si [16], $(\text{Mo}_{0.6}\text{Ru}_{0.4})_{100-x}\text{B}_x$ [17], Ni-Mo-P [18] и ряде других [19–27] исследований образования неоднородной аморфной структуры при деформации заметно меньше. Среди них следует отметить работу [27], авторы которой обнаружили расслоение в металлическом стекле $\text{Ce}_{55}\text{Al}_{45}$ под действием гидростатического давления. Характерной особенностью такого перехода было значительное увеличение плотности материала при сжатии и гистерезис при приложении–снятии давления. Аналогичное явление полиаморфизма наблюдали и в других стеклах (например,

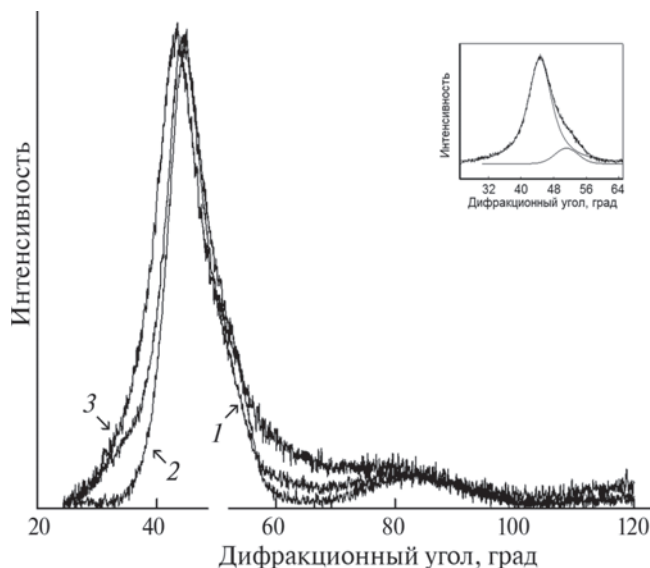


Рис. 2. Рентгенограммы отожженных аморфных сплавов $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ (1), $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$ (2 и на вставке) и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ (3).

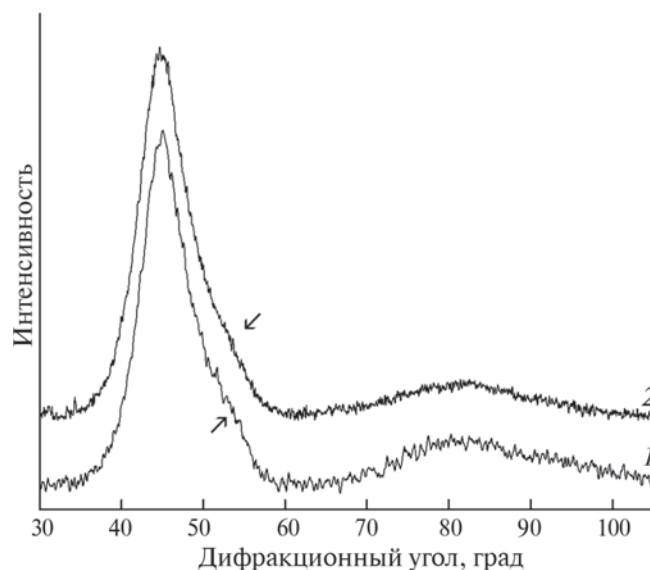


Рис. 3. Рентгенограммы сплава $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Y}_6$ после отжига (1) и прокатки (2). Стрелками показана область искажения формы первого максимума.

в La-Ce-Al [28]). Как отмечено выше, изменения структуры при термообработке связаны с образованием неоднородностей разного химического состава. В упомянутых выше сплавах $\text{Ce}_{55}\text{Al}_{45}$, La-Ce-Al наблюдаемые изменения связаны с образованием областей разной плотности. Это означает, что в деформированных аморфных сплавах существуют еще и области, состав которых не отличается от состава матрицы, а расстояния между атомами увеличены по сравнению с матрицей. Такими областями

являются области локализации пластической деформации или полосы сдвига.

Для анализа изменений структуры, связанных полосами сдвига, исследовали деформированные образцы сплавов системы, в которых не обнаружено расслоения при термообработке. Образцы деформировали методами кручения под давлением (КВД), многократной прокатки (МП) и обработки давлением без кручения. В табл. 1 приведены значения радиуса первой координационной сферы аморфной фазы R_1 и полуширины диффузного максимума b . Видно, что после деформации среднее значение межатомных расстояний увеличивается, что свидетельствует об образовании областей повышенного свободного объема. Следует отметить, что при деформировании увеличивается и полуширина диффузного максимума, что свидетельствует о появлении областей с разным радиусом первой координационной сферы. Характерно, что даже в случае обработки давлением, когда радиус первой координационной сферы явно не увеличивается, полуширина диффузного максимума также заметно возрастает. Эти значения хорошо согласуются с известными литературными данными [29, 30].

Согласно работам [9, 31], плотность аморфной фазы в полосах сдвига меньше плотности аморфной фазы в остальной матрице на 10%, а коэффициент диффузии больше примерно на 6 порядков [32], что способствует облегчению процессов кристаллизации.

Кристаллизация аморфной фазы при нагреве и деформации

Изменение структуры аморфной фазы в пределах аморфного состояния, естественно, должно оказывать влияние и на процессы кристаллизации. На рис. 4а, 4б показаны рентгенограммы сплава $\text{Co}_{67}\text{Fe}_{7.5}\text{Si}_{12.5}\text{B}_9\text{Nb}_5$, отожженного при 420°C в течение 1 ч после предварительной прокатки и без предварительной обработки.

При кажущемся сходстве рентгенограмм, анализ интегральной интенсивности дифракционных максимумов (кривая 3) показал, что доля нанокристаллов в отожженном образце с предварительной прокаткой примерно на 15% больше по сравнению с образцом без предварительной обработки. Размер нанокристаллов в обоих случаях был одинаков и составлял 7.5 нм.

Таким образом, при отжиге сплава, подвергнутого предварительной деформации, доля образовавшихся нанокристаллов оказывается больше, чем в сплаве без предварительной обработки. Аналогичные результаты наблюдали в [33] для сплавов на основе алюминия. Следует также отметить, что кристаллизация широко исследованного магнитного сплава Fe–Si–В при термообработке приводит к формированию крупнокристаллической структуры, а при деформации – к образованию нанокристаллической [34].

Фазовый состав частично кристаллизованных сплавов

Проведенные исследования показали, что в ряде аморфных сплавов кристаллизующиеся при термообработке и деформации фазы оказываются разными. Образцы аморфного сплава $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{15}\text{Ti}_{16}\text{Ni}_{19}$ деформировали растяжением в вакууме при повышенных температурах. При температуре деформации выше 611°C происходит кристаллизации аморфной фазы. На рис. 5 показаны рентгенограммы разных участков деформированного образца. Рентгенограмма 1 соответствует части образца, находившейся при деформировании в захватах. Эту часть нагревали, но не деформировали. Рентгенограмма 2 соответствует центральной части деформированного образца. Эта часть находилась при той же температуре, что и часть образца в захватах, и была подвергнута деформации. Интенсивность линий заметно отличается, понятно, что кристаллизация этой области начинается раньше.

Таблица 1. Условия обработки образцов, значения радиуса первой координационной сферы аморфной фазы R_1 и полуширины диффузного максимума b

Состав	Обработка	R_1 , Å	b , град
$\text{Fe}_{78.5}\text{B}_9\text{Si}_{12.5}$	Исходный	2.491	4.693
$\text{Fe}_{78.5}\text{B}_9\text{Si}_{12.5}$	Кручение под давлением 4ГПа; 20°C; 1 оборот	2.497	4.864
$\text{Fe}_{77}\text{Si}_{13}\text{B}_{10}$	Исходный	2.482	4.25
$\text{Fe}_{77}\text{Si}_{13}\text{B}_{10}$	Многократная прокатка	2.483	4.59
$\text{Fe}_{77}\text{Si}_{13}\text{B}_{10}$	Давление 50 кбар, 1 ч	2.482	4.31

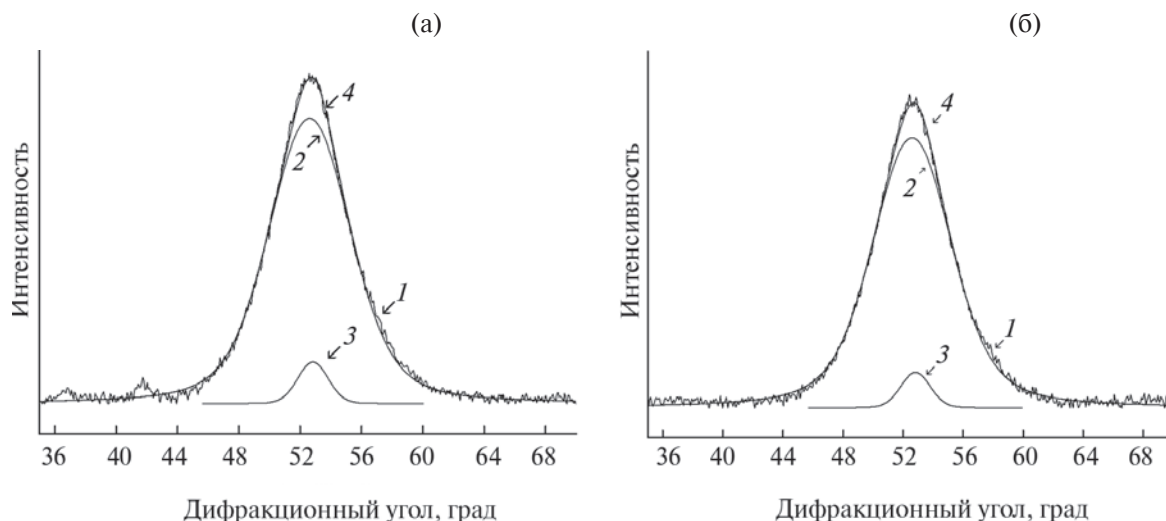


Рис. 4. Рентгенограммы сплава $\text{Co}_{67}\text{Fe}_7\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Nb}_5$, отожженного при 420°C в течение 1 ч после предварительной прокатки (а) и без предварительной обработки (б).

Сравнение полученных данных с результатами исследований процесса кристаллизации сплава $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{15}\text{Ti}_{16}\text{Ni}_{19}$ при термообработке показали следующее. При термообработке сплава на первой стадии кристаллизации формируются фаза $\text{Zr}_{47}\text{Ti}_{16}\text{Cu}_{14}\text{Ni}_{23}$ со структурой типа Zr_6CoAl_2 с решеткой, соответствующей пространственной группе $P62m$ с параметрами $a = 7.93 \text{ \AA}$, $c = 3.31 \text{ \AA}$; позже, с повышением температуры, образуются фазы $\text{Zr}_{49}\text{Ti}_6\text{Ni}_{34}\text{Cu}_{11}$ со структурой типа MgZn_2 и квазикристаллическая фаза состава $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{10.5}\text{Ni}_{21.5}\text{Ti}_3$. При деформации кристаллизация начинается с образования квазикристаллической фазы и гексагональной фазы $\text{ZrTi}(\text{Ni}, \text{Cu})$; в дальнейшем образуется небольшое количество фазы типа Zr_6CoAl_2 .

Ранее нами было установлено, что при кристаллизации аморфного сплава $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{15}\text{Ni}_5$ фазовый состав тоже зависит от вида воздействия: нагрев или деформация [35]. На рис. 6 показаны рентгенограммы сплава после деформации и после нагрева до температуры, соответствующей первой стадии кристаллизации.

На первой стадии кристаллизации при термообработке происходит образование метастабильной фазы с гексагональной структурой (пространственная группа $P6_3/mmc$, $a = 8.66 \text{ \AA}$, $c = 14.99 \text{ \AA}$). При кристаллизации в процессе деформации формируется фаза Zr_2Cu с решеткой, соответствующей пространственной группе $Fd3m$. Для наглядности на рис. 6 положения дифракционных отражений от фазы Zr_2Cu помечены вертикальными линиями. Следует отметить, что

фаза Zr_2Cu , образующаяся при деформировании сплава, присутствует преимущественно в приповерхностной области, подвергнутой наибольшей деформации.

Таким образом, проведенные исследования показали следующее. И при термообработке, и при деформировании в аморфном образце может происходить образование гетерогенной структуры, а неоднородности структуры могут быть обусловлены как разной концентрацией компонентов (при термообработке), так и разной плотностью (концентрацией свободного объема). На начальном этапе кристаллизации фазовый состав зависит от типа воздействия на аморфную структуру сплава. Размеры нанокри-

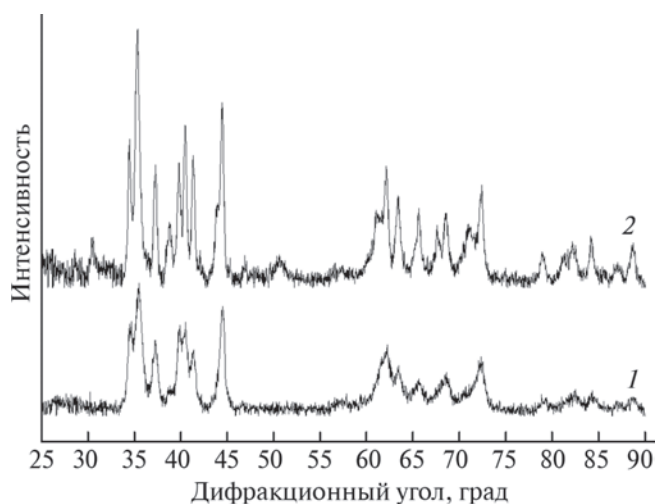


Рис. 5. Рентгенограммы разных участков деформированного образца: 1 – область в захватах; 2 – центральный участок образца.

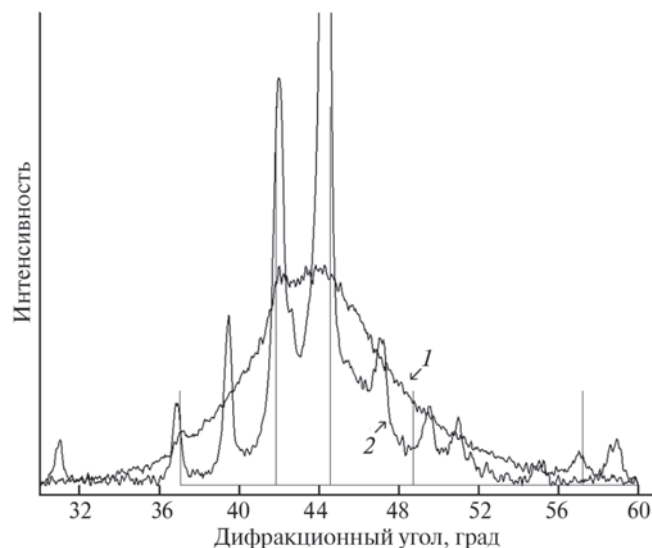


Рис. 6. Рентгенограммы сплава $Zr_{55}Cu_{30}Al_{15}Ni_5$ после деформации (1) и после нагрева (2).

сталлов и доля нанокристаллической составляющей также зависят от предыстории образца.

Причины такого различия в настоящее время не установлены, процессы кристаллизации аморфной фазы при нагреве и деформации исследуют на разных материалах. На сегодняшний день рассматривают ряд особенностей, обуславливающих процессы кристаллизации в разных условиях.

При термообработке основными параметрами, определяющими процесс кристаллизации, являются скорость нагрева и температурный интервал кристаллизации (выше или ниже температуры стеклования) [4]. При кристаллизации неоднородной аморфной структуры в образце могут быть как “вмороженные” центры кристаллизации, так и упорядоченные области, обогащенные тем или иным компонентом сплава, имеющие отличный от матрицы ближний порядок. Кристаллизация таких областей может быть облегченной. В отсутствие медленно диффундирующих компонентов при кристаллизации образуются кристаллы большого размера. Например, размер кристаллов, образующихся в сплаве Fe–Si–B, значительно больше, чем в сплаве Fe–Si–B–Cu–Nb, содержащем Nb — компонент с относительно низкой скоростью диффузии.

Кристаллизация при деформировании начинается в областях сдвига и их окрестностях. Эти участки характеризуются повышенным содержанием свободного объема, коэффициент диффузии в полосах сдвига примерно на 6 по-

рядков больше, чем в аморфной матрице [32], что свидетельствует о большой концентрации свободного объема в полосах. Это означает, что при деформации коэффициенты диффузии имеют такую величину, которая обеспечивает образование и рост нанокристаллов при комнатной температуре в течение реального времени. В ряде работ было показано, что основной причиной кристаллизации, индуцированной деформацией, является увеличение концентрации свободного объема в полосах сдвига и, как следствие, увеличение подвижности атомов.

Локализация энергии деформации происходит неоднородно. Она локализуется большей частью в полосах сдвига, зонах трансформации сдвигом (STZ-области) и т.д. Образование таких неоднородностей (с энергетической точки зрения) приводит к увеличению концентрации центров зарождения кристаллов и, таким образом, повышению скорости зародышеобразования. Увеличение скорости зародышеобразования вполне может приводить к образованию более многочисленных кристаллов, чем в случае термообработки. Спецификой таких областей неоднородности (участков локализации деформации), может являться также то, что они ограничены в размерах. Так, области трансформации сдвигом имеют размер порядка 1 нм, а толщина полос сдвига тоже составляет несколько нанометров. За пределами этих областей находится аморфная матрица, которая имеет совсем другие параметры массопереноса, и скорость роста кристаллов в которых может быть существенно ниже. Этот фактор также может способствовать образованию более дисперсной структуры сплава при деформации.

Еще одним фактором может быть объемный эффект кристаллизации. Если плотность возникающих кристаллов отличается от плотности аморфной матрицы, то возникающие при росте кристаллов механические напряжения тормозят процесс кристаллизации и способствуют образованию более мелкой кристаллической структуры. Этот процесс более ярко выражен при низких температурах, когда не происходит существенной релаксации напряжений. Таким образом, именно деформация при температурах существенно ниже температуры стеклования может приводить к образованию нанокристаллической структуры, объемная доля которой выше, чем при нагреве, а размер кристаллов меньше. Следует отметить и еще один факт. Наличие напряжений, связанных с объемным не-

соответствием аморфной фазы и образующихся кристаллов, может приводить к изменению не только типа формирующихся кристаллических фаз, но и их морфологическим особенностям. Так авторы [36] при исследовании кристаллизации аморфного сплава Al–Ge *in situ* непосредственно в колонне электронного микроскопа наблюдали образование мелких кристаллов Al и Ge, которые очень быстро коагулировали с образованием крупнокристаллической структуры Al + Ge. При кристаллизации аморфного сплава Ni–Zr, содержащего 33 ат. % Ni, на начальном этапе кристаллизации образовывалась метастабильная фаза, а не NiZr₂, как следовало бы ожидать, исходя их химического состава сплава [37]. Образование на ранней стадии распада аморфной структуры метастабильной фазы с решеткой более низкой симметрии, чем равновесная фаза, может быть обусловлено меньшей величиной ее плотности по сравнению с плотностью равновесной фазы.

В заключение нужно отметить, что аморфные сплавы являются чрезвычайно сложным объектом, поэтому однозначно объяснить наблюдаемые эффекты на данном этапе не представляется возможным, поскольку ряд описанных и других факторов могут действовать параллельно.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность Российскому научному фонду за финансовую поддержку исследований (проект 23–23–00171).

Конфликт интересов. Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yavari A.R. // *Acta Metall.* 1988. V. 36. P. 1863.
2. Abrosimova G.E., Aronin A.S., Pankratov S.P., Serebryakov A.V. // *Scr. Metall.* 1980. V.14. P. 967.
3. Altounian Z., Batalla E., Strom-Olsen J.O., Walter J.L. // *J. Appl. Phys.* 1987. V. 61. P. 149.
4. Abrosimova G., Aronin A., Ignatieva E. // *Mater. Sci. Eng. A.* 2007. V. 449–451. P. 485.
<https://doi.org/10.016/j.msea.2006.02.344>
5. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Стельмух В.А. // *ФТТ.* 1991. Т. 33. С. 3570.
6. Jiang, W.H., Atzmon, M. // *Acta Mater.* 2003. V. 51. Iss. 14. P. 4095.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00229-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00229-5)
7. Pan J., Chen Q., Liu L., Li Y. // *Acta Mater.* 2011. V. 59. P. 5146.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.04.047>
8. Maaß R., Samwer K., Arnold W., Volkert C.A. // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 10. P. 17190.
<https://doi.org/10.1063/1.4900791>
9. Rösner H., Peterlechner M., Kübel C., Schmidt V., Wilde G. // *Ultramicroscopy.* 2014. V. 142. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2014.03.006>
10. Greer A.L., Cheng Y.Q., Ma E. // *Mater. Sci. Eng. R.* 2013. V. 74. Iss. 4. P. 71.
<https://doi.org/10.1016/j.mser.2013.04.001>
11. Csontos A.A., Shiflet G.J. // *Nano Struct. Mater.* 1997. V. 9. P. 281.
12. Georgarakis K., Aljerf M., Li Y., LeMoulec A., Charlot F., Yavari A.R., Chornokhvosenko K., Tabachnikova E., Evangelakis G.A., Miracle D.B., Greer A.L., Zhang T. // *App. Phys. Lett.* 2008. V. 93. P. 031907.
<https://doi.org/10.1063/1.2956666>
13. Jiang W.H., Atzmon M. // *Acta Mater.* 2003. V. 51. P. 4095.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00229-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00229-5)
14. Schmidt V., Rösner H., Peterlechner M., Wilde G. // *Phys. Rev. Lett.* 2015. V. 115. P. 035501.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.035501>
15. Seleznev M., Vinogradov A. // *Metals.* 2020. V. 10. P. 374.
<https://doi.org/10.3390/Met10030374>
16. Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V. // *Prog. Mater. Sci.* 2000. V. 45. P. 103.
17. Chen H.S., Turnbull D. // *Acta Metal.* 1969. V. 17. P. 1021.
18. Mehra M., Schulz R., Johnson W.L. // *J. Non-Cryst. Solids.* 1984. V. 61–62. P. 859.
19. Osamura K. // *Colloid. Polymer Sci.* 1981. V. 259. P. 677
20. Mak A., Samwer K., Johnson W.L. // *Phys. Lett.* 1093. V. 98A. P. 353.
21. Hermann H., Mattern N., Kuhn U., Heinemann A., Lazarev N. // *J. Non-Cryst. Solids.* 2003. V. 317. P. 91.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)019-87-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)019-87-7)
22. Terauchi H. // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1983. V. 52. P. 3454.
23. Osamura K.J. // *Mater. Sci.* 1984. V. 19. P. 1917.
24. Yavari A.R. // *Inter. J. Rapid Solidi.* 1986. V. 2. P. 047.
25. Inoue A., Yamamoto M., Kimura H.M., Masomoto T. // *J. Mater. Sci.*
26. Abrosimova G.E., Aronin A.S., Ignat'eva E.Yu., Molokanov V.V. // *JMMM.* 1999. V. 203. P. 169.
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00216-4](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00216-4)
27. Zeng Q.S. // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* 2007. V. 104. P. 13565.
28. Naudon A., Flank V. // *J. Non-Cryst. Solids.* 1984. V. 61–62. P. 355.
29. Gunderov D., Astanin V., Churakova A., Sitdikov V., Ubyivovk E., Islamov A., Jing Tao Wang. // *Metals.* 2020. V. 10. P. 1433.
<https://doi.org/10.3390/met10111433>
30. Abrosimova G., Gunderov D., Postnova E., Aronin A. // *Materials.* 2023. V. 16. P. 1321.
<https://doi.org/10.3390/ma16031321>
31. Liu C., Roddatis V., Kenesei P., Maaß R. // *Acta Materialia.* 2017. V. 140. P. 206.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2017.08.032>

32. Aronin A.S., Louzguine-Luzgin D.V. // *Mechanics Mater.* 2017. V. 10. P. 19.
<https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2017.07.007>
33. Aronin A., Budchenko A., Matveev D., Pershina E., Tkatch V., Abrosimova G. // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2016. V. 46. P. 53.
www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_14616/05_14616_aronin.pdf
34. Aronin A., Abrosimova G., Matveev D., Rybchenko O. // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2010. V. 25. P. 52.
35. Abrosimova G., Gnesin B., Gunderov D., Drozdenco A., Matveev D., Mironchuk B., Pershina E., Sholin I., Aronin A. // *Metals*. 2020. V. 10. P. 1329.
<https://doi.org/10.3390/met10101329>
36. Barkalov O.I., Aronin A.S., Abrosimova G.E., Ponyatovsky E.G. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1996. V. 202. P. 262.
37. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Гантмахер В.Ф., Левин Ю.Б., Ошеров М.В. // *ФТТ*. 1988. Т. 30. С. 1424.

Changes in the Structure of the Amorphous Phase under Heat Treatment and Deformation

G. E. Abrosimova*

Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia

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

The influence of heat treatment and deformation on the change in the structure of amorphous alloys $\text{Co}_{67}\text{Fe}_7\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Nb}_5$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$, $\text{Al}_{88}\text{Ni}_6\text{Y}_6$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Gd}_5$, $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$, $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{15}\text{Ti}_{16}\text{Ni}_{19}$ obtained by melt quenching has been studied. It has been established that both heat treatment and deformation lead to the formation of a heterogeneous structure, while structure inhomogeneities can be due to formation the regions both with different concentrations of components (during heat treatment) or/and with different density (free volume concentration). At the early stages of crystallization, the phase composition of the emerging structure depends on the type of impact on the amorphous structure and processing parameters (temperature, type and degree of deformation). The sizes of nanocrystals and the fraction of the nanocrystalline component depend on the prehistory of the sample.

Keywords: amorphous alloys, deformation, crystallization, nanocrystals.

УДК 537.611.3

МАГНИТНАЯ ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА МИКРОПРОВОДОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА ПОСЛЕ УДАЛЕНИЯ СТЕКЛЯННОЙ ОБОЛОЧКИ ПУТЕМ СКАЛЫВАНИЯ И ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ

© 2024 г. О. И. Аксенов^{a,*}, А. А. Фукс^{a,b}, А. С. Аронин^a

^aИнститут физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, Россия

^bНИУ “Высшая школа экономики”, Москва, Россия

*e-mail: oleg_aksenov@inbox.ru

Поступила в редакцию 23. 04. 2023 г.

После доработки 14.06.2023 г.

Принята к публикации 14.06.2023 г.

Методом магнитно-силовой микроскопии исследована магнитная доменная структура поверхности микропроводов состава $\text{Fe}_{73.9}\text{B}_{13.2}\text{Si}_{10.9}\text{C}_2$. Установлено, что удаление стекла с помощью скалывания приводит к искажению исходной магнитной структуры. Химическое травление стеклянной оболочки позволяет наблюдать магнитную доменную структуру, обусловленную напряжениями, возникшими вследствие изготовления микропровода. В отсутствие приложенного магнитного поля наблюдается магнитная структура поверхностного слоя, состоящая из доменных прослоек, наклоненных к оси микропровода на 45° или 135° . Данная структура имеет форму, близкую к зигзагообразной. Толщина доменных прослоек непостоянна и варьируется от 3 до 5 мкм. Обнаружено, что приложение постоянного магнитного поля вдоль оси микропровода вызывает образование кольцеобразных доменных прослоек различной толщины (от 1 до 5 мкм) с различной ориентацией магнитного момента относительно поверхности микропровода. В поле напряженностью 60 Э, приложенном вдоль оси микропровода, доменная магнитная структура представляет собой только кольцеобразные слои доменов. Инвертирование поля приводит к практически полной инверсии наблюдаемой доменной структуры. Полное снятие магнитного поля приводит к формированию новой доменной структуры поверхностного слоя. Такая структура близка по форме и положению доменов к исходной, но не повторяет ее.

Ключевые слова: микропровод, доменная структура, магнитно-силовая микроскопия, поверхностный слой, магнитное поле, стеклянная оболочка, травление, скалывание, переманчивание, эволюция доменной структуры.

DOI: 10.31857/S1028096024010025, EDN: DQYRHF

ВВЕДЕНИЕ

Управление магнитными свойствами аморфных ферромагнитных сплавов является перспективной задачей, позволяющей создавать новые типы магнитных материалов для современных датчиков. Известно, что напряженное состояние аморфных микропроводов, полученных методом Улитовского–Тейлора, является неоднородным по сечению и компонентам тензора напряжения. Центральная часть микропровода находится в растянутом состоянии, а величина напряжений по всем компонентам тензора деформации составляет сотни МПа. В то же время поверхностная часть микропровода оказывается

в поле действия сжимающих напряжений вплоть до нескольких ГПа по касательной и осевой компонентам [1]. Такие напряжения в совокупности с цилиндрической геометрией микропровода приводят к формированию композиционной магнитной доменной структуры. В случае проводов с положительной магнитострикцией данная структура состоит из доменов центрального слоя с ориентацией магнитного момента вдоль оси микропровода и доменов поверхностного слоя с радиальной ориентацией магнитных моментов. Принятый в литературе вид такой структуры представлен на рис. 1.

Как видно из рис. 1, поверхностная доменная структура состоит из кольцевых доменных слоев

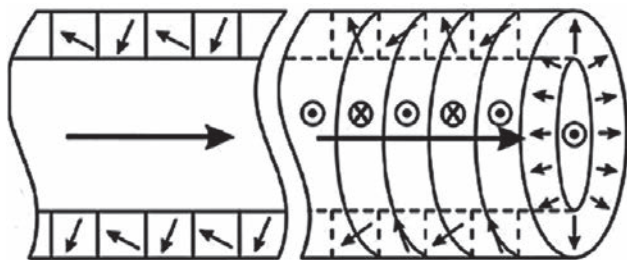


Рис. 1. Модель магнитной доменной структуры микропровода с положительной магнитострикцией. Короткими стрелками показаны магнитные моменты.

с преимущественной ориентацией магнитных моментов в радиальном направлении для минимизации величины магнитных полей рассеяния вблизи поверхности микропровода. Магнитные моменты в кольцевых слоях доменов наклонены от нормального к поверхности провода положения, что было ранее показано в работе [2].

Такая магнитная структура обуславливает эволюцию магнитных и высокочастотных свойств микропроводов. Магнитная структура центральной части микропровода обеспечивает бистабильное перемагничивание в слабых полях напряженностью менее 1 Э. В то же время конфигурация поверхностного доменного слоя может влиять на эффект гигантского магнитного импеданса микропроводов в силу протекания высокочастотного тока в поверхностном слое. Влияние поверхностного доменного слоя также заметно при пропускании импульсов частотой в несколько ГГц через микропровод и регистрации сигнала магнитного поля в катушке, намотанной на микропровод — так называемый эффект гигагерцового вращения спинов [3]. На базе этих и других эффектов активно проектируют датчики магнитного поля и деформации лабораторного, промышленного и медицинского назначения [4–16]. Таким образом, исследование магнитной доменной структуры микропроводов является перспективной задачей, определяющей возможности управления магнитными свойствами таких объектов.

Ранее магнитную доменную структуру микропроводов уже исследовали магнитооптическими методами [2, 17–20]. Существующие данные свидетельствуют в пользу модели, представленной на рис. 1. Однако разрешающая способность примененных ранее методов не превышает 1 мкм и зачастую позволяет регистрировать нормальные или касательные компоненты магнитных моментов лишь в отдельных экспериментах. Это, в свою очередь, может приводить к непол-

ноте наблюдаемой картины и, как следствие, неверной трактовке полученных результатов. Настоящая работа посвящена исследованию поверхностной доменной структуры микропроводов с положительной магнитострикцией (исходной и во внешнем постоянном магнитном поле, приложенном вдоль оси микропровода) методом магнитно-силовой зондовой микроскопии (МСМ).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Аморфные микропровода состава $\text{Fe}_{73.9}\text{B}_{13.2}\text{Si}_{10.9}\text{C}_2$ были получены методом Улитовского–Тейлора. Диаметр металлической части микропровода составлял 18 мкм, толщина стеклянной оболочки — 3 мкм. Исходные образцы были произведены с использованием компонентов высокой чистоты (99.9 %). Удаление стеклянной оболочки осуществляли двумя способами: путем скалывания стекла лезвием скальпеля; травлением стеклянной оболочки в водном растворе фтороводородной кислоты. Эти подходы ранее применяли для снятия стеклянной оболочки с исследуемого микропровода, однако не проводили сравнения магнитной доменной структуры поверхностного слоя после удаления оболочки обоими способами. Удаление стеклянной оболочки в настоящей работе было необходимо, поскольку МСМ не позволяет регистрировать градиент полей рассеяния от магнитного образца через слой толщиной в несколько мкм.

Состояние поверхности микропроводов оценивали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью растрового электронного микроскопа Zeiss Supra 50VP.

Исследование магнитной доменной структуры проводили с помощью исследовательского комплекса ИНТЕГРА. Измерения фазового контраста (магнитно-силовые изображения) выполняли с помощью магнитных кантилеверов с магнитным покрытием CoCr (параметры балки кантилевера: длина 225 мкм, ширина 7.5 мкм, толщина 3 мкм, резонансная частота 70 кГц). Все измерения проведены в полуконтактном режиме по двухпроходной методике. Расстояние зонда до образца не превышало 200 нм для исключения влияния полей рассеяния магнитного кантилевера на магнитную доменную структуру микропровода. Сканирование осуществляли вдоль длины микропровода по различным траекториям и на различной высоте подвода зонда для проверки воспроизводимости результатов.

Поиск областей образца без стеклянной оболочки проводили с использованием оптического микроскопа, встроенного в комплекс ИНТЕГРА.

Для проведения измерений микропровода крепили на алюминиевый держатель высотой 1 см, который, в свою очередь, фиксировали на подложке из пермаллоя для исключения влияния магнитного поля магнитного держателя образца комплекса ИНТЕГРА на доменную структуру микропровода. Крепление микропроводов на алюминиевом держателе осуществляли с помощью цапонлака. Магнитное поле прикладывали с помощью системы магнитопроводов, подведенных к образцу. Магнитное поле создавали на расстоянии 30 см от исследуемого образца соленоидом, внутри которого помещали цилиндрический магнитопровод. К магнитопроводу катушки крепили несколько магнитопроводов, в совокупности формирующих С-образную форму. Расстояние между магнитопроводами, подведенными непосредственно к образцу, составляло 2 см. Измерение напряженности поля, приложенного к микропроводу, осуществляли с помощью датчика Холла.



Рис. 2. РЭМ-изображение микропровода состава $\text{Fe}_{73.9}\text{B}_{13.2}\text{Si}_{10.9}\text{C}_2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлено РЭМ-изображение исследованного микропровода состава $\text{Fe}_{73.9}\text{B}_{13.2}\text{Si}_{10.9}\text{C}_2$.

Стеклянная оболочка была удалена с поверхности образца путем скалывания с помощью скальпеля. Как видно из рис. 2, поверхность выглядит гладкой и не содержит видимых царапин и повреждений. После скалывания стеклянной оболочки образец был закреплен на алюминиевом держателе с дальнейшим проведением МСМ-измерений. На рис. 3 представлены МСМ-изображения магнитной доменной структуры микропровода после скалывания стекла.

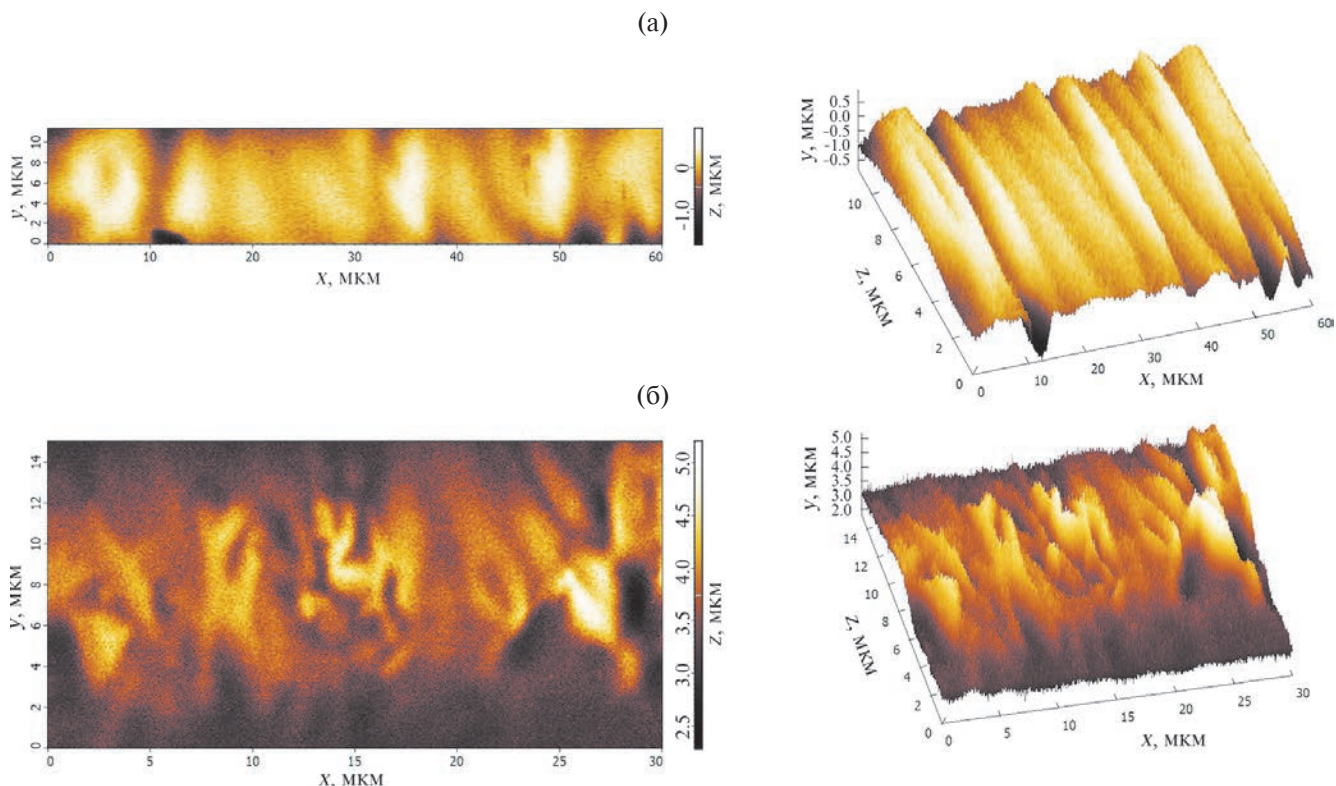


Рис. 3. Двумерные и трехмерные МСМ-изображения магнитной доменной структуры микропровода состава $\text{Fe}_{73.9}\text{B}_{13.2}\text{Si}_{10.9}\text{C}_2$ после скалывания стекла в двух областях (на расстоянии 50 мкм друг от друга). Ось микропровода соответствует оси абсцисс на изображениях.

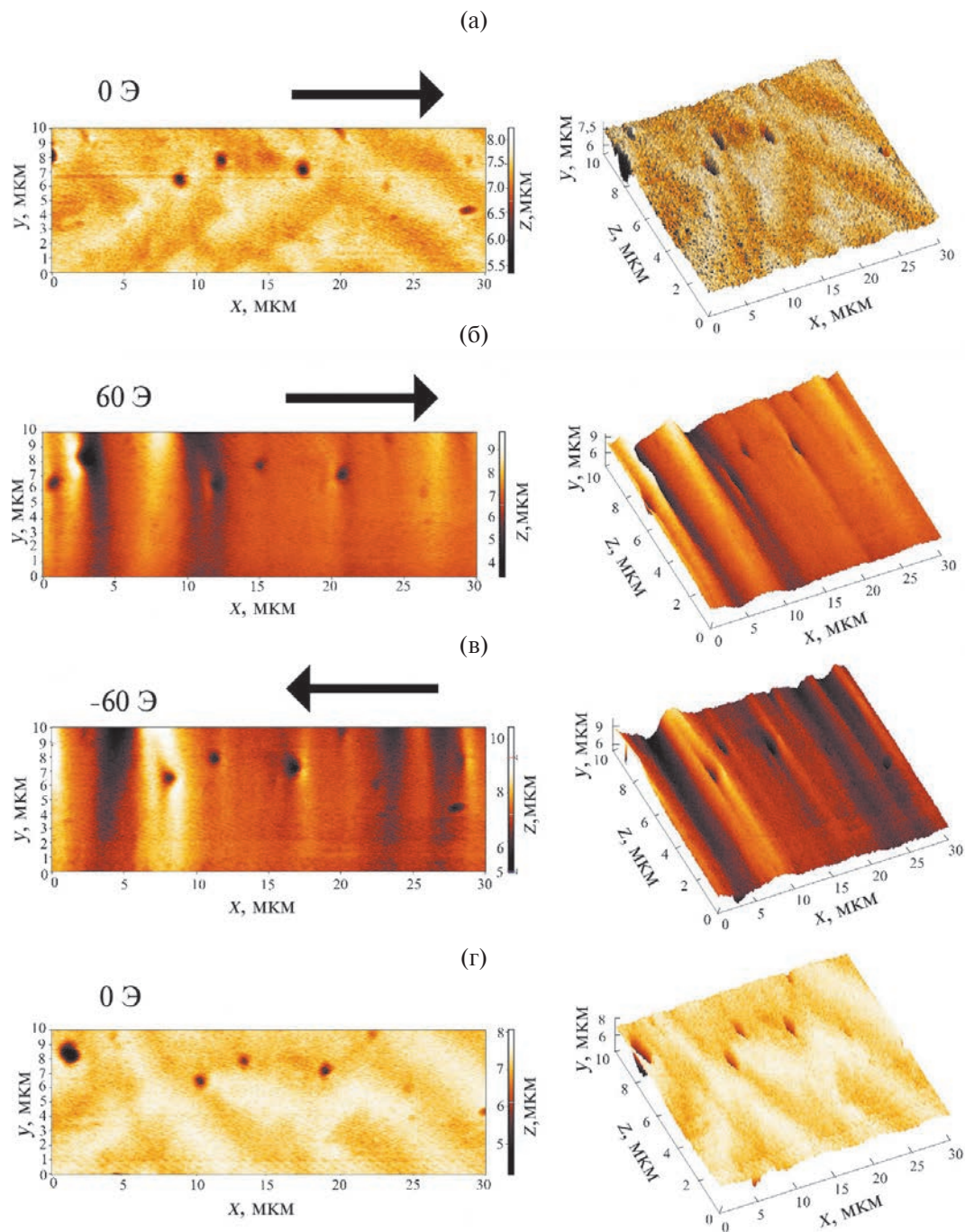


Рис. 4. Двумерное и трехмерное МСМ-изображения магнитной доменной структуры микропровода состава $\text{Fe}_{73.9}\text{B}_{13.2}\text{Si}_{10.9}\text{C}_2$ после химического травления: а — в поле 0 (а), 60 (б) и -60 Э (в), направленном вдоль оси образца; г — после снятия магнитного поля.

Изображения доменной структуры на рис. 3 получены в отсутствие внешнего магнитного поля. Как видно из рис. 3а, наблюдаемая доменная структура близка к модельной структуре, приведенной на рис. 1. Светлые и темные участки соответствуют кольцевым слоям доменов с различной ориентацией магнитного момента (в радиальном направлении). Однако в отличие

от модельной структуры слои доменов пересекаются, имеют неодинаковую ширину 1–5 мкм. Такие слои могут сливаться друг с другом. Кроме того, наблюдается наклон отдельных прослоек относительно оси микропровода. Из рис. 3б, где показан другой участок того же образца (на 50 мкм левее), видно, что картина может быть еще сложнее: доменная структура напоминает

лабиринтную. Размеры самых тонких элементов структуры составляют 0.5–1 мкм. Структура разупорядоченная и, вероятнее всего, обусловлена присутствием на поверхности микропровода дополнительных остаточных напряжений, возникших в результате удаления стекла скальпелем. Таким образом, удаление стеклянной оболочки скальпелем не гарантирует сохранение исходной магнитной доменной структуры образца, что неизбежно скажется на его магнитных высокочастотных свойствах.

На рис. 4 представлены магнитно-силовые изображения микропровода после химического травления стеклянной оболочки.

Как видно из рис. 4а, 4г, изображения в отсутствие магнитного поля характеризуются наклоном момента в темных и светлых доменных областях на угол 45° или 135° относительно оси провода. Форма наблюдаемой структуры близка к зигзагообразной, однако доменные области искажены и имеют непостоянную ширину 3–5 мкм. Как и в случае, показанном на рис. 3, темным и светлым областям соответствуют домены с противоположной ориентацией магнитного момента. Также важно заметить, что доменная структура, наблюдаемая на рис. 4а, 4г, не является идентичной. То есть перемагничивание образца не приводит к сохранению исходной доменной структуры после удаления магнитного поля.

Как видно из рис. 4б, 4в, приложение поля напряженностью 60 Э вдоль оси провода приводит к образованию поперечных полос доменов, соответствующих кольцевым слоям с противоположной ориентацией магнитного момента (рис. 1). Магнитный момент в таких доменах перпендикулярен оси микропровода и приложенному магнитному полю. Ширина прослоек варьируется от 1 до 5 мкм. Фазовый контраст индивидуальных прослоек отличается друг от друга. Это свидетельствует о различном наклоне магнитного момента в разных слоях. По трем точкам загрязнений на рис. 4б, 4в видно, что образец сдвинулся в процессе сканирования на 5 мкм левее после инверсии магнитного поля. Следует отметить, что инверсия магнитного поля привела к практически полной инверсии доменной структуры. Это согласуется с результатами, которые ранее были получены с помощью магнитооптических методов исследования [2, 20].

Таким образом, наблюдаемая магнитная доменная структура в микропроводах близка к модельной (рис. 1) в случае, когда к микропроводу приложено магнитное поле вдоль оси. Исходная доменная структура отличается от мо-

дельной. Однако при приложении постоянного магнитного поля вдоль оси магнитная структура эволюционирует к виду, близкому к модельной. Главные отличия наблюдаемой структуры состоят в различном наклоне магнитного момента в кольцевых слоях и различной толщине таких прослоек. Это может быть связано с постепенным образованием кольцевых доменных прослоек по мере эволюции доменной структуры от исходного состояния (рис. 4а) к состоянию в поле (рис. 4б). Таким образом, кольцевые домены, образующиеся раньше, имеют большую ширину, чем домены, образовавшиеся позже. Такое поведение также может быть обусловлено неоднородным распределением остаточных напряжений по длине микропровода или небольшими изменениями элементного состава (локальные изменения значения константы магнитострикции материала).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом магнитно-силовой микроскопии исследована магнитная доменная структура аморфного микропровода состава $\text{Fe}_{73.9}\text{B}_{13.2}\text{Si}_{10.9}\text{C}_2$ после удаления стеклянной оболочки путем скалывания и химического травления. Установлено следующее. Удаление стеклянной оболочки путем скалывания стекла может приводить к локальному повреждению поверхности микропровода и последующему искажению исходной доменной структуры. Удаление стеклянной оболочки путем химического травления позволяет сохранить исходное состояние поверхностной доменной структуры микропровода. Магнитная доменная структура микропровода в отсутствие магнитного поля отличается от модельной и состоит из доменных прослоек переменной толщины 3–5 мкм, наклоненных к оси микропровода на 45° или 135°. Такая структура имеет форму близкую к зигзагообразной. Перемагничивание микропровода приводит к изменению исходной магнитной доменной структуры. Приложение магнитного поля вдоль оси микропровода приводит к образованию кольцевых доменных прослоек различной толщины (1–5 мкм) и с различной ориентацией магнитного момента (наружу и внутрь микропровода). При этом угол наклона магнитного момента может различаться в доменных слоях, имеющих преимущественную ориентацию наружу или внутрь. Это может быть связано с разным временем зарождения таких прослоек при приложении внешнего магнитного поля. Инверсия магнитного поля вдоль оси микропровода приводит к практически полной инверсии магнитной доменной структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chiriac H., Ovari T. A., Pop G. // *Phys. Rev. B* 1995. V. 52. P. 10104.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.10104>
2. Orlova N.N., Gornakov V.S., Aronin A.S. // *J. Appl. Phys.* 2017. V. 121. P. 205108.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4984055>
3. Honkura Y., Honkura Sh. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 513. P. 167240.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167240>
4. Chiriac H., Ovari T.A. // *Prog. Mater. Sci.* 1996. V. 40. P. 333.
[https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(97\)00001-7](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(97)00001-7)
5. Talaat A., Zhukova V., Ipatov M., Blanco J.M., Gonzalez-Legarreta L., Hernando B., del Val J.J., González J., Zhukov A. // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. P. 17A313.
<https://doi.org/10.1063/1.4863484>
6. Corte-León P., Zhukova V., Ipatov M., Blanco J.M., González J., Zhukov A. // *Intermetallics*. 2019. V. 105. P. 92.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.11.013>
7. Gonzalez A., Zhukova V., Corte-Leon P., Chizhik A., Ipatov M., Blanco J. M., Zhukov A. // *Sensors*. 2022. V. 22(3). P. 1053.
<https://doi.org/10.3390/s22031053>
8. Churyukanova M., Kaloshkin S., Shuvaeva E., Mitra A., Panda A.K., Roy R.K., Murugaiyan P., Corte-Leon P., Zhukova V., Zhukov A. // *JMMM*. 2019. V. 492. P. 165598.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165598>
9. Zhukov A., Ipatov M., Corte-León P., Gonzalez-Legarreta L., Churyukanova M., Blanco J. M., Gonzalez J., Taskaev S., Hernando B., Zhukova V. // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 814. P. 152225.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152225>
10. Morón C., Cabrera C., Morón A., García, A., González M. // *Sensors*. 2015. V. 15. P. 28340.
<http://doi.org/10.3390/s151128340>
11. Panina L.V., Mohri K. // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 65. P. 1189.
<http://doi.org/10.1063/1.112104>
12. Mohri K., Uchiyama T., Panina L.V., Yamamoto M., Bushida K. // *J. Sens.* 2015. V. 2015. P. 718069.
<http://doi.org/10.1155/2015/718069>
13. Mohri K., Humphrey F.B., Panina L.V., Honkura Y., Yamasaki J., Uchiyama T., Hiram M. // *Phys. Status Solidi*. 2009. V. 206. P. 601.
<https://doi.org/10.1002/pssa.200881252>
14. Vereshchagin M., Baraban I., Leble S., Rodionova V. // *JMMM*. 2020. V. 504. P. 166646.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166646>
15. Chizhik A., Garcia C., Zhukov A., Gawronski P., Kulakowski K., Gonzalez J., Blanco J.M. // *JMMM*. 2007. V. 316. P. 332.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.03.007>
16. Rodionova V., Baraban I., Chichay K., Litvinova A., Perov N. // *JMMM*. 2017. V. 422. P. 216.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.08.082>
17. Aksenov O.I., Abrosimova G.E., Aronin A.S., Orlova N.N., Churyukanova M.N., Zhukova V.A., Zhukov A.P. // *J. Appl. Phys.* 2017. V. 122. P. 235103.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.5008957>
18. Chizhik A., Corte-Leon P., Zhukova V., Gonzalez J., Gawronski P., Blanco J.M., Zhukov A. // *Sensors*. 2023. V. 23. P. 3079.
<https://doi.org/10.3390/s23063079>
19. Chizhik A., Gonzalez J. *Magnetic Microwires. A Magneto-Optical Study*. Singapore: Pan Stanford Publishing, 2014.
20. Kabanov Yu., Zhukov A., Zhukova V., Gonzalez J. // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 87. P. 142507.
<https://doi.org/10.1063/1.2077854>

Magnetic Domain Structure of Iron-Based Microwires after Removal of the Glass Shell by Chipping and Chemical Etching

O. I. Aksenov^{1,*}, A. A. Fuks^{1,2}, A. S. Aronin¹

¹ISSP RAS, Chernogolovka, Russia

²HSE University, Moscow, Russia

*e-mail: oleg_aksenov@inbox.ru

The magnetic domain structure of the surface of microwires with composition $\text{Fe}_{73.9}\text{B}_{3.2}\text{Si}_{10.9}\text{C}_2$ was studied by magnetic force microscopy. It has been found that the removal of glass shell by chipping leads to distortion of the original magnetic domain structure. Chemical etching of the glass shell makes it possible to observe the magnetic domain structure due to the stresses that have arisen due to the microwire production. In the absence of an applied magnetic field, a magnetic domain structure of the surface layer is observed, consisting of domain layers inclined to the microwire axis by 45 or 135 degrees. This structure has a shape close to a zigzag. The thickness of the domain layers is not constant and varies from 3 to 5 μm . It has been found that the application of a constant magnetic field along the microwire axis causes the formation of ring domain layers of various thicknesses (from 1 to 5 μm) with different orientations of the magnetic moment relative to the microwire surface. In a field of 60 oersteds along the axis of the microwire, the domain magnetic structure consists of only ring layers of domains. Magnetic field inversion leads to almost complete inversion of the observed domain structure. In this case, the complete removal of the magnetic field leads to the formation of a new domain structure of the surface layer. Such a structure is close in shape and position of the domains to the original one, but does not repeat it.

Keywords: microwire, domain structure, magnetic force microscopy, surface layer, zigzag structure, magnetic field, glass shell, etching, cleavage, magnetization reversal, domain structure evolution.

УДК 537.63:539.26

ВЛИЯНИЕ АМПЛИТУДЫ НАПРЯЖЕННОСТИ ИМПУЛЬСНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПАРАМЕТРЫ МАГНИТОПЛАСТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В СОСТАРЕННОМ АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ Al–Si–Cu–Fe

© 2024 г. Ю. В. Осинская^{а,*}, С. Г. Магамедова^а, А. В. Покоев^а

^аСамарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева,
Самара, 443086 Россия

*e-mail: oiv76@mail.ru

Поступила в редакцию 22.01. 2023 г.

После доработки 24.03.2023 г.

Принята к публикации 24.03.2023 г.

*Статья посвящается нашему научному
руководителю, профессору кафедры
физики твердого тела и неравновесных
систем Самарского университета,
д.ф.-м.н. Покоеву Александру Владимировичу.
Память о Вас в ваших учениках*

Представлены результаты комплексного экспериментального исследования влияния амплитуды напряженности импульсного магнитного поля на свойства и характеристики алюминиевого сплава Al–Si–Cu–Fe при старении. Приведены сведения о режимах термомагнитной обработки и результаты измерений микротвердости, параметра решетки и параметров тонкой структуры сплава, состаренного при температуре 175°C в течение 4 ч, в импульсном магнитном поле амплитудой напряженности от 79.6 до 557.2 кА/м и в его отсутствие. Сформулированы основные закономерности изменения структуры и свойств металлического сплава в процессе отжига.

Ключевые слова: алюминиевый сплав, старение, магнитное поле, магнитопластический эффект, рентгеноструктурный анализ.

DOI: 10.31857/S1028096024010031, **EDN:** DQABTT

ВВЕДЕНИЕ

Улучшение физико-механических свойств металлических сплавов, таких как прочность, пластичность, твердость, упругость, является актуальной и практически важной задачей современной физики твердого тела и материаловедения. В частности, для науки интересны и алюминиевые сплавы. Они характеризуются низкой плотностью, большой коррозионной стойкостью и высокими пластическими характеристиками [1]. Наиболее важные области применения алюминиевых сплавов – это авиация, ракетостроение и атомная промышленность [2], а также оборонная промышленность [3].

Для решения задач по усилению прочностных и пластических свойств сплавов используют

различные методы термической обработки, включая технологию искусственного старения [4–6]. На начальных этапах старения в пересыщенном твердом растворе возникают обогащенные растворенным компонентом участки (зоны Гинье–Престона), оказывающие большое влияние на скорость передвижения дислокаций и, таким образом, определяющие прочностные свойства металлов.

Анализ данных ранее проведенных экспериментальных исследований [7–11] показывает, что наложение слабых магнитных полей на физические процессы в цветных металлах приводит к изменению их кинетики, обнаруживаются релаксация дислокационной структуры и изменение физико-механических свойств сплавов. Следовательно, представляет научный и прак-

тический интерес использование импульсного магнитного поля для улучшения пластических свойств сплава Al–Si–Cu–Fe, что даст возможность, в случае их высоких значений, предложить модернизированную технологию термомагнитной обработки сплавов.

В связи с этим целью работы было комплексное экспериментальное исследование влияния импульсного магнитного поля амплитудой напряженности от 79.6 до 557.2 кА/м и частотой 2 Гц на микротвердость, параметры решетки и параметры тонкой структуры алюминиевого сплава Al–Si–Cu–Fe, состаренного в течение 4 ч при температуре 175°C.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследования был выбран алюминиевый сплав Al–Si–Cu–Fe, химический состав которого приведен в табл. 1. Предварительно сплав подвергали закалке: образцы одновременно выдерживали в печи в атмосфере воздуха при температуре 535°C в течение 2 ч, затем охлаждали, быстро погружая в воду при температуре $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$. Далее закаленные образцы искусственно старили в вакууме 10^{-3} Па при температуре 175°C в течение 4 ч в импульсном магнитном поле амплитудой напряженности от 79.6 до 557.2 кА/м и в его отсутствие. Температуру и время старения выбирали на основе литературных данных и результатов ранее проведенных предварительных исследований [9–12].

Микротвердость сплава измеряли на приборе HAUSER, для этого на испытуемый материал воздействовали нагрузкой (индентором) 100 г

Таблица 1. Химический состав алюминиевого сплава Al–Si–Cu–Fe

Элемент	Содержание в сплаве, мас. %
Al	85.1–91.6
Si	8–11
Cu	до 1.0
Fe	до 1.3
Примеси не более	
Mn	0.2–0.5
Zn	0.5
Mg	0.2–0.4
Ni	до 0.3
Всего примесей 1.5	

в течение 7 с [13]. Индентор представляет собой алмазную пирамидку с основанием квадратной формы, с углом при вершине между противоположными гранями пирамиды 136° . После его вдавливания на поверхности шлифа образца остается отпечаток. Далее определяют размер диагонали отпечатка по делениям барабана – микрометра прибора, а затем по специальным таблицам, прилагаемым к прибору, переводят их в значения микротвердости. Каждое значение микротвердости получали путем усреднения по 30 измерениям. Относительная ошибка среднего значения микротвердости исследуемого материала составила 2–3%.

Рентгеновский анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2 (CoK_α -излучение), оснащенном аппаратно-программным комплексом управления, регистрации и обработки результатов измерений. Режимы съемки: анодный ток 20 мА, напряжение на рентгеновской трубке 30 кВ, скорость движения счетчика 0.2 и 0.4 град/мин, щели 0.5–4–0.5 мм.

В работе для определения истинного физического уширения использовали метод аппроксимации [14, 15]. Он позволяет по изменениям формы линий дифрактограмм определять размеры когерентно рассеивающих блоков, величину относительной микродеформации и плотность дислокаций. Для этого записывали дифракционные линии эталона и образцов алюминиевого сплава Al–Si–Cu–Fe, состаренного в импульсном магнитном поле и в его отсутствие. В качестве эталона использовали закаленный образец. Далее подбирали функцию, которая наиболее точно описывала форму экспериментальных кривых распределения интенсивности рентгеновских линий.

В настоящей работе установлено, что профиль рентгеновских линий наилучшим образом описывается функцией типа $(1 + \alpha_1 x^2)^{-1}$. Соответственно, истинное физическое уширение рефлекса 311 алюминиевого сплава Al–Si–Cu–Fe вычисляли по формуле:

$$\beta = B - b,$$

где B – интегральная ширина рефлекса образца; b – ширина рефлекса эталона.

Используя полученные значения истинного физического уширения, определяли параметры тонкой структуры сплава, а именно средний размер блоков когерентного рассеяния ($\langle D \rangle$), плотность дислокаций ($\langle \rho \rangle$) и величину относи-

тельной микродеформации ($\langle \Delta d/d \rangle$) по следующим формулам:

$$D = 0.94\lambda \frac{1}{\beta_{311}} \sec \vartheta_{311},$$

$$\frac{\Delta d}{d} = 0.25\beta_{311} \operatorname{ctg} \vartheta_{311},$$

$$\rho = \frac{3}{D^2},$$

где ϑ_{311} — брэгговский угол отражения 311, β_{311} — физическое уширение рефлекса, λ — длина волны CoK_α -излучения, d — величина микродеформаций.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты влияния амплитуды напряженности импульсного магнитного поля на микротвердость алюминиевого сплава представлены в табл. 2 и на рис. 1. Из рисунка видно, что в закаленном состоянии среднее значение микротвердости составляет 774 МПа. Полученное значение согласуется с литературными данными [12], что свидетельствует о достоверности результатов настоящей работы. Старение в течение 4 ч приводит к увеличению микротвердости исследуемого сплава на 33%. Это объясняется тем, что при старении металлического сплава выделяются фазы (в частности, Mg_2Si), которые тормозят движение дислокаций и тем самым приводят к усилению прочностных свойств сплава [4]. Наложение импульсного магнитного поля приводит к уменьшению микротвердости исследуемого сплава до 26% (табл. 2), наблюдается так называемый положительный магнитоласти-

ческий эффект [17–19]. Можно предположить, что данный эффект связан с уменьшением дефектности структуры. Результаты рентгеноструктурного анализа в дальнейшем показали, что плотность дислокаций сплава уменьшилась в пять раз при наложении импульсного магнитного поля. Стоит отметить, что с увеличением амплитуды напряженности поля график практически не изменяется.

Большую информацию о структуре исследуемого материала несут сведения о параметре решетки. В связи с этим в работе проведен рентгенографический анализ образцов, отожженных в импульсном магнитном поле и в его отсутствие. В табл. 3 приведены результаты рентгенографического анализа (брэгговские углы θ , индексы отражений hkl , параметры решетки a), а на

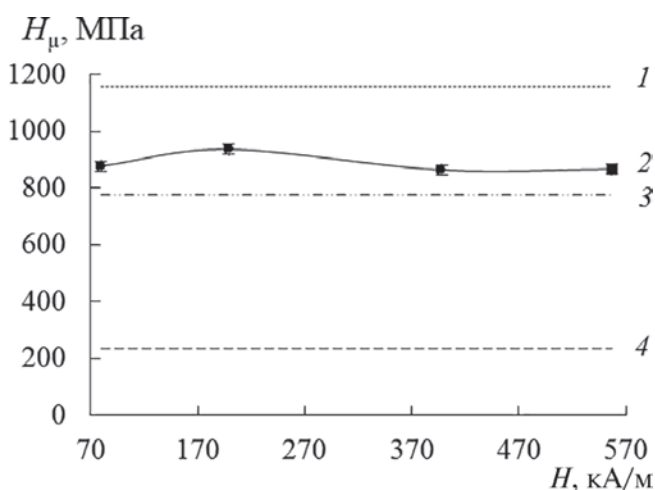


Рис. 1. Зависимость микротвердости алюминиевого сплава Al–Si–Cu–Fe от амплитуды напряженности импульсного магнитного поля: 1 — $H = 0$; 2 — $H \neq 0$; 3 — после закалки; 4 — микротвердость Al.

Таблица 2. Результаты измерения микротвердости алюминиевого сплава Al–Si–Cu–Fe после термомагнитных обработок

Время отжига t , ч	Температура отжига T , °C	Амплитуда напряженности, кА/м	Частота f , Гц	$H_\mu \pm \Delta H_\mu$, кГ/мм ²	$(H_{\mu, H \neq 0} - H_{\mu, H = 0}) / H_{\mu, H = 0}$, %
Закалка 535 C (2 ч) → 20°C	—	—	—	774 ± 29	—
4	175	0	2	1156 ± 10	—26
		79.6		853 ± 20	
		198.9		862 ± 20	
		397.9		853 ± 10	
		557.2		862 ± 20	

Примечание. $H_{\mu, H \neq 0}$ — микротвердость в магнитном поле, $H_{\mu, H = 0}$ — микротвердость в отсутствие поля.

Таблица 3. Результаты измерений параметров решетки алюминиевого сплава Al–Si–Cu–Fe

Чистый алюминий				Закалка 535°C (2 ч)→20°C			
2θ, град	θ, град	hkl	a, Å	2θ, град	θ, град	hkl	a, Å
94.30	47.15	311	4.050	94.14	47.03	311	4.055
Старение, 4 ч, 0 кА/м				Старение, 4 ч, 79.6 кА/м			
2θ, град	θ, град	hkl	a, Å	2θ, град	θ, град	hkl	a, Å
94.08	47.04	311	4.057	94.98	46.99	311	4.060
Старение, 4 ч, 198.9 кА/м				Старение, 4 ч, 397.9 кА/м			
2θ, град	θ, град	hkl	a, Å	2θ, град	θ, град	hkl	a, Å
94.05	47.03	311	4.058	94.01	47.01	311	4.059
Старение, 4 ч, 557.2 кА/м							
2θ, град	θ, град	hkl	a, Å				
94.10	47.05	311	4.056				

рис. 2 представлена зависимость параметра кристаллической решетки сплава от напряженности импульсного магнитного поля, построенная по результатам расчета с использованием отражения 311. Среднеквадратичная ошибка отдельного измерения параметра решетки составляет 0.001 Å, относительная ошибка – 0.041%. Из рисунка видно, что после закалки параметр решетки сплава больше параметра решетки чистого алюминия и составляет 4.055 Å. Это связано с наличием в твердом растворе алюминия атомов кремния и магния, которые являются примесью внедрения и замещения соответственно.

В процессе старения сплава происходит перераспределение атомов кремния между твердым

раствором на основе алюминия и фазой кремния с элементами эвтектики, в результате параметр решетки сплава незначительно увеличивается по сравнению с закаленным состоянием, что наглядно видно на рис. 2. Наложение импульсного магнитного поля практически не приводит к изменению параметра кристаллической решетки сплава по сравнению с отжигом без поля – его значения лежат в пределах ошибки измерения.

Методом аппроксимации были получены параметры тонкой структуры алюминиевого сплава Al–Si–Cu–Fe после термической и термомагнитной обработки. В табл. 4 приведены сведения о физическом уширении β^{hkl} и рассчитанные по ним данные о среднем размере блоков когерентного рассеяния ($\langle D \rangle$), величинах относительной микродеформации ($\langle \Delta d/d \rangle$) и плотности дислокаций ($\langle \rho \rangle$). Относительная ошибка отдельного измерения среднего блока когерентного рассеяния, плотности дислокаций и относительной микродеформации составляет 15, 31 и 51% соответственно.

На рис. 3–5 по полученным экспериментальным данным построены зависимости параметров тонкой структуры сплава от амплитуды напряженности импульсного магнитного поля. Анализ результатов показал, что зависимости среднего размера блоков когерентного рассеяния и относительных микродеформаций от напряженности поля ведут себя неоднозначно по сравнению с параметрами в отсутствие поля: некоторые значения больше, чем в его отсутствие, а другие меньше. Плотность дислокаций при наложении магнитного поля всегда ниже, чем в его отсутствие.

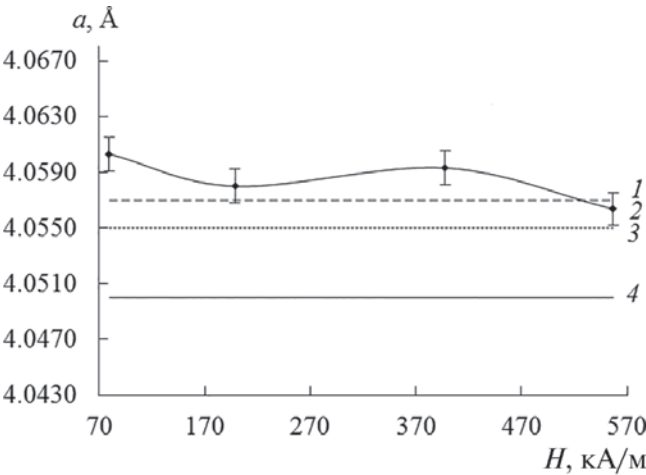


Рис. 2. Зависимость параметра решетки алюминиевого сплава Al–Si–Cu–Fe от амплитуды напряженности импульсного магнитного поля: 1 – H = 0; 2 – H ≠ 0; 3 – после закалки; 4 – микротвердость Al.

Таблица 4. Результаты измерений параметров тонкой структуры алюминиевого сплава Al–Si–Cu–Fe

Амплитуда напряженности, кА/м	β^{311} , град		D , нм		$\Delta d/d \times 10^{-4}$		ρ , 10^9 см^{-2}	
	$H = 0$	$H \neq 0$	$H = 0$	$H \neq 0$	$H = 0$	$H \neq 0$	$H = 0$	$H \neq 0$
79.6		0.0346		816		0.7		0.5
198.9		0.0871		325		1.8		2.8
397.9	0.08	0.0796	364	355	1.7	1.6	13	2.4
557.2		0.0443		638		0.9		0.7

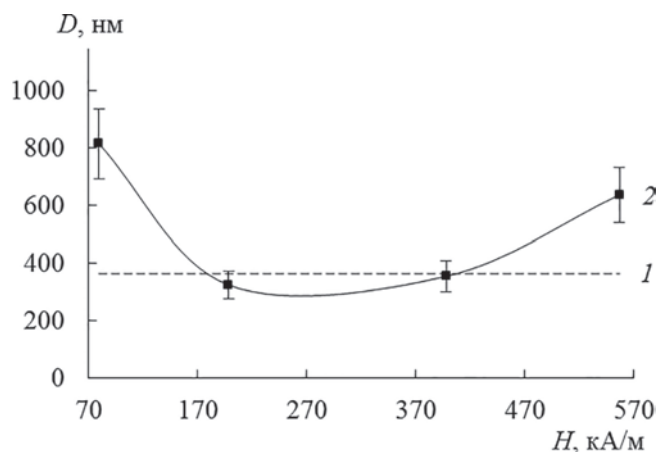


Рис. 3. Зависимость среднего размера когерентно рассеивающего блока алюминиевого сплава Al–Si–Cu–Fe от амплитуды напряженности импульсного магнитного поля: 1 – $H = 0$; 2 – $H \neq 0$.

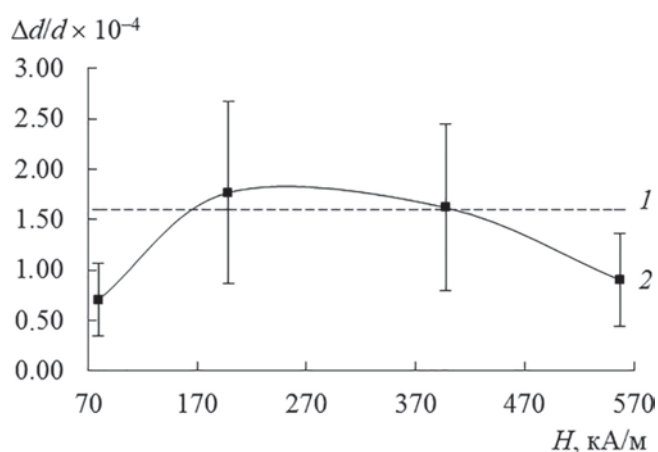


Рис. 4. Зависимость относительной микродеформации алюминиевого сплава Al–Si–Cu–Fe от напряженности импульсного магнитного поля: 1 – $H = 0$; 2 – $H \neq 0$.

Таким образом, можно предположить, что именно эволюция дефектной структуры сплава под влиянием импульсного магнитного поля и является причиной изменения микротвердости, в частности, ее уменьшения. Для выяснения физической природы и механизмов влияния импульсного магнитного поля на структуру и свойства сплава необходимо проведение дополнительных исследований, в том числе методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии.

ВЫВОДЫ

Установлено, что наложение импульсного магнитного поля приводит к уменьшению микротвердости до 26%, пластические свойства сплава усиливаются. Наблюдается положительный магнитопластический эффект.

Метод рентгенографического анализа показал, что наложение импульсного магнитного поля на старение алюминиевого сплава Al–Si–Cu–Fe практически не приводит к изменению параметра кристаллической решетки сплава по сравнению с отжигом без поля.

Обнаружено, что плотность дислокаций сплава, состаренного при наложении импульсного

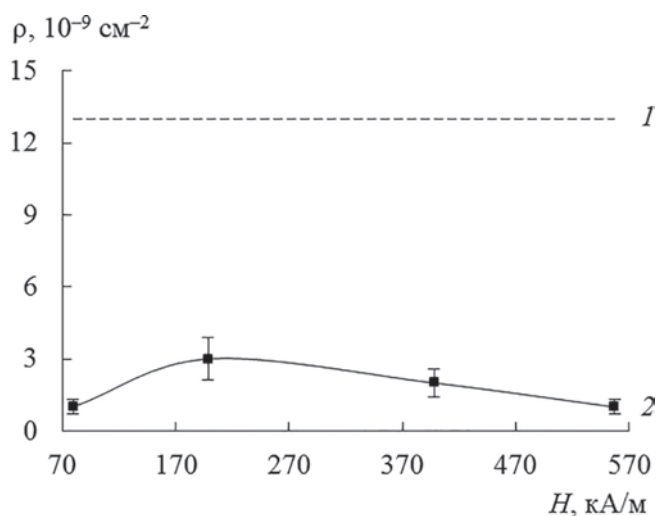


Рис. 5. Зависимость плотности дислокаций сплава АК9 от амплитуды напряженности импульсного магнитного поля: 1 – $H = 0$; 2 – $H \neq 0$.

магнитного поля, в пять раз ниже, чем в его отсутствие. В совокупности с ранее полученными результатами можно предположить, что именно формирование дислокационной структуры в основном определяет знак магнитопластического эффекта и его величину.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Таблицы физических величин. Справочник / Ред. Киконин И.К. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.
2. Фридляндер И.Н., Добромислов А.В., Ткаченко Е.А., Сенаторова О.Г. // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2005. № 7. С. 17.
3. Банникова Н.Ф. // *Вестн. Самарского гос. аэрокосм. ун-та им. академика С.П. Королева (национ. исслед. ун-та)*. 2013. Т. 40. № 2. С. 225.
4. Бунин К.П., Баранов А.А. *Металлография*. М.: *Металлургия*, 1970. 254 с.
5. Чуистов К.В. *Старение металлических сплавов*. Киев: *Наук. думка*, 1985. 230 с.
6. Зенин М.Н., Гурьев А.М., Иванов С.Г., Гурьев М.А., Черных Е.В. // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. Т. 19. № 1. 2022. С. 106.
7. Покоев А.В., Осинская Ю.В., Шахбанова С.Г., Ямщикова К.С. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2018. Т. 82. № 7. С. 961.
8. Осинская Ю.В., Магамедова С.Г., Покоев А.В. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2021. Т. 85. № 7. С. 1025.
9. Осинская Ю.В., Покоев А.В., Магамедова С.Г. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2022. № 2. С. 80.
10. Zagulyaev D.V., Kononov S.V., Yaropolova N.G., Ivanov Y.F., Komissarova I.A., Gromov V.E. // *J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2015. V. 9. № 2. P. 410.
11. Zagulyaev D.V., Kononov S.V., Litvinenko N.G., Komissarova I.A., Gromov V.E. // *Tsvetnye Metally*. 2013. № 4. P. 74.
12. Белов Н.А., Савченко С.В., Хван А.В. *Фазовый состав и структура силуминов: Справочное издание*. М.: *МИСИС*, 2008. 283 с.
13. Геллер Ю.А. *Материаловедение*. М.: *Металлургия*, 1989. 456 с.
14. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев А.Н. *Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия*. М.: *Металлургия*, 1982. 631 с.
15. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев А.Н. *Рентгенографический и электронно-оптический анализ: учеб. пособие для вузов, 4-е изд. доп. и перераб.* М.: *МИСИС*, 2002. 360 с.
16. Альшиц В.И., Даринская Е.В., Колдаева М.В. и др. // *Кристаллография*. 2003. Т. 48. С. 838.
17. Головин Ю.И. // *ФТТ*. 2004. Т. 46. Вып. 5. С. 769.
18. Моргунов Р.Б. // *УФН*. 2004. Т. 174. № 2. С. 131.
19. Альшиц В.И., Даринская Е.В., Колдаева М.В. и др. // *Письма в ЖЭТФ*. 2016. Т. 104. Вып. 5. С. 362.

Influence of the Pulsed Magnetic Field of the Amplitude Strength on the Parameters of the Magnetoplastic Effect in Aged Al–Si–Cu–Fe Aluminum Alloy

J. V. Osinskaya^{1,*}, S. G. Magamedov¹, A. V. Pokoev¹

¹Samara National Research University, Samara, 443086 Russia

*e-mail: ojev76@mail.ru

The results of a comprehensive experimental study of the influence of the pulsed magnetic field of the amplitude strength on the properties and characteristics of an Al–Si–Cu–Fe aluminum alloy during aging are presented. Data are presented on the modes of thermomagnetic treatment and the results of measurements of the microhardness, lattice parameter, and fine structure parameters of the alloy aged at a temperature of 175°C for 4 h in a pulsed magnetic field with a strength amplitude of 79.6–557.2 kA/m and in its absence. The main regularities of changes in the structure and properties of the metal alloy during annealing are formulated.

Keywords: aluminum alloy, aging, magnetic field, magnetoplastic effect, X-ray diffraction analysis.

УДК 004.942-539.2

МОНОСЛОЙ ТЕТРАОКСО[8]ЦИРКУЛЕНА КАК МАТЕРИАЛ ДЛЯ ВОДОРОДНЫХ ХРАНИЛИЩ: МОДЕЛЬ С ПОПРАВКАМИ БОЙСА–БЕРНАРДИ В РАМКАХ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

© 2024 г. Е. В. Аникина^{а, *}, Д. В. Бабайлова^а, М. С. Жилин^а, В. П. Бескачко^а

^аЮжно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)”,

Челябинск, 454080 Россия

*e-mail: anikate@inbox.ru

Поступила в редакцию 23.04.2023 г.

После доработки 21.06.2023 г.

Принята к публикации 21.06.2023 г.

С помощью теории функционала электронной плотности с поправками на дисперсионное взаимодействие (полуэмпирическими и аналитическими) были исследованы параметры адсорбции молекулярного водорода на монослой тетраоксо[8]циркулена. Расчеты выполнены с использованием двух разных подходов к представлению волновой функции системы — в базисах атомноподобных орбиталей и плоских волн. Показано, что в атомноподобном базисе (менее затратном по вычислительным ресурсам) возможно получить результаты по адсорбции молекулярного водорода, не уступающие таковым в базисе плоских волн, если оптимизировать базис атомноподобных орбиталей и учесть поправку, компенсирующую ошибку суперпозиции базисного набора, возникающую как при вычислении энергии связи, так и при моделировании геометрических характеристик. Если этого не сделать, то энергия связи H_2 с основой может быть завышена в 4–6 раз, а иногда и больше, в 20 раз; а расстояние водород–монослой будет занижено на 10–20%. Параметры оптимизированных атомноподобных орбиталей могут быть использованы для дальнейшего исследования модифицированных форм монослоя тетраоксо[8]циркулена. Тем более наши расчеты показали, что связь водорода с совершенным монослоем тетраоксо[8]циркулена преимущественно ван-дер-ваальсова с энергией 60–90 мэВ, что в несколько раз меньше желаемого диапазона в 200–600 мэВ. Чтобы достигнуть таких значений, необходимо будет модифицировать поверхность монослоя, создавая более активные сорбционные центры, например, посредством декорирования металлами или нанесением структурных дефектов.

Ключевые слова: теория функционала электронной плотности, базис атомноподобных орбиталей, базис плоских волн, ошибка суперпозиции базисного набора, водородные хранилища, низкоразмерные наноматериалы на основе углерода.

DOI: 10.31857/S1028096024010049, EDN: DPYRHN

ВВЕДЕНИЕ

Материалы, размерность которых можно считать пониженной (меньше 3), нередко проявляют уникальные свойства благодаря своей предельно высокой удельной поверхности. Если такие материалы имеют еще и низкую плотность, а также химическую и тепловую стойкость, то они являются предметом пристального внимания как материалы для хранилищ водорода [1]. Типичным примером являются низкоразмерные аллотропы углерода [2]. В современных базах кристаллографических данных присутствуют

сотни подобных материалов, и этот список непрерывно пополняется новыми кандидатами. К тому же, поверхность таких материалов можно модифицировать разными способами. Соответственно, экспериментальная проверка пригодности таких материалов для хранения водорода достаточно трудоемкая и дорогостоящая. Поэтому на этапе поиска структуры с заданными свойствами эффективным является применение компьютерного моделирования, которое позволяет относительно быстро протестировать множество вариантов и отобрать для экспериментального получения только те материалы,

которые обладают наиболее подходящими характеристиками. Без предварительных эмпирических данных исследовать новые системы позволит теория функционала электронной плотности, но применение конкретных программных пакетов, в которых эта теория имплементирована, сопряжено с выбором приближений и параметров моделирования, которые могут сильно влиять на точность и быстроту получения результатов.

Ключевым приближением, напрямую влияющим как на скорость расчета, так и на получаемый результат, является выбор вида конечного базиса, в котором будет представлена волновая функция исследуемой системы. Быстрые результаты даже при условии ограниченных вычислительных ресурсов (например, только при наличии ПК) можно получить с помощью базиса локализованных атомноподобных орбиталей (АО) [3]. Для этого базиса, в отличие от базиса плоских волн (ПВ), не является проблемой наличие в модели больших объемов вакуума, неизбежно возникающих при исследовании сорбции с использованием периодических граничных условий, поскольку базисные орбитали хотя и протяжены, но ограничены в пространстве. С другой стороны, эта ограниченность в совокупности с зависимостью АО-базиса от моделируемой атомной структуры объекта приводят к источнику погрешности метода, известному как ошибка суперпозиции базисного набора (BSSE).

Эта ошибка возникает всякий раз, когда требуется вычислить энергию связи между отдельными частями моделируемой системы (например, энергию связи молекулы H_2 с материалом основы). Когда исследуемые подсистемы находятся далеко друг от друга (не взаимодействуют), то каждая из них будет описана только “своими” орбиталями, но как только подсистемы сближаются, их базисные функции начинают перекрываться, и тогда в описании одной подсистемы будут участвовать орбитали второй подсистемы. Такое “излишнее” описание приводит к искусственному притяжению между подсистемами, что приведет и к завышенным величинам энергии связи, и к слишком близкому положению подсистем после стандартной оптимизации геометрии системы до достижения порога силы. В слабосвязанных структурах на фоне небольшой энергии связи (не более 100 мэВ/ H_2) ошибка суперпозиции базисного набора может быть значительной [4], и заметное влияние она может оказывать и на исследования объемных кристаллов [5].

Монослой тетраоксо[8]циркулена (ТОС), выбранный нами в качестве сорбента молекулярного водорода, имеет пористую структуру и термически устойчив, как показывают расчеты [6]. Он относится к новому классу органических полупроводников и впервые был синтезирован лишь недавно [7]. Первоначальный интерес к нему возник в связи с возможными применениями в области гибкой электроники и квантовой информатики (как возможному хранилищу кубитов) [6, 8, 9], а попыток оценить его как материал для хранилищ водорода нам обнаружить не удалось. Таким образом, цель настоящей работы заключалась в оценке свойств нового материала как материала водородных хранилищ и в разработке методики повышения надежности этой оценки с использованием только быстрых методов моделирования.

МОДЕЛИ И ПАРАМЕТРЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для расчетов в рамках теории функционала электронной плотности использовали программные пакеты SIESTA [10] и VASP [11]. В первом волновая функция системы представлена в базисе локализованных атомноподобных орбиталей, генерируемых по схеме Санки (Sankey) [12], во втором — в базисе плоских волн. Спин-поляризованные расчеты как чистого, так с адсорбированным водородом монослоя ТОС в пакете VASP показали, что магнитный момент системы равен 0, поэтому в пакете SIESTA для экономии компьютерных ресурсов проводили расчеты без спиновой поляризации. Для учета дисперсионного взаимодействия водорода с монослоем, которое может играть заметную роль в связывании молекул водорода с низко-размерным материалом на основе углерода [13], использовали как полуэмпирические поправки Гримме второго ($D2$ [14]) и третьего ($D3$ [15]) поколения к обменно-корреляционному функционалу (ОКФ) Пердью—Берка—Эрнзерхофа (Perdew—Burke—Ernzerhof, PBE) [16], так и аналитический ван-дер-ваальсовый ОКФ Берланда—Хильдгаарда (Berland-Hyldgaard, vdW-BH) [17, 18]. Все расчеты проводили в приближении псевдопотенциала, для моделирования в пакете SIESTA псевдопотенциалы взяты из базы Fritz-Haber-Institute [19], в пакете VASP использовали фирменные псевдопотенциалы версии 2012 года. Энергия обрезки базиса плоских волн в пакете VASP составляла 600 эВ. В качестве валентных рассматривали $2s^2 2p^2$ электроны для атомов

углерода, $2s^2 2p^4$ — для атомов кислорода и $1s$ — для водорода. Оптимизированные параметры моделирования [20], характеризующие схему вычислений, представлены в табл. 1. Они гарантировано позволяют получить погрешность вычислений энергии связи молекулы водорода порядка 1 мэВ.

Тетрагональная ячейка тетраоксо[8]циркулена содержала 24 атома: 20 атомов углерода и 4 атома кислорода (рис. 1). Из-за использования периодических граничных условий потребовалась достаточно большая вакуумная прослойка в направлении, перпендикулярном монослою, чтобы можно было пренебречь взаимодействием

структуры с ее изображением. Оптимальный параметр трансляции в плоскости монослоя вычисляли по минимуму полной энергии системы. Размеры ячейки для разных ОКФ и программных пакетов приведены в табл. 1. Полученные в настоящей работе параметры трансляции согласуются с предыдущими исследованиями ТОС [6].

Энергию связи водорода с тетраоксо[8]циркуленом рассчитывали следующим образом:

$$E_{\text{bind}} = E_{\text{ТОС}} + E_{\text{H}_2} - E_{\text{ТОС} + \text{H}_2} - |E_{\text{CP}}|, \quad (1)$$

где $E_{\text{ТОС} + \text{H}_2}$ — полная энергия монослоя с адсорбированной молекулой водорода; $E_{\text{ТОС}}$ — полная

Таблица 1. Параметры моделирования

Программный пакет	SIESTA	VASP
Приближение для ОКФ	PBE+D2; vdW-BH	PBE+D2; PBE+D3
Разбиение обратного пространства, k -точки	$9 \times 9 \times 1$	$7 \times 7 \times 1$
Разбиение пространства: параметры MeshCutoff (SIESTA) и PREC (VASP)	400 P6 (5.44 кэВ)	Accurate
Критерий сходимости полной энергии, эВ	10^{-6}	
Критерий сходимости силы, эВ/Å	1.29×10^{-3}	10^{-3}
Размеры ячейки (в скобках — значения для базиса по умолчанию), Å ³	$8.41 \times 8.41 \times 40$ ($8.40 \times 8.40 \times 40$)	$8.39 \times 8.39 \times 25$

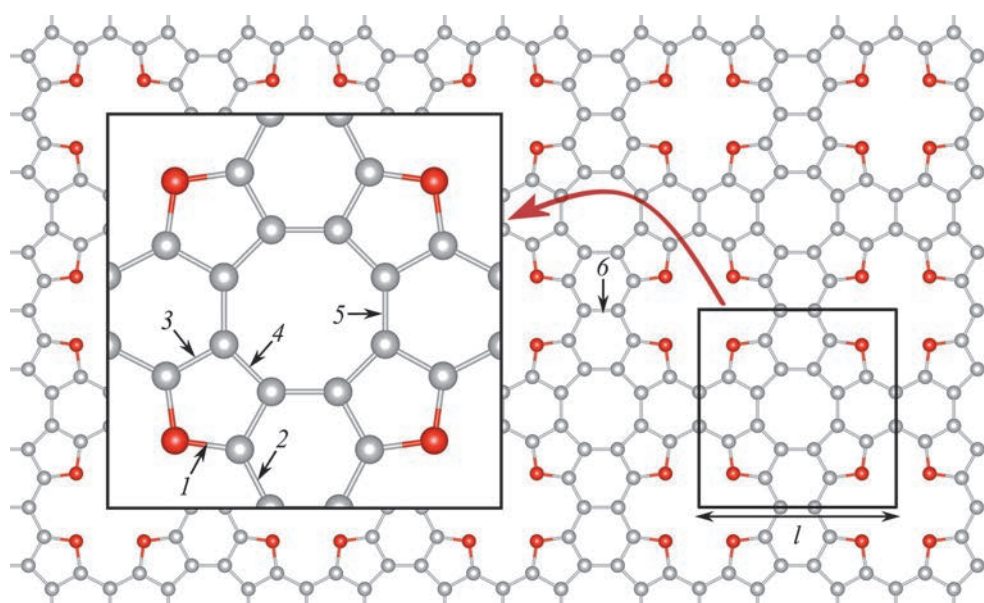


Рис. 1. Атомная структура ячейки моделирования монослоя тетраоксо[8]циркулена. Атомы углерода обозначены серым цветом, атомы кислорода — красным. Границы ячейки моделирования отмечены черной сплошной линией. Все изображения структур получены с помощью программного пакета VESTA 3. Длины связей после оптимизации геометрии в пакете VASP (в скобках — значения после оптимизации в SIESTA): 1 — 1.38 (1.39); 2 — 1.41 (1.42); 3 — 1.40 (1.40); 4 — 1.42 (1.43); 5 — 1.41 (1.41); 6 — 1.46 (1.46) Å.

энергия изолированного монослоя тетраоксо[8]циркулена; E_{H_2} — полная энергия изолированной молекулы водорода; E_{CP} — поправка Бойса—Бернарди [21] к ошибке суперпозиции базисного набора (в ПВ-базисе равна 0). Заметим, что положительное значение энергии связи отвечает притяжению молекулы водорода к монослою. Поправку E_{CP} рассчитывали как в [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Оптимизация атомноподобного базиса

В пакете SIESTA АО-базис вида DZP (double- ξ polarized) [23] оптимизировали по процедуре, аналогичной описанной в работе [22], с тем отличием, что в качестве геометрического критерия оптимальности использовали “давление” P , зависящее от разницы между текущим параметром трансляции и его равновесным значением. Отрицательные значения P свидетельствуют о том, что размер ячейки моделирования необходимо уменьшить, положительные — увеличить. Для водорода использовали следующие параметры: радиус обрезки $r = 6.05a_0$ (a_0 — радиус Бора, 0.529 Å), радиус модифицированной орбитали $r_m = 2.52a_0$. Зависимости характеристик ТОС от параметров орбитали O^{2p} представлены на рис. 2. Как видно из рис. 2, при увеличении основного радиуса обрезки r параметры системы (здесь полная энергия и заряд, перешедший на атомы кислорода, рассчитанный по процедуре Милликена) устанавливаются около определенного уровня. Поэтому в качестве оптимального

выбирали минимальное значение r , при котором колебания параметров незначительны, что обеспечит некоторый баланс между точностью вычислений и затрачиваемыми вычислительными ресурсами. Радиус модифицированной орбитали r_m , задаваемый с помощью параметра РАО. SplitNorm [23], выбирали по минимуму полной энергии системы. Эту процедуру применяли ко всем орбиталям, рассматриваемым в данной АО-модели тетраоксо[8]циркулена. Полученные таким способом оптимизированные параметры АО представлены в табл. 2 вместе с параметрами, устанавливаемыми программой SIESTA по умолчанию. Из табл. 2 видно, что радиусы обрезки r , устанавливаемые по умолчанию, во всех случаях гораздо меньше оптимизированных радиусов (для кислорода, например, более чем в два раза), что приводит к значительной ошибке суперпозиции базисного набора, в чем мы убедемся ниже.

Таблица 2. Параметры базисного набора для орбиталей C^{2s} , C^{2p} , O^{2s} и O^{2p} . $a_0 = 0.529$ Å. В скобках приведены значения, генерируемые для базиса DZP пакетом SIESTA по умолчанию

Орбиталь	r, a_0	SplitNorm	r_m, a_0
C^{2s}	7.09 (4.09)	0.35 (0.15)	2.81 (3.35)
C^{2p}	6.57 (4.87)	0.25 (0.15)	3.18 (3.48)
O^{2s}	7.00 (3.31)	0.15 (0.15)	2.57 (2.51)
O^{2p}	8.13 (3.94)	0.20 (0.15)	2.48 (2.54)

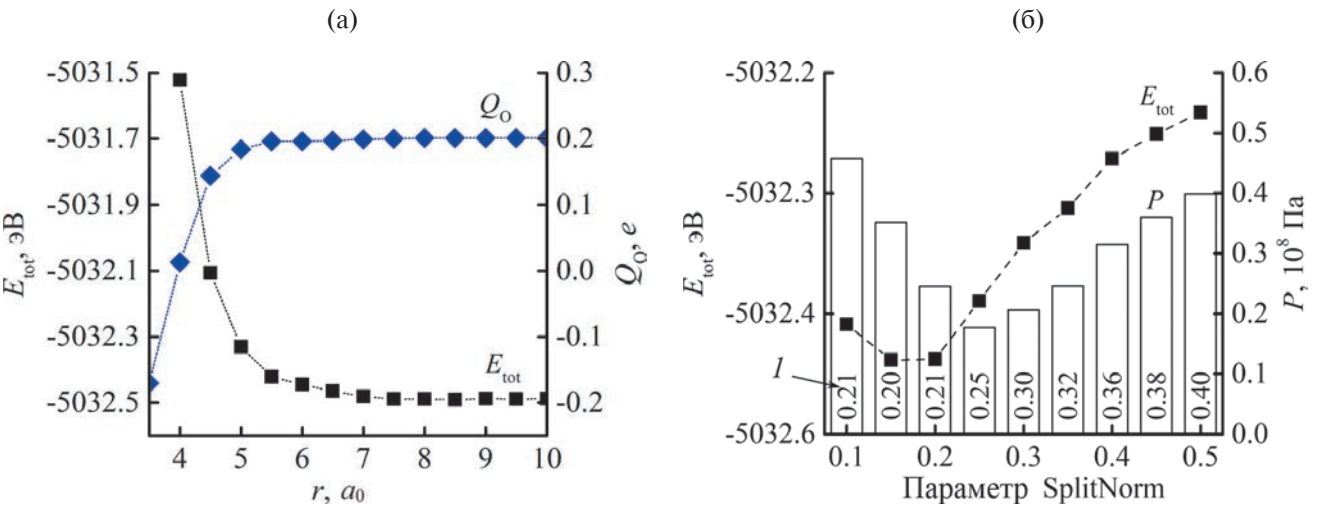


Рис. 2. Зависимости полной энергии ячейки монослоя тетраоксо[8]циркулена E_{tot} , параметра P и заряда, перешедшего на атом кислорода Q_O от: (а) радиуса обрезки r орбитали O^{2p} ; (б) параметра SplitNorm (задает радиус обрезки r_m модифицированной орбитали). Заряд кислорода приведен у основания столбцов (1). $a_0 = 0.529$ Å.

Влияние ошибки суперпозиции базисного набора на геометрию молекулы водорода

Перейдем к моделированию сорбции водорода. Для начала посмотрим, как характеристики атомноподобного базисного набора влияют на сорбцию H_2 . Ранее уже было показано [22], что энергия связи водорода с основой может быть значительно переоценена из-за ошибки суперпозиции базисного набора, и для получения корректного значения в случае слабосвязанных систем необходимо учитывать поправку к этой ошибке. Однако из-за переоцененного притяжения между подсистемами моделируемой структуры (в данном случае — молекулы водорода и монослоя ТОС) также получатся и некорректные геометрические характеристики системы. Например, при стандартной процедуре оптимизации геометрии (до достижения порога точности по силе) можно ожидать сокращения расстояния между молекулой H_2 и монослоем.

Рассмотрим подробно моделирование сорбции водорода в АО-базисе с параметрами, установленными по умолчанию, на примере одной конфигурации системы, когда молекула H_2 располагается над порой, образованной атомами кислорода (конфигурация O1) в приближении Пердью—Берка—Эрнзерхофа с учетом поправки Гримме второго поколения (PBE+D2). Сначала проводили стандартную оптимизацию геометрии по силовому критерию (табл. 1). Затем полученную конфигурацию всех атомов ТОС фиксировали и вручную изменяли только расстояние водород—ТОС с шагом 0.05 Å как в большую, так и в меньшую сторону от полученного после оптимизации значения. На каждом шаге не проводили какой-либо релаксации структуры (иначе бы атомы вернулись к исходной конфигурации) и вычисляли энергию связи водорода по формуле (1) для двух случаев: с учетом и без учета поправки Бойса—Бернарди (для построения зависимости без учета поправки считали $E_{CP} = 0$ эВ). Полученные зависимости энергии связи от расстояния d между центром молекулы H_2 и монослоем ТОС без и с учетом поправки Бойса—Бернарди представлены на рис. 3. Расстояние, соответствующее минимуму зависимости с рис. 3, и будет равновесным расстоянием для использованного метода подсчета энергии связи (с учетом поправки и без). Видно, что без учета поправки к ошибке суперпозиции базисного набора расстояние d получилось на 0.6 Å меньше, что составляет более 30% от этого значения d . Очевидно, что нельзя игнориро-

вать ошибку суперпозиции базисного набора и при расчете геометрических характеристик слабосвязанных систем. По зависимости $E_{bind}(d)$ можно также оценить погрешность, с которой определено расстояние d после учета поправки Бойса—Бернарди. Если погрешность вычисления энергии связи $\Delta E_{bind} \sim 1$ мэВ, тогда такое изменение энергии произойдет в $E_{bind}(d)$ на расстоянии Δd от минимума, равном примерно 0.1 Å для данных, показанных на рис. 3.

Осталось понять, какой из способов получения равновесного расстояния d дает корректный результат и как на это влияет процедура оптимизация базиса и выбор обменно-корреляционного функционала. Для выяснения этого вопроса далее представлены результаты моделирования сорбции водорода в пакете SIESTA и их сравнение с результатами расчетов в ПВ-базисе, полученными в пакете VASP, для которых поправка Бойса—Бернарди равна 0.

Влияние оптимизации атомноподобного базисного набора на ошибку суперпозиции базисного набора

Сначала наиболее устойчивые конфигурации молекул водорода были получены в ПВ-базисе. Соответствующие структуры, смоделированные в приближении PBE+D2, представлены на рис. 4. Затем эти конфигурации были использованы в качестве стартовых для расчетов в пакете SIESTA (с приближениями PBE+D2 и vdW-BH

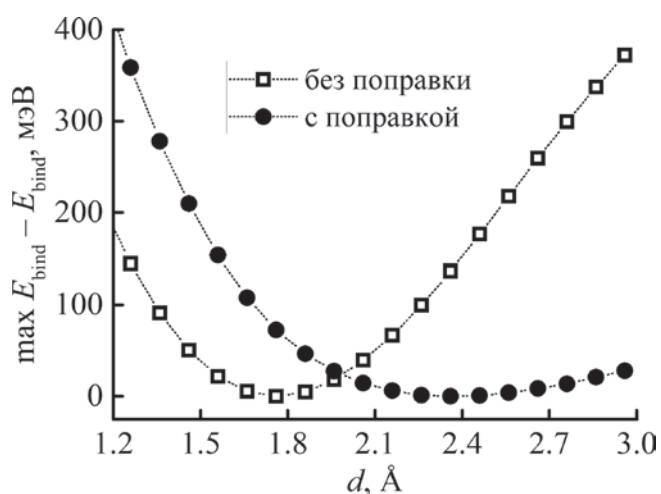


Рис. 3. Зависимости энергии связи водорода в конфигурации O1 от расстояния d между центром молекулы H_2 и монослоем ТОС, вычисленные до и после внесения поправки к ошибке суперпозиции базисного набора в геометрию структуры. Результаты приведены для приближения PBE+D2 и атомноподобного базиса, генерируемого по умолчанию в пакете SIESTA.

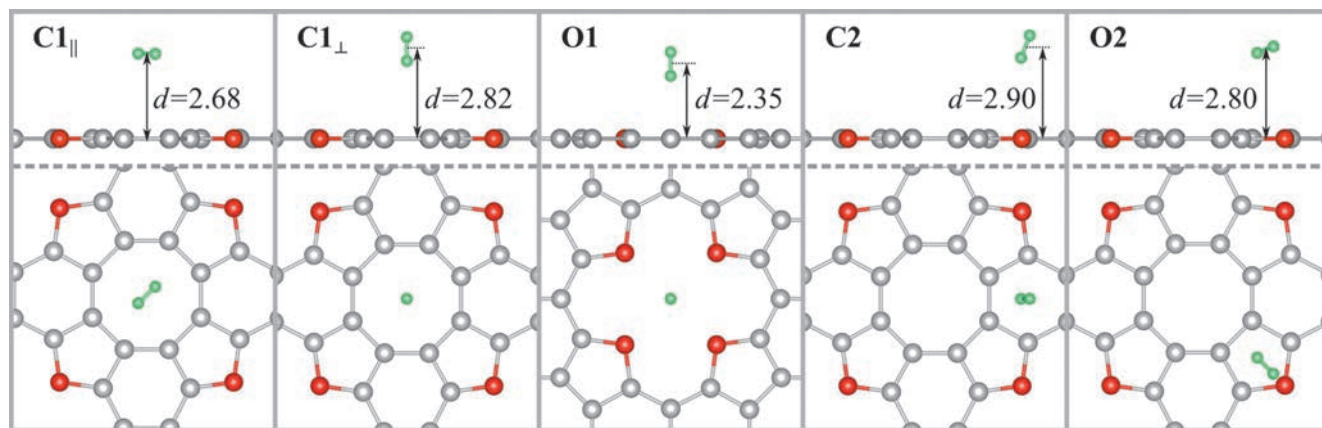


Рис. 4. Оптимизированные в приближении PBE+D2 в ПВ-базисе атомные структуры тетраоксо[8]циркулена с адсорбированной молекулой водорода. Атомы углерода, кислорода и водорода обозначены серым, красным и зеленым цветом соответственно. Все расстояния d между монослоем и центром молекулы H_2 приведены в Å.

для ОКФ). После оптимизации геометрии в приближении PBE+D2 сохранились все рассмотренные конфигурации молекул водорода при использовании и базиса по умолчанию, и оптимизированного базиса (менялась только величина d). В приближении vdW-ВН конфигурация $C1_{\perp}$ перешла в $C1_{\parallel}$, а в базисе по умолчанию, кроме этого, конфигурация O2 перешла в O1. Вычисленные энергии связи и расстояния между монослоем ТОС и водородом в пакете SIESTA приведены в табл. 3. Для всех приведенных конфигураций погрешность вычисления расстояния после учета поправки Бойса–Бернарди к геометрии составила $\Delta d \approx 0.1$ Å.

Из табл. 3 видно, что, во-первых, влияние ошибки суперпозиции базисного набора на величину энергии связи очень большое: до оптимизации базиса поправка Бойса–Бернарди составляет 75–85% и может доходить до 95% от величины нескорректированной E_{bind} . Ситуация немного улучшается после учета ошибки суперпозиции базисного набора в геометрии структуры (особенно в приближении vdW-ВН, где доля ошибки падает до ~60%), однако значительно (в ~2 раза) уменьшить долю поправки можно только при использовании оптимизированного базиса. Наиболее чувствительной к оптимизации базиса оказалась конфигурация O1, где в базисе по умолчанию величина $|E_{\text{CP}}|$ превышала 0.5 эВ, а в оптимизированном базисе, наоборот, она была минимальной из полученных. Во-вторых, после оптимизации базиса гораздо меньшее влияние ошибка суперпозиции базисного набора оказывает на d : даже до учета поправки в геометрии во всех конфигурациях d получилось заметно больше, чем в базисе по умолчанию, а относительное

изменение $\Delta d_{\text{CP}}/d$ после поправки в геометрию падает в ~2 раза по отношению к таковому в базисе по умолчанию. Вновь наиболее чувствительной к влиянию ошибки суперпозиции базисного набора на геометрию и оптимизации базиса оказалась конфигурация O1: в базисе по умолчанию у нее максимальное значение Δd_{CP} , а в оптимальном — минимальное из полученных. Интересно, что именно эта конфигурация оказалась наиболее выгодной энергетически в обоих приближениях ОКФ после поправки к ошибке суперпозиции базисного набора в геометрии. Следует отметить, что до оптимизации базиса и до внесения поправки в d оба использованных приближения для ОКФ предсказывали неверную наиболее выгодную конфигурацию водорода на монослое ТОС. Характеристики, вычисленные с помощью разных функционалов, качественно похожи, только в приближении vdW-ВН получается заметно большее расстояние между H_2 и ТОС, и в этом же приближении чувствительность параметров сорбции водорода к поправке ошибки суперпозиции базисного набора в геометрию структуры выражена сильнее всего.

Таким образом, очевидно, что в слабосвязанных системах ошибка суперпозиции базисного набора играет ключевую роль при оценке как энергетических, так и геометрических характеристик структуры. Но дает ли поправка Бойса–Бернарди более точные результаты — отдельный вопрос. Чтобы прояснить это, сравним результаты моделирования в пакете SIESTA с таковыми в пакете VASP, где, как уже упомянуто выше, поправка Бойса–Бернарди равна 0. В табл. 4 представлены результаты расчетов, сделанных в приближении PBE+D2 (этот ОКФ реализован в обоих пакетах).

Таблица 3. Энергетические и геометрические характеристики молекулы H_2 , адсорбированной на ТОС, рассчитанные в пакете SIESTA. Здесь Δd_{CP} — увеличение расстояние между водородом и ТОС после поправки в геометрии

ОКФ	Конфигурация	До поправки в геометрии			После поправки		
		E_{bind} , мэВ	d , Å	$ E_{CP} $, мэВ	E_{bind} , мэВ	d , Å	$ E_{CP} $, мэВ
PBE+D2	Базис по умолчанию						
	$C1_{ }$	60	2.36	231	70	0.25	201
	$C1_{\perp}$	65	2.58	178	69	0.17	166
	O1	28	1.76	561	101	0.60	352
	C2	54	2.54	218	66	0.25	184
	O2	55	2.50	205	67	0.23	171
	Оптимизированный базис						
	$C1_{ }$	68	2.54	46	71	0.15	39
	$C1_{\perp}$	51	2.73	36	53	0.13	32
	O1	74	2.26	16	75	0.10	14
vdW-BH	C2	63	2.72	47	66	0.15	39
	O2	65	2.68	45	68	0.12	39
	Базис по умолчанию						
	$C1_{ }$	45	2.53	222	80	0.65	106
	O1	26	1.90	539	136	0.75	258
	C2	38	2.68	209	71	0.60	104
	Оптимизированный базис						
	$C1_{ }$	58	2.77	36	65	0.28	20
	O1	83	2.73	8	84	0.07	8
	C2	54	2.91	38	61	0.27	22
	O2	59	2.90	36	64	0.23	25

Таблица 4. Энергетические и геометрические характеристики адсорбированной молекулы водорода в приближении PBE+D2 в зависимости от использованного базисного набора. Здесь $\Delta E_{bind} = E_{bind}^{SIESTA} - E_{bind}^{VASP}$, $\epsilon = (d_{SIESTA} - d_{VASP})/d_{VASP}$

Базис	Атомноподобные орбитали по умолчанию				Оптимизированные атомноподобные орбитали				Плоские волны	
	До поправки в геометрии		После поправки		До поправки в геометрии		После поправки			
Конфигу- рация	ΔE_{bind} , мэВ	ϵ , %	ΔE_{bind} , мэВ	ϵ , %	ΔE_{bind} , мэВ	ϵ , %	ΔE_{bind} , мэВ	ϵ , %	ΔE_{bind} , мэВ	d , Å
C1	-2	-11.9	8	-2.6	6	-5.2	9	0.4	62	2.68
C1 _⊥	8	-8.5	12	-2.5	-6	-3.2	-4	1.4	57	2.82
O1	-46	-25.1	27	0.4	0	-3.8	1	0.4	74	2.35
C2	-9	-12.4	3	-3.8	0	-6.2	3	-1.0	63	2.90
O2	-8	-10.7	4	-2.5	2	-4.3	5	0.0	63	2.80

Видно, что до оптимизации АО-базиса есть риск получить результаты, слишком далекие от значений в ПВ-базисе: для конфигурации O1 отклонения как в энергии связи, так и в расстоянии H_2 –ТОС (до поправки в геометрию) слишком велики, составляют до $\sim 60\%$ от $E_{\text{bind}}^{\text{VASP}}$ и более 25% от d_{VASP} . Однако даже в базисе по умолчанию после учета поправки в геометрию получились расстояния, близкие к результатам VASP (относительная разница ϵ упала в более, чем 3 раза, и не превышала 4%). После оптимизации базиса адекватные энергии связи можно получить и до внесения поправки в геометрию. Полного совпадения результатов ожидать не стоит, так как в пакетах SIESTA и VASP использованы разные псевдопотенциалы, не говоря уже о схемах и алгоритмах вычислений и других деталях. После учета поправки в d отличия с геометрией, полученной в ПВ-базисе составили $\sim 1\%$. Таким образом, при использовании АО-базиса следует: с осторожностью использовать короткие орбитали и лучше предварительно оптимизировать параметры этого базиса; обязательно учитывать поправку Бойса–Бернарди при вычислении энергии связи; для получения геометрии, хорошо согласующейся с ПВ-расчетами, необходимо и вычисление расстояния d проводить с учетом поправки к ошибке суперпозиции базисного набора.

Сорбция водорода на монослой тетраоксо[8]циркулена

Сравним теперь результаты, полученные с помощью различных поправок на дисперсионное взаимодействие. Поскольку в приближении PBE+D2 величины энергий связи и расстояний, вычисленные с помощью АО- и ПВ-базисов, практически совпадают после оптимизации базиса и учета поправки Бойса–Бернарди в энергии и геометрии, для дальнейшего анализа мы использовали результаты расчетов в пакете VASP. Итоговые результаты представлены на рис. 5. Конфигурация $C1_{\perp}$ была исключена из рассмотрения, т.к. в расчетах с полуэмпирическими поправками она имела минимальную энергию связи, а при использовании аналитического функционала оказалась неустойчивой и переходила в $C1_{\parallel}$. На рис. 5 обозначение $C1$ соответствует конфигурации $C1_{\parallel}$.

Из рис. 5 видно, что все дисперсионные поправки дают качественно похожие результаты. Максимальные оценки энергии связи получились при использовании полуэмпирических поправок Гримме третьего поколения, для неко-

торых конфигураций (C1 и O1) эти оценки оказались примерно на 20% больше, чем при использовании других приближений. Такие результаты согласуются с предыдущими исследованиями углеродосодержащих низкоразмерных наноматериалов [24]. Аналитический ван-дер-ваальсов функционал дал близкие к PBE+D2 энергии связи и самые большие расстояния d . Наиболее компактное расположение водорода наблюдали при использовании поправок Гримме второго поколения, хотя энергии связи с этими поправками, как правило, были минимальными. Как и ожидалось, энергетически наиболее выгодное расположение водорода оказалась в поре, образованной атомами кислорода (O1). Но даже в таком положении энергия связи не превышала ~ 90 мэВ, что слишком мало, чтобы обеспечить эффективные циклы сорбции/десорбции водорода в хранилищах при температурах близких к комнатной. Поэтому на следующем этапе исследований необходимо попытаться создать на поверхности монослоя тетраоксо[8]циркулена

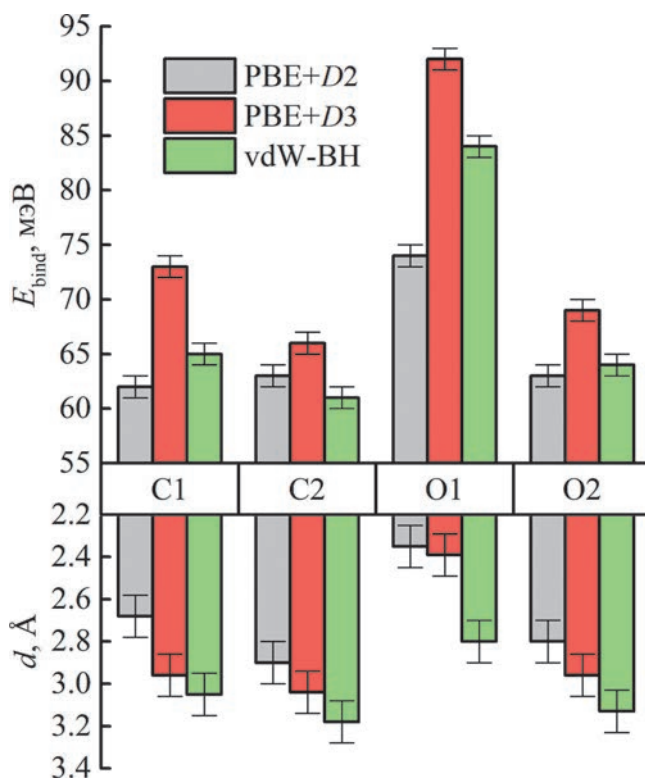


Рис. 5. Энергия связи E_{bind} и расстояние между центром H_2 и монослоем ТОС, вычисленные с дисперсионными поправками для четырех наиболее энергетически выгодных конфигураций. Результаты с поправками Гримме получены в пакете VASP, с аналитическим vdW функционалом — в пакете SIESTA.

более активные центры сорбции, например, легируя ТОС атомами металлов. Для ряда легких металлов уже было показано, что они хорошо связываются с монослоем [6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе с помощью методов теории функционала электронной плотности исследована сорбция молекулярного водорода на монослой тетраоксо[8]циркулена. Расчеты сделаны с использованием базисов локализованных атомно-подобных орбиталей (пакет SIESTA) и плоских волн (пакет VASP) с учетом поправок на дисперсионное взаимодействие разного вида (полуэмпирических и аналитических).

Показано, что для получения адекватных энергетических и геометрических характеристик слабосвязанных систем в АО-базисе и согласования этих результатов с полученными в ПВ-базисе необходима оптимизация параметров АО-базиса, а также учет поправки Бойса–Бернарди к ошибке суперпозиции базисного набора при вычислении как энергии связи водорода, так и расстояния от молекулы H_2 до монослоя. Если указанную процедуру моделирования в АО-базисе выполнить не до конца, опустив, например, поправки Бойса–Бернарди, тогда по сравнению с ПВ-расчетами энергия связи будет переоценена почти в 2 раза, а расстояние – недооценено примерно на 5%. Хотя такие изменения в геометрии незначительно влияют на энергию связи, излишняя “компактность” водородных комплексов может привести к некорректным оценкам водородной емкости материала. Полученный оптимизированный базис для монослоя ТОС может быть использован далее для исследования других свойств этого материала, а также свойств возможных его модификаций, возникающих, например, путем декорирования поверхности слоя атомами сторонних элементов или нанесения структурных дефектов.

Различные поправки к функционалу электронной плотности на дисперсионное взаимодействие, упомянутые выше, дают близкие оценки для энергии связи. С осторожностью стоит использовать только поправки Гримме третьего поколения при моделировании сорбции на чистых углеродосодержащих наноматериалах, т.к. можно получить завышенные оценки E_{bind} для некоторых конфигураций водорода. Таким образом, нам удалось согласовать предсказания

энергии и длины связи молекулы H_2 с монослоем ТОС, сделанные с помощью АО- и ПВ-базисов, однако оценка энергии связи оказалась неутешительной (60–90 мэВ/молекулу H_2) и далекой от границы коммерческой привлекательности материала для применения в водородной энергетике. Предстоит выяснить, смогут ли это сделать модификации тетраоксо[8]циркулена.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание № FENU-2023-0011 Фундаментальные основы безопасных водородных технологий).

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Simanullang M., Prost L.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 69. P. 29808. <https://www.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.06.301>
2. *Wang Y., Yang P., Zheng L., Shi X., Zheng H.* // Energy Storage Materials. 2020. V. 26. P. 349. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.11.006>
3. *Anglada E., Soler J.M., Junquera J., Artacho E.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. № 20. P. 205101. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.66.205101>
4. *Ferre-Vilaplana A.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. № 10. P. 104709. <https://www.doi.org/10.1063/1.1859278>
5. *Vilela Oliveira D., Laun J., Peintinger M.F., Bredow T.* // J. Comput. Chem. 2019. V. 40. № 27. P. 2364. <https://www.doi.org/10.1002/jcc.26013>
6. *Begunovich L.V., Kuklin A.V., Baryshnikov G.V., Valiev R.R., Ágren H.* // Nanoscale. 2021. V. 13. № 9. P. 4799. <https://www.doi.org/10.1039/D0NR08554E>
7. *Fritz P.W., Chen T., Ashirov T., Nguyen A.D., Dincă M., Coskun A.* // Angew. Chemie. 2022. V. 61. № 17. P. e202116527. <https://www.doi.org/10.1002/anie.202116527>
8. *Baryshnikov G.V., Minaev B.F., Karaush N.N., Minaeva V.A.* // RSC Adv. 2014. V. 4. № 49. P. 25843. <https://www.doi.org/10.1039/c4ra02693d>
9. *Karaush-Karmazin N., Baryshnikov G., Minaeva V., Panchenko O., Minaev B.* // Comput. Theor. Chem. 2022. V. 1217. P. 113900. <https://www.doi.org/10.1016/j.comptc.2022.113900>
10. *Artacho E., Anglada E., Diéguez O., Gale J.D., García A., Junquera J., Martín R.M., Ordejón P., Pruneda J.M., Sánchez-Portal D., Soler J.M.* // J. Phys. Condens. Matter. 2008. V. 20. № 6. P. 064208. <https://www.doi.org/10.1088/0953-8984/20/6/064208>

11. Kresse G., Joubert D. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. № 3. P. 1758.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
12. Soler J.M., Artacho E., Gale J.D., García A., Junquera J., Ordejón P., Sánchez-Portal D. // J. Phys. Condens. Matter. 2002. V. 14. № 11. P. 2745.
<https://www.doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/302>
13. Salahdin O.D., Sayadi H., Solanki R., Parra R.M.R., Al-Thamir M., Jalil A.T., Izzat S.E., Hammid A.T., Arenas L.A.B., Kianfar E. // Appl. Phys. A. 2022. V. 128. № 8. P. 703.
<https://www.doi.org/10.1007/s00339-022-05789-2>
14. Grimme S. // J. Comput. Chem. 2006. V. 27. № 15. P. 1787.
<https://www.doi.org/10.1002/jcc.20495>
15. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. № 15. P. 154104.
<https://www.doi.org/10.1063/1.3382344>
16. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3865.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
17. Dion M., Rydberg H., Schröder E., Langreth D.C., Lundqvist B.I. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 92. № 24. P. 246401.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.246401>
18. Berland K., Hyldgaard P. // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. № 3. P. 035412.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.89.035412>
19. Abinit's pseudo database (2023) Fritz-Haber-Institute (FHI). https://departments.icmab.es/leem/SIESTA_MATERIAL/Databases/Pseudopotentials/periodictable-intro.html. Cited 20 May 2023.
20. Созыкин С.А., Бескачко В.П., Вяткин Г.П. // Вестник ЮУрГУ. Серия "Математика. Механика. Физика". 2015. Т. 7. № 3. С. 78.
21. Boys S.F., Bernardi F. // Mol. Phys. 1970. V. 19. № 4. P. 553.
<https://www.doi.org/10.1080/00268977000101561>
22. Anikina E.V., Beskachko V.P. // Bull. South Ural State Univ. Ser. "Mathematics. Mech. Physics." 2020. V. 12. № 1. P. 55.
<https://www.doi.org/10.14529/mmph200107>
23. Artacho E., Sánchez-Portal D., Ordejón P., García A., Soler J.M. // Physica Status Solidi B. 1999. V. 215. Iss. 1. P. 809.
[https://www.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3951\(199909\)215:1<809::AID-PSSB809>3.0.CO;2-0](https://www.doi.org/10.1002/(SICI)1521-3951(199909)215:1<809::AID-PSSB809>3.0.CO;2-0)
24. Anikina E., Naqvi S.R., Bae H., Lee H., Luo W., Ahuja R., Hussain T. // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 19. P. 10654.
<https://www.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.126>

Tetraoxa[8]circulene Monolayer as Hydrogen Storage Material: Model with Boys–Bernardi Corrections within Density Functional Theory

E. V. Anikina^{1,*}, D. V. Babailova¹, M. S. Zhilin¹, V. P. Beskachko¹

¹*Institute of Natural Sciences and Mathematics, South Ural State University,
Chelyabinsk, 454080 Russia*

**e-mail: anikate@inbox.ru*

The parameters of molecular hydrogen adsorption on a tetraoxa[8]circulene monolayer were studied using the density functional theory with dispersion interaction corrections (semi-empirical and analytical). The calculations were carried out using two different approaches to the system wave function representation: atomic-like orbital basis set and plane wave basis. Utilizing a less computationally expensive pseudoatomic basis, it is possible to obtain results for molecular hydrogen adsorption consistent with values calculated with plane waves if the atomic-like basis is optimized and basis set superposition error is corrected for both hydrogen binding energy and geometrical characteristics. Otherwise, the H₂ binding energy will be overestimated by 4–6 times (sometimes even more, by 20); and the hydrogen-monomer distance will be underestimated by 10–20%. The obtained optimized parameters of the pseudoatomic basis set can be used for further study of the modified forms of the tetraoxa[8]circulene monolayer. Moreover, our calculations showed that the hydrogen binding to a pristine tetraoxa[8]circulene monolayer is predominantly van der Waals with an energy of 60–90 meV, which is several times less than the desired range of 200–600 meV. To achieve such values, it will be necessary to modify the surface of the monolayer, creating more active sorption sites, for example, by decorating it with metals or applying structural defects.

Keywords: density functional theory (DFT), pseudoatomic orbitals (PAOs), plane waves (PW), basis set superposition error (BSSE), hydrogen storage, low-dimensional carbon-based nanomaterials.

УДК 539.213:539.26

ПОЛОСЫ СДВИГА В АМОРФНЫХ СПЛАВАХ И ИХ РОЛЬ В ОБРАЗОВАНИИ НАНОКРИСТАЛЛОВ

© 2024 г. А. С. Аронин^а,*, Н. А. Волков^а, Е. А. Першина^а

^аИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 21. 04. 2023 г.

После доработки 02.06.2023 г.

Принята к публикации 02.06.2023 г.

Исследованы процессы эволюции структуры и морфологии поверхности аморфных сплавов $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ и $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$ при деформации. Показано, что деформация происходит путем образования и распространения полос сдвига, которые при выходе на поверхность образуют ступеньки. Отмечено образование нанокристаллов в полосах сдвига. Показано, что ступеньки на поверхности образуются при совокупном воздействии нескольких элементарных полос сдвига. Полосы сдвига имеют переменную толщину в диапазоне от 5 до 20 нм. Элементарная ступенька имеет толщину около 15 нм. Полосы сдвига могут объединяться в зоны. Поперечный размер зон около 1 мкм. Образование нанокристаллов в зонах может приводить к анизотропии в ориентации нанокристаллов в аморфной матрице. При увеличении степени деформации нанокристаллы формируются не только в полосах сдвига, но и в примыкающих к ним областях. Наблюдается разница в кинетике образования нанокристаллов в сплаве на основе алюминия и железа.

Ключевые слова: аморфные сплавы, деформация, полоса сдвига, нанокристалл, поверхность.

DOI: 10.31857/S1028096024010054, **EDN:** DPKZWJ

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные и частично-кристаллические сплавы являются материалами, обладающими хорошим комплексом физических свойств [1–3]. Эти свойства могут быть существенно улучшены при образовании в аморфной матрице нанокристаллической фазы [4]. Образование кристаллической структуры возможно при нагреве или деформации. Объемная доля нанокристаллической фазы определяется химическим составом сплава, однако при деформации образуется более дисперсная структура и объемная доля нанокристаллов больше [5]. Деформация аморфных сплавов при низких температурах обычно происходит гетерогенно и осуществляется путем образования и распространения полос сдвига (ПС) [6–8]. Полоса сдвига является местом локализации пластической деформации. Структура аморфной фазы в полосе сдвига отличается от структуры аморфной матрицы. Основным отличием является повышенная концентрация свободного объема (т.е. пониженная плотность). По литературным данным разница в плотности

аморфной фазы в матрице и ПС составляет от 1 до 20%. Из-за разности в структурных характеристиках аморфной фазы в ПС и в окружающей матрице различаются также и свойства материала [9–12].

Степень изменения структуры в полосе сдвига зависит от величины, вида и условий деформации. При выходе полос сдвига на поверхность на ней возникают ступеньки. Величина ступенек зависит от вида и степени деформации, а также от материала.

Количественные характеристики ступенек, образуемых на поверхности образца полосами сдвига после кручения под давлением и прокатки, исследованы в [13–18]. Согласно ряду исследований толщина полос сдвига составляет 5–20 нм [7, 11, 12, 14, 16, 18]. Авторы [19] показали, что изменение структуры вокруг ПС может простирается на расстояние до 200 нм и саму ПС следует рассматривать как множество областей, в которых произошел локальный сдвиг. Согласно [20, 21] размеры ПС могут существенно превышать указанные выше значения, а толщина

и изменение плотности материала вдоль полосы зависят от положения полосы сдвига в образце. Кроме того, в ПС могут присутствовать области с повышенной плотностью [14, 22]. Исследования [21] показали, что структура ПС сложная, а изменения структуры матрицы вокруг полосы могут распространяться на десятки и даже сотни мкм. В [7] было высказано предположение, что в деформированном методом кручения под высоким давлением образце могут присутствовать многочисленные ПС. Было установлено, что формирование отдельной ПС может происходить скачкообразно. Целью настоящей работы являлось получение информации о структурных изменениях в существенно разных по свойствам аморфных сплавах $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ и $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$ при деформации и их связи с характеристиками образующейся структуры.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы аморфных сплавов в виде лент были получены методом скоростной закалки расплава на вращающийся диск. Толщина лент аморфного сплава $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$ после получения составляла 30 мкм, толщина лент аморфного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ — 50 мкм. Образцы лент были деформированы методами прокатки и кручения под высоким давлением (КВД). КВД осуществляли при комнатной температуре при давлении 4 ГПа, со скоростью 1 об./мин. Количество оборотов для разных образцов варьировали от 1 до 15. Поверхности образцов после деформации исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (Zeis Supra 50VP), атомно-силовой микроскопии, (обработка данных с помощью пакета программного обеспечения Nova). Структуру и фазовый состав образцов изучали с помощью методов просвечивающей и высокоразрешающей электронной микроскопии (электронные микроскопы LEOL 100CX, JEOL 2100 C+), рентгеноструктурного анализа (Siemens D500).

Величину истинной деформации рассчитывали по формуле (1):

$$e = \ln \left(1 + \left(\frac{\varphi r}{h} \right)^2 \right)^{0.5} + \ln \left(\frac{h_0}{h} \right), \quad (1)$$

где r — радиус образца; φ — угол поворота пуансона; h_0 — начальная толщина образца; h — толщина образца после деформации. Образцы для электронной микроскопии после КВД готовили

методом ионного утонения с участков образца, соответствующих 0.5 радиуса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам исследования с помощью электронной микроскопии и рентгеновской дифракции после получения все образцы были аморфными. На рентгенограммах и электронограммах не наблюдали никаких отражений от кристаллических фаз.

Сплав $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$

На рис. 1 показана поверхность аморфного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ после прокатки. Величина деформации составляла $(h_0 - h)/h_0 = 0.05$. На изображении видны ступеньки, появившиеся в результате деформации. Расстояние между ступеньками было непостоянным и составляло в среднем около 1 мкм. Ступеньки образуются в результате выхода ПС на поверхность. Такая полоса сдвига изображена на рис. 2. Толщина ПС меняется от 4 до 30 нм. В ПС присутствуют отдельные нанокристаллы. Размер нанокристаллов, определенный по темнопольному изображению (рис. 2б), находится в диапазоне 4–8 нм. Нанокристаллы представляют собой частицы алюминия. На рис. 3 представлено полученное с помощью электронной микроскопии высокого разрешения изображение ПС с нанокристаллами Al размером приблизительно 5 нм, толщина ПС на этом участке также около 5 нм. Количество нанокристаллов в ПС невелико, наблюдаются участки полосы без нанокристаллов.

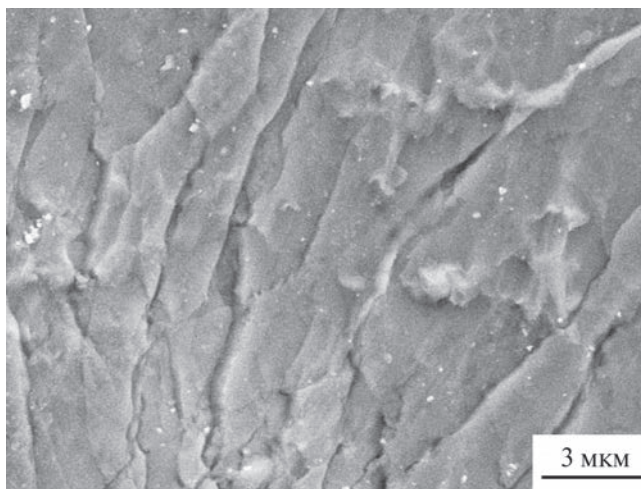


Рис. 1. Изображение поверхности аморфного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ после прокатки $((h_0 - h)/h_0 = 0.05)$.

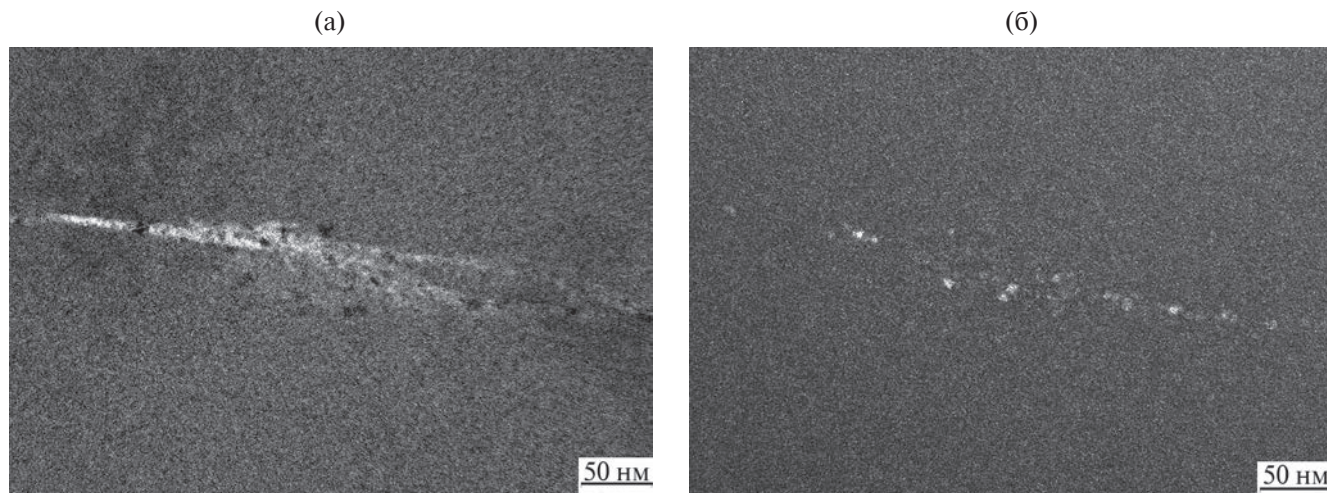


Рис. 2. Изображения полосы сдвига с нанокристаллами алюминия в аморфном сплаве $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ после прокатки ($(h_0 - h)/h_0 = 0.05$), полученные методом просвечивающей электронной микроскопии в режиме светлого (а) и темного поля (б).

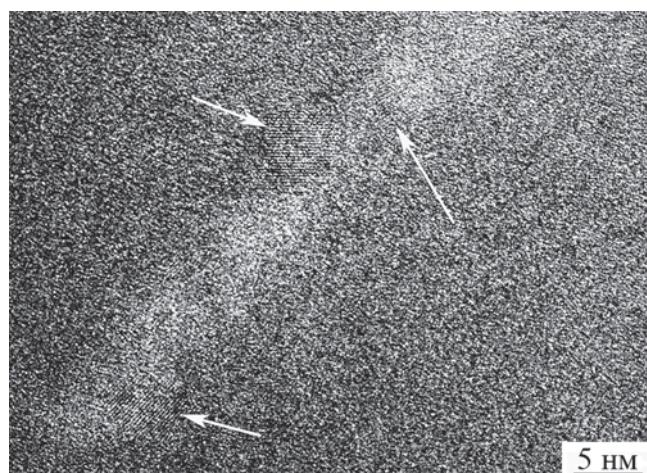
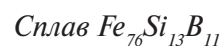


Рис. 3. Изображение ПС сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ с нанокристаллами (указаны стрелками), полученное с помощью электронной микроскопии высокого разрешения.

При увеличении степени деформации количество нанокристаллов Al возрастает. Образующаяся при КВД ($e = 6.5$) структура показана на рис. 4. Видно, что нанокристаллы располагаются как в ПС, так и в области, примыкающей к ПС. На электронограмме (рис. 4в) присутствуют рефлексы от нанокристаллов Al, при ориентации образца в соответствии с одним из которых и было получено темнопольное изображение (рис. 4б).

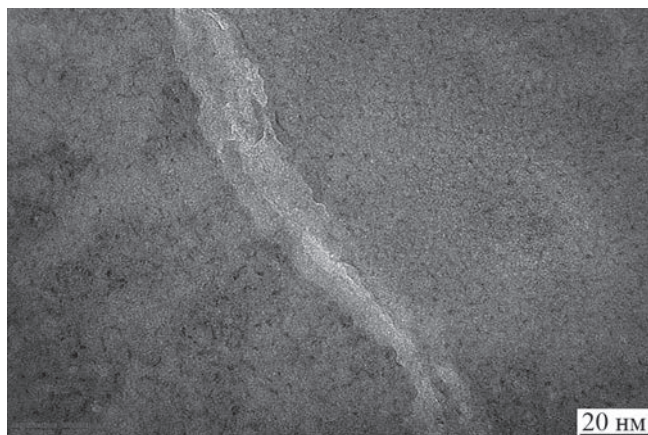
На рис. 5 представлено изображение нанокристаллов алюминия размером менее 5 нм, полученное с помощью электронной микроскопии высокого разрешения. На рис. 6 показана соответствующая рентгенограмма. На рентгенограм-

ме представлены области основного диффузного максимума. Анализ рентгенограммы показал, что основной диффузный максимум представляет собой суперпозицию диффузных отражений от гетерогенной аморфной фазы (кривые 2 и 3) и дифракционных отражений (кривые, помеченные звездочками). Суммарная кривая (4) хорошо согласуется с экспериментальной (1). Таким образом, в результате деформации происходит образование гетерогенной аморфной структуры. Диффузное гало представляет собой суперпозицию двух диффузных максимумов, соответствующих аморфным фазам разного химического состава. В сплаве $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ наибольший размер имеет атом La, поэтому левый субмаксимум (кривая 2) соответствует аморфной фазе, в которой повышена концентрация лантана и которая имеет больший радиус первой координационной сферы. Правый субмаксимум (кривая 3) соответствует аморфной фазе, в которой концентрация лантана понижена, и она имеет меньший радиус первой координационной сферы. После КВД количество кристаллов существенно больше, чем при прокатке. Аналогичные изменения аморфной структуры в процессе деформации наблюдали в других сплавах на основе алюминия [23, 24].

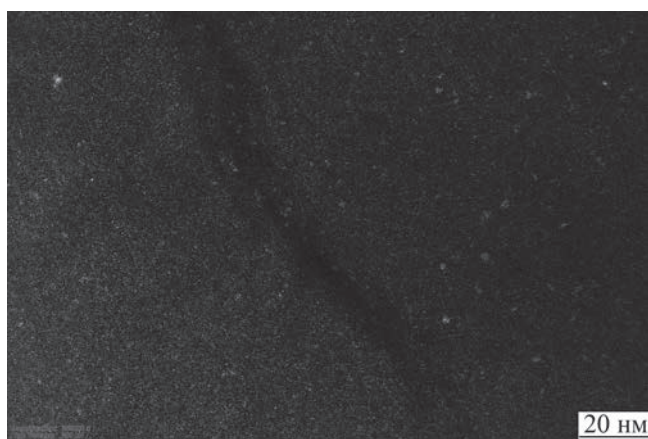


В сплаве на основе железа ситуация другая. Деформации прокаткой и КВД ($e = 5.95$) не приводит к кристаллизации образцов сплава $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$. После деформации структура остается аморфной. На соответствующей рентгенограм-

(a)



(б)



(в)

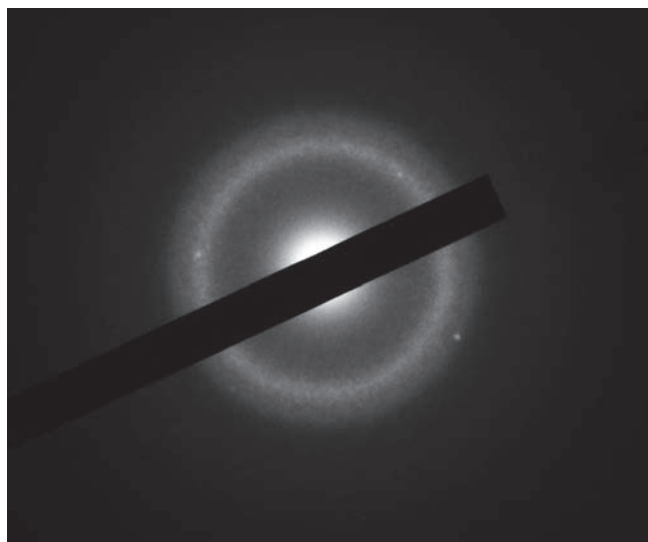


Рис. 4. Полоса сдвига и нанокристаллы в сплаве $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ после КВД: а – светлпольное изображение; б – темнопольное изображение; в – электронная дифракция.

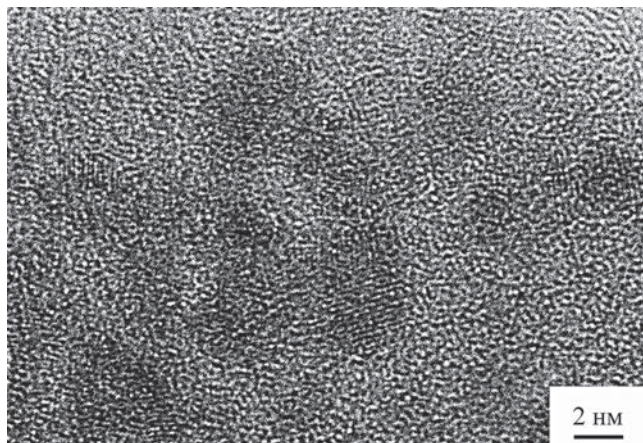


Рис. 5. Изображение сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ после КВД ($e = 6.5$), полученное с помощью электронной микроскопии высокого разрешения.

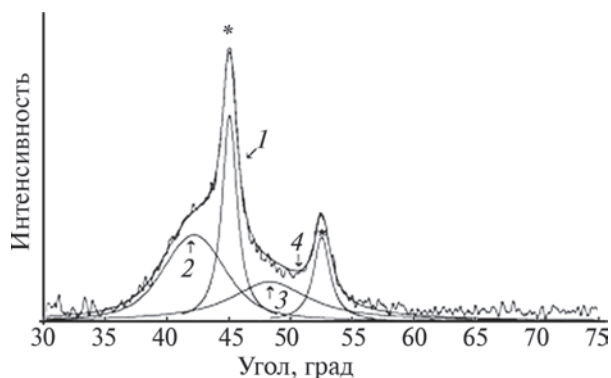


Рис. 6. Рентгенограмма сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ после КВД ($e = 6.5$) в области первого диффузного максимума. Показаны: экспериментальная кривая (1); суперпозиция диффузных отражений от гетерогенной аморфной фазы (кривые 2 и 3) и дифракционных отражений (кривые, помеченные звездочками); суммарная кривая (4).

ме (рис. 7) присутствует только диффузный пик от аморфной фазы и отсутствуют отражения от кристаллических фаз.

На рис. 8 показано изображение поверхности после деформации методом КВД, полученное с помощью растрового электронного микроскопа. Видно, что на поверхности присутствуют многочисленные ступеньки. Ступеньки имеют неровную форму и разную высоту. Расстояние между ступеньками меняется от нескольких десятков нм до нескольких мкм.

Методом атомно-силовой микроскопии были получены изображения (рис. 9) с участков поверхности размером 4×4 мкм (512×512 точек). Расстояния между ближайшими точками составило 7.8 нм. Ступеньки на поверхности после

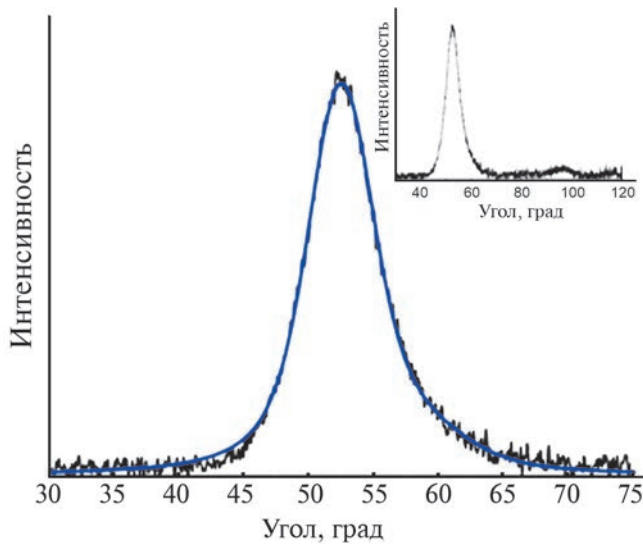


Рис. 7. Рентгенограмма образца аморфного сплава $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$, деформированного методом КВД ($e = 5.95$): область первого диффузного максимума и полная рентгенограмма (на вставке). Черная кривая — экспериментальные данные, синяя — кривая, описывающая рассеяние от аморфной фазы.

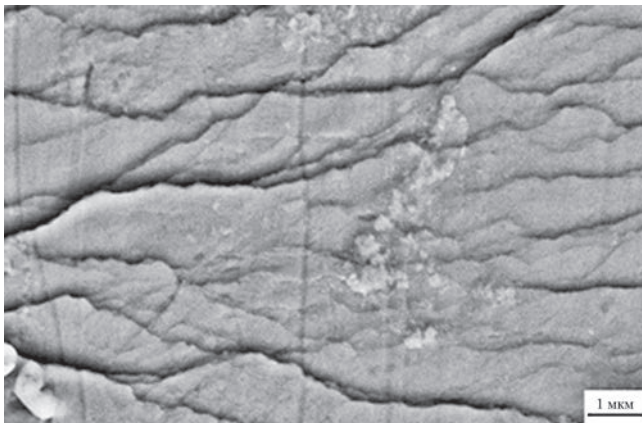


Рис. 8. Изображение поверхности сплава $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$ после деформации КВД ($e = 5.95$), полученное методом растровой электронной микроскопии.

КВД имеют сложную форму. Эта форма напоминает форму изрезанного долинами горного хребта переменной высоты. Аналогичную форму ступенек наблюдали и при деформации аморфного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ [14]. На рис. 10 приведен профиль поперечного сечения образца после КВД. Видно, что поперечный размер минимальных (элементарных) ступенек составляет 16–18 нм и высота ступеньки — от нескольких десятых долей нм до 1.5 нм. Элементарные ступеньки объединяются, образуя большую ступеньку. Как видно, размер таких больших (они тоже могут быть разного размера) составных ступенек до-

вольно точно совпадают с размером некоторого целого количества элементарных ступенек.

Величина истинной деформации сдвига для самых больших ступенек, образовавшихся при деформации КВД, рассчитанная по формуле (1), составляет $e = 5.95$. Деформация прокаткой и КВД (до $e = 5.95$) не приводит к кристаллизации образцов на основе Fe. При такой деформации структура сплава остается аморфной.

Образование нанокристаллов в этом сплаве наблюдается при увеличении степени деформации. На рис. 11 показана структура образца после деформации методом КВД, степень деформации $e = 7.2$. Изображения получены методом просвечивающей электронной микроскопии. Видно, что сплаве $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$ при деформации образовались нанокристаллы. Структура дефор-

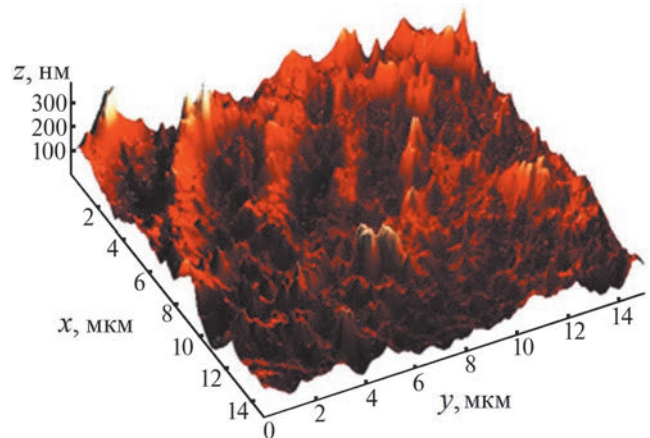


Рис. 9. Изображение поверхности $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$ после деформации КВД ($e = 5.95$), полученное с помощью атомно-силовой микроскопии.

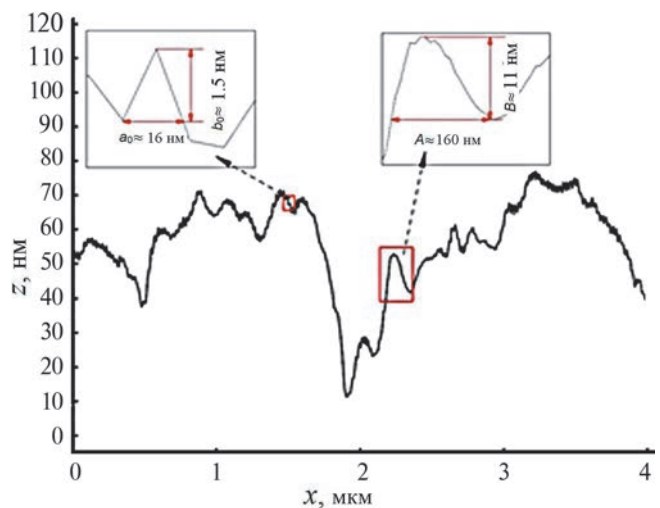


Рис. 10. Профиль поперечного сечения $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$ после деформации КВД ($e = 5.95$).

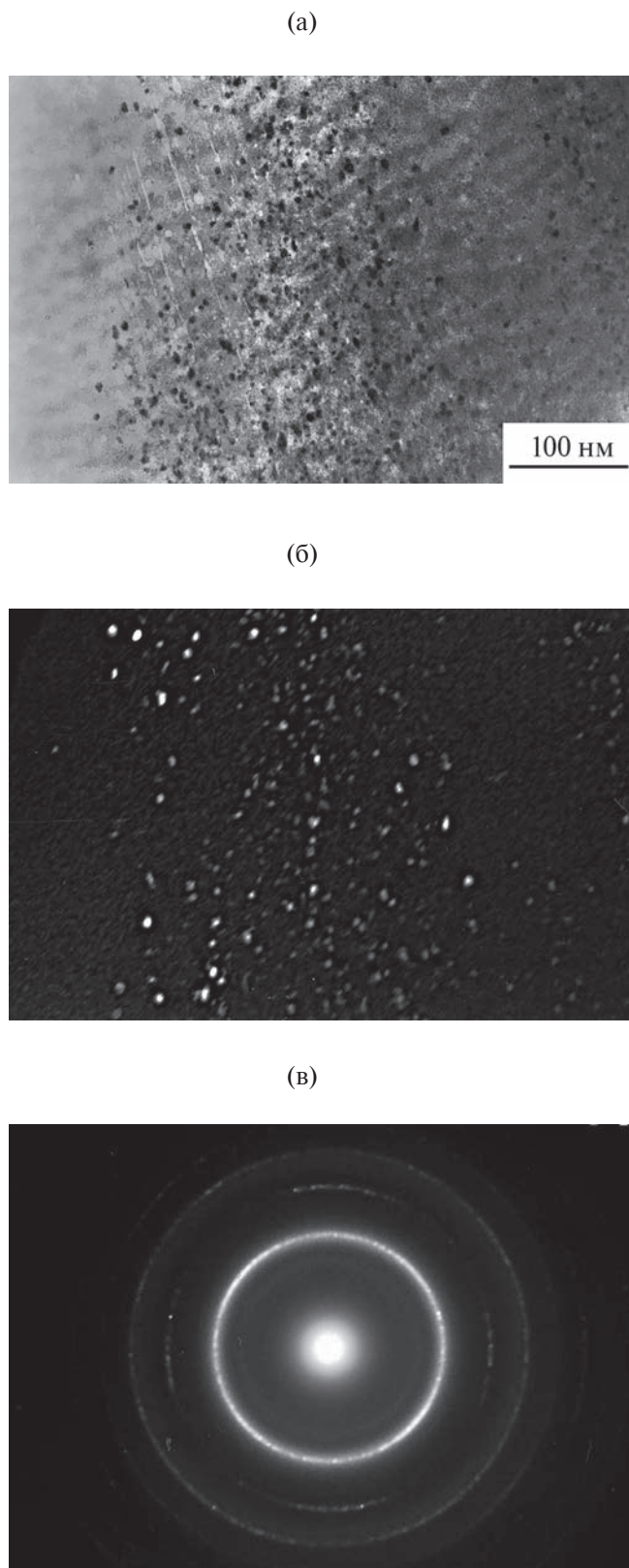


Рис. 11. Структура аморфного сплава $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$ после деформации КВД ($\epsilon = 7.2$): а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение; в – электронная дифракция.

мированного образца сплава состоит из аморфной матрицы, в которой распределены нанокристаллы $\text{Fe}(\text{Si})$. Размер нанокристаллов находится в диапазоне 5–10 нм. На электронограмме (рис. 11в) присутствуют только остатки гало и отражения, соответствующие нанокристаллам. На изображениях (рис. 11а) наблюдаются также неравномерно расположенные полосы сдвига. Видно, что в областях с ПС присутствуют нанокристаллы. ПС расположены неравномерно, в образце наблюдаются зоны ПС. Толщина ПС не превышает 5 нм, расстояние между ПС в зоне с ПС составляет 10–30 нм. Полосы расположены параллельно друг другу. Поперечный размер зон с ПС составляет 100–500 нм. Между зонами ПС видны области с аморфной структурой без ПС и без нанокристаллов. Следует отметить также присутствие на электронограмме неоднородного распределения интенсивности отражений от нанокристаллов. Эта неоднородность свидетельствует о наличии текстуры в преимущественной кристаллографической ориентации выделившихся кристаллов. Наличие текстуры в ориентации нанокристаллов свидетельствует, что нанокристаллы образовывались в поле упругих напряжений, вызванных деформацией. Существенным фактором является также, что размер минимальных ступенек на поверхности (рис. 10) коррелирует с величиной толщины ПС с минимальным расстоянием между ними. Зоны ПС, образованные в результате совокупного действия нескольких ПС, приводят к образованию более крупных ступенек на поверхности, состоящих из элементарных ступенек.

Различия в поведении сплавов на основе алюминия и железа обусловлены несколькими причинами. Энергия активации кристаллизации в сплавах Al-Ni-La [25] составляет 311 ± 3 КДж/моль, а сплавов системы Fe-Si-B 341–351 КДж/моль [26]. Таким образом, энергия активации кристаллизации (образования кристаллов $\text{Fe}(\text{Si})$) в сплавах системы Fe-Si-B существенно выше (более чем на 10 %), чем в сплавах системы Al-Ni-La (при образовании кристаллов Al). В сплавах на основе железа также существенно выше температура кристаллизации 761 К и 515 К (при скорости 20 К/мин) в сплаве $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$. В сплаве на основе железа предел текучести также существенно выше, чем в сплаве на основе алюминия. Все эти факторы приводят к тому, что образование нанокристаллической структуры в сплавах на основе железа должно происходить при более высоких степенях деформации, чем

в сплавах на основе алюминия, что и можно наблюдать экспериментально.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В сплаве $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ при деформации образуются полосы сдвига, в которых формируются нанокристаллы. Количество нанокристаллов растет с увеличением степени деформации. ПС имеют переменную толщину в диапазоне от 5 до 20 нм. Выход ПС на поверхность приводит к образованию ступенек, размер и высота которых зависят от количества элементарных ступенек, участвующих в ее формировании. Элементарная ступенька имеет толщину около 15 нм. При увеличении степени деформации ($e = 6.5$) нанокристаллы формируются не только в полосах сдвига, но и в примыкающих к ним областях.

В аморфном сплаве $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$ при деформации методом КВД ($e = 7.2$) происходит образование нанокристаллов $\text{Fe}(\text{Si})$, неоднородно распределенных в аморфной матрице. При прокатке нанокристаллы не образуются. Расположение нанокристаллов коррелирует с расположением полос сдвига: нанокристаллы формируются в областях, в которых присутствуют ПС. ПС распределены неравномерно и образуют зоны, в которых их концентрация повышена. В областях, не содержащих ПС (между зонами ПС), нанокристаллы первоначально не возникают. Толщина и расположение ПС коррелирует с характеристиками ступенек на поверхности.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду за финансовую поддержку исследований (проект РНФ № 23-22-00122).

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inoue A., Ochiai T., Horio Y., Masumoto T. // Mater. Sci. Eng. 1994. V. 649. P. 649.
[https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)90286-0](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)90286-0)
2. He G., Löser W., Eckert J. // Scripta Mater. 2003. V. 48. P. 1531.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(03\)00128-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(03)00128-3)
3. Louzguine-Luzgin D.V., Seki I., Ketov S.V., Louzguina-Luzgina L.V., Polkin V.I., Chen N., Fecht H., Vasiliev A.N., Kawaji H. // J. Non-Cryst. Solids. 2015. V. 419. P. 12.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.03.018>
4. Yoshizawa, Y., Oguma, S., Yamauchi, K. // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. P. 6044.
<https://doi.org/10.1063/1.342149>
5. Aronin A., Budchenko A., Matveev D., Pershina E., Tkatch V., Abrosimova G. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2016. V. 46. P. 53.
6. Chen Y.M., Ohkubo T., Mukai T., Hono K. // J. Mater. Res. 2009. V. 24 P. 1.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2009.0001>
7. Greer A.L., Cheng Y.Q., Ma E. // Mater. Sci. Eng. R. 2013. V. 74 P. 71.
<https://doi.org/10.1016/j.mser.2013.04.001>
8. Hassanpour A., Vaidya M., Divinski S.V., Wilde G. // Acta Materialia. 2021. V. 209. P. 116785.
doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116785
9. Rösner H., Peterlechner M., Kübel C., Schmidt V., Wilde G. // Ultramicroscopy. 2014. V. 142. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2014.03.006>
10. Davani F.A., Hilke S., Rösner H., Geissler D., Gebert A., Wilde G. // J. Alloys Compd. V. 2020. V. 837. P. 155494.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155494>
11. Binkowski I., Shrivastav G.P., Horbach J., Divinski S. V., Wilde G. // Acta Materialia. 2016. V. 109. P. 330.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.02.061>
12. Aronin A.S., Louzguine-Luzgin D.V. // Mechanics Mater. 2017. V. 113. P. 19.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.mechmat.2017.07.007>
13. Постнова Е.Ю., Абросимова Г.Е., Аронин А.С. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 11. С. 5.
<https://doi.org/10.31857/S1028096021110169>
14. Aronin A.S., Aksenov O.I., Matveev D.V., Pershina E.A., Abrosimova G.E. // Mater. Lett. 2023. V. 344. P. 134478.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.134478>
15. Glezer A.M., Louzguine-Luzgin D.V., Khriplivets I.A., Sundeev R.V., Gunderov D.V., Bazlov A.I., Pogozhev Y.S. // Mater. Lett. 2019 V. 256. P. 126631.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126631>
16. Mironchuk B., Abrosimova G., Bozhko S., Pershina E., Aronin A. // J. Non-Cryst. Solids. 2022. V. 577. P. 121279.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121279>
17. Mironchuk B., Abrosimova G., Bozhko S., Drozdenco A., Postnova E., Aronin A. // Mater. Lett. 2020. V. 273. P. 127941.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127941>
18. Maaß R., Samver K., Arnold W., Volkert C.F. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. P. 171902.
<https://doi.org/10.1063/1.4936388>
19. Liu C., Roddatis V., Kenesei P., Maaß R. // Acta Materialia. 2017. V. 140. P. 206.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2017.08.032>
20. Shahabi H.S., Scudino S., Kaban I., Stoica M., Escher B., Menzel S., Vaughan G.B.M., Kühn U., Eckert J. // Acta Materialia. 2016. V. 111. P. 187.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.03.035>

21. Pan J., Chen Q., Liu L., Li Y. // *Acta Materialia*. 2011. V. 59. P. 5146.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.04.047>
22. Schmidt V., Rösner H., Peterlechner M., Wilde G. // *Phys. Rev. Lett.* 2015. V. 115. P. 035501.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.035501>
23. Abrosimova G., Aronin A., Budchenko A. // *Mater. Lett.* 2015. V. 139. P. 194.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.10.076>
24. Abrosimova G., Aronin A., Fokin D., Orlova N., Postnova E. // *Mater. Lett.* 2019. V. 252 P. 114.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.05.099>
25. Huang Z.H., Li J.F., Rao Q.L., Zhou Y.H. // *Mater. Sci. Engineer. A*. 2008. V. 489. P. 380.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.12.027>
26. Nunes E., Pereira R.D., Freitas J.C.C., Passamani E.C., Larica C., Fernandes A.A.R., Sanchez F.H. // *J. Mater. Sci.* 2006. V. 41. P. 1649.
<https://doi.org/10.1007/s10853-005-4229-0>

Shear Bands in Amorphous Alloys and Their Role in the Formation of Nanocrystals

A. S. Aronin^{1, *}, N. A. Volkov¹, E. A. Pershina¹

¹*Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

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

The processes of evolution of the structure and surface morphology of $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ and $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{13}\text{B}_{11}$ amorphous alloys under deformation have been studied. It is shown that the deformation occurs through the formation and propagation of shear bands, which form steps when they reach the surface. The formation of nanocrystals in shear bands was noted. It is shown that steps on the surface are formed under the combined action of several elementary shear bands. Shear bands have a variable thickness in the range from 5 to 20 nm. An elementary step has a thickness of about 15 nm. Shear bands can be combined into zones. The transverse size of the zones is about 1 μm . The formation of nanocrystals in zones can lead to anisotropy in the orientational position of nanocrystals in an amorphous matrix. With an increase in the degree of deformation, nanocrystals are formed not only in shear bands, but also in areas adjacent to them. There is a difference in the kinetics of the formation of nanocrystals in an alloy based on aluminum and iron.

Keywords: amorphous alloys, deformation, shear band, nanocrystal, and surface.

УДК 535-14:537.67

НЕ-ДРУДЕПОДОБНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ФОТОИНДУЦИРОВАННОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ GaAs и Si В ГИГАЕРЦОВОМ ДИАПАЗОНЕ ЧАСТОТ

© 2024 г. В. С. Бутылкин^{а,*}, Г. А. Крафтмахер^{а,**}, П. С. Фишер^{а,***}

^аФрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
Фрязино, 141190 Россия

*e-mail: vasebut@yandex.ru,

**e-mail: gaarkr139@mail.ru,

***e-mail: fisherps@mail.ru

Поступила в редакцию 23.04.2023 г.

После доработки 09.06.2023 г.

Принята к публикации 09.06.2023 г.

Обнаружено не-друдеподобное поведение действительной части фотоиндуцированной диэлектрической проницаемости $\text{Re}\epsilon_p$ образцов GaAs и Si в гигагерцовом диапазоне. Измерения проведены прямым резонаторным методом в условиях волоконно-оптического облучения при различной мощности облучения P . Показано, что в согласии с гипотезой об экситонном механизме фотоиндуцированной микроволновой диэлектрической проницаемости $\text{Re}\epsilon_p$ увеличивается с ростом P (с приближением к насыщению выше $P = 200$ мВт) вместо уменьшения в рамках свободных носителей заряда по Друде. Продемонстрирована свидетельствующая в пользу универсальности экситонного механизма общность поведения действительных частей $\text{Re}\epsilon_p$ фотоиндуцированной диэлектрической проницаемости, наблюдаемой у полупроводников разных типов (прямозонного GaAs и непрямозонного Si) в разных электродинамических системах (волноводы, резонаторы, метаструктуры). Впервые предложены оптически управляемые в гигагерцовом диапазоне структурные элементы метаматериалов (метаструктуры), содержащие резонансные электропроводящие элементы, нагруженные образцами GaAs и Si: метаструктура на основе линейных диполей и полуволновой электрический диполь на основе многозаходной спирали. Впервые измерены гигагерцовые отклики метаструктур и трансформация откликов, связанная с изменением диэлектрической проницаемости Si и GaAs при фотовозбуждении. На основе выдвинутой гипотезы о влиянии экситонов на фотовозбуждение обсужден наблюдаемый эффект насыщения гигагерцовой фотоиндуцированной диэлектрической проницаемости.

Ключевые слова: полупроводник, фотоиндуцированная диэлектрическая проницаемость, гигагерцовый диапазон, не-друдеподобное поведение, экситоны, волноводы, резонаторы, метаструктуры.

DOI: 10.31857/S1028096024010062, EDN: DPGUGQ

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время с развитием микроволновой фотоники, связанной с передачей, приемом и преобразованием информации с помощью волн микроволнового диапазона и фотонных систем, востребованы оптически управляемые мета(нано)структуры [1–8] и полупроводники как элементы управления в них.

Поскольку функциональные свойства метаматериала во многом определяет динамика комплексной диэлектрической проницаемости ϵ

полупроводника, актуальны исследования фотоиндуцированной ϵ в микроволновом диапазоне, учитывая, к тому же, наблюдаемые существенные различия в терагерцовом диапазоне (друдеподобное поведение в рамках механизма свободных носителей заряда, проявляющееся убыванием $\text{Re}\epsilon_p$ с ростом мощности облучения P) и в гигагерцовом диапазоне (не-друдеподобное, впервые обнаруженное экспериментально в CdS, CdSe [8] и в Si [9] в виде увеличения действительной части диэлектрической проницаемости $\text{Re}\epsilon_p$ с ростом P).

Модель Друде [10], разработанная в свое время для металлов, оказалась приемлемой для полупроводников в терагерцовом диапазоне при исследовании метаматериалов, содержащих Si и GaAs [1–4]. Эта модель была также использована для численных расчетов действительной $\text{Re}\epsilon_p$ и мнимой $\text{Im}\epsilon_p$ частей диэлектрической проницаемости образцов Si в гигагерцовом диапазоне [11]. Поведение ϵ исследовано экспериментально на образцах Si, одного из основных полупроводников микроэлектроники [12–14]. В [12] содержится анализ свойств Si в оптическом и терагерцовом диапазонах; в [13] представлены результаты измерений поглощения при фотовозбуждении в терагерцовом диапазоне в зависимости от частоты; в [14] приведена осциллограмма поглощения при импульсном фотовозбуждении в гигагерцовом диапазоне.

В [9, 15] выдвинута гипотеза о связи фотоиндуцированной ϵ в гигагерцовом и терагерцовом диапазонах с экситонами, изложен теоретический подход, позволяющий описать и объяснить поведение ϵ , охватывая широкий спектральный диапазон. Вышеуказанные различия в поведении ϵ в разных частотных диапазонах объяснены [9, 15] различным положением частот $f = \omega/2\pi$ наблюдения относительно диапазона $\Delta f_{\text{ax}} = \Delta\omega_{\text{ex}}/2\pi$ частот экситонных (ex) переходов с участием наиболее заселенных экситонных уровней, который находится, как легко получить из данных [16–19], на стыке терагерцового и гигагерцового диапазонов. Представляется необходимым распространить исследования гигагерцовой фотоиндуцированной диэлектрической проницаемости на полупроводники разных типов в одинаковых условиях с целью определения, проявляется ли экситонный механизм ее образования лишь в некоторых из них, уникальных, или он универсален.

В настоящей работе впервые исследована прямым резонаторным методом динамика действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости ($\text{Re}\epsilon_p$ и $\text{Im}\epsilon_p$) образцов Si и GaAs в гигагерцовом диапазоне в условиях фотовозбуждения с помощью волоконно-лазерного облучения на длине волны $\lambda = 0.97$ мкм с расширением диапазона изменений мощности облучения P от 0 до 1 Вт.

ДИНАМИКА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ОБРАЗЦОВ Si И GaAs В ГИГАГЕРЦОВОМ ДИАПАЗОНЕ ПРИ ФОТОВОЗБУЖДЕНИИ

В отличие от традиционного определения комплексной диэлектрической проницаемости

(действительной части $\text{Re}\epsilon$ и мнимой $\text{Im}\epsilon$) по измерениям коэффициентов прохождения и отражения, в настоящей работе использован прямой резонаторный метод [20, 21] применительно к условиям фотовозбуждения, предложенный в [8], определены изменения диэлектрической проницаемости относительно значений при $P = 0$. При измерениях использован волноводный резонатор ($48 \times 24 \times 40$ мм) отражательного типа на частоте 4.7 ГГц. Образец Si в виде полоски $22 \times 4.6 \times 0.55$ мм (или GaAs размерами $24 \times 2 \times 1$ мм) располагали в пучности микроволнового электрического поля E , направленного параллельно ее поверхности. Оптоволокно направляли через отверстие в резонаторе перпендикулярно поверхности образца. Вследствие неоднородности распределения светового излучения измеренные значения фотоиндуцированной диэлектрической проницаемости являются усредненными по объему.

Качественно не-друдеподобное поведение $\text{Re}\epsilon_p$ легко отличить по сдвигу Δf частоты резонатора с образцом к низким частотам с ростом P . Для количественной оценки измеряли динамику фотоиндуцированной гигагерцовой диэлектрической проницаемости $\delta\text{Re}\epsilon_p$ (относительные изменения), $\Delta\text{Re}\epsilon_p$ (абсолютные изменения) и $\delta\text{Im}\epsilon_p$ (относительные изменения) в Si и GaAs при волоконно-лазерном облучении на длине волны $\lambda = 0.97$ мкм при мощностях $P = 0 \div 1$ Вт (рис. 1).

Для анализа динамики $\text{Re}\epsilon_p$ при фотовозбуждении относительные изменения будем считать согласно $\delta\text{Re}\epsilon_p = (\text{Re}\epsilon_p - 1)/(\text{Re}\epsilon_{p=0} - 1)$:

$$\delta\text{Re}\epsilon_p = [(f - f_p)] / [(f - f_{p=0})]^{-1}, \quad (1)$$

где измеряемые параметры f , $f_{p=0}$, f_p – частоты резонатора без образца, с образцом при $P = 0$ и при P .

Определим также абсолютные изменения $\Delta\text{Re}\epsilon_p = \text{Re}\epsilon_p - \text{Re}\epsilon_{p=0}$:

$$\Delta\text{Re}\epsilon_p = V(f_{p=0} - f_p) / 2fV_{\text{обр}}, \quad (2)$$

V и $V_{\text{обр}}$ – объемы резонатора и образца GaAs (Si) соответственно.

На рис. 1а–1в приведены результаты измерений величин $\delta\text{Re}\epsilon_p$, $\Delta\text{Re}\epsilon_p$ и Δf в зависимости от P : $\Delta f = f_{p=0} - f_p$. При $P = 0$ (в отсутствие облучения) $\delta\text{Re}\epsilon_p = 1$, величина $\Delta\text{Re}\epsilon_p = 0$ и соответственно

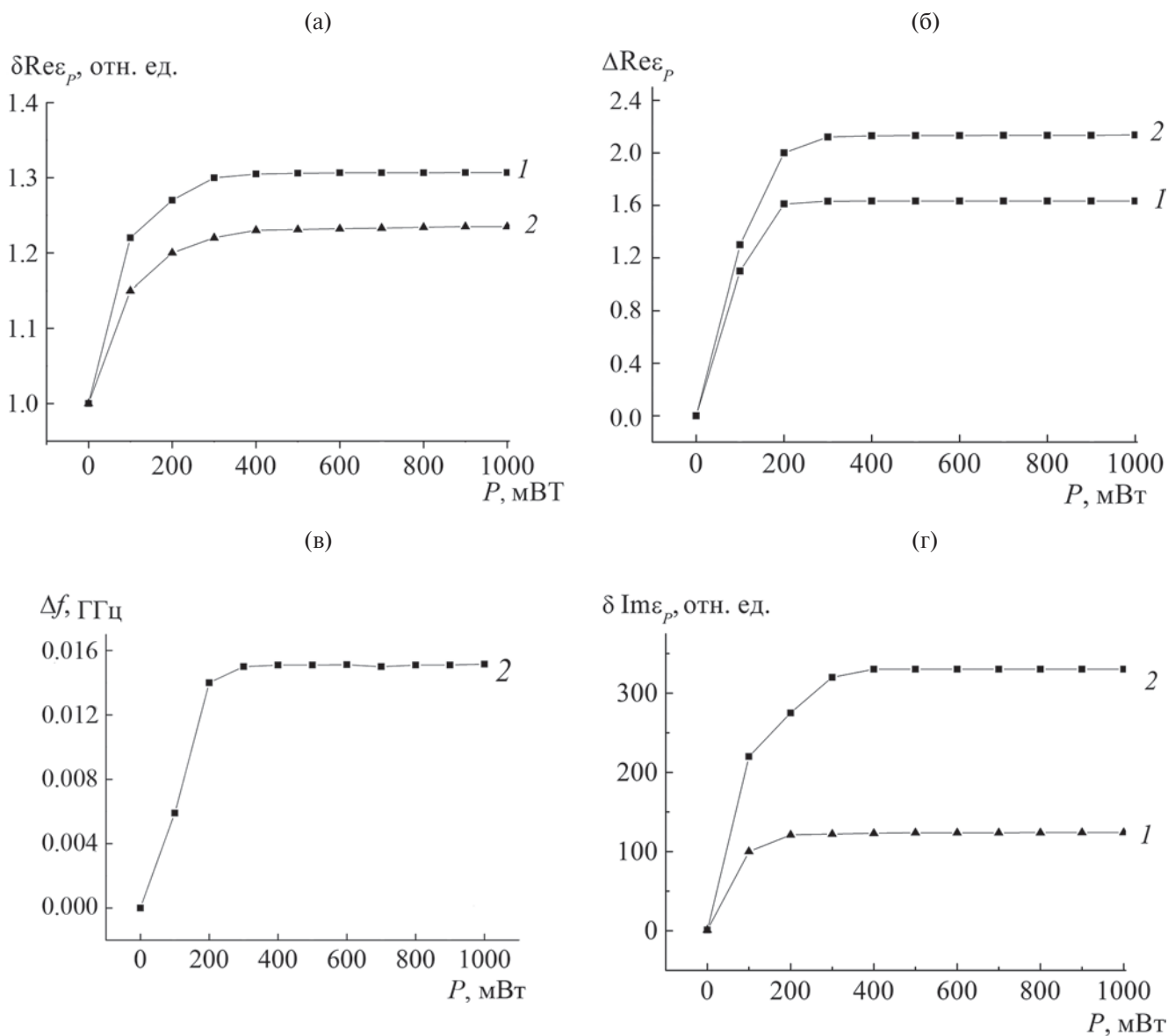


Рис. 1. Измеренная в волноводном резонаторе (4.7 ГГц) динамика диэлектрической проницаемости Si (1) и GaAs (2) в зависимости от мощности оптического облучения P (на длине волны $\lambda = 0.97$ мкм) относительно $P = 0$: а – $\delta\text{Re}\epsilon_p$; б – $\Delta\text{Re}\epsilon_p$; в – Δf ; г – $\delta\text{Im}\epsilon_p$.

$\Delta f = 0$. С ростом P параметры $\delta\text{Re}\epsilon_p$, $\Delta\text{Re}\epsilon_p$ и Δf увеличиваются, приближаясь к насыщению выше 200 мВт, что свидетельствует об увеличении $\text{Re}\epsilon_p$, т.е. об отклонении от модели Друде как для Si, так и для GaAs.

Для анализа динамики $\text{Im}\epsilon_p$ при фотовозбуждении определяем относительные изменения $\delta\text{Im}\epsilon_p = \text{Im}\epsilon_p / \text{Im}\epsilon_{p=0}$:

$$\delta\text{Im}\epsilon_p = \left[\frac{1+R_p}{1-R_p} - \frac{1+R}{1-R} \right] \left[\frac{1+R_{p=0}}{1-R_{p=0}} - \frac{1+R}{1-R} \right]^{-1}, \quad (3)$$

где R , $R_{p=0}$, R_p – измеряемые коэффициенты отражения по напряжению от пустого резо-

натора, резонатора с образцом при $P = 0$ и при P .

На рис. 1г показано, что с ростом P вплоть до 1 Вт наблюдается увеличение $\delta\text{Im}\epsilon_p$ относительно 1 (при $P = 0$), приблизительно в 100 раз для Si и в 300 – для GaAs, с выходом на насыщение выше 200 мВт. Увеличение $\delta\text{Im}\epsilon_p$ с ростом P соответствует как модели Друде, так и экситонному механизму. В рамках механизма экситонов [9] и при экспериментальном наблюдении [13], в отличие от модели Друде, увеличение $\text{Im}\epsilon$ с ростом P ослабевает по мере удаления f от f_{ex} как в сторону низких, так и высоких частот.

МЕТАСТРУКТУРЫ И ТРАНСФОРМАЦИЯ РЕЗОНАНСНЫХ ОТКЛИКОВ В ГГц-ДИАПАЗОНЕ

Приведем результаты измерений резонансных откликов метаструктур $M1$ и $M2$.

Образец $M1$ представляет собой периодическую решетку параллельных резонансных медных проводов (длина провода решетки 18 мм, ширина 0.1 мм, расстояние между проводами 0.2 мм) в комбинации с ортогонально асимметрично расположенной медной полоской (длина 25 мм и ширина 2 мм) с разрывом, нагруженным пластинкой Si. Такая система является многорезонансной с управляемым одним резонансом, возбуждаемым в медной полоске. Подобные электрически управляемые метаструктуры, нагруженные варактором, предложены в [22], оптически управляемые, нагруженные CdS или CdSe – в [8]. Образец $M1$ располагали вдоль оси прямоугольного волновода (48×24 мм). Оптическое волокно подвели к разрыву в полоске на расстоянии приблизительно 10 мм перпендикулярно поверхности.

На рис. 2 показаны изображения образца $M1$ (рис. 2а) и динамики резонансного отклика медной полоски с пластинкой Si (рис. 2б) в виде резонансной зависимости коэффициента прохождения T микроволнового излучения от его частоты. С ростом P происходит увеличение $T_{\min}$ на резонансной частоте практически до уровня

прозрачности (с приближением к насыщению), сопровождаемое расширением и сдвигом резонансной частоты в сторону низких частот, подобно наблюдаемым ранее с CdS и CdSe в [8]. Это согласуется с ростом $\text{Re}\epsilon_p$ при увеличении P , что также свидетельствует об отклонении от модели Друде.

Метаструктура $M2$ предложена впервые и представляет собой модифицированный полуволновой электрический диполь в виде многозаходной спирали из медных проводов вокруг сердечника из GaAs ($24 \times 2 \times 1$ мм). На рис. 3 представлены изображения оптически управляемого электрического диполя (рис. 3а) и динамики резонансного отклика (рис. 3б), измеренной при расположении диполя в свободном пространстве в разрыве между передающим и приемным прямоугольными волноводами. Из рис. 3б видно, что с ростом P происходит трансформация отклика: увеличение $T_{\min}$ на резонансной частоте (уменьшение интенсивности резонанса практически до уровня прозрачности), сопровождаемое расширением резонанса и сдвигом резонансной частоты в сторону низких частот, аналогично структуре $M1$.

Уменьшение интенсивности резонансного отклика метаструктур с ростом P связано с увеличением мнимой части $\text{Im}\epsilon_p$ диэлектрической проницаемости Si и GaAs, приводящим к ослаблению наведенных резонансных токов в медной полоске образца $M1$ или в медных про-

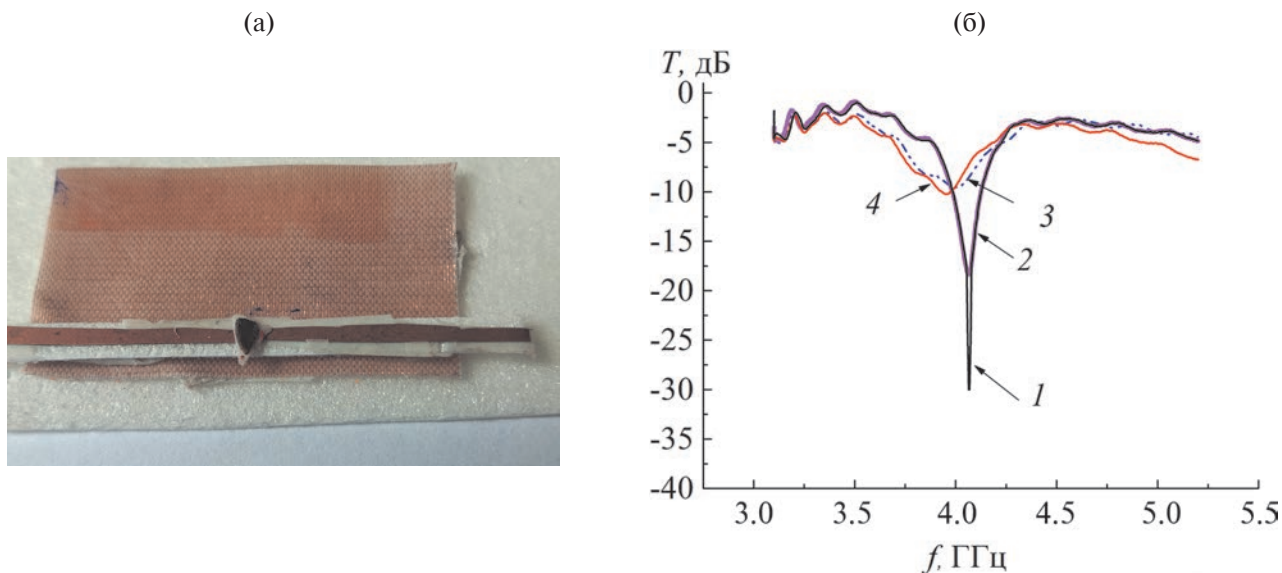


Рис. 2. Метаструктура $M1$ на основе резонансных медных проводов в комбинации с ортогонально и асимметрично расположенной медной полоской 1 с разрывом 2 , нагруженным Si: а – внешний вид; б – резонансный отклик прохождения T медной полоски, измеренный в прямоугольном волноводе с метаструктурой $M1$ при $P = 0$ (1); 80 (2); 550 мВт (3); 1 Вт (4).

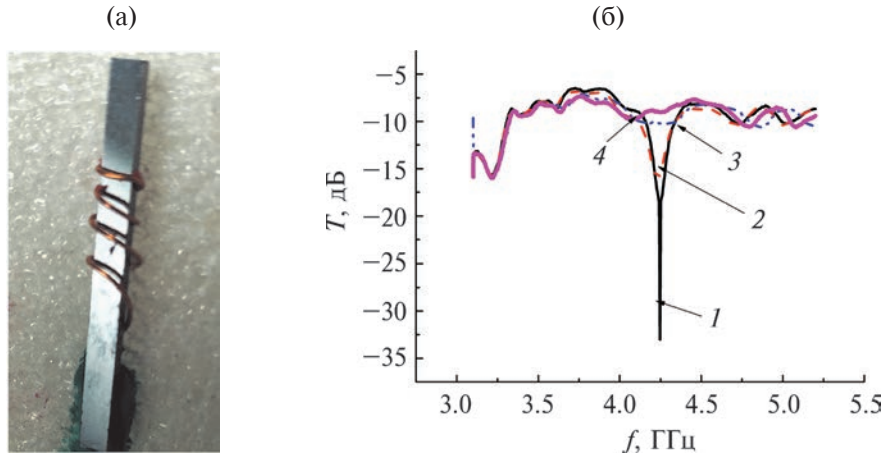


Рис. 3. Электрический полуволновой диполь на основе многозаходной спирали из медных проводов вокруг сердечника из GaAs: а — внешний вид; б — резонансный отклик прохождения T , измеренный в свободном пространстве при $P = 0$ (1); 60 (2); 100 (3); 120 мВт (4).

водах многозаходной спирали образца $M2$. Сдвиг резонанса к низким частотам, наблюдаемый в образцах $M1$ и $M2$, согласуется с увеличением $\text{Re}\epsilon$ образцов Si и GaAs с ростом мощности облучения P и является отклонением от модели Друде и от результатов, полученных в экспериментах с метаматериалами в терагерцовом диапазоне [1–7].

Результаты измерений динамики диэлектрической проницаемости образцов Si и GaAs и откликов разных метаструктур воспроизводились от образца к образцу, свидетельствуя о не-друдеподобном поведении $\text{Re}\epsilon_p$.

О НАСЫЩЕНИИ ФОТОИНДУЦИРОВАННОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ В ГИГАГЕРЦОВОМ ДИАПАЗОНЕ

Оценим уровень насыщения. Материальная составляющая диэлектрической проницаемости $\epsilon^{\text{matter}} = \epsilon - 1$ содержит две компоненты: темновую ϵ^{dark} (в отсутствие оптического облучения) и фотоиндуцированную $\epsilon^{\text{p-i}}$. Темновую компоненту связывают [18] с вкладами взаимодействия электромагнитных волн и колебаний связанных (валентных) электронов и ионных остовов решетки: $\epsilon^{\text{dark}} = \epsilon^v + \epsilon^l$. Фотоиндуцированную компоненту можно связать с индуцируемыми светом свободными зарядами ($\epsilon^{\text{p-i}} = \epsilon^{\text{ch}}$) [18] либо с вкладами образующихся под действием света экситонов ($\epsilon^{\text{p-i}} = \epsilon^{\text{ex}}$) [9, 15]. При таком рассмотрении: $\epsilon_p = 1 + \epsilon^{\text{dark}} + \epsilon^{\text{ex}}$, $\epsilon_p = 0 = 1 + \epsilon^{\text{dark}}$, $\Delta\text{Re}\epsilon_p = \text{Re}\epsilon^{\text{ex}}$.

Экситонный вклад [9], вычисленный на основе теоретического подхода [23], представим в виде $\epsilon^{\text{ex}} = \epsilon_p - \epsilon_{p=0} = F^{\text{loc}}\epsilon\eta$, где $F^{\text{loc}} = (\epsilon+2)/3$ —

фактор локального поля, η — экситонная восприимчивость единицы объема без учета различия среднего и локального микроволновых полей:

$$\eta = 8\pi N^{\text{ex}} \sum_{r=1, \dots} \sigma_{rr} \times \sum_{r'} \frac{|(d_{(j)})_{r'r}|^2}{\hbar} \frac{\omega_{r'r} (\omega_{r'r}^2 - \omega^2 + \tau_{r'r}^{-2} + 2i\omega\tau_{r'r}^{-1})}{(\omega_{r'r}^2 - \omega^2)^2 + 2(\omega_{r'r}^2 + \omega^2)\tau_{r'r}^{-2} + \tau_{r'r}^{-4}}, \quad (4)$$

В (4) N^{ex} — концентрация экситонов; σ_{rr} и $\sigma_{r'r'}$ — населенности экситонных уровней r и r' с энергиями E_r , $E_{r'}$; $\omega_{r'r} = (E_{r'} - E_r)\hbar^{-1}$ — частота перехода между уровнями r' и r ; $\tau_{r'r}$ и $(d_{(j)})_{r'r}$ — время поперечной релаксации и матричный элемент оператора дипольного момента экситона для этого перехода.

Из кривых 1 на рис. 1 для кремния при насыщении $\delta\text{Re}\epsilon_p \approx 1.3$, $\Delta\text{Re}\epsilon_p \approx 1.6$. При $\epsilon_p = 0 \approx 10$ фактор локального поля заметно ($\sim$ в 4 раза) увеличивает фотоиндуцированный (экситонный) вклад в ϵ (а саму диэлектрическую проницаемость на 1.6 или на $\sim 16\%$), тогда как восприимчивость, не учитывающая различие локального и среднего полей, доходит до уровня порядка 0.4–0.7.

Заметим, что против признания связи с экситонами наблюдаемого не-друдеподобного поведения гигагерцовой фотоиндуцированной диэлектрической проницаемости полупроводников можно выдвинуть малость сил осцилляторов экситонов, из-за чего взаимодействие полупроводника с электромагнитным полем недостаточно эффективно для достижения вклада в ϵ порядка 1. По нашему мнению, взаимодействие может быть эффективным, поскольку в нем суммиру-

ются вклады множества осцилляторов каждого экситона: по одному осциллятору на переход в каждой паре уровней, подобно тому, как поляризуемость атома состоит из сил осцилляторов каждой пары уровней [24].

В заключение этого раздела отметим физические процессы, которые в рамках экситонного механизма могут приводить к эффекту насыщения фотоиндуцированной диэлектрической проницаемости, наблюдаемому в зависимости последней от мощности P светового облучения. В первую очередь, эта зависимость определяется балансом процессов рождения экситонов и их рекомбинации, излучательной или термализационной, через величину концентрации экситонов N^{ex} . Нарастание числа экситонов пропорционально поглощаемой световой мощности, величина которой определяется мощностью света, преодолевшего отражение от границы, и коэффициентом поглощения, связанного с выходом из валентной зоны. Насыщение коэффициента поглощения обусловлено обратным процессом — рекомбинацией — и процессами внутриэкситонной релаксации [25].

Еще один существенный фактор насыщения гигагерцовой фотоиндуцированной диэлектрической проницаемости — фотоионизация экситонов, состоящая в поглощении световых фотонов с переходами из нижерасположенных дискретных энергетических уровней в состояния непрерывной части спектра. В этом случае населенности дискретных уровней убывают, населенности непрерывного спектра увеличиваются, а рост разности концентраций $N^{\text{ex}}(\sigma_r - \sigma_{r',r})$ экситонов нижних и верхних уровней и их положительного вклада в $\text{Re}\epsilon$ приостанавливается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые измерены относительные δ и абсолютные Δ изменения фотоиндуцированной диэлектрической проницаемости ϵ ($\delta\text{Re}\epsilon_p$, $\Delta\text{Re}\epsilon_p$ и $\delta\text{Im}\epsilon_p$) полупроводников GaAs и Si прямым резонаторным методом в гигагерцовом диапазоне при волоконно-лазерном облучении на длине волн $\lambda = 0.97$ мкм с ростом мощности P от 0 до 1 Вт.

Впервые предложены и реализованы метаструктуры, нагруженные образцами GaAs и Si, и исследована динамика их резонансных откликов при фотовозбуждении.

Обнаружено увеличение $\delta\text{Re}\epsilon_p$ и $\Delta\text{Re}\epsilon_p$ образцов GaAs и Si с ростом P , что согласуется с

динамикой резонансного отклика метаструктур, смещающегося в сторону низких частот, выдвинутой ранее гипотезой об экситонном механизме фотовозбуждения, и является отклонением от модели Друде, предсказывавшей уменьшение.

Обнаружено увеличение $\delta\text{Im}\epsilon$ образцов GaAs и Si приблизительно на два порядка, обуславливающее уменьшение интенсивности резонансного отклика соответствующих метаструктур.

Обнаружено при мощностях P выше 200 мВт насыщение параметров $\delta\text{Re}\epsilon_p$, $\Delta\text{Re}\epsilon_p$ и $\delta\text{Im}\epsilon_p$, наблюдаемое при измерениях в волноводном резонаторе, а также насыщение интенсивности резонансных откликов метаструктур, наблюдаемое при измерениях в волноводе и свободном пространстве. Отмечены связанные с экситонами процессы, определяющие эффект насыщения: фотоионизация экситонов, рекомбинация и внутриэкситонная релаксация.

Результаты свидетельствуют об отклонении от модели Друде и взаимосвязи между явлениями в фотонике и электродинамике в гигагерцовом диапазоне.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen H.T., O'Hara J.F., Azad A.K., Taylor A.J. // *Laser Photonics Rev.* 2011. V. 5. Iss. 4. P. 513. <https://doi.org/10.1002/lpor.201000043>
2. Padilla W.J., Taylor A.J., Highstrete C., Lee M., Averitt R.D. // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 96. P. 107401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.107401>
3. Chen H.T., Padilla W.J., Zide J., Gossard A.C., Taylor A.J., Averitt R.D. // *Nature.* 2006. V. 444. P. 597. <https://www.doi.org/10.1038/nature05343>
4. Xiao S., Wang T., Jiang X., Liu T., Zhou C., Zhang J. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2020. V. 53. P. 503002. <https://www.doi.org/10.1088/1361-6463/abaced>
5. Manceau J.M., Shen N.-H., Kafesaki M., Soukoulis C.M., Tzortzakis S. // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 96. P. 021111. <https://www.doi.org/10.1063/1.3292208>
6. Zhou J., Chowdhury D.R., Zhao R., Azad A.K., Chen H.-T., Soukoulis C.M., Taylor A.J., Hara J.F. // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 86. № 3. P. 035448. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.035448>
7. Nemati A., Wang Q., Hong M. H., Teng J. H. // *Opto-Electron Advances.* 2018. V. 1. № 18. P.180009. <https://www.doi.org/10.29026/oea.2018.180009>

8. Крафтмахер Г.А., Бутылкин В.С., Казанцев Ю.Н., Мальцев В.П., Фишер П.С. // Письма в ЖЭТФ. 2021. Т. 114. № 9. С. 586.
<https://www.doi.org/10.31857/S1234567821210023>
9. Бутылкин В.С., Фишер П.С., Крафтмахер Г.А., Казанцев Ю.Н., Каленов Д.С., Мальцев В.П., Пархоменко М.П. // Радиотехника и электроника. 2022. Т. 67. № 12. С. 1185.
<https://www.doi.org/10.31857/S0033849422120038>
10. Маделунг О. Теория твердого тела. М.: Наука, 1980. 414 с.
11. Rizza C., Ciattoni A., De Paulis F., Orlandi A., Palange E., Colombo L. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2015. V. 48. P. 135103.
<https://www.doi.org/10.1088/0022-3727/48/13/135103>
12. Рогалин В.Е., Каплунов И.А., Кропотов Г.И. // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 125. № 6. С. 851.
<https://www.doi.org/10.21883/OS.2018.12.46951.190-18>
13. Busch S., Scherger B., Scheller M., Koch M. // Optics Lett. 2012. V. 37. № 8. P. 1391.
<https://doi.org/10.1364/OL.37.001391>
14. Мусаев А.М. // Физика и техника полупроводников. 2017. Т. 51. № 10. С. 1341.
<https://www.doi.org/10.21883/FTP.2017.10.45010.8520>
15. Бутылкин В.С., Фишер П.С., Крафтмахер Г.А., Казанцев Ю.Н., Каленов Д.С., Мальцев В.П., Пархоменко М.П. // Радиотехника и Электроника. 2023. Т. 68. № 2. С. 152.
<https://www.doi.org/10.31857/S003384942302002X>
16. Агекян В.Ф. // Соросовский образовательный журн. 2000. Т. 6. № 10. С. 101.
17. Днепровский В.С. // Соросовский образовательный журн. 2000. Т.6. № 8. С. 88.
18. Кашкаров П.К., Тимошенко В.Ю. // Оптика твердого тела и систем пониженной размерности. М.: Физический факультет МГУ, 2009. С. 190.
19. Нокс Р. Теория экситонов. М.: Мир, 1966.
20. Лакс Б., Баттон К. Сверхвысокочастотные ферриты и ферримангнетики, М.: Мир, 1965. 675 с.
21. Казанцев Ю.Н., Крафтмахер Г.А. // ФММ. 1989. Т. 67. № 5. С. 902.
22. Kraftmakher G., Butylkin V., Kazantsev Y., Mal'tsev V. // Electron. Lett. 2017. V. 53. № 18. P. 1264.
<https://www.doi.org/10.1049/el.2017.1886>
23. Бутылкин В.С., Каплан А.Е., Хронопуло Ю.Г., Якубович Е.И. Резонансные взаимодействия света с веществом. М.: Наука, 1977.
24. Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров. М.: Физматгиз, 1963, С. 640.
25. Файн В.М. Фотоны и нелинейные среды М.: Сов. Радио, 1972.

Non-Drude-Like Behavior of the Photoinduced Dielectric Permittivity of GaAs and Si in the Gigahertz Range Frequencies

V. S. Butylkin^{1,*}, G. A. Kraftmakher^{1,**}, P. S. Fisher^{1,***}

¹Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics RAS, Fryazino, 141190 Russia

*e-mail: vasebut@yandex.ru,

** e-mail: gaarkr@mail.ru,

*** e-mail: fisherps@mail.ru

A non-drude-like behavior of the real part of the photoinduced permittivity $\text{Re}\epsilon_p$ of GaAs and Si samples in the gigahertz range was detected by direct resonator measurements under conditions of fiber-optic irradiation at a wavelength of $\lambda = 0.97$ microns with power changes P in the range of $0 \div 1$ W. It is shown that, in accordance with the hypothesis of the exciton mechanism of the photoinduced microwave dielectric permittivity, $\text{Re}\epsilon_p$ increases with increasing P (approaching saturation above $P = 200$ mW) instead of decreasing within the framework of free charge carriers by Drude. The generality of the behavior of the real parts of the photoinduced permittivity observed in semiconductors of different types (straight-band GaAs and non-straight-band Si) in different electrodynamic systems (waveguides, resonators, metastructures) testifying to the universality of the exciton mechanism is demonstrated. Optically controlled metastructures in the GHz band containing resonant electrically conductive elements loaded with GaAs and Si samples are proposed for the first time: a metastructure based on linear dipoles and a half-wave electric dipole based on a multi-pass spiral. Gigahertz responses of metastructures and the transformation of responses associated with changes in the dielectric permittivity of Si and GaAs during photoexcitation were measured for the first time. Based on the hypothesis put forward about the effect of excitons on photoexcitation, the observed saturation effect of gigahertz photoinduced permittivity is discussed.

Keywords: semiconductor, photoinduced permittivity, gigahertz range, non-drude-like behavior, excitons, waveguides, resonators, metastructures.

УДК 538.915:669.112.227.322

AB INITIO МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ α -Fe/Fe₃C С ОРИЕНТАЦИОННЫМИ СООТНОШЕНИЯМИ ТИПА БАГАРЯЦКОГО

© 2024 г. А. В. Верховых^а, А. А. Мирзоев^а, К. Ю. Окишев^б, Н. С. Дюрягина^{а, *}

^аЮжно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Челябинск, 454080 Россия

^бУральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: diuriaginans@susu.ru

Поступила в редакцию 25.04.2023 г.

После доработки 20.06.2023 г.

Принята к публикации 20.06.2023 г.

Одной из основных структурных составляющих углеродистых и низколегированных сталей является перлит. В нем между объемно-центрированной кубической ферритной и ромбической цементитной Fe₃C фазами могут наблюдаться ориентационные соотношения Багаряцкого, Исайчева и Питча. В низкотемпературном перлите, имеющем наибольшую прочность, преобладают первые два, которые близки друг к другу и в эксперименте не всегда разделены. В настоящем исследовании проведено моделирование из первых принципов с помощью теории функционала плотности в программном пакете WIEN2k структуры и энергии когерентных межфазных границ α -Fe/Fe₃C. Суперячейки подвергали структурной и объемной оптимизации. Расчеты поверхностной энергии межфазных границ дали значения 0.383 и 0.594 Дж/м² для ориентационных соотношений Багаряцкого и Исайчева соответственно. Это хорошо согласуется с существующими экспериментальными значениями и результатами других молекулярно-динамических и первопринципных расчетов. Различие в поверхностной энергии может играть существенную роль для низкотемпературного перлита с малой толщиной пластин феррита и цементита и большой площадью межфазных границ в единице объема.

Ключевые слова: межфазная граница, феррит, цементит, ориентационное соотношение Багаряцкого, ориентационное соотношение Исайчева, *ab initio* моделирование, теория функционала плотности, поверхностная энергия, магнитный момент.

DOI: 10.31857/S1028096024010077, EDN: DOMGFF

ВВЕДЕНИЕ

Цементит — метастабильный карбид железа Fe₃C, имеющий орторомбическую решетку пространственной группы *Pnma* с 12 атомами железа и 4 атомами углерода в элементарной ячейке [1].

В сталях цементит формируется в твердом состоянии, выделяясь из твердого раствора углерода в γ - или α -железе. В первом случае он может возникать в виде тонкой сетки по границам зерен γ -фазы (аустенита) или пластинчатых видманштеттовых кристаллов, но наиболее практически важен эвтектоидный распад γ -твердого раствора, при котором образуется перлит —

смесь цементита и α -фазы (феррита). Наиболее важный пример второго — отпуск закаленной стали. После закалки основной структурной составляющей углеродистых сталей является α' -твердый раствор (мартенсит), пересыщенный углеродом; при его нагреве избыточный углерод выделяется в виде частиц различных карбидов железа. Выше 450°C единственным карбидом остается цементит [2].

Структура перлита, как правило, состоит из чередующихся протяженных тонких пластинок феррита и цементита. Он присутствует в любой углеродистой стали после охлаждения от высоких температур с малыми и умеренными скоростями.

Цементитные пластины в перлите имеют толщину 10–100 нм. Несмотря на распространенность и практическую важность перлита, детали его строения изучены далеко не полностью [3–6].

Перлитная структура обладает сложным механическим поведением. Стали со структурой тонкопластинчатого перлита могут испытывать большие пластические деформации, но проявляя способность к сильному упрочнению [7]: в лабораторных условиях удавалось достигнуть предела прочности 7 ГПа [8]. Эту особенность используют при волочении высокопрочной проволоки. В ходе деформации происходит утонение и частичное растворение цементитных пластин [9–12]. Кроме этого, перлитные стали обладают высокой износостойкостью, контактной прочностью и выносливостью (их применяют для изготовления, например, пружин, рельсов) [13, 14]. Термическая обработка стали, при которой в результате распада аустенита при 500–550°C формируется тонкопластинчатый перлит с толщиной цементитных пластин ~10 нм, называется в технике патентированием.

В пределах одного зерна исходного аустенита формируется несколько колоний перлита, пластины фаз в которых параллельны друг другу. Ориентация кристаллической решетки каждой из фаз в пределах колонии одинакова, а между решетками цементита (Ц) и феррита (Ф) имеется ориентационная связь. Наиболее известны два типа таких ориентационных соотношений (ОС): Багаряцкого (ОС_Б) [15]

$$\begin{aligned} [100]_{\text{Ц}} &\sim \parallel <1\bar{1}0>_{\text{Ф}}; \\ [010]_{\text{Ц}} &\parallel <111>_{\text{Ф}}; \\ (001)_{\text{Ц}} &\sim \parallel \{11\bar{2}\}_{\text{Ф}} \end{aligned} \quad (1)$$

и Питча (Питча – Петча) (ОС_П) [16, 17]

$$\begin{aligned} [100]_{\text{Ц}} &- 2.6^\circ \text{ от } <3\bar{1}1>_{\text{Ф}}; \\ [010]_{\text{Ц}} &- 2.6^\circ \text{ от } <131>_{\text{Ф}}; \\ (001)_{\text{Ц}} &\parallel \{2\bar{1}5\}_{\text{Ф}}. \end{aligned} \quad (2)$$

Разброс ориентаций в колониях с ОС Питча не превышает 1°–2° [18], тогда как ОС Багаряцкого соблюдается не вполне точно. Часто наблюдаются отклонения от ОС_Б [18, 19], приближающие взаимную ориентацию кристаллических решеток феррита и цементита к другому типу – Исайчева (ОС_И) [20]

$$\begin{aligned} [10\bar{1}]_{\text{Ц}} &\parallel <1\bar{1}0>_{\text{Ф}}; \\ [010]_{\text{Ц}} &\parallel <11\bar{1}>_{\text{Ф}}; \\ (101)_{\text{Ц}} &\parallel \{112\}_{\text{Ф}}. \end{aligned} \quad (3)$$

Отметим, что некоторые авторы наблюдали и иные типы ОС между цементитом и ферритом в перлите [21, 22].

ОС_Б и ОС_И различаются поворотом всего на 3.8°, но имеют разную габитусную плоскость: (001)_Ц $\parallel$ {112}_Ф для ОС_Б [11, 16, 21, 24, 25] и (101)_Ц $\parallel$ {112}_Ф для ОС_И [12, 18, 19, 24–26]. При ОС_П габитусная плоскость (001)_Ц $\parallel$ {125}_Ф [11, 19, 24, 25]. Указанные плоскости имеют схожее расположение атомов в решетках цементита и феррита [3, 19, 27] – именно это обычно выдвигают в качестве причины появления таких типов ОС между двумя фазами. Можно также отметить работы [28], где реализация ОС_И (в противовес ОС_Б) объясняется кристаллографией сдвиговой перестройки ОЦК-решетки в решетку цементита, и [29], где появление ОС_Б объясняют через специфический механизм двойникования ГЦК-и ОЦК-решеток.

Относительно факторов, влияющих на вероятность реализации того или иного типа ОС, единства в литературе нет. Ряд авторов, начиная с В. Питча [16, 19, 24], указывали, что ОС_Б (ОС_И) и ОС_П проявляются с равной вероятностью независимо от состава стали и температуры образования перлита. Были попытки связать преобладание того или иного вида ОС с местами зарождения пластин в начале роста колонии [5, 30, 31] или химическим составом стали [22].

По-видимому, доля колоний с ОС_Б (ОС_И) увеличивается с понижением температуры аустенит-перлитного превращения [18, 23]. В работах, где исследован грубопластинчатый перлит, образовавшийся при высоких (600–700°C) температурах, указано, что доля колоний с ОСП составляет 60–70% [18, 19, 24, 30, 32, 33]. В то же время в низкотемпературном (330–550°C) тонкопластинчатом перлите преобладает ОС_Б (ОС_И) [12, 19, 23, 26, 34, 35]. К этому выводу пришли ранее авторы монографии [5].

Высказано мнение, что преимущественная реализация того или иного типа ОС зависит от соотношения межатомных расстояний в габитусных плоскостях фаз, меняющегося в зависимости от температуры [36] или легирования [27]. Возможно, именно поэтому Г.Д. Сухомлин наблюдал разные тенденции в легированной [18] и легированной [24] доэвтектоидных сталях.

Отметим, что в случае выделения цементита из α -, а не из γ -твердого раствора (при образовании нижнего бейнита или при отпуске мартенсита) реализуется только ОС_Б (ОС_И) [2, 27, 37, 38].

Вопрос о частоте реализации разных видов ОС, по-видимому, важен для выяснения природы механического поведения перлитных структур разной дисперсности. Об этом свидетельствуют результаты работы [39], где с помощью молекулярно-динамического моделирования с потенциалом MEAM (при 300 К) было показано, что различное строение ядра межфазных дислокаций делает все их “сидячими” при ОС_П, тогда как при ОС_Б и ОС_И присутствуют скользящие межфазные дислокации. Возможно, именно поэтому низкотемпературный перлит с большей долей колоний, в которых реализуется ОС_Б (ОС_И), обладает высокой деформируемостью.

В работах [40, 41] было проведено молекулярно-динамическое моделирование межфазных границ в перлите с различными видами ОС и продемонстрировано, что расчетная энергия сильно зависит не только от выбранного потенциала, но и от того, какая атомная плоскость цементитной структуры, параллельная габитусу, будет принята в качестве граничной. Минимальные значения энергии составили 0.28, 0.12 и 0.39 Дж/м² для ОС_Б, ОС_И и ОС_П соответственно. Были определены векторы Бюргерса и типы межфазных дислокаций в каждом случае.

Более точные, но и более требовательные к вычислительным ресурсам методы расчета из первых принципов не позволяют моделировать структуру дефектов, однако более надежно выявляют атомные конфигурации и электронную структуру на когерентных участках границы. Так, в работе [26] путем моделирования с использованием псевдопотенциала с учетом обобщенного градиентного приближения в программном пакете VASP были рассчитаны положения атомов и энергии для когерентной границы (101)_Ц || (112)_Ф с ОС_И. Минимальное значение межфазной энергии составило 0.45 Дж/м². Однако в этой работе рассмотрено только ОС_И с габитусом (101)_Ц || (112)_Ф и не рассмотрено ОС_Б с габитусом (001)_Ц || (112)_Ф. Между тем, выше отмечено, что эти два ОС очень близки, и в экспериментальных исследованиях зачастую не разделены. Поэтому важно сравнить строение и энергию границы цементит/феррит для ОС_Б (ОС_И) с этими двумя типами габитусных плоскостей.

В настоящей работе была поставлена цель провести моделирование из первых принципов

атомной, электронной и магнитной структуры когерентных межфазных границ цементит/феррит, имеющих ОС Багаряцкого (Исайчева), с габитусами (001)_Ц || (112)_Ф и (101)_Ц || (112)_Ф.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Построение суперячейки с ориентационными соотношениями Багаряцкого

Поскольку габитусная плоскость (001)_Ц || (112)_Ф при ОС_Б параллельна одной из граней ромбической элементарной ячейки цементита, то за основу при построении суперячейки с межфазной границей была взята полученная ранее [42] оптимизированная по параметрам решетки и положению атомов орторомбическая ячейка цементита, содержащая 12 атомов Fe и 4 атома С, с параметрами $a_{\text{Ц}} = 4.510 \text{ \AA}$; $b_{\text{Ц}} = 5.063 \text{ \AA}$; $c_{\text{Ц}} = 6.747 \text{ \AA}$, близкими к экспериментальным (4.524, 5.088, 6.741 $\text{\AA}$ соответственно [43]). Атомы Fe в ней образуют 6 плоскостей, параллельных (001)_Ц: в плоскостях 1, 3, 4 и 6 расположены атомы, занимающие позиции типа *G* (“general”), а в плоскостях 2 и 5 – позиции типа *S* (“special”), согласно терминологии [44]. Каждая из 6 плоскостей содержит по 2 атома Fe.

Над плоскостью 6 цементитной части должна располагаться ферритная часть суперячейки, образованная плоскостями (112)_Ф, параллельными (001)_Ц. Если принимать для параметра решетки феррита значение $a_{\text{Ф}} = 2.84 \text{ \AA}$, полученное при моделировании из первых принципов [45] и несколько меньшее экспериментального значения 2.866 $\text{\AA}$ при комнатной температуре [46], то расстояние между этими плоскостями составит 1.159 $\text{\AA}$.

Плоскость 1 ферритной части должна располагаться так же, как плоскость 1 цементитной

$$\begin{aligned} x &= 1.486 \text{ \AA}, y = 0.885 \text{ \AA}, z = 0.460 \text{ \AA}; \\ x &= 0.769 \text{ \AA}, y = 3.416 \text{ \AA}, z = 0.460 \text{ \AA}, \end{aligned} \quad (4)$$

с которой плоскость 6

$$\begin{aligned} x &= 3.741 \text{ \AA}, y = 1.647 \text{ \AA}, z = 6.287 \text{ \AA}; \\ x &= 3.024 \text{ \AA}, y = 4.178 \text{ \AA}, z = 6.287 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (5)$$

граничит в однофазной цементитной структуре (рис. 1), но при $z = 7.447 \text{ \AA}$.

Каждая последующая плоскость ферритной части должна быть смещена относительно пре-

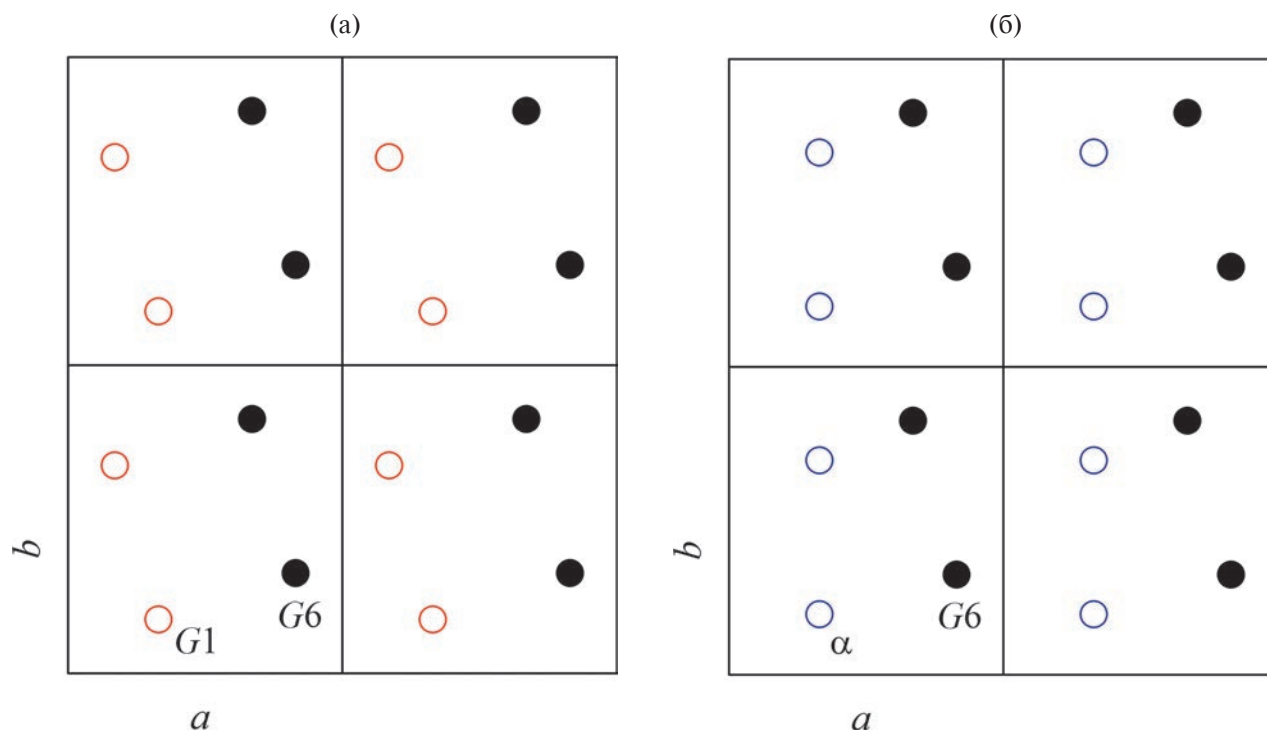


Рис. 1. Взаимное положение плоскостей Γ и δ атомов железа в структуре цементита (а) и плоскостей δ цементита и Γ феррита на межфазной границе (б).

дыдущей на вектор $[100] = [2.84; 0; 0] \text{ \AA}$ в системе координат ОЦК-решетки феррита. В системе координат, где $x = [100]_{\text{ц}} \parallel [\bar{1}10]_{\text{ф}}$, $y = [010]_{\text{ц}} \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_{\text{ф}}$, $z = [001]_{\text{ц}} \parallel [112]_{\text{ф}}$ этот вектор будет иметь вид $[2.008; -1.640; 1.159] \text{ \AA}$. В таком случае близкой к положению атомов в плоскости δ цементитной части суперячейки окажется плоскость δ ферритной части. Если сместить ее в положение, аналогичное плоскости δ цементитной части, и пересчитать координаты остальных атомов так, чтобы итоговая суперячейка оказалась ромбической, то получится набор координат $12 + 12 = 24$ атомов Fe и 4 атомов C при параметрах суперячейки $a = 4.510 \text{ \AA}$; $b = 5.063 \text{ \AA}$; $c = 13.941 \text{ \AA}$ (рис. 2а), который может служить основой для дальнейшей объемной и структурной оптимизации.

Построение суперячейки с ориентационными соотношениями Исайчева

При выполнении ОС_и габитусная плоскость $(101)_{\text{ц}} \parallel (112)_{\text{ф}}$ непараллельна граням ромбической элементарной ячейки цементита, поэтому в качестве базисных векторов следует выбрать $a'_{\text{ц}} = [-a_{\text{ц}}, 0, c_{\text{ц}}]$, $b'_{\text{ц}} = [0, b_{\text{ц}}, 0]$, $c'_{\text{ц}} = [a_{\text{ц}}, 0, c_{\text{ц}}]$. Построенная на них элементарная ячейка цементита будет моноклинной с углом $\beta = 67.52^\circ$ и содержать 24 атома Fe и 8 атомов C. В направлении оси $c'_{\text{ц}}$ будут чередоваться с пери-

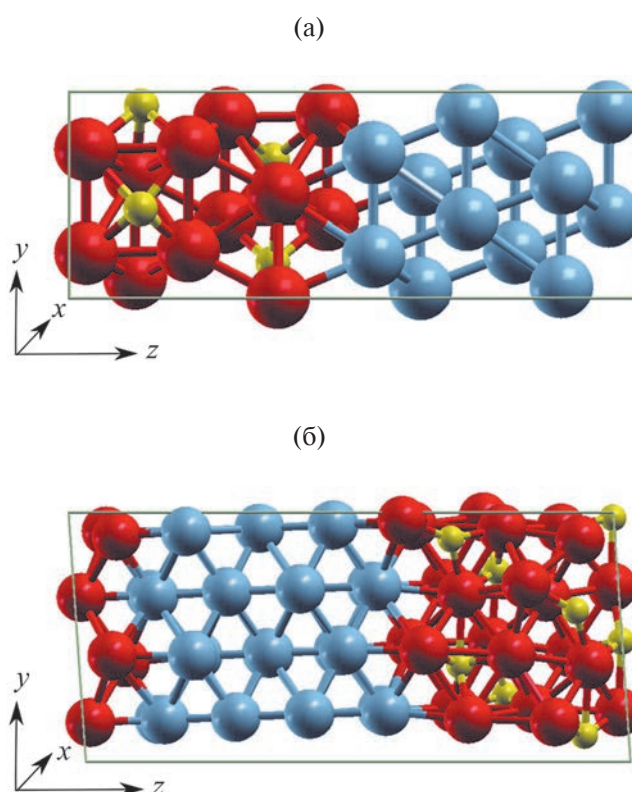


Рис. 2. Суперячейки с межфазной границей феррит/цементит до объемной и структурной оптимизации ОС Багаряцкого (а) и ОС Исайчева (б).

одом 12 плоскости, содержащие атомы Fe в G- и S-позициях. В качестве начальной и конечной плоскостей цементитной части суперячейки следует выбрать плоскости, содержащие атомы Fe в позициях S, так как при таком выборе граничных плоскостей не нарушается целостность образующих железную подрешетку цементита трехгранных призм, внутри которых находятся атомы углерода. Такое же условие было соблюдено при построении суперячейки с ОС_Б. Тогда цементитная часть суперячейки будет состоять из 14 плоскостей, в каждой из которых лежат по 2 атома Fe, и 4 плоскостей, содержащих по 2 атома С.

Атомы плоскости I ферритной части суперячейки должны быть смещены относительно атомов плоскости 14 цементитной части так, чтобы обеспечить расстояние между атомами Fe в двух плоскостях, наиболее близкое к 2.48 Å в однофазной ОЦК структуре феррита. Для того, чтобы плоскости I цементитных частей двух соседних суперячеек располагались точно друг над другом, количество плоскостей в ферритной части должно быть равно 7.

Подробнее построение суперячейки описано в [47]. Она содержит 56 атомов Fe (по 28 в цементитной и ферритной частях) и 8 атомов С, а ее параметры равны $a = 8.118 \text{ Å}$, $b = 5.088 \text{ Å}$; $c = 16.842 \text{ Å}$; $\beta = 94.22^\circ$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$ (рис. 26). В дальнейшем построенная этим образом суперячейка также подвергалась объемной и структурной оптимизации.

Выбор параметров моделирования

Все вычисления проводили в рамках теории функционала плотности (DFT) методом линейных присоединенных плоских волн (LAPW) с учетом обобщенного градиентного приближения (GGA'96) в программном пакете WIEN2k [48]. Оптимальные параметры моделирования имеют следующие значения: параметр, контролирующий сходимость, $(R_{\text{mt}} K_{\text{max}}) = 7.25$; радиусы МТ-сфер $R_{\text{mt}}(\text{Fe}) = 2.0$; $R_{\text{mt}}(\text{C}) = 1.45$ а. е. Количество k -точек для двух суперячеек было выбрано разным: 343 для ОС_Б и 64 для ОС_И, так как суперячейки содержали разное количество атомов (28 и 64 соответственно).

Была выполнена объемная оптимизация структур с релаксацией положений отдельных атомов в соответствии с силами Хеллмана–Фейнмана до тех пор, пока результирующая сила на каждом атоме не оказывалась меньше

0.01 эВ/Å. Все это обеспечивает погрешность результатов расчетов не более 0.01 эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Параметры решетки

Параметры решетки определяли путем объемной оптимизации структуры суперячейки. Для ячейки с ОС_Б сначала варьировали объем системы при постоянных значениях параметра решетки c и отношении a/b (рис. 3). На оси ординат на рис. 3 отложена относительная энергия $E_i - E_0$, где E_0 – самое низкое значение энергии из всех рассмотренных вариантов, а E_i – значение энергии, соответствующее конкретному значению объема. Согласно уравнению Мурнагана, наименьшей энергии отвечает объем системы 298.9 Å^3 (–6% от начального): $a_1 = 4.416 \text{ Å}$, $b_1 = 4.958 \text{ Å}$, $c_1 = 13.652 \text{ Å}$.

Следующим шагом фиксировали параметры b_1 и c_1 , а параметр a_1 меняли в пределах от –3% до +2%. Наименьшей энергии отвечает $a_2 = 4.324 \text{ Å}$ (–2.1% от a_1). Аналогичным образом определяли параметры $b_2 = 5.025 \text{ Å}$ (+1.4% от b_1) и $c_2 = 13.845 \text{ Å}$ (+1.4% от c_1). Для цементитной части наблюдали сокращение параметра a на 4.1% (4.324 вместо 4.510 Å), в то время как параметры b и c изменились лишь на –0.8 и +1.7% соответственно. В ферритной части также наблюдали уменьшение параметра решетки на 1.1% (до 2.81 Å).

Процедура нахождения постоянных решет-

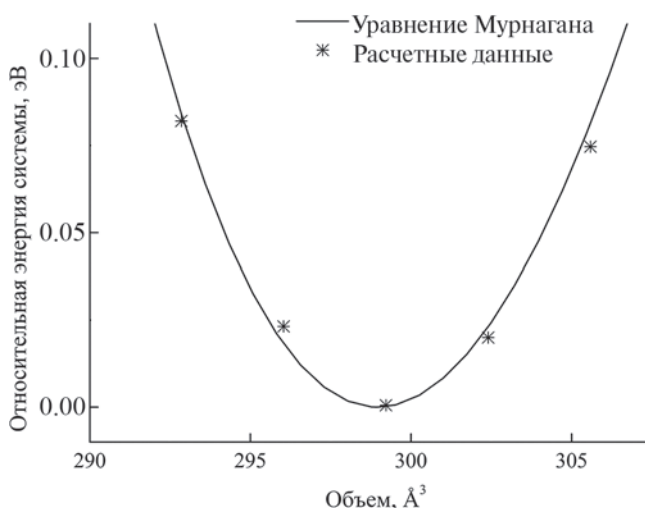


Рис. 3. Зависимость относительной энергии системы от общего объема системы.

ки для ОС_и была аналогичной; подробно она описана в работе [49]. В этом случае оптимизированные параметры суперячейки $a = 7.957 \text{ \AA}$, $b = 4.987 \text{ \AA}$, $c = 17.173 \text{ \AA}$; $\alpha = 93.95^\circ$; $\beta = \gamma = 90^\circ$ [49, 50]. Параметры решетки для цементитной области отличаются от рассчитанных для чистого Fe₃C незначительно: a на 1.9% (7957 вместо 8.115 $\text{\AA}$), b на 1.5% (4.987 вместо 5.063 $\text{\AA}$), c на 1.0% (8.197 вместо 8.115 $\text{\AA}$). Для ферритной фазы постоянная решетки 2.84 $\text{\AA}$ совпадает с рассчитанной для чистого ОЦК железа.

Для всех систем была проведена оценка межплоскостных расстояний Fe — Fe вблизи межфазных границ после выполнения процедуры оптимизации в сравнении со значениями для исходных структур (рис. 4). Для обоих ОС наблюдаются отличия между начальными и конечными межплоскостными расстояниями; особенно это заметно для цементитной части. Видны осцилляции межплоскостных расстояний.

Энергетические свойства

Энергию формирования межфазной границы феррит/цементит определяли по соотношению [51]:

$$E_{\text{Fe/Fe}_3\text{C}}^f = (E_{\text{Fe/Fe}_3\text{C}} - E_{\text{Fe}} - E_{\text{Fe}_3\text{C}}) / 2A, \quad (6)$$

где $E_{\text{Fe/Fe}_3\text{C}}$ — полная энергия системы, содержащей межфазную границу феррит/цементит; E_{Fe} — полная энергия объемного кристалла фер-

рита; $E_{\text{Fe}_3\text{C}}$ — полная энергия объемного кристалла цементита; A — площадь межфазной границы.

Результаты расчета поверхностной энергии межфазных границ составили 0.383 Дж/м² для ОС_б и 0.594 Дж/м² для ОС_и, что находится в согласии с экспериментальными данными (0.700 ± 0.300 [52]; 0.740 [53]; 0.500 ± 0.360 [54]; 0.690 Дж/м² [55]) и теоретическими значениями для ОС_б (0.450 [56]; 0.615 [57]; 0.628 [58]; 0.570 Дж/м² [39]) и для ОС_и (0.500 [58]; 0.687 и 0.449 Дж/м² [26]). Необходимо обратить внимание на разброс имеющихся в литературе данных.

Во всех теоретических работах метод построения ячеек отличался от представленного в настоящей работе. Так, для ОС_и ранее использовали ромбическую ячейку. Не упомянута и объемная оптимизация параметров решетки системы с межфазной границей. В работе [58], выполненной методом молекулярной динамики (МЕАМ), энергия для ОС_и оказалась ниже, чем для ОС_б (0.500 и 0.628 Дж/м² соответственно), в отличие от наших результатов. Отметим, что по нашим расчетам, если не проводить объемную оптимизацию структур, то межфазная энергия при ОС_и составит 0.620 Дж/м², а при ОС_б — 0.680 Дж/м². Как видно из представленных выше результатов, в ходе объемной оптимизации параметры решетки сильно изменяются по сравнению с первоначальными, что и приводит к понижению энергии.

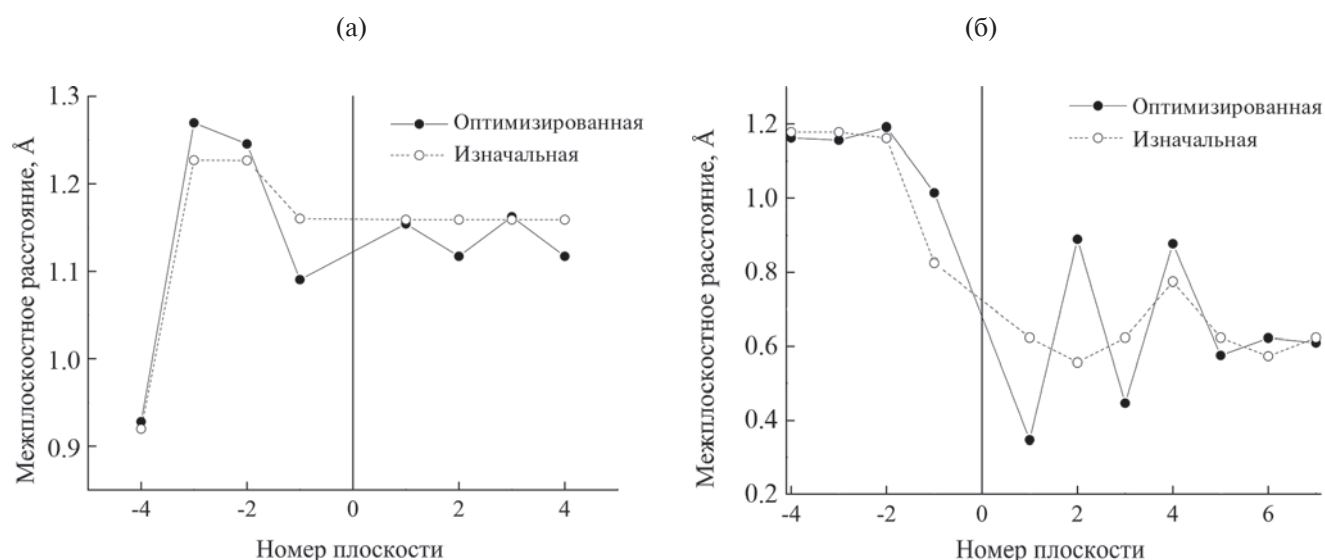


Рис. 4. Графики зависимости межплоскостного расстояния вблизи межфазной границы для изначальной структуры и структуры после проведения оптимизации ОС_б (а) и ОС_и (б). Отрицательные номера соответствуют плоскостям феррита, положительные — цементита.

Различие в поверхностной энергии между ОС_б и ОС_и на 0.211 Дж/м² может играть существенную роль для низкотемпературного перлита с его малой толщиной пластин двух фаз и большой удельной площадью межфазных границ.

Магнитные моменты

Средний магнитный момент на атомах железа в ферритной части для ОС_б составил 2.53μ_б, а объем многогранников Вороного принимает значения в пределах от 12.30 до 12.37 Å³. В случае ОС_и значение среднего магнитного момента ниже и составляет 2.34μ_б, а объем многогранника для этих атомов лежит в интервале от 11.50 до 12.12 Å³. В цементитной части также наблюдаются различия, но они имеют противоположный характер: средний магнитный момент на атомах железа для ОС_б равен 1.79 μ_б, а для ОС_и — 1.96 μ_б; и объемы многогранников Вороного для ОС_б меньше (9.88–10.51 Å³), чем для ОС_и (10.04–11.86 Å³). С увеличением объема многогранника Вороного для атома железа увеличивается и его магнитный момент. Таким образом, в случае ОС_б происходят более сильные изменения по сравнению с объемными структурами феррита и цементита: цементитная часть существенно уменьшается (это хорошо заметно по параметрам решетки вдоль направления x). В то же время при ОС_и как магнитные, так и структурные параметры отличаются от соответствующих характеристик для ОЦК железа и цементита не более, чем на 2%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе построены модели межфазных границ феррит/цементит с ориентационными соотношениями Багаряцкого и Исайчева. Определены оптимальные параметры моделирования для каждой из систем. Вычисленная энергия формирования межфазной границы находится в хорошем согласии с имеющимися в литературе данными, как экспериментальными, так и теоретическими. Для атомов железа в обеих решетках (феррита и цементита) наблюдается корреляция между магнитными моментами и объемами многогранников Вороного: с уменьшением объема многогранника магнитный момент на атоме железа уменьшается, и наоборот.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования

Российской Федерации (государственное задание на выполнение фундаментальных научных исследований № FENU-2023-0011 (2023011ГЗ)).

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Счастливцева В.М.* Цементит в углеродистых сталях: коллективная монография / Под ред. акад. Екатеринбург: Изд-во УМЦ УПИ, 2017. 380 с.
2. *Nagakura S., Hirotsu Y., Kusunoki M., Suzuki T., Nakamura Y.* // Metall. Trans. A. 1983. V. 14. № 6. P. 1025. <https://www.doi.org/10.1007/BF02670441>
3. *Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.И.* Превращения в железе и стали. М.: Наука, 1977. 240 с.
4. *Тушинский Л.И., Батаев А.А., Тихомирова Л.Б.* Структура перлита и конструктивная прочность стали. Новосибирск: ВО "Наука", 1993. 280 с.
5. *Счастливцев В.М., Мирзаев Д.А., Яковлева И.Л.* Структура термически обработанной стали. М.: Металлургия, 1994. 288 с.
6. *Счастливцев В.М., Мирзаев Д.А., Яковлева И.Л., Окишев К.Ю., Табатчикова Т.И., Хлебникова Ю.В.* Перлит в углеродистых сталях. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 312 с.
7. *Гриднев В.Н., Гаврилюк В.Г., Мешков Ю.Я.* Прочность и пластичность холоднодеформированной стали. Киев: Наукова думка, 1974. 232 с.
8. *Li Y., Raabe D., Herbig M., Choi P.-P., Goto S., Kostka A., Yarita H., Borchers C., Kirchheim R.* // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 113. № 10. P. 106104. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.106104>
9. *Гаврилюк В.Г.* Распределение углерода в стали. Киев: Наукова думка, 1987. 208 с.
10. *Ivanisenko Yu., Lojowski W., Valiev R.Z., Fecht H.-J.* // Acta Materialia. 2003. V. 51. № 18. P. 5555. [https://www.doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00419-1](https://www.doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00419-1)
11. *Яковлева И.Л., Карькина Л.Е., Хлебникова Ю.В., Счастливцев В.М., Табатчикова Т.И.* // Физика металлов и металловедение. 2003. Т. 96. № 4. С. 44.
12. *Zhou Y.T., Shao X.H., Zheng S.J., Ma X.L.* // J. Mater. Sci. Technol. 2022. V. 101. P. 28. <https://www.doi.org/10.1016/j.jmst.2021.05.061>
13. *Макаров А.В., Саврай Р.А., Счастливцев В.М., Табатчикова Т.И., Яковлева И.Л., Хлебникова Ю.В., Егорова Л.Ю.* // Физика металлов и металловедение. 2004. Т. 97. № 5. С. 94.
14. *Макаров А.В., Счастливцев В.М., Табатчикова Т.И., Яковлева И.Л., Егорова Л.Ю.* // Физика металлов и металловедение. 2011. Т. 111. № 1. С. 97.
15. *Багаряцкий Ю.А.* // Доклады АН СССР. 1950. Т. 73. № 6. С. 1161.
16. *Pitsch W.* // Acta Metallurgica. 1962. V. 10. № 9. P. 897. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(62\)90108-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(62)90108-6)
17. *Petch N.J.* // Acta Crystallographica. 1953. V. 6. P. 96. <https://www.doi.org/10.1107/S0365110X53000260>
18. *Сухомлин Г.Д.* // Физика металлов и металловедение. 1974. Т. 38. № 4. С. 878.

19. Ohmori Y., Davenport A.T., Honeycombe R.W.K. // Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan. 1972. V. 12. № 5. P. 128.
<https://www.doi.org/10.2355/isijinternational1966.12.128>
20. Исайчев И.В. // Журнал технической физики. 1947. Т. 17. № 7. С. 835.
21. Zhou D.S., Shiflet G.J. // Metall. Trans. A. 1992. V. 23. № 4. P. 1259.
<https://www.doi.org/10.1007/BF02665057>
22. Zhang M.-X., Kelly P.M. // Scripta Materialia. 1997. V. 37. № 12. P. 2009.
23. Счастливцев В.М., Яковлева И.Л. // Физика металлов и металловедение. 1974. Т. 38. № 3. С. 571.
24. Сухомлин Г.Д. // Физика металлов и металловедение. 1976. Т. 42. № 5. С. 965.
25. Яковлева И.Л., Карькина Л.Е., Хлебникова Ю.В., Счастливцев В.М., Табатчикова Т.И. // Физика металлов и металловедение. 2001. Т. 92. № 6. С. 81.
26. Zhou Y.T., Zheng S.J., Jiang Y.X., Zhao T.Z., Wang Y.J., Ma X.L. // Philosophical Magazine. 2017. V. 97. № 27. P. 2375.
<https://www.doi.org/10.1080/14786435.2017.1332434>
27. Ohmori Y. // ISIJ Int. 2001. V. 41. № 6. P. 554.
<https://www.doi.org/10.2355/isijinternational.41.554>
28. Bhadeshia H.K.D.H. // J. Mater. Sci. Technol. 2018. V. 34. № 14. P. 1666.
<https://www.doi.org/10.1080/02670836.2018.1470746>
29. Kraposhin V., Jakovleva I., Karkina L., Nuzhny G., Zubkova T., Talis A. // J. Alloys Compd. 2013. V. 577. P. S30.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.10.102>
30. Dippenaar R.J., Honeycombe R.W.K. // Proc. Royal Soc. A. 1973. V. 333. № 1595. P. 455.
<https://www.doi.org/10.1098/rspa.1973.0073>
31. Mangan M.A., Shiflet G.J. // Metallurgical Mater. Trans. A. 1999. V. 30. № 11. P. 2767.
<https://www.doi.org/10.1007/s11661-999-0114-9>
32. Lupton D.F., Warrington D.H. // Metallography. 1972. V. 5. № 4. P. 325.
33. Shackleton D.N., Kelly P.M. // J. Iron and Steel Institute. 1969. V. 207. P. 1253.
34. Morgan R., Ralph B. // J. Iron and Steel Institute. 1968. V. 206. P. 1138.
35. Яковлева И.Л., Карькина Л.Е., Кабанова И.Г., Счастливцев В.М., Зубкова Т.А. // Известия РАН. Серия физическая. 2010. Т. 74. № 11. С. 1599.
36. Thompson S.W., Howell P.R. The Habit Plane of Cementite Formed in Austenite with a Pitsch-like Orientation Relationship. // Proc. Int. Conf. Solid-to-Solid Phase Transformations in Inorganic Materials PTM'94. USA: Nemacolin, PA. 1994. P. 1127.
37. Shackleton D.N., Kelly P.M. // Acta Metallurgica. 1967. V. 15. № 6. P. 979.
38. Ohmori Y., Davenport A.T., Honeycombe R.W.K. // Transactions ISIJ. 1972. V. 12. № 5. P. 112.
39. Kim J., Ghaffarian H., Ryu S., Kang K. // Computational Mater. Sci. 2020. V. 173. P. 109375.
<https://www.doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.109375>
40. Guziewski M., Coleman S.P., Weinberger C.R. // Acta Materialia. 2016. V. 119. P. 184.
<https://www.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.017>
41. Guziewski M., Coleman S.P., Weinberger C.R. // Acta Materialia. 2018. V. 155. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1016/j.actamat.2018.05.051>
42. Верховых А.В., Мирзоев А.А., Мирзаев Д.А. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия "Математика, механика, физика". 2018. Т. 10. № 4. С. 78.
<https://www.doi.org/10.14529/mmph180409>
43. Andrews K.W. // Acta Metallurgica. 1963. V. 11. № 8. P. 939.
[https://www.doi.org/10.1016/0001-6160\(63\)90063-4](https://www.doi.org/10.1016/0001-6160(63)90063-4)
44. Fasiska E.J., Jeffrey G.A. // Acta Cryst. 1965. V. 19. P. 463.
<https://www.doi.org/10.1107/S0365110X65003602>
45. Урсаева А.В., Рузанова Г.Е., Мирзоев А.А. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия "Математика, механика, физика". 2010. Т. 9. № 2. С. 97.
46. Барабаш О.М., Коваль Ю.Н. Структура и свойства металлов и сплавов: Справочник. Кристаллическая структура металлов и сплавов. Киев: Наукова думка, 1986. 600 с.
47. Verkhoviykh A.V., Okishev K.Yu., Mirzoev A.A., Mirzaev D.A. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия "Математика, механика, физика". 2014. Т. 6. № 2. С. 49–55.
48. Schwarz K., Blaha P. // Comput. Mater. Sci. 2003. V. 28. № 2. P. 259e273.
49. Верховых А.В., Окишев К.Ю., Мирзоев А.А., Мирзаев Д.А. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия "Металлургия", 2017. Т. 17. № 1. С. 35.
<https://www.doi.org/10.14529/met170104>
50. Mirzoev A.A., Verkhoviykh A.V., Okishev K.Yu., Mirzaev D.A. // Molecular Physics. 2018. V. 116. № 4. P. 482.
<https://www.doi.org/10.1080/00268976.2017.1406161>
51. Finnis M.W. // J. Phys.: Condensed Matter. 1996. V. 8. № 32. P. 5811.
<https://www.doi.org/10.1088/0953-8984/8/32/003>
52. Kramer J.J., Pound G.M., Mehl R.F. // Acta Metallurgica. 1958. V. 6. № 12. P. 763.
[https://www.doi.org/10.1016/0001-6160\(58\)90051-8](https://www.doi.org/10.1016/0001-6160(58)90051-8)
53. Martin J.W., Doherty R.D., Cantor B. Stability of microstructure in metallic systems. Cambridge University Press, 1997. 427 p.
54. Kirchner H.O.K., Mellor B.G., Chadwick G.A. // Acta Metallurgica. 1978. V. 26. № 6. P. 1023.
[https://www.doi.org/10.1016/0001-6160\(78\)90052-4](https://www.doi.org/10.1016/0001-6160(78)90052-4)
55. Li C.Y., Blakely J.M., Feingold A.H. // Acta Metallurgica. 1966. V. 14. № 11. P. 1397.
[https://www.doi.org/10.1016/0001-6160\(66\)90159-3](https://www.doi.org/10.1016/0001-6160(66)90159-3)
56. Zhang X., Hickel T., Rogal J., Fähler S., Drautz R., Neugebauer J. // Acta Materialia. 2015. V. 99. P. 281.
<https://www.doi.org/10.1016/j.actamat.2015.07.075>
57. Ruda M., Farkas D., Garcia G. // Computational Mater. Sci. 2009. V. 45. № 2. 550.
<https://www.doi.org/10.1016/j.commatsci.2008.11.020>
58. Kim J., Kang K., Ryu S. // Int. J. Plasticity. 2016. V. 83. P. 302.
<https://www.doi.org/10.1016/j.ijplas.2016.04.016>

***Ab Initio* Modelling of the Interface Energy α -Fe/Fe₃C with the Bagaryatskii Type Orientation**

A. V. Verkhovyykh¹, A. A. Mirzoev¹, K. Yu. Okishev², N. S. Dyuryagina^{1,*}

¹*Institute of Natural Sciences and Mathematics, South Ural State University (national research university),
Chelyabinsk, 454080 Russia*

²*Institute of New Materials and Technologies, Ural Federal University
named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620002 Russia*

**e-mail: diuriaginans@susu.ru*

Pearlite is one of the main structural constituents of carbon and low-alloy steels. In it, between the bcc ferritic and orthoboric cementite phases of Fe₃C, the orientational relation (OR) of Bagaryatskii, Isaichev, and Pitch can be observed. The first two, which are close to each other and are not always, repeated in the experiment, predominate in low-temperature pearlite, which has the highest strength. In this study, the simulation "from first principles" by the DFT method in the WIEN2k software package of the structure and energy of coherent α -Fe/Fe₃C interfaces was carried out. The supercells were subjected to structural and volume optimization. Calculations of the surface energy of the interphase boundaries gave the values of 0.383 J/m² for the Bagaryatskii OR and 0.594 J/m² for the Isaichev OR. This agrees well with the existing experimental values and the results of other molecular dynamics and first-principles calculations. The difference in surface energy can play a significant role for low-temperature pearlite with a small thickness of ferrite and cementite plates and a large area of interfacial boundaries per unit volume.

Keywords: interface, ferrite, cementite, Bagaryatskii orientation relation, Isaichev orientation relation, *ab initio* modeling, density functional theory, WIEN2k, surface energy, magnetic moment.

УДК 548.24:539.24

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ СТРУКТУРНЫХ ДОМЕНОВ В МОНОКРИСТАЛЛЕ ПНИКТИДА ЖЕЛЕЗА EuFe_2As_2

© 2024 г. Л. С. Успенская^{а, *}, М. С. Сидельников^а, К. С. Перваков^б,
В. А. Власенко^б, Л. Я. Винников^{а, **}

^аИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, 142432 Россия

^бФизический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991 Россия

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

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

Поступила в редакцию 29.04.2023 г.

После доработки 09.06.2023 г.

Принята к публикации 09.06.2023 г.

Известно, что при синтезе сверхпроводящих монокристаллов $\text{EuRbFe}_4\text{As}_4$ встречается примесь родительской фазы EuFe_2As_2 . Методом поляризационно-оптической микроскопии исследована кинетика образования ромбической фазы в кристаллах $\text{EuRbFe}_4\text{As}_4$, содержащих большую долю фазы EuFe_2As_2 . Показано, что ромбическая фаза прорастает в тетрагональную полосками с одной кристаллографической ориентацией, образуя макродомены. Затем эти домены скачкообразно пронизывают параллельные полосы ромбической фазы второй ориентации, и формируется двойниковая система ромбических доменов. Процесс сопровождается возникновением макронапряжений — волн растяжения и сжатия с характерным периодом 100–300 мкм в продольном и поперечном направлениях относительно двойниковой системы, приводящих к пространственной модуляции магнитной проницаемости. Установлено, что даже слабые магнитные поля (до 100 Э) существенно влияют на пространственное распределение двойниковой структуры и оказывают воздействие, аналогичное внешним напряжениям.

Ключевые слова: магнитные сверхпроводники, пниктиды, фазовые переходы, кристаллическая структура, двойникование, ферромагнетизм, магнитные свойства, напряжения, магнитострикция, оптическая микроскопия, магнитооптическая визуализация.

DOI: 10.31857/S1028096024010086, EDN: DMUCNX

ВВЕДЕНИЕ

Соединения пниктидов железа $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ (тип 122), где A — щелочно-земельные атомы, вызывают большой интерес в связи с тем, что они представляют собой структурную основу нового класса высокотемпературных сверхпроводников. При легировании или под давлением в пниктидах такого типа наблюдается сверхпроводимость с температурой T_c до 38 К [1–6]. Эти соединения имеют слоистую структуру, в которой решающую роль в формировании сверхпроводимости играют слои Fe–As базисной плоскости. В то же время спины Fe в некоторых пниктидах при низкой температуре упорядочены ферромагнитно в базисной плоскости и антиферромагнитно перпендикулярно слоям [2, 7], однако в слоях наблюдается двойниковая доменная структура

с характерными размерами порядка длины когерентности электронов, которая формируется при температуре T_s структурного перехода из тетрагональной фазы (T – tetragonal) в ромбическую фазу (O – orthorhombic), так называемого T–O-перехода. В [8] был изучен процесс формирования двойниковой структуры в кристаллах $A\text{Fe}_2\text{As}_2$, где $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ — “немагнитные” атомы (электронная структура внешнего уровня: $4s^2, 5s^2, 6s^2$), и было показано, что в них структурный переход совпадает с температурой T_m , при которой происходит магнитное упорядочение [9, 10]. В этом ряду соединение EuFe_2As_2 ($A = \text{Eu}$), в котором T_s также совпадает с T_m , вызывает особый интерес, поскольку атом Eu обладает большим спиновым магнитным моментом ($4f^7 6s^2$). Казалось бы, переход в сверхпроводящее состояние должен быть подавлен, но при легиро-

вании, например, в соединениях $\text{EuFe}_2(\text{As}_{0.2}\text{P}_{0.8})_2$ или в стехиометрическом сверхпроводнике $\text{EuRbFe}_2\text{As}_2$, обнаружена сверхпроводимость, сосуществующая с магнитным упорядочением Eu в широком диапазоне температур [11, 12, 13]. В поликристаллах EuFe_2As_2 также обнаружены совпадающие по температуре структурные и магнитные переходы, а именно переход Т–О в структуре [14] и образование волн спиновой плотности в плоскости FeAs , $T_s = T_m = 190$ К. Кроме того, в [15, 16] на монокристаллах EuFe_2As_2 был детально изучен процесс раздвоения структур в магнитном поле $H \geq 1$ кЭ при очень низкой температуре (~ 2 К), однако структурные данные о двойниковании этих монокристаллов, аналогичные [8], не были приведены.

В настоящей работе в монокристаллах EuFe_2As_2 визуализирована двойниковая структура, исследована кинетика ее формирования. Обнаружено, что образование ромбической фазы начинается с искажений тетрагональной решетки в макроскопических областях. Затем в этих областях прорастает ориентированная в одном направлении фаза в виде тонких полос. В дальнейшем в нее прорастает фаза другой ориентации, и образуется двойниковая структура. Установлено, что переход завершается возникновением макроскопических стоячих деформационных волн, которые усиливаются с понижением температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты выполняли на монокристаллах EuFe_2As_2 , выращенных методом кристаллизации из раствора в расплаве в ФИАН им. П.Н. Лебедева по методике, аналогичной [17]. Образцы имели форму пластинок, основная плоскость которых совпадала с базисной плоскостью ab , ограниченной на боковых поверхностях ступеньками со сторонами, ориентированными вдоль осей a и b тетрагональной структуры (a_T и b_T). Образец приклеивали на холодный палец оптического криостата (изготовлен в ИФТТ РАН), закрепленного на XY-столике оптического поляризационного микроскопа AxioLab. Наблюдения проводили в отраженном поляризованном свете. Образец располагался таким образом, чтобы оси a_T и b_T были ориентированы под небольшим углом к направлению поляризации падающего света.

В [8] сообщалось, что в кристаллах CaFe_2As_2 , SrFe_2As_2 , BaFe_2As_2 наблюдение двойниковой структуры осуществляли за счет различного вращения плоскости поляризации света в соседних двойниковых доменах. Однако в EuFe_2As_2 , как и в двойниковой структуре $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [18], вращение плоскости поляризации отраженного света не наблюдалось, но имело место двулучепреломление отраженного света. Падающий линейно-поляризованный свет, отражаясь от двойниковых доменов, преобразовывался в эллиптически-поляризованный, причем набег фазы в соседних доменах был противоположного знака. Для усиления контраста изображения этих доменов использовали компенсатор Берека.

Кроме того, в работе применяли метод визуализации распределения магнитного потока с помощью индикаторных пленок (тонких пленок иттрий-железистого граната, помещаемых на плоскую поверхность исследуемого образца). Относительно большой эффект Фарадея в этих пленках (угол вращения $\sim 3 \times 10^{-3}$ град/Э) позволяет визуализировать в отраженном поляризованном свете поля, перпендикулярные плоскости наблюдения, с индукцией от 1 до 2000 Гс с пространственным разрешением не хуже 1 мкм. При приложении магнитного поля в плоскости удастся визуализировать магнитные доменные границы [19], магнитные неоднородности [20] и возмущения намагниченности на границах двойников [21]. Нанесение отражающего покрытия на нижнюю поверхность пленок (индикаторов поля) позволяет удвоить угол вращения, т.е. улучшить чувствительность по полю вдвое. В экспериментах, когда было необходимо привязать изображение к каким-либо дефектам в кристалле, были использованы индикаторы без покрытия зеркалом, а для получения более качественных изображений – индикаторы с зеркальным покрытием.

Магнитное поле создавали с помощью катушек Гельмгольца, раздвинутых на расстояние ~ 30 мм, что обеспечивало однородность прикладываемого магнитного поля в области образца размером всего лишь $\sim 1 \times 2 \times 0.2$ мм. Исследования выполняли в диапазоне температур от 300 до 8 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показано образование ромбической фазы в кристалле EuFe_2As_2 , начинающееся при температуре ~ 189 К с краев кристалла, и прорастание вглубь в виде тонких полосок ши-

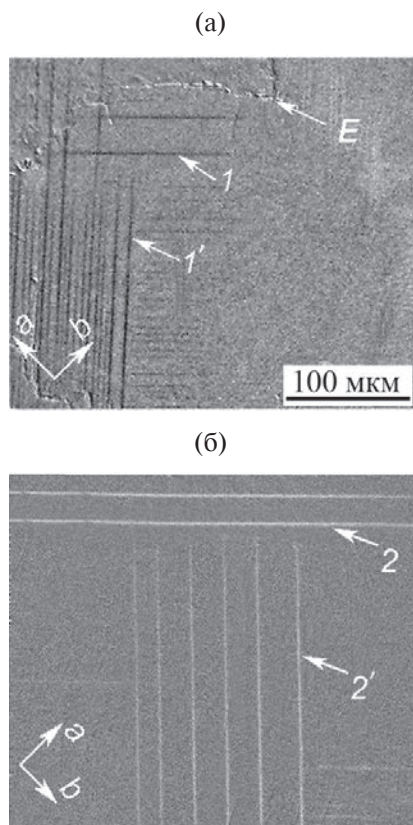


Рис. 1. Фотографии поверхности монокристалла EuFe_2As_2 , полученные в отраженном поляризованном свете при 184.9 К и различной ориентации осей a и b (а, б) формирующейся ромбической фазы относительно направления поляризации падающего света: темный (1) и светлый (2) контрасты полос, E – контур ступеньки на плоскости, где осуществляется переход на нижнюю террасу поверхности.

риной 1–3 мкм. Контраст этой фазы на разных участках кристалла различен. На одних участках прорастают преимущественно “темные” полосы новой фазы, видимые в поляризованном свете как темные линии на сером контрасте тетрагональной фазы (рис. 1а), на других – “светлые” полосы (светлые линии) (рис. 1б). Важно отметить, что полосы одного типа, т.е. в одном направлении искажений решетки, прорастают группами по 5–20 полос, т.е. занимают область шириной ~50–100 мкм, продвигающуюся вглубь кристалла. Угол между полосами с одним типом искажений решетки на 1° – 2° отличается от 90° (рис. 1а, угол между полосами 1 и 1'; рис. 1б, угол между полосами 2 и 2'). Прорастающая фаза пронизывает образец на довольно большую глубину: на нескольких террасах поверхности, расположенных на 10, а иногда даже и на 100 мкм ниже исследуемой, полосы непрерывны. На рис. 1а в левом верхнем углу видна такая

терраса, находящаяся ниже основной плоскости кристалла на 10 мкм (ее граница отмечена как E). Видно, что вертикальные полосы ромбической фазы непрерывно распространяются вверх, несмотря на наличие этой ступеньки. Однако на противоположной стороне кристалла картина распределения ромбической фазы не воспроизводится. Крайне редко наблюдается прорастание не отдельных доменов одной из фаз, а сразу пар доменов (двойников).

На начальном этапе области с ромбической фазой, ориентированные вдоль разных кристаллографических направлений (рис. 2а, области А и Б), образуют макродомены. Их расположение в кристалле еще не установилось. Можно наблюдать, как в процессе образования ромбической фазы одни макродомены вытесняют другие. По мере понижения температуры зародившиеся домены уплотняются, а затем при снижении в пределах полуградуса между ними проскакивают домены со второй возможной в плоскости ab ориентацией осей. При этом происходит коррекция направлений

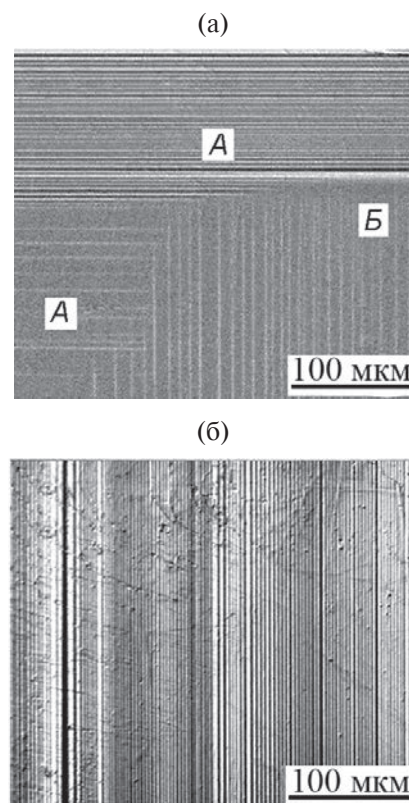


Рис. 2. Макродомены (А и Б) полосок формирующейся ромбической фазы при 184.7 К (а); сформировавшаяся при 184.5 К двойниковая структура, практически сохраняющаяся при дальнейшем понижении температуры (б).

доменов, и они располагаются под углом 90° друг к другу. Таким образом, формируется сплошная двойниковая структура, проявляющаяся в виде чередующихся вертикальных темных и светлых полос шириной 1–10 мкм (рис. 2б), и при дальнейшем понижении температуры их положение практически не меняется. Следует отметить, что положение двойников, их плотность и ориентация в любой области кристалла достаточно случайны: при циклировании нагрева и охлаждения картина не воспроизводится.

Одновременно с формированием двойников на оптическом изображении поверхности кристалла возникают продольная и поперечная модуляции яркости (рис. 3). На рис. 4а показан типичный профиль (по горизонтали) изменения яркости изображения с температурой на участке кристалла (рис. 3). Видно, что мелкая “высокочастотная” модуляция яркости, соответствующая изменению яркости двойников, накладывается на медленную модуляцию большой амплитуды. На расстоянии 300 мкм укладываются всего три периода этой модуляции. Максимальные и минимальные значения яркости немонотонно зависят от температуры, изменяясь в пять–шесть раз при понижении температуры от 187 до 8 К, но амплитуда (разница между максимальной и минимальной яркостью) возрастает всего в три раза (рис. 4б). Важно отметить, что период обсуждаемой модуляции определяется видом сформировавшейся двойниковой структуры. На тех участках кристалла, где преобладает одна ориентация двойников, период модуляции

D вдоль двойников больше, чем в поперечном направлении, — 300 и ~ 100 мкм соответственно. В областях кристалла, где соседствуют двойники, ориентированные в двух направлениях, период модуляции в обоих направлениях примерно одинаков: $D \sim 100$ мкм.

Полагаем, что появление этой модуляции связано с нарастающими в кристалле напряжениями. В пользу этой гипотезы говорит, во-первых, то, что изменение яркости фона наблюдается вблизи широких двойниковых доменов, а также на их продолжении в случае обрыва двойника где-то в середине кристалла. В тех редких случаях, когда ромбическая фаза прорастает узкой полосой, резкое изменение контраста возникает именно в области локализации прорастающей фазы. На рис. 5 показан пример такой ситуации.

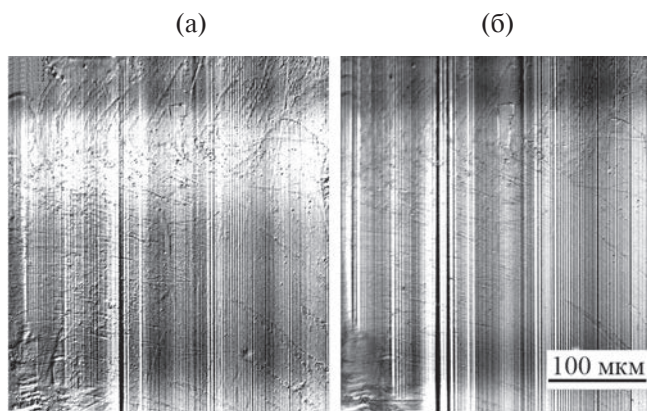


Рис. 3. Появление продольной и поперечной модуляций яркости изображения двойниковой структуры ромбической фазы (напряжений) при температуре: а — 186.2; б — 33 К (контраст изменен, чтобы одновременно визуализировать и модуляцию, и двойниковую структуру). Видно, что положение двойниковых границ практически неизменно в широком диапазоне температур.

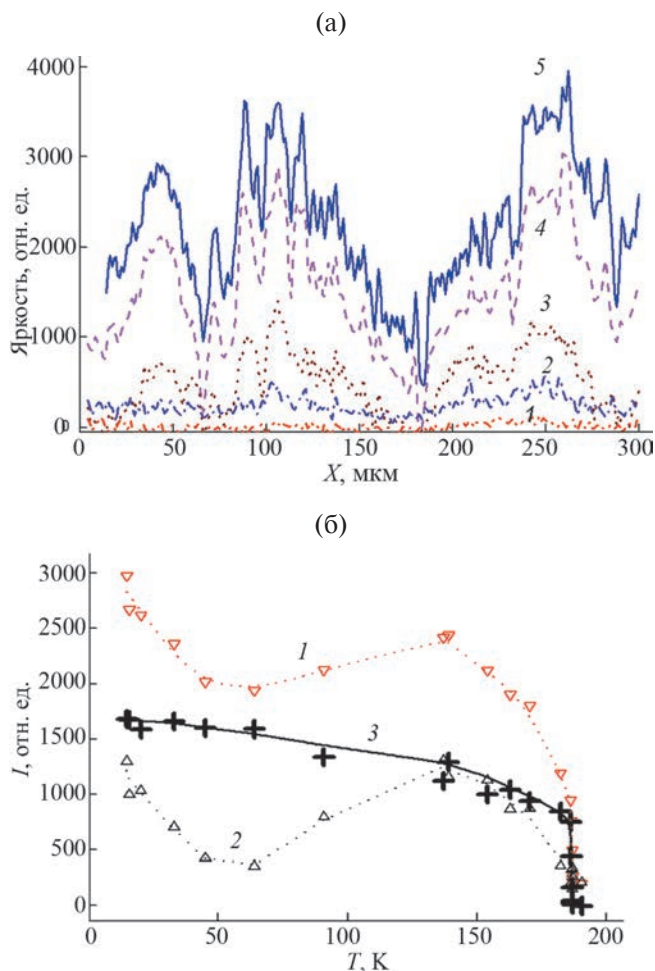


Рис. 4. Профиль яркости, измеренный в поперечном направлении относительно двойниковых доменов при 186.84 (1), 186.82 (2), 186.2 (3), 90.8 (4) и 14.7 К (5) (а); температурная зависимость максимальной (1) и минимальной (2) яркости в полосах модуляции, а также амплитуды модуляции (3) (б).

Образование ромбической фазы началось в этой области кристалла при 187.6 К. Ромбическая фаза прорастает слева. При 186.84 К фаза проросла уже почти на всю ширину кристалла (рис. 5а). Затем при понижении температуры на сотую долю градуса резко усиливается яркость этой области, и полоса, занятая ромбической фазой, сужается. Причиной может быть скачкообразная деформация локального участка кристалла (рис. 5б). За следующую десятую долю градуса в окрестности этой полосы формируются перпендикулярно направленнные двойниковые домены и воспроизводится обычная картина модуляции, которая обсуждалась выше. Кроме того, неполяризованный свет равномерно отражается от поверхности кристалла, т.е. нет изгиба поверхности, который можно было бы заметить по изменению интенсивности отраженного света. В то же время в поляризованном свете изменения яркости значительны, а использование компенсатора Берека позволяет усиливать или ослаблять контраст наблюдаемой модуляции яркости и даже его инвертировать. Это показывает, что модуляция есть результат двулучепреломления света, возникающего при отражении, которое во многих случаях является следствием пьезооптического эффекта. В частности, в кристаллах $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, BaFe_2As_2 коэффициент отражения света существенно изменяется под давлением [22–24]. В кристаллах EuFe_2As_2 коэффициент отражения света также зависит от угла между осями a и b и плоскостью поляризации света, что позволяет визуализировать в них двойниковую структуру. Насколько известно, конкретно изменение оптических свойств EuFe_2As_2 в видимом диапазоне света под действием давления не исследовано. Но если предположить, что вид зависимости аналогичен зависимости для $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, BaFe_2As_2 , то можно ожидать, что сжатие/растяжение должно изменять двулучепреломление поляризованного света, что качественно соответствует наблюдениям в эксперименте.

Таким образом, установлено, что переход Т–О сопровождается не только двойникованием кристалла, но и макроскопическими напряжениями, распределенными в кристалле с периодом 100–300 мкм, и они возрастают с понижением температуры. Поскольку магнитоупругие константы EuFe_2As_2 не известны, нельзя количественно оценить возникающие напряжения. Можно лишь заключить, что видимые напряжения вблизи широких двойников, спадающие на расстоянии порядка их ширины, в два–три раза

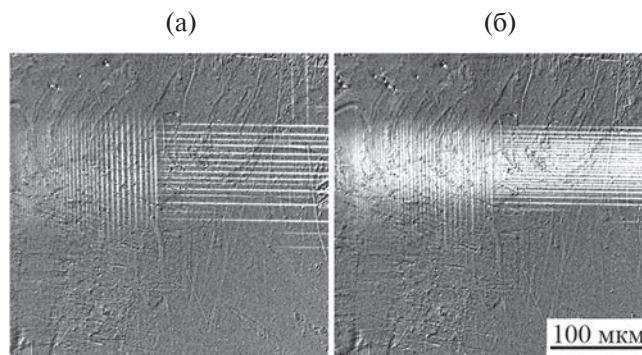


Рис. 5. Формирование ромбической фазы (белые полосы) в одной из областей кристалла при температуре: а – 186.84; б – 186.82 К (трансформация контраста в области локализации ромбической фазы с одновременным сжатием площади, занятой этой фазой).

сильнее модулированных.

При повышении температуры вся последовательность преобразований структуры воспроизводится в обратном порядке с температурным гистерезисом $dT \sim 0.5$ К. Возврат к тетрагональной фазе происходит при более высокой температуре, чем переход в ромбическую. Следует заметить, что наблюдаемый процесс формирования ромбической фазы в кристаллах EuFe_2As_2 полностью аналогичен обнаруженному и хорошо изученному процессу в сегнетоэлектрических кристаллах [25, 26], в которых деформация имеет определяющее значение.

Известно, что магнитная восприимчивость кристаллов EuFe_2As_2 анизотропна, причем анизотропия различна при охлаждении в магнитном поле или без него, она критическим образом изменяется под действием давления. Наблюдения показали, что эти кристаллы не только сдвойникованы, но и сильно напряжены. Эти неоднородные напряжения (ожидаемое поперечное сжатие и растяжение вдоль двойниковых доменов) локализованы не только в окрестности двойниковых границ, но и простираются на расстояние, превышающее ширину двойниковых доменов в поперечном направлении относительно границ, и на сотни микрон вдоль них. Кроме того, имеет место периодическая модуляция напряжений вдоль осей a_T и b_T . Была предпринята попытка визуализировать влияние этих напряжений на магнитные свойства кристаллов.

Магнитного контраста, связанного с образованием двойниковой структуры при $T < T_s = T_m$, обнаружено не было, несмотря на ферромагнитное упорядочение магнитных моментов Fe

вдоль направления $[100]$ ромбической фазы [11] и неизбежный градиент намагниченности на двойниковых границах, возникающий из-за разворота на них направления намагниченности. По-видимому, причина отсутствия контраста заключается в малости магнитного момента и замыкании магнитного потока на лежащей ниже антиферромагнитно упорядоченной плоскости. Но оказалось, что даже слабое магнитное поле (~ 20 Э), приложенное в плоскости ab при температуре $T > T_s$, влияет на формирование двойниковой структуры — на начальной стадии фазового перехода выделяется одно из направлений растущей фазы в плоскости ab . В то же время вследствие воздействия перпендикулярного этой плоскости поля оба направления роста фазы становятся равновероятными и, кроме того, увеличивается плотность двойников.

Также не наблюдался магнитный контраст, связанный с макронапряжениями в кристалле, до тех пор, пока температура была выше T_{m2} (температуры магнитного упорядочения Eu). Однако при $T < T_{m2}$ даже очень слабое поле влияло на двойниковую структуру и подмагничивало кристалл примерно пропорционально напряженности приложенного поля. Если поле было приложено по диагонали к двойниковым границам, то имело место небольшое расширение одного из доменов и сужение соседнего без заметного изменения периода двойниковой структуры. Кроме того, увеличивалась амплитуда модуляции макронапряжений, т.е. напряжения в кристалле нарастали. Если поле прикладывали вдоль двойниковых границ, то ширина доменов не изменялась, но угасал их контраст и падал контраст, соответствующий макромодуляции, т.е. напряжения в кристалле уменьшались. Эффект был слабо заметен при прямой визуализации двойниковой структуры в поляризованном свете в оптическом микроскопе, но отчетливо виден при наблюдении магнитного контраста методом магнитооптической визуализации. На рис. 6а и 6б показан один и тот же участок образца. Магнитное поле H приложено под углом около 20° и 70° к двойниковым границам (направление поля показано стрелками). Изображение кристалла без поля — просто ровный серый фон, поэтому оно не показано на рисунке. По мере усиления поля в плоскости ($H \leq 100$ Э) появляется система продольных и поперечных полос, свидетельствуя о том, что кристалл неоднородно подмагничивается. Система полос однозначно привязывается к картине распределения макронапряжений в данной

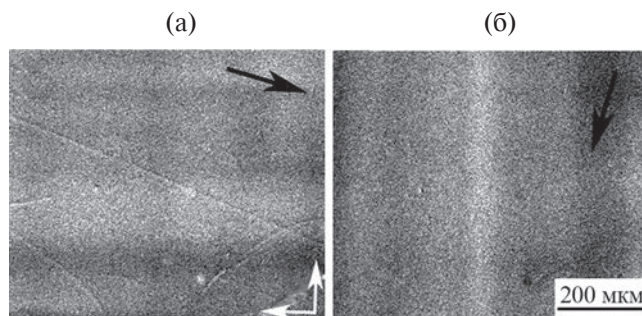


Рис. 6. Трансформация при $T = 8$ К макроскопической модуляции напряжений под действием магнитного поля $H = 50$ Э, лежащего в плоскости ab и приложенного под углом около 20° (а) и 70° (б) к двойниковым границам (направление поля показано черными стрелками, направление кристаллографических осей в тетрагональной фазе — белыми стрелками).

области. Контраст изображения возрастает примерно пропорционально напряженности поля: одни из модуляционных полос просветляются, а другие темнеют. При одном направлении поля усиливается контраст горизонтальных полос (рис. 6а), при повороте поля на 90° усиливается контраст вертикальных полос (рис. 6б), что соответствует оптическим наблюдениям изменения яркости изображения. По профилям яркости отчетливо видно, что одновременно происходит расширение ярких и сужение темных полос, т.е. прикладываемое магнитное поле действует как дополнительное сжимающее напряжение для одних участков кристалла и растягивающее для других.

Поясним, почему речь идет именно о неоднородном намагничивании кристалла. Магнитооптическая визуализация дает картину распределения только перпендикулярной компоненты индукции. При намагничивании в плоскости такая компонента может появиться только в случае, если векторы намагниченности отклонятся от плоскости, что маловероятно при наличии большой анизотропии в плоскости, или в случае, если имеет место вариация магнитной проницаемости в плоскости кристалла. Тогда магнитное поле будет сильнее втягиваться в кристалл в области с большей магнитной проницаемостью и слабее в области с меньшей магнитной проницаемостью, в результате возникнет вариация перпендикулярной компоненты индукции. Поэтому мы полагаем, что в данном случае наблюдаемая вариация яркости соответствует именно вариации магнитной проницаемости в сжатых и растянутых областях кристалла, что находится в соответствии с представлениями о зависи-

мости магнитной проницаемости в EuFe_2As_2 от давления [11].

Известно, что проводимость в EuFe_2As_2 также сильно зависит от давления [11]. Поэтому существование модулированных напряжений приведет к тому, что проводимость в базисной плоскости ab будет варьироваться пропорционально, что при измерениях “вслепую” можно трактовать на языке “нематичности”, широко обсуждаемой в настоящее время в пниктидах [11, 27].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований впервые визуализирована двойниковая структура в монокристаллах EuFe_2As_2 и изучена кинетика ее формирования. Установлено, что возникают знакопеременные напряжения, варьирующиеся на масштабах 100–300 мкм, одновременно формируется двойниковая структура при переходе кристалла из тетрагональной фазы в ромбическую. Визуализирована пространственная модуляция магнитной проницаемости, обусловленная модуляцией напряжений. Обнаруженная волна деформаций должна определять не только плоскостные вариации магнитной проницаемости, но и неоднородность проводимости, что может быть объяснением “нематичности” электронной фазы.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в ИФТТ РАН в рамках госзадания. Авторы выражают благодарность Тихомирову О.А. за обсуждение результатов исследования.

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miclea C.F., Nicklas M., Jeevan H.S., Kasinathan D., Hossain Z., Rosner H., Gegenwart P., Geibel C., Steglich F. // *Phys. Rev. B*. 2009. V. 79. № 21. P. 212509. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.212509>
2. Изюмов Ю.А., Курмаев Э.З. // *УФН*. 2008. Т. 178. № 12. С. 1307. <http://doi.org/10.3367/UFNr.0178.200812d.1307>
3. Nandi S., Jin W.T., Xiao Y., Su Y., Price S., Shukla D.K., Strempp J., Jeevan H.S., Gegenwart P., Brückel Th. // *Phys. Rev. B*. 2014. V. 89. № 1. P. 014512. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.014512>
4. Degtyarenko A.Yu., Karateev I.A., Ovcharov A.V., Vlasenko V.A., Pervakov K.S. // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. № 21. P. 3801. <http://doi.org/10.3390/nano12213801>
5. Vlasenko V., Pervakov K., Gavrilkin S. // *Supercond. Sci. Technol.* 2020. V. 33. № 8. P. 084009. <http://doi.org/10.1088/1361-6668/ab9aa5>
6. Kim T.K., Pervakov K.S., Evtushinsky D.V., Jung S.W., Poelchen G., Kummer K., Vlasenko V.A., Sadakov A.V., Usoltsev A.S., Pudalov V.M., Roditchev D., Stolyarov V.S., Vyalikh D.V., Borisov V., Valenti R., Ernst A., Eremin S.V., Chulkov E.V. // *Phys. Rev. B*. 2021. V. 103. № 17. P. 174517. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.174517>
7. De la Cruz C., Huang Q., Lynn J.W., Li J., Ratcliff I.W., Zarestky J.L., Mook H.A., Chen G.F., Luo J.L., Wang N.L., Dai P. // *Nature*. 2008. V. 453. № 7197. P. 899. <http://doi.org/10.1038/nature07057>
8. Tanatar M.A., Kreyssig A., Nandy S., Ni N., Budko S.L., Canfield P.C., Goldman A.I., Prozorov R. // *Phys. Rev. B*. 2009. V. 79. № 18. P. 180508. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.180508>
9. Ni N., Nandi S., Kreyssig A., Goldman A.I., Mun E.D., Bud'ko S.L., Canfield P.C. // *Phys. Rev. B*. 2008. V. 78. № 1. P. 014523. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.014523>
10. Goldman A.I., Argyriou D.N., Ouladdiaf B., Chatterji T., Kreyssig A., Nandi S., Ni N., Bud'ko S.L., Canfield P.C., McQueeney R.J. // *Phys. Rev. B*. 2008. V. 78. № 10. P. 100506. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.100506>
11. Zapf S., Dressel M. // *Rep. Prog. Phys.* 2017. V. 80. № 1. P. 016501. <http://doi.org/10.1088/0034-4885/80/1/016501>
12. Veshchunov I.S., Vinnikov L.Ya., Stolyarov V.S., Zhou N., Shi Z.X., Xu X.F., Grebenchuk S.Yu., Baranov D.S., Golovchanskiy I.A., Pyon S., Sun Y., Jiao W., Cao G., Tamegai T., Golubov A.A. // *JETP Lett.* 2017. V. 105. № 2. P. 98. <http://doi.org/10.1134/S0021364017020151>
13. Vinnikov L.Ya., Veshchunov I.S., Sidelnikov M.S., Stolyarov V.S. // *Instrum. Exp. Tech.* 2019. V. 62. № 4. P. 587. <http://doi.org/10.1134/S0020441219040122>
14. Tegel M., Rotter M., Weiß V., Schappacher F.M., Pöttgen R., Johrendt D. // *J. Phys. Condens. Matter*. 2008. V. 20. № 45. P. 452201. <http://doi.org/10.1088/0953-8984/20/45/452201>
15. Xiao Y., Su Y., Schmidt W., Schmalzl K., Kumar C.M.N., Price S., Chatterji T., Mittal R., Chang L.J., Nandi S., Kumar N., Dhar S.K., Thamizhavel A., Brueckel Th. // *Phys. Rev. B*. 2010. V. 81. № 22. P. 220406. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.220406>
16. Zapf S., Stingl C., Post K.W., Maiwald J., Bach N., Pietsch I., Neubauer D., Löhle A., Clauss C., Jiang S., Jeevan H.S., Basov D.N., Gegenwart P., Dressel M. // *Phys. Rev. Lett.* 2014. V. 113. № 22. P. 227001. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.227001>
17. Ельцев Ю.Ф., Перваков К.С., Власенко В.А., Гаврилкин С.Ю., Хлыбов Е.П., Пудалов В.М. // *УФН*. 2014. Т. 184. № 8. С. 897. <http://doi.org/10.3367/UFNr.0184.201408j.0897>
18. Батова Д.Е., Власко-Власов В.К., Гончаров В.А., Емельченко Г.Е., Инденбом М.В., Осипьян Ю.А. // *ЖЭТФ*. 1988. Т. 94. Вып. 11. С. 356.

19. *Uspenskaya L.S., Tikhomirov O.A., Bozhko S.I., Egorov S.V., Chugunov A.A.* // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. № 16. P. 163907.
<http://doi.org/10.1063/1.4803051>
20. *Мусаева З.Р., Выборнов Н.А., Булатов Н.А., Карнасюк В.К., Успенская Л.С., Язенков С.Х.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2007. № 7. С. 66.
21. *Успенская Л.С., Нургалиев Т., Благов Б., Дончев Т., Митева С.* // Изв. РАН. Сер. Физ. 2008. Т. 72. № 4. С. 572.
22. *Mirri C., Dusza A., Bastelberger S., Chu J.-H., Kuo H.-H., Fisher I.R., Degiorgi L.* // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. № 6. P. 060501.
<http://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.060501>
23. *Mirri C., Dusza A., Bastelberger S., Chu J.-H., Kuo H.-H., Fisher I.R., Degiorgi L.* // J. Supercond. Nov. Magn. 2016. V. 29. № 12. P. 3053.
<http://doi.org/10.1007/s10948-016-3773-y>
24. *Pal A., Chinotti M., Chu J.-H., Kuo H.-H., Fisher I.R., Degiorgi L.* // NPJ Quantum Materials. 2019. V. 4. № 1. P. 3.
<http://doi.org/10.1038/s41535-018-0140-1>
25. *Смоленский Г.А., Боков В.А., Юсупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С.* Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л.: Наука, 1971. 476 с.
26. *Класен-Неклюдова М.В.* Механическое двойникование кристаллов. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 261 с.
27. *Degiorgi L.* // Front. Phys. 2022. V. 10. P. 866664.
<http://doi.org/10.3389/fphy.2022.866664>

Visualization of Structural Domains in a Single Crystal of Iron Pnictide EuFe_2As_2

L. S. Uspenskaya^{1, *}, M. S. Sidelnikov¹, K. S. Pervakov², V. A. Vlasenko², L. Ya. Vinnikov^{1, **}

¹ Osipyan Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia

² Lebedev Physical Institute RAS, Moscow, 119991 Russia

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

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

It is known that during the synthesis of superconducting $\text{EuRbFe}_4\text{As}_4$ single crystals, inclusions of its parent EuFe_2As_2 phase are encountered. The kinetics of the formation of the orthorhombic phase in $\text{EuRbFe}_4\text{As}_4$ crystals containing a large fraction of the EuFe_2As_2 phase has been studied using polarization optical microscopy. It is shown that the orthorhombic phase grows into the tetragonal one in stripes with the same crystallographic orientation, forming macro-domains. Then these domains abruptly penetrate parallel stripes of the orthorhombic phase of the second orientation, and a twin system of orthorhombic domains is formed. The process is accompanied by the appearance of macrostresses: stretching and compression waves with a characteristic period of 100–300 μm along and across the twin system, leading to spatial modulation of magnetic permeability. It has been found that even weak magnetic fields (up to 100 Oe) significantly affect the spatial distribution of the twin structure and have an effect similar to external stresses.

Keywords: magnetic superconductors, pnictides, phase transitions, crystal structure, twinning, ferromagnetism, magnetic properties, stresses, magnetostriction, optical microscopy, magneto-optical visualization.

УДК 538.958:620.22

ВЛИЯНИЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$

© 2024 г. Г. Ю. Деев^а, * Н. С. Козлова^а, Е. В. Забелина^{а, **}, В. М. Касимова^а,
С. М. Пилюшко^а, О. А. Бузанов^б

^аНИТУ “МИСИС”, Москва, 119049 Россия

^бАО “ФОМОС-МАТЕРИАЛЫ”, Москва, 107023 Россия

*e-mail: deew.german@ya.ru

**e-mail: zabelina@misis.ru

Поступила в редакцию 24.04.2023 г.

После доработки 22.06.2023 г.

Принята к публикации 22.06.2023 г.

Исследовано влияние послеростового изотермического отжига в вакууме и на воздухе на оптические свойства образцов кристаллов $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ на срезах, перпендикулярных оси симметрии третьего порядка кристалла (Z -срез) и перпендикулярно оси симметрии второго порядка (X -срез). Измерены спектральные зависимости коэффициентов пропускания с учетом анизотропии и дихроизма в диапазоне длин волн (240–700) нм. В исходном состоянии на Z срезе в ультрафиолетовом излучении наблюдается полоса поглощения на $\lambda = 360$ нм, в видимой области — две полосы поглощения на $\lambda = 460$ и 605 нм. На образцах X -срезов дополнительно наблюдается полоса на $\lambda = 290$ нм; при повороте образца на 90° вокруг направления луча света наблюдается изменение интенсивности полос поглощения. Отжиг образцов в вакууме приводит к уменьшению интенсивности полос поглощения в ближнем ультрафиолетовом излучении и видимом диапазоне, кроме полосы поглощения на $\lambda = 605$ нм. Отжиг кристаллов на воздухе приводит к обратному эффекту — усилению интенсивности полос поглощения, кроме полосы $\lambda = 605$ нм. Методом Малляра оценена величина аномального двулучепреломления образцов. Рассчитана степень линейного дихроизма. Показано, что в результате отжига в вакууме степень дихроизма понижается, а при отжиге на воздухе увеличивается.

Ключевые слова: спектрофотометрия, кальций-тантал-галлиевый силикат, коэффициент пропускания, изотермический отжиг, аномальное двулучепреломление, дихроизм, полоса поглощения.

DOI: 10.31857/S1028096024010093, EDN: DMFZML

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы семейства лангасита, к которым относятся: лангасит (ЛГС, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$), лангатат (ЛГТ, $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$) и катангасит (КТГС, $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$), обладают уникальным комплексом электромеханических, термофизических, электрооптических свойств, что позволяет использовать их для создания рабочих элементов обширного ряда устройств пьезотехники, оптоэлектроники, нелинейной оптики и др. Наибольший интерес на данный момент среди семейства лангасита представляет КТГС благодаря превосходящей температурной стабильности свойств по сравнению с ЛГС и

ЛГТ [1]. Это позволяет расширить температурный диапазон использования пьезоустройств на основе данного кристалла до температур 1000°C [2, 3], рассматривать его для применений в области нелинейной оптики, а также в качестве удвоителя частоты оптического излучения [4–6]. Кристаллы семейства лангасита относятся к структурному типу кальций-галлогерманата ($\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$), точечная группа симметрии 32, пространственная группа симметрии $P321$. В общем случае формула таких соединений может быть представлена в виде $A_3BC_3D_2O_{14}$. В структуре соединения атомы типа A занимают позиции в виде квадратной антипризмы, типа B — октаэдрические позиции, типов C и D —

тетраэдрические. КТГС имеет упорядоченную структуру, в которой атомы однозначно занимают позиции атомов соответственно: $A - \text{Ca}^{2+}$, $B - \text{Ta}^{5+}$, $C - \text{Ga}^{3+}$, $D - \text{Si}^{4+}$ [7], в отличие от ЛГС, где атомы Si^{4+} и Ga^{3+} делят позицию атомов типа D [8], и ЛГТ, где позиции атомов типа B заполнены Ga^{3+} и Ta^{5+} [9]. Упорядоченность структуры является преимуществом, так как отсутствие неравномерных искажений кристаллической решетки приводит к большей однородности электрофизических свойств кристалла [10]. Кристаллы семейства лангасита могут быть выращены разными методами: методом микро-вытягивания вниз (micro-pulling down) [11, 12], методом зонной плавки [13], методом Бриджмена [14], однако для производства кристаллов большого размера и высокого качества предпочтительным является метод Чохральского [5, 6]. Атмосфера, в которой выращивают кристаллы, и материал тигля также оказывают существенное влияние на свойства [5, 6, 15, 16]. Так, монокристаллы КТГС, выращенные в аргоне, не имеют окраски, а выращенные в атмосфере азота с добавлением кислорода — окрашены в желтый цвет [15].

Из наиболее распространенных кристаллов семейства лангасита: ЛГС, ЛГТ, КТГС, кристалл катангасита является наименее исследованным. Также в литературе большее внимание уделено электрофизическим, а не оптическим свойствам КТГС, поскольку на данный момент пьезотехника является основным направлением использования этого материала. КТГС занимает нишу высокотемпературного пьезоэлектрического кристалла, в дополнение к температурной стабильности, не имея фазовых переходов вплоть до температуры плавления [17, 18]. Слабо представлено в литературе и влияние режимов выращивания и послеростовых обработок на оптические свойства данного кристалла. Влияние термической обработки было проведено в [19], где дифрактометрическим методом была установлена устойчивость фазового состава кристаллов семейства лангасита, в том числе КТГС, при отжиге в вакууме при температуре до 1000°C и на воздухе до 1200°C .

Целью настоящей работы являлось исследование влияния изотермического отжига в вакууме и на воздухе при температурах, не превышающих температуры фазовой устойчивости [19], на оптические свойства кристаллов КТГС.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Кристаллы КТГС были выращены в компании АО “ФОМОС-Материалы” методом Чохральского в тиглях из Ir в атмосфере аргона с добавлением кислорода 1–2 об. %. В настоящей работе были исследованы образцы в виде полированных пластин, вырезанных перпендикулярно оси симметрии третьего порядка кристалла (Z -срез) и перпендикулярно оси симметрии второго порядка (X -срез). Пластины были отполированы с двух сторон. Изотермический отжиг в вакууме проводили при температуре 1000°C в течение 0.5 ч; а на воздухе — при температуре 1200°C в течение 4 ч. Оптические свойства кристаллов исследовали в аккредитованной лаборатории полупроводниковых материалов и диэлектриков “Монокристаллы и заготовки на их основе” НИТУ МИСИС. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания $T(\lambda)$ были измерены на спектрофотометре Cary-5000 фирмы Agilent Technologies с автоматической универсальной измерительной приставкой UMA (Universal Measurement Accessory) в естественно-поляризованном свете при нормальном падении к поверхности среза кристалла в диапазоне длин волн излучения от 240 до 700 нм.

Для численной оценки оптической неоднородности образцов определяли величину аномального двулучепреломления (ΔN) по методу Малляра по формуле [20]:

$$\Delta N = \frac{1}{d} (N_g - N_p) \frac{K^2 L^2}{N_m^2}, \quad (1)$$

где N_g , N_p , N_m — значения соответственно наибольшего, наименьшего и среднего коэффициентов преломления двуосных кристаллов; d — толщина образца; L — измеряемое на микроскопе расстояние между выходами оптических осей (мкм); K — константа Малляра для микроскопа.

Для метода Малляра используют образцы Z -среза, измерения проводили для образцов в исходном состоянии и после отжига. Измерения D проводили на оптическом поляризационном микроскопе Axio Imager M1m фирмы Carl Zeiss. Величины коэффициентов преломления брали из работы [21]. В случае одноосных кристаллов N_m приравнивали к N_o , N_g и N_p — соответственно к наибольшему и наименьшему главным коэффициентам преломления. Поскольку наблюдения на микроскопе проводили в белом свете, для расчетов брали усредненные величины коэффициентов преломления, которые рассчитывали по формуле:

$$n = \frac{1}{2}(n_C + n_F), \quad (2)$$

где n_C и n_F — коэффициенты преломления материала соответственно при длинах волн излучения, соответствующих красной ($\lambda = 656.3$ нм) и голубой ($\lambda = 486.1$ нм) линиям водорода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллы $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ характеризуются точечной группой симметрии 32, следовательно, они являются оптически анизотропными одноосными кристаллами и обладают дихроизмом. Величины коэффициентов пропускания в таких кристаллах различны как в разных направлениях, так и в одном направлении в зависимости от поворота образца относительно направления падения луча света или его поляризации. В связи с этим измерения спектральных зависимостей пропускания проводили в двух направлениях: в направлении оси симметрии третьего порядка и в направлении оси симметрии второго порядка кристалла, и с поворотом на 90° вокруг этой оси (рис. 1)

Результаты измерений спектральной зависимости пропускания образцов Z-среза кристалла в исходном состоянии и после отжига представлены на рис. 2. На образцах Z-среза в исходном

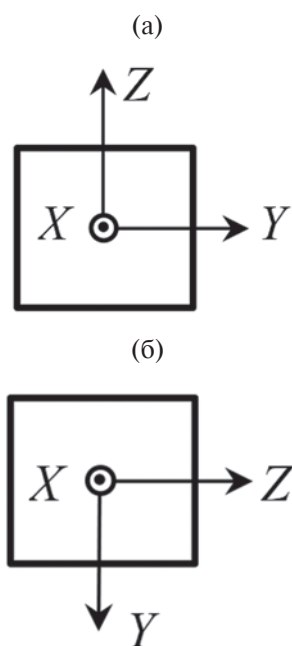


Рис. 1. Схема установки образцов X-срезов при проведении эксперимента. а — первое положение, б — второе положение.

состоянии в ближней УФ-области излучения присутствует одна полоса поглощения на длине волны $\lambda = 360$ нм, в видимой части спектра — две полосы на $\lambda = 460$ и 605 нм. Полученные результаты по полосам на $\lambda = 360, 460$ нм соотносятся с данными из более ранних источников [5, 6, 22]. Спектральные зависимости пропускания образцов X-срезов кристалла катангасита в исходном состоянии и после отжига представлены на рис. 3. В силу дихроизма кристалла КТГС спектры пропускания для двух положений X-среза кристалла, отличающихся поворотом на 90° вокруг оси прохождения света, различны. Так, в положении 1 в УФ-области наблюдаются две полосы поглощения — на $\lambda = 290$ и 350 нм, а при положении кристалла 2 полоса поглощения излучения на $\lambda = 350$ нм менее выражена, а полоса на $\lambda = 290$ нм выражена крайне слабо. В видимой области спектра наблюдаются две полосы, аналогичные таковым на образцах Z-среза — при $\lambda = 460$ и 605 нм. Однако интенсивность этих полос меньше при положении кристалла 2, как и у полос в УФ-области излучения.

Отжиг в вакууме оказывает существенное влияние на вид спектральных зависимостей пропускания кристаллов КТГС. На образцах Z-среза происходит заметное увеличение пропускания и уменьшение интенсивности полос поглощения, кроме полосы $\lambda = 605$ нм. Похожую картину наблюдали и для образцов X-среза кристалла, отожженного в вакууме — интенсивности всех полос до $\lambda = 460$ нм уменьшаются, а интенсивность полосы $\lambda = 605$ нм незначитель-

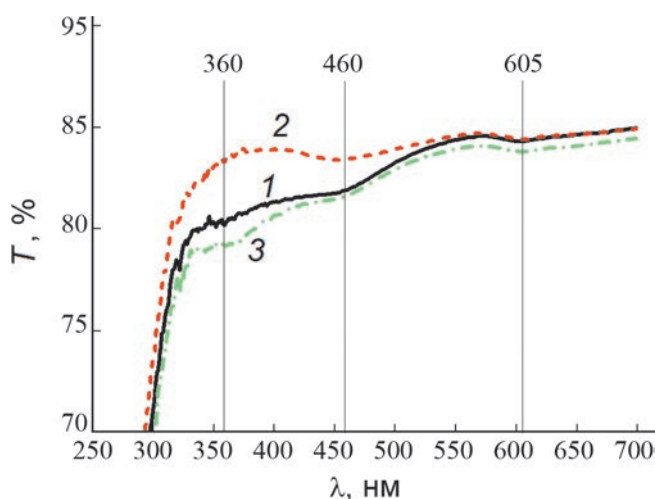


Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания образцов Z-срезов КТГС в исходном состоянии (1); после отжига в вакууме при 1000°C (2); после отжига на воздухе при 1200°C (3).

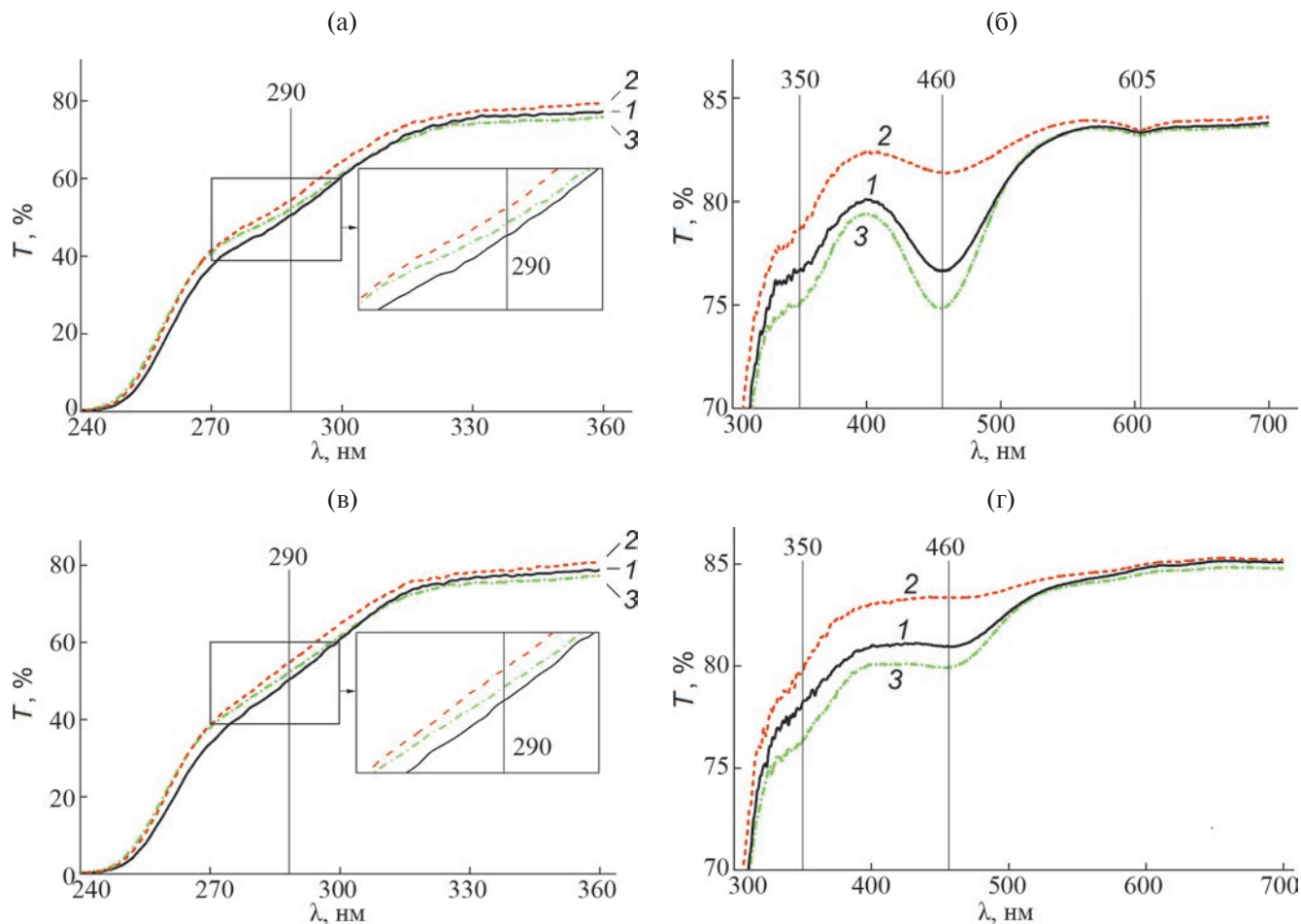


Рис. 3. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания образцов X-срезов КТГС в первом (а, б) и втором (в, г) положениях: в исходном состоянии (1); после отжига в вакууме при 1000°C (2); после отжига на воздухе при 1200°C (3).

но увеличивается, но ширина полосы поглощения излучения сужается.

Отжиг на воздухе X-среза кристалла приводит к обратным результатам. Поглощение излучения на $\lambda = 290$ нм усиливается, в видимой области спектра интенсивность полос на $\lambda = 350$ и 460 нм также увеличивается. Обратная ситуация — для полосы поглощения излучения на $\lambda = 605$ нм: отжиг на воздухе приводит к уменьшению ее интенсивности.

Для численной оценки дихроизма по измеренным спектральным зависимостям пропускания рассчитывалась степень дихроизма Δ [8]:

$$\Delta = \frac{\lambda}{4\pi d} \ln \frac{T_1}{T_2}, \quad (3)$$

где λ — длина волны излучения; T_1 и T_2 — коэффициенты пропускания для двух положений

образца X среза кристалла с поворотом на 90° вокруг оси X (рис. 2).

Величины спектральных зависимостей степени дихроизма $\Delta(\lambda)$ образцов в исходном состоянии и после изотермических отжигов в вакууме и на воздухе, полученные по формуле (3), представлены на рис. 4.

На спектре дихроизма наблюдаются полосы на длинах волн $\lambda = 460, 605$ нм. Наиболее ярко дихроизм проявляется в области полосы поглощения $\lambda = 460$ нм. В результате отжига в вакууме значительно уменьшается степень дихроизма на длине волн $\lambda = 460$ нм, а на $\lambda = 605$ нм степень дихроизма остается практически неизменной. При отжиге же на воздухе дихроизм кристалла на длине волн $\lambda = 460$ нм повышается, а при $\lambda = 605$ нм снижается.

Величины аномального двулучепреломления, оцененные по формуле (1), для образцов Z-сре-

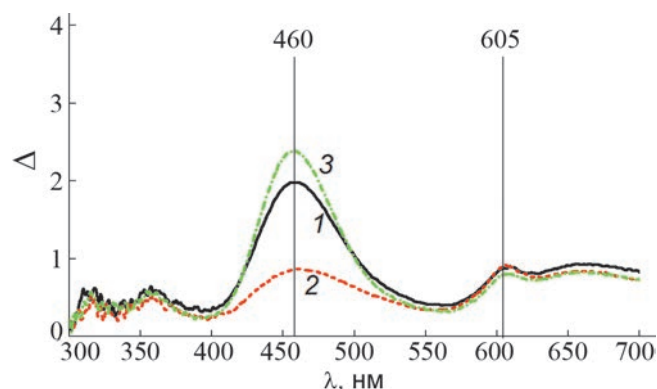


Рис. 4. Спектральные зависимости степени дихроизма образцов X-срезов КТГС в исходном состоянии (1); после отжига в вакууме при 1000°C (2); после отжига на воздухе при 1200°C (3).

за кристалла в исходном состоянии составила $\Delta N = (4.7 \pm 0.3) \times 10^{-6} \text{ мм}^{-1}$; после отжига в вакууме $\Delta N = (4.9 \pm 0.3) \times 10^{-6} \text{ мм}^{-1}$; после отжига на воздухе $\Delta N = (4.4 \pm 0.3) \times 10^{-6} \text{ мм}^{-1}$. Подобные величины ΔN свидетельствуют об оптической однородности образцов исследованных кристаллов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследовано влияние послойных изотермических отжигов в вакууме и на воздухе на оптические свойства кристаллов $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$.

Методом спектрофотометрии в диапазоне длин волн (240–700) нм получены спектральные зависимости коэффициентов пропускания для образцов Z- и X-срезов кристалла, а также для образцов X-срезов кристалла при двух положениях образцов с поворотом на 90° вокруг оси X. При всех положениях образцов в УФ- и видимой областях спектра наблюдаются полосы поглощения на $\lambda = 360, 450\text{--}460, 605 \text{ нм}$. У образцов X-срезов дополнительно появляется полоса на $\lambda = 290 \text{ нм}$.

Отжиг на воздухе и в вакууме приводит к противоположным результатам: отжиг в вакууме ведет к просветлению кристалла в видимой области, а также к снижению интенсивности полос поглощения излучения; отжиг на воздухе приводит к усилению полос поглощения.

Впервые построены спектральные зависимости степени дихроизма. Показано, что степень дихроизма во всем исследованном диапазоне существенно снижается в случае отжига образцов в вакууме, но повышается при отжиге катангасита на воздухе.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования оптических свойств проведены в МУИЛ ППМИД “Монокристаллы и заготовки на их основе” НИТУ МИСИС при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам FSME-2023-0003.

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Медведев А.В., Медведев А.А., Руденков А.П., Муртазин Р.Р.* Исследование температурных характеристик и расчет конструктивных параметров резонаторов на основе монокристаллов $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ // Оптические технологии, материалы и системы (Оптотех – 2020), Москва, Россия, 2020. С. 183.
2. *Kugaenko O.M., Uvarova S.S., Krylov S.A., Senatulin B.R., Petrakov V.S., Buzanov O.A., Egorov V.N., Sakharov S.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2012. V. 76 P. 1258.
<https://www.doi.org/10.3103/S1062873812110123>
3. *Schulz M., Ghanavati R., Kohler F., Wilde J., Fritze H.* // J. Sensors Sensor Systems. 2021. V. 10. Iss. 2. P. 271.
<https://www.doi.org/10.5194/jsss-10-271-2021>
4. *Yu F., Chen F., Hou S., Wang H., Wang Y., Tian S., Jiang C., Li Y., Cheng X., Zhao X.* High temperature piezoelectric single crystals: Recent developments // 2016 Symposium on Piezoelectricity, Acoustic Waves, and Device Applications (SPAWDA), Xi'an, China, 2016. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1109/SPAWDA.2016.7829944>
5. *Fu X., Villora E.G., Matsushita Y., Kitanaka Y., Noguchi Y., Miyayama M., Shimamura K., Ohashi N.* // J. Ceram. Soc. Jpn. 2016. V. 124. P. 523.
<https://www.doi.org/10.2109/jcersj2.15293>
6. *Chen F., Yu F., Hou S., Liu Y., Zhou Y., Shi X., Wang H., Wang Z., Zhao X.* // Cryst. Eng. Comm. 2014. V. 16. P. 10286.
<https://www.doi.org/10.1039/C4CE01740D>
7. *Wang Z.M., Yu W.T., Yuan D.R., Wang X.Q., Xue G., Shi X.Z., Xu D., Lv M.K.* // New Cryst. Struct. 2003. V. 218. P. 421.
8. *Каминский А.А.* Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. М.: Наука, 1986. 271 с.
9. *Takeda H., Sugiyama K., Inaba K., Shimamura R., Fukuda T.* // Jpn J. Appl. Phys. 1997. V. 36. № 7B. P. 919.
<https://www.doi.org/10.1143/JJAP.36.L919>
10. *Takeda H., Sato J., Kato T., Kawasaki K., Morikoshi H., Shimamura K., Fukuda T.* // Mater. Res. Bull. 2000. V. 35. P. 245.
[https://www.doi.org/10.1016/S0025-5408\(00\)00201-4](https://www.doi.org/10.1016/S0025-5408(00)00201-4)
11. *Yokota Y., Sato M., Futami Y., Tota K., Yanagida T., Onodera K., Yoshikawa A.* // J. Cryst. Growth. 2012. V. 352. P. 147.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.01.012>

12. Nozawa J., Zhao H., Koyama C., Maeda K., Fujiwara K., Koizumi H., Uda S. // J. Cryst. Growth. 2016. V. 454. P. 82.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.09.005>
13. H. Kimura, S. Uda, O. Buzanov, X. Huang, Koh S. // J. Electroceramics, 2008. V. 20. P. 73.
<https://www.doi.org/10.1007/s10832-007-9349-2>
14. Taishi T., Hayashi T., Bamba N., Ohno Y., Yonenaga I., Hoshikawa W. // J. Phys. B. 2007. V. 401. P. 437.
<https://www.doi.org/10.1016/j.physb.2007.08.206>
15. Kozlova N.S., Kozlova A.P., Spassky D.A., Zabelina E.V. // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Engineer. 2017. V. 169. Iss. 1. P. 012018.
<https://www.doi.org/10.1088/1757-899X/169/1/012018>
16. Wang J., Yin X., Zhang S., Kong Y., Zhang Y., Hu X., Jiang M. // Opt. Mater. 2003. V. 23 P. 393.
[https://www.doi.org/10.1016/S0925-3467\(02\)00325-7](https://www.doi.org/10.1016/S0925-3467(02)00325-7)
17. Панич А.А., Мараховский М.А., Мотин Д.В. // Инженерный вестник Дона. 2011. Т. 15. № 1. С. 53.
18. Yu F., Zhao X., Pan L., Li F., Yuan D., Zhang S. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2010. V. 43. Iss. 16. P. 165402.
<https://www.doi.org/10.1088/0022-3727/43/16/165402>
19. Кугаенко О.М., Базалевская С.С., Сагалова Т.Б., Петраков В.С., Бузанов О.А., Сахаров С.А. // Известия РАН. Сер. физическая. 2014. Т. 78. №. 10. С. 1322.
<https://www.doi.org/10.7868/S0367676514100135>
20. Kozlova N.S., Buzanov O.A., Kozlova A.P., Zabelina E.V., Goreeva Zh.A., Didenko I.S., Kasimova V.M., Chernykh A.G. // Crystallogr. Rep. 2018. V. 63. P. 216.
<https://www.doi.org/10.1134/S1063774518020128>
21. Забелина Е.В., Козлова Н.С., Бузанов О.А. // Оптика и спектроскопия. 2023 (в печати)
22. Shi X., Yuan D., Wei A., Wang Z., Wang B. // Mater. Res. Bull. 2006. V. 41. P. 1052.
<https://www.doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.11.019>

Effect of Isothermal Annealing on the Optical Properties of $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ Crystals

G. Yu. Deev^{1,*}, N. S. Kozlova¹, E. V. Zabelina^{1,**}, V. M. Kasimova¹,
S. M. Pilyushko¹, O. A. Buzanov²

¹ National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, 119049 Russia

² OJSC "FOMOS Materials", Moscow, 107023 Russia

*e-mail: deew.german@ya.ru

**e-mail: zabelina@misis.ru

The effect of post-growth isothermal annealing in vacuum and in air on the optical properties of $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ crystal samples of Z and X-cuts has been studied. Spectral dependences of transmission coefficients were measured in the wavelength range (240–700) nm taking into account anisotropy and dichroism. On the Z-cut samples in the initial state an absorption band at $\lambda = 360$ nm in the ultraviolet range is observed, in the visible region – two absorption bands at $\lambda = 460$ nm and $\lambda = 605$ nm. Additionally, a band at $\lambda = 290$ nm was observed on the X-cut samples. When the sample was rotated around the direction of the light beam by 90 degrees, a change in the intensity of the absorption bands was observed. Annealing in vacuum leads to a decrease in the intensity of the absorption bands in the near ultraviolet and visible range, except for the absorption band at $\lambda = 605$ nm. Annealing in air leads to the opposite effect – an increase in the intensity of the absorption bands, except for the band $\lambda = 605$ nm. The value of the anomalous birefringence of the samples was estimated by the Mallard method. The degree of linear dichroism is calculated. It is shown that the degree of dichroism decreases as a result of annealing in vacuum, and increases during annealing in air.

Keywords: spectrophotometry, calcium-tantalum-gallium silicate, transmittance coefficient, isothermal annealing, anomalous birefringence, dichroism, absorption band.

УДК 535.39:538.958

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ПРОТОНАМИ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В КРИСТАЛЛАХ $\text{Gd}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$ ($x = 2, 3$)

© 2024 г. В. М. Касимова^{a,*}, Н. С. Козлова^a, Е. В. Забелина^a, О. А. Бузанов^b,
П. Б. Лагов^{a,c}, Ю. С. Павлов^c, Т. В. Кулевой^d, В. С. Столбунов^d

^aНациональный исследовательский технологический университет “МИСИС”,
Москва, 119049 Россия

^bАО “ФОМОС-МАТЕРИАЛЫ”, Москва, 107023 Россия

^cИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, 119071 Россия

^dКурчатовский комплекс теоретической и экспериментальной физики
НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, 117218 Россия

*e-mail: kasimovavalya@mail.ru; kasimova.vm@misis.ru

Поступила в редакцию 29.04.2023 г.

После доработки 21.06.2023 г.

Принята к публикации 21.06.2023 г.

Исследовано влияние облучения дозой протонов 50 Мрад (Si) на оптические свойства и дефектообразование в кристаллах гадолиний-алюминий-галлиевого граната при замещении алюминия и галлия в катионной подрешетке: $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (Al:Ga = 2:3) и $\text{Gd}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ (Al:Ga = 3:2). После облучения протонами кристаллы изменяют окраску: в спектре пропускания каждого кристалла появляется дополнительная полоса поглощения в диапазоне длин волн 400–500 нм. Это связано с образованием наведенных структурных дефектов в виде центров окраски. Коэффициенты преломления $n(\lambda)$ были определены спектрофотометрическим методом Брюстера и практически не изменились после облучения протонами для кристаллов Al:Ga = 2:3, но в значительной степени увеличились для Al:Ga = 3:2. На спектральных зависимостях наблюдается заметное увеличение показателей ослабления светового потока после облучения, что также свидетельствует об образовании дополнительных структурных дефектов.

Ключевые слова: замещения в катионной подрешетке, облучение протонами, спектры пропускания, спектры ослабления, наведенное поглощение, центры окраски, коэффициент преломления.

DOI: 10.31857/S1028096024010109, EDN: DIZOOS

ВВЕДЕНИЕ

Соединения со структурой граната (гранаты), описываемые общей химической формулой $A_3B_2C_3O_{12}$, представляют собой хорошо известный тип смешанных кристаллов. В случае легирования редкоземельными и переходными элементами их используют для лазерных и сцинтилляционных применений. Замещение элементов в катионной подрешетке гранатов открывает широкие возможности поиска новых генерирующих сред и улучшения свойств уже известных соединений [1–4].

На основе гранатов состава $\text{Gd}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$, легированных церием, в 2011 г. был получен новый кристалл $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (GGAG:Ce),

к настоящему времени востребованный в разных областях, которые связаны с детектированием высокоэнергетических частиц (например, в ядерной медицине, атомной физике) [5–10]. Однако фундаментальные свойства самой не легированной матрицы $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ слабо изучены [11–13], а влияние катионного замещения галлия алюминием и вовсе не было оценено.

Одной из востребованных характеристик сцинтилляционных материалов является реакция кристалла на облучение, которая может ограничить области и условия его применения [14–17]. Работы, связанные с воздействием разного типа излучения на родственные галлий-содержащие гранаты $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG) и $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (GSGG), показали, что под

действием УФ-света, рентгеновского излучения, гамма-излучения, потоков электронов бесцветные кристаллы GGG и GSGG приобретают желто-коричневую окраску [16]. Установлено, что облучение кристаллов приводит к возникновению в них как стабильных, так и короткоживущих дефектных центров [16]. Однако такие исследования кристаллов $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (Al:Ga = 2:3) и $\text{Gd}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ (Al:Ga = 3:2) не проводили, ранее [17] было оценено влияние облучения электронами на свойства этих кристаллов.

В связи с этим целью настоящей работы являлась оценка влияния облучения высокоэнергетическими частицами на оптические свойства кристаллов с частичным замещением элементов в катионной подрешетке ($\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Gd}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$) и на создание/разрушение дефектных центров, что позволит приблизиться к пониманию природы дефектов в этих кристаллах.

МЕТОДИКА

Исследуемые кристаллы $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (Al:Ga = 2:3) и $\text{Gd}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ (Al:Ga = 3:2) (составы соответствовали шихте) были выращены в компании АО “Фомос-Материалы” методом Чохральского в иридиевом тигле в атмосфере Ar и ~1–2% O_2 . Образцы представляли собой пластины, полированные с двух сторон.

Облучение образцов кристаллов составов Al:Ga = 2:3 и Al:Ga = 3:2 протонами с энергией 20 МэВ и флуенсом $1.5 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ проводили на инжекторе ускорительного комплекса ККТЭФ НИЦ “Курчатовский комплекс” – линейном ускорителе протонов И-2, который успешно используется для контролируемого формирования дефектов с глубокими уровнями в структурах кремниевых силовых приборов [18]. Поглощенная образцами доза при таком флуенсе в пересчете на монокристаллический кремний составляет около 50 Мрад (Si) в ионизационных эффектах и 15 Мрад в структурных эффектах [19]. Аналогичные поглощенные дозы в структурных эффектах могут быть получены при облучении электронами с энергией 5 МэВ при флуенсе около $1.2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, но поглощенная доза в ионизационных эффектах при этом составит около 300 Мрад (Si) [17–19].

Оптические свойства кристаллов в исходном состоянии и после облучения протонами исследовали в аккредитованной испытательной лаборатории “Монокристаллы и заготовки на их основе” (ИЛМЗ) НИТУ МИСИС с использованием калиброванного спектрофотоме-

тра Cary-5000 Agilent Technologies с автоматической универсальной измерительной приставкой UMA (Universal Measurement Accessory) и аттестованных методик выполнения измерений.

Измерены спектральные зависимости коэффициентов пропускания $T(\lambda)$ света естественной поляризации и спектрально-угловые зависимости коэффициентов отражения $R(\lambda)$ p -поляризованного света. Дискретные коэффициенты преломления кристаллов $n(\lambda)$ [20] получены путем расчетов на основе измеренных спектрально-угловых зависимостей $R(\lambda)$ p -поляризованного света методом Брюстера [20] по формуле:

$$\text{tg}\varphi_{\text{Бр}}(\lambda) = n(\lambda), \quad (1)$$

где $\varphi_{\text{Бр}}(\lambda)$ – угол падения p -поляризованного света, при котором интенсивность отраженного света равна нулю. Дисперсионная зависимость $n(\lambda)$ была получена путем аппроксимации решений уравнения (1) уравнением Коши вида:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}, \quad (2)$$

где A , B , C – материальные константы уравнения Коши.

Оптическое качество кристалла оценивали с помощью показателей ослабления светового потока $\mu(\lambda)$ [см^{-1}], прошедшего через материал. Для определения $\mu(\lambda)$ в соответствии с ГОСТ 3520-92 [21] по формуле

$$\mu(\lambda) = -\frac{\ln \tau(\lambda)}{d} \quad (3)$$

необходимо использовать коэффициенты преломления $n(\lambda)$ и коэффициенты внутреннего пропускания $\tau(\lambda)$, которые определяются по следующей формуле:

$$\tau(\lambda) = \sqrt{\left[\frac{1}{T(\lambda)} \frac{8n(\lambda)^2}{(n(\lambda)-1)^4} \right]^2 + \left[\frac{n(\lambda)+1}{n(\lambda)-1} \right]^4} - \frac{1}{T(\lambda)} \frac{8n(\lambda)^2}{(n(\lambda)-1)^4}, \quad (4)$$

где d – толщина образца [см].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нелегированные кристаллы Al:Ga = 2:3 и Al:Ga = 3:2 в исходном состоянии не имеют окраски (рис. 1). Спектральные зависимости

коэффициентов пропускания $T(\lambda)$ кристаллов в исходном состоянии являются немонотонными с типичными для содержащих гадолиний материалов полосами поглощения (рис. 2) при $\lambda \sim 230$, ~ 275 нм и рядом полос в диапазоне длин волн 300–310 нм, связанных с электронными переходами Gd^{3+} [22].

Облучение кристаллов протонами привело к их окрашиванию в бледно-коричневый цвет. На спектральных зависимостях пропускания наблюдается увеличение поглощения во всем исследованном диапазоне, наибольшее в ви-

димом диапазоне длин волн. В диапазоне длин волн 400–500 нм появляется слабая широкая полоса поглощения (рис. 2) с максимумом при $\lambda_{\max} \sim 442$ нм. Это свидетельствует о том, что образуются дефекты, вызывающие дополнительное поглощение. Предположительно, данные дефекты можно отнести к F-центрам и их комплексам, для которых характерно появление полос поглощения в вышеуказанном диапазоне [1, 23].

Как известно, коэффициенты преломления достаточно чувствительны к различного рода воздействиям [24]. Результаты оценки коэффициентов преломления исходных и облученных протонами кристаллов, полученных методом Брюстера для пяти длин волн, представлены в табл. 1. Результаты сравниваются с данными для исходных необлученных кристаллов, опубликованных в [25, 26]. Дисперсионные зависимости коэффициентов преломления, полученные в результате аппроксимации с помощью уравнения Коши, свидетельствуют о значительном влиянии облучения протонами на свойства $Al:Ga = 3:2$ (рис. 3). А коэффициенты преломления кристаллов состава $Al:Ga = 2:3$ практически не отличаются от коэффициентов необлученных исходных кристаллов в видимом диапазоне длин волн.

Спектральные зависимости показателей ослабления были получены для всех нелегированных кристаллов с изоморфным замещением в катионной подрешетке в исходном состоянии и после облучения дозой протонов 50 Мрад (Si) (рис. 4). Установлено, что в диапазоне длин волн

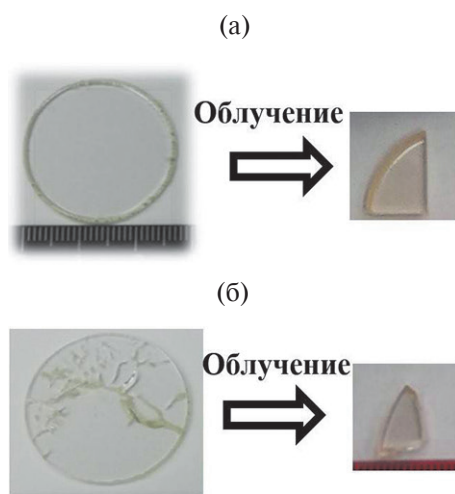


Рис. 1. Внешний вид исследуемых кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ (а) и $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ (б) до и после облучения протонами.

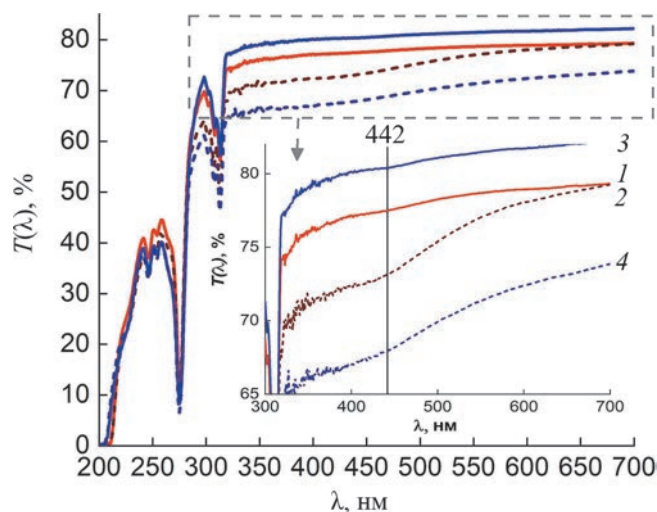


Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ (1, 2) и $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ (3, 4) до (1, 3) и после (2, 4) облучения протонами. На вставке — приближенный участок спектров коэффициентов пропускания в диапазоне длин волн 300–700 нм.

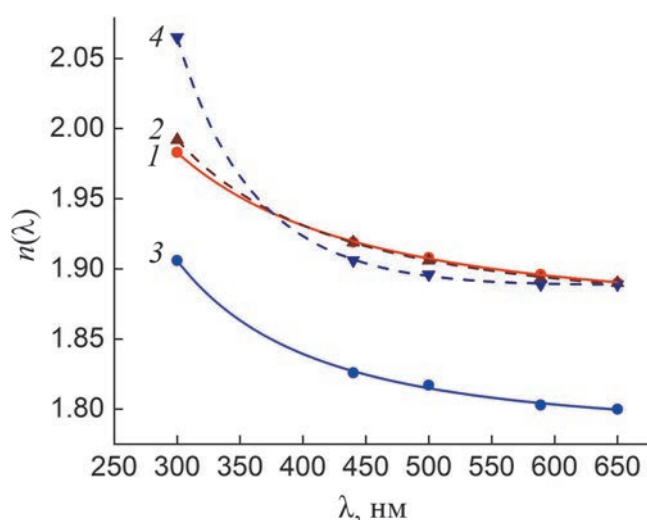


Рис. 3. Дисперсионные зависимости коэффициентов преломления кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ (1, 2) и $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ (3, 4) до (1, 3) и после (2, 4) облучения протонами.

Таблица 1. Коэффициенты преломления $n(\lambda)$ кристаллов $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (Al:Ga = 2:3) и $\text{Gd}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ (Al:Ga = 3:2) до и после облучения протонами, полученные методом Брюстера

λ , нм	$n(\lambda) \pm 0.001$			
	Al:Ga = 2:3		Al:Ga = 3:2	
	Исходное состояние [25, 26]	Облученный	Исходное состояние [25, 26]	Облученный
300*	1.983	1.992	1.906	2.065
350	1.951	1.942	1.863	1.965
400	1.931	1.924	1.839	1.923
440*	1.919	1.919	1.826	1.906
450	1.917	1.911	1.824	1.903
500*	1.908	1.906	1.817	1.896
550	1.900	1.896	1.808	1.890
589*	1.896	1.893	1.803	1.889
600	1.894	1.891	1.803	1.889
650*	1.890	1.890	1.800	1.889

* Экспериментально полученные данные.

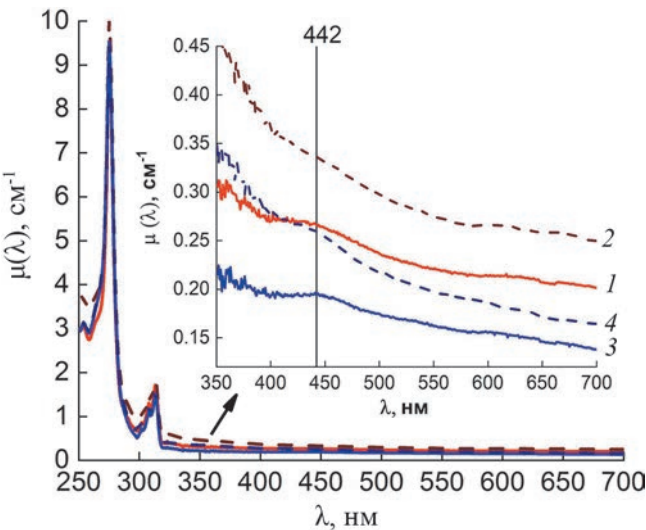


Рис. 4. Спектральные зависимости показателей ослабления кристаллов $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (1, 2) и $\text{Gd}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ (3, 4) до (1, 3) и после (2, 4) облучения протонами. На вставке – приближенный участок спектров показателей ослабления в диапазоне длин волн 350–700 нм.

325–700 нм наименьшее ослабление света в исходном состоянии наблюдается у кристаллов Al:Ga = 3:2, что, по всей видимости, свидетельствует о наименьшем количестве дефектов в кристаллах. После облучения показатель ослабления увеличился как в случае Al:Ga = 2:3, так и Al:Ga = 3:2, что подтверждает образование дополнительных центров поглощения – структурных дефектов типа F-центров и их комплексов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние замещения в катионной подрешетке и облучения дозой протонов от 50 Мрад (Si) на оптические свойства кристаллов $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (Al:Ga = 2:3) и $\text{Gd}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ (Al:Ga = 3:2). Наблюдается уменьшение пропускания во всем диапазоне (в особенности кристалла $\text{Gd}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$) с образованием широкой полосы поглощения в диапазоне длин волн 400–500 нм, что подтверждается при оценке показателей ослабления образцов. Появление этой полосы связано с образованием центров окраски, предположительно, дефектов типа F-центров и их комплексов.

Коэффициенты преломления $n(\lambda)$ кристаллов Al:Ga = 3:2 чувствительны к облучению протонами. В случае кристаллов состава Al:Ga = 2:3 в видимом диапазоне длин волн влияние облучения протонами на коэффициенты преломления $n(\lambda)$ практически не наблюдалось.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования оптических свойств проводились в МУИЛ ППМиД “Монокристаллы и заготовки на их основе” НИТУ МИСИС при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам FSME-2023-0003.

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блистанов А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики: учебное пособие. М.: МИСиС, 2007. 432 с.
2. Каминский А.А. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. М.: Наука, 1986. 271 с.
3. Каминский А.А. Лазерные кристаллы. М.: Наука, 1975. 250 с.
4. Dorenbos P. // Radiation Detectors for Medical Applications. Springer, 2006. P. 191.
https://doi.org/0.1007/1-4020-5093-3_8
5. Lecoq P. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2016. V. 809. P. 130.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2015.08.041>
6. Sato Y., Terasaka Y., Utsugi W., Kikuchi H., Kiyooka H., Torii T. // J. Nucl. Sci. Technol. 2018. V. 55. № 9. P. 965.
<https://doi.org/10.1080/00223131.2019.1581111>
7. Korzhik M., Alenkov V., Buzanov O., Fedorov A., Dosovitskiy G., Grigorjeva L., Mechinsky V., Sokolov P., Tratsiak Ya., Zolotarjovs A., Dormenev V., Dosovitskiy A., Agrawal D., Anniyev T., Vasilyev M., Khabashesku V. // Crystal Res. Technol. 2019. V. 54. № 4. P. 1800172.
<https://doi.org/10.1002/crat.201800172>
8. Alenkov V., Buzanov O., Dosovitskiy G., Egorychev V., Fedorov A., Golutvin A., Guz Yu., Jacobsson R., Korjik M., Kozlov D., Mechinsky V., Schopper A., Semennikov A., Shatalov P., Shmanin E. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2019. V. 916. P. 226.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2018.11.101>
9. Martinazzoli L. // IEEE Transac. Nucl. Sci. 2020. V. 67. № 6. P. 1003.
<https://doi.org/10.1109/TNS.2020.2975570>
10. Dilillo G., Campana R., Zampa N., Fuschino F., Pauletta G., Rashevskaya I., Ambrosino F., Baruzzo M., Cauz D., Cirrincione D., Citossi M., Casa G.D., Ruzza B.D., Galgóczi G., Labanti C., Evangelista Yu., Ripa J., Vacchi A., Tommasino F., Verroi E., Fiore F. // Proc. SPIE. 2020. V. 11444. P. 1144493.
<https://doi.org/10.1117/12.2561053>
11. Komar J., Solarz P., Jeżowski A., Głowacki M., Berkowski M., Ryba-Romanowski W. // J. Alloys Compd. 2016. V. 688. P. 96.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.139>
12. Kimura H., Miyazaki A. // Jpn. J. Appl. Phys. 2002. V. 41. № 8R. P. 5334.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.41.5334>
13. Bartosiewicz K., Markovskiy A., Horiai T., Szymański D., Kurosawa S., Yamaji A., Yoshikawa A., Zorenko Y. // J. Alloys Compd. 2022. V. 905. P. 164154.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164154>
14. Конабеевский С.Т. Действие облучения на материалы. Введение в радиационное материаловедение. М.: Атомиздат, 1967. 401 с.
15. Жариков Е.В., Куратев И.И., Лаптев В.В., Насельский С.П., Рябов А.И., Торопкин Г.Н., Шестаков А.В., Щербаков И.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1984. Т. 48. № 7. С. 1351.
16. Матковский А.О., Сугак Д.Ю., Улманис У.А., Савицкий В.Г. Центры окраски в редкоземельных галлиевых гранатах. Пос. Саласпилс (ЛатвССР): ЛАФИ, 1987. 42 с.
17. Касимова В.М., Козлова Н.С., Бузанов О.А., Забелина Е.В., Лагов П.Б., Павлов Ю.С. // Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед. 2021. № 12. С. 1.
<https://doi.org/10.31857/S1028096021120074>
18. Lagov P., Drenin A., Zinovjev M. // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 830. № 1. P. 012152.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/755/1/011001>
19. Van Lint V.A.J., Gigas G., Barengolt J. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1975. V. 22. P. 2663.
<https://doi.org/10.1109/TNS.1975.4328186>
20. Забелина Е.В., Козлова Н.С., Гореева Ж.А., Касимова В.М. // Изв. вузов. Материалы электронной техники. 2019. Т. 22. № 3. С. 168.
<https://doi.org/10.17073/1609-3577-2019-3-168-178>
21. ГОСТ 3520–92 Методы определения показателей ослабления. М.: Изд-во стандартов, 1992. 19 с.
22. Sakthong O., Chewpraditkul W., Wanarak C., Pejchal J., Kamada K., Yoshikawa A., Pazzi G.P., Nikl M. // Opt. Mater. 2013. V. 36. № 2. P. 568.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.10.033>
23. Pujats A., Springis M. // Radiat. Eff. Defects Solids. 2001. V. 155. № 1–4. P. 65.
<https://doi.org/10.1080/10420150108214094>
24. Орлова А.Н. Влияние радиационных воздействий на оптические свойства монокристаллов ниобата лития: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. Тверь: ТвГУ, 2007. 117 с.
25. Kasimova V., Kozlova N., Buzanov O., Zabelina E. // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2308. № 1. P. 020003.
<https://doi.org/10.1063/5.0035129>
26. Касимова В.М., Козлова Н.С., Бузанов О.А., Забелина Е.В., Таргонский А.В., Рогачев А.В. // Неорганические материалы. 2022. Т. 58. № 3. С. 302.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X2203006X>

Effect of Proton Irradiation on Optical Properties and Defect Formation in Crystals $\text{Gd}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$ ($x = 2, 3$)

V. M. Kasimova^{1,*}, N. S. Kozlova¹, E. V. Zabelina¹, O. A. Buzanov², P. B. Lagov^{1,3}, Yu. S. Pavlov³, T. V. Kulevoy⁴, V. S. Stolbunov⁴

¹National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, 119049 Russia

²JSC FOMOS-MATERIALS, Moscow, 107023 Russia

³Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, 119071 Russia

⁴Kurchatov Complex for Theoretical and Experimental Physics NRC "Kurchatov Institute", Moscow, 117218 Russia

*e-mail: kasimovavalya@mail.ru; kasimova.vm@misis.ru

The influence of proton irradiation with a dose of 50 Mrad (Si) on the optical properties and defect formation in crystals of the gadolinium-aluminum-gallium garnet with the substitution of aluminum and gallium in the cationic sublattice: $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (Al: Ga = 2:3) and $\text{Gd}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ (Al: Ga = 3:2) was studied. After proton irradiation, color of crystals changes: an additional absorption band appears in the transmittance of each crystal in the wavelength range 400–500 nm. This occurs due to the formation of induced structural defects as color centers. The refractive indices $n(\lambda)$ were determined by the Brewster spectrophotometric method and practically did not change for Al:Ga = 2:3 crystals, but significantly increased for Al:Ga = 3:2. There is a noticeable increase in the attenuation of the light in spectral dependences, which also indicates the formation of additional structural defects.

Keywords: substitutions in the cationic sublattice, proton irradiation, transmission spectra, attenuation spectra, induced absorption, color centers, refractive index.

УДК 538.915

ДЕФЕКТЫ В h -BN: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ

© 2024 г. Р. М. Латыпов^{а, *}, С. А. Созыкин^б, В. П. Бескачко^а

^аЛаборатория “Квантовая инженерия света”, Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет), Челябинск, 454080 Россия

^бКафедра физики наноразмерных систем, Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет), Челябинск, 454080 Россия

*e-mail: latypovrm@susu.ru

Поступила в редакцию 29.05.2023 г.

После доработки 10.06.2023 г.

Принята к публикации 10.06.2023 г.

Методами моделирования из первых принципов исследовано влияние размерных эффектов на свойства монослоя гексагонального нитрида бора (h -BN), содержащего дефекты типа $C_B V_N$, $N_B V_N$, и $O_B O_B V_N$. Они потенциально способны генерировать одиночные фотоны в устройствах квантовой оптики и информатики. Под размерными эффектами здесь понимают зависимость свойств изучаемой модели от размеров моделируемого фрагмента 2D структуры при периодических граничных условиях. Физически это означает зависимость свойств монослоя от расстояния между дефектами. Такая зависимость позволяет судить о том, насколько сильно дефекты взаимодействуют друг с другом и взаимодействуют ли вообще. Для технических приложений важны характеристики зонной структуры (ширина запрещенной зоны, спектр и плотность индуцированных дефектом электронных состояний в запрещенной зоне) и атомной структуры дефекта (энергия образования дефектов, геометрия в равновесной конфигурации), формирующие эту зонную картину. В настоящей работе эти свойства изучены в рамках теории функционала электронной плотности с использованием базисов атомноподобных функций (пакет SIESTA) и плоских волн (пакет VASP). Полученные результаты согласуются друг с другом. Установлено, что при расстоянии между дефектами в 10 параметров элементарной ячейки их можно считать невзаимодействующими.

Ключевые слова: гексагональный нитрид бора, моделирование из первых принципов, дефекты, зонная структура, размерный эффект, энергия образования дефекта.

DOI: 10.31857/S1028096024010115, EDN: DIWNAD

ВВЕДЕНИЕ

Одной из ключевых проблем бурно развивающейся квантовой фотоники является создание стабильных, производительных источников одиночных фотонов. Большие надежды на создание таких источников стали возлагать на двумерные слоистые (ван-дер-ваальсовы) материалы, после того как в них была обнаружена способность к генерации однофотонного излучения [1–3]. Благодаря ряду уникальных оптических, электронных и других свойств этих материалов [4] открылись возможности создания в них источников одиночных фотонов, интегрированных с периферийными структурами интегральных схем – резонаторами [5, 6] и волноводами [7, 8].

Сейчас мало кто сомневается в том, что генерация одиночных фотонов в этих материалах связана с точечными дефектами и их комплексами, несмотря на то что атомная и электронная структуры этих дефектов до конца не изучены [9].

Гексагональный нитрид бора (h -BN) выделяется из более чем сотни ван-дер-ваальсовых систем способностью генерировать однофотонное излучение при комнатной температуре [3]. Этот материал имеет графеноподобную структуру, но в отличие от графена является диэлектриком с шириной запрещенной зоны порядка 6.0 эВ [10]. Благодаря этому в нем становится возможной генерация фотонов в широком диапазоне значений энергии: от 4.1 эВ (ультрафиолет) [11] до 1.6–2.2 эВ (видимый диапазон) [12–14].

В поисках дефектных структур, способных сыграть роль источников одиночных фотонов, большое значение имеют методы компьютерного моделирования из первых принципов, позволяющие если не найти эти структуры, то отсеять структуры, явно непригодные для этой роли. За последнее время таким способом были исследованы собственные точечные дефекты и их комплексы [15, 16], примеси углерода и их комплексы [17–20], а также примеси кислорода, водорода [15] и кремния [21]. Анализ этих данных показал, что наиболее вероятными источниками одиночных фотонов являются дефекты $C_B V_N$, $N_B V_N$ и $O_B O_B V_N$ [22] (запись $C_B V_N$ означает, что этот дефект получается заменой атома бора (B) на атом углерода (C) и атома азота (N) на вакансию (V); по тем же правилам именуются и оставшиеся дефекты).

Вычислительная сложность методов моделирования из первых принципов оценивается как $O(N^3)$ или выше, где N – число атомов в модели. Для пользователей, имеющих доступ только к не передовой вычислительной технике, верхняя граница числа атомов в модели находится на уровне двух–трех сотен атомов. Судя по публикациям, таких пользователей подавляющее большинство. Изучение моделей с $N \sim 10^3$ возможно на топовых вычислителях, но и в этом случае в 2D структурах на границе модели будет располагаться примерно 10% атомов, и сама граница будет представлять собой один большой дефект вдобавок к тем, которые подлежат исследованию. При моделировании протяженных структур от этого недостатка можно избавиться, вводя на границе модели периодические граничные условия. Однако этот подход имеет свои последствия в виде размерных эффектов иного рода: фактически будет моделироваться бесконечно большая периодическая структура, покрытая решеткой дефектов с постоянными решетки, равными размерам расчетной ячейки в соответствующих направлениях. Здесь под размерными эффектами понимают зависимость свойств изучаемой модели от размеров этой ячейки, или, что то же самое, от расстояний между дефектами. Очевидно, что такой подход имеет и свои преимущества, поскольку позволяет судить о том, насколько сильно дефекты взаимодействуют друг с другом и взаимодействуют ли вообще. Для разных целей нужны как независимые источники одиночных фотонов, так и связанные друг с другом, испускающие фотоны один за другим в некоторой последовательности или все сразу.

В настоящей работе не стоит цель описать свойства указанных выше дефектов как источников одиночных фотонов с необходимой для этого степенью точности, да и используемые методы моделирования в рамках теории функционала электронной плотности вряд ли способны на это [23]. Следует выяснить характер изменения этих свойств в зависимости от расстояния между дефектами и оценить, до какой степени можно заселить лист h -BN дефектами, чтобы они работали как независимые источники одиночных фотонов.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Моделирование проводилось в рамках теории функционала электронной плотности, реализованной в пакетах SIESTA [24] и VASP [25] в приближении обобщенных градиентов (GGA) для обменно-корреляционного функционала с учетом спиновой поляризации. Базис плоских волн обрывался на энергии $E_{\text{cutoff}} = 600$ эВ, в SIESTA использовался базис DZP атомно-подобных функций. Обратное пространство было покрыто сеткой $8 \times 8 \times 1$ из k -точек для моделирования элементарной ячейки h -BN. Для суперъячеек использовали сетку обратного пространства аналогичной плотности. Расчетные ячейки (суперъячейки) получали трансляцией элементарной ячейки h -BN с параметрами $a = 2.515$ и $c = 25$ Å при общепринятых векторах трансляции для гексагональных структур. Параметр a является равновесным в обоих пакетах. Критерием достаточности параметра c для VASP было изменение полной энергии системы менее чем на 10^{-5} эВ при увеличении параметра на 1 Å. В случае VASP расчетная ячейка целиком заполняется плоскими волнами, что увеличивает вычислительную сложность, поэтому важно определить минимально возможный параметр c для моделирования листа h -BN. В случае SIESTA из-за атомноподобного базиса такой проблемы нет, поэтому $c = 90$ Å. Для выявления размерных эффектов рассматривали суперъячейки различных размеров – от $n \times n = 3 \times 3$ (18 атомов) до $n \times n = 14 \times 14$ (392 атома), где n – число элементарных ячеек в суперъячейке. Таким образом, расстояние между дефектами при моделировании суперъячейки $n \times n$ составляет na . Например, в случае модели 3×3 оно составляет $3a = 7.55$ Å. Внутри суперъячеек помещали один из дефектов типа $C_B V_N$ (комплекс из атома бора, замещенного атомом

углерода, и вакансии азота), $N_B V_N$ (комплекс из “антиузла” и вакансии азота), и $O_B O_B V_N$ (комплекс из атома бора, дважды замещенного атомом кислорода, и вакансии азота). Стартовые варианты геометрии суперъядеек с дефектами получали из оптимизированных суперъядеек листа *h*-BN замещением атома(ов) бора соответствующим(и) атомом(ами) и удалением атома азота для формирования вакансии V_N . Подготовку входных файлов, рисунков атомных и зонных структур, предварительную и постобработку результатов осуществляли с использованием графического интерфейса GUI4dft (Graphical User Interface for Density Functional Theory) [26].

Энергию образования дефектов вычисляли по формуле:

$$E_f[D] = E_{\text{tot}}[D] - E_{\text{tot}}[hBN] - \sum_i m_i E_i,$$

где $E_{\text{tot}}[D]$ — полная энергия суперъядеек, содержащей дефект D , $E_{\text{tot}}[hBN]$ — полная энергия бездефектной суперъядеек, m_i — число атомов i -го сорта, добавляемых ($m_i > 0$) или удаляемых ($m_i < 0$) при создании дефекта, а E_i — полная энергия изолированного атома i -го сорта, т.е. находящегося в газовой фазе. Возможны и другие сценарии образования дефектов, ведущие, возможно, к несколько иным оценкам $E_f[D]$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчетов атомной структуры и электронных свойств бездефектного листа *h*-BN, полученные с использованием базисов атомноподобных орбиталей (SIESTA) и плоских волн (VASP), полностью согласуются друг с другом качественно и незначительно отличаются количественно: средняя длина связей B–N составила 1.45 Å в обоих случаях, а ширина запрещенной зоны равна 4.6 эВ (SIESTA) и 4.5 эВ (VASP), тогда как ее экспериментальное значение составляет 5.995 эВ [10]. Это расхождение с опытом на 25% ожидаемо и является следствием использования приближения GGA для описания обменно-корреляционных эффектов [27].

Оптимизированные варианты геометрии рассматриваемых дефектов представлены на рис. 1. Атомы пронумерованы для удобства рассуждений. Из-за вакансии в позиции азота образуется пятиугольник, у которого длина ребра B_5-B_6 сокращается по сравнению с тем же расстоянием в бездефектном *h*-BN между вершинами шестиугольников на 18 и 22% в случаях дефектов

$C_B V_N$ и $N_B V_N$ соответственно. В дефекте $O_B O_B V_N$ расстояние O_5-O_6 между теми же узлами, занятыми атомом кислорода, изменяется незначительно, на 2%. В первом окружении дефекта $C_B V_N$ деформация длин связей B–N не превышает 1%, за исключением связей типа 4–5, которые увеличиваются на 4%, что ожидаемо, поскольку они ведут к пятиугольнику. Атомы на связи 3–4 на рисунке смещаются относительно друг друга в горизонтальном направлении — связь немного разворачивается. Длина связи C–B типа 1–2 составила 1.37 Å. В случае дефекта $N_B V_N$ деформация длин связей B–N в первом окружении не превышает 1.5%, однако смещение атомов относительно друг друга в горизонтальном (на рисунке) направлении наблюдается вплоть до 5 Å от центра дефекта, что можно заметить только, начиная с моделей размером 6×6. Длины связей 4–5 и 1–2 аналогичны наблюдаемым в дефекте $C_B V_N$. В случае дефекта $O_B O_B V_N$ деформация длин связей B–N в первом окружении также не превышает 1.5%. Размерный эффект для длин связей в первом окружении у всех дефектов проявляется вплоть до моделей размером 8×8, а затем эти величины не изменяются с точностью 0.001 Å. Исключение составляют связи B_5-B_6 в дефектах $C_B V_N$ и $N_B V_N$, где разница длин этих связей составляет 0.02 и 0.01 Å для моделей 8×8 и 14×14 соответственно.

Зонная структура бездефектного листа *h*-BN представлена на рис. 2а. Запрещенная

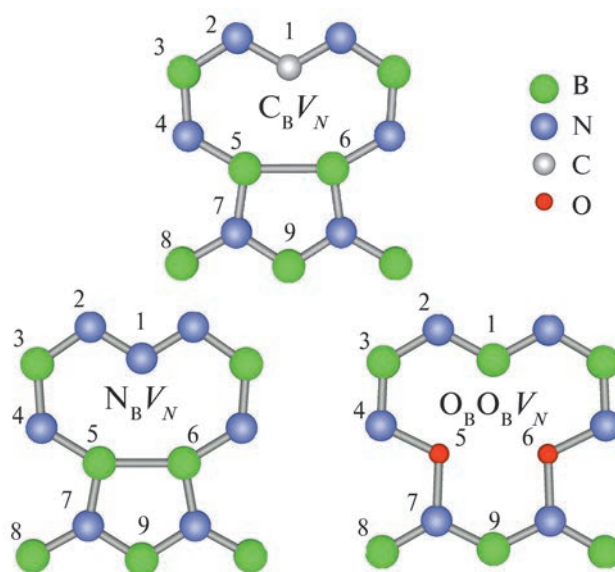


Рис. 1. Равновесные варианты геометрии исследуемых дефектов.

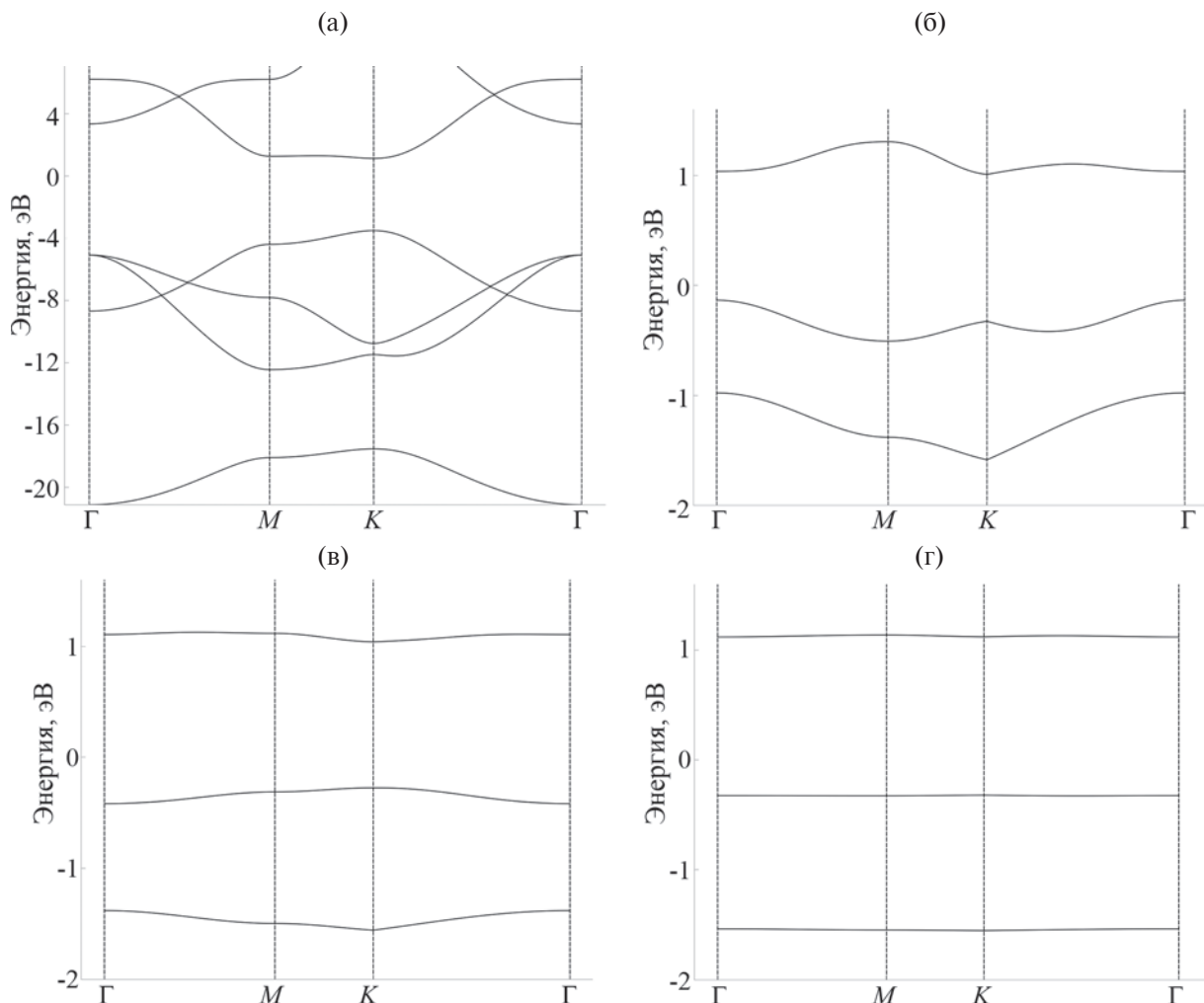


Рис. 2. Зонные структуры элементарной ячейки h -BN (а) и $C_B V_N$ при различных размерах модели: 3×3 (б); 4×4 (в); 6×6 (г). Спин вверх, SIESTA. Энергия отсчитывается от уровня Ферми.

зона располагается в интервале от -3 до 1.6 эВ (относительно уровня Ферми). Влияние размерного эффекта на электронную структуру листа h -BN с дефектом $C_B V_N$ продемонстрировано на рис. 2б–г, где показаны зоны, индуцированные дефектом внутри зонной щели бездефектного h -BN. В присутствии дефекта возникают три дополнительных уровня со спином “вверх” и два со спином “вниз”. Магнитный момент системы равен двум магнетонам Бора. Дефект $N_B V_N$ создает три, а дефект $O_B O_B V_N$ — четыре дополнительных уровня со спинами вверх и вниз, магнитные моменты этих систем равны единице. При увеличении размеров модели ширина дополнительных уровней, оцениваемая как разница между максимальным и минимальным значениями функции $E(\mathbf{k})$ в этой зоне, сужается при увеличении размера суперъячейки до ~ 1 мэВ в случае суперъячейки 6×6 и далее не изменяется.

Заметим, что 1 мэВ — это (оптимистическая) оценка погрешности метода при расчете энергии.

Интегральной характеристикой всех изменений в структуре, происходящих при возникновении дефекта, является энергия его образования. Зависимость этой энергии от размера модели (количества атомов в модели) представлена на рис. 3а, б, в для дефектов $C_B V_N$, $N_B V_N$ и $O_B O_B V_N$ соответственно. Расчеты были выполнены с использованием пакетов SIESTA и VASP. В отличие от результатов, полученных с помощью пакета SIESTA, результаты, полученные с использованием пакета VASP, вполне соответствуют ожиданиям существования непрерывной, гладкой и монотонной зависимости энергии образования дефектов от расстояния между ними. Если отвлечься от некоторых “выбросов” неизвестного пока происхождения на той же зависимости, предсказываемой

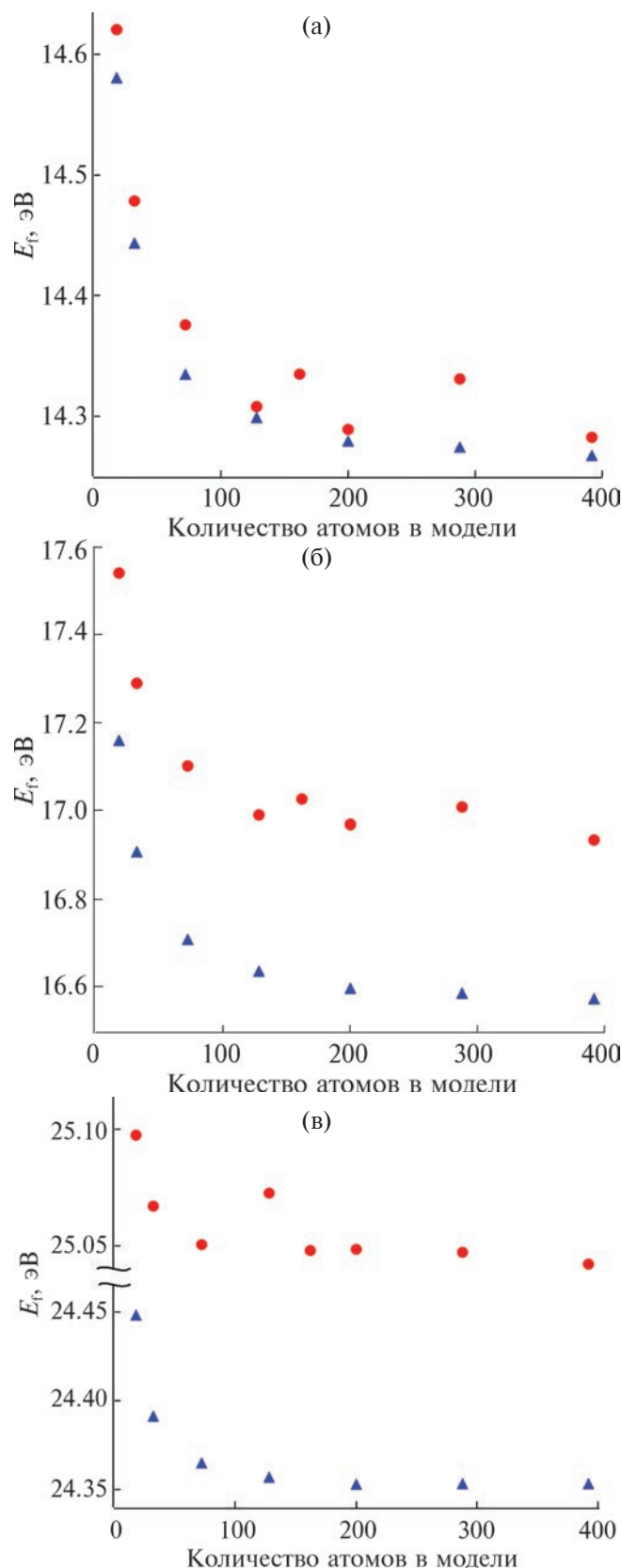


Рис. 3. Зависимость энергии образования дефекта $C_B V_N$ (а), $N_B V_N$ (б) и $O_B O_B V_N$ (в) от количества атомов в модели: кружками отмечены результаты SIESTA, треугольниками – VASP.

пакетом SIESTA, то качественно предсказания обоих пакетов вполне согласуются друг с другом. Во всяком случае они согласуются при ответе на вопрос, каков должен быть размер модели, чтобы дефекты перестали взаимодействовать друг с другом. Ответ: это справедливо для моделей размером не менее 10×10 элементарных ячеек и числом атомов не меньше 200. Отметим, что эффект взаимодействия дефектов, т.е. разница между значениями энергии их образования в малых (3×3) и больших (14×14) моделях, составляет 0.3, 0.6 и 0.1 эВ для дефектов $C_B V_N$, $N_B V_N$ и $O_B O_B V_N$ соответственно. Это величина, заметная по всем меркам. Она не может быть отнесена к погрешностям расчета, хотя это и так видно на рис. 3, особенно в результате расчетов с помощью пакета VASP. Энергия образования “невзаимодействующих” дефектов (модель 14×14) представлена в табл. 1. В случае дефектов $C_B V_N$ предсказания разных пакетов согласуются практически точно, в остальных случаях имеется разница в третьем знаке. Значения энергии находятся в отношении $E_f[C_B V_N] < E_f[N_B V_N] < E_f[O_B O_B V_N]$, что согласуется с результатами других исследований [15, 19]. Однако численные значения энергии дефектообразования отличаются от представленных в работе, возможно, из-за причин, упомянутых выше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты выполненных расчетов можно суммировать следующим образом. Изученные размерные эффекты наблюдаемы, по крайней мере, в численных экспериментах. Они проявляются во всех рассмотренных свойствах дефектов: геометрических (длины связей и их ориентация), термодинамических (энергия образования), электронных (характер примесных зон и ширина уровней). Радиус взаимодействия дефектов (расстояние, начиная с которого дефекты становятся независимыми) зависит от наблюдаемого свойства и составляет $6a$, если речь идет

Таблица 1. Энергия образования дефектов $C_B V_N$, $N_B V_N$ и $O_B O_B V_N$ при $n = 14$

Дефект	E_f , эВ	
	SIESTA	VASP
$C_B V_N$	14.28	14.27
$N_B V_N$	16.93	16.57
$O_B O_B V_N$	25.04	24.35

о ширине примесного уровня, $8a$ для геометрии дефекта и $10a$ для энергии образования. Надежность представленных результатов обеспечивают согласующиеся предсказания, сделанные с помощью двух разных вычислительных пакетов SIESTA и VASP. Полученные в работе результаты могут служить ориентирами при проектировании устройств, включающих элементы, действие которых основано на свойствах дефектов, например, источников одиночных фотонов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа Латыпова Р.М. и Бескачко В.П. поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (грант № 075-15-2022-1116).

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koperski M., Nogajewski K., Arora A., Cherkez V., Mallet P., Veuillen J.Y., Potemski M. // *Nat. Nanotech.* 2015. V. 10. № 6. P. 503. <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.67>
2. Srivastava A., Sidler M., Allain A.V., Lembke D.S., Kis A., Imamoglu A. // *Nat. Nanotech.* 2015. V. 10. № 6. P. 491. <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.60>
3. Tran T.T., Bray K., Ford M.J., Toth M., Aharonovich I. // *Nat. Nanotech.* 2016. V. 11. № 1. P. 37. <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.242>
4. Wang G., Chernikov A., Glazov M.M., Heinz T.F., Marie X., Amand T., Urbaschek B. // *Rev. Mod. Phys.* 2018. V. 90. № 2. P. 021001. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.90.021001>
5. Luo Y., Shepard G.D., Ardelean J.V., Rhodes D.A., Kim B., Barmak K., Strauf S. // *Nat. Nanotech.* 2018. V. 13. № 12. P. 1137. <https://doi.org/10.1038/s41565-018-0275-z>
6. Flatten L.C., Weng L., Branny A., Johnson S., Dolan P.R., Trichet A.A.P., Smith J.M. // *Appl. Phys. Lett.* 2018. V. 112. № 19. P. 191105. <https://doi.org/10.1063/1.5026779>
7. White D., Branny A., Chapman R.J., Picard R., Brotons-Gisbert M., Boes A., Gerardot B.D. // *Opt. Mat. Exp.* 2019. V. 9. № 2. P. 441. <https://doi.org/10.1364/OME.9.000441>
8. Kim S., Duong N.M.H., Nguyen M., Lu, T.J., Kianiinia M., Mendelson N., Aharonovich I. // *Adv. Opt. Mat.* V. 7. № 23. P. 1901132. <https://doi.org/10.1002/adom.201901132>
9. Turunen M., Brotons-Gisbert M., Dai Y., Wang Y., Scerri E., Bonato C., Jöns D.K., Sun Z., Gerardot B.D. // *Nat. Rev. Phys.* 2022. V. 4. № 4. P. 219. <https://doi.org/10.1038/s42254-021-00408-0>
10. Cassabois G., Valvin P., Gil B. // *Nat. Photonics.* 2016. V. 10. № 4. P. 262. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.277>
11. Watanabe K., Taniguchi T., Kanda H. // *Nat. Mater.* 2004. V. 3. № 6. P. 404. <https://doi.org/10.1038/nmat1134>
12. Exarhos A.L., Hopper D.A., Grote R.R., Alkauskas A., Bassett L.C. // *ACS Nano.* 2017. V. 11. № 3. P. 3328. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b00665>
13. Chejanovsky N., Rezai M., Paolucci F., Kim Y., Rendler T., Rouabeh W., Wrachtrup J. // *Nano Lett.* 2016. V. 16. № 11. P. 7037. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03268>
14. Jungwirth N.R., Fuchs G.D. // *Phys. Rev. Lett.* 2017. V. 119. № 5. P. 057401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.057401>
15. Weston L., Wickramaratne D., Mackoito M., Alkauskas A., Van de Walle C.G. // *Phys. Rev. B.* 2018. V. 97. № 21. P. 214104. Doi: 10.1103/PhysRevB.97.214104
16. Abdi M., Chou J.P., Gali A., Plenio M.B. // *ACS Phot.* 2018. V. 5. № 5. P. 1967. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.7b01442>
17. Jara C., Rauch T., Botti S., Marques M.A., Norambuena A., Coto R., Munoz F. // *J. Phys. Chem. A.* 2021. V. 125. № 6. P. 1325. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c07339>
18. Cheng G.D., Zhang Y.G., Yan L., Huang H.F., Huang Q., Song Y.X., Tang Z. // *Comput. Mater. Sci.* 2017. V. 129. P. 247. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.12.032>
19. Huang P., Grzeszczyk M., Vaklinova K., Watanabe K., Taniguchi T., Novoselov K. S., Koperski M. // *Phys. Rev. B.* 2022 V. 106. № 1. P. 014107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.106.014107>
20. Mackoito-Sinkevičienė M., Maciaszek M., Van de Walle C.G., Alkauskas A. // *Appl. Phys. Lett.* 2019. V. 115. № 21. P. 212101. <https://doi.org/10.1063/1.5124153>
21. Ahmadpour Monazam M.R., Ludacka U., Komsa H.P., Kotakoski J. // *App. Phys. Lett.* 2019. V. 115. № 7. P. 071604. <https://doi.org/10.1063/1.5112375>
22. Tawfik S.A., Ali S., Fronzi M., Kianinia M., Trong T., Stampfl C., Aharonovich I., Toth M., Ford M.J. // *Nanoscale.* 2017. V. 9. № 36. P. 13575. <https://doi.org/10.1039/C7NR04270A>
23. Philbin J.P., Narang P. // *PRX Quantum.* 2021. V. 2. № 3. P. 030102. <https://doi.org/10.1103/PRXQuantum.2.030102>
24. Soler J.M., Artacho E., Gale J.D., García A., Junquera J., Ordejón P., Sánchez-Portal D. // *J. Phys.: Cond. Matter.* 2002. V. 14. № 11. P. 2745. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/302>
25. Kresse G., Furthmüller J. // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 54. № 16. P. 11169. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
26. Sozykin S.A. // *Comput. Phys. Commun.* 2021. V. 262. P. 107843. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.107843>
27. Morales-García Á., Valero R., Illas F. // *J. Phys. Chem. C.* 2017. V. 121. № 34. P. 18862. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07421>

Defects in h -BN: Computer Simulation of Size Effects

R. M. Latypov^{1, *}, S. A. Sozykin², V. P. Beskachko¹

¹ *Laboratory of Quantum Engineering of Light, South Ural State University (national research university), Chelyabinsk, 454080 Russia*

² *Physics of Nanoscale Systems Department, South Ural State University (national research university), Chelyabinsk, 454080 Russia*

**e-mail: latypovrm@susu.ru*

The influence of size effects on the properties of a hexagonal boron nitride (h -BN) monolayer containing $C_B V_N$, $N_B V_N$, and $O_B O_B V_N$ defects has been studied by first principles methods. These defects are potentially capable of generating single photons in quantum optics and quantum information devices. Size effects here mean the dependence of the studied model properties on the simulated fragment size of the 2D structure under periodic boundary conditions. Physically, this means that the properties of a monolayer depend on the distance between defects. This dependence allows us to judge how strongly the defects interact with each other and whether they interact at all. For technical applications, the characteristics of the band structure (band gap, spectrum and density of electron states induced by the defect in the band gap) and the atomic structure of the defect (defect formation energy, geometry in the equilibrium configuration), which form this band pattern, are important. In this work, these properties are studied by using the density functional theory with the basis of atom-like functions (SIESTA package) and plane waves (VASP package). The results obtained using both packages are consistent with each other. It has been established that the defects can be considered non-interacting, when the distance between them is ten unit cell parameters.

Keywords: hexagonal boron nitride, first principles calculation, defects, band structure, size effect, defect formation energy.

УДК 538.911:538.971

СОСТАВ КРЕМНИЯ, СОВМЕСТНО ЛЕГИРОВАННОГО АТОМАМИ ГАЛЛИЯ И ФОСФОРА

© 2024 г. Н. Ф. Зикриллаев^{а,*}, С. В. Ковешников^а, Х. С. Турекеев^{а,**}, Б. К. Исмаилов^а

^аТашкентский государственный технический университет, Ташкент, 100095 Узбекистан

*e-mail:zikrillaev@mail.ru

**e-mail:axmet-8686@mail.ru

Поступила редакцию 18.12.2022 г.

После доработки 29.02.2023 г.

Принята к публикации 29.02.2023 г.

Экспериментально исследованы морфология и состав поверхности кремния с помощью сканирующего электронного микроскопа, рентгенофазового анализа и различные пики в спектре комбинационного рассеяния. Исследованы спектральные характеристики кремния, легированного примесными атомами фосфора и галлия. Показано, что в решетке кремния, легированной одновременно атомами галлия и фосфора, примесные атомы образуют бинарные комплексы. Экспериментальное определение концентрации примесных атомов галлия и фосфора позволило выявить значительное увеличение концентрации галлия, по сравнению с его фундаментальной растворимостью в кремнии. Показано, что достаточно большая концентрация таких элементарных ячеек может привести к существенному изменению электрофизических параметров кремния, т.е. возможности получения нового материала на основе кремния.

Ключевые слова: кремний, диффузия, температура, фосфор, галлий, структура, бинарные комплексы, фундаментальные параметры.

DOI: 10.31857/S1028096024010128, EDN: DHIPJU

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время многие ученые и специалисты проводят интенсивные исследования полупроводниковых материалов, содержащих нанокластеры и наноструктурированные области, для использования их в фотоэнергетике. Однако до настоящего времени в этом направлении заметных успехов еще не достигнуто [1–4]. Анализ литературных данных показал, что в основном это связано, с одной стороны, с достаточно сложной технологией формирования структуры из примесных атомов на поверхности и в объеме полупроводника, требующей дорогостоящего и сложного оборудования. С другой стороны, в качестве исходного материала используют в основном дорогие и технологически сложные в получении полупроводниковые соединения типа $A^{III}B^V$. Поэтому можно предполагать, что даже при достаточно успешном получении таких материалов задача широкомасштабного использования их в качестве основного материала для изготовления приборов и устройств в опто-

электронике, фотоэнергетике и других областях науки и техники останется не решенной. Для решения этих проблем необходимо выбрать полупроводниковые материалы с более дешевой и хорошо освоенной воспроизводимой технологией получения. К таким материалам относится кремний, который является не только основным материалом электроники, но и имеет отработанную технологию получения монокристаллических пластин большого размера и воспроизводимыми электрофизическими параметрами [5–8].

Целью настоящей работы является получение бинарных элементарных ячеек в решетке кремния, исследование их структурных свойств и спектральных характеристики.

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходного материала был использован промышленный монокристаллический кремний марки КЭФ-1, выращенный методом

Чохральского, в котором концентрация фосфора составляла $N_p \sim 4 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Содержания кислорода в этих материалах было равно: $N_{O_2} = (4-5) \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, плотность дислокаций составляла порядка $N_D \sim 10^3 \text{ см}^{-2}$. Для диффузии были подготовлены прямоугольные пластинки размером $\sim 1 \times 5 \times 10 \text{ мм}$. Диффузия примесных атомов (фосфора и галлия) в кремнии осуществлена из порошкообразной смеси фосфида галлия при температуре $T = 1250^\circ\text{C}$ течение $t = 2 \text{ ч}$ в вакуумированных кварцевых ампулах. После диффузии поверхность всех образцов очищали методом химического травления в растворе HF и NH_4F . Итоговые образцы обладали n-типом проводимости.

Структурные исследования кремния, легированного атомами фосфора и галлия, проводили на рентгеновском дифрактометре Ultima IV (Япония) (с использованием излучения CuK_α). Напряжение на трубке составляло 60 кВ, ток 40 мА. Диапазон сканирования 2θ (-3° – 162°), скорость сканирования 2 град/мин, шаг 0.01° .

Методом комбинационного рассеяния света, благодаря закономерностям изменения спектров, можно получить информацию о составе основных элементов исследуемого объекта. Спектроскопия комбинационного рассеяния или рамановская спектроскопия является быстрым неразрушающим методом анализа, позволяющим определить ряд характеристик, в том числе элементный состав материала в зависимости от формы и положения пиков рамановского рассеяния.

Исследование образцов проводили с использованием установки для рамановской спектроскопии SENTERRA II производства компании Bruker (Германия). Для анализа применяли полупроводниковый лазер с длиной волны излучения $\lambda = 785 \text{ нм}$. В процессе измерения использовали дифракционную решетку с периодом 1200 линий/мм.

Шероховатость поверхности образцов измеряли на атомно-силовом микроскопе CoreAFM в контактном режиме.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис. 1 представлены результаты исследования образцов кремния после диффузии примесных атомов галлия и фосфора с помощью растрового электронного микроскопа TESCAN MIRA 3. Установлено, что после диффузии

примесных атомов на поверхности кремния соотношение концентрации примесных атомов галлия и фосфора составляет 1:1.

Наличие достаточно большой концентрации положительно заряженных атомов фосфора (P^+) практически создает электрические потенциалы, распределенные от поверхности кристалла по глубине образца в кремнии, что стимулирует повышение количества атомов галлия в процессе диффузии, которые в кремнии действуют как акцепторная примесь в виде отрицательного иона Ga^- .

На рис. 2 представлена рентгенограмма кремния, легированного атомами фосфора и галлия. Как видно, в дифракционной картине

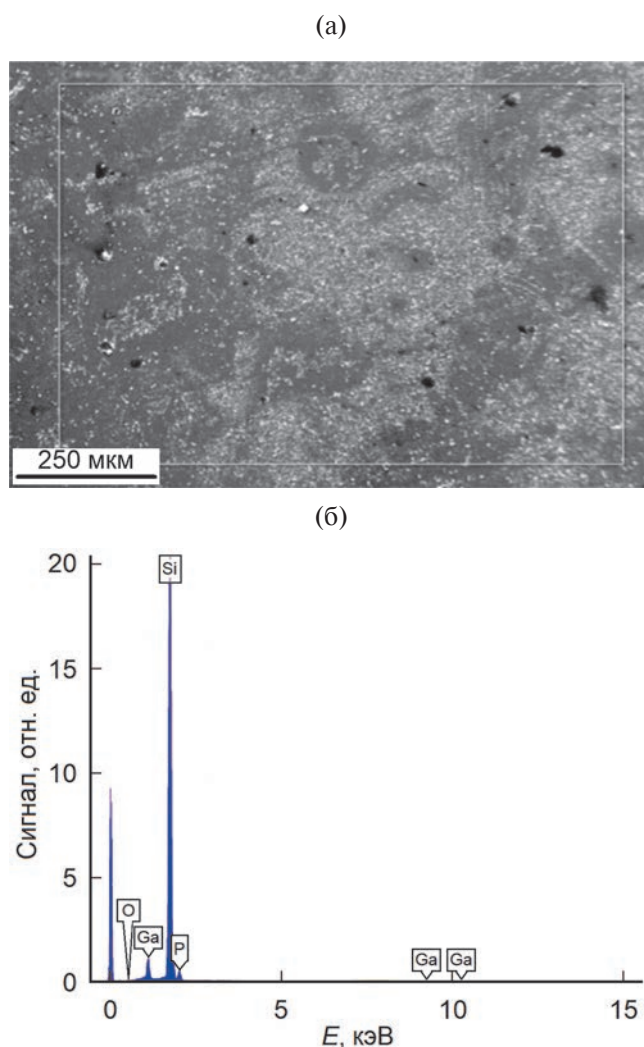


Рис. 1. Морфология (а) и состав (б) приповерхностного слоя образца кремния после диффузии примесных атомов фосфора и галлия по данным растровой электронной микроскопии. Элементный состав образца по результатам анализа: Si 86.2(8); Ga 9.2(9); P 4.2(2); O 0.4(2) вес. %.

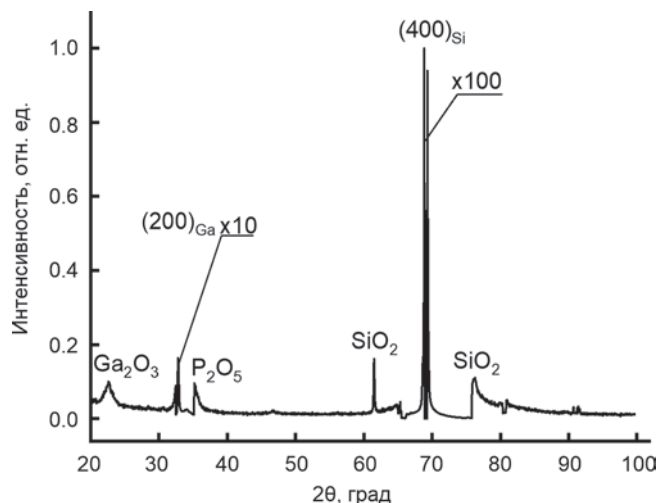


Рис. 2. Рентгенограмма кремния, легированного атомами фосфора и галлия. На графике отмечено, каким фазам соответствуют найденные рефлексы. Рефлексы 200_{Ga} и 400_{Si} показаны в увеличенном масштабе.

присутствуют несколько рефлексов различной интенсивности. На рентгенограмме присутствуют серии рефлексов $h00$ с большой интенсивностью, соответствующих разным фазам: 200_{Ga} с $d/N = 0.546$ нм и 400_{Si} с 0.27 нм (где d — межплоскостное расстояние, N — порядок отражения). Сравнительно узкий пик большой интенсивности 400_{Si} (4×10^5 импульс/с) соответствует основной матрице из атомов кремния [9–12].

Метод спектроскопии комбинационного рассеяния света позволяет получить информацию о связях между атомами, характерных частотах фононов, силовых константах межатомных связей, о фонон-фононном и фонон-электронном взаимодействиях. На рис. 3 представлен спектр комбинационного рассеяния в чистых образцах промышленного монокристаллического фосфида галлия марки ФГЭЧ-1-17. Анализ спектров, полученных при температуре $T = 300$ К, позволяет предположить, что наблюдаемые пики при значениях волнового числа ~ 363 и ~ 403 см^{-1} соответствуют атомам фосфида галлия. Этот вывод подтвержден результатами, которые были получены авторами работ [13, 14].

На рис. 4 представлен спектр комбинационного рассеяния света образца монокристаллического кремния, легированного атомами фосфора и галлия, полученный при температуре $T = 300$ К, в нем присутствуют пики при 365, 404 и 515 см^{-1} . Сдвиг первых двух соответствующих максимумов в фосфиде галлия на частоты 363 и 403 см^{-1} , возможно, обусловлен влиянием

комбинации поперечных акустических фононов и поперечных оптических фононов. Линия при 404 см^{-1} обусловлена поверхностными фононами. Эти результаты согласуются с данными, приведенными авторами в работах [15–18].

Исследование морфологии поверхности методом атомно-силовой микроскопии (рис. 5) проведено для образцов кремния, легированного атомами фосфора и галлия, а также для образцов кремния, легированного только ато-

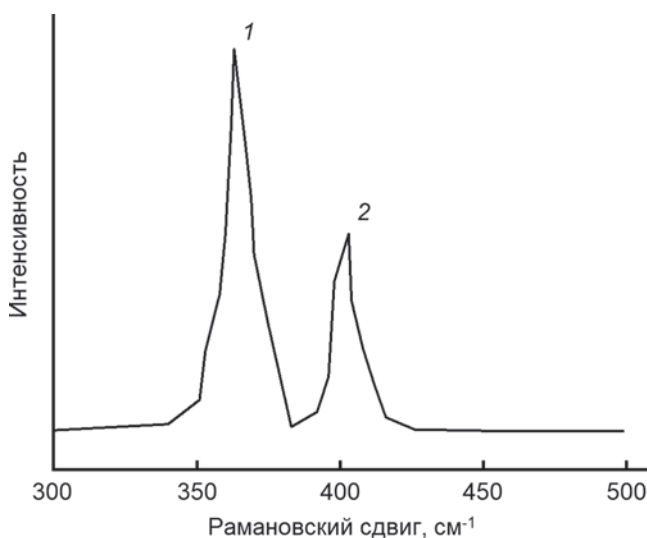


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния образца монокристаллического фосфида галлия. Максимумы соответствуют поперечным (1) и продольным (2) оптическим фононам.

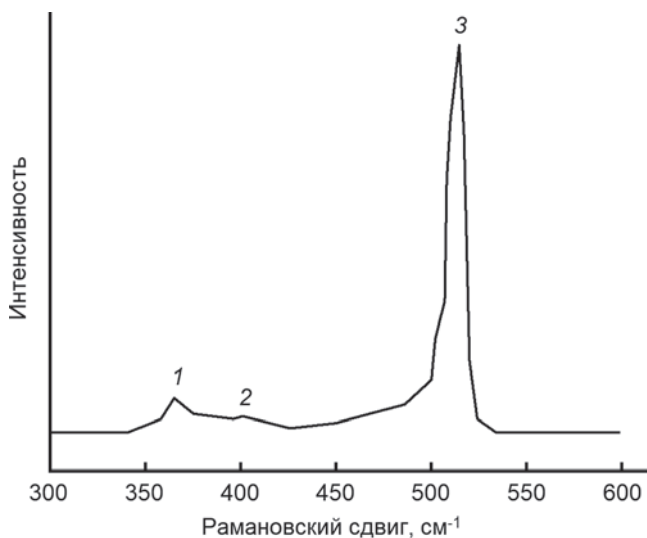


Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния образца монокристаллического кремния, легированного атомами фосфора и галлия. Максимумы соответствуют поперечным (1) и продольным (2) оптическим фононам и взаимодействию Si–Si (3).

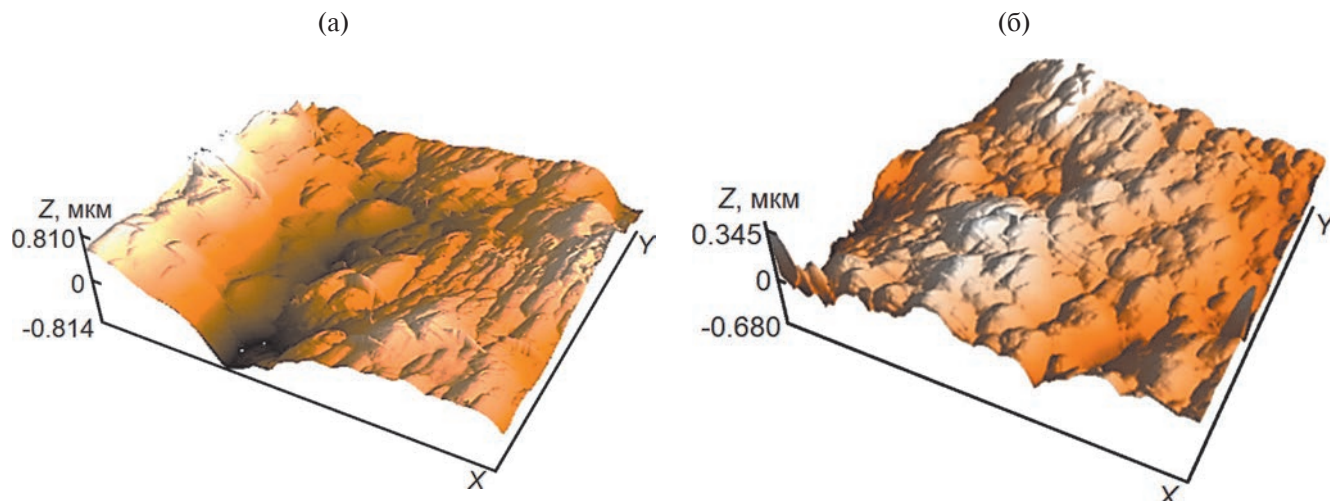


Рис. 5. Изображения поверхности кремния, легированного атомами фосфора и галлия (а), и кремния, легированного атомами только фосфора (б), полученные методом атомно-силовой микроскопии. Размер поля сканирования равен 10×10 мкм.

мами фосфора. Неровности рельефа образцов кремния связаны с концентрацией комплексов примесных атомов фосфора и галлия. Из изображений видно, что формирование островков на основе примесных компонентов на поверхности кремния, легированного атомами фосфора и галлия (рис. 5а), увеличивает средний размер шероховатости, по сравнению с образцами кремния, легированного атомами только фосфора (рис. 5б), в ~ 1.6 раза [19–21].

На рис. 6 показана спектральная зависимость тока короткого замыкания полученных структур с p – n -переходом на основе кремния, легированного только атомами фосфора (кривая 1) и легированного молекулами фосфида галлия (кривая 2). Установлено, что спектральная зависимость тока короткого замыкания в структурах, в которых были сформированы комплексы типа Ga^-P^+ в кристаллической решетке кремния, существенно отличается значениями тока короткого замыкания в образцах легированного только фосфором. В этом случае наблюдается существенный сдвиг длинноволновой границы чувствительности солнечного элемента, изготовленного на основе кремния, легированного фосфидом галлия в интервале энергии падающих фотонов $h\nu = 1.12$ – 2.70 эВ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальное определение концентрации примесных атомов галлия и фосфора с помощью растрового электронного микро-

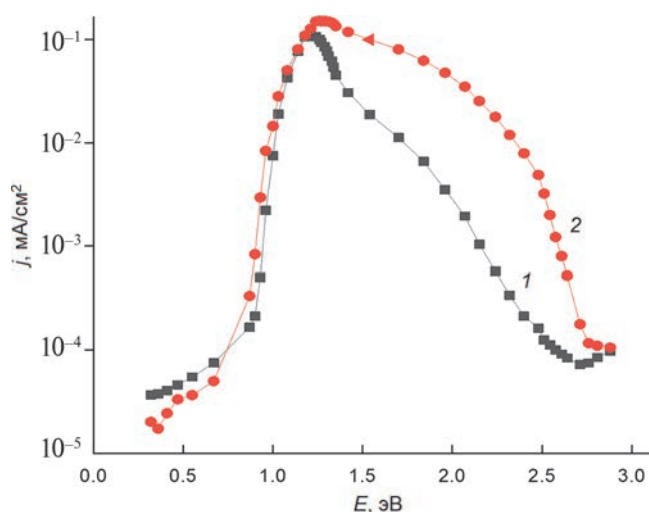


Рис. 6. Спектральная зависимость тока короткого замыкания образцов кремния, легированного только атомами фосфора (1) и легированного молекулами фосфида галлия (2).

скопа показывает значительное увеличение концентрации галлия, по сравнению с его фундаментальной растворимостью в кремнии. Такое увеличение может быть объяснено образованием комплексов, состоящих из атомов фосфора и галлия. Аналогичные результаты были получены при исследовании образцов методом рентгенофазового анализа, были зарегистрированы рефлексы, которые соответствуют комплексам фосфида галлия и атомарного кремния. Из полученных результатов исследований методом атомно-силового микроскопии установлено, что в образцах кремния, легированного ато-

мами фосфора и галлия, увеличивается средний размер шероховатости поверхности, который связан с образованием фосфида галлия.

Таким образом, на месте однородного кристалла кремния формируется множество новых разнообразных нанокристаллов. Каждый из таких новых сформированных нанокристаллов имеет свои собственные энергетические связи, подвижности носителей заряда и зонную структуру. Это означает, что на основе исходного кремния создается новый материал, свойства и параметры которого существенно отличаются друг от друга, а самое главное — каждый из них дает свой вклад в общие электрические, фотоэлектрические и оптические свойства [22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основе анализа методами растровой электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, комбинационного рассеяния и спектральной зависимости тока короткого замыкания можно однозначно сказать, что после диффузии примесных атомов фосфора и галлия в кремний на поверхности образуются частицы, состоящие из атомов фосфора и галлия с соотношением 1:1. Эти результаты можно объяснить тем, что при диффузии примесных атомов фосфора и галлия образуется новая бинарная элементарная ячейка типа Si_2GaP на поверхности кристаллического кремния (рис. 7) [23, 24].

Это означает, что на основе исходного монокристаллического кремния можно получить новый материал с уникальными электрофизическими и оптическими параметрами, свойства и фундаментальные параметры которого существенно отличаются от исходного кремния и чистого соединения фосфида галлия. В этом случае предполагаемая зонная структура итогового материала представлена на рис. 8 и проявляет собой гетероваризонную структуру, при поверхности кремния появляется новый материал с большими запрещенными зонами, чем в кремнии, которые могут играть роль широкозонного окна. Поэтому такие материалы будут очень перспективны для будущего фотоэнергетики. Установлено, что в комплексах типа Si_2GaP каждый атом, участвующий в химической связи, дает свой вклад в образование нового материала с новыми электрическими, фотоэлектрическими и оптическими свойствами.

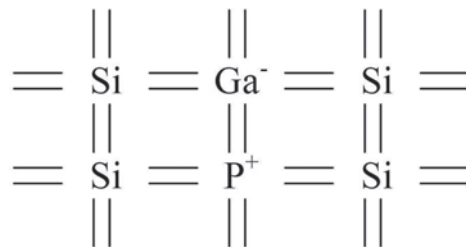


Рис. 7. Предложенная бинарная элементарная ячейка типа Si_2GaP в кремнии.

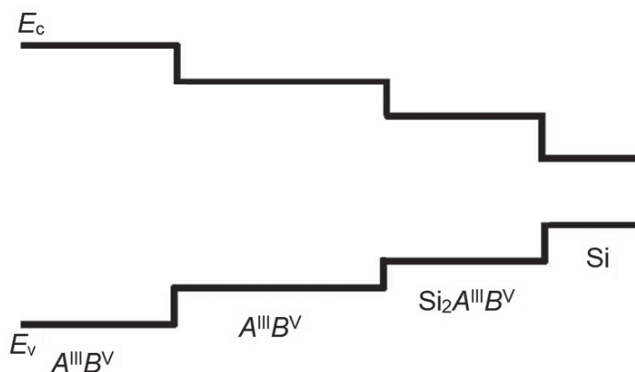


Рис. 8. Зонная структура кремния с обогащенными бинарными элементарными ячейками $\text{Si}_2\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены в рамках научного проекта-54 (фундаментальный проект) 21101836.

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликтов интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Adachi S. Properties of Semiconductor Alloys Group—IV, III—V and II—VI semiconductors. John Wiley & Sons, Ltd, 2009. 400 p.
2. Saidov A.S., Saparov D.V., Usmonov Sh.N., Kutlimuratov A., Abdiev J.M., Kalanov M., Razzakov A.Sh., Akhmedov A.M. // Adv. Condensed Matter Phys. 2021. <https://doi.org/10.1155/2021/3472487>
3. Соболев М.С., Лазаренко А.А., Никитина Е.В., Пирогов Е.В., Гудовских А.С., Егоров А.Ю. // ФТП. 2015. Т. 49. № 4. С. 569.
4. Bakhadir Khanov M.K., Isamov S.B., Kenzhaev Z.T. // Euroasian J. Semicond. Sci. Engineering. 2020. V. 2. № 5. P. 9.
5. Бахадирханов М.К., Зикриллаев Н.Ф., Исамов С.Б., Турекеев Х.С., Валиев С.А. // ФТП. 2022. Т. 56. № 2. С. 199. [https://doi.org/10.21883/000000000000/](https://doi.org/10.21883/00000000000/)
6. Исмаилов К.А., Зикриллаев Н.Ф., Ковешников С.В., Косбергенов Е.Ж. // ФТП. 2022. Т. 56. № 4. С. 438. <https://doi.org/10.21883/FTP.2022.04.52200.9768/>

7. Абрамкин Д.С., Петрушков М.О., Путятю М.А., Семягин Б.Р., Емельянов Е.А., Преображенский В.В., Гутаковский А.К., Шамирзаев Т.С. // ФТП. 2019. Т. 53. № 9. С. 1167.
<https://doi.org/10.21883/FTR.2019.09.48118.01/>
8. Уваров А.В., Баранов А.И., Вячеславова Е.А., Каложный Н.А., Кудряшов Д.А., Максимова А.А., Морозов И.А., Минтаиров С.А., Салий Р.А., Гудовских А.С. // Письма в ЖТФ. 2021. Т. 47. № 14. С. 51.
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2021.14.51189.18781>
9. Зайнабиддинов С.З., Саидов А.С., Бобоев А.Й., Усмонов Ж.Н. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 1. С. 107.
<https://doi.org/10.31857/S1028096022120342>
10. Schneider K., Welter P., Baungartner Y., Hahn H., Czornomaz L., Seidler P. // J. Light Wave Technol. 2018. V. 36. № 14. P. 2994.
11. Feifel M., Rachow Th., Banick J., Ohlmann J., Janz S., Hermle M., Dimroth F., Lackner D. // IEEE Journal of Photovoltaics. 2015. V. 6. № 1. P. 384.
<https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2015.2478062>
12. Zhou A. Analyse structurales de pseudo-substrats GaP/Si et d'hétérostructures CIGS/GaP/Si pour des applications photovoltaïques: Doctoral dissertation. INSA de Rennes, Français, 2019. 128 p.
13. Xiong Q., Gupta R., Adu K.W., Dickey E.C., Lian G.D., Tham D., Fischer J.E., Eklund P.C. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2003. V. 3. № 4. P. 335.
14. Заварицкая Т.Н., Караванский В.А., Квум А.В., Мельник Н.Н. // ФТП. 1998. Т. 32. № 2. С. 235.
15. Cano P., Ruiz C.M., Navarro A., Galiana B., Garsia I., Rey-Stolle I. // Coatings. 2021. V. 11. P. 398.
16. Жилев Ю.В., Криволапчук В.В., Назаров Н., Никитина И.П., Полетаев Н.К., Сергеев Д.В., Травников В.В., Федоров Л.М. // ФТП. 1990. Т. 24. № 7. С. 1303.
17. Хожиев Ш.Т., Ганиев А.А., Ротштейн В.М., Косимов И.О., Муродкобилов Д.М. // Международный научно-исследовательский журнал. 2020. Т. 98. № 8. С. 54.
<https://doi.org/10.23670/IRJ.2020.98.8.007>
18. Лунин Л.С., Лунина М.Л., Девицкий О.В., Сысоев И.А. // ФТП. 2017. № 51. Т. 3. 403 с.
<https://doi.org/10.21883/FTR.2017.03.44216.8299>
19. Абрамкин Д.С., Петрушков М.О., Емельянов Е.А., Ненашев А.В., Есин М.Ю., Васев А.В., Путятю М.А., Богомолов Д.Б., Гутаковский А.К., Преображенский В.В. // ФТП. 2021. Т. 55. № 2. С. 139.
<https://doi.org/10.21883/FTR.2021.02.50500.9529>
20. Уваров А.В., Шаров В.А., Кудряшов Д.А., Гудовских А.С. ФТП. 2022. Т. 56. № 2. С. 213.
<https://doi.org/10.21883/FTR.2022.02.51964.9748>
21. Бахадирханов М.К., Исамов С.Б. // ЖТФ. 2021. Т. 91. № 11. С. 1678.
<https://doi.org/10.21883/JTF.2021.11.51528.60-21>
22. Bakhadyrkhanov M.K., Kenzhaev Z.T., Kovesnikov S.V., Usmonov A.A., Mavlonov G.Kh. // Neorganicheskie Materialy. 2022. V. 58. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1134/S0020168522010034>
23. Зикриллаев Х.Ф., Аюпов К.С., Мавлонов Г.Х., Усмонов А.А., Шоабдурахимова М.М. // ФТП. 2022. Т. 56. № 6. С. 528.
<https://doi.org/10.21883/FTR.2022.06.52582.9829>
24. Зикриллаев Х.Ф., Ковешников С.В., Исамов С.Б., Абдурахманов Б.А., Кушиев Г.А. // ФТП. 2022. Т. 56. № 5. С. 495.
<https://doi.org/10.21883/FTR.2022.05.52352.9788>

Composition of Silicon Jointly Doped with Impurity Atoms of Gallium and Phosphorus

N. F. Zikrillaev^{1, *}, S. V. Kovesnikov¹, X. S. Turekeev^{1, **}, B. K. Ismailov¹

¹Tashkent State Technical University, Tashkent, 100095 Uzbekistan

*e-mail: zikrillaev@mail.ru

**e-mail: axmet-8686@mail.ru

In this work, the morphology and composition of the silicon surface are experimentally studied using a scanning electron microscope, X-ray phase analysis, and various peaks in the Raman spectra. The spectral characteristics of silicon doped with impurity atoms of phosphorus and gallium have been studied. It was shown, that in the silicon lattice simultaneously doped with gallium and phosphorus atoms impurity atoms created binary complexes. Experimental determination of the concentration of gallium and phosphorus atoms made it possible to reveal a significant increase in the concentration of gallium, in comparison with its fundamental solubility in silicon. It is shown that a sufficiently large concentration of such elementary cells can lead to a significant change in the electrophysical parameters of silicon, i.e. the possibility of obtaining a new silicon-based material.

Keywords: silicon, diffusion, temperature, phosphorus, gallium, structure, binary complexes.

УДК 539.37

МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ И НАКОПЛЕНИЯ РАЗОРИЕНТАЦИЙ В ДЕФОРМИРУЕМЫХ МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

© 2024 г. Д. Н. Черепанов^{а, б, *}, Ю. В. Соловьева^{а, **, *}, В. А. Старенченко^а

^аТомский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, 634003 Россия

^бТомский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Томск, 634050 Россия

*e-mail: d_n_ch@mail.ru

**e-mail: j_sol@mail.ru

Поступила в редакцию 29.04.2023 г.

После доработки 20.06.2023 г.

Принята к публикации 20.06.2023 г.

Теоретически исследовано формирование разориентированных субструктур в пластически деформируемых металлических материалах. Получены выражения для интенсивности накопления малоугловых и высокоугловых границ разориентации. В рамках математической модели сдвиговой пластической деформации и упрочнения выполнены численные расчеты зависимостей средних характеристик дефектной среды от степени деформации в условиях одноосного сжатия с постоянной скоростью деформации при комнатной температуре. Показано, что интенсивность генерации малоугловых стенок наклона существенно зависит от сценария изменения плотности порогов на винтовых сегментах дислокационных петель, выпускаемых дислокационными источниками. Основным механизмом формирования малоугловых стенок является перестроение скоплений краевых сегментов дислокационных петель в стенки наклона под воздействием потоков межузельных атомов, генерируемых движущимися винтовыми сегментами. Предполагается, что малоугловые стенки сливаются в одну до тех пор, пока суммарный угол разориентации слившихся стенок не достигнет критической величины около 10° , после чего расстояние между дислокациями в стенке уменьшается до соответствующей критической величины и дальнейшее проникновение отдельных дислокаций в стенку становится невозможным. Выражение для интенсивности формирования высокоугловых границ получено как следствие продолжения работы дислокационных источников и формирования скоплений малоугловых стенок, суммарная энергия которых выше, чем энергия равновесной высокоугловой границы при той же разориентации.

Ключевые слова: металлы, сдвиговая пластическая деформация, напряжение, математическое моделирование, дефекты, дислокации, межузельные атомы, стенки наклона, угол разориентации, высокоугловые границы, энергия границы, кинетика дефектов, плотность порогов.

DOI: 10.31857/S1028096024010133, EDN: DGOHFK

ВВЕДЕНИЕ

Способность металлов и сплавов при определенных условиях мегапластически деформироваться без разрушения связана с образованием деформационных дефектных субструктур по мере накопительной эволюции одних субструктур и формирования на этом фоне энергетически более выгодных субструктур. Большой практический и научный интерес представляет решение двух основных проблем: определение условий и режимов деформирования, при которых реали-

зуются субструктуры, достаточно пластичные для применения технологий создания металлических элементов разнообразных конструкций, в частности сверхпластичные; определение субструктур, которые при изменении технологий создания элементов конструкций в целях эксплуатации приобретают особые свойства кратковременной или долговременной прочности на период, обусловленный экономическими причинами, включающими как стоимость создания, так и стоимость эксплуатации. Одним из направлений исследований является изучение

формирования в металлических материалах субструктур с зернами диаметром порядка от сотен до десятков нанометров. Существующие технологии получения таких нанокристаллических материалов обладают рядом недостатков, связанных как с большими затратами на производство, так и с недостаточной длительностью сохранения этих субструктур для применения в некоторых крайне важных эксплуатируемых конструкциях.

Механизмы формирования необходимых субструктур неоднократно обсуждались на конференциях [1], в монографиях [2–7], в обзорных публикациях [8, 9] и во многих работах [10–15]. Однако, несмотря на эти многочисленные исследования, удалось лишь определить средние параметры структур, такие как угол разориентации и размер области, окруженной границами разориентации. Что касается механизмов появления этих границ, увеличения их разориентации и объемной плотности, то высказаны только некоторые гипотезы и предложены некоторые феноменологические модели.

В связи с этим целью настоящей работы было теоретическое исследование влияния точечных дефектов на один из возможных механизмов формирования малоугловых стенок наклона, а также определение условий, при которых начинается формирование высокоугловых границ разориентации, в рамках математической модели сдвиговой мегапластической деформации и упрочнения, полученной на основе концепции упрочнения и отдыха [16, 17].

МОДЕЛЬ ЗОНЫ СДВИГА

Математическое моделирование сдвиговой пластической деформации, которая возникает вследствие движения сдвигообразующих дислокаций, испускаемых дислокационными источниками Франка–Рида, подразумевает получение соотношений между числовыми характеристиками субструктур или зависимостей этих характеристик от сдвиговой деформации или времени. Наиболее часто используемыми характеристиками являются плотности дислокаций, образующих элементы субструктуры, размеры элементов (например, размер ячеек d_c , фрагментов d_{fr} , зерен d_g) и параметры их относительного расположения (например, угол разориентации).

Числовые характеристики деформационных дефектов

Первоначальная трехмерная дислокационная сетка, рассматриваемая как множество дислока-

ционных соединений, может быть представлена плотностью дислокаций ρ_j , а характерным размером такой сетки является средняя длина дислокационного соединения $\rho_j^{-1/2}$. Дислокационные скопления характеризуются плотностью сдвигообразующих дислокаций ρ_m и средним числом дислокаций в скоплении n_D . Следует заметить, что скопления сегментов краевой ориентации располагаются вдоль направления их движения, а скопления сегментов винтовой ориентации при определенных условиях имеют возможность в ходе поперечного скольжения перестроиться в равновесные конфигурации, расположенные под углом 45° к направлению движения. Клубковая структура, формируемая внутри каждой зоны сдвига после испускания источником первых дислокационных петель, характеризуется плотностью дислокационных “обрывков”, таких как дислокации в дипольных динамических конфигурациях вакансионного ρ_d^v и межузельного типов ρ_d^i , а также плотностью дислокаций ρ_j в огибаемых дислокационных соединениях, образующихся при взаимодействии расширяющейся дислокационной петли с реагирующими дислокациями некомпланарных систем скольжения, совместно с длиной элементарного диполя ℓ_d и средней длиной огибаемого соединения. Предполагается, что сегменты дислокационной петли останавливаются в случае почти одновременной встречи с четырьмя реагирующими дислокациями “леса” с образованием соединений длиной не меньше, чем диаметр петли на этот момент времени. Все соединения меньшей длины огибаются соседними сегментами, и петля продолжает расширяться, оставляя “обрывок”, который может существовать некоторое время — до принятия некоторой равновесной конфигурации на дислокации “леса”. Разориентированная ячеистая структура, формируемая внутри каждой зоны сдвига после испускания источником более чем десятка дислокационных петель, характеризуется плотностью дислокаций в дипольных динамических конфигурациях вакансионного ρ_d^v и межузельного ρ_d^i типов, длиной элементарного диполя ℓ_d и числом элементарных диполей n_d , образующихся при испускании одной петли. Границы ячеек в этом случае состоят из мультиполей, и поэтому разориентация соседних ячеек отсутствует.

Сетчатая структура формируется в областях, где происходит взаимодействие реагирующих дислокаций “леса” различных систем скольжения. Например, сетки могут образоваться при пересечении скоплений соседних зон сдвига.

В этом случае сетчатая структура характеризуется плотностью дислокаций в дислокационных соединениях ρ_j и средней длиной стороны ячейки сетки. Скопления одной зоны сдвига могут пересекать другие зоны сдвига и взаимодействовать с дислокациями в мультипольных динамических конфигурациях, образуя ячеисто-сетчатую структуру.

Фрагментированная структура образуется в результате переползания скоплений краевых сегментов под действием межузельных атомов и перестройки выведенных из равновесия скоплений в малоугловые дислокационные стенки наклона. Характеристиками фрагментированной структуры являются плотность малоугловых стенок N_w — площадь в единице объема, расстояние между дислокациями в стенке d_w , плотность дислокаций в этих стенках $\rho_w = N_w d_w^{-1}$, угол разориентации $\theta_w \approx b d_w^{-1}$.

Ячеисто-сетчатая дислокационная субструктура с разориентациями образуется при взаимодействии малоугловых дислокационных стенок со скоплениями винтовых сегментов. Зоной сдвига называется объем кристалла, занимаемый продуктами сдвиговой пластической деформации, такими как точечные, линейные и планарные дефекты, которые образовались в результате действия одного дислокационного источника. Интенсивности генерации всех продуктов сдвиговой пластической деформации непосредственно связаны со средними геометрическими характеристиками зон сдвига и характером движения сдвигаобразующих дислокаций.

Основная часть сдвиговой деформации определяется расширением дислокационных петель, испускаемых дислокационными источниками Франка—Рида в результате потери сдвиговой устойчивости некоторыми дислокационными сегментами, движение концов которых ограничено, поскольку они являются узлами дислокационной сетки. Если на различном расстоянии от источника имеются четыре притягивающиеся дислокации некомпланарных систем скольжения, которые образуют с движущимися сегментами петли дислокационных соединений, оказывающихся непреодолимыми прямолинейными барьерами на пути движения сегментов петли, то эти соединения формируют границу зоны сдвига. Внутри ее периметра содержатся все деформационные дефекты кристаллического строения, образовавшиеся при расширении дислокационной петли.

Числовые характеристики зоны сдвига

Для простоты будем считать, что зона сдвига — это граница параллелограмма, одна сторона которого параллельна вектору Бюргерса, а другая образует с ним угол 60° (рис. 1). Обозначим через $S_D = S_D^s + S_D^e = D_e D_s$ среднюю площадь, заматаемую дислокационной петлей, составленную из площадей S_D^s и S_D^e , заматаемых винтовыми и краевыми дислокационными сегментами соответственно, где D_e и D_s — сторона и высота параллелограмма соответственно. Таким образом, сегменты дислокационной петли пробегают расстояние, приблизительно равное $0.5D_e$, в направлении вектора Бюргерса и $0.5D_s$ в перпендикулярном направлении. Тогда за время Δt произойдет приращение сдвиговой пластической деформации на величину $\Delta a \approx b S_D n N$. Предположим, что N дислокационных источников в единице объема испускают в среднем порцию из n дислокационных петель, которые образуют скопление на границе зоны сдвига.

Максимальное число дислокаций в скоплении винтовых сегментов n_D^s можно найти из условия, что напряжение, необходимое для слияния частичных дислокаций $n_D^{-1} (0.25\sqrt{2}G\pi^{-1} - 2\gamma_{SFE}b^{-1})$, не превышает приложенного напряжения. Поскольку это условие выполняется на третьей стадии, тогда $n_D^s \approx \tau_{III}^{-1} (0.25\sqrt{2}G\pi^{-1} - 2\gamma_{SFE}b^{-1})$. При выполнении этого условия винтовое скопление перестраивается в низкоэнергетическую конфигурацию, и обратные поля напряжений всех дислокаций снижаются, что способствует дальнейшей работе источника.

Без перестройки скоплений краевых сегментов, снижающей обратные напряжения, при некотором числе n_D^e источник запирается, и испускание петель прекращается. Единственным способом, обеспечивающим необходимое пере-

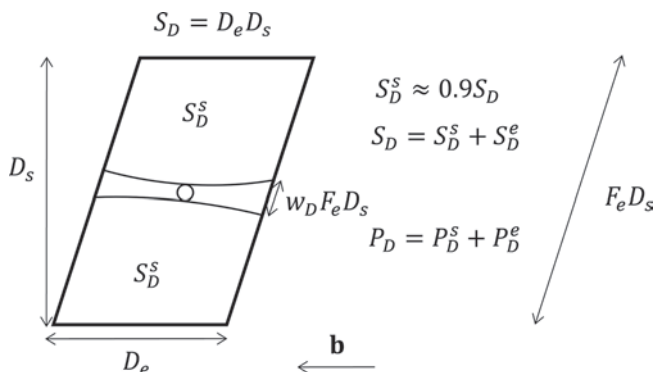


Рис. 1. Геометрия зоны сдвига.

строение, является переползание краевых сегментов, которое происходит достаточно быстро при дрейфе имеющихся межузельных атомов или медленнее при образовании точечных дефектов при высокой концентрации напряжений.

Если β_D — доля дислокаций некомпланарных систем скольжения, образующих вышеупомянутые непреодолимые барьеры, то $S_D \beta_D \beta_r \xi_r = 4$ — число барьеров, где ξ_r — плотность дислокаций некомпланарных систем скольжения. Для периметра параллелограмма примем $P_D = F_s D_e + F_e D_s = P_D^e + P_D^s$, где $F_s = 2$, $F_s = \sin 60^\circ F_e$, $F_e^{-1} = 0.25\sqrt{3}$.

Доля w_s винтовых сегментов дислокационных петель, остановленных на границе зоны сдвига, может быть определена из отношения части периметра P_D^s винтовой ориентации ко всему периметру петли, остановленной сильными непреодолимыми препятствиями, т.е. $w_s = P_D^s P_D^{-1}$.

Если принять в качестве среднего размера зоны сдвига величину $D = S_D^{1/2}$, то получаем $D = (D_s D_e)^{1/2}$. Значит, если

$$S_D = D_e D_s = 4(\beta_D \beta_r \xi_r)^{-1} = 4(\beta_D^e \beta_D^s \beta_r^e \beta_r^s)^{-1/2} (\xi_r)^{-1},$$

то для средних размеров зоны сдвига получаем:

$$D_e = 2(\beta_D^s \beta_r^e \xi_r)^{-1/2} \text{ и } D_s = 2(\beta_D^e \beta_r^e \xi_r)^{-1/2}.$$

Если бы требовалось остановить краевые сегменты по всей длине D_s , то таких дислокационных соединений настолько мало, что это можно считать маловероятным событием. Однако в действительности достаточно остановить краевые сегменты только по длине $w_D D_s$, которая, по-видимому, того же порядка, что и D_e , но меньше. Приведенные оценки очень грубые, поэтому необходимо теоретически оценивать β_D^s и β_D^e исходя из моделей разрушения дислокационных соединений в различных металлах и сплавах. Доля сегментов винтовой ориентации для чистых металлов $w_s = P_D^s P_D^{-1}$. Число n_D^e можно оценить исходя из равенства напряжения, создаваемого плоским скоплением n_D^e дислокаций на расстоянии $0.5D_e$, и эффективного напряжения, т.е.

$$\tau_{\text{eff}} = \alpha_{\text{eff}} G b r^{1/2} = G b n_D^e (\pi(1-\nu)D_e)^{-1}.$$

Согласно данным моделирования расширения дислокационных петель, краевые сегменты достигают границ зоны сдвига значительно быстрее, чем винтовые сегменты, а значит, некоторая часть краевых сегментов генерируется при движении винтовых сегментов. Поэтому средняя

длина $w_D F_e D_s$ краевых сегментов по достижении границы зоны сдвига

$$S_D^s \approx (1 - w_D) D_s D_e \approx 0.9 S_D.$$

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ФОРМИРОВАНИЯ И НАКОПЛЕНИЯ РАЗОРИЕНТАЦИЙ

Скопления n дислокаций на границах зоны сдвига порождают высокие локальные напряжения, что препятствует дальнейшей работе источника и может спровоцировать образование микротрещин. Однако происходит релаксация этих напряжений в результате поперечного скольжения винтовых сегментов скопления и переползания краевых сегментов скопления в соседние плоскости скольжения под действием потоков межузельных атомов, генерируемых при движении винтовых сегментов.

Хорошо известно [18], что расстояния между дислокациями в плоских скоплениях распределены неравномерно (рис. 2а). Вследствие смещения дислокаций в скоплениях уменьшаются обратные поля напряжений, что существенно меняет распределение расстояний между дислокациями в двух измерениях (рис. 2б). Если сопротивление движению дислокаций невелико, то краевые дислокации стремятся занять положение, соответствующее неустойчивому состоянию равновесия при $x_D = y_D$, а распределение расстояний стремится к равномерному с математическим ожиданием x_D , поэтому оценка для n_D^e существенно изменяется в сторону увеличения. Если же сопротивление велико, то генерируемых межузельных атомов может оказаться недостаточно для такого расположения. Неустойчивость состояния равновесия приводит к тому, что дислокации скопления перестраиваются в малоугловую дислокационную стенку наклона.

Число междоузлий, необходимых для получения среднего расстояния y_D , равно

$$D_e b^{-2} (y_D + 2y_D + \dots + n y_D) = 0.5 D_e b^{-2} n(n+1).$$

Число междоузлий, которые генерируются при движении свободного винтового сегмента длиной Λ_s на расстоянии свободного пробега ℓ_d , равно $0.5 \Gamma \Lambda_s \ell_d b^{-1} c_j$, где Γ — геометрический фактор, связанный с усреднением площадок по их величине и форме. Число n_s площадок, на которых генерируются точечные дефекты, можно оценить как отношение S_D^s к $0.5 \Gamma \Lambda_s \ell_d$.

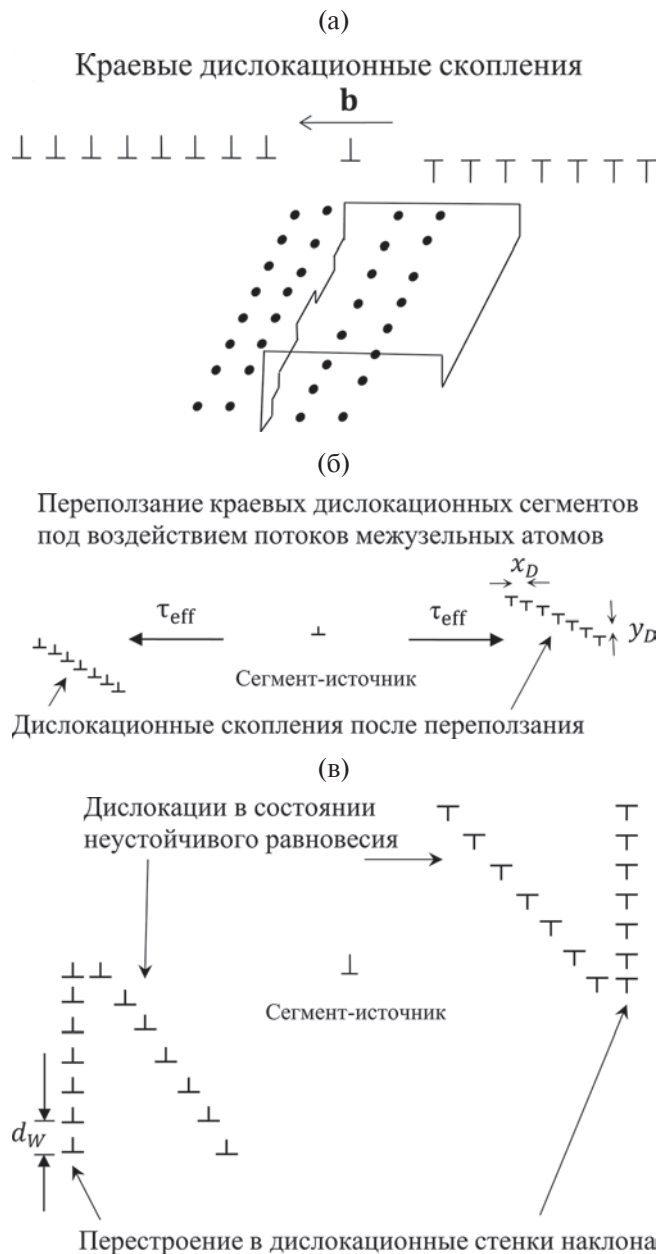


Рис. 2. Схема перестроения дислокационных скоплений в малоугловые дислокационные стенки наклона: дислокационные скопления (а); переползание краевых сегментов (б); перестроение скоплений в малоугловые стенки наклона (в).

Средняя плотность c_j порогов на винтовых сегментах зависит от плотности дислокаций, от степени неоднородности распределения дислокаций "леса" по знаку, а также может зависеть от скорости движения порогов, если они двигаются консервативно (вдоль линии дислокации). Этот вопрос практически не исследован, поэтому в настоящей работе выражение для $c_j(\rho)$ не приводится. Однако можно сделать вывод о том, что из очевидного равенства $n x_D \approx 0.5 F_e D_s$, когда дис-

локации скопления заполняют все пространство от сегмента источника до границы зоны сдвига, следует, что число дислокаций в состоянии неустойчивого равновесия ($d_w \approx x_D \approx y_D$) зависит от плотности порогов как

$$n + 1 \approx 4 c_j b F_e^{1-} S_D^s S_D^{-1},$$

так же, как и среднее расстояние между дислокациями в стенке $d_w \approx 0.5 F_e D_s n^{-1}$ и соответствующий угол разориентации малоугловой стенки $\theta_w \approx b d_w^{-1}$.

Модель перестроения скоплений в стенки наклона

В системе координат, в которой начало находится на границе зоны сдвига в исходной плоскости скольжения сегмента-источника, ось абсцисс направлена перпендикулярно вектору Бюргерса, а ось ординат – перпендикулярно плоскости скольжения, центр сегмента источника находится в точке с координатами $(0.5 D_e, 0)$. Если x_D – среднее расстояние между дислокациями в скоплении, то дислокации переползающего скопления находятся в точках $(0, 0)$, (x_D, d_w) , $(2x_D, 2d_w)$, ..., $((n-1)x_D, (n-1)d_w)$, где d_w – среднее расстояние, на которое переползает скопление. На n -ю дислокацию,двигающуюся от источника, со стороны источника действует эффективное напряжение $\tau_{eff} = \alpha_{eff} G b \rho^{1/2}$, а со стороны переползшего скопления – напряжение

$$\sigma_{xy}(x, y) = \sum_{k=0}^{n-2} \frac{G b (x - k x_D)}{2\pi(1-\nu)} \frac{(x - k x_D)^2 - (y - k d_w)^2}{((x - k x_D)^2 + (y - k d_w)^2)^{3/2}},$$

где $y = (n-1)d_w$.

При условии $x_D = y_D \approx d_w$ краевые сегменты в смещенном скоплении находятся в неустойчивом положении равновесия и, следовательно, при условии

$$\int_{(n-1)x_D}^{0.5D_e} b \tau_{eff} dx > \int_{(n-1)x_D}^{0.5D_e} b \sigma_{xy}(x, (n-1)d_w) dx$$

приближение дислокаций на расстояние $x_D \geq d_w$ приводит к дальнейшему их движению (сваливанию) вплоть до состояния равновесия в дислокационной стенке.

Приравняв число междоузлий $D_e b^{-2}(y_D + y_D + \dots + n y_D) = 0.5 y_D D_e b^{-2} n(n+1)$, необходимых для получения среднего расстояния y_D , к числу

междоузлий $0.5\Gamma\Lambda_s\ell_d b^{-1}c_j$, которые генерируются при движении свободного винтового сегмента длиной Λ_s на расстояние свободного пробега ℓ_d , где Γ — геометрический фактор, число n_s можно оценить как отношение S_D^s к $0.5\Gamma\Lambda_s\ell_d$ из очевидного равенства $n\chi_D \approx 0.5F_e D_s$. Когда дислокации скопления заполняют все пространство от сегмента источника до границы зоны сдвига, получим, что от плотности порогов c_j зависят и число дислокаций в скоплении $n+1 \approx 4cb(F_e)^{-1}S_D^s S_D^{-1}$ ($\chi_D = y_D = d_w$), и среднее расстояние между дислокациями в стенке $d_w \approx 0.5F_e D_s n^{-1}$, и соответствующий угол разориентации малоугловой стенки $\theta_w \approx bd_w^{-1}$.

Модель слияния стенок наклона

Средняя энергия единицы площади (или, другими словами, удельная поверхностная энергия) малоугловых стенок при условии $\theta_w \leq \theta_M$ определяется хорошо верифицированным экспериментально уравнением Риды—Шокли:

$$\begin{aligned}\gamma_w &= \frac{Gb\theta_w}{4\pi(1-\nu)} \left(1 + \ln \frac{b}{2\pi r_0 \theta_w} \right) = \\ &= \gamma_M \frac{\theta_w}{\theta_M} \left(1 + \ln \frac{\theta_M}{\theta_w} \right) = \gamma_M \frac{\theta_w}{\theta_M} \left(1 - \ln \frac{\theta_w}{\theta_M} \right),\end{aligned}$$

где r_0 — радиус ядра дислокации, ν — модуль Пуассона, θ_w — средний угол разориентации малоугловых границ, $\theta_M \approx 10^\circ$ — максимальный угол разориентации малоугловых границ, γ_M — максимальная энергия таких границ.

После образования зародыша стенки в результате перестроения первого дислокационного скопления источник дислокаций испускает следующую серию петель, с которой происходит то же самое, что и с первой. Если расстояние между дислокациями в этих стенках достаточно велико, то при достаточно большом эффективном напряжении стенки могут сливаться в одну стенку с сохранением суммарной разориентации. Действительно, суммарная энергия границ скопления больше, чем энергия одной границы с такой же разориентацией:

$$\begin{aligned}n_w \gamma_w &= n_w \gamma_M \frac{\theta_w}{\theta_M} \left(1 - \ln \frac{\theta_w}{\theta_M} \right) > \\ &> \gamma_M \frac{n_w \theta_w}{\theta_M} \left(1 - \ln \frac{n_w \theta_w}{\theta_M} \right),\end{aligned}$$

поэтому слияние малоугловых стенок энергетически выгодно. При слиянии разориентация $n_w \gamma_w$ не меняется, а площадь и, следовательно, плотность границ N_w уменьшается в n_w раз (рис. 3).

В случае большого числа дислокаций можно считать, что упругое поле стенки убывает экспоненциально и сосредоточено в объеме слоя толщиной $h_w \sqrt{2}$, где $h_w = d_w n$ — высота стенки. Учитывая силу сопротивления скольжению дислокации со стороны дислокационной стенки:

$$F_w(x, y) = \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)} \frac{h_w}{d_w} \frac{x(x^2 - y^2 + (0.5h_w)^2)}{(x^2 - y^2 + (0.5h_w)^2)^2 + 4x^2 y^2},$$

получаем условие слияния нескольких стенок в одну малоугловую границу разориентации в виде:

$$\begin{aligned}\int_{\sqrt{2}h_w}^{0.5D_e} b\tau_{\text{eff}} dx &= b\tau_{\text{eff}} (0.5D_e - \sqrt{2}h_w) \geq \\ &\geq \int_{\sqrt{2}h_w}^{0.5D_e} F_w(x, 0) dx = \frac{Gb^2 n}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{D_e^2 + (h_w)^2}{9(h_w)^2}.\end{aligned}$$

Перепишем это условие в форме:

$$\alpha_{\text{eff}} \geq \frac{n}{D_e \pi (1-\nu) \sqrt{\rho}} \ln \frac{D_e}{3d_w n}.$$

Предположим, что слияние заканчивается при уменьшении расстояния между дислокациями в стенке до

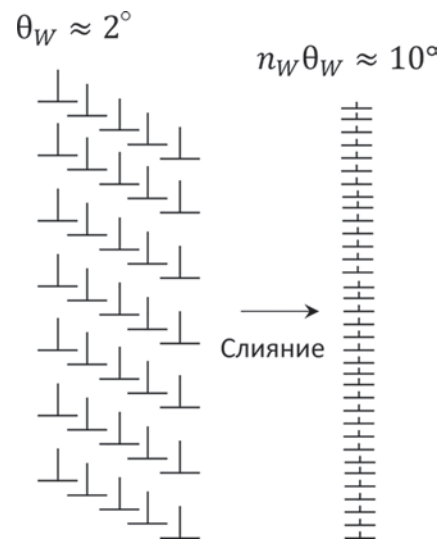


Рис. 3. Схема слияния стенок наклона в одну малоугловую границу разориентации с сохранением суммарной разориентации.

$$d_w = 2w_D^{-1}w_i c_j b D_e F_e^{-1} F_w^{-1} n_w^{-1},$$

где n_w — максимальное число сливающихся стенок, а множитель F_w учитывает как увеличение числа дислокаций, так и увеличение высоты стенки за счет пристраивания дислокаций к концам стенки. Тогда с учетом $D_e d_w^{-1} \approx 0.35 n_w F_w c_j^{-1} b^{-1}$ получаем число дислокаций nn_w , образующих границу после слияния n_w стенок и, следовательно, долю $w_w^m \approx n(nn_w)^{-1} = n_w^{-1}$ сдвигообразующих дислокаций, перестраивающихся в стенки а время Δt .

Предполагая, что на некотором этапе в результате встраивания число дислокаций в стенке увеличилось, а среднее расстояние между дислокациями в стенке уменьшилось до

$$d_w = 2w_D^{-1}w_i c_j b D_e F_e^{-1} F_w^{-1} n_w^{-1},$$

где множитель F_w учитывает увеличение числа дислокаций в стенке за счет встраивания, получаем минимальное число дислокаций n_w , образующих стенку после встраивания в нее дислокаций, испускаемых источником, в виде:

$$n_w \approx \frac{\pi(1-\nu)\alpha_{\text{eff}} D_e \sqrt{\rho}}{\ln(0.12 F_w c_j^{-1} b^{-1})}.$$

Увеличение высоты стенки за счет пристраивания дислокаций к ее концам не уменьшает расстояния между ними.

Доля краевых сегментов петель сдвигообразующих дислокаций:

$$w_w^m \approx n(nn_w)^{-1} = n_w^{-1},$$

образующих малоугловые границы разориентации за время Δt , может быть представлена в виде отношения среднего числа n испускаемых источником петель к числу nn_w всех дислокаций, образующих границу. При некоторых предположениях относительно c_j для чистых ГЦК-металлов можно получить:

$$w_w^m \approx \min \left(\frac{1}{n} \frac{\alpha B_r \pi (1-\nu) \alpha_{\text{eff}}}{\ln 8 - \ln(3\beta_j \xi b \alpha B_r \sqrt{\rho_m})}; 1 \right).$$

В результате формирования стенок плотность краевых сегментов сдвигообразующих дислокаций уменьшается на $n_w F_e D_s$, поэтому интенсивность этого процесса имеет вид:

$$d_w w_w^m F_e D_e^{-1} b^{-1},$$

где $F_e D_e^{-1} b^{-1}$ — интенсивность генерации сдвигообразующих дислокаций. Учитывая, кроме того, механизмы разрушения малоугловых стенок и диффузионное разрастание дислокационных стенок в результате присоединения дислокаций их объема к концам стенок, можно получить уравнение кинетики малоугловых границ разориентации в виде:

$$\begin{aligned} \dot{N}_w = & \left[\dot{a} d_w F_e D_e^{-1} b^{-1} w_w^m + w_{wm} D_w b^{-1} \cdot \right. \\ & \cdot (D_i w_m^i c_i + D_{1v} w_m^{1v} c_{1v} + D_{2v} w_m^{2v} c_{2v}) w_e \rho_m N_w d_w \left. \right] \cdot \\ & \cdot (1 - n_g^{-1}) - K_\tau N_w - K_{wg} N_w N_g. \end{aligned}$$

Фрагментированная структура в монокристалле наблюдается, когда по мере заполнения малоугловыми границами объема кристалла расстояние между стенками достигает величины $d_{fr} = N_w^{-1} \approx 1$ мкм.

Модель формирования высокоугловых границ

В условиях развитой фрагментации размеры новых зон сдвига продолжают уменьшаться, и в результате действия дислокационных источников формируются дислокационные стенки внутри фрагментов. Возникают скопления дислокационных стенок, состоящие из дислокаций одного и того же знака, которые при условии энергетической выгоды далее перестраиваются в высокоугловые стенки. Помимо этого, происходит взаимодействие стенок, сформировавшихся под действием источников разных систем скольжения, и образуются высокоугловые границы наклона или границы кручения. Все эти механизмы не уменьшают плотности дислокаций, составляющих границы разориентации, но уменьшают площадь границ и увеличивают угол разориентации.

Далее предполагается, что основной механизм формирования высокоугловых границ разориентации — зародышей границ зерен — это перестроение скоплений некоторого количества n_g малоугловых границ разориентации на границах зон сдвига (рис. 4). Известные значения γ_g для специальных границ зерен близки к γ_m , поэтому суммарная энергия $\gamma_w n_g$ скопления малоугловых стенок при некотором значении n_g выше, чем энергия γ_g специальной высокоугловой границы с разориентацией, представляющей собой суммарную разориентацию $\theta_w n_g$ скопления малоугловых границ ($\gamma_g < n_g \gamma_w$).

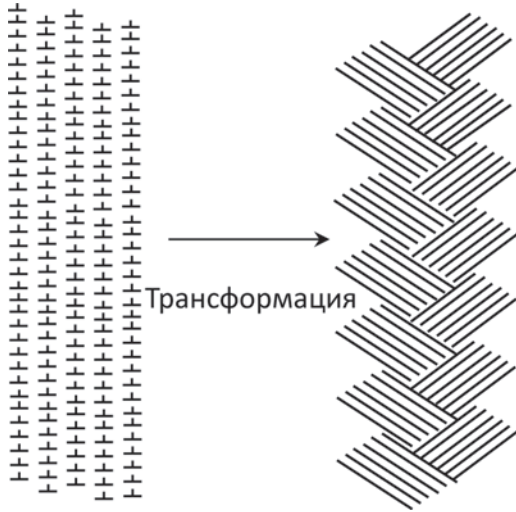


Рис. 4. Схема трансформации скопления малоугловых границ разориентации в одну высокоугловую границу с сохранением суммарной разориентации.

Целесообразно определить минимальное число малоугловых границ в скоплении, необходимых для трансформации, как целое число, приблизительно равное отношению средней энергии высокоугловой стенки γ_g к средней энергии малоугловой стенки, т.е. $n_g \approx \gamma_g \gamma_w^{-1}$.

В результате перестроек скоплений малоугловых границ появляются высокоугловые стенки с разориентацией $\theta_g = \theta_w n_g$ и плотностью геометрически необходимых дислокаций $\rho_g = \theta_g d_g^{-1} b^{-1} = \theta_g N_g b^{-1} = \theta_w n_g N_g b^{-1}$. Плотность высокоугловых стенок N_g растет, расстояние между границами N_g^{-1} уменьшается, в какой-то момент высокоугловые границы заполняют весь объем кристалла, и возникают зерна с размером $d_g = N_g^{-1}$. Накопление малоугловых границ внутри зерен приводит к формированию субзерен.

Умножая интенсивность генерации малоугловых границ на величину n_g^{-1} , можно получить выражение $\dot{N}_g = n_g^{-1} \dot{N}_w$ для интенсивности генерации высокоугловых стенок. Из выражения для скорости изменения среднего размера зерна $\dot{d}_g = -\dot{N}_g N_g^{-2}$ можно получить скорость динамической рекристаллизации в виде $v_M^1 w_g^2 N_g^2 + v_M^2 (1 - w_g)^3 N_g^3$, где v_M^1 и v_M^2 — скорости миграции равновесных и неравновесных границ, w_g — доля равновесных границ. Учитывая механизмы взаимодействия малоугловых границ с границами зерен, уравнение кинетики границ зерен можно записать в виде:

$$\dot{N}_g = \left[\dot{a}_w F_e D_e^{-1} b^{-1} w_w^m + w_{wm} D_w b^{-1} \cdot \left(D_i w_m^i c_i + D_{1v} w_m^{1v} c_{1v} + D_{2v} w_m^{2v} c_{2v} \right) w_e \rho_m N_w d_w \right] n_g^{-1} + K_{wg} N_w N_g - \dot{a}^{-1} \left(v_M^1 w_g^2 N_g^2 + v_M^2 (1 - w_g)^3 N_g^3 \right).$$

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Исследование влияния точечных дефектов на формирование и накопление разориентаций проводили методом математического моделирования одноосной пластической деформации исходного монокристаллического образца металла, ориентированного для максимально множественного скольжения при постоянной скорости деформации в условиях комнатной температуры и атмосферного давления.

Математическая модель квазистатической сдвиговой пластической деформации и упрочнения имеет вид замкнутой системы обыкновенных дифференциальных уравнений кинетики деформационных дефектов:

$$\dot{\rho}_m = \dot{a} \left(F_e b^{-1} D_e^{-1} (1 - w_w^m) + F_s b^{-1} D_s^{-1} (1 - P_{as}) \right) + K_{\tau} N_w d_w^{-1} - \left(\min \left\{ r_a, (0.125 w_e \rho_m)^{-\frac{1}{2}} \right\} w_e \rho_m + \right. \quad (1)$$

$$\left. + D_w N_w \right) b^{-1} \left(D_i w_m^i c_i + D_{1v} w_m^{1v} c_{1v} + D_{2v} w_m^{2v} c_{2v} \right) w_e \rho_m, \quad \dot{\rho}_d^v = \dot{a} \left(K_{Gd} \rho_m^{1/2} - w_d^i h^{-1} b^{-1} \rho_d^v c_i D_i \right), \quad (2)$$

$$\dot{\rho}_d^i = \dot{a} K_{Gd} \rho_m^{1/2} - h^{-1} b^{-1} \rho_d^i \left(D_{1v} w_d^{1v} c_{1v} + D_{2v} w_d^{2v} c_{2v} \right), \quad (3)$$

$$\dot{c}_i = \dot{a} w_i S_D^s S_D^{-1} c_j b - \left(w_e \rho_m + \rho_d^v + K_R w_{1v}^i c_{1v} + K_R w_{2v}^i c_{2v} \right) D_i c_i, \quad (4)$$

$$\dot{c}_{1v} = \dot{a} w_{1v} S_D^s S_D^{-1} c_j b - \left(w_e \rho_m + \rho_d^i + K_R w_{1v}^i c_i \right) D_{1v} c_{1v} + K_R w_{2v}^{2v} w_{2v}^i c_i c_{2v} D_i, \quad (5)$$

$$\dot{c}_{2v} = \dot{a} w_{2v} S_D^s S_D^{-1} c_j b - \left(w_e \rho_m + \rho_d^i \right) D_{2v} c_{2v} - K_R w_{1v}^{2v} c_i c_{2v} D_i + K_R (w_{1v}^{1v} c_{1v})^2 D_{1v}, \quad (6)$$

$$\dot{N}_w = \left[\dot{a}_w F_e D_e^{-1} b^{-1} w_w^m + w_{wm} D_w b^{-1} \cdot \left(D_i w_m^i c_i + D_{1v} w_m^{1v} c_{1v} + D_{2v} w_m^{2v} c_{2v} \right) w_e \rho_m N_w d_w \right] \cdot \quad (7)$$

$$\cdot \left(1 - n_g^{-1} \right) - K_{\tau} N_w - K_{wg} N_w N_g, \quad \dot{N}_g = \left[\dot{a}_w F_e D_e^{-1} b^{-1} w_w^m + w_{wm} D_w b^{-1} \cdot \right.$$

$$\left. \left(D_i w_m^i c_i + D_{1v} w_m^{1v} c_{1v} + D_{2v} w_m^{2v} c_{2v} \right) w_e \rho_m N_w d_w \right] n_g^{-1} + \left. \left(D_i w_m^i c_i + D_{1v} w_m^{1v} c_{1v} + D_{2v} w_m^{2v} c_{2v} \right) w_e \rho_m N_w d_w \right] n_g^{-1} + K_{gw} N_w N_g - \dot{a}^{-1} \left(v_M^1 w_g^2 N_g^2 + v_M^2 (1 - w_g)^3 N_g^3 \right), \quad (8)$$

дополненной выражением, связывающим сопротивление движению дислокации

$$\tau = \tau_f + \alpha G b \rho_m^{1/2} + \alpha_w G b \rho_{+/-}^{1/2} + \alpha_g G b \rho_g^{1/2} - (4\pi)^{-1} G b N_w \lg(N_w b) \quad (9)$$

через дефектную структуру, содержащую дислокации леса и границы разориентации, с характеристиками линейных и плоских дефектов и уравнением для скорости сдвиговой деформации $\dot{\epsilon} = \text{const}$.

Система (1)–(8) отражает лишь общую методику построения уравнений кинетики деформационных дефектов, полное выписывание уравнений нецелесообразно. Получение выражения для каждого из параметров представленных уравнений, как правило, сводится к решению отдельной задачи. Существуют некоторые отличия для разных типов сплавов, однако эти задачи могут быть решены. Тем не менее в силу большого числа этих задач и вследствие трудностей, возникающих при их решении, чаще всего с целью планирования эксперимента при создании сплава или разработки технологии его последующей обработки имеет смысл произвести подбор значений тех параметров, которые еще не имеют достоверной оценки.

В различных металлах могут реализовываться следующие сценарии эволюции величины c_j . Первый сценарий: пороги неподвижны, и при высокой энергии дефекта упаковки за каждым порогом, начиная с места его образования, тянется цепочка точечных дефектов до конца площадки $\Gamma \Lambda_s \ell_d$. Второй сценарий: пороги подвижны, плотность дислокаций высокая, а расстояние между порогами настолько мало, что пороги разных знаков успевают аннигилировать за время, значительно меньшее, чем время заметания площадки $\Gamma \Lambda_s \ell_d$ винтовым сегментом; на сегменте образуется стационарная плотность порогов, соответствующая плотности дислокаций. Третий сценарий: на первой стадии расстояние между порогами велико, и они не успевают аннигилировать; на второй стадии начинается активная аннигиляция, и возможно достижение стационарной плотности; однако если при дальнейшем повышении плотности дислокаций формируются разориентированные субструктуры, то аннигиляция уменьшается вследствие снижения вероятности наличия рядом порога другого знака и реализуется переход в другое равновесное состояние.

В представленном исследовании использовано выражение для динамически равновесной плотности дислокаций $c_j^{\text{dyn}}(v_s) = (\beta_j \xi \rho v_s w_j^{-1} v_j^{-1})^{1/2}$, где средняя скорость винтовых сегментов подчиняется экспериментально непротиворечивой логистической зависимости (рис. 5) [19, 20]:

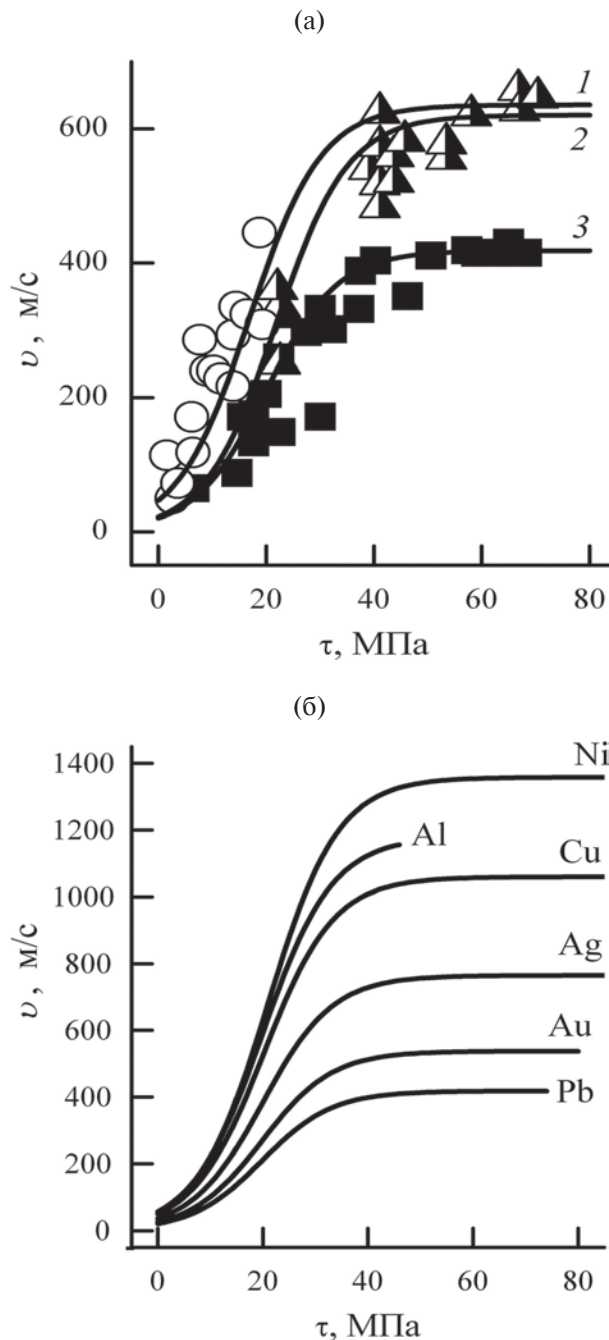


Рис. 5. Логистическая кривая зависимости средней скорости движения винтовых сегментов от напряжения [19]: сравнение с экспериментальными данными для свинца при 4.2 (1), 77 (2), 300 К (3) (а); данные расчетов для различных металлов при комнатной температуре (б).

$$\begin{aligned}
 v_s(\tau, T) &= \left(v_m^{-1}(T) + v_T^{-1}(\tau, T) \right)^{-1} = \\
 &= \left(v_m^{-1}(T) + v_0^{-1} \exp(k_B^{-1} T^{-1} (U_0 - \gamma \tau)) \right)^{-1} = \\
 &= w_j^2 \beta_j^{-1} \xi^{-1} v_j V_a \left(V_a K_v^{-2} + \exp(V_a (\tau_n - \tau)) \right)^{-1},
 \end{aligned}$$

которая может быть представлена как среднее гармоническое термоактивируемой и динамически равновесной скорости движения дислокационных сегментов.

На рис. 6 приведены данные моделирования формирования и накопления разориентаций,

представленные в виде характеристик деформационных структур в условиях умеренной и глубокой деформации. Проведено сравнение с экспериментальными данными. Очевидно уменьшение расстояния между малоугловыми стенками (рис. 6а) до стадии формирования фрагментов, которая соответствует среднему расстоянию, равному размеру фрагментов ~ 1 мкм, и углу разориентации $\sim 8^\circ$ (рис. 6б). Из рис. 6в можно понять, что при мегапластических деформациях плотность границ зерен на порядок превосходит плотность границ фрагментов. Вследствие механизмов динамической

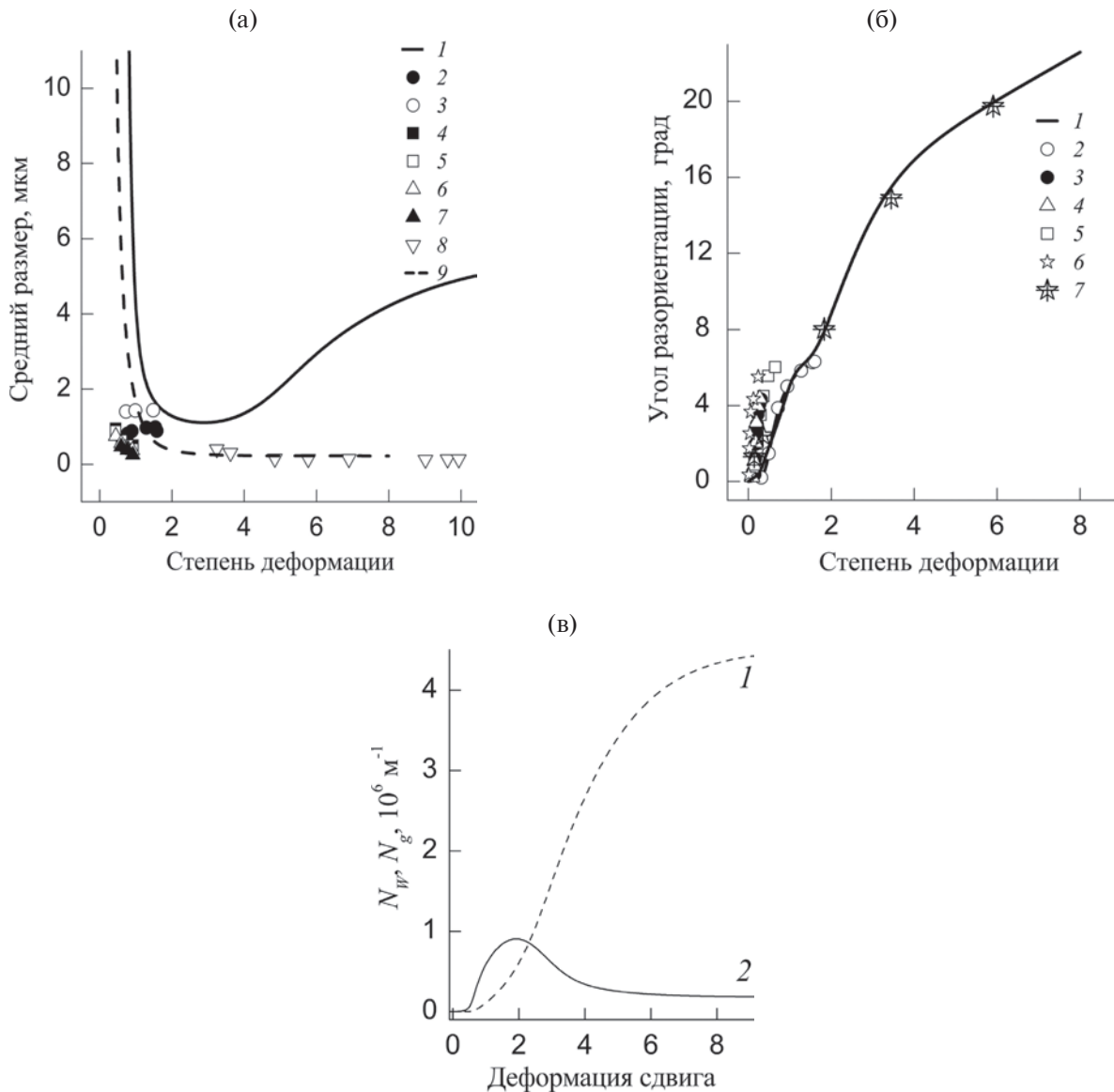


Рис. 6. Зависимости параметров разориентированных субструктур от степени сдвиговой деформации (а): средние размеры фрагментов (1) и зерен (9); экспериментальные данные: монокристалл Ni, ориентация [100] при температурах 293 (2) и 673 К (3), Cu + 0.5Al (4), Cu + 5Al (5), Cu + 0.4Mn (6), Cu + 6Mn (7), Ni (8) [21]. Непрерывный средний угол разориентации (1), экспериментальные данные для: никеля (2, 3); Cu (4) [22]; сплава меди Cu + 12Al (5); Al (4–6) [23]; Cu (7) [24] (б). Плотности высокоугловых N_g (1) и малоугловых N_w (2) границ разориентации в Ni (в).

рекристаллизации интенсивность накопления высокоугловых стенок уменьшается и, начиная с некоторой степени деформации, средний размер зерна сохраняется постоянным.

Последующее деформирование ведет к росту суммарной разориентации фрагментов зерен, но наблюдается увеличение расстояния между малоугловыми стенками, если рассматривать весь объем деформируемого материала. Однако локально деформация сконцентрирована внутри зерен, где происходит накопление малоугловых стенок, приводящее к измельчению зеренной структуры. Выбранный набор параметров модели не позволяет получить вторичную фрагментацию на фоне динамической рекристаллизации. Это недостаток выбранного набора параметров модели, и требуется дальнейший поиск возможных режимов работы динамической системы, отвечающих наблюдаемым явлениям.

В экспериментально фиксируемый средний угол разориентации:

$$\theta = 2\arcsin\left[0.5Db\left(w_m^+w_m^w\rho_m + w_w^+\rho_w + w_g^+\rho_g\right)\right] = 2\arcsin(0.5bD\rho_\theta),$$

вносят вклад все дислокации, образующие локально избыточную плотность ρ_θ , включая скопления сдвигообразующих дислокаций, малоугловые и высокоугловые границы разориентации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты моделирования формирования и накопления разориентаций свидетельствуют о том, что используемая при исследовании математическая модель сдвиговой пластической деформации и упрочнения соответствует физическим представлениям о механизмах генерации, взаимодействия и трансформации деформационных субструктур. В частности, она подтверждает влияние точечных дефектов на формирование разориентированных субструктур.

В случае ГЦК-металлов с высокой энергией дефекта упаковки получены зависимости изменения параметров разориентированных субструктур с увеличением степени сдвиговой деформации, количественно близкие к экспериментально наблюдаемым. Для металлов с низкой энергией дефекта упаковки, а также упорядоченных сплавов требуется дополнительное исследо-

вание влияния энергии упаковки на накопление порогов и другие параметры представленной выше математической модели.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FEMN-2023-0003).

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hoffmann A.L.* Metal Forming: Interrelation Between Theory and Practice. // Proc. Symp. on the Relation Between Theory and Practice of Metal Forming. Cleveland, Ohio, October, 1970. Boston: Springer, 2012. P. 503.
2. *Новиков И.И., Портной В.К.* Сверхпластичность сплавов с ультрамелким зерном. М.: Металлургия, 1981. 168 с.
3. *Смирнов О.М.* Обработка металлов давлением в состоянии сверхпластичности. М.: Машиностроение, 1979. 184 с.
4. *Утяшев Ф.З., Рааб Г.И.* Научные основы деформационных технологий формирования ультрамелкозернистых и наноструктурных объемных материалов. Вологда: Инфра-Инженерия, 2021. 160 с.
5. *Zhilyaev A.P., Pshenichnyuk A.I., Utyashev F.Z., Raab G.I.* Superplasticity and Grain Boundaries in Ultrafine-Grained Materials. Elsevier, 2020. 416 p.
6. *Утяшев Ф.З., Рааб Г.И., Валитов В.А.* Деформационное наноструктурирование металлов и сплавов. Монография. СПб.: Научные технологии, 2020. 185 с.
7. *Рыбин В.В.* Большие пластические деформации и разрушение металлов. М.: Металлургия, 1986. 224 с.
8. *Корзникова Г.Ф., Халикова Г.Р., Миронов С.Ю., Алетдинов А.Ф., Корзникова Е.А., Конькова Т.Н., Мышляев М.М.* // Физическая мезомеханика. 2022. Т. 25. № 2. С. 47. https://doi.org/10.55652/1683-805X_2022_25_2_47
9. *Еникеев Ф.У.* // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2008. № 1. С. 43.
10. *Варгин А.Н., Бурханов Г.С., Зунг Нгуен Суан, Полькин В.И.* // Международный научный журнал. 2013. № 6. С. 65.
11. *Рудаев Я.И.* // Научно-технические ведомости СПбГТУ. 2005. № 2. С. 57.
12. *Перевезенцев В.Н., Свирина Ю.В.* // Журнал технической физики. 1998. Т. 68. № 12. С. 39.
13. *Higashi K., Nieh T.G., Mabuchi M., Wadsworth J.* // Scr. Metall. Mater. 1995. V. 32. № 7. P. 1079.
14. *Demirtas M., Kawasaki M., Yanar H., Purcek G.* // Mater. Sci. Eng. A. 2018. № 730. P. 73. Doi: 10.1016/j.msea.2018.05.104

15. Demirtas M., Purcek G., Yanar H., Zhang Z.J., Zhang Z.F. // J. Alloys Compd. 2016. № 663. P. 775. Doi: 0.1016/j.jallcom.2015.12.142
16. Старенченко В.А., Черепанов Д.Н., Соловьёва Ю.В., Попов Л.Е. // Изв. вузов. Физика. 2009. № 4. С. 60.
17. Старенченко В.А., Черепанов Д.Н., Селиваникова О.В. // Изв. вузов. Физика. 2014. Т. 57. № 2. С. 4.
18. Кульман-Вильсдорф Д. // Физическое металловедение / Ред. Кан Р. Вып. 3. Дефекты кристаллического строения механические свойства металлов и сплавов. М.: Мир, 1968. 484 с.
19. Старенченко В.А., Черепанов Д.Н., Слободской М.И. // Изв. вузов. Физика. 2009. № 9/2. С. 108.
20. Parameswaran V.R., Weertman J. // Met. Trans. 1971. V. 2. P. 1233.
21. Красноперова Ю.Г., Воронова Л.М., Дегтярев М.В., Чашухина Т.И., Реснина Н.Н. // Физика металлов и металловедение. 2015. Т. 116. № 1. С. 1.
22. Mader S., Seeger A. // Acta Metall. 1960. V. 8. P. 513.
23. Staubwasser N. // Acta Metall. 1959. V. 7. Iss. 1. P. 43.
24. Беляков А.Н. // Физика металлов и металловедение. 2009. Т. 108. № 4. С. 412.

Mechanisms of Formation and Accumulation of Misorientations in Deformable Metals and Alloys

D. N. Cherepanov^{1, 2, *}, Yu. V. Solov'eva^{1, **}, V. A. Starenchenko¹

¹Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, 634003 Russia

²Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk, 634003 Russia

*e-mail: d_n_ch@mail.ru

**e-mail: j_sol@mail.ru

The formation of misoriented substructures in plastically deformable metal materials has been theoretically studied. Expressions are obtained for the intensity of accumulation of low-angle and high-angle misorientation boundaries. Within the framework of a mathematical model of shear plastic deformation and hardening, numerical calculations of the dependences of the average characteristics of a defective medium on the degree of deformation under conditions of uniaxial compression with a constant strain rate at room temperature are performed. It is shown that the intensity of generation of low-angle tilt walls depends significantly on the scenario of changes in the density of jogs on the screw segments of dislocation loops emitted by dislocation sources. The main mechanism for the formation of low-angle walls is the rearrangement of clusters of edge segments of dislocation loops into tilt dislocation walls under the influence of flows of interstitial atoms generated by moving screw segments. It is assumed that low-angle walls merge into one until the total misorientation angle of the merged walls reaches a critical value of about 10°, after which the distance between dislocations in the wall decreases to the corresponding critical value and further penetration of individual dislocations into the wall becomes impossible. The expression for the intensity of the formation of high-angle boundaries was obtained as a consequence of the continuation of the work of dislocation sources and the formation of clusters of low-angle walls, the total energy of which is higher than the energy of an equilibrium high-angle boundary at the same misorientation.

Keywords: metals, shear plastic deformation, stress, mathematical modeling, defects, dislocations, interstitial atoms, tilt dislocation walls, misorientation angle, high-angle boundaries, boundary energy, defect kinetics, jog density.

УДК 677.529

ВЛИЯНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ НА ПРОЧНОСТЬ САПФИРОВОГО ВОЛОКНА

© 2024 г. Д. О. Стрюков^а *, В. М. Кийко^а, В. Н. Курлов^а

^аИнститут физики твердого тела РАН, Черноголовка, 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 30.04.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 19.06.2023 г.

В работе испытаны на прочность волокна сапфира, полученные модифицированным методом Степанова. Исследование поверхности сапфировых волокон, получаемых из расплава, показывает, что шероховатость волокон возникает в основном за счет его колебания в восходящих газовых потоках в процессе выращивания. Изучено влияние шероховатости поверхности волокна на его прочность. Для снижения шероховатости использовали систему стабилизации диаметра волокон, позволившую снизить параметры шероховатости до нескольких десятков нанометров. При проведении испытаний установлено, что снижение шероховатости поверхности волокна приводит к повышению его прочности, а прочность волокон убывает с длиной в степенной зависимости.

Ключевые слова: выращивание волокон из расплава, сапфировое волокно, метод Степанова/EFG, шероховатость, прочность.

DOI: 10.31857/S1028096024010148, **EDN:** DGGQSU

ВВЕДЕНИЕ

Необходимый баланс прочности, трещиностойкости и сопротивления ползучести в высокотемпературных композиционных материалах может быть достигнут за счет армирования металлических или керамических матриц монокристаллическими сапфировыми (Al_2O_3) волокнами [1–3]. Высокая механическая прочность волокон, которые воспринимают основную долю нагрузки в композитах, в сочетании с их стойкостью к термоудару, химической инертностью, высоким сопротивлением ползучести при температурах до 1600°C, структурной стабильностью и сопротивлением окислению при высоких температурах являются наиболее критичными свойствами таких материалов.

Для выращивания сапфировых волокон из расплава был использован метод EFG (edge defined, film-fed growth) [4–6], который основан на концепции формообразования, предложенной А.В. Степановым [7]. Данный метод в групповом варианте имеет ряд преимуществ по сравнению с другими альтернативными

способами выращивания волокон сапфира из расплава, такими как метод микровытягивания вниз (μ -PD – micro-pulling-down) [8, 9], бестигельный метод выращивания с пьедестала с использованием лазерного нагрева (LHPG – laser-heated pedestal growth) [10, 11], и метод внутренней кристаллизации (ICM-internal crystallization method) [12, 13].

Сапфировые волокна, полученные методом Степанова/EFG, существенно превосходят по прочности волокна, полученные методом внутренней кристаллизации, а также намного ниже стоимости волокон, выращенных методами LHPG и μ -PD, что существенно препятствует использованию последних для конструктивных применений.

В настоящей работе представлены результаты группового процесса выращивания из расплава высококачественных волокон сапфира модифицированным методом Степанова/EFG со стабилизацией диаметра волокон непосредственно в процессе их выращивания. Также приведены экспериментально полученные зависимости прочности волокон от длины.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИСПЫТАНИЯ ВОЛОКОН САПФИРА

Процесс выращивания сапфировых волокон из расплава модифицированным методом Степанова/EFG проводили в атмосфере аргона (давление в ростовой камере 1.2–1.5 атм) на установках индукционного нагрева “НИКА” и “РУМО-1С”, оснащенных высокочувствительным датчиком веса кристалла, с максимальной длиной выращиваемых кристаллов 0.5 и 1.3 м соответственно. Схема выращивания волокон показана на рис. 1. В качестве шихты использовали бой кристаллов, выращенных методом Вернейля, а оснастка была изготовлена из технического чистого молибдена. Выбор молибдена обусловлен стойкостью к высоким температурам в среде аргона в тепловой зоне и отсутствием химического взаимодействия с расплавом оксида алюминия, а также простотой механической обработки. Выращивание волокон сапфира осуществляли в кристаллографическом направлении [001] вдоль оси волокна, затравку фиксировали на верхнем штоке ростовой установки с помощью специально разработанных затравкодержателей.

Выращивание волокон групповым методом [14] с использованием кругового или линейного расположения капилляров формообразователей (рис. 2) позволяет существенно повысить производительность метода и обеспечить реальное использование их в качестве армирующей компоненты в конструкционных композитных материалах.

Выращивание волокон методом Степанова/EFG может сопровождаться образованием как объемных, так и поверхностных дефектов, которые оказывают влияние на механические и оптические характеристики сапфировых волокон. Дефекты в виде газовых включений размером 1–5 мкм (рис. 3) образуются в результате захвата кристаллом выделяющихся из расплава растворенных газов и концентрируются в основном в приповерхностном слое волокна. Их размеры и количество, прежде всего, зависят от скорости вытягивания волокон. Относительно большие скорости сопровождаются увеличением высоты столба расплава над рабочей кромкой формообразователя, что приводит к снижению температурного градиента в расплаве и увеличению переохлаждения в объеме мениска расплава. Переохлаждение (в первую очередь — концентрационное), возникающее при высоких скоростях выращивания, ведет

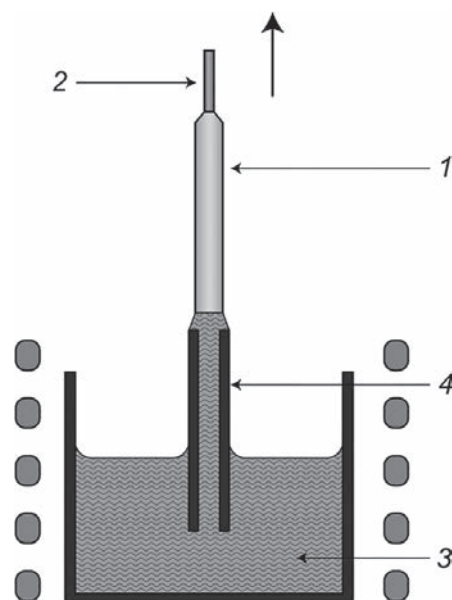


Рис. 1. Схема выращивания сапфирового волокна методом Степанова/EFG: 1 — кристалл; 2 — затравка; 3 — расплав; 4 — формообразователь.

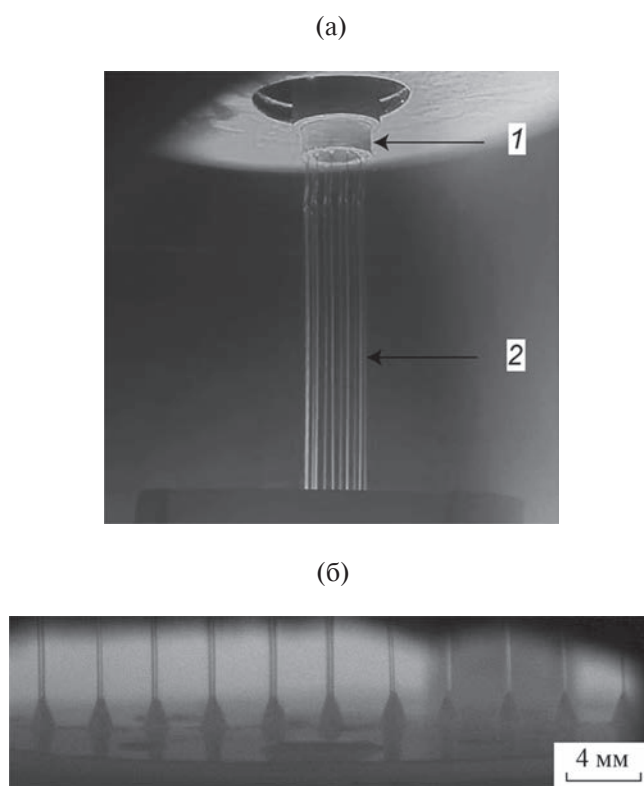


Рис. 2. Выращивание волокон групповым способом: а — с круговым расположением капиллярных каналов формообразователя; 1 — затравочный кристалл, 2 — волокна; б — с линейным расположением каналов.

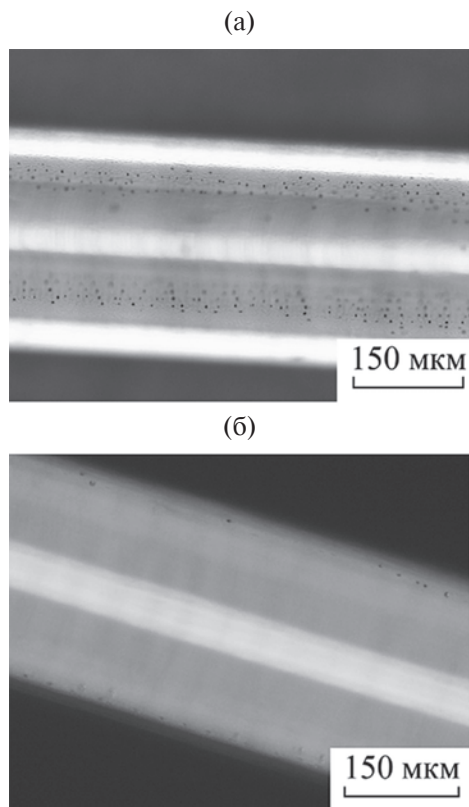


Рис. 3. Сапфировые волокна диаметром 200 мкм, выращенные со скоростью вытягивания 300 (а) и 125 мм/ч (б).

к морфологической неустойчивости положения фронта кристаллизации и массовому захвату газовых включений, снижающих прочность волокон. При уменьшении скорости вытягивания количество газовых включений снижается.

Наиболее существенное влияние на прочность волокон оказывает наличие поверхностных дефектов, которые в первую очередь определяются шероховатостью поверхности [15]. При выращивании сапфировых волокон методом Степанова/EFG одним из главных факторов, влияющих на поверхностные качества волокна, является стабильность мениска расплава. Малый диаметр и объем мениска расплава под фронтом кристаллизации приводит к колебаниям сапфирового волокна в процессе его выращивания в восходящем газовом потоке тепловой зоны. Колебание волокна, находящегося в зацеплении с мениском расплава, возникает на длине 200–300 мм (чем меньше диаметр волокна, тем раньше возникает колебание) и при дальнейшем выращивании амплитуда колебания увеличивается, что приводит к изменению поперечного сечения и шероховатости поверхности волокна

(рис. 4) и, как следствие, существенному снижению его прочности.

Для снижения шероховатости разработана система стабилизации диаметра волокон в процессе их выращивания. Принцип работы системы стабилизации волокна состоит в принудительном контакте выращиваемых волокон с двумя сапфировыми валками, расположенными на высоте 20–50 мм от рабочего торца формообразователя (рис. 5а). Волокна пропускают между сапфировыми валками диаметром 4–7 мм, которые могут свободно перемещаться в желобе молибденовой подставки и за счет своего веса несколько зажимают волокна между собой, что обеспечивает возможность беспрепятственного прохождения волокон между валками и предотвращение их колебания (и, как следствие, изменение поперечного сечения и шероховатости) в зоне контакта с мениском расплава на рабочем конце формообразователя. Сапфировые валики выступают здесь в качестве демпфера точки фиксации волокон, что существенно снижает амплитуду их колебаний и, как следствие, повышает качество поверхности сапфировых волокон (рис. 5б) [16].

На рис. 6 показан двумерный профиль выращиваемых волокон с использованием системы стабилизации волокна. Параметры шероховатости поверхности волокон определяли на стилусном профилометре Taylor Hobson Talystep. В связи со сложностью формы были подобраны режимы скорости, длины пути, а также методы анализа данных. При построе-

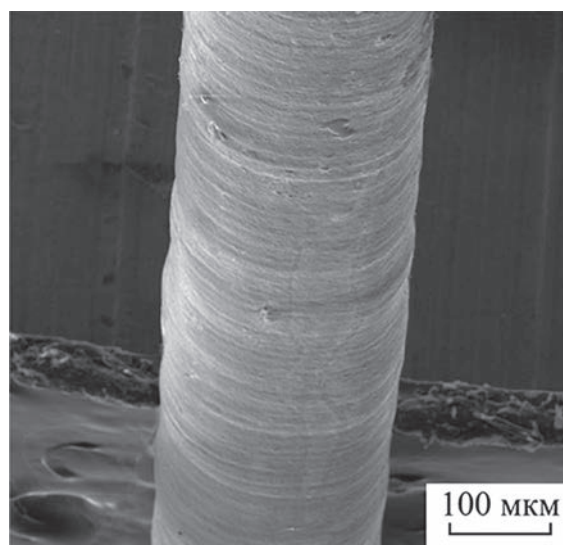


Рис. 4. Сапфировое волокно, выращенное без использования системы стабилизации диаметра.

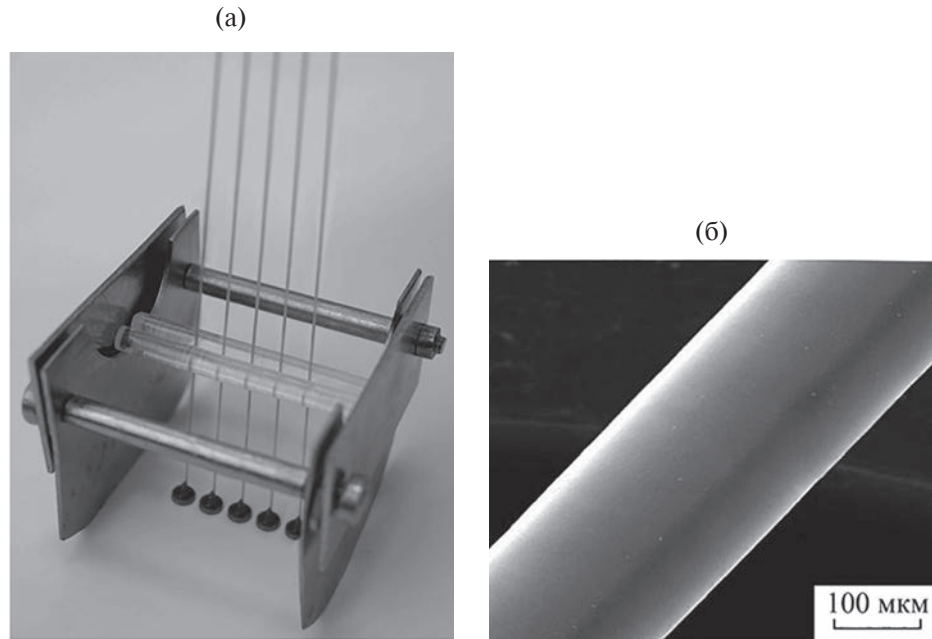


Рис. 5. Принцип работы системы стабилизации диаметра волокна (а) и волокно, выращенное с использованием данной системы (б).

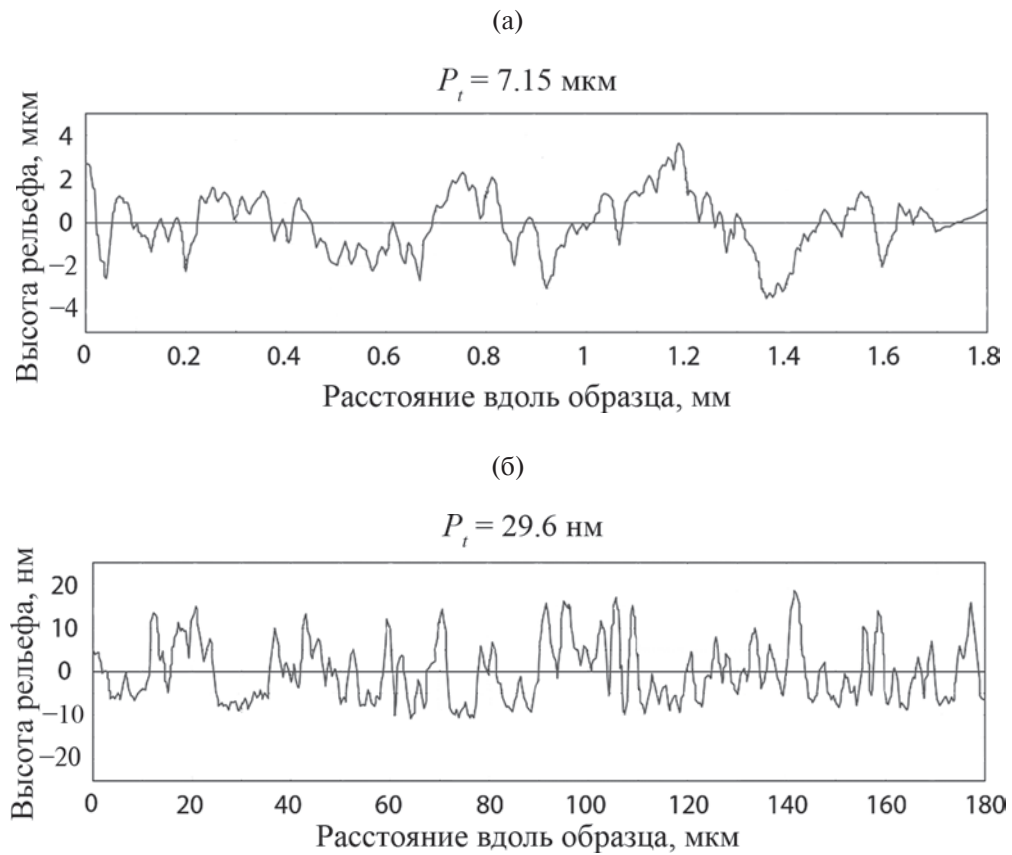


Рис. 6. Шероховатость поверхности сапфировых волокон, выращенных в обычном режиме (а) и с использованием системы стабилизации диаметра (б). P_t – сумма высоты наибольшего выступа и глубины наибольшей впадины рельефа поверхности.

нии профиля учитывали цилиндрическую поверхность измеряемого образца, и все значения указаны к эквивалентной плоской поверхности. Сумма высоты наибольшего выступа и глубины наибольшей впадины P_t рельефа поверхности такого волокна, выращенного с использованием системы стабилизации его диаметра, составило 29.6 нм. Параметры шероховатости волокна, выращенного с использованием системы стабилизации волокна, уменьшились почти на 3 порядка по сравнению с волокном, полученным без использования этой системы.

Прочность волокон при изгибе при комнатной температуре определяли посредством наматывания волокон на серию жестких круговых цилиндров последовательно от максимального до минимального диаметра, как описано в [17]. В результате намотки происходят изломы волокон. На каждом шаге с учетом диаметров волокон и цилиндров подсчитывают максимальную деформацию, возникающую в волокне при разрушении, и среднее расстояние между изломами вдоль волокна. В результате получа-

ется зависимость деформации при разрушении волокна от его длины. Поскольку деформационное поведение материала волокон сапфира линейно вплоть до разрушения, умножением значения деформации при разрушении на величину модуля Юнга материала волокна получаем зависимость прочности волокна от его длины. Величина модуля Юнга для сапфира была принята равной 400 ГПа. На рис. 7 показаны результаты таких испытаний. Прочность волокон убывает в степенной зависимости от их длины. Прочность волокон соответствует мировому уровню [18–20]. В приведенном диапазоне диаметров волокон наблюдается тренд увеличения прочности с ростом диаметров, факт, который требует дополнительных специальных исследований.

На рис. 8 показаны сравнительные результаты испытаний волокон: обычного волокна и волокна, полученного с устройством для стабилизации его диаметра. Использование системы стабилизации существенно снижает наличие грубых поверхностных дефектов, обеспечивая

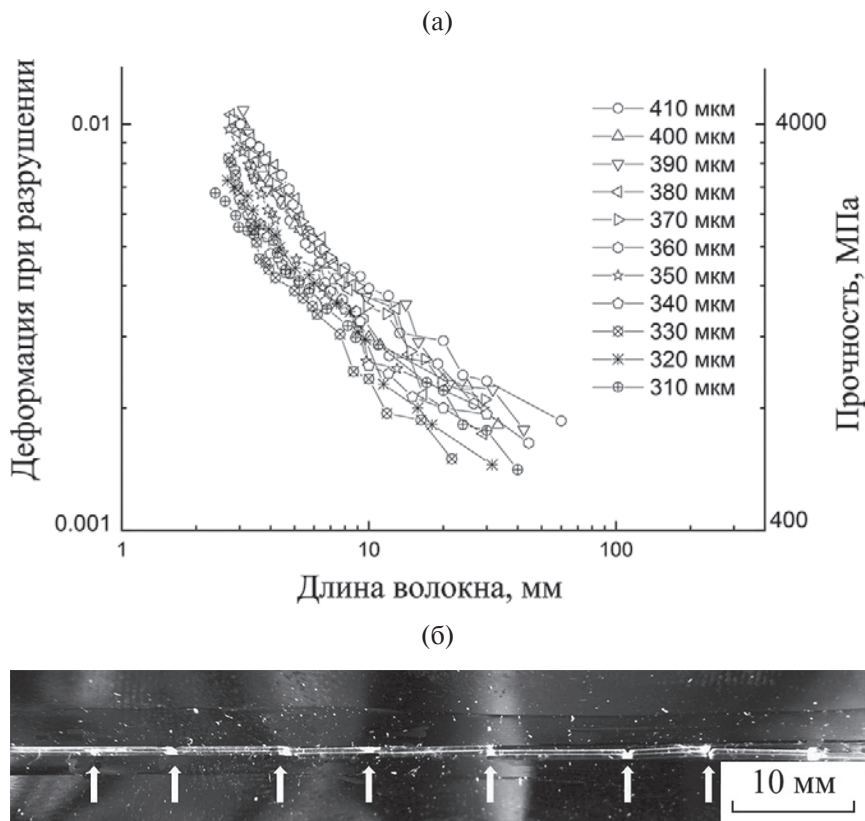


Рис. 7. Результаты испытаний партии волокон: зависимости предельной деформации при разрушении и прочности волокон от длины и диаметров поперечного сечения (указано в поле графика) (а); волокно после испытаний (б), стрелками показаны изломы волокон.

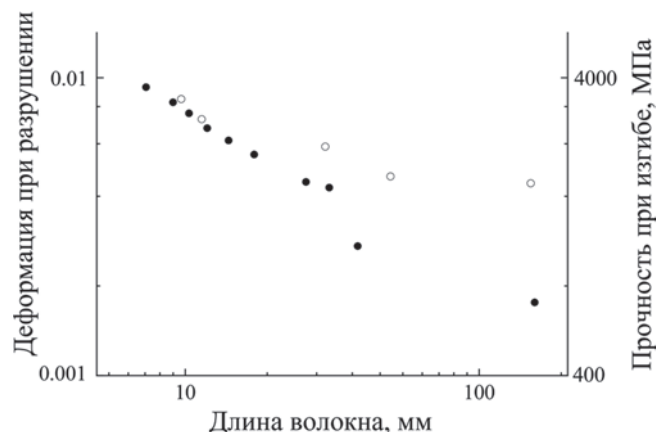


Рис. 8. Зависимости предельной деформации и прочности волокон от длины обычного волокна (●) и волокна, выращенного с устройством для стабилизации диаметра (○).

возрастание прочности на длине волокон 100 мм на 1000 МПа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из расплава оксида алюминия модифицированным методом Степанова/EFG получены и испытаны на прочность волокна сапфира. Использование системы стабилизации диаметра волокон позволило уменьшить шероховатость поверхности на три прядка и, как следствие, существенно увеличить их прочность, что было продемонстрировано результатами испытаний. Установлено, что прочность волокон убывает с длиной в степенной зависимости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Handbook of Ceramic Composites / Ed. Bansal N.P. Kluwer Academic Publishers, 2005.
- Metallic Matrix Composites / Ed. Kreider K.G. Academic Press, 1974.
- Tewari S.N., Asthana R., Noebe R.D. // Metallurgical Transactions A. 1993. V. 24. P. 2119. <https://doi.org/10.1007/BF02666345>
- Chalmers B., LaBelle H.E., Mlavsky A.I. // J. Crystal Growth. 1972. V 13/14. P. 84. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(72\)90067-X](https://doi.org/10.1016/0022-0248(72)90067-X)
- LaBelle H.E. // J. Crystal Growth. 1980. V. 50. P. 8. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(80\)90226-2](https://doi.org/10.1016/0022-0248(80)90226-2)
- Kurlov V.N., Rossolenko S.N., Abrosimov N.V., Lebbou Kh. Shaped Crystal Growth in Crystal Growth Processes Based on Capillarity Czochralski, Floating Zone, Shaping and Crucible Techniques / Ed. Duffar Th. John Wiley & Sons, 2010. P. 277. <https://doi.org/10.1002/9781444320237.ch5>
- Степанов А.В. Будущее металлообработки. Ленинград: Лениздат, 1963. 131 с.
- Rudolph P., Fukuda T. // Cryst. Res. Technol. 1999. V. 34. P. 3. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4079\(199901\)34:1<3::AID-CRAT3>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4079(199901)34:1<3::AID-CRAT3>3.0.CO;2-X)
- Fiber Crystal Growth from the Melt / Eds. Fukuda T., Rudolph P., Uda. S. Springer-Verlag, 2004. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-07214-1>
- Feigelson R.S. // J. Crystal Growth. 1986. V. 79. P. 669. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(86\)90535-X](https://doi.org/10.1016/0022-0248(86)90535-X)
- Merberg G.N., Harrington J.A. // Appl. Optics. 1993. V. 32. P. 3201. <https://doi.org/10.1364/AO.32.003201>
- Mileiko S.T., Kazmin V.I. // J. Mater. Sci. 1992. V. 27. P. 2165. <https://doi.org/10.1007/BF01117932>
- Kurlov V.N., Kiiko V.M., Kolchin A.A., Mileiko S.T. // J. Crystal Growth. 1999. V. 204. P. 499. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(99\)00213-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00213-4)
- Kurlov V.N., Stryukov D.O., Shikunova I.A. Growth of sapphire and oxide eutectic fibers by the EFG technique. // J. Physics: Conf. Series. 2016. V. 673. P. 0120175. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/673/1/012017>
- Магунов А.Н. Лазерная термометрия твердых тел / А. Н. Магунов. — М.: Физматлит, 2001. 224 с.
- Katyba G.M., Zaytsev K.I., Dolganova I.N., Chernomyrdin N.V., Ulitko V.E., Rossolenko S.N., Shikunova I.A., Kurlov V.N. // Prog. Crystal Growth Characterization Mater. 2021. V. 61. P. 100523. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2021.100523>
- Kiiko V.M., Mileiko S.T. // Composites Sci. Technol. 1999. V. 59. № 13. P. 1977. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(99\)00054-8](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(99)00054-8)
- Single Crystal Sapphire Optical Fiber (2023) Photran LLC. <https://www.photran.com>
- Crystal fiber pioneers (2023) MicroMaterials Inc., Tampa, FL, U.S.A. <http://www.micromaterialsinc.com/>
- High Power Laser Gain Module Taranis for Short Pulses Lasers (2023) FiberCryst, France. <https://www.fibercryst.com/>

Effect of Surface Roughness on the Strength of Sapphire Fiber

D. O. Stryukov^{1, *}, V. M. Kiiko¹, V. N. Kurlov¹

¹*Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

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

In this work, sapphire fibers formed using the modified Stepanov/EFG method were tested for strength. A study of the surface of sapphire fibers obtained from the melt shows that the roughness of the fibers arises mainly due to its fluctuation in ascending gas flows during the growth process. The paper investigates the effect of fiber surface roughness on its strength. To reduce the roughness, the fiber diameter stabilization system was used, which enable to reduce the roughness parameters to tens of nanometers. When testing according to the original method, it was found that a decrease in the surface roughness of the fiber leads to an increase in its strength. And the strength of the fibers decreases with length in a power law.

Keywords: fiber growth from the melt, sapphire fibers, Stepanov/EFG technique, roughness, strength.

УДК 539.2

ВЛИЯНИЕ ИЗГИБА ОТРАЖАЮЩИХ ПЛОСКОСТЕЙ НА РАСПРОСТРАНЕНИЕ АНОМАЛЬНОЙ ВОЛНЫ ПРИ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ

© 2024 г. И. А. Смирнова^а, Э. В. Суворов^{а, *}

^аИнститут физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна РАН,
Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 26.04.2023 г.

После доработки 20.06.2023 г.

Принята к публикации 20.06.2023 г.

Методами численного моделирования изучено влияние изгиба отражающих плоскостей на распространение аномальной волны при дифракции рентгеновского излучения в кристаллах. Установлено, что знак изгиба отражающих плоскостей кардинальным образом влияет на распространение рентгеновского волнового поля в кристалле. Показано, что при определенных параметрах изгиба подавляется эффект Бормана.

Ключевые слова: дифракция, интерференция, рентгеновские лучи, кристаллическая решетка, монокристаллы, интерференционные полосы, дефекты кристаллической решетки, локальные деформации, изгиб отражающих плоскостей, знак изгиба.

DOI: 10.31857/S1028096024010153, EDN: DFTJBY

ВВЕДЕНИЕ

Получение дифракционного изображения дефектов кристаллической решетки в рентгеновской топографии — многоступенчатый и сложный процесс. От его расшифровки, с одной стороны, зависит точность сведений, получаемых экспериментатором о дефектах. С другой стороны, процессы формирования рентгеновского волнового поля при дифракции на локальных искажениях кристаллической решетки представляют самостоятельный интерес для физики рассеяния рентгеновских лучей.

В [1–4] отмечено влияние знака изгиба отражающих плоскостей на интенсивность регистрируемой дифракционной картины. Особый интерес представляет поведение аномальной волны, так как именно в этом случае эффект становится наиболее заметным.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В [2] исследовано секционное дифракционное изображение краевой дислокации в

толстом (1810 мкм) монокристалле кремния, расположенной перпендикулярно его поверхности (бормановский контраст). На рис. 1а [4] показано локальное деформационное поле такой дислокации. Из рисунка видно, что деформационное поле краевой дислокации симме-

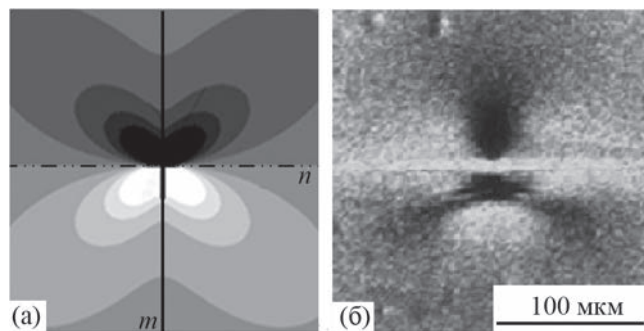


Рис. 1. Краевая дислокация: а — плоское изображение поля локальной разориентации [5] (m — плоскость зеркальной симметрии, n — плоскость цветной симметрии); б — наблюдаемое в эксперименте дифракционное изображение [2] (монокристалл Si толщиной 1810 мкм, поверхность кристалла (111), отражение $\bar{2}20$, излучение $\text{CuK}\alpha$).

трично относительно вертикальной плоскости (m) и имеет цветную симметрию относительно горизонтальной плоскости (n). Именно относительно горизонтальной плоскости наблюдается яркая асимметрия регистрируемого дифракционного изображения на секционной топограмме (рис. 16). Понятно, что эта особенность структуры изображения связана с деформацией отражающих плоскостей. В [2] методами численного моделирования волнового поля в треугольнике рассеяния установлено, что это связано с фокусировкой и дефокусировкой аномальной волны в сложном поле локальной разориентации. Однако структура поля локальной разориентации краевой дислокации сложна, поэтому в [2] не удалось разобраться в деталях этого явления.

Необычность наблюдаемой на рентгеновской топограмме (рис. 16) асимметрии изображения краевой дислокации становится особенно наглядной при рассмотрении трехмерного изображения поля ее локальной разориентации. На рис. 2 приведено трехмерное изображение поля локальной разориентации краевой дислокации и три его сечения [5].

Похожее явление наблюдалось и в [3, 4] при исследовании поведения интерференционных деформационных полос, образующиеся в геометрии Брэгга при изгибе отражающих плоскостей. Установлено, что при изменении знака изгиба заметно меняется интенсивность деформационных полос. В работе отмечается, что это связано с фокусировкой волнового поля — при одном знаке изгиба плоскостей волновое поле фокусируется, а при другом дефокусируется. В случае упругого поля дислокации трудно

разобраться в асимметрии дифракционного изображения из-за сложного вида поля локальной разориентации краевой дислокации.

Для понимания физических механизмов этого явления, по-видимому, необходимо исследовать более простой случай — лауэвскую и бормановскую дифракцию на изогнутых отражающих плоскостях, перпендикулярных вектору дифракции. В представленной работе методами численного интегрирования уравнений Такаги [6–9] изучено влияние изгибной деформации таких плоскостей кристаллической решетки на формирование дифракционного волнового поля в треугольнике рассеяния. Все расчеты выполнены для монокристалла кремния толщиной 1500 мкм, излучение CuK_α (аномальное прохождение рентгеновских лучей), поверхность (110), отражающие плоскости ($\bar{2}20$), расстояние от источника до кристалла 10 см. Используемые в работе обозначения знаков изгиба плоскостей показаны на рис. 3.

Результаты численного моделирования интенсивности в центре треугольника рассеяния на выходной поверхности кристалла в зависимости от радиуса изгиба отражающих плоскостей приведены на рис. 4. Анализ приведенной зависимости позволяет сделать некоторые выводы: при больших радиусах изгиба отражающих плоскостей интенсивность стремится к интенсивности идеального кристалла; при малых радиусах наблюдается подавление эффекта Бормана; поведение интенсивности существенно зависит от знака радиуса изгиба — при уменьшении положительного значения радиуса изгиба наблюдается рост интенсивности аномальной волны

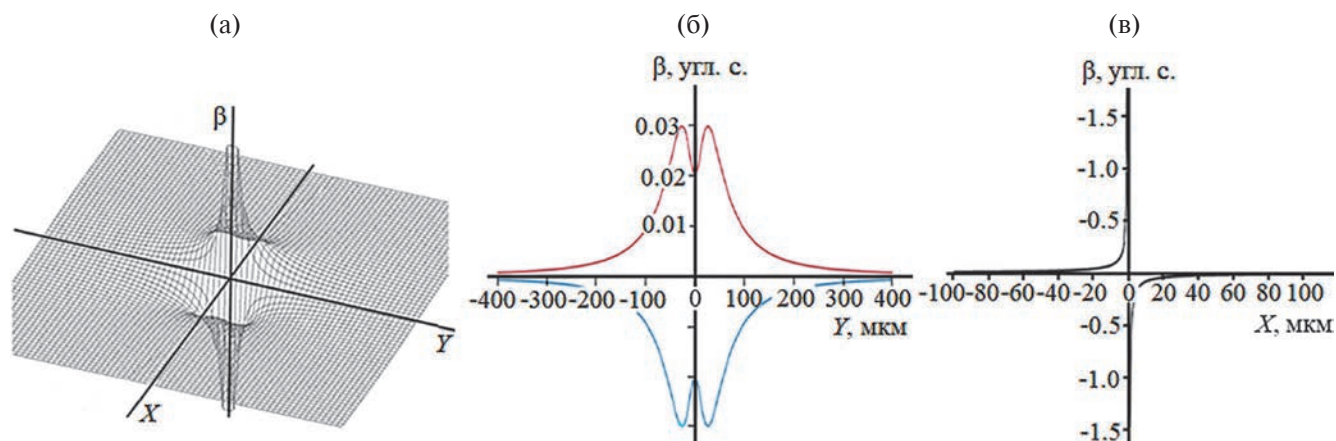


Рис. 2. Трехмерное изображение поля локальной разориентации β краевой дислокации (а); двумерные сечения, параллельные плоскости $Y\beta$, на расстояниях от начала координат $x_1 = 35$, $x_2 = -35$ мкм; в — сечение, параллельное плоскости $X\beta$, при $x = 0$.

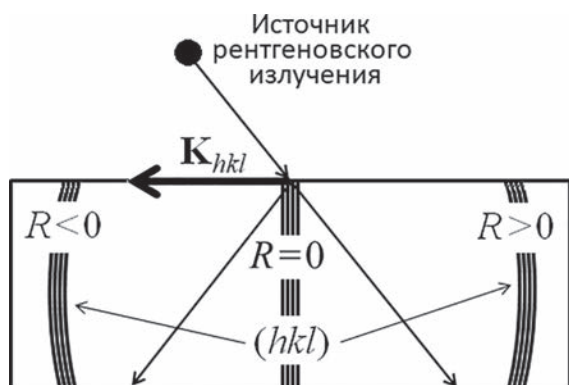


Рис. 3. Схема обозначения знаков изгиба отражающих плоскостей, использованных в работе: hkl — индексы отражающих плоскостей; R — радиус изгиба отражающих плоскостей; K_{hkl} — вектор дифракции.

(≈ 300 м — максимум), а при дальнейшем уменьшении радиуса и изменении его знака — падение. Следует также обратить внимание на то, что даже при радиусе изгиба 2 км пока еще нельзя достичь предела идеального кристалла. Это может быть связано с ошибками метода численного интегрирования, накапливающимися при большой толщине кристалла.

Численное моделирование волнового поля в треугольнике рассеяния приведено на рис. 5. Из рисунка хорошо видно, что при радиусе изгиба отражающих плоскостей -300 м аномальное волновое поле практически не доходит до выходной поверхности кристалла, в то время как при радиусе изгиба $+300$ м амплитуда поля наблюдается.

В верхней области треугольника рассеяния (в тонкой части кристалла), где распространяются обе волны — нормальная и аномальная, не наблюдаются заметные изменения в интерференционной картине при изгибе отражающих плоскостей. На рис. 6 приведена часть волнового поля в треугольнике рассеяния (тонкий кристалл, толщина 150 мкм, шаг интегрирования по оси z 0.01 мкм) для идеального и изогнутого кристалла. Видно, что изгиб отражающих плоскостей (± 300 м) не оказывает заметного влияния на поведение интерференционных полос. Однако более тонкий анализ показывает, что отличия имеются и составляют около 4.5%.

При увеличении толщины кристалла, когда в результате поглощения остается в основном аномально проходящая волна, ситуация существенно меняется [6–8]. На рис. 7 приведены

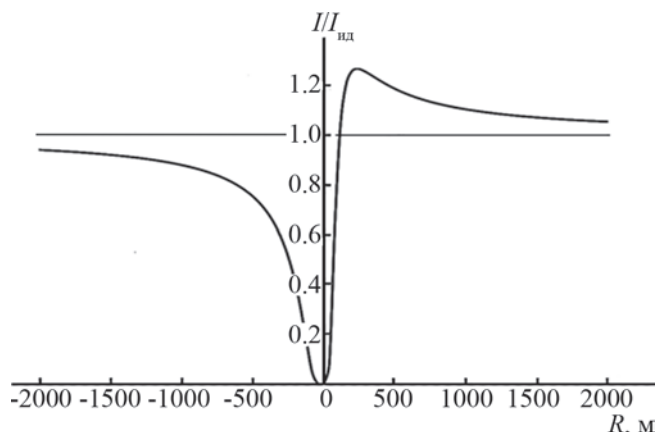


Рис. 4. Относительная интенсивность $I/I_{ид}$ аномального (бормановского) волнового поля в центре треугольника рассеяния в зависимости от радиуса изгиба R отражающих плоскостей (нормирована на интенсивность идеального кристалла $I_{ид}$).



Рис. 5. Численное моделирование волнового поля в треугольнике рассеяния в случае толстого кристалла при разных знаках изгиба отражающих плоскостей.

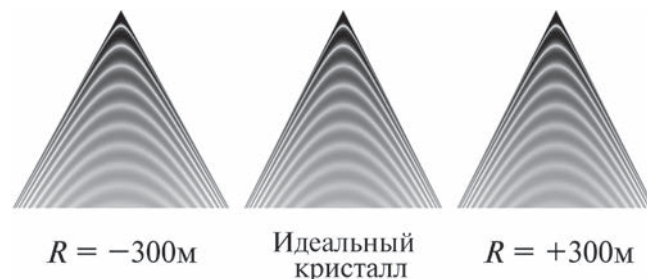


Рис. 6. Фрагменты волнового поля в треугольниках рассеяния тонкого кристалла (150 мкм), где присутствуют нормальная и аномальная волны (численное моделирование).

графики относительной интенсивности. Нижний график — интенсивность волны в идеальном кристалле за вычетом интенсивности волны в изогнутом кристалле с радиусом изгиба $R = +300$ м. То есть интенсивность волны в кристалле с изгибом ($+300$ м) выше, чем в идеальном кристалле. Верхний график — интенсивность волны в идеальном кристалле за вычетом интенсивности волны в изогнутом кристалле с радиусом изгиба $R = -300$ м. В этом случае интенсивность волны в кристалле с изгибом ниже, чем в идеальном кристалле.

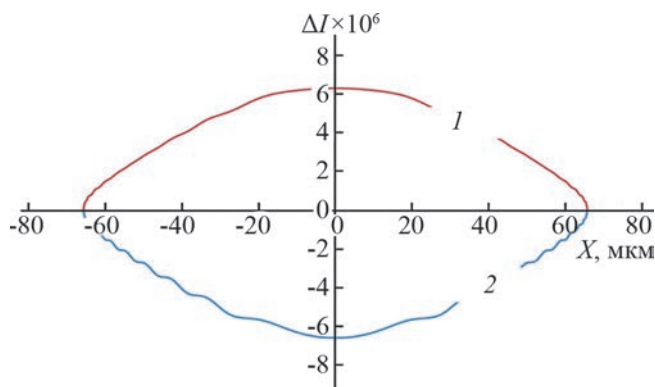


Рис. 7. Графики относительной интенсивности $\Delta I = I_{\text{ик}} - I_R$, R : +300 (1); -300 м (2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты численного моделирования волнового поля дифракции рентгеновской волны на изогнутых отражающих плоскостях кристаллической решетки показывают, что структура волнового поля аномальной волны существенно зависит от величины и знака изгиба плоскостей. При определенных параметрах изгиба плоскостей наблюдается подавление эффекта Бормана. В тонком кристалле слабопоглощаемые и сильнопоглощаемые волны имеют почти одинаковую амплитуду по модулю, но, видимо, есть небольшие отличия (около 4.5%) в коэффициентах поглощения. И поэтому эффект от изгиба есть. Полученные результаты позволяют понять, что в случае сложной структуры полей локальной разориентации, связанной с дефектами кристаллической решетки (напри-

мер, краевыми дислокациями), возможна асимметрия дифракционного изображения дефектов, наблюдаемая в [2].

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках госзадания ИФТТ РАН.

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грушко Ю.С., Лапин Е.Г., Сумбаев О.И., Тюнис А.В. // ЖЭТФ. 1978. Т. 74. Вып. 6. С. 2280.
2. Суворов Э.В., Смирнова И.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2008. № 10. С. 7.
3. Смирнова И.А., Суворов Э.В., Шулаков Е.В. // ФТТ. 2007. Т. 49. Вып. 6. С. 1050.
4. Суворов Э.В. Смирнова И.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 12. С. 23.
<https://doi.org/10.31857/S1028096021120232>
5. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 599 с.
6. Takagi S.J. // J. Phys. Soc. Jpn. 1969. V. 26. № 5. P. 1239.
7. Инденбом В.Л., Чуховский Ф.Н. // Кристаллография. 1971. Т. 16. № 6. С. 1101.
8. Инденбом В.Л., Чуховский Ф.Н. // УФН. 1972. Т. 107. № 2. С. 229.
9. Authier A. Dynamical Theory of X-ray Diffraction. Oxford: Oxford University Press, 2002. 674 p.

Effect of the Bending of Reflecting Planes in Crystals on the Propagation of an Anomalous Wave in X-ray Diffraction

I. A. Smirnova¹, E. V. Suvorov^{1, *}

¹*Osipyan Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, Moscow Region, 142432 Russia*

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

The effect of bending of reflection planes in crystals on the propagation of an anomalous wave in X-ray diffraction has been studied by numerical simulation methods. The bending sign of the reflection planes was found to affect radically the propagation of the X-ray wave field in the crystal. The Borrmann effect was shown to be suppressed at certain bending parameters.

Keywords: diffraction, interference, X-rays, crystal lattice, single crystals, interference fringes, crystal lattice defects, local deformations, bending of reflecting planes, bending sign.