

Том 124, Номер 7

ISSN 0015-3230
Июль 2023



ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 124, номер 7, 2023

Электрические и магнитные свойства

- Влияние высокого содержания добавок натрия на свойства сверхпроводников на основе фазы Bi(Pb)_{2212}
Ф. Боуаича, М. Ф. Мосбах, Л. Озюызёр 561
- Магнитные фазовые переходы в ультратонких пленках YFeO_3 по данным синхротронной мёссбауэровской рефлектометрии
В. В. Изюров, А. П. Носов, И. В. Грибов, М. А. Андреева 566
- Моделирование трехкомпонентной модели Поттса на гексагональной решетке методом Монте-Карло
А. Б. Бабаев, А. К. Муртазаев 577
- Расчет относительных дисперсий намагниченности, теплоемкости и восприимчивости в двумерной слабо разбавленной четырехкомпонентной модели Поттса
Г. Я. Атаева, А. Б. Бабаев, А. К. Муртазаев 584
- Мартенситное превращение, электрические и магнитные свойства сплавов $\text{Ni}_{51-x}\text{Mn}_{36+x}\text{Sn}_{13}$ ($0 \leq x \leq 4$)
Ю. В. Калетина, Е. Г. Герасимов, П. Б. Терентьев, А. Ю. Калетин 588
- Система джозефсоновских вихрей в слоистом электронно-легированном сверхпроводнике $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$
Т. Б. Чарикова, Н. Г. Шелушинина, А. С. Клепикова, М. Р. Попов 594
- Электронная структура, термоэлектрические и оптические свойства сплавов Гейслера Mn_2MeAl ($\text{Me} = \text{Ti, V, Cr}$)
Е. И. Шредер, А. Н. Филанович, Е. Д. Чернов, А. В. Лукоянов, В. В. Марченков, Л. А. Сташкова 608

Структура, фазовые превращения и диффузия

- Структура и механические свойства листового проката сплава $\text{Al}_{2.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mg}$, легированного скандием и цирконием
В. В. Дорошенко, Е. А. Наумова, А. А. Аксенов, О. О. Щербакова, А. С. Финогеев 616
- Изменение радиуса первой координационной сферы в аморфных сплавах при деформировании
Г. Е. Абросимова, В. В. Астанин, Н. А. Волков, Д. В. Гундеров, Е. Ю. Постнова, А. С. Аронин 622
- Влияние высокотемпературной термомеханической обработки на микроструктуру и механические свойства сплавов Cu-Al-Ni-(B) с термоупругим мартенситным превращением
А. Э. Свирид, В. Г. Пушин, В. В. Макаров, Н. Н. Куранова 635
- Вторичные фазы в сверхпроводящей керамике
Е. И. Кузнецова, Т. П. Криницина, Ю. В. Блинова, М. В. Дегтярев 644

Прочность и пластичность

- Особенности поведения точечных дефектов при оптикопластическом эффекте в меди
Т. В. Малинский, В. Е. Рогалин, В. Я. Шур, Д. К. Кузнецов 653

Эволюция структуры 10% Cr–3% Co стали, микролегированной рением и медью, в процессе ползучести при 923 К

А. Э. Федосеева

660

Поправка

Приложение к статье М. Е. Мацнева и В. С. Русакова “Создание сложных многокомпонентных моделей мёсбауэровских спектров на примере исследования сверхтонких взаимодействий в квазибинарных сплавах со структурой фаз Лавеса”

668

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 538.945

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО СОДЕРЖАНИЯ ДОБАВОК НАТРИЯ НА СВОЙСТВА СВЕРХПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ ФАЗЫ Bi(Pb)2212

© 2023 г. **F. Bouaïcha^a*, M.-F. Mosbah^b, L. Ozyuzer^c**

^aЛаборатория активных компонентов и материалов, Университет Ларби Бен Мхиди, Оум Эль Буаги, Алжир

^bОтдел материаловедения и прикладных исследований, Университет Константин,

Роуд Айн-Эль Бей, 1, Константин, 25017 Алжир

^cОтделение физики, Научный факультет, Измирский технологический институт, Гюльбахче, URLA, Измир, 35437 Турция

*e-mail: bouaicha.faiza@yahoo.fr

Поступила в редакцию 21.08.2022 г.

После доработки 21.03.2023 г.

Принята к публикации 29.03.2023 г.

Изучено влияние высокого содержания добавок натрия на структурные и электрические свойства сверхпроводников на основе фазы Bi(Pb)2212 . Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что все исследованные образцы в основном имели кристаллографическую структуру, характерную для сверхпроводящей тетрагональной Bi-(Pb)2212 -фазы. РЭМ-микроскопия показала, что зеренная структура наших образцов во многом была аналогична и характерна для сверхпроводников на основе фазы Bi(Pb)2212 , имеющих зерна плоской формы. В образцах без добавок натрия такие зерна были хаотически распределены по объему и имеют средний размер ~ 5 мкм. Для легированных образцов морфология изменяется в зависимости от концентрации натрия. Измерения удельного электросопротивления показали, что для всех образцов характерна сверхпроводимость.

Ключевые слова: сверхпроводимость, ВТСП, Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O -система, замещение, удельное электросопротивление, нормальное состояние

DOI: 10.31857/S0015323023600909, **EDN:** PGLXHG

ВВЕДЕНИЕ

Атомные замещения в купрате висмута в основном касаются кристаллической решетки Bi2223 -фазы и в позиции атомов висмута (Bi) с целью повышения стабильности фазы. Замещение атомов висмута атомами свинца (Pb) [1] или сурьмы (Sb) позволяет синтезировать соединения со стабильными сверхпроводящими свойствами и более высокими значениями T_c . Это является следствием частичного замещения атомов висмута другими атомами меньшей валентности [2]. Стехиометрическая доля атомов Pb в 15% от содержания атомов Bi вполне достаточна для получения в “чистом” виде стабильной Bi2223 -фазы, как показано Ertan Sahin и др. [3]. Что касается Bi2223 -фазы, замещение атомов Bi атомами Pb значительно улучшает сверхпроводящие свойства. Если стехиометрия по кислороду (O) поддается хорошему контролю, улучшение критической плотности тока можно достичь вплоть до температуры 77 К [4–6]. В соединении $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, частичное замещение двухвалентных химических элементов, таких как Ca^{+2} или Sr^{+2} , трехвалентными атомами РЗ приводит к изменению концентрации дырок в плос-

костях CuO_2 [7–9], и к оптимальной концентрации носителей заряда, что в свою очередь повышает критическую температуру (T_c) системы [10]. Замещение в позициях атомов меди (Cu) с фундаментально отличается от такового в позициях атомов кальция (Ca). Эффект в первом случае значительно ощутимее, поскольку влияет на сверхпроводящие свойства путем изменения в CuO_2 -плоскостях, при этом во втором случае воздействию, в первую очередь, подвергается источник носителей электрического заряда. Многие исследования были посвящены влиянию легирования позиций меди, таких как Ni или Zn.

Добавим, что снижение T_c при замещении атомами Ni и Zn наблюдали авторы [11, 12]. Уменьшение T_c при легировании кобальтом (Co) оказывается значительно существеннее того, что обусловлено легированием цинком (Zn), естественно, за исключением того, что в последнем случае сверхпроводимость исчезает.

В данной статье мы изучаем влияние легирования большими добавками натрия на структурные и электрические свойства сверхпроводников типа Bi(Pb)2212 .

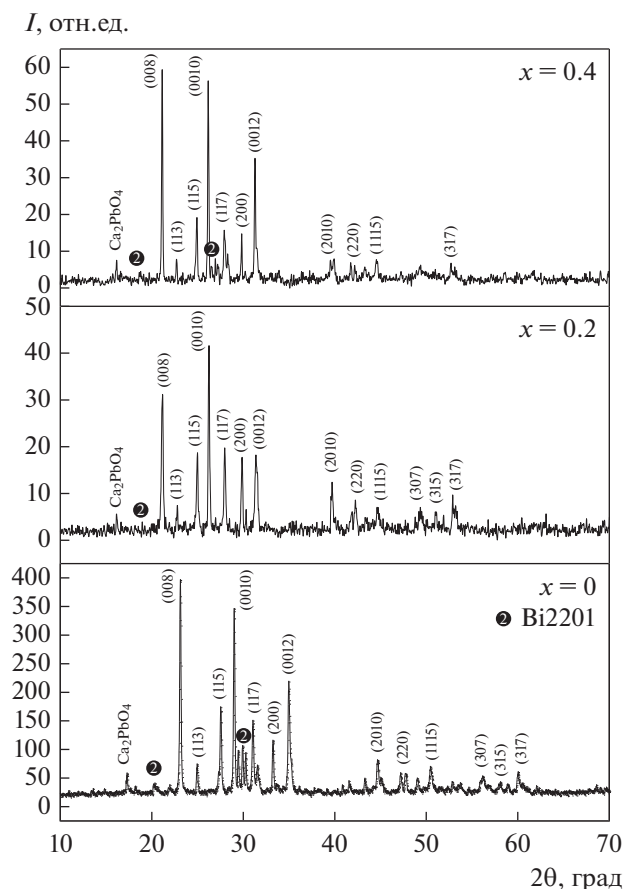


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов Bi(Pb)_{2212} с разной степенью легирования натрием.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез и аттестация сверхпроводящего материала $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Na}_x\text{O}_{8+\delta}$

Серии образцов $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Na}_x\text{O}_{8+\delta}$, где x изменяется от 0 до 0.4, были приготовлены с использованием твердотельной реакции при стехиометрическом соотношении атомов химических элементов. После этого образцы прошли кальцинирование в два приема: 1 – при температуре 800°C в течение 10 ч и 2 – при температуре 810°C в течение 30 ч, с промежуточным измельчением. Затем порошок прессовали в таблетки под давлением 225 МПа и дважды спекали при 840°C в течение 50 ч.

Таблица 1. Параметры решетки a , b , c , объем элементарной ячейки образцов

Доля Na	a (Å) = b (Å)	c , Å	V , Å ³
0	5.398	30.845	898.86
0.2	5.395	30.827	897.35
0.4	5.084	30.909	799.03

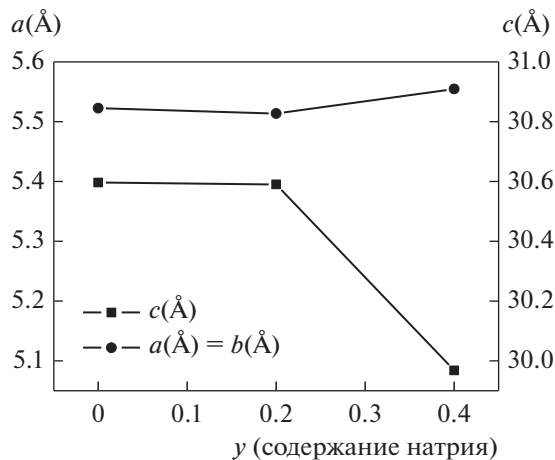


Рис. 2. Изменение параметров ячейки a , b и c в зависимости от содержания натрия (x_{Na}).

Нагрев до указанных температур производили со скоростью 5 К/мин. После этого образцы прошли аттестацию на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance, в медном излучении ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$) с шагом 0.02° . Съемка произведена в области углов 2θ от 10° до 80° , для идентификации присутствующих фаз мы использовали ЖЦФИ-МЦДД (JCPD-ICDD) файлы “Международного Центра Дифракционных Данных” [13]. Параметры решетки Bi(Pb)_{2212} и Bi(Pb, Na)_{2212} фаз были определены с использованием программного обеспечения “DicVol” [14]. Микрофотографии были сделаны на растровом (сканирующем) электронном микроскопе. Измерения удельного электросопротивления проводили стандартным четырехконтактным способом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные и морфологические свойства

Рентгеновские дифракционные спектры образцов с содержанием натрия $x = 0, 0.2$ и 0.4 представлены на рис. 1. Эти спектры показывают присутствие Bi(Pb, Na)_{2212} -фазы + Ca_2PbO_4 и следы паразитных фаз $\text{Bi}2201$. По $(00l)$ можно наблюдать текстурирование. При наличии Na мы отметили существенное уменьшение интенсивности основных пиков, отмечено смещение углового положения пиков влево. Интенсивность пиков с угловым положением 2θ от 40° до 60° снижается почти до уровня фона. Это смещение невелико, порядка $2\theta = 0.06^\circ$ для $x = 0.2$. Для другого значения $x = 0.4$, это смещение вдвое сильнее, порядка $2\theta = 0.12^\circ$. В табл. 1 представлены значения параметров решетки a , b , c и объема элементарной ячейки образцов, легированных натрием.

На рис. 2 показано изменение параметров решетки a и c в зависимости от содержания натрия

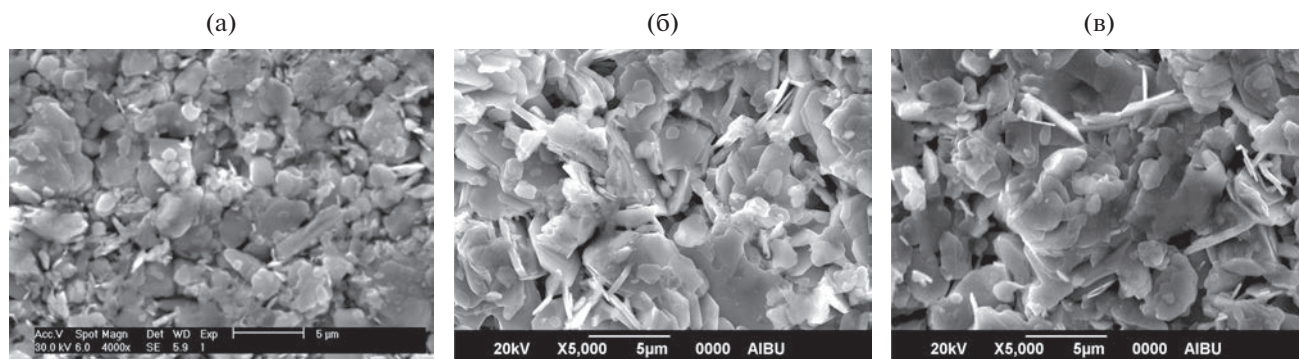


Рис. 3. РЭМ-микроструктура нелегированных (а) и легированных с $x = 0.2$ (б) и $x = 0.4$ (в) натрия образцов.

x в соединении $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Na}_x\text{O}_{8+\delta}$. Параметр c проходит через максимум, а параметр a — через минимум. Введение натрия приводит к уменьшению параметров решетки по сравнению с фазой без натрия, за исключением c при $x = 0.4$, значения которого больше. Изменения объема элементарной ячейки очень малы, за исключением $x = 0.4$, когда наблюдается значительное сокращение объема. Натрий имеет ионный радиус на 0.99 \AA больше, чем медь (или на 0.57 \AA , с учетом четырехкратного различия в их координационных числах) [15], но более низкую валентность $+1$. С другой стороны, при конфигурации $2s^22p^6$ ион Na^+ не обладает спином. Поэтому введение натрия приводит к сокращению числа дырок в плоскостях CuO_2 . Имеет место сокращение числа носителей заряда (дырок), следовательно, снижается проводимость, увеличивается удельное электросопротивление. В нашем случае мы сталкиваемся с противоположным явлением. Мы можем дать и такую трактовку: ионный радиус натрия (большее значение) приводит к изменению средней длины свободного пробега носителей заряда.

Результаты РЭМ-микроскопии трех образцов представлены на рис. 3. Для микроструктуры образца без натрия (рис. 3а) характерна слоистая ростовая структура зерен $\text{Bi}(\text{Pb})2212$ -фазы. Малые белые вкрапления могут являться артефактами исходного порошкового материала. Его частицы выглядят вполне сплошными и плотно упакованными. На рис. 3б, 3в показана микроструктура соединений $\text{Bi}(\text{Pb})2212$, легированных натрием. Форма зерен во многих случаях выглядит плоской. Зерна достаточно плотные и хорошо связаны, очевидно характерное выстраивание по одному направлению. Для образцов с $x = 0.2$ выстраивание зерен одинаковой уплощенной формы представляется более случайным. Также изменяется их морфология. Распределение зерен по размерам достаточно однородно, и их средний размер близок к ~ 1 мкм. В сравнении с образцами с $x = 0.2$, пористость материала с $x = 0.4$ увеличива-

ется. Морфология зерен практически идентична в обоих последних случаях.

Электрические свойства

Изменение удельного электросопротивления в зависимости от температуры показано на рис. 4. Такое изменение характерно для псевдо-металлических материалов в области предпереходных состояний (область нормального, не сверхпроводящего, состояния). Удельное электросопротивление в нормальном состоянии в нелегированном образце ($x = 0$) значительно выше, чем в легированных. Образец с $x = 0.4$ имеет наименьшее электросопротивление при комнатной температуре. Часть кривой $\rho(T)$, которая соответствует нормальному состоянию, характеризует плотность носителей заряда как функцию концентрации x . Эта плотность обратно пропорциональна

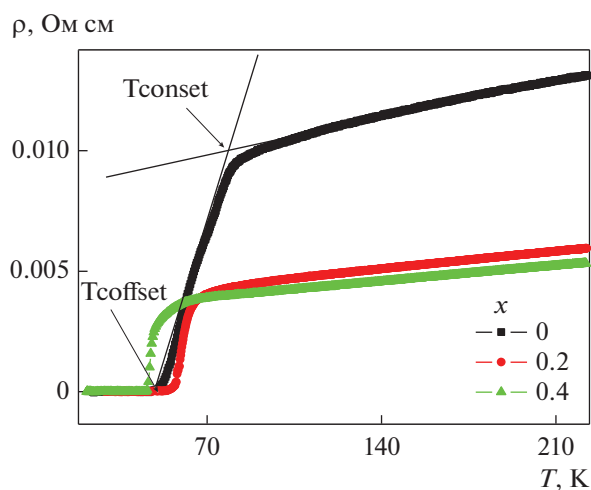


Рис. 4. Температурная зависимость удельного электросопротивления $\rho(T)$ образцов: ■ $x_{\text{Na}} = 0$; ● $x_{\text{Na}} = 0.2$; ▲ $x_{\text{Na}} = 0.4$.

Таблица 2. Остаточное удельное электросопротивление ρ_0 , T_c^{onset} , T_c^{offset} и ΔT образцов

Содержание Na, x	ρ_0 , Ом см	T_c^{onset} , К	T_c^{offset} , К	ΔT , К
0	0.0072	81.57	50.65	30.92
0.2	0.0035	68.58	55.59	12.99
0.4	0.0031	50.04	45.59	4.45

остаточному сопротивлению ρ_0 , являющемуся результатом экстраполяции участка кривой $\rho(T)$ от 0 до 235 К для нормального состояния, и представленному в табл. 2. Значение ρ_0 оказалось наименьшим для соединения с $x = 0.4$. Соответствующие образцы также демонстрировали наименьшую ширину ΔT перехода (в сверхпроводящее состояние), отраженную в табл. 2, и представляющую собой разницу между значениями T_c^{onset} и T_c^{offset} . Введение натрия привело к падению T_c^{onset} от 68.58 К при $x = 0.2$ до 50.04 К при $x = 0.4$. Напротив, для нелегированного натрием образца с $T_c^{\text{offset}} = 50.65$ К, увеличивается до 55.59 К при $x = 0.2$ и затем уменьшается до 45.59 К при $x = 0.4$. В свою очередь, наблюдаемый спад T_c^{onset} (см. табл. 2) вполне ожидаем, потому что Na вводится в Bi(Pb)2212-фазу и приводит к вмешательству в плоскости CuO_2 . Вместе с тем меньшие значения ρ_0 и ΔT для $x = 0.2$ предполагают, что улучшение сверхпроводящих характеристик материала можно получить при меньших степенях легирования натрием. Эти результаты оказываются лучше тех, что получены в работе Ritonga и др. [16]. Авторы установили, что наихудшее критическое значение температуры T_c имеет образец C2 с добавлением 15% Na в позиции Ca. Аналогичный результат был установлен в работе Belala и др. [17], при частичном замещении атомов Sr атомами калия, когда значения T_c^{onset} для всех исследуемых образцов оказались меньше, чем у образцов, не легированных калием.

ВЫВОДЫ

Выполнено легирование в сверхпроводнике $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Na}_x\text{O}_{8+\delta}$ (Bi(Pb)2212) путем замещения атомов меди атомами натрия Na с концентрациями $x = 0, 0.2$ и 0.4 . Доля полученной фазы Bi(Pb)2212 была доминирующей, при наличии незначительного количества паразитных фаз Bi2201 и Ca_2PbO_4 .

Все образцы в основном относятся к сверхпроводящей тетрагональной фазе, и наблюдается уменьшение параметров ячейки a и c за исключением $x = 0.4$, когда параметр c увеличивается. СЭМ-микрофотографии показывают, что зерна примерно одного размера хорошо подогнаны друг к другу и имеют плоскую форму. Уменьшение удельного сопротивления можно связать с увеличением параметра c . Снижение критической температуры мы объясняем как результат изменений химического состава материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРА

1. Takano M., Takada J., Oda K., Kitaguchi H., Muira Y., Ikeda Y., Toii Y., Mazaki H. High- T_c Phase Promoted and Stabilized in the Bi, Pb–Sr–Ca–Cu–O System // Jpn. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. P. L1041–L1043.
2. Meretliv Sh., Sadykov K.B., Beerkeliev A. Doping of High-Temperature Superconductors // Turkish J. Phys. 2000. V. 24. P. 39–48.
3. Sahin E., Basturk N. Preparation of Pb Doped 110 K Phase BiSrCaCuO Thick Films by Screen Printing // Turkish J. Phys. 2001. V. 25. P. 257–263.
4. Chong I., Hiroi Z., Izumi M., Shimoyama J., Nakayama Y., Kishio K., Terashima T., Bando Y., Takano M. High critical current density in the heavily Pb-Doped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ superconductor: generation of efficient pinning centers // Science. 1997. V. 276. P. 770–773.
5. Shimoyama J., Nakayama Y., Kitazawa K., Kishio K., Hiroi Z., Chong I., Takano M. Doped and oxygen controlled Bi2212 single crystals // Physica C. 1997. V. 281. P. 69–75.
6. Shimoyama J., Murakami K., Shimizu K., Nakayama Y., Kishio K. Microstructure and critical current properties of Bi(Pb)2212/metal tapes and single crystals // Phys. C: Supercond. 2001. V. 357–360. P. 1091–1097.
7. Sarun P.M., Shabna R., Vinu S., Biju A., Syamaprasad U. Highly enhanced superconducting properties of Bi2212 by Y and Pb co-doping // Phys. B: Condensed Matter. 2009. V. 404. P. 1602–1606.
8. Biju A., Sarun P.M., Vinu S., Guruswamy P., Syamaprasad U. Critical current density and flux pinning in a $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{2.1}\text{O}_y$ system // Supercond. Sci. Technol. 2007. V. 20. P. 781–784.
9. Liu H.L., Quijad M.A.A., Zibold A.M., Yoon Y.D., Tanner D.B., Cao G., Crow J.E., Berger H., Margaritondo G., Forro L., Hoan B. Doping-induced change of optical properties in underdoped cuprate superconductors // J. Phys. Cond. Matter. 1999. V. 11. P. 239–264.
10. Shabna R., Sarun P.M., Vinu S., Biju A., Guruswamy P., Syamaprasad U. Metal-insulator transition and conduction mechanism in dysprosium doped $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{2.1}\text{O}_{8+\delta}$ system // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. P. 013919.
11. Kuo Y.K., Schneider C.W., Skove M.J., Nevitt M.V. Tessera G.X., McGee J.J. Effect of magnetic and nonmagnetic impurities (Ni, Zn) substitution for Cu in

- $\text{Bi}_2(\text{SrCa})_{2+n}(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_{1+n}\text{O}_y$ whiskers // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. P. 6201–6205.
12. Yu M.K., Franck J.P. Specific heat of Zn and Co substituted $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_y$ // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 939–944.
13. ICDD Database Search – ICDD (1997).
14. Boultif A., Louër D. Powder pattern indexing with the dichotomy method // J. Appl. Crystal. 2004. V. 37. P. 724–734.
15. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. // Acta Crystallographica. 1976. V. A32. P. 751–767.
16. Ritonga W.A., Sembiring T., Afdlan M.Z., Sebayang K., Susilawati, Lubis H., Imaduddin A., Marlina H.A., Alk-*indi* C. Effect of Dopant on Superconductor $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{M}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ (M = Ce, Na, Mg) Phase 2223 by Solid Method // AIP Conference Proceedings 2020. V. 2221. P. 110011.
17. Belala K., Galluzzi A., Mosbah M.F., Polichetti M. Transport and magnetic properties of Bi(Pb)2212 superconducting ceramics doped by low rate of potassium // Mater. Sci. Poland. 2021. V. 39. P. 15–23.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА

УДК 539.216.2

МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ
В УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНКАХ $YFeO_3$ ПО ДАННЫМ
СИНХРОТРОННОЙ МЁССБАУЭРОВСКОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ

© 2023 г. В. В. Изюров^{а, *}, А. П. Носов^а, И. В. Грибов^а, М. А. Андреева^б

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

^бМГУ имени М.В. Ломоносова, физический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119999 Россия

*e-mail: koleson01@mail.ru

Поступила в редакцию 19.02.2023 г.

После доработки 23.05.2023 г.

Принята к публикации 05.06.2023 г.

Исследованы магнитные свойства ультратонких монокристаллических пленок ортоферрита $Y^{57}FeO_3$ методом мессбауэровской рефлектометрии. Измерения мессбауэровских спектров проведены на синхротроне ESRF в геометрии отражения. При изменении температуры от 3.6 до ~773 К расщепление зеемановского секстета в спектрах последовательно уменьшается и одновременно в них появляется квадрупольный дублет, свидетельствующий о развитии магнитного фазового перехода. По температурным зависимостям магнитного сверхтонкого поля B_{hf} для основной орторомбической фазы $Y^{57}FeO_3$ определены значения температуры Нееля $T_N \cong 593, 562$ и 567 К и критического параметра $\beta \cong (0.28-0.3) \pm 0.02$ в пленках толщиной 28, 6.5 и 4 нм соответственно. Анализ изменения соотношения интенсивностей линий в зеемановском секстете с температурой позволяет проследить за последовательным разворотом направления антиферромагнитных осей в $Y^{57}FeO_3$ к плоскости поверхности при увеличении температуры, а также уменьшении толщины пленки.

Ключевые слова: ортоферрит иттрия, мессбауэровская спектроскопия, антиферромагнетики, тонкие пленки

DOI: 10.31857/S0015323023600235, EDN: OZIJL

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время активно ведутся исследования в области антиферромагнитной (АФМ) спинтроники — раздела физики спин-зависящих явлений, тесно связанных с особенностями магнитной структуры материалов с антиферромагнитным типом упорядочения [1, 2]. Отличительной особенностью материалов и явлений АФМ спинтроники является возможность изучения и последующего их потенциального использования в терагерцовом (ТГц) диапазоне частот. В наиболее простом приближении магнитную структуру АФМ-материалов можно описать в двухподрешеточной модели, то есть как систему двух подрешеток с суммарной ориентацией спинов, равной нулю (для компенсированных антиферромагнетиков). В ортоферритах состава $ReFeO_3$, Re — где редкоземельный элемент, при доминирующем АФМ упорядочении за счет взаимодействия Дзялошинского [3] возникает слабый ферромагнетизм (СФМ), обусловленный небольшим “скосом” подрешеток. Особенностью магнитной структуры АФМ-материалов является наличие

сильных обменных взаимодействий между подрешетками, за счет чего резонансные частоты сдвигаются в терагерцовый диапазон, в то время как для ферромагнитных материалов частотный диапазон ограничен верхним пределом порядка десятков гигагерц.

В настоящее время предложены варианты реализации наноструктур, обеспечивающих генерацию [4–6] и детектирование [7] терагерцового излучения в наноструктурах типа АФМ/тяжелый металл, основанные на использовании прямого и обратного спиновых эффектов Холла. Отличительной характеристикой таких наноструктур является использование в них слоев АФМ-материалов с типичными толщинами порядка единиц нанометров [5, 6]. При теоретическом моделировании таких структур, как правило, используют магнитные характеристики объемных АФМ-материалов, что, в общем случае, нуждается в независимом экспериментальном подтверждении.

Исторически орторомбический ортоферрит иттрия $YFeO_3$ был одним из первых АФМ-материалов, на объемных образцах которого были вы-

полнены достаточно подробные исследования механизмов формирования основного АФМ-состояния в условиях конкуренции различных типов магнитных взаимодействий и определены основные магнитные характеристики. Для объемных монокристаллов экспериментально были получены значения температуры Нееля $T_N = 643$ [8], 650 [9] и 655 К [10]. Для нанокристаллического состояния с размерами кристаллитов $\sim 200\text{--}800$ нм величина T_N практически не изменяется ($T_N = 644$ К) [11]. Однако по данным работы [12] уменьшение размеров кристаллитов до $\sim 90\text{--}150$ нм приводит к понижению температуры Нееля до 595 К.

Мёссбауэровская спектроскопия – один из наиболее информативных методов исследования магнитных параметров железосодержащих соединений, поскольку дает представление о локальных, а не средних по объему, магнитных свойствах. Мёссбауэровские исследования объемных образцов $Y^{57}FeO_3$ были выполнены достаточно давно [8, 9, 13, 14]. Мёссбауэровский спектр ортоферрита $Y^{57}FeO_3$ представлен одним секстетом, соответствующим октаэдрическому положению атомов Fe. Величина магнитного сверхтонкого поля на ядрах ^{57}Fe B_{hf} при комнатной температуре составляет $\sim 49\text{--}51$ Тл [11, 13, 14]. Следует отметить слабую зависимость B_{hf} от структурного состояния ортоферрита. Для нанокристаллитов с размерами 200–800 нм были получены сравнимые значения $B_{hf} = 49.9$ Тл [15].

Отдельным вопросом, в первую очередь представляющим интерес для фундаментальной теории фазовых переходов и критических явлений, является критическое поведение вблизи температуры Нееля. Для критического параметра β (см. формулу (1) в рамках различных теорий получаются значения от $\frac{1}{8}$ (двумерная модель Изинга) до $\frac{1}{2}$ (теория молекулярного поля, теория Ландау фазовых переходов второго рода, метод функций Грина) [13, 16–18]. В экспериментах, выполненных на объемных материалах, также были получены разные значения: от 0.36 ± 0.01 [19] до 0.55 ± 0.04 [17]. Вопрос об эволюции магнитных характеристик с уменьшением размерности АФМ-материалов во многих аспектах остается нерешенным. Сравнительно недавно [20] для наноразмерных частиц АФМ NiO было обнаружено аномальное сохранение магнитного упорядочения при температурах, превышающих температуру Нееля для объемного материала. Для объяснения этих закономерностей в работе [21] была предложена концепция экстраординарного фазового перехода.

Тонкие монокристаллические пленки ортоферрита иттрия были получены сравнительно недавно. Изучение зависимости их физических

свойств от толщины для нанометровых значений толщин – отдельная физическая задача, представляющая большой интерес для физики низкоразмерных материалов в конкуренции с различными типами магнитных взаимодействий. Лабораторная мёссбауэровская спектроскопия не имеет достаточной чувствительности для исследования таких объектов. Мёссбауэровская спектроскопия в скользящей геометрии, позволяющая исследовать ультратонкие пленки с толщиной вплоть до одного атомного слоя (см., напр., [22–25]), может быть реализована только с использованием остроуправленного синхротронного излучения (СИ). Но и в этих исследованиях для увеличения чувствительности необходимо обогащение образца изотопом ^{57}Fe .

В настоящей работе выполнены экспериментальные исследования температурных зависимостей мёссбауэровских спектров отражения синхротронного излучения от ультратонких монокристаллических пленок ортоферрита $Y^{57}FeO_3$. Были изучены пленки с толщинами от 4 до 40 нм с целью выявления особенностей изменения магнитных и структурных характеристик ортоферрита при переходе к ультратонким пленкам. Прослежена эволюция спектров с изменением температуры, и последовательность изменений магнитных состояний. Получены значения температуры Нееля и критического параметра.

ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТ

Тонкие пленки $YFeO_3$ были выращены методом магнетронного распыления на переменном токе. Поликристаллическую мишень стехиометрического состава приготавливали по стандартной технологии твердофазного синтеза из смеси порошков Fe_2O_3 и Y_2O_3 . Окончательное спекание проводили при температуре 1723 К на воздухе в течение 5 ч. Фазовый состав мишени контролировали методом рентгеновской дифракции (XRD). Были подготовлены два типа мишеней. Первый содержал железо с 95%-ным обогащением по изотопу ^{57}Fe . Эта мишень использована для приготовления пленок для мёссбауэровских исследований. В качестве подложек использовали эпитолированные монокристаллические пластины $Al_2O_3(1\bar{1}02)$ с типичными размерами $15 \times 10 \times 0.4$ мм³. Пленки осаждали с использованием газовой смеси 90% Ar + 10% O₂ при общем давлении 0.9 Па и мощности разряда 100 Вт. В процессе осаждения температуру подложки поддерживали на уровне 473 К. Типичные скорости осаждения составляли около 1.5 нм/мин. После осаждения пленки подвергали дополнительной термообработке на воздухе при 1073 К в течение 3 ч. Толщину пленок определяли с помощью оптического профилометра ZYGO.

Для мёссбауэровских синхротронных исследований была изготовлена серия клиновидных пленок $Y^{57}FeO_3$ толщиной от 3 до 40 нм (далее – пленки с градиентной толщиной), чтобы охватить более широкий диапазон толщин. Для пленок в диапазоне толщин 3–11 нм максимальный градиент толщины пленки по ширине подложки не превышал 0.36 нм/мм, а для пленок в диапазоне толщин 12–40 нм он не превышал 1.2 нм/мм.

Рентгеноструктурное тестирование изготовленных ультратонких пленок $YFeO_3$ было проведено в ИК РАН [26]. Для этих исследований в режимах, идентичных использованным для получения обогащенных пленок, приготавливали пленки с фиксированными толщинами в диапазоне от 3 до 40 нм используя небогатенные мишени Fe_2O_3 . XRD исследования показали, что основной кристаллографической фазой пленок является орторомбическая с постоянными решетки $a = 0.527$ нм, $b = 0.558$ нм, $c = 0.759$ нм. Пленки характеризуются ярко выраженной текстурой [001]. В пленках толщиной 40 нм обнаружены низкоинтенсивные рефлексы, соответствующие фазе железо-иттриевого граната $Y_3Fe_5O_{12}$ (ЖИГ). У пленок этой толщины орторомбическая ось c ориентирована по нормали к поверхности. В пленках толщиной 4 нм обнаружены рефлексы, соответствующие малому количеству гексагональной фазы $YFeO_3$. У пленок этой толщины орторомбическая ось c ориентирована в плоскости.

Мёссбауэровские спектры отражения в условиях скользящего падения пучка СИ измеряли на линии ID18 ESRF [27] в рамках заявки на проведение измерений HC4300 с использованием синхротронного мёссбауэровского источника (SMS – Synchrotron Mossbauer Source) [28] в двух сессиях: низкотемпературной (от 3.6 К до 273 К) и высокотемпературной (от 273 до 800 К). Измерения в области низких (3.6–273 К) температур выполняли в криомагнитной камере с использованием сверхпроводящего магнита. (Результаты измерений спектров пленок $Y^{57}FeO_3$ в магнитном поле представлены частично в работе [26], здесь этот материал не включен). Измерения в области высоких температур (273–800 К) выполняли с использованием высокотемпературной приставки. Перед проведением измерений образцы монтировали в держатель кассетного типа, позволявший одновременно загружать несколько образцов и позиционировать их под пучком. Ширина пучка СИ составляла 11 мкм, так что при поперечном к градиенту толщины образцов положении пучка СИ вариацией толщины можно было пренебречь.

Угловые зависимости рентгеновского отражения (рентгеновская рефлектометрия) измеряли на пленках с градиентной толщиной при выбранном положении пучка СИ на образце. Далее из-

меряли мёссбауэровские спектры отражения на угле в области критического угла при том же позиционировании пучка СИ. Измерения кривых рентгеновской рефлектометрии необходимы как для определения нулевого угла скольжения и критического угла полного внешнего отражения, так и для оценки толщины пленки $Y^{57}FeO_3$ при выбранном положении пучка СИ. Для измерения кривых рентгеновской рефлектометрии ядерный монохроматор SMS слегка разворачивали из точного положения для чисто ядерного рефлекса в положение Umweg рефлекса, что увеличивало спектральную ширину селектуемого излучения от $\sim 10^{-8}$ эВ (в чисто ядерном брэгговском отражении) до $\sim 10^{-2}$ эВ. Это не сказывалось на параметрах рентгеновского рассеяния на длине волны $\lambda = 0.086$ нм с энергией фотонов 14.4 кэВ, однако позволяло существенно увеличить интенсивность сигнала. Представленные на рис. 1 кривые рентгеновской рефлектометрии для трех исследованных толщин только в одном случае характеризуются наличием осцилляций Кизиха, которые позволяют определить усредненную по облучаемой области толщину пленки достаточно точно. Для двух других кривых определение толщины имеет оценочный характер. Различие профилей электронной плотности для толщин ~ 28 и ~ 4 –6 нм можно объяснить тем, что рост пленок в этих диапазонах толщин происходит по разным механизмам: до 15 нм – по механизму послойного-плюс-островкового роста Странского–Крастанова, а более 15 нм – по механизму послойного роста Франка–Ван дер Мерве [29].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Измеренные мёссбауэровские спектры отражения при угле скольжения 2.09 мрад (в области полного внешнего отражения) представлены на рис. 2. Величина магнитного сверхтонкого расщепления спектров при температуре 3.6 К соответствует литературным данным по магнитному сверхтонкому полю $B_{hf} \cong 55$ Тл на ядрах ^{57}Fe в орторомбической фазе $Y^{57}FeO_3$ [13, 14].

При температуре 3.6 К для всех пленок заметно наличие небольшого вклада от секстета с меньшим расщеплением, однако при повышении температуры происходит асимметричное уширение всех линий и этот вклад становится трудно-различимым.

Дополнительное исследование с приложенным внешним магнитным полем, а также рентгеновское дифракционное исследование, позволили установить, что в образцах присутствует некоторое количество ферромагнитного железо-иттриевого граната $Y_3Fe_5O_{12}$ (ЖИГ) [26]. Атомы железа в ЖИГ располагаются в окта- и тетраэдрических окружениях в соотношении 2 : 3. При этом магнитные

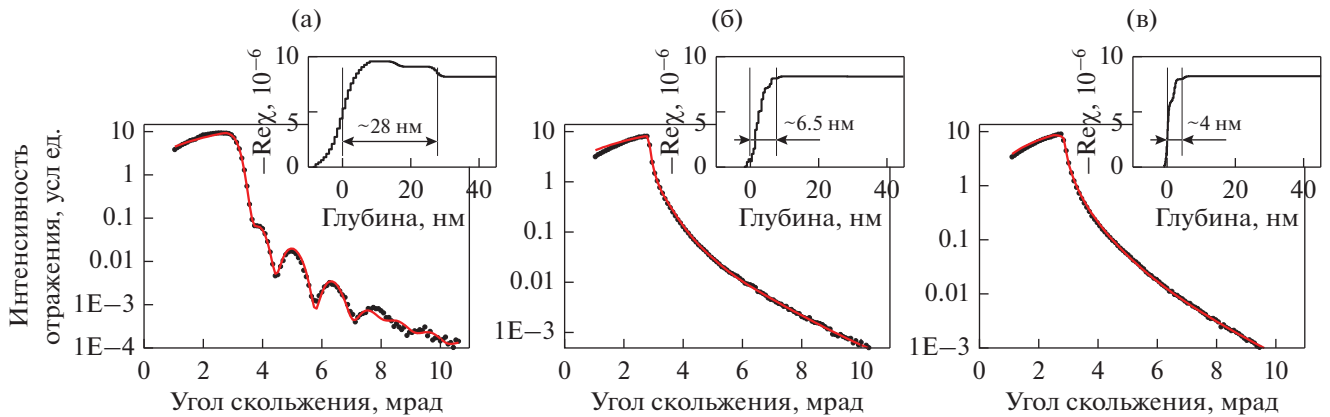


Рис. 1. Кривые рентгеновской рефлектометрии, измеренные на длине волны $\lambda = 0.086$ нм (для энергии фотонов 14.4 кэВ, соответствующей ядерному переходу) для трех областей градиентных пленок, на которых измерялись мессбауэровские спектры отражения, представленные на рис. 2. На вставках: полученные при обработке кривых рефлектометрии зависимости от глубины действительных частей рентгеновской восприимчивости $-\text{Re}\chi$ (в единицах 10^{-6}), пропорциональной электронной плотности, позволяющие оценить реальную толщину исследованных пленок при выбранном положении пучка СИ. Результирующие значения толщин также приведены на вставках.

моменты атомов железа для этих двух позиций ориентированы антипараллельно. Расщепление секстета ($B_{\text{hf}} \cong 54$ Тл), соответствующее октаэдрическому положению атомов железа в $\text{Y}_3^{57}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ при 3.6 К, близко к секстету ортоферрита $\text{Y}^{57}\text{FeO}_3$, а секстет, соответствующий тетраэдрическому положению атомов железа, имеет заметно меньшее расщепление ($B_{\text{hf}} \cong 47$ Тл) [30–34]. Именно этот секстет можно достаточно надежно выделить на спектрах при низких температурах. Соответственно, два дополнительных зеемановских секстета, кроме двух секстетов, характеризующих $\text{Y}^{57}\text{FeO}_3$, с антипараллельным направлением B_{hf} , следует принимать во внимание в модели при анализе спектров. Отметим, что согласно [35, 36] магнитная структура ортоферрита YFeO_3 соответствует $G_x A_y F_z$ конфигурации, т.е. характеризуется двумя АФМ-осями для четырех атомов железа в элементарной ячейке. Но в силу зеркальной симметрии относительно оси b , спектральные вклады от ^{57}Fe ядер для обеих АФМ-осей оказались эквивалентными.

Определение относительной доли атомов ^{57}Fe в примесной фазе $\text{Y}_3^{57}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ в исследуемых пленках возможно только по спектрам, измеренным при низких температурах, в которых секстет, соответствующий ядрам ^{57}Fe в тетраэдрическом окружении, можно выделить сравнительно надежно. Учитывая, что доли атомов в тетра- и октаэдрическом окружении соотносятся как 3 : 2, то количество примесной ЖИГ-фазы можно оценить по относительной площади этих двух секстетов (в предположении, что вероятности эффекта Мёссбауэра в этих фазах различаются несущественно). Для пленок, исследование которых

проведено в данной работе, относительное количество атомов ^{57}Fe в примесной фазе $\text{Y}_3^{57}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ соответствует $\sim 17 \pm 2\%$.

Изменение спектров с температурой характеризуется изменением не только величины B_{hf} для четырех рассматриваемых секстетов (параметры 2-х секстетов в $\text{Y}^{57}\text{FeO}_3$ одинаковые, но ориентация задается антипараллельной), но и изомерного сдвига и небольшого квадрупольного смещения, а также последовательного уширения всех линий. Отметим, что для трех исследованных толщин пленок высокотемпературная конечная дублетная структура спектров различается существенно, что не позволяет связать параметры дублетов с конкретными фазами, присутствующими в образце. Как показали дополнительные рентгеноструктурные измерения, в образцах присутствуют некоторые другие оксиды железа, а также гексагональная модификация YFeO_3 [26]. Наличие градиента толщины по поверхности образцов создавало дополнительные сложности. Синхротронные измерения проводили в процессе двух сессий. При повторной юстировке образцов в высокотемпературной камере можно было сместить положение пучка на образце, так что исследуемая толщина в первом и втором циклах измерений могла немного измениться. С учетом наличия в пленках двух структур YFeO_3 и $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ в двух состояниях (АФМ и парамагнитном), для обработки всех спектров использовали модель, включающую четыре секстета (по два с противоположным направлением B_{hf} для каждой фазы) и два дублета. Поэтому при подгонке каждого спектра было необходимо варьировать около 50 параметров.

Несмотря на то, что измеренные спектры отражения похожи на мёссбауэровские спектры погло-

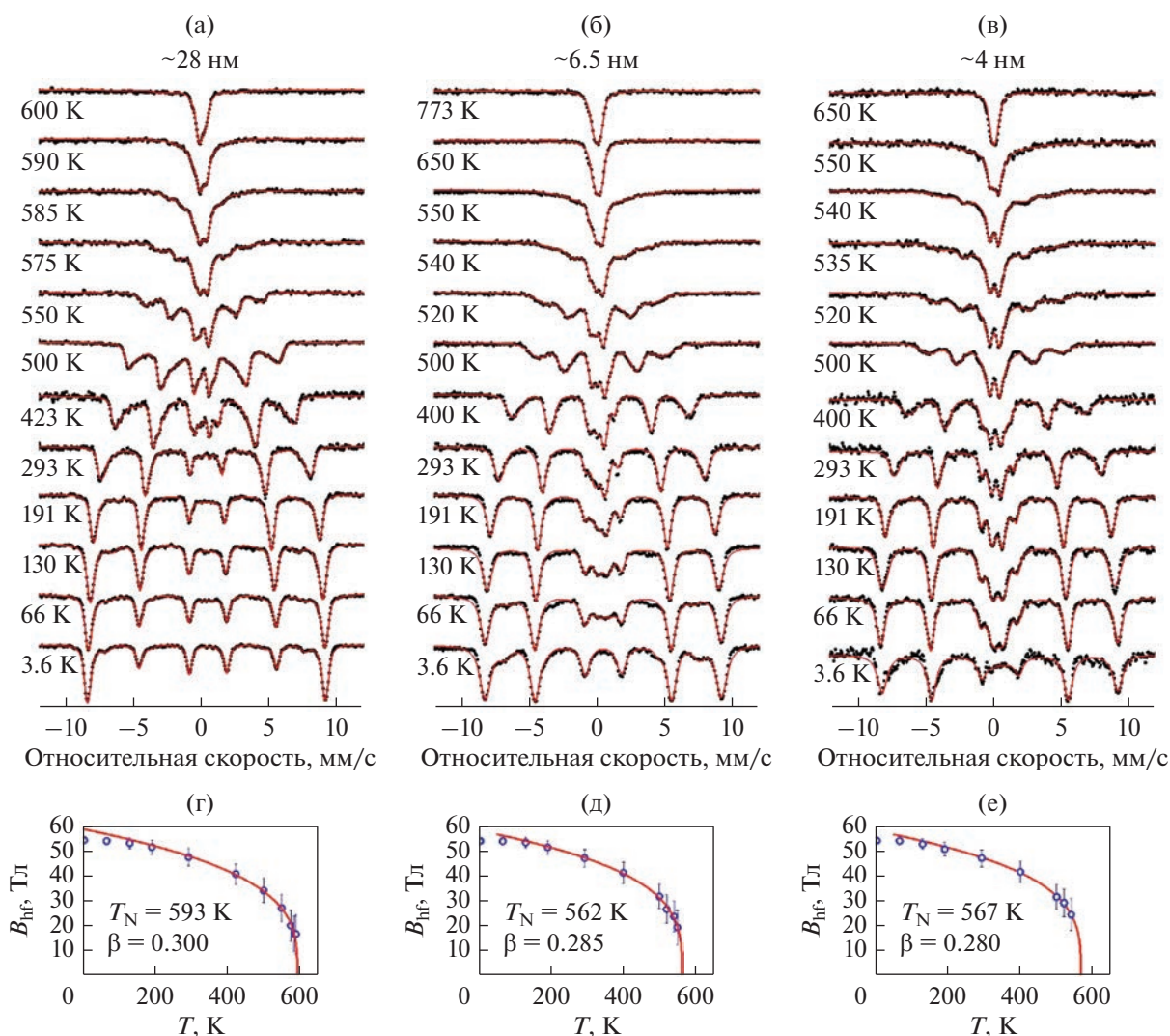


Рис. 2. Мёссбауэровские спектры отражения, измеренные для трех толщин пленок ~ 28 , ~ 6.5 и ~ 4 нм в интервале температур от 3.6 до 773 К при угле скольжения 0.12° (2.09 мрад) – (а–в). Температурные зависимости величин максимального сверхтонкого поля B_{hf} , полученные при обработке соответствующих мёссбауэровских спектров (символы). Сплошные линии – подгонка экспериментальных данных в высокотемпературной области зависимостью (1), позволяющей определить значения T_N и критического параметра β (г–е). Отметим, что приведенные численные значения T_N и β носят оценочный характер, поскольку существенное уширение всех линий в спектрах и их перекрытие при приближении к температуре фазового перехода усложняют корректное определение B_{hf} в этой области температур.

щения, обычное разложение спектров отражения на сумму мультиплетов с помощью стандартных программ обработки мёссбауэровских спектров проводить нельзя, как было показано ранее в работе [37]. Поэтому обработку измеренных спектров выполняли с использованием нашей авторской программы REFSPC [38, 39], расчет спектров отражения в которой проводится по общей теории отражения от анизотропных многослойных структур [40, 41]. Следует учитывать, что рефлектометрия является поверхностно-чувствительным методом: основной вклад в спектры отражения при углах скольжения, меньших угла полного внешнего отражения, дают толщины порядка 3–5 нм. Пример

обработки спектра от пленки толщиной ~ 28 нм представлен на рис. 3.

Величины магнитного сверхтонкого поля основной фазы при комнатной температуре $B_{\text{hf}} = 47.8 \pm 0.1$, 47.2 ± 0.1 , 47.4 ± 0.1 Тл для пленок с толщинами ~ 28 , ~ 6.5 и ~ 4 нм соответственно, получены при подгонке спектров. Данные величины оказались несколько меньше значений B_{hf} для объемных образцов YFeO_3 (~ 50 Тл [11, 13, 14]), но не слишком сильно отличались для трех исследованных толщин пленок. При температуре 3.6 К для соответствующих толщин получили $B_{\text{hf}} = 54.5 \pm 0.1$, 54.2 ± 0.1 и 54.4 ± 0.1 Тл.

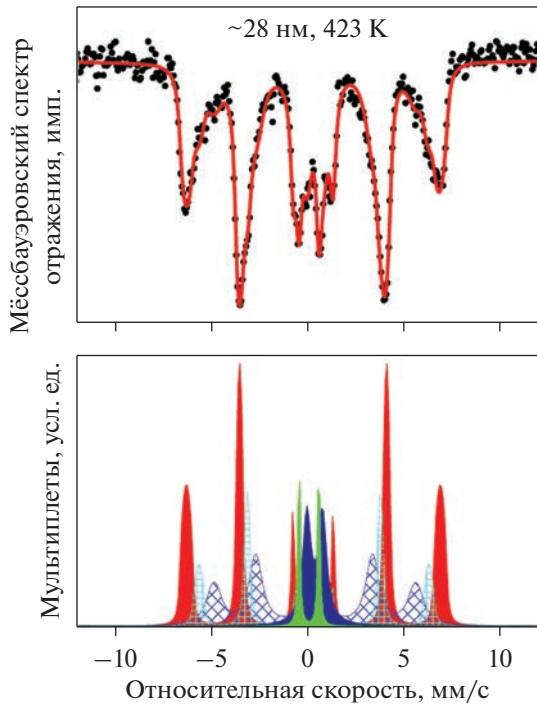


Рис. 3. Пример обработки одного из мёссбауэровских спектров отражения, измеренного для пленки толщиной ~28 нм при температуре 423 К. Секстет, закрасенный красным, соответствует двум антипараллельным B_{hf} в ортоферрите $Y^{57}FeO_3$. Секстеты со штриховкой можно приписать примесной фазе $Y_3^{57}Fe_5O_{12}$.

Температуру перехода в магнитно-неупорядоченное состояние для всей пленки T_N определяли путем подгонки температурных зависимостей максимальной величины B_{hf} , полученной при обработке спектров, формулой:

$$B_{hf} = C \left(1 - \frac{T}{T_N} \right)^\beta, \quad (1)$$

где C – нормировочный коэффициент, β – критический параметр.

Известно, что $\beta = 0.348 = \frac{1}{3}$ для объемных образцов ортоферрита $YFeO_3$ [42–44]. Полученные значения критического параметра $\beta = (0.28–0.3) \pm 0.02$ для наших наноразмерных пленок можно считать вполне разумными, поскольку для двумерных структур предсказанное значение критического параметра β равно $\frac{1}{8}$ [17, 18, 45]. Отметим, что вблизи температуры магнитного фазового перехода (T_N) линии в мёссбауэровском спектре значительно уширяются, так что описание магнитного спектра с помощью четырех секстетов становится достаточно неоднозначным. Поэтому

рассчитанное при подгонке экспериментальных спектров изменение величины B_{hf} для $YFeO_3$ в интервале температур 273–500 К и использованное для сопоставления с зависимостью (1), имеет большую погрешность.

Для величины T_N получены значения 593 ± 2 , 580 ± 2 и 567 ± 2 К для трех исследованных толщин пленок ~28, ~6.5 и ~4 нм соответственно. Таким образом, проведенный эксперимент фиксирует уменьшение температуры магнитного фазового перехода с уменьшением толщины пленок $Y^{57}FeO_3$. Отметим, что уменьшение T_N до значения 595 К было получено также в работе [12] для микрокристаллического образца с размерами кристаллитов $YFeO_3$ 90–150 нм.

При повышении температуры в центральной части спектров последовательно формируется дублетная структура, характеризующая переход отдельных областей пленок в парамагнитное состояние. Такая трансформация спектров свидетельствует о неоднородной структуре пленок, когда различные области или кластеры $Y^{57}FeO_3$ и $Y_3^{57}Fe_5O_{12}$ переходят в парамагнитное состояние при разных температурах. Как хорошо видно из рис. 2, возникновение дублетной структуры в центральной части спектров происходит при разных температурах для пленок разной толщины. Так, для пленки толщиной ~28 нм квадрупольный дублет (при сохранении основного вклада от секстета, соответствующего АФМ фазе $Y^{57}FeO_3$ в пленке) появляется при температурах немного выше комнатной, а для пленок толщиной ~6.5 и ~4 нм – при температурах 130 и 66 К, соответственно. Также можно отметить, что уменьшение расщепления секстетов, соответствующих ЖИГ, начинается несколько раньше, чем у секстета $Y^{57}FeO_3$, что объясняется меньшей температурой Нееля для объемного кристалла $Y_3^{57}Fe_5O_{12}$ (555 К по данным работы [46]), так и, возможно, более мелкими включениями этой фазы. Последовательное формирование парамагнитных фаз в исследованных пленках с повышением температуры прослеживается на рис.4. Приведенные зависимости с учетом неоднозначностей при подгонке спектров имеют качественный характер, однако по этим графикам процесс можно характеризовать как двухступенчатый. Можно предположить, что начальное (до ~200 К) увеличение относительной доли атомов ^{57}Fe в парамагнитной фазе соответствует переходу из АФМ в парамагнитное состояние преимущественно ультрамелких включений кристаллитов $Y_3^{57}Fe_5O_{12}$.

На спектрах, измеренных при температуре 3.6 К (рис. 2), по изменению относительной интенсивности 2-й и 5-й линий в секстетах хорошо видно, что ориентация АФМ оси ($\pm B_{hf}$) в ортоферрите $Y^{57}FeO_3$ зависит от толщины пленок. Кроме того,

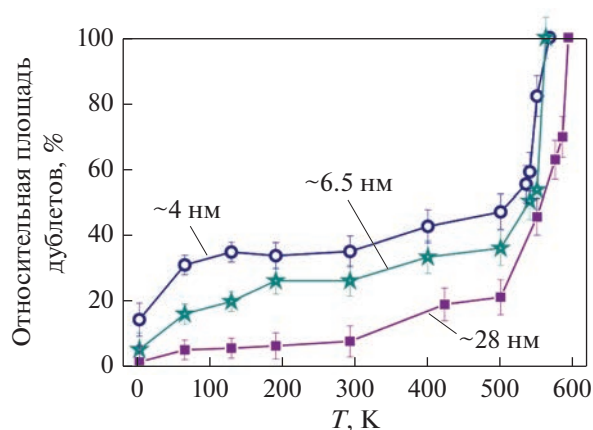


Рис. 4. Относительная площадь дублетов в общем спектре отражения как функция температуры измерения спектров.

наблюдается изменение соотношения интенсивностей линий в зеemanовских секстетах при повышении температуры от 3.6 до ~ 500 К, что свидетельствует об изменении ориентации АФМ оси $\text{Y}^{57}\text{FeO}_3$ с температурой.

В программе REFSPC, используемой для обработки экспериментальных спектров отражения, ориентация $\pm B_{\text{hf}}$ задается полярным χ и азимутальным γ углами в системе координат, связанной с геометрией эксперимента (рис. 5). Для второй АФМ-оси (не отражено на рис. 5, чтобы не усложнять рисунок) азимутальный угол $\gamma' = \gamma + 180^\circ$, так что спектральные вклады от ^{57}Fe ядер для обеих АФМ-осей не различаются.

В кинематическом приближении теории отражения интенсивность разных линий в спектре отражения в области критического угла приблизительно пропорциональна мнимой части амплитуды рассеяния на отдельных атомах. Для π -поляризованного излучения от SMS магнитное поле излучения, возбуждающего M1 ядерный переход в ^{57}Fe , ориентировано по нормали к плоскости отражения. (Обратим внимание, что плоскость отражения перпендикулярна плоскости поверхности, в ней расположены волновые векторы падающей и рассеянной волн, а также нормаль к поверхности). Поэтому соотношение интенсивностей линий I_I , $I = 1, \dots, 6$, в зеemanовском мёссбауэровском секстете зависит только от одного угла Ψ между направлением АФМ оси и нормалью к плоскости отражения [26, 47]:

$$\begin{aligned} I_{1,6} : I_{2,5} &= \\ &= 3(\sin^2 \gamma + \cos^2 \gamma \cos^2 \chi) : 4 \sin^2 \chi \cos^2 \gamma = \quad (2) \\ &= 3 \sin^2 \Psi : 4 \cos^2 \Psi \end{aligned}$$

(соотношение $I_{1,6} : I_{3,4} \approx 3 : 1$ тривиально). Это приближенное соотношение фактически означа-

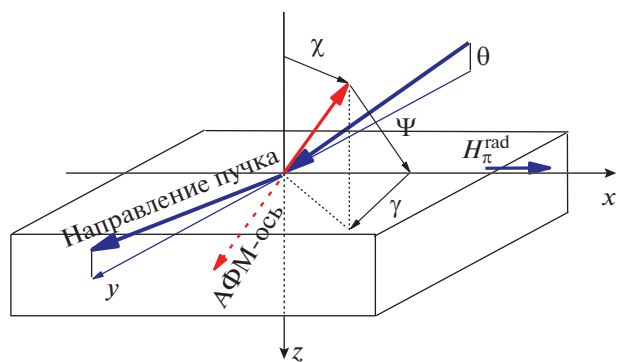


Рис. 5. Геометрия эксперимента и определение углов χ , γ и Ψ , характеризующих направление АФМ-оси (то есть ориентации $\pm B_{\text{hf}}$).

ет неоднозначность определения направления АФМ оси по данным только одного мёссбауэровского спектра, поскольку одно значение угла допускает варианты расположения B_{hf} по конусу с разворотом Ψ вокруг нормали к плоскости отражения.

Из формулы (2) следует, что при $\Psi = 0^\circ, 180^\circ$ (АФМ-ось перпендикулярна плоскости отражения) в магнитном секстете остаются только 2-я и 5-я линии, а при $\Psi = \pm 90^\circ$ 2-я и 5-я линии пропадают. Но этот случай реализуется и для АФМ-оси в плоскости поверхности и для АФМ-оси, перпендикулярной поверхности пленки. Из формулы (2) также следует, что при $\Psi > 0^\circ$ всегда имеет место неоднозначность определения ориентации АФМ-оси по соотношению интенсивности линий в секстете. Для однозначной характеристики этой ориентации необходимы дополнительные измерения, например, при других азимутах ориентаций пучка излучения на поверхности образцов, или, как это показано в работе [26], при использовании достаточно сильного внешнего поля. Внешнее поле изменяет зеemanовское расщепление секстета в зависимости от величины суммарного магнитного поля на ядре, эта векторная сумма магнитного сверхтонкого поля и внешнего поля зависит от их взаимной ориентации, что и позволяет однозначно установить направление магнитного сверхтонкого поля. Для исключения неоднозначности в определении ориентации B_{hf} можно также использовать поляризационный анализ отраженного мёссбауэровского излучения [48].

В нашем случае мы могли опираться на литературные данные, описывающие ориентацию АФМ-оси для YFeO_3 в плоскости a - c [35, 36]. В пленках толщиной 40 нм орторомбическая ось c ориентирована по нормали к поверхности, а пучок СИ направлен практически в плоскости поверхности под углом $\sim 45^\circ$ к оси a . Учитывая это, наблю-

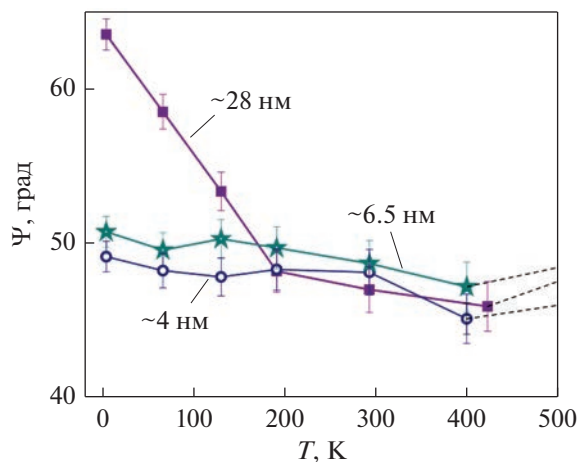


Рис. 6. Изменение угла Ψ между АФМ-осью ($\pm B_{\text{HF}}$) и нормалью к плоскости отражения, полученное по изменению соотношения интенсивностей линий в основном секстете, при повышении температуры от 3.6 до ~400 К, когда еще возможно различить соотношения интенсивности линий в секстете.

даемое уменьшение угла Ψ при увеличении температуры (рис. 6) соответствует уменьшению перпендикулярной к поверхности компоненты вектора АФМ-оси. Для пленок с толщиной 4 и 6.5 нм, в которых орторомбическая ось c преимущественно ориентирована в плоскости поверхности, изменение угла выражено слабее, и оно может происходить в плоскости пленки.

Отметим, что изменение ориентации B_{HF} с температурой в ортоферрите $\text{YFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_3$ зафиксировано в ограниченной области температур 293–281 К (переход Морина) [49], а для наших ультратонких пленок $\text{Y}^{57}\text{FeO}_3$ интервал изменения B_{HF} оказался гораздо шире: от 3.6 до ~400 К. Возможно, это связано с неоднородностью пленок, вследствие которой различные области или кластеры YFeO_3 изменяют направление АФМ-оси при разных температурах, проявляющееся в усредненном по размеру анализируемой области пленок угле Ψ .

Как уже отмечали, мёсбауэровские спектры отражения, измеренные при углах скольжения в области критического угла полного внешнего отражения (в частности, представленные на рис. 2), характеризуют в основном ультратонкие приповерхностные слои пленок толщиной порядка ~3–5 нм. С увеличением угла скольжения глубина проникновения излучения возрастает, при этом вклад в спектр отражения рассеяния от более глубоких слоев возрастает. Эффект селективности по глубине спектров, измеренных при разных углах скольжения, хорошо виден на рис. 7. В спектре, измеренном при большем угле скольжения 2.97 мрад, заметно увеличивается доля дублетов в центральной части спектра, за счет того, что падающее излучение проникает на существенно боль-

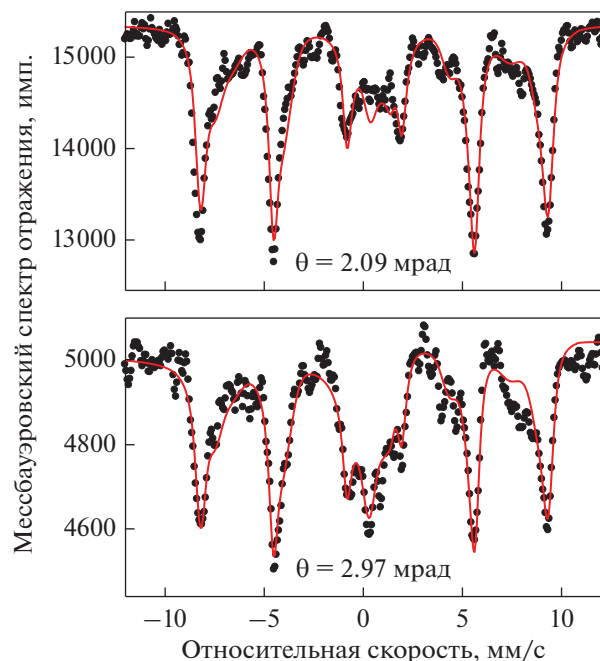


Рис. 7. Спектры отражения, измеренные при температуре 3.6 К для пленки ~4 нм, при двух углах скольжения 2.09 и 2.97 мрад. Точки — эксперимент, сплошные линии — подгонка.

шую глубину. При обработке спектров на рис. 7 использована модель, включающая два слоя с разными параметрами сверхтонких взаимодействий (СТВ) на нерезонансной подложке. При вычислении спектров отражения варьировали как относительное количество атомов ^{57}Fe с разными СТВ в этих слоях, так и относительные толщины двух слоев. В результате получили, что парамагнитная структура присутствует в основном в области интерфейса с подложкой в слое с толщиной порядка ~1 нм на глубине ~3 нм. Это заключение является важным для учета реальной структуры интерфейсов в наногетероструктурах на основе АФМ-материалов и их влияния на процессы спин-зависимого рассеяния на границах раздела слоев. Можно предполагать, что переход в парамагнитное состояние происходит неравномерно внутри пленок и на межслоевых границах раздела. Особенности таких процессов нуждаются в дальнейших исследованиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен анализ температурных зависимостей в интервале от 3.6 до 773 К мёсбауэровских спектров отражения от ультратонких монокристаллических пленок ортоферрита $\text{Y}^{57}\text{FeO}_3$ с преимущественной ориентацией (001) для толщин от 4 до 40 нм с учетом содержания примесных фаз гексагонального $\text{Y}^{57}\text{FeO}_3$ и $\text{Y}_3^{57}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

Для пленок толщиной ~ 28 , ~ 6.5 и ~ 4 нм получены значения температуры Нееля 593 ± 2 , 580 ± 2 и 567 ± 2 К соответственно. Определено значение критического параметра $\beta = (0.28-0.3) \pm 0.02$, что согласуется с имеющимися литературными данными.

Трансформация спектров, в частности появление в центре зеемановского секстета квадрупольного дублета, начиная уже с 66 К для самой тонкой пленки, и увеличение его площади при дальнейшем повышении температуры, свидетельствует о последовательном переходе из АФМ в суперпарамагнитное состояние для отдельных кластеров или областей примесных фаз в пленках.

Обнаружено последовательное изменение ориентации АФМ-осей в $Y^{57}FeO_3$ с температурой. Показано, что угол, задающий направление сверхтонкого поля B_{hf} относительно нормали к плоскости отражения, изменяется в среднем от $\sim 63^\circ$ до $\sim 45^\circ$, то есть с ростом температуры ориентация вектора B_{hf} приближается к поверхности.

Продемонстрирована возможность селективно-го по глубине анализа методом мёссбауэровской рефлектометрии. В частности, при сравнении спектров, измеренных при двух углах скольжения, выявлено наличие парамагнитной структуры в области интерфейса с подложкой в слое с толщиной ~ 1 нм.

Авторы выражают благодарность администрации ESRF за возможность выполнения экспериментов на станции ID18 и персонально А.И. Чумакову, проводившему эксперимент, в котором авторы участвовали в дистанционном режиме в период действия ограничений, связанных с COVID. Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ (тема “Функция” № 122021000035-6) и при частичной финансовой поддержке Минобрнауки РФ по гранту № 075-15-2021-1353.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baltz V., Manchon A., Tsoi M., Moriyama T., Ono T., Tserkovnyak Y. Antiferromagnetic spintronics // *Rev. Mod. Phys.* 2018. V. 90. P. 015005-1-57. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.90.015005>
2. Никитов С.А., Сафин А.Р., Калябин Д.В., Садовников А.В., Бегинин Е.Н., Логунов М.В., Морозова М.А., Одинов С.А., Осокин С.А., Шараевская А.Ю., Шараевский Ю.П., Кирилук А.И. Диэлектрическая магноника – от гигагерц к терагерцам // *УФН.* 2020. Т. 190. № 10. С. 1009–1040. <https://doi.org/10.3367/UFNr.2019.07.038609>
3. Дзялошинский И.Е. Термодинамическая теория “слабого” ферромагнетизма в антиферромагнитных веществах // *ЖЭТФ.* 1957. Т. 32. № 6. С. 1547–1563.
4. Demidov V.E., Urazhdin S., Ulrichs H., Tiberkevich V., Slavin A., Baither D., Schmitz G., Demokritov S.O. Magnetic nano-oscillator driven by pure spin current // *Nature Mater.* 2012. V. 11. P. 1028–1031. <https://doi.org/10.1038/NMAT3459>
5. Sulymenko O.R., Prokopenko O.V., Tiberkevich V.S., Slavin A.N., Ivanov B.A., Khymyn R.S. Terahertz-Frequency Spin Hall Auto-oscillator Based on a Canted Antiferromagnet // *Phys. Rev. Appl.* 2017. V. 8. P. 064007-1-13. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.8.064007>
6. Khymyn R., Lisenkov I., Tiberkevich V., Ivanov B.A., Slavin A. Antiferromagnetic THz-frequency Josephson-like Oscillator Driven by Spin Current // *Scientific Reports.* 2017. V. 7. P. 43705-1-10. <https://doi.org/10.1038/srep43705>
7. Safin A., Nikitov S., Kirilyuk A., Tybekevych V., Slavin A. Theory of Antiferromagnet-Based Detector of Terahertz Frequency Signals // *Magnetochemistry.* 2022. V. 8. P. 26-1-11. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry8020026>
8. Eibschütz M., Gorodetsky G., Shtrikman S., Treves D. Differential Thermal Analysis and Mössbauer Studies in Rare-Earth Orthoferrites // *J. Appl. Phys. Suppl.* 1964. V. 35. P. 1071–1072. <https://doi.org/10.1063/1.1713384>
9. Pinto H., Shachar G., Shaked H. Sublattice magnetization in $YbFeO_3$ and $YFeO_3$ as obtained by neutron diffraction and its relation to the hyperfine field // *Solid State Communications.* 1970. V. 8. P. 597–599. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(70\)90157-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(70)90157-2)
10. Shang M., Zhang C., Zhang T., Yuan L., Ge L., Yuan H., Feng S. The multiferroic perovskite $YFeO_3$ // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 102. P. 062903-1-3. <https://doi.org/10.1063/1.4791697>
11. Salazar-Rodriguez R., Aliaga-Guerra D., Taddei K.M. X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, neutron diffraction, optical absorption and ab-initio calculation of magnetic process in orthorhombic $YFe_xCr_{(1-x)}O_3$ ($0 \leq x \leq 1$) compounds // *Hyperfine Interact.* 2019. V. 240. P. 82-1-17. <https://doi.org/10.1007/s10751-019-1619-2>
12. Rosales-González O., Sánchez-De Jesús F., Cortés-Escobedo C.A., Bolarín-Miró A.M. Crystal structure and multiferroic behavior of perovskite $YFeO_3$ // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. P. 15298–15303. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.175>
13. Eibschütz M., Shtrikman S., Trevest D. Mossbauer Studies of Fe^{57} in Orthoferrites // *Phys. Rev.* 1967. V. 156. P. 562–577. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.156.562>
14. Durbin G.W., Johnson C.E., Thomas M.F. Direct observation of field-induced spin reorientation in $YFeO_3$ by the Mossbauer effect // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1975. V. 8. P. 3051–3057. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/8/18/024>
15. Mathur S., Veith M., Rapalaviciute R., Shen H., Goya G.F., Filho W.L.M., Berquo T. S. Molecule derived synthesis of nanocrystalline $YFeO_3$ and investigations on its weak ferromagnetic behavior // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. P. 1906–1913. <https://doi.org/10.1002/chin.200430019>

16. *Ohbayashi K.* The critical behaviors near the Curie point of a weak ferromagnet YFeO_3 // *J. Phys. Soc. Japan.* 1971. V. 30. P. 86–92.
17. *Gorodetsky G., Shtrikman S., Treves D.* The critical behavior of a weak ferromagnet // *Solid State Comm.* 1966. V. 4. P. 147–151.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(66\)90214-6](https://doi.org/10.1016/0038-1098(66)90214-6)
18. *Кринчик Г.С.* Физика магнитных явлений. Изд-во Моск. Ун-та, 1985. 336 с.
19. *Черепанов В.М., Якимов С.С.* Исследование критического поведения ортоферрита иттрия YFeO_3 с помощью эффекта Мессбауэра // *Письма в ЖЭТФ.* 1974. Т. 19. № 12. С. 764–768.
20. *Kodama R.H., Makhlouf S.A., Berkowitz A.E.* Finite size effects in antiferromagnetic NiO nanoparticles // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 79. P. 1393–1396.
21. *Charilaou M., Hellman F.* Anomalous magnetic thermodynamics in uncompensated collinear antiferromagnets // *Europhysics Letters.* 2014. V. 107. P. 27002-1-11.
22. *Röhlsberger R., Thomas H., Schlage K., Burkel E., Leupold O., Rüdfer R.* Imaging the magnetic spin structure of exchange-coupled thin films // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 89. P. 237201–237204.
23. *Mitsui T., Masuda R., Hirao N., Mibu K., Seto M.* Synchrotron radiation ^{57}Fe -Mössbauer spectroscopy using nuclear monochromator // *Hyperfine Interactions.* 2012. V. 204. P. 97–100.
24. *Mitsui T., Sakai S., Li S., Ueno T., Watanuki T., Kobayashi Y., Masuda R., Seto M., Akai H.* Magnetic Friedel Oscillation at the Fe (001) Surface: Direct Observation by Atomic-Layer-Resolved Synchrotron Radiation ^{57}Fe Mössbauer Spectroscopy // *Phys. Rev. Lett.* 2020. V. 125. P. 236806-1-6.
25. *Okabayashi J., Li S., Sakai S., Kobayashi Y., Mitsui T., Tanaka K., Miura Y., Mitani S.* Perpendicular magnetic anisotropy at the Fe/Au (111) interface studied by Mössbauer, x-ray absorption, and photoemission spectroscopies // *Phys. Rev.* 2021. V. 103. P. 104435-1-8.
26. *Andreeva M.A., Baulin R.A., Nosov A.P., Gribov I.V., Izyurov V.V., Kondratev O.A., Subbotin I.A., Pashaev E.M.* Mössbauer Synchrotron and X-ray Studies of Ultrathin YFeO_3 Films // *Magnetism (MDPI).* 2022. V. 2. P. 328–339.
<https://doi.org/10.3390/magnetism2040023>
27. *Rüdfer R., Chumakov A.I.* Nuclear resonance beamline at ESRF // *Hyperfine Interact.* 1996. V. 97. P. 589–604.
<https://doi.org/10.1007/BF02150199>
28. *Potapkin V., Chumakov A.I., Smirnov G.V., Celse J.P., Rüdfer R., McCammon C., Dubrovinsky L.* The ^{57}Fe Synchrotron Mossbauer Source at the ESRF // *J. Synchrotron Rad.* 2012. V. 19. P. 559–569.
<https://doi.org/10.1107/S0909049512015579>
29. *Brune H.* Epitaxial growth of thin films // *Surface Interface Sci.* 2014. V. 4. P. 421–492.
<https://doi.org/10.1002/9783527680566>
30. *Varouti E., Devlin E., Sanakis Y., Pissas M., Christides C., Tomara G.N., Karahaliou P.K., Georga S.N., Krontiras C.A.* A systematic Mössbauer spectroscopy study of $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ samples displaying different magnetic ac-susceptibility and electric permittivity spectra // *J. Magn. Mater.* 2019. V. 495. P. 165881-1-19.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165881>
31. *Irshinski A.L., Ozhogin V.I., Cherepanov V.M., Yakimov S.S.* Critical behavior of iron borate of yttrium-iron garnet // *Sov. Phys. JETP.* 1979. V. 49. № 3. P. 563–569 (*ЖЭТФ.* 1979. Т. 76. № 11. С. 1111–1122).
32. *Lee Y.B., Chae K.P., Lee S.H.* Mössbauer study of substituted YIG, Y–Gd–Fe–In–O system // *J. Phys. Chem. of Solids.* 2001. V. 62. P. 1335–1340.
[https://doi.org/10.1016/s0022-3697\(01\)00031-2](https://doi.org/10.1016/s0022-3697(01)00031-2)
33. *Widatallah H.M., Johnson C., Al-Harhi S.H., Gismelseed A.M., Al-Rawas A.D., Stewart S.J., Elzain M.E., Al-Omari I.A., Yousif A.A.* A structural and Mössbauer study of $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ nanoparticles prepared with high energy ball milling and subsequent sintering // *Hyperfine Interact.* 2008. V. 183. P. 87–92.
<https://doi.org/10.1007/s10751-008-9734-5>
34. *Kostishin V.G., Korovushkin V.V., Nalagin A.G., Shcherbakov S.V., Isaev I.M., Alekseev A.A., Mironovich A.Yu., Salogu D.V.* Features of the magnetic structure of $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ polycrystals synthesized by radiation thermal sintering // *FTT.* 2020. V. 62. № 7. P. 1028–1035.
<https://doi.org/10.1134/S1063783420070124>
35. *Treves D.* Magnetic studies of some orthoferrites // *Phys. Rev.* 1962. V. 125. P. 1843–1853.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.125.1843>
36. *White R.L.* Review of Recent Work on the Magnetic and Spectroscopic Properties of the Rare-Earth Orthoferrites // *J. Appl. Phys.* 1969. V. 40. P. 1061–1069.
<https://doi.org/10.1063/1.1657530>
37. *Andreeva M.A., Baulin R.A.* Reflectivity spectra as absorption resonant spectra: is it correct? // *J. Appl. Cryst.* 2022. V. 55. P. 1196–1204.
<https://doi.org/10.1107/S160057672200783X>
38. *Andreeva M.A.* Nuclear resonant reflectivity data evaluation with the REFTIM program // *Hyperfine Interact.* 2008. V. 185. P. 17–21.
https://doi.org/10.1007/978-3-540-78697-9_94
39. *Andreeva M.A., Panchuk V.V., Lindgren B.* REFTIM, Version 7.4. <http://www.esrf.eu/Instrumentation/software/data-analysis/OurSoftware/REFTIM-1>.
40. *Andreeva M.A., Rosete C.* Theory of reflection from Mossbauer mirror. Taking account of laminar variation in the parameters of the hypofine interactions close to the surface // *Vestnik Moskovskogo Universiteta. Fizika.* (Allerton Press). 1986. V. 41. № 3. P. 57–62.
41. *Irkaev S.M., Andreeva M.A., Semenov V.G., Belozerskii G.N., Grishin O.V.* Grazing incidence Mossbauer spectroscopy: new method for surface layers analysis. Part II. Theory of grazing incidence Mossbauer spectra // *Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res.* 1993. V. 74. P. 554–564.
[https://doi.org/10.1016/0168-583X\(93\)95955-5](https://doi.org/10.1016/0168-583X(93)95955-5)
42. *Eibschütz M., Shtrikman S., Treves D.* Internal field in orthoferrites and the one third power law // *Solid State Comm.* 1966. V. 4. P. 141–145.
43. *Черепанов В.М., Якимов С.С.* Исследование критического поведения ортоферрита иттрия YFeO_3 с помощью эффекта Мессбауэра // *ЖЭТФ.* 1974. Т. 19. № 12. С. 764–768.

44. *Ожогин В.И., Черепанов В.М., Якимов С.С.* Влияние анизотропии на индуцирование антиферромагнетизма полем в YFeO_3 // *ЖЭТФ*. 1974. Т. 67. № 3. С. 1042–1049.
45. *Onsager L.* Crystal Statistics. I. A Two-dimensional model with an order-disorder transition // *Phys. Rev.* 1944. V. 65. P. 117–149.
<https://doi.org/10.1103/physrev.65.117>
46. *Гижевский Б.А., Сухоруков Ю.П., Ганьшина Е.А., Лошкарева Н.Н., Телегин А.В., Лобачевская Н.И., Гавико В.С., Пилюгин В.П.* Оптические и магнито-оптические свойства наноструктурного железиттриевого граната // *ФТТ*. 2009. Т. 51. № 9. С. 1729–1734.
47. *Andreeva M.A., Baulin R.A., Chumakov A.I., Rüffer R., Smirnov G.V., Babanov Y.A., Devyaterikov D.I., Milyaev M.A., Ponomarev D.A., Romashev L.N., Ustinov V.V.* Nuclear resonance reflectivity from $[\text{}^{57}\text{Fe}/\text{Cr}]_{30}$ multilayer with the Synchrotron Mössbauer Source // *J. Synchrotron Rad.* 2018. V. 25. P. 473–483.
<https://doi.org/10.1107/S1600577517017192>
48. *Baulin R.A., Andreeva M.A., Häggström L., Asadchikov V.E., Roshchin B., Chumakov A.I., Bessas D., Rüffer R.* Unique surface sensitivity to ferro- and antiferromagnetic phases by polarization analysis in synchrotron Mössbauer reflectivity // *Surf. Interfaces*. 2021. V. 27. P. 101521.
<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101521>
49. *Гуртовой К.Г., Лагутин А.С., Черепанов В.М.* Магнитные фазовые переходы в ортоферрите с точкой Морина // *ЖЭТФ*. 1975. Т. 68. № 2. С. 743–749.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА

УДК 537.611.45

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ МОДЕЛИ ПОТТСА
НА ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ РЕШЕТКЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

© 2023 г. А. Б. Бабаев^{a, b, *}, А. К. Мургазаев^{a, b}

^aИнститут физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского федерального исследовательского центра РАН,
ул. Ярагского, 94, Махачкала, 367010 Россия

^bДагестанский федеральный исследовательский центр РАН, ул. Гаджиева, 45, Махачкала, 367032 Россия

*e-mail: b_albert78@mail.ru

Поступила в редакцию 24.03.2023 г.

После доработки 17.05.2023 г.

Принята к публикации 26.05.2023 г.

Методом Монте-Карло проведено компьютерное моделирование трехкомпонентной модели Поттса на гексагональной решетке. Рассмотрены системы с линейными размерами $L \times L = N$, $L = 20$ – 320 в единицах межатомной длины. На основе теории конечно-размерного скейлинга рассчитаны статические критические индексы теплоемкости α , восприимчивости γ , намагниченности β и индекса радиуса корреляции ν . Полученные данные подтверждают, что в рассматриваемой модели Поттса на гексагональной решетке наблюдается фазовый переход второго рода с критическими показателями, соответствующими классу универсальности трехкомпонентной модели Поттса.

Ключевые слова: модель Поттса, критические индексы, метод Монте-Карло, термодинамические параметры, фазовые переходы

DOI: 10.31857/S0015323023600454, **EDN:** VOJFQH

ВВЕДЕНИЕ

В физике конденсированных сред огромный интерес вызывают как фазовые переходы (ФП), так и связанные с ними критические явления (КЯ). На разработку эффективной теории ФП и КЯ были затрачены колоссальные усилия, и к настоящему моменту времени в этом направлении достигнут существенный прогресс. Наиболее плодотворными в этой области оказались идеи, заложенные в гипотезах скейлинга, универсальности и в теории ренормализационной группы [1–5]. На их основе получено большинство важнейших результатов современной теории ФП и КЯ [2, 3]: установлены основные закономерности, наблюдающиеся в критической области, получены соотношения между критическими параметрами, построены уравнения состояния и рассчитаны значения критических индексов и амплитуд [1, 4]. Кроме того, развит мощный математический аппарат, оказавшийся полезным не только для теории критических явлений, но и ряда весьма далеких от нее областей физики.

Существенный вклад в строгую количественную теорию кооперативных явлений в спиновых системах внесли также методы высоко- и низкотемпературных разложений [6, 7]. Было показано, что критические индексы (КИ) не зависят от величины спина, а если и зависят, то настолько

слабо, что этой зависимостью даже в хорошем приближении можно пренебречь [6]. Полученные закономерности позволили сформулировать гипотезу универсальности для статического критического поведения: критическое поведение (КП) зависит от размерности пространства (решетки), топологии параметра порядка, симметрии гамильтониана, радиуса характерного взаимодействия.

Из этой гипотезы следует, что в рамках одного класса универсальности для всех спиновых систем, испытывающих фазовый переход второго рода, критические индексы являются одинаковыми. В один и тот же класс универсальности попадают столь непохожие, на первый взгляд, системы как жидкости, магнетики, сегнетоэлектрики, сверхпроводники и другие. Кроме того, в построении общей микроскопической теории фазовых переходов играют важную роль точные аналитические решения, которые получены для весьма ограниченного числа решеточных моделей. В 1925 г. Изинг нашел решение для случая одномерной цепочки (в цепочке фазовый переход происходит при $T = 0$) [8]. В 1944 г. Онзагер получил аналитическое решение для двумерной модели Изинга в нулевом внешнем поле и доказал существование фазового перехода [9]. Точное аналитическое решение также было получено для

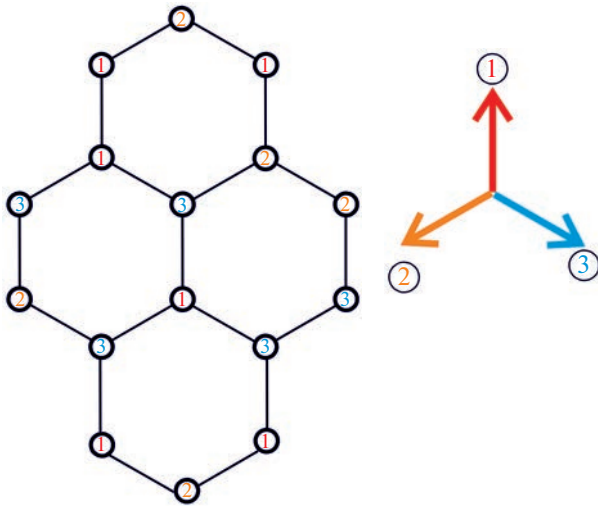


Рис. 1. Трехкомпонентная стандартная модель Поттса на гексагональной решетке.

двумерной модели Изинга на треугольной и гексагональной решетках в работе [10] и на решетке кагоме [11].

Теоретические исследования показывают, что в двумерных (q -компонентных) моделях Поттса фазовый переход будет первого рода (со скрытой теплотой перехода) при $q > 4$, и непрерывным (без скрытой теплоты) при $q \leq 4$. Результаты теоретических исследований [12, 13] ничего не говорят о том, каковы критические показатели при $q \leq 4$. Это связано с тем, что теоретические подходы при рассмотрении модели Поттса сталкиваются с большими и труднопреодолимыми проблемами. Двумерная модель Поттса с $q = 3$ и $q = 4$ до настоящего времени не решена точно. Изучение магнитных и тепловых свойств этих моделей на различных двумерных решетках имеет важное фундаментальное и прикладное значение. Многие объекты и явления, наблюдаемые в физике конденсированных сред, в частности, интеркаляция атомов щелочных металлов в решетку графита, а также адсорбция инертных газов на адсорбентах типа графита описываются низкоразмерными моделями Поттса на гексагональной решетке [12, 13]. Исследование этих моделей к настоящему времени является своевременным.

ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ МОДЕЛЬ ПОТТСА НА ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ РЕШЕТКЕ

Приведем формулировку трехкомпонентной стандартной модели Поттса на двумерной (гексагональной) решетке, используемую для описания широкого ряда объектов и явлений в физике конденсированных сред. При построении такой модели необходимо учесть следующие особенности:

1. В узлах гексагональной решетки расположены спины S_i , которые могут ориентироваться в трех симметричных направлениях гипертетраэдра в пространстве размерности $q-1$, так что углы между любыми двумя направлениями спинов равны (рис. 1).

2. Энергия связи между двумя узлами равна нулю, если они находятся в разных состояниях (безразлично в каких именно), и равна J , если взаимодействующие узлы находятся в одинаковых состояниях (опять же все равно в каких именно).

С учетом этих особенностей микроскопический гамильтониан такой системы может быть представлен в виде [13]:

$$H = -\frac{1}{2} J \sum_{i,j} \delta(S_i, S_j), \quad S_i = P_1, P_2, P_3, \quad (1)$$

где J – параметр обменного ферромагнитного взаимодействия ближайших соседей (в дальнейшем считаем $J = 1$ и работаем с безразмерной температурой); P_i – обозначение состояний узла с номером i .

$$\delta(S_i, S_j) = \begin{cases} 1, & \text{если } S_i = S_j, \\ 0, & \text{если } S_i \neq S_j. \end{cases}$$

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Алгоритм Вольфа один из наиболее эффективных кластерных алгоритмов метода Монте-Карло на сегодняшний день [14]. Методика ее реализации подробно рассмотрена в работах [15–17]. В данной работе этот алгоритм был использован нами в следующем виде:

1. Два случайных числа задают координаты i, j узла на решетке.

2. Рассматриваются все ближайшие соседи S_j данного спина S_i . Если соседний узел занят магнитным спином, то с вероятностью

$$P = 1 - \exp(-K), \quad (2)$$

где $K = J/k_B T$, k_B – постоянная Больцмана, T – температура, активируется связь между S_i и S_j , если S_i и S_j имеют одинаковые значения при $J > 0$. Заметим, что в случае модели Поттса для выражения вероятности включения спина в кластер (2) показатель 2 в экспоненте, характерный для соответствующей вероятности модели Изинга, исчезает. Таким образом, можно утверждать, что модель Поттса с состоянием спина $q = 2$ эквивалентна модели Изинга с точностью численного фактора 2 в обменной константе J .

3. Если связь между спинами S_i и S_j активируется, то спин в узле j включается в кластер. Следует отметить, что так же, как и для модели Изинга, один и тот же спин может быть включен в кластер только один раз, тогда как проверен на включение в кластер несколько раз.

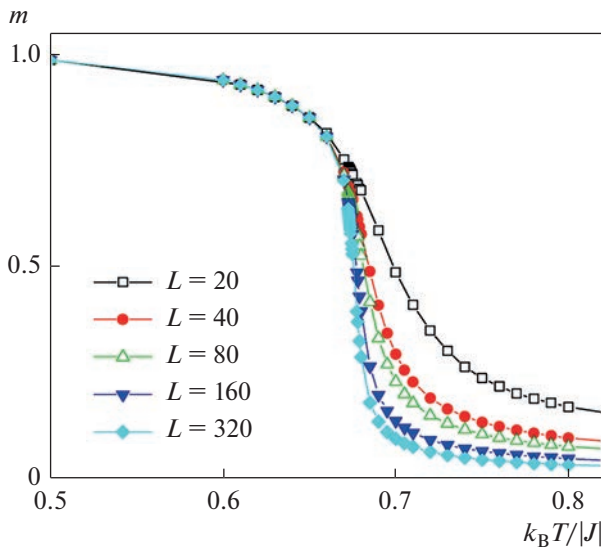


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности m для трехкомпонентной модели Поттса на гексагональной решетке.

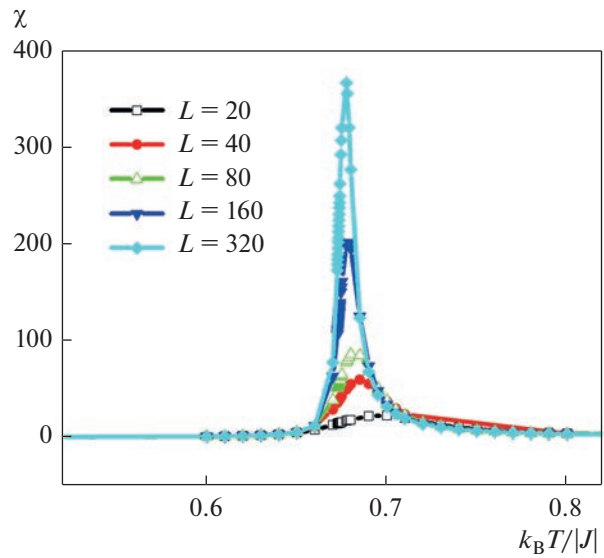


Рис. 3. Температурная зависимость восприимчивости χ для трехкомпонентной модели Поттса на гексагональной решетке.

4. После проверки всех ближайших соседей выбранного спина S_i , первый включенный в кластер спин становится “центральным”, и начинается процесс активации связей этого спина с ближайшими соседями. Этот процесс продолжается до тех пор, пока не будут проверены все ближайшие соседи всех вошедших в кластер спинов или достигнуты границы системы.

5. Все спины, между которыми установлена связь, образуют “кластер”.

6. Полученный кластер переворачивается с вероятностью, равной 1. Переворот кластера в случае модели Поттса означает присвоение всем спином, вошедшим в кластер, новое значение

спина S'_i , с равной вероятностью среди всех его состояний q , которое отлично от старого значения S_i . Затем переходим к п. 2.

Об эффективности однокластерного алгоритма Вольфа применительно к модели Поттса можно судить по критическому индексу z , характеризующему эффективность используемого алгоритма. В частности, исследование чистой двумерной модели Поттса с $q = 4$ на основе однокластерного алгоритма Вольфа показало, что критический индекс $z = 0.60 \pm 0.02$, в то время как использование классического алгоритма Метрополиса дает значение $z \approx 2$ [18]. По описанному выше алгоритму Вольфа [14] реализовался марковский процесс для систем с периодическими граничными условиями (ПГУ). Расчеты проведены для систем с линейными размерами $L = 20-320$, и числом спинов $N = 2 \times L \times L/3$, где L измеряется в единицах межатомной длины. Изначально конфигурации задавали таким образом, чтобы все спины нахо-

дились в одном состоянии. Для вывода системы в равновесное состояние вычисляли время релаксации τ_0 для всех систем с линейными размерами L . Этот неравновесный участок отбрасывали. Затем усреднение проводили по участку марковской цепи длиной $\tau = 400\tau_0$. Для самой большой системы $L = 320$, $\tau_0 = 2.1 \times 10^3$ МК шагов/спин.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Для наблюдения за температурным ходом внутренней энергии U , намагниченности m , теплоемкости C и восприимчивости χ использованы следующие выражения [12, 19]:

$$U = \frac{1}{N} [\langle H \rangle], \tag{3}$$

$$m = \frac{\left[q \left(\frac{N_{\max}}{N} \right) - 1 \right]}{q - 1}, \tag{4}$$

$$C = (NK^2) [\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2], \tag{5}$$

$$\chi = (NK) [\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2], \tag{6}$$

где $K = J/k_B T$, $N_{\max} = \max \{ N_1, N_2, N_3 \}$, N_i – число спинов в состоянии с $q = i$, угловые скобки означают термодинамическое усреднение.

На рис. 2 и 3 представлены характерные зависимости намагниченности m и восприимчивости χ для трехкомпонентной модели Поттса, соответственно, от температуры. Здесь и далее на всех рисунках погрешность данных не превышает размеров символов, используемых для построения

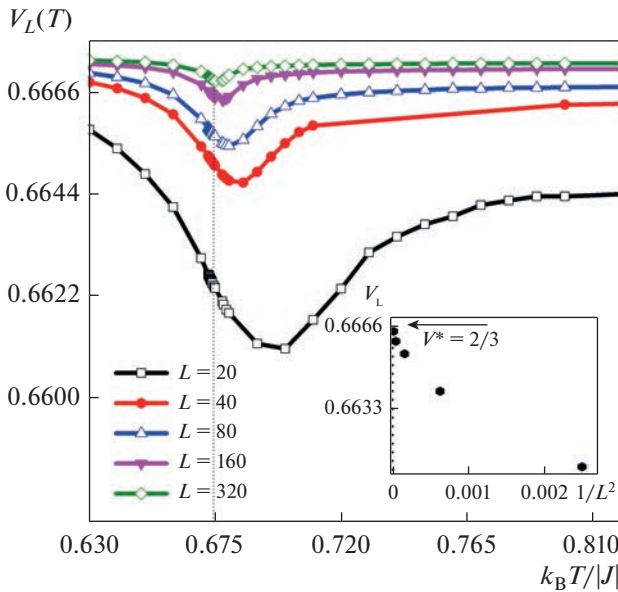


Рис. 4. Температурная зависимость кумулянтов Биндера $V_L(T)$ для трехкомпонентной модели Поттса на гексагональной решетке.

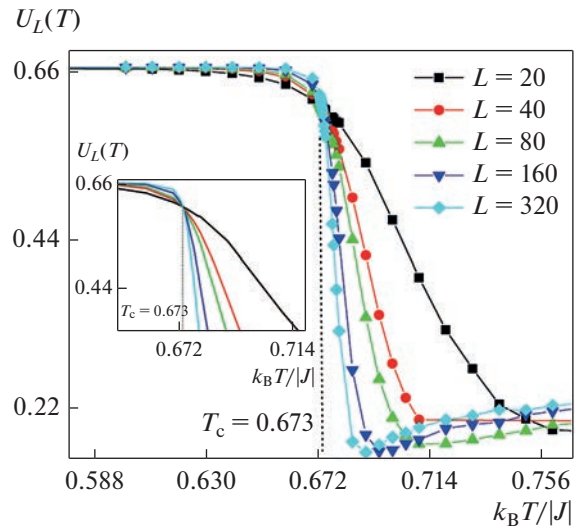


Рис. 5. Температурная зависимость кумулянтов Биндера $U_L(T)$ для трехкомпонентной модели Поттса на гексагональной решетке.

графиков. Как видно из этих рисунков, для всех рассмотренных систем наблюдается поведение, характерное для фазового перехода второго рода.

В численных методах для определения температуры и рода ФП хорошо зарекомендовал метод кумулянтов Биндера четвертого порядка [20]:

$$V_L(T) = 1 - \frac{\langle E^4(T; L) \rangle_L}{3 \langle E^2(T; L) \rangle_L^2}, \quad (7)$$

$$U_L(T) = 1 - \frac{\langle m^4 \rangle_L}{3 \langle m^2 \rangle_L^2}, \quad (8)$$

где E и m – энергия и намагниченность рассматриваемой системы с линейным размером L . Выражения (7) и (8) позволяют определить температуру T_L фазового перехода с большой точностью в ФП первого и второго рода соответственно. Как известно, ФП второго рода характеризуются следующими отличительными особенностями [21]: усредненная величина $V_L(T)$ стремится к тривиальному значению V^* согласно выражению:

$$V(T) = V^* + bL^{-d}, \quad (9)$$

при $L \rightarrow \infty$ и $T = T_c(L)$, где $V^* = 2/3$, а кумулянты Биндера $U_L(T)$ в критической области имеют четко выраженную точку пересечения. Указанные особенности для кумулянтов Биндера четвертого порядка $V_L(T)$ и $U_L(T)$ продемонстрированы на рис. 4 и 5 для ферромагнитной трехкомпонентной модели Поттса на гексагональной решетке.

Методика определения рода фазового перехода этим методом подробно описана в работах [21–24]. Как видно из рис. 5, температура ФП в трехкомпонентной модели Поттса на гексагональной решетке $T_c = 0.673(2)$. Следует отметить, что для двумерных моделей Поттса с числом состояний спина q из соображений дуальности квадратной, треугольной и гексагональной решетки были получены простые полиномиальные выражения, позволяющие определить критическую температуру (см. [13]). Однако эти выражения справедливы только для моделей Поттса с $q > 3$ и $q = 2$ [13].

Для всех рассмотренных систем, в которых наблюдается ФП второго рода, нами на основе теории конечно-размерного скейлинга (КРС) рассчитаны статические критические индексы намагниченности β , восприимчивости γ и теплоемкости α . Из соотношений этой теории следует, что для достаточно большой системы с ПГУ при температуре $T = T_c$ намагниченность m и восприимчивость χ удовлетворяют следующим аналитическим выражениям [25–27]:

$$m \sim L^{-\beta/\nu}, \quad (10)$$

$$\chi \sim L^{\gamma/\nu}. \quad (11)$$

Эти соотношения были нами использованы для определения β/ν и γ/ν . Аналогичное выражение для теплоемкости не описывает наблюдаемые на практике результаты, что было продемонстрировано в работе [19]. Для аппроксимации температурной зависимости теплоемкости от L , как правило, используют другие выражения, например, [19, 27]

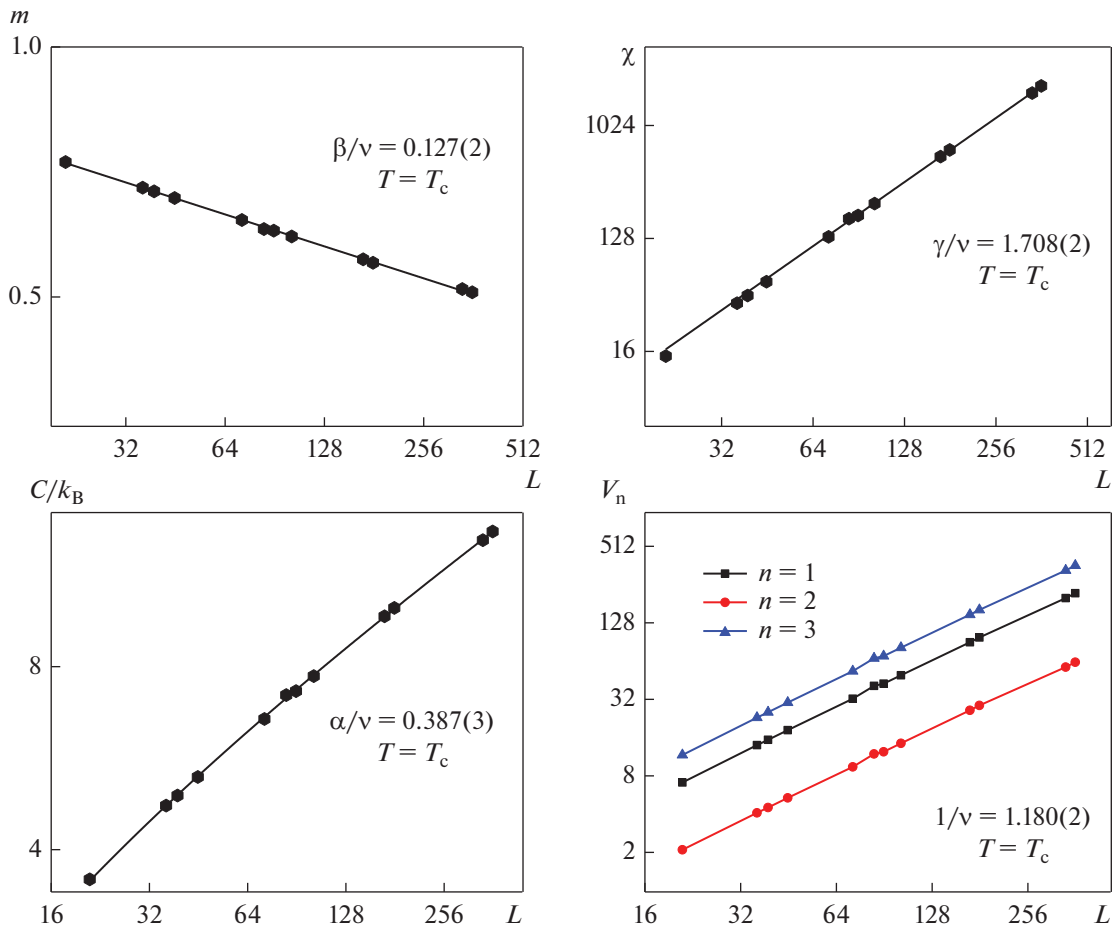


Рис. 6. Зависимость намагниченности m , восприимчивости χ , теплоемкости C , для трехкомпонентной модели Поттса на гексагональной решетке от линейных размеров системы L при $T = T_c$.

$$C = A + BL^{\alpha/v}, \quad (12)$$

где A, B – некоторые коэффициенты.

В соответствии с теорией КРС в точке ФП для критического индекса радиуса корреляции ν выполняется соотношение [26]:

$$V_n = L^{1/\nu} g_{V_n}, \quad (13)$$

где g_{V_n} – некоторая постоянная, а в качестве V_n могут выступать:

$$V_i = \frac{\langle m^i E \rangle}{\langle m^i \rangle} - \langle E \rangle, \quad (i = 1, 2, 3). \quad (14)$$

Для расчета критических индексов $\beta, \gamma, \alpha,$ и ν построены зависимости $m, \chi, C,$ и V_n от L . Анализ данных, выполненный с использованием нелинейного метода наименьших квадратов, позволил определить значения $\beta/\nu, \gamma/\nu, \alpha/\nu,$ и $1/\nu$ (табл. 1). Затем, используя значения ν , полученное в рамках данного исследования, определяли все остальные индексы $\beta, \gamma,$ и α . Точность критических индексов, согласно выражениям теории КРС (10)–(12), в

большей степени зависит от правильности учета данных для разных линейных размеров L . В наших расчетах строго контролировали данные для всех рассмотренных систем, и при их незначительном отклонении от аппроксимирующей прямой процедуру фитирования проводили заново с отсеканием данных для $L < L_{\min}$. Такой отбор данных для разных L позволяет заметно уменьшить погрешность в определении КИ и заметно их приближает к известным теоретическим значениям для модели жестких гексагонов, находящейся в одном классе универсальности с исследуемой моделью Поттса ($q = 3$) [12, 13] (см. табл. 1). Отметим, что трехкомпонентная модель Поттса ни на одной решетке прямым способом до настоящего времени не решена точно.

Следует отметить, что во многих работах, в отличие от нашей, эти индексы в основном определяли, используя критический индекс ν , полученный на основе различных скейлинговых соотношений. С другой стороны, для модели Поттса с $q = 4$ на квадратной решетке при определении

Таблица 1. Критические индексы двумерной трехкомпонентной модели Поттса на гексагональной решетке

Метод	ν	$1/\nu$	α	α/ν	γ	γ/ν	β	β/ν	$\alpha + 2\beta + \gamma = 2$
Теория, [13]	5/6 0.83	6/5 1.20	1/3 0.33	2/5 0.40	13/9 1.44	26/15 1.733	1/9 0.111	2/15 0.133	2.0
МК, гексагональная решетка (наши данные)	0.847(3)	1.180(2)	0.327(3)	0.387(3)	1.446(1)	1.708(3)	0.107(3)	0.127(3)	1.99
МК [28], квадратная решетка				0.46(8)		1.736(1)		0.131(1)	

критических показателей в работах [15, 28, 29] была продемонстрирована важность учета логарифмических поправок для всех выражений теории КРС. Аппроксимации данных m , χ и C выражениями теории КРС (10)–(12) для трехкомпонентной модели Поттса логарифмических поправок не выявили. На рис. 6 в двойном логарифмическом масштабе представлены характерные зависимости намагниченности m и восприимчивости χ от линейных размеров решетки L . Как видно из рис. 6, полученные данные как для намагниченности, так и для восприимчивости не отклоняются от прямой даже при малых значениях L . При исследовании таких систем часто возникает вопрос о достижении режима асимптотического критического поведения. Очевидно, что для намагниченности m , восприимчивости χ , теплоемкости C и для параметра V_n использованные нами размеры $L \geq 20$ изучаемых систем позволяют достичь асимптотический критический режим.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данные нашей статьи, полученные в результате моделирования трехкомпонентной модели Поттса на двумерной (гексагональной) решетке свидетельствуют, что в ней наблюдается фазовый переход второго рода. При этом:

1. Критическое поведение не демонстрирует мультипликативные логарифмические поправки к намагниченности, восприимчивости и теплоемкости.

2. Конечномерный анализ полученных данных демонстрирует наличие фазового перехода второго рода с критическими показателями, соответствующими классу универсальности ранее детально исследованной модели Поттса с $q = 3$ на квадратной решетке [28].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Паташинский А.З., Покровский В.А.* Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982. 380 с.
2. *Вильсон К., Когут Д.* Ренормализационная группа и ϵ -разложение / Пер. с англ. В.А. Загребного; Под ред. Alves д. В.К. Федянина. М.: Мир, 1975. 256 с.
3. *Паташинский А.З., Покровский В.А.* Метод ренорм-группы в теории фазовых переходов. // УФН. 1977. Т. 121. С. 55.
4. *Ма Ш.* Современная теория критических явлений / Пер. с англ. А.Н. Ермилова, А.М. Курбатова / Под ред. Н.Н. Боголюбова (мл.), В.К. Федянина. М.: Мир, 1980. 298 с.
5. *Kadanoff L.P.* Scaling laws for Ising models near T_c // Physica. 1966. V. 2. P. 263.
6. *Стенли Г.* Фазовые переходы и критические явления / Пер. с англ. А.И. Мицека, Т.С. Шубиной / Под ред. С.В. Вонсовского. М.: Мир, 1973. 419 с.
7. *Фишер М.* Физика критического состояния / Пер. с англ. М.Ш. Гитермана. М.: Мир, 1968. 221 с.
8. *Ising E.* Report on the theory of ferromagnetism // Physik Z. 1925. V. Bd. 31. P. 253.
9. *Onsager L.* Crystal statistics. 1: A two-dimensional model with an order-disorder transitions // Phys. Rev. 1944. V. 65. С. 117.
10. *Houtappel R.M.F.* Order-disorder in hexagonal lattices // Physica. 1950. V. 16. P. 425.
11. *Kanô K., Naya S.* Antiferromagnetism. The Kagome Ising Net // Prog. Theor. Phys. 1953. V. 10. P. 158.
12. *Бэкстер Р.* Точно решаемые модели в статистической механике / Пер. с англ. Е.П. Вольского, Л.И. Дайхина / Под ред. А.М. Бродского. М.: Мир, 1985. 486 с.
13. *Wu F.Y.* Exactly Solved Models: A Journey in Statistical Mechanics. World Scientific, London, 2009. 641 p.
14. *Wolff U.* Collective Monte Carlo Updating for spin systems // Phys. Lett. 1989. V. 62. P. 361.
15. *Муртазаев А.К., Бабаев А.Б., Атаева Г.Я., Бабаев М.А.* Фазовые переходы в разбавленной модели Поттса с числом состояний спина $q = 3$ на квадратной решетке // ФТТ. 2022. Т. 64. С. 639.

16. *Муртазаев А.К., Бабаев А.Б., Атаева Г.Я., Магомедов М.А.* Фазовые переходы и критические явления в двумерной примесной модели Поттса с числом состояний спина $q = 4$ на квадратной решетке // ЖЭТФ. 2022. Т. 161. С. 847.
17. *Babaev A.B., Murtazaev A.K.* Computation of Relative Variances of Magnetization and Susceptibility in a Disordered Ising Model: The Results of Computer Simulation // Mathematical Models and Computer Simulations. 2019. V. 11. P. 575.
18. *Barkema G.T., Newman M.E.J.* New Monte Carlo algorithms for classical spin systems // Preprint cond-mat/9703179. 1997.
19. *Peczac P., Ferrenberg A.M., Landau D.P.* High-accuracy Monte Carlo study of the three-dimensional classical Heisenberg ferromagnet // Phys.Rev. B. 1991. V. 43. P. 6087.
20. *Eichhorn K., Binder K.* Monte Carlo investigation of the three-dimensional random-field three-state Potts model // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. V 8. С. 5209.
21. *Loison D., Schotte K.D.* First and second order transition in frustrated XY systems // Eur. Phys. J. B. 1998. V. 5. P. 735.
22. *Муртазаев А.К., Бабаев А.Б.* Трикритическая точка трехмерной неупорядоченной модели Поттса с числом состояний спина $q = 3$ на простой кубической решетке // Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 105. С. 363.
23. *Babaev A.B., Murtazaev A.K.* Computer simulation of the critical behavior in spin models with nonmagnetic impurities // Low Temperature Physics. 2015. V. 41. P. 608.
24. *Babaev A.B., Murtazaev A.K.* The tricritical point of the site-diluted three-dimensional 5-state Potts model // J. Magn. Magn. Mater. 2022. V. 324. P. 3870.
25. *Fisher M.E., Barber M.N.* Scaling theory for finite-size effects in the critical region // Phys. Rev. Lett. 1972. V. 28. P. 1516.
26. *Loison D.* Monte Carlo cluster algorithm for ferromagnetic Hamiltonians $H = J \sum (S_i S_j)^3$ // Phys. Lett. A. 1999. V. 257. P. 83.
27. *Wiseman S., Domany E.* Self-averaging, distribution of pseudocritical temperatures, and finite size scaling in critical disordered systems // Phys. Rev. E. 1998. V. 58. P. 2938.
28. *Kim J.-K., Landau D.P.* Corrections to finite-size-scaling in two dimensional Potts models // Physica A. 1998. V. 250. P. 362.
29. *Salas J.S., Sokal A.D.* Logarithmic Corrections and Finite-Size Scaling in the Two-Dimensional 4-State Potts Model // J. Stat. Phys. 1996. V. 88. P. 567.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА

УДК 537.611.45

РАСЧЕТ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ДИСПЕРСИЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ,
ТЕПЛОЕМКОСТИ И ВОСПРИИМЧИВОСТИ
В ДВУМЕРНОЙ СЛАБО РАЗБАВЛЕННОЙ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ
МОДЕЛИ ПОТТСА

© 2023 г. Г. Я. Атаева^{a, *}, А. Б. Бабаев^{a, b}, А. К. Мургазаев^{a, b}

^aИнститут физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского федерального исследовательского центра РАН,
ул. Ярагского, 94, Махачкала, 367015 Россия

^bДагестанский федеральный исследовательский центр РАН, ул. М. Гаджиева, 45, Махачкала, 367000 Россия

*e-mail: ataeva20102014@mail.ru

Поступила в редакцию 24.03.2023 г.

После доработки 24.05.2023 г.

Принята к публикации 05.06.2023 г.

Методом Монте-Карло рассчитаны относительные дисперсии намагниченности R_m , теплоемкости R_c и восприимчивости R_χ в спиновой решеточной четырехкомпонентной слабо разбавленной модели Поттса на квадратной решетке при концентрации спинов $p = 0.80$. Показано, что внесение беспорядка в виде немагнитных примесей в двумерную модель Поттса приводит к отличным от нуля значениям для R_m , R_c и R_χ в критической точке. Установлено, что эти значения заметно уменьшаются для систем с линейными размерами $L \geq 120$ в единицах межатомной длины.

Ключевые слова: дисперсия, примесь, фазовый переход, модель Поттса, метод Монте-Карло

DOI: 10.31857/S0015323023600466, EDN: WTSZAH

ВВЕДЕНИЕ

В физике конденсированных сред значительную роль имеют исследования, связанные с изучением влияния немагнитных примесей на различные магнитные и тепловые свойства спиновых систем. Обоснованно это тем, что немагнитная примесь оказывает влияние на термодинамические параметры исследуемой системы вплоть до смены рода фазового перехода в них [1–6]. Также есть все основания предполагать наличие зависимости критических параметров от способа реализации беспорядка в исследуемой модели. Например, в работах [7, 8] было показано, что беспорядок, реализованный каноническим способом (фиксацией доли магнитных узлов) и способом большого канонического типа (доля магнитных узлов в каждой примесной конфигурации флуктуирует), приводит к различным результатам. Исследования [9], проведенные ренормгрупповыми методами, такое поведение объяснило различие конечно-размерных эффектов в этих двух типах разбавления.

Вопрос об особенностях влияния беспорядка на род фазового перехода (ФП) в спиновых решеточных моделях продолжает вызывать повышенный интерес [1–6]. Отметим, что поведение термодинамических критических параметров неупо-

рядоченных моделей при различных реализациях беспорядка в виде немагнитных примесей в широком интервале изменении концентрации примесей $c_{\text{imp}} = 1 - p$, где p – концентрация спинов, с соблюдением единой методики до настоящего времени исследовано недостаточно полно. Не выяснены особенности распределения термодинамических параметров по соответствующему ансамблю. По-видимому, строгое исследование таких закономерностей в ближайшее время возможно лишь на основе данных численного эксперимента и практически невозможно другими методами.

В связи с этим в данной работе методом Монте-Карло исследуется проблема самоусреднения термодинамических критических параметров в неупорядоченной четырехкомпонентной модели Поттса на квадратной решетке. Основываясь на моделях Поттса, можно проверить особенности влияния примесей на ФП и определить их роль как стабилизирующего фактора при ФП второго рода. С другой стороны, в соответствии с критерием Харриса [10] в случае двумерных моделей Поттса с $q = 3$ или $q = 4$ примеси должны повлиять и на критическое поведение, так как для этих моделей в неразбавленном виде $\alpha = 1/3$ и $\alpha = 2/3$ соответственно [11, 12].

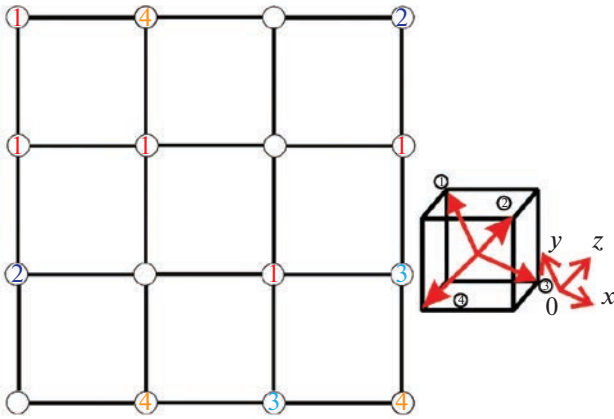


Рис. 1. Слабо разбавленная четырехкомпонентная стандартная модель Поттса на квадратной решетке.

СЛАБО РАЗБАВЛЕННАЯ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНАЯ СТАНДАРТНАЯ МОДЕЛЬ ПОТТСА НА КВАДРАТНОЙ РЕШЕТКЕ

Приведем здесь формулировку слабо разбавленной четырехкомпонентной стандартной модели Поттса, используемую для описания широкого ряда объектов и явлений в физике конденсированных сред. В рассматриваемой нами модели примеси распределены каноническим способом [2]. При построении такой модели необходимо иметь в виду следующие особенности:

1. В узлах квадратной решетки расположены спины S_i , которые могут ориентироваться в 4-х симметричных направлениях в пространстве с размерностью $q-1$ так, что углы между любыми двумя направлениями спинов равны. Немагнитные примеси распределены случайно и фиксированы на различных узлах решетки (*quenched disorder*) (рис. 1).

2. Энергия связи между двумя узлами равна нулю, если они находятся в разных состояниях (безразлично, в каких именно) или если хотя бы в одном узле находится немагнитный атом, и равна J , если взаимодействующие узлы находятся в одинаковых состояниях (опять же, все равно в каких именно).

С учетом этих особенностей микроскопической гамильтониан такой системы может быть, представлен в виде [12]:

$$H = -\frac{1}{2} J \sum_{i,j} \rho_i \rho_j \delta(S_i, S_j), \quad S_i = P_1, P_2, P_3, P_4, \quad (1)$$

где J – параметр обменного ферромагнитного взаимодействия ближайших соседей (в дальнейшем считаем $J = 1$ и работаем с безразмерной тем-

пературой), P_i – обозначение состояния спина с номером i ,

$$\rho_i = \begin{cases} 1, & \text{если в узле расположен спин} \\ 0, & \text{если в узле расположена немагнитная примесь} \end{cases},$$

$$\delta(S_i, S_j) = \begin{cases} 1, & \text{если } S_i = S_j, \\ 0, & \text{если } S_i \neq S_j. \end{cases}$$

Концентрация магнитных спинов определяется выражением:

$$p = \frac{1}{L^2} \sum_{i=1}^{L^2} \rho_i \delta(S_i, q). \quad (2)$$

Тогда значение $p = 1$ соответствует не разбавленной решетке, $p = 0$ – полностью разбавленной.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Расчеты проводили на основе кластерного алгоритма Вольфа метода Монте-Карло [14–18]. В данной работе этот алгоритм использован в следующем виде:

1. Случайным образом выбирается узел на решетке. Если в этом узле окажется немагнитная примесь, то опять случайным образом выбирается узел, и так до тех пор, пока не будет выбран узел с магнитным спином S_i .

2. Рассматриваются все ближайшие соседи S_j данного спина S_i . Если соседний узел занят магнитным спином, который сонаправлен с неперевернутым данным спином S_i , то с вероятностью $p = 1 - \exp(-K)$, где $K = J/k_B T$, этот спин тоже переворачивается, а его координаты запоминаются в стеке. Затем осуществляется просмотр ближайших соседей последнего спина, с которым была установлена связь. Этот процесс продолжается до тех пор, пока не будут достигнуты границы системы.

3. Все спины, между которыми установлена связь, образуют “кластер”.

4. Процедура переворота спинов заканчивается, когда стек становится пустым. Этот процесс называется переворотом кластера, а все переворотные спины считаются принадлежащими кластеру Вольфа.

Расчеты проведены для систем с периодическими граничными условиями при концентрациях спинов $p = 1.0, 0.8$. Исследованы системы с линейными размерами $L = 10-160$, и числом спинов $N = p \times L \times L$. Начальные конфигурации задавали таким образом, чтобы все атомы находились в одном состоянии. Для вывода системы с линейными размерами $L \times L$ в равновесное состояние вычисляли время релаксации τ_0 . Этот неравновесный участок отбрасывали. Затем усреднение проводили по участку марковской цепи длиной

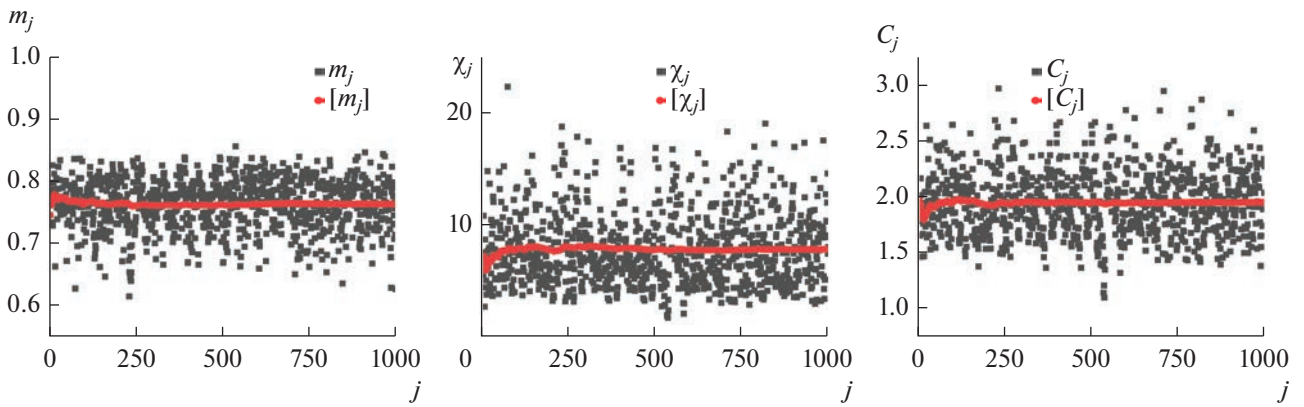


Рис. 2. Распределение намагниченности m_j , восприимчивости χ_j , теплоемкости C_j по каноническому ансамблю с различным распределением беспорядка для спиновой системы при $p = 0.80$, $T = T_c(p)$ и $L = 120$.

$\tau = 400\tau_0$. Для самой большой системы $L = 160$, $\tau_0 = 2 \times 10^3$ МК шагов/спин. Кроме того, проводили усреднение по различным примесным конфигурациям. В случае $p = 1.0$ для усреднения использовали 10 начальных примесных конфигураций. Для систем с концентрацией $p = 0.80$ выполняли конфигурационное усреднение по 1000 примесным конфигурациям с различной реализацией беспорядка.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для наблюдения за температурным поведением восприимчивости и теплоемкости нами использованы следующие флуктуационные соотношения [19]:

$$\chi = \frac{\overline{(NK)(\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2)}}{NK}, \quad (3)$$

$$C = \frac{\overline{(NK^2)(\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2)}}{NK^2}, \quad (4)$$

где $K = J/k_B T$, ($J > 0$), $N = pL^2$ число магнитных узлов, m – намагниченность системы, угловые скобки означают термодинамическое усреднение, черта сверху означает усреднение по каноническому ансамблю с различной реализацией беспорядка.

Для вычисления намагниченности двумерной слабо разбавленной модели Поттса использовали следующее соотношение:

$$m_F = \frac{\left[q \left(\frac{N_{\max}}{N} \right) - 1 \right]}{q - 1}, \quad (5)$$

где $q = 4$ (q – число состояний спина), $N_{\max} = \max\{N_1, N_2, N_3, N_4\}$, N_i – число спинов с состоянием P_i .

На рис. 2 представлены значения намагниченности m_j , восприимчивости χ_j и теплоемкости C_j , для различных примесных конфигураций j двумерной модели Поттса в слабо разбавленном ре-

жиме при $p = 0.80$, $T = T_c(p)$, $0 \leq j \leq N_s$, N_s – общее число примесных конфигураций. Представлены здесь же усредненные значения $[m_j]$, $[\chi_j]$, $[C_j]$ по соответствующему каноническому ансамблю с различным распределением немагнитных примесей для систем с линейным размером $L = 120$. Очевидно, что использованное для усреднения количество примесных конфигураций и размеры L позволяют корректно оценить значения критических параметров, при которых не наблюдается явная зависимость от числа примесных конфигураций.

Для расчета относительной дисперсии (квadrата коэффициентов вариации) намагниченности R_m , восприимчивости R_χ и теплоемкости R_C в зависимости от линейных размеров L исследуемой системы использовали выражения:

$$R_m = \frac{\overline{m^2(L)} - \overline{m(L)}^2}{\overline{m(L)}^2}, \quad (6)$$

$$R_\chi = \frac{\overline{\chi^2(L)} - \overline{\chi(L)}^2}{\overline{\chi(L)}^2}, \quad (7)$$

$$R_C = \frac{\overline{C^2(L)} - \overline{C(L)}^2}{\overline{C(L)}^2}. \quad (8)$$

Данные, рассчитанные по выражениям (6)–(8), позволяют судить о самоусреднении термодинамических величин и погрешностях, связанных с размерами изучаемых систем. Соответствующие значения R_m , R_χ и R_C в зависимости от линейных размеров L при концентрациях спинов $p = 0.80$ представлены в табл. 1. Как видно из таблицы, введение слабого беспорядка в четырехкомпонентную модель Поттса приводит к ненулевым значениям R_m , R_χ и R_C . Аналогичное поведение было обнаружено для этих величин в работе [20] при $p = 0.90$. Анализ данных R_m , R_χ , R_C , полученных в настоящей работе при $p = 0.80$ в зависимо-

Таблица 1. Значения относительных дисперсий восприимчивости, намагниченности и теплоемкости для слабо разбавленной модели Поттса с $q = 4$ при $p = 0.80$

L	R_χ	R_m	R_c
20	0.06796	0.00277	0.02189
120	0.05681	0.00146	0.00564
160	0.05108	0.000149	0.0025

сти от рассмотренных линейных размеров, позволяет заключить, что на их точность определения сильное влияние оказывает размеры изучаемых систем. Для исследуемой неупорядоченной четырехкомпонентной модели Поттса на квадратной решетке заметное уменьшение значений R_m , R_χ , R_c наблюдается для систем с линейными размерами $L \geq 120$. При этом следует обратить внимание на то, что дисперсии намагниченности и теплоемкости намного быстрее уменьшаются с увеличением L (табл. 1).

Таким образом, из полученных данных R_m , R_χ , R_c следует, что для однозначного определения магнитных и тепловых характеристик и их особенностей в разбавленных моделях Поттса, необходимо изначально выявить размерные особенности дисперсии для всех интересующихся физических параметров. В частности, для рассмотренной модели Поттса с $q = 4$ заметное уменьшение R_m , R_χ , R_c наблюдается при $L \geq 120$ в слабо разбавленном режиме ($p = 0.80$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе с соблюдением единой методики впервые на основе кластерного алгоритма метода Монте-Карло рассчитаны относительные дисперсии намагниченности R_m , восприимчивости R_χ и теплоемкости R_c в слабо разбавленной модели Поттса на квадратной решетке при концентрации спинов $p = 0.80$. Полученные данные свидетельствуют о следующем:

1. Внесение слабого беспорядка в виде немагнитных примесей в четырехкомпонентную модель Поттса на квадратной решетке приводит к отличному от нуля значениям для R_m , R_χ , R_c , что указывает на плохое самоусреднение для исследуемых термодинамических параметров.

2. Установлено, что для получения надежных численных характеристик путем компьютерного моделирования четырехкомпонентной модели Поттса в слабо разбавленном режиме необходимо исследовать спиновые системы с линейными размерами $L \geq 120$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dotsenko V.S.* Critical phenomena and quenched disorder // *Usp. Fiz. Nauk.* 1995. Т. 165. С. 481.

2. *Фольк Р., Головач Ю., Яворский Т.* Критические показатели трехмерной слабо разбавленной замороженной модели Изинга // *УФН.* 2003. Т. 173. С. 175.

3. *Дубс В.В., Прудников В.В., Прудников П.В.* Ренорм-групповое описание влияния дефектов структуры на фазовый переход в сложных спиновых системах с эффектами случайной анизотропии и дефектами структуры // *Теоретическая и математическая физика.* 2017. Т. 190. С. 419.

4. *Babaev A.B., Murtazaev A.K.* // *Fiz. Nizk. Temp.* 2020. V. 46. P. 818.

5. *Бабеев А.Б., Муртазаев А.К.* Фазовые переходы в низкоразмерных неупорядоченных моделях Поттса // *ФТТ.* 2020. Т. 62. С. 757.

6. *Муртазаев А.К., Бабеев А.Б.* Фазовые переходы в трехмерной слабо разбавленной модели Поттса с $q = 5$ // *ФТТ.* 2021. Т. 10. С. 1644.

7. *Wiseman S., Domany E.* Self-averaging, distribution of pseudocritical temperatures, and finite size scaling in critical disordered systems // *Phys. Rev. E.* 1998. V. 58. P. 2938.

8. *Wiseman S., Domany E.* Finite-Size Scaling and Lack of Self-Averaging in Critical Disordered Systems // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 81. P. 22.

9. *Aharony A., Harris A.B., Wiseman S.* Critical Disordered Systems with Constraints and the Inequality $\nu > 2/d$ // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 81. P. 252.

10. *Harris A.B.* Effect of random defects on the critical behaviour of Ising models // *J. Phys.* 1974. V. C 7. P. 1671.

11. *Бэкстер Р.* Точно решаемые модели в статистической механике / Пер. с англ. Е.П. Вольского, Л.И. Дайхина; Под ред. А.М. Бродского. М.: Мир, 1985. 486 с.

12. *Муртазаев А.К., Бабеев А.Б., Атаева Г.Я., Магомедов М.А.* Фазовые переходы и критические явления в двумерной примесной модели Поттса с числом состояний спина $q = 4$ на квадратной решетке // *ЖЭТФ.* 2022. Т. 162. Вып. 9. С. 398–405.

13. *Wu F.Y.* The Potts model // *Rev. Mod. Phys.* 1982. V. 54. P. 235.

14. *Wolff U.* Collective Monte Carlo Updating for spin systems // *Phys. Rev. Lett.* 1989. V. 62. P. 361.

15. *Wang J.-S., Swendsen R.H.* Swendsen. Cluster Monte Carlo algorithms // *Phys. A.* 1990. V. 167. P. 565.

16. *Murtazaev A.K., Babaev A.B.* // *J. of Magnetism and Magnetic Materials.* 2022. V. 563. P. 169864.

17. *Муртазаев А.К., Бабеев А.Б., Атаева Г.Я., Бабеев М.А.* Фазовые переходы в разбавленной двумерной модели Поттса с числом состояний спина $q = 3$ на квадратной решетке // *Физика твердого тела.* 2022. Т. 64. С. 639.

18. *Murtazaev A.K., Babaev A.B.* // *Mathematical Models and Computer Simulations.* 2019. V. 11. P. 575.

19. *Peczak P., Ferrenberg A.M., Landau D.P.* High-accuracy Monte Carlo study of the three-dimensional classical Heisenberg ferromagnet // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 43. P. 6087.

20. *Murtazaev A.K., Babaev A.B., Ataeva G.Ya., Murtazaeva A.A.* Calculation of relative dispersions of magnetization, susceptibility, and heat capacity in a two-dimensional weakly diluted Potts model based on computer simulation methods // *Low Temperature Physics/Fizika Nizkikh Temperatur.* 2021. V. 47. P. 119.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.621.2

МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ $\text{Ni}_{51-x}\text{Mn}_{36+x}\text{Sn}_{13}$ ($0 \leq x \leq 4$)

© 2023 г. Ю. В. Калетина^{a, *}, Е. Г. Герасимов^{a, b}, П. Б. Терентьев^{a, b}, А. Ю. Калетин^{a, b}

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

^bУральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,

ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

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

Поступила в редакцию 31.03.2023 г.

После доработки 29.05.2023 г.

Принята к публикации 07.06.2023 г.

Исследованы структура, электрические и магнитные свойства сплавов на основе системы Ni–Mn–Sn. Установлено, что изменение типа кристаллической решетки в ходе мартенситного превращения сопровождается существенным изменением электросопротивления. Показано, что во всех исследованных сплавах наблюдается отрицательное магнитосопротивление. Максимальная величина магнитосопротивления в магнитном поле 18 кЭ обнаружена в сплаве $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$ и составляет $\approx -45\%$.

Ключевые слова: мартенситное превращение, ферромагнитные сплавы, структура, электросопротивление, магнитосопротивление

DOI: 10.31857/S0015323023600533, **EDN:** ZWIFDW

ВВЕДЕНИЕ

Ферромагнитные сплавы обладают рядом физических свойств и эффектов, которые позволяют получать принципиально новые материалы, перспективные для использования в различных областях современной науки и техники. Интерес к нестехиометрическим ферромагнитным сплавам Гейслера трехкомпонентной системы Ni–Mn–X (X = Sn, Sb, In) связан с наличием в них управляемого магнитным полем структурного перехода, который может сопровождаться эффектом памяти формы, магнитокалорическим эффектом, а также комплексом других практически важных функциональных свойств. Наличие этих свойств позволяют применять такие сплавы для различных многофункциональных приводов, магнитомеханических преобразователей, магнитных коммутационных устройств, в спинтронике, в холодильных устройствах и исполнительных датчиках [1]. В сплавах таких систем наблюдаются структурно-фазовые превращения, и существуют области концен-траций, при которых сосуществуют магнитное упорядочение и мартенситное превращение.

Впервые о мартенситном превращении в ферромагнитных сплавах Гейслера $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ с $10 \leq x \leq 25$ сообщали в работе [2]. В работах [3, 4] исследовали мартенситные превращения и магнитные свойства серии сплавов $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ с $5 < x < 25$. Позднее появились работы [5–18], в которых изучали магнитные и структурные свой-

ства новых сплавов, магнитокалорический эффект, влияние магнитного поля на микроструктуру и свойства сплавов. Несмотря на проведенные исследования, в настоящее время продолжается поиск таких составов сплавов Ni–Mn–Sn, в которых мартенситное превращение происходит вблизи комнатной температуры, а температура Кюри аустенита остается выше температуры мартенситного превращения. Поэтому изучение сплавов на основе системы Ni–Mn–Sn актуально и имеет перспективное значение для использования их в качестве ферромагнитных сплавов с эффектом памяти формы.

Ранее нами были синтезированы и изучены сплавы системы $\text{Ni}_{51-x}\text{Mn}_{36+x}\text{Sn}_{13}$ ($0 \leq x \leq 4$), определены температуры мартенситного превращения и магнитных переходов [19, 20]. Настоящая работа является продолжением этих исследований, и ее цель – изучение влияния замещения атомов никеля атомами марганца в трехкомпонентных сплавах $\text{Ni}_{51-x}\text{Mn}_{36+x}\text{Sn}_{13}$ ($0 \leq x \leq 4$) на особенности структуры, электросопротивление и магнитосопротивление.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплавы $\text{Ni}_{51-x}\text{Mn}_{36+x}\text{Sn}_{13}$ ($0 \leq x \leq 4$) выплавлены методом электродуговой плавки в атмосфере аргона. После выплавки их подвергали гомогенизирующему отжигу при температуре 1123 К в тече-

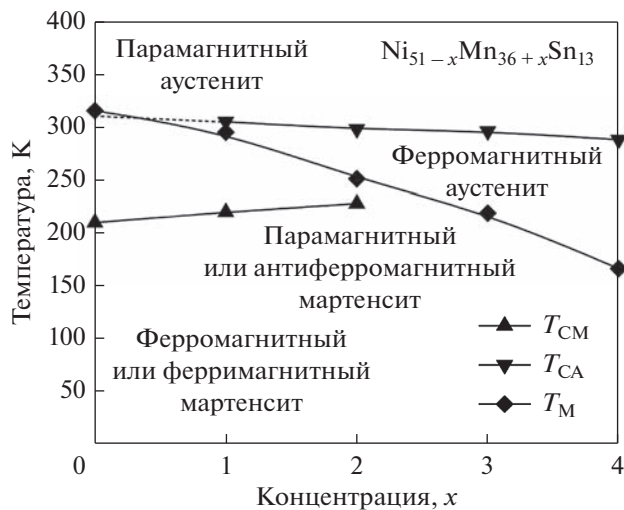


Рис. 1. Концентрационная фазовая диаграмма магнитного и структурного состояния сплавов $Ni_{51-x}Mn_{36+x}Sn_{13}$ ($0 \leq x \leq 4$) [19].

ние 168 ч с последующей закалкой в воду. Из слитков вырезаны образцы для структурных исследований и магнитных измерений.

Структурные исследования выполнены на оптическом микроскопе “Neophot-30” на шлифах после травления. Электронно-микроскопические исследования выполнены на просвечивающем электронном микроскопе JEM-200CX, и сканирующем электронном микроскопе “Quanta-200” с локальным рентгеновским анализом.

Рентгеноструктурные исследования проведены на аппарате ДРОН-6 в излучении $C\alpha$.

Удельное электросопротивление измеряли четырехконтактным методом в диапазоне температур 80–400 К в магнитном поле напряженностью до 18 кЭ. Магнитосопротивление в магнитном поле с напряженностью 18 кЭ $(\Delta\rho/\rho)_H$ вычисляли как

$$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_H = \frac{\rho(H = 18 \text{ кЭ}) - \rho(H = 0 \text{ кЭ})}{\rho(H = 0 \text{ кЭ})} \times 100\%.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Концентрационная фазовая диаграмма сплавов $Ni_{51-x}Mn_{36+x}Sn_{13}$ ($0 \leq x \leq 4$), построенная нами ранее на основе магнитных измерений и рентгеноструктурного анализа, представлена на рис. 1. На диаграмме показаны температурные области существования аустенитной и мартенситной фаз и их магнитное состояние [19]. Хорошо видно, что в исследованной системе сплавов с уменьшением соотношения Ni/Mn температура мартенситного превращения T_M понижается от 315 К в $Ni_{51}Mn_{36}Sn_{13}$ (Ni/Mn = 1.41, $x = 0$) до 167 К в

$Ni_{47}Mn_{40}Sn_{13}$ (Ni/Mn = 1.18, $x = 4$). Температуры Кюри аустенитной (T_{CA}) и мартенситной фаз (T_{CM}) в меньшей степени зависят от соотношения Ni/Mn. Незначительно снижается температура Кюри аустенита T_{CA} и слабо повышается температура Кюри мартенситной фазы T_{CM} с уменьшением соотношения Ni/Mn (т.е. с ростом x от 0 до 4). Следует отметить, что в сплаве $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ температуры T_{CA} и T_M близки, таким образом, совпадение температур мартенситного превращения и магнитного превращения аустенита приводит к единому магнитоструктурному переходу. В сплаве $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ мартенсит можно наблюдать в разных магнитных состояниях как в антиферромагнитном или парамагнитном состоянии, так и в ферро- или ферримагнитном состоянии.

Макро- и микроструктурные исследования сплавов $Ni_{51-x}Mn_{36+x}Sn_{13}$ ($0 \leq x \leq 4$) показали, что после отжига при температуре 1123 К все сплавы имели крупнозернистую поликристаллическую структуру (рис. 2а, 2б). При комнатной температуре сплавы $Ni_{49}Mn_{38}Sn_{13}$, $Ni_{48}Mn_{39}Sn_{13}$, $Ni_{47}Mn_{40}Sn_{13}$ находились в однофазном состоянии, в них наблюдали только аустенитную фазу (рис. 2). В структуре сплавов $Ni_{51}Mn_{36}Sn_{13}$ и $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ кроме аустенитной фазы присутствуют кристаллы мартенсита (рис. 2в–2д). На полированной поверхности шлифов сплавов $Ni_{51}Mn_{36}Sn_{13}$ и $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ отчетливо выявляется мартенситный рельеф, повторяющий форму кристаллов. Мартенситные кристаллы имеют клиновидную форму или форму реек, преимущественно с параллельными границами. Рейки мартенсита группируются в пакеты, длинные оси кристаллов располагаются параллельно друг другу. Внутри отдельных мартенситных кристаллов наблюдается характерная внутренняя структура подобная двойникам (рис. 2д).

Температурные зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$ сплавов, измеренные при нагреве и охлаждении, представлены на рис. 3. Кривые имеют вид, характерный для сплавов Ni–Mn–X, претерпевающих мартенситное превращение [21–24]. С повышением температуры от 80 К до температуры обратного мартенситного превращения T_M наблюдается небольшое уменьшение удельного электросопротивления от 2.15 до 2.05 мкОм м для сплава $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$, от 2.5 до 2.4 мкОм м для сплава $Ni_{49}Mn_{38}Sn_{13}$, от 1.93 до 1.88 мкОм м для сплава $Ni_{48}Mn_{39}Sn_{13}$ и от 2.38 до 2.28 мкОм м для сплава $Ni_{47}Mn_{40}Sn_{13}$. При дальнейшем нагреве в интервале мартенситного превращения в области температуры T_M для всех сплавов наблюдается резкое изменение электросопротивления. Так, электросопротивление в сплаве $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ понижается от 2.05 до 1.19 мкОм м, в сплаве $Ni_{49}Mn_{38}Sn_{13}$ – от 2.4 до 1.45 мкОм м, в сплаве $Ni_{48}Mn_{39}Sn_{13}$ – от 1.88 до 1.05 мкОм м, в сплаве

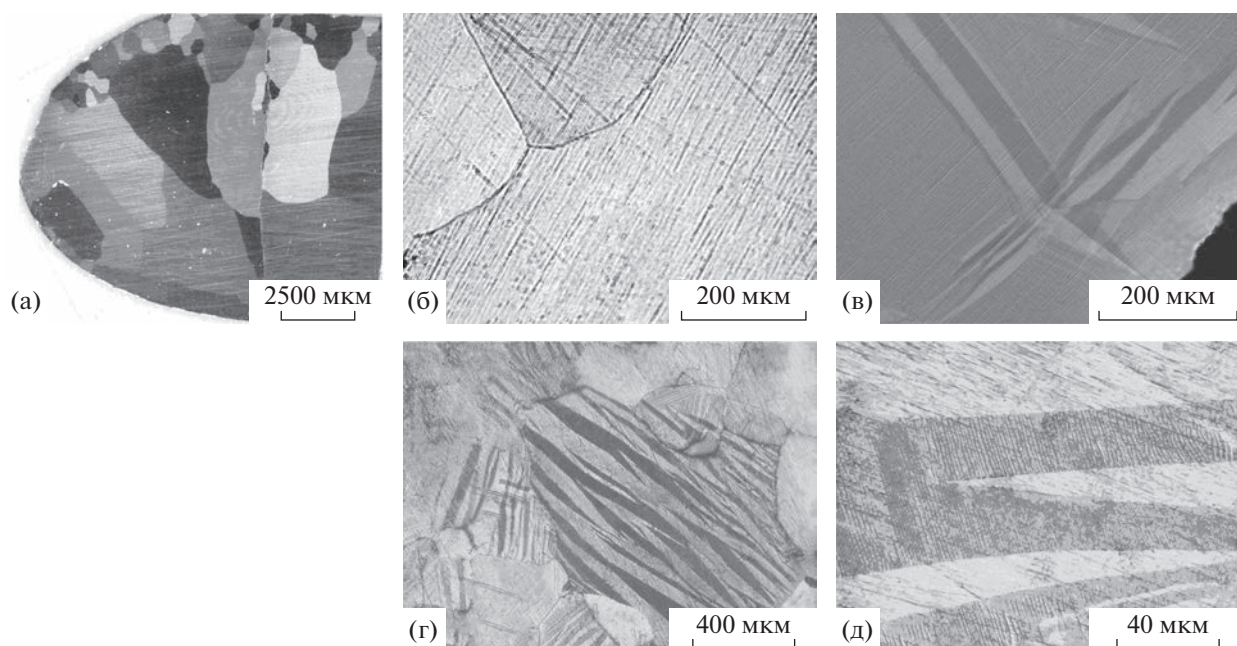


Рис. 2. Структура исследуемых сплавов: макроструктура $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$ (а), микроструктура $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{13}$ (б), рельеф мартенсита в сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ (в), структура сплава $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{13}$ (г, д).

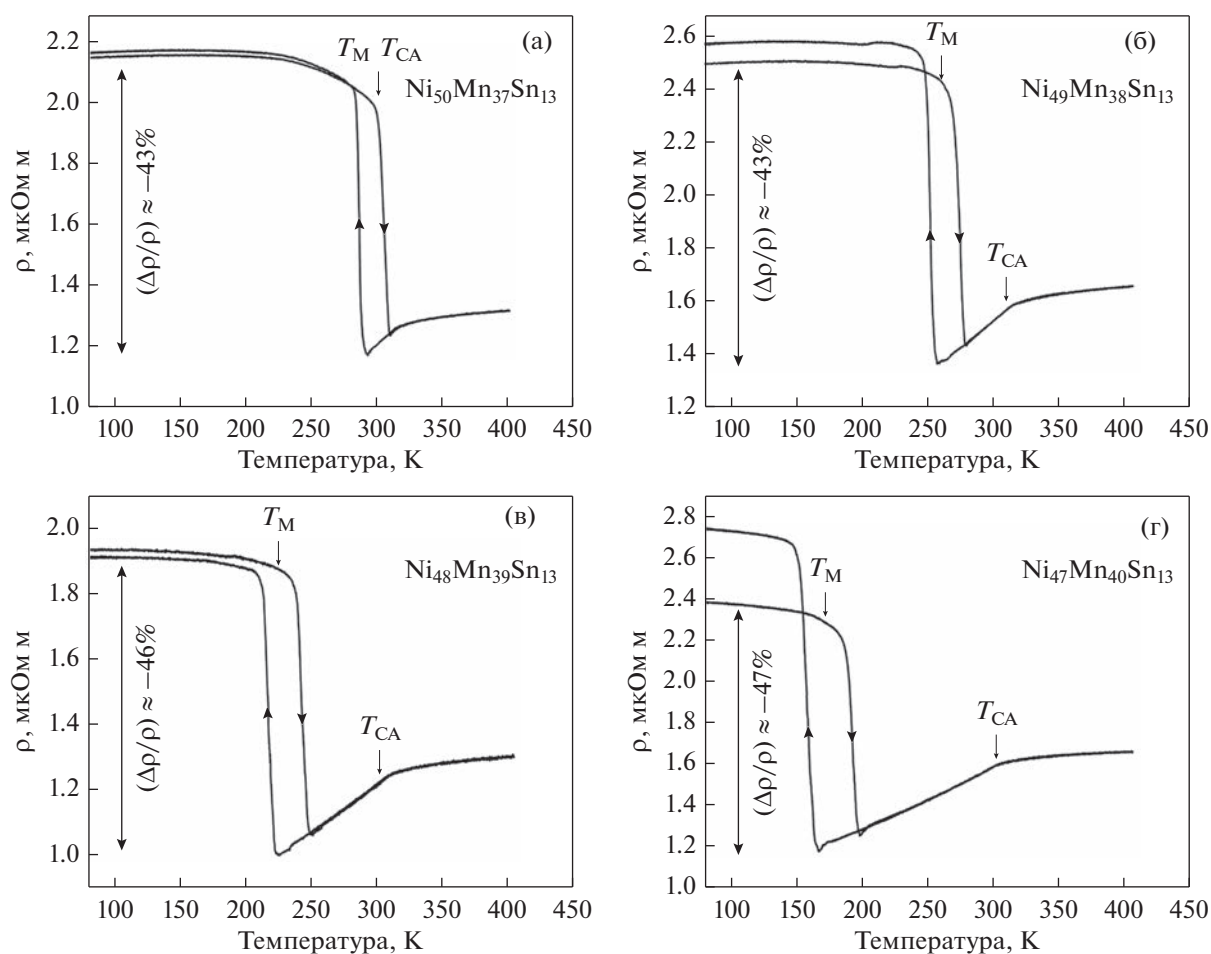


Рис. 3. Температурные зависимости удельного электросопротивления сплавов, измеренные в нулевом магнитном поле: $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ (а), $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{13}$ (б), $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{13}$ (в) и $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$ (г).

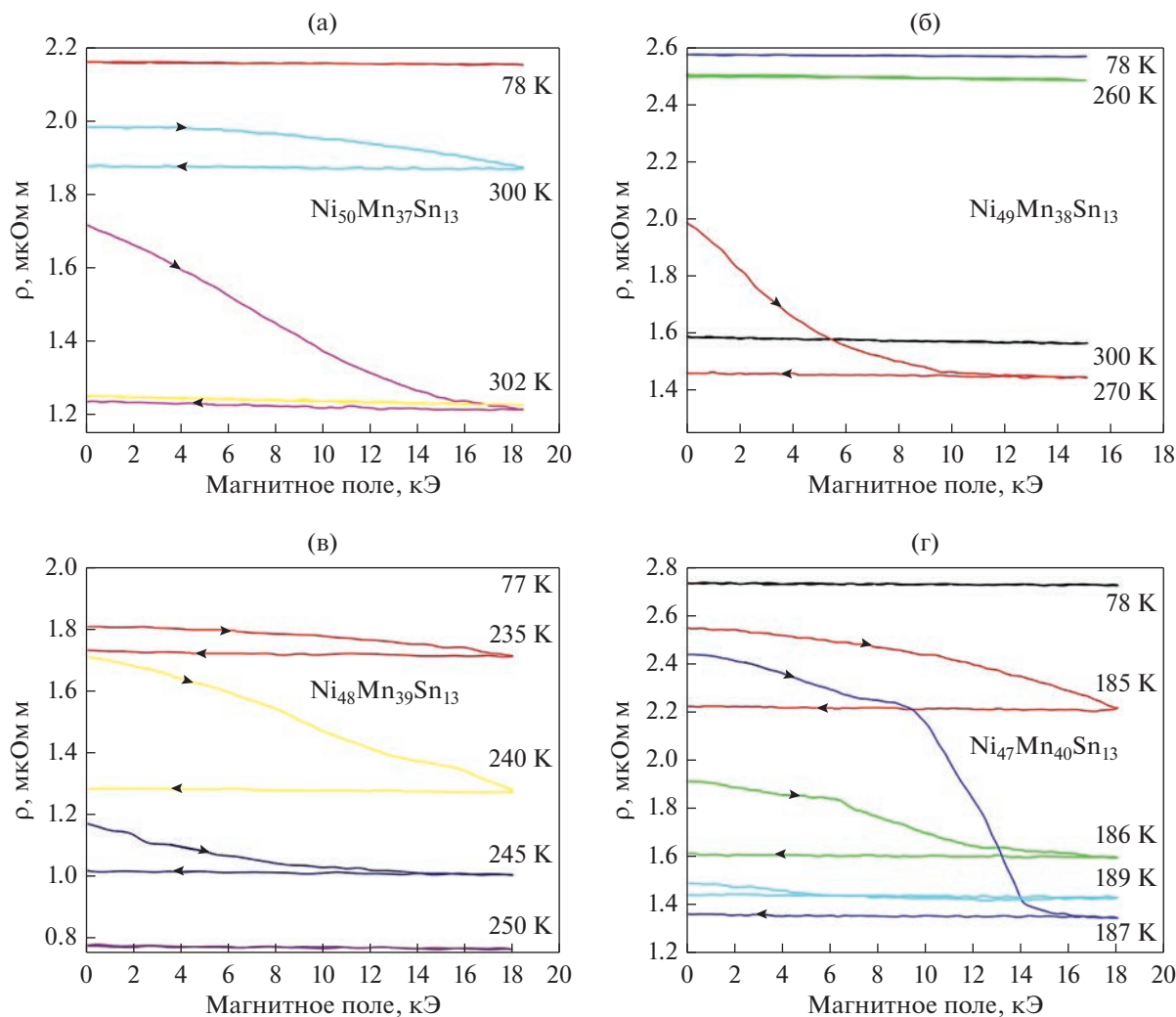


Рис. 4. Зависимости удельного электросопротивления ρ исследованных сплавов от напряженности магнитного поля при различных температурах: $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ (а), $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{13}$ (б), $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{13}$ (в) и $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$ (г).

$\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$ – от 2.28 до 1.65 мкОм м. Наблюдаемое изменение электросопротивления происходит в интервале мартенситного превращения и связано с изменением структуры сплавов от мартенситной при $T < T_M$ к аустенитной при $T > T_M$. При нагреве выше T_M с последующим ростом температуры электросопротивление увеличивается. Во всех сплавах на зависимостях $\rho(T)$ в области температуры Кюри аустенита T_{CA} наблюдается перегиб, обусловленный исчезновением магнитного вклада в электросопротивление при температурах выше T_{CA} .

Проведена оценка максимального относительного изменения удельного электросопротивления

$$\Delta\rho/\rho = 100\%(\rho(T > T_M) - \rho(T < T_M))/\rho(T < T_M)$$

при спонтанном мартенситном превращении. Максимальное относительное изменение удельно-

го электросопротивления $\Delta\rho/\rho$ составляет $\approx -43\%$ для сплава $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$, $\approx -43\%$ для $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{13}$, $\approx -46\%$ для сплава $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{13}$ и $\approx -47\%$ для $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$. Таким образом, в ходе мартенситного превращения наблюдается значительное изменение электрического сопротивления, связанное с изменением типа кристаллической решетки. Наблюдается хорошее соответствие температур мартенситного и магнитного переходов с изменением амплитудной магнитной восприимчивости сплавов $\chi_{ac}(T)$ в зависимости от температуры, измеренными нами ранее [19]. Температурные зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$ похожи на аналогичные зависимости в сплавах $\text{Ni}_{47-x}\text{Mn}_{42+x}\text{In}_{11}$ [25].

Были получены зависимости удельного электросопротивления ρ сплавов от напряженности магнитного поля $\rho(H)$ при различных температурах (рис. 4). Измерения $\rho(H)$ при каждой температуре проводили после предварительного охла-

ждения образца до 78 К, чтобы начальное структурное состояние было всегда одинаковым. При всех температурах электросопротивление уменьшается с ростом напряженности внешнего магнитного поля, т.е. наблюдается отрицательное магнитосопротивление. По мере приближения температуры к температуре мартенситного превращения изменение электросопротивления с ростом магнитного поля значительно увеличивается и зависимости $\rho(H)$ характеризуются наличием гистерезиса. Данная особенность указывает на то, что в сплавах происходит необратимое индуцированное магнитным полем мартенситное превращение.

Были получены температурные зависимости магнитосопротивления сплавов в магнитном поле 18 кЭ. Измерения магнитосопротивления проводили в мартенситном структурном состоянии (78 К), в аустенитном состоянии (300 К) и при температурах, близких к температуре спонтанного мартенситного превращения в сплавах. Резкий рост магнитосопротивления наблюдается в узкой области температур вблизи температуры T_M , где происходит индуцируемое магнитным полем мартенситное превращение. Максимальная абсолютная величина магнитосопротивления достигает $\sim -29\%$ для сплава $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$, $\sim -27\%$ для $Ni_{49}Mn_{38}Sn_{13}$, $\sim -25\%$ для $Ni_{48}Mn_{39}Sn_{13}$, $\sim -45\%$ для $Ni_{47}Mn_{40}Sn_{13}$. Магнитосопротивление сплавов $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$, $Ni_{49}Mn_{38}Sn_{13}$, $Ni_{48}Mn_{39}Sn_{13}$ оказалось значительно ниже, чем спонтанное изменение электросопротивления при мартенситном превращении, которое составляет ~ -43 , -43 и -46% , соответственно (рис. 3). Низкие значения магнитосопротивления в магнитном поле 18 кЭ обусловлены тем, что напряженности магнитного поля 18 кЭ недостаточно, чтобы весь образец переходил в аустенитное состояние, поскольку индуцируемое магнитным полем мартенситное превращение происходит в широком интервале магнитных полей, достигающем 200 кЭ [25, 26].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние замещения атомов никеля атомами марганца в трехкомпонентных сплавах $Ni_{51-x}Mn_{36+x}Sn_{13}$ ($0 \leq x \leq 4$) на особенности структуры и магнитотранспортные свойства.

Установлено, что спонтанное мартенситное превращение в сплавах из мартенсита в аустенит сопровождается уменьшением электросопротивления на 43–47%. Наблюдается отрицательное магнитосопротивление во всех исследованных сплавах. Максимальные изменения удельного электросопротивления и магнитосопротивления достигаются вблизи температур мартенситного превращения. Полученные результаты могут быть полезны для практического применения ис-

следуемых сплавов в качестве многофункциональных материалов.

Исследования структуры проводили в ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН. Измерения магнитных свойств, электросопротивления и магнитосопротивления выполнены в секторе импульсных магнитных полей ИФМ УрО РАН.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (темы “Структура”, “Давление”, “Магнит”) и Программы стратегического академического лидерства УрФУ “Приоритет-2030”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бучельников В.Д., Васильев А.Н., Колецов В.В., Таскаев С.В., Ховайло В.В., Шавров В.Г. Магнитные сплавы с памятью формы: фазовые переходы и функциональные свойства // УФН. 2006. Т. 176. С. 900–906.
2. Sutou Y., Imano Y., Koeda N., Omori T., Kainuma R., Ishida K., Oikawa K. Magnetic and martensitic transformations of NiMnX (X = In, Sn, Sb) ferromagnetic shape memory alloys // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. P. 4358–4360.
3. Krenke T., Acet M., Wassermann E.F., Moya X., Manosa L., Planes A. Martensitic transformations and nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni–Mn–Sn alloys // II Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 014412.
4. Krenke T., Duman E., Acet M., Wassermann E.F., Moya X., Mañosa L., Planes A. Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni–Mn–Sn alloys // Nature Mater. 2005. V. 4. P. 450–454.
5. Brown P.J., Gandy A.P., Ishida K., Kainuma R., Kanomata T., Neumann K.U., Oikata K., Ouladdiaf B., Ziebeck K.R.A. The magnetic and structural properties of the magnetic shape memory compound $Ni_2Mn_{1.44}Sn_{0.56}$ // J. Phys.: Condens. Matter. 2006. V. 18. P. 2249–2259.
6. Koyama K., Watanabe K., Kanomata T., Kainuma R., Oikawa K., and Ishida K. Observation of field-induced reverse transformation in ferromagnetic shape memory alloy $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{14}$ // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 132505.
7. Khovaylo V., Koledov V., Shavrov V., Ohtsuka M., Miki H., Takagi T., Novosad V. Influence of Co on phase transitions in $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ // Mater. Sci. Eng. A. 2008. V. 481–482. P. 322–325.
8. Han Z.D., Wang D.H., Zhang C.L., Xuan H.C., Gu B.X., Du Y.W. Low-field inverse magnetocaloric effect in $Ni_{50-x}Mn_{39+x}Sn_{11}$ Heusler alloys // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 042507.
9. Santos J.D., Sanchez T., Alvarez P., Sanchez M.L., Sanchez J.L., Llamazares, Hernando B., Escoda Ll., Suñol J.J., Varga R. Microstructure and magnetic properties of $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ Heusler alloy ribbons // Appl. Phys. 2008. V. 103. P. 07B326.
10. Buchelnikov V.D., Sokolovskiy V.V. Magnetocaloric Effect in Ni–Mn–X (X = Ga, In, Sn, Sb) Heusler Alloys // Phys. Met. Metal. 2011. V. 112. № 7. P. 633–665.

11. Xuan H.C., Xie K.X., Wang D.H., Han Z.D., Zhang C.L., Gu B.X., Du Y.W. Effect of annealing on the martensitic transformation and magnetocaloric effect in $\text{Ni}_{44.1}\text{Mn}_{44.2}\text{Sn}_{11.7}$ ribbons // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. P. 242506.
12. Hernando B., Llamazares J.L.S., Santos J.D., Escoda L.I., Suñol J.J., Varga R., Baldomir D., Serantes D. Thermal and magnetic field-induced martensite-austenite transition in $\text{Ni}_{50.3}\text{Mn}_{35.3}\text{Sn}_{14.4}$ ribbons // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. P. 042504.
13. Coll R., Escoda L., Saurina J., Sánchez-Llamazares J.L., Hernando B., Sunol J.J. Martensitic transformation in Mn–Ni–Sn Heusler alloys // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010. V. 99. P. 905–909.
14. Zheng H.X., Wu D.Z., Xue S.C., Frenzel J., Eggeler G., Zhai Q.J. Martensitic transformation in rapidly solidified Heusler $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{12}$ ribbons // *Acta Mater.* 2011. V. 59. Is. 14. P. 5692–5699.
15. Zheng H.X., Wang W., Xue S.C., Zhai Q.J., Frenzel J., Luo Z.P. Composition-dependent crystal structure and martensitic transformation in Heusler Ni–Mn–Sn alloys // *Acta Mater.* 2013. V. 61. P. 4648–4656.
16. Wang W., Yu J., Zhai Q., Luo Z., Zheng H. Origin of retarded martensitic transformation in Heusler Ni–Mn–Sn melt-spun ribbons // *Intermetallics.* 2013. V. 42. P. 126–129.
17. Liu F.S., Wang Q.B., Li S.P., Ao W.Q., Li J.Q. The martensitic transition and magnetocaloric properties of $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{49-x}\text{Sn}_x$ // *Phys. B.* 2013. V. 412. P. 74–78.
18. Caballero-Flores R., Gonzalez-Legarreta L., Rosa W.O., Sanchez T., Prida V.M., Escoda L.I., Sunol J.J., Batdalov A.B., Aliev A.M., Koledov V.V., Shavrov V.G., Hernando B. Magnetocaloric effect, magnetostructural and magnetic phase transformations in $\text{Ni}_{50.3}\text{Mn}_{36.5}\text{Sn}_{13.2}$ Heusler alloy ribbons // *J. Alloys Comp.* 2015. V. 629. P. 332–342.
19. Калетина Ю.В., Герасимов Е.Г., Счастливец В.М., Гавико В.С., Терентьев П.Б. Структурные и магнитные превращения в сплавах $\text{Ni}_{51-x}\text{Mn}_{36+x}\text{Sn}_{13}$ // *ФТТ.* 2015. Т. 57. Вып. 2. С. 361–365.
20. Калетина Ю.В., Герасимов Е.Г., Терентьев П.Б., Калетин А.Ю. Мартенситное превращение и магнитотранспортные свойства в сплаве $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ // *ФММ.* 2020. Т. 121. № 9. С. 981–986.
21. Калетина Ю.В., Герасимов Е.Г., Терентьев П.Б., Калетин А.Ю. Мартенситное превращение, магнитотранспортные свойства и магнитокалорический эффект в сплаве $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{42}\text{In}_{11}$ // *ФТТ.* 2019. Т. 61. Вып. 4. С. 769–772.
22. Chatterjee S., Majumdar S., Koledov V. Large magnetoresistance in Ni–Mn–In alloy // *AIP Conference Proceedings.* 2012. V. 1447. P. 1161.
23. Dubenko I., Pathak A.K., Stadler S., Ali N., Kovarskii Y., Prudnikov V.N., Perov N.S., Granovsky A.B. Giant Hall effect in Ni–Mn–In Heusler alloys // *Phys. Rev. B.* V. 80. 2009. P. 092408(4).
24. Калетина Ю.В., Герасимов Е.Г., Терентьев П.Б., Калетин А.Ю. Мартенситное превращение, магнитотранспортные свойства и магнитокалорический эффект в сплавах $\text{Ni}_{47-x}\text{Mn}_{42+x}\text{In}_{11}$ ($0 \leq x \leq 2$) // *ФТТ.* 2021. Т. 63. Вып. 4. С. 521–526.
25. Калетина Ю.В., Герасимов Е.Г., Счастливец В.М., Фокина Е.А., Терентьев П.Б. Индуцированные магнитным полем мартенситные превращения в сплавах $\text{Ni}_{47-x}\text{Mn}_{42+x}\text{In}_{11}$ ($0 \leq x \leq 2$) // *ФММ.* 2013. Т. 114. № 10. С. 911–918.
26. Калетина Ю.В., Счастливец В.М., Королев А.В., Фокина Е.А. Фазовые превращения в сплавах на основе Ni–Mn–In под влиянием магнитного поля // *ФММ.* 2012. Т. 113. № 11. С. 1086–1092.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА

УДК 537.311.1:538.945

СИСТЕМА ДЖОЗЕФСОНОВСКИХ ВИХРЕЙ В СЛОИСТОМ
ЭЛЕКТРОННО-ЛЕГИРОВАННОМ СВЕРХПРОВОДНИКЕ $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$

© 2023 г. Т. Б. Чарикова^а, Н. Г. Шелушина^а, А. С. Клепикова^а, М. Р. Попов^а, *

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

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

Поступила в редакцию 05.04.2023 г.

После доработки 02.06.2023 г.

Принята к публикации 19.06.2023 г.

Представлен краткий обзор транспортных и гальваномагнитных свойств электронно-легированного слоистого сверхпроводника $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ с акцентом на роль структуры джозефсоновских вихрей, формирующихся в кристалле в магнитном поле, параллельном плоскостям CuO_2 . Проведен анализ экспериментальных данных по продольному и холловскому магнитосопротивлению, полученных за последнее время в синтезированных нами эпитаксиальных пленках $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$. Возможность образования системы джозефсоновских вихрей в этой сильно анизотропной системе обусловлена оригинальной ориентацией оси c и проводящих плоскостей CuO_2 соединения $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ относительно плоскости подложки.

Ключевые слова: слоистые сверхпроводники, магнитосопротивление, эффект Холла, джозефсоновские вихри

DOI: 10.31857/S0015323023600557, **EDN:** EDAJSA

1. ВВЕДЕНИЕ

Оксидные сверхпроводники представляют собой слоистые соединения со строительными блоками, состоящими из проводящих слоев CuO_2 , разделенных буферными слоями, которые служат резервуарами заряда (подробное описание см. в монографиях [1–4]). Транспортные свойства можно считать одноосными, с большой анизотропией между осью c и плоскостями ab из-за слоистой структуры и, по существу, с изотропным поведением в плоскостях CuO_2 .

Сильноанизотропные высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) можно рассматривать как “стопку” сверхпроводящих слоев CuO_2 , связанных джозефсоновскими взаимодействиями [5–8]. Для слабой анизотропии применимо описание в терминах непрерывной анизотропной теории Гинзбурга–Ландау или теории Лондонов. С другой стороны, при сильной анизотропии становится актуальной дискретность структуры, и более подходящим является описание с точки зрения набора слабосвязанных сверхпроводящих слоев.

Такое описание обеспечивается дискретной моделью, предложенной Лоуренсом и Дониахом [5]. Сравнительно простая и в то же время достаточно общая модель Лоуренса–Дониаха служит основой для обсуждения физики слоистых сверхпроводников (см., напр., [1], [6–8]). Она охваты-

вает весь класс анизотропных систем от слабо-анизотропных трехмерных до сильно-анизотропных слоистых и даже двумерных сверхпроводников.

Обычно принимаемый критерий перехода от непрерывно-анизотропного к дискретно-слоистому описанию – это малость длины когерентности вдоль оси c , ξ_c , относительно расстояния между слоями d , выраженная безразмерным отношением $\tau_c = 2\xi_c^2(0)/d^2$ [8]. Отношение τ_c характеризует переход от квазидвумерного слоистого к непрерывному трехмерному анизотропному поведению:

для большой длины когерентности $\xi_c(0)$, т.е. для $\tau_c \gg 1$, всегда уместно непрерывное описание;

с другой стороны, для малых $\tau_c \ll 1$, при температуре $T_{cr} = (1 - \tau_c)T_c < T_c$, будет иметь место кроссовер, когда система ведет себя квазидвумерным образом при низких температурах, $T < T_{cr}$, и демонстрирует трехмерное анизотропное поведение при $T > T_{cr}$.

В целом, непрерывное анизотропное описание применимо к YBCO в широком температурном режиме, тогда как слоистые соединения Bi и Tl относятся к классу материалов с $\tau_c \ll 1$, и, следовательно, к ним применима модель Лоуренса–Дониаха.

Сильноанизотропные высокотемпературные сверхпроводники образуют многослойные металлические системы, в которых сверхпроводящие плоскости CuO_2 разделены изолирующими барьерными слоями. Примерами являются системы $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (BSCCO) или $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (TBCCO). Перенос между плоскостями происходит посредством последовательного туннелирования носителей заряда, и, следовательно, собранные соответствующим образом структуры можно рассматривать как совокупность собственных джозефсоновских туннельных переходов. Основное внимание в данном обзоре будет уделено эффектам туннелирования джозефсоновских вихрей в смешанном состоянии сверхпроводника 2-го рода.

В этом обзоре мы проанализируем транспортные свойства носителей в условиях движения джозефсоновских вихрей в электронно-легированном ВТСП $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ для недолегированных ($x = 0.135, 0.145$) и оптимально легированных ($x = 0.15$) образцов в области квантового фазового перехода антиферромагнетик–сверхпроводник, проводя сравнение процессов, происходящих в проводящих плоскостях (слоях) CuO_2 и поперек плоскостей (слоев).

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБРАЗЦОВ

В семействе купратных сверхпроводников соединение $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ обладает множеством уникальных свойств, которые делают его подходящим объектом для исследований.

Легированный церием купратный сверхпроводник $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ с электронным типом носителей заряда был синтезирован в 1989 г. [9]. Соединение $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ имеет объемно-центрированную кристаллическую решетку и соответствует T -фазе, где ион меди окружен четырьмя ионами кислорода, образуя плоскости CuO_2 с одной плоскостью на элементарную ячейку [1]. В оптимально отожженных кристаллах между соседними проводящими плоскостями CuO_2 отсутствуют апексные атомы кислорода, благодаря чему соединение $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ имеет четко выраженные квазидвумерные свойства.

Соединение $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ характеризуется способностью обратимо поглощать и выделять кислород, и его свойства сильно чувствительны к содержанию кислорода. Исходное соединение Nd_2CuO_4 является диэлектриком [10], сверхпроводимость появляется только в твердых растворах $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ ($0.12 \leq x \leq 0.2$) после дополнительного отжига в бескислородной атмосфере [9]. По мере увеличения содержания Ce^{4+} концентрация электронов увеличивается, а удельное сопротивление уменьшается.

После отжига в бескислородной атмосфере при $T \approx 800\text{--}900^\circ\text{C}$ характер температурной зависимости удельного сопротивления изменяется на металлический и появляется сверхпроводимость. Основная роль отжига состоит в том, чтобы удалить избыточный нестехиометрический кислород. Такая обработка уменьшает беспорядок и понижает порог подвижности для электронов: электроны становятся делокализованными и при низких температурах демонстрируют сверхпроводящие свойства. После оптимального легирования и отжига соединение $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ становится сильноанизотропным, структуру которого схематически можно представить в виде набора проводящих плоскостей CuO_2 , расположенных на расстоянии 6 \AA друг от друга и разделенных непроводящими буферными $\text{Nd}(\text{Ce})\text{O}$ -слоями [11].

После замещения ионов Nd^{3+} ионами Ce^{4+} (неизовалентная примесь замещения), плоскости CuO_2 получают избыток электронов. Добавленный электрон занимает дырку в d -оболочке меди, что приводит к ее полному заполнению и конфигурации с $S = 0$. Эволюция квазидвумерной ферми-поверхности по мере легирования является одним из наиболее важных вопросов для выяснения природы носителей тока в высокотемпературных сверхпроводящих купратах. Эксперименты, выполненные в последние несколько лет, продемонстрировали, что ключевым аспектом для понимания наблюдаемых аномальных зависимостей физических свойств квазидвумерных сверхпроводящих соединений от легирования является именно реконструкция формы поверхности Ферми. Для качественного объяснения ARPES-экспериментов [12–15] предложена и развивается модель волн спиновой плотности (SDW-модель) [16]. В этой модели квазистатическое спиновое упорядочение индуцирует реконструкцию поверхности Ферми, что приводит к эволюции ее формы с ростом легирования: от карманов электронного типа в недолегированной области к сосуществованию электронных и дырочных карманов в области оптимального легирования, а затем к единой поверхности Ферми дырочного типа в перелегированной области (топологические переходы Лифшица). Таким образом, в слабо недолегированной ($x = 0.135, 0.145$) и оптимально легированной ($x = 0.15$) областях содержания церия в соединении $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ установлено, что носителями заряда преимущественно являются электроны [17].

Серия высококачественных эпитаксиальных пленок $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}/\text{SrTiO}_3$ с различной ориентацией оси c по отношению к плоскости подложки SrTiO_3 (001) была синтезирована в Национальном исследовательском ядерном университете “МИФИ” методом импульсного лазерного осаждения [18]: эпитаксиальные пленки со стан-

дартной (001) ориентацией (ось c перпендикулярна плоскости подложки) и пленки с ориентацией $(1\bar{1}0)$ (ось c параллельна плоскости подложки).

В данной работе мы представляем результаты измерений транспортных свойств эпитаксиальных пленок $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}/\text{SrTiO}_3$ с $x = 0.135, 0.145$ и 0.15 и оптимальным режимом отжига ($\delta = 0$) для монокристаллических пленок трех типов [19–21]:

– пленки *I* типа со стандартной ориентацией (001), где ось c кристаллической решетки $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ перпендикулярна плоскости (001) подложки SrTiO_3 для измерения продольного ρ_{xx}^{ab} и холловского ρ_{xy}^{ab} сопротивлений в слоях CuO_2 (в плоскости ab);

– пленки *II* типа с ориентацией $(1\bar{1}0)$, где ось c кристаллической решетки соединения $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ направлена вдоль длинной стороны подложки SrTiO_3 для измерения продольного сопротивления ρ_{xx}^c поперек слоев CuO_2 (вдоль оси c);

– пленки *III* типа с ориентацией $(1\bar{1}0)$, где ось c кристаллической решетки соединения $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ направлена вдоль короткой стороны подложки SrTiO_3 для измерения холловского сопротивления ρ_{xy}^c поперек слоев CuO_2 (вдоль оси c).

Синтезированные пленки были подвергнуты термической обработке (отжигу) в различных условиях (подробнее см. [19–21]) для получения образцов с максимальной температурой сверхпроводящего перехода. Рентгеноструктурный анализ на дифрактометре PANalytical Empyrean Series 2 (излучение CoK_α) показал, что все образцы являются высококачественными эпитаксиальными пленками. Толщина пленок составляла $d = 140\text{--}520$ нм.

Для корректных измерений с использованием стандартного четырехзондового метода образец был изготовлен в виде шестиконтактного холловского мостика. Были выполнены измерения напряжения для двух направлений как тока, так и магнитного поля, для того чтобы выделить истинное напряжение Холла.

Зависимости от магнитного поля для продольного, $\rho_{xx}^{ab}(B)$, $\rho_{xx}^c(B)$ и холловского $\rho_{xy}^{ab}(B)$, $\rho_{xy}^c(B)$ удельного сопротивления для всех типов пленок $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ были измерены на установке Quantum Design PPMS 9 и на экспериментальной установке в соленоиде 12Т “Oxford Instruments” в Центре нанотехнологий и перспективных материалов ИФМ УрО РАН. Электрическое поле было направлено параллельно плоскости подложки

SrTiO_3 , внешнее магнитное поле \mathbf{B} – перпендикулярно плоскости подложки SrTiO_3 .

3. ПРОДОЛЬНОЕ МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ С РАЗНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ЦЕРИЯ

3.1. Анизотропия сопротивления для оптимально отожженных пленок $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$

Как показывают наши исследования (см., напр., [20] и ссылки там), поведение сопротивления в зависимости от температуры является металлическим в проводящих плоскостях, $d\rho_{ab}/dT > 0$, а зависимость $\rho_c(T)$ носит явно неметаллический характер, $\rho_c(T) \sim 1/T$, для оптимально отожженных образцов $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ с содержанием церия, близким к оптимальному. Таким образом, механизмы проводимости в этих системах радикально различаются в разных направлениях: в проводящих плоскостях и между проводящими плоскостями, т.е. процессы переноса заряда имеют квазидвумерный характер. Неметаллическое поведение сопротивления $\rho_c(T)$ обычно связывают с некогерентным туннелированием носителей вдоль направления c [22, 23].

На рис. 1 приведены температурные зависимости коэффициента анизотропии удельного сопротивления ρ_c/ρ_{ab} для оптимально отожженных пленок $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$ с различным содержанием церия, $x = 0.135, 0.145$ и 0.15 . Коэффициент анизотропии максимален при низких температурах (при $T = T_c$ $\rho_c/\rho_{ab} \approx 1600$ для $x = 0.145$, $\rho_c/\rho_{ab} \approx 800$ для $x = 0.135$ и $\rho_c/\rho_{ab} \approx 120$ для $x = 0.15$) и уменьшается более чем на порядок в исследуемом температурном диапазоне от (10–20) К до 300 К. Сильная температурная зависимость отношения ρ_c/ρ_{ab} свидетельствует об усилении квазидвумерного характера проводимости в соединении $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ при $T \rightarrow T_c$.

3.2. Сопоставление режима потока для абрикосовских и джозефсоновских вихрей

Режим потока вихрей (flux flow regime) в смешанном состоянии слоистого сверхпроводника 2-го рода – это сложное явление. Фундаментальным свойством сильноанизотропных слоистых сверхпроводников является наличие сильного взаимодействия между вихрями и слоистой кристаллической структурой, известного как “собственный пиннинг” [8]. Исследования транспортных свойств в смешанном состоянии высокотемпературных сверхпроводников дают важную информацию о динамике вихревой решетки.

Как известно, проникновение магнитного поля \mathbf{B} в сверхпроводник 2-го рода происходит в ви-

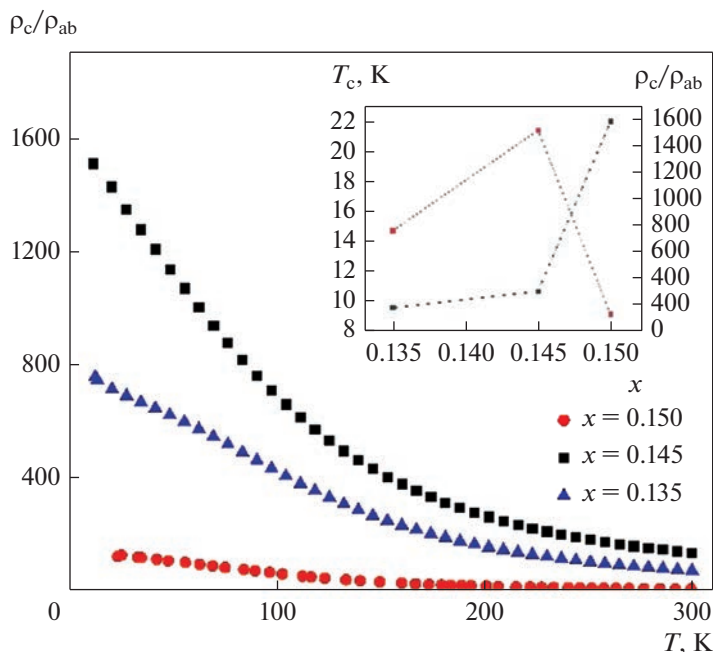


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента анизотропии удельного сопротивления для оптимально отожженных пленок $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$ с содержанием церия $x = 0.135, 0.145$ и 0.15 (по [20]).

де квантованных вихревых нитей [2, 3, 8]. В трехмерном сверхпроводнике это *абрикосовские* вихри [24]. Абрикосовский вихрь имеет нормальную (несверхпроводящую) сердцевину, которая представляет собой длинный тонкий цилиндр, вытянутый вдоль направления внешнего магнитного поля, окруженный циркулирующими незатухающими сверхпроводящими токами.

В слоистом сверхпроводнике, когда длина когерентности по оси c меньше, чем расстояние между плоскостями, описание абрикосовских вихрей необходимо модифицировать с учетом того, что вихри локализованы в плоскостях. Для магнитного поля, направленного перпендикулярно плоскостям, одиночную вихревую линию можно рассматривать как набор плоских вихрей (“блинов”), сосредоточенных в отдельных сверхпроводящих плоскостях, связанных между собой джозефсоновскими взаимодействиями (см., напр., обзор [8]). Под действием транспортного тока \mathbf{j} плоские вихри будут двигаться по ab -плоскостям в направлении силы Лоренца (перпендикулярно \mathbf{j}), что приводит к процессам диссипации и резистивному состоянию. Соответствующее удельное сопротивление, вызванное потоком вихрей (flux flow) пропорционально V/B_{c2} , где B_{c2} – верхнее критическое поле [25]. Движение вихрей (и диссипация энергии) начинается лишь в магнитных полях, в которых сила Лоренца превышает силы пиннинга вихрей. Пиннинг абрикосовских (в том числе модифицированных) вихревых нитей обеспечивают дефекты в сверхпровод-

никах, которые выступают в качестве энергетически выгодных мест для закрепления линий потока [26].

Магнитное поле, параллельное слоям (проводящим плоскостям), проникает в материал в виде *джозефсоновских* вихрей, аналогичных квантованным вихрям в джозефсоновских контактах структур сверхпроводник/диэлектрик/сверхпроводник, поскольку слоистая структура ВТСП образует внутренние джозефсоновские контакты [27, 28]. В сверхпроводимости джозефсоновский вихрь – это квантовый вихрь сверхтоков в джозефсоновском переходе в присутствии внешнего магнитного поля [29]. Вихри Джозефсона, каждый из которых несет квант магнитного потока и центр которых находится между сверхпроводящими слоями, не сильно подавляют параметр порядка в соседних сверхпроводящих плоскостях.

Движение джозефсоновских вихрей под действием силы Лоренца в слоистых ВТСП существенно отличается от движения абрикосовских вихрей. Вихри Джозефсона могут легко двигаться вдоль сверхпроводящих плоскостей, но не перпендикулярно им. Это так называемый собственный (intrinsic) пиннинг джозефсоновских вихрей [8, 26–28].

Когда магнитное поле B направлено параллельно плоскостям ab (ось y), вихревая решетка пытается приспособиться к слоистой структуре, так что ядра вихрей оказываются между сверхпроводящими плоскостями CuO_2 . Транспортный

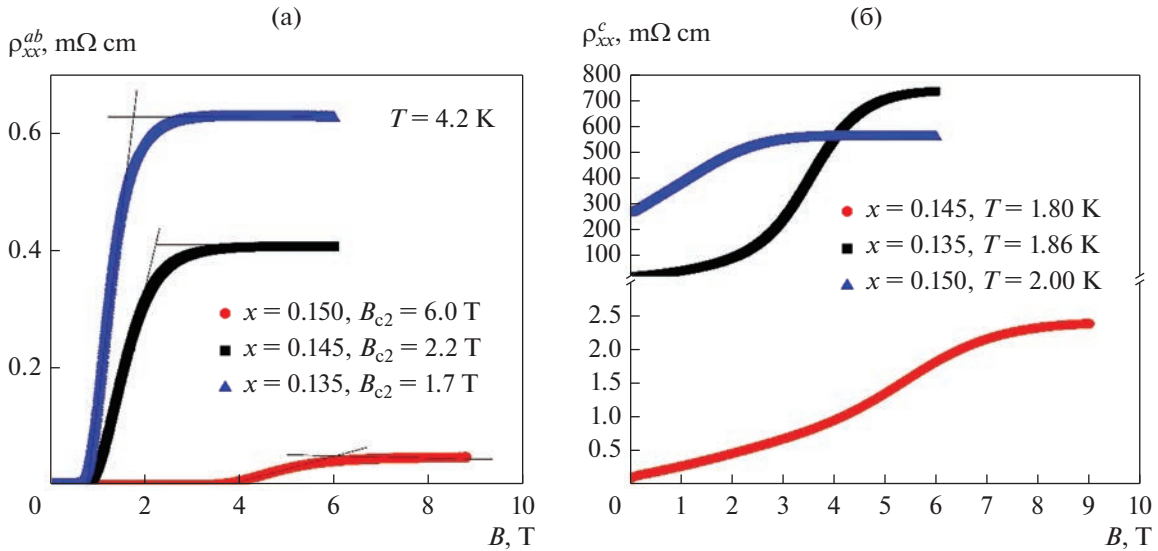


Рис. 2. Зависимости от магнитного поля для удельного сопротивления в плоскости ρ_{xx}^{ab} (а) и между плоскостями ρ_{xx}^c (б) для оптимально отожженных пленок $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$ с $x = 0.135, 0.145$ и 0.15 (по [21]).

ток \mathbf{j} (\parallel оси x), текущий вдоль плоскостей, будет приводить к появлению силы Лоренца, направленной вдоль оси c и действующей на вихри.

Чтобы двигаться, вихри должны пересечь сверхпроводящие слои, что влечет за собой большие затраты энергии конденсации, создавая таким образом внутренние барьеры пиннинга. Именно в этой особой геометрии реализуется туннелирование джозефсоновских вихрей.

Имеющийся у нас набор образцов с разной ориентацией c -оси и проводящих плоскостей CuO_2 относительно плоскости подложки позволил нам изучить процессы как стандартного (в плоскостях CuO_2), так и латерального (между плоскостями CuO_2) переноса носителей в нормальном и смешанном состояниях сверхпроводника. В режиме потока вихрей в магнитном поле \mathbf{B} проанализирована динамика как абрикосовских ($B \parallel$ оси c), так и джозефсоновских ($B \parallel$ плоскости ab) вихрей в слоистом электронно-легированном высокотемпературном сверхпроводнике $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$.

Нами проведены исследования продольного магнитосопротивления пленок $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$ в (ab) -плоскости, $\rho_{xx}^{ab}(B)$, (на пленках I типа) и между плоскостями, вдоль оси c , $\rho_{xx}^c(B)$, (на пленках II типа) с различным уровнем легирования $x = 0.135, 0.145$ и 0.15 при $T = 1.8 \text{ K}$ и $T = 4.2 \text{ K}$ [21]. В смешанном состоянии (в режиме потока вихрей) зависимости $\rho_{xx}^{ab}(B)$ и $\rho_{xx}^c(B)$ существенно различаются (рис. 2).

На зависимости $\rho_{xx}^{ab}(B)$, где актуально движение модифицированных абрикосовских вихрей (рис. 2а), видна четко выраженная граница перехода от сверхпроводящего ($\rho = 0$) к резистивному ($\rho \neq 0$) состоянию в магнитном поле депиннинга вихрей, B_{dp} . Это поле, в котором блинчатые вихри, нормальные ядра которых находятся внутри слоев, начинают двигаться перпендикулярно транспортному току, вдоль слоев, что и приводит к диссипации и конечному сопротивлению. При $B_{dp} < B < B_{c2}$ обнаружено согласие с обычным поведением $\rho_{xx}^{ab}(B) \sim B/B_{c2}$ [25].

С другой стороны, для магнитосопротивления вдоль оси c , где существенно движение джозефсоновских вихрей, выстроенных параллельно сверхпроводящим плоскостям, переход в резистивное состояние происходит постепенно (рис. 2б), согласно зависимости:

$$\rho_{xx}^c(B) \sim aB + cB^2. \quad (1)$$

Геометрия измерений $\rho_{xx}^c(B)$ в образцах II типа соответствует теоретическим моделям Клема и Коффи [30] и Кошелева [31] для динамики вихрей Джозефсона в слоистом сверхпроводнике: ток \mathbf{j} направлен вдоль оси c , магнитное поле \mathbf{B} перпендикулярно оси c , $\mathbf{B} \perp \mathbf{j}$. Движение джозефсоновских вихрей под действием силы Лоренца вдоль проводящих плоскостей происходит свободно, а зависимость типа (1) согласно [31], [30] соответствует сочетанию двух каналов рассеяния: диссипативных квазичастичных токов в плоскости ab и

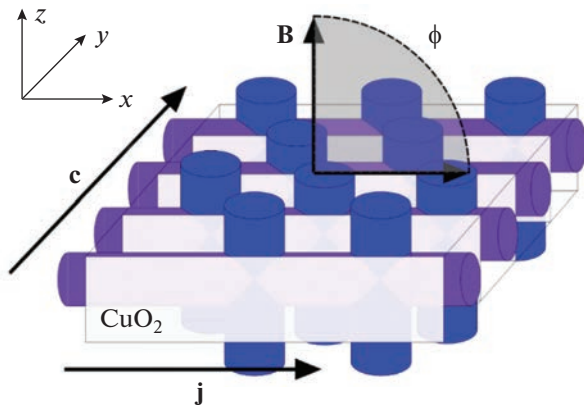


Рис. 3. Схематическая структура ориентации вихрей при следующей конфигурации электрического тока и магнитного поля: электрический ток (\mathbf{j}) и магнитное поле (\mathbf{B}) параллельны плоскостям CuO_2 ; угол ϕ между электрическим током и магнитным полем изменяется от $\phi = 90^\circ$ до $\phi = 0^\circ$. Синие цилиндры – джозефсоновские вихри для перпендикулярной к току компоненты магнитного поля, $\phi = 90^\circ$, фиолетовые цилиндры – джозефсоновские вихри для параллельной току компоненты магнитного поля, $\phi = 0^\circ$ (по [32]).

диссипации за счет туннелирования квазичастиц между слоями (см. также рис. 1 в [31]).

3.3. Продольное магнитосопротивление в смешанном состоянии сверхпроводника $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ в наклонных магнитных полях

Благодаря достижениям в технологии выращивания высококачественных эпитаксиальных пленок $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$ с различной ориентацией оси c относительно подложки, в магнитном поле, параллельном слоям CuO_2 , нам удалось реализовать, ситуацию с наличием джозефсоновских вихрей, локализованных за счет собственного пиннинга.

В нашей работе [32] измерения транспортных свойств проведены на пленках $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4 + \delta/\text{SrTiO}_3$ III типа: плоскости CuO_2 ориентированы перпендикулярно плоскости подложки, ось c направлена вдоль короткой стороны образца. Электрическое поле приложено параллельно плоскости подложки SrTiO_3 , при этом ток \mathbf{j} подается перпендикулярно оси c , вдоль длинной стороны образца. Внешнее магнитное поле \mathbf{B} всегда перпендикулярно оси c (параллельно плоскостям ab), при этом оно было направлено под разными углами к сверхтоку (рис. 3).

Такое расположение плоскостей привело к тому, что при приложении магнитного поля, перпендикулярного подложке, вдоль направления поля возникала решетка джозефсоновских вихрей, а абрикосовские вихри (“блины”) отсутствовали. В наших измерениях мы изменяли наклон

магнитного поля от $\phi = 90^\circ$ до $\phi = 0^\circ$ таким образом, чтобы ось вращения была параллельна оси c . При $\phi = 90^\circ$ оси джозефсоновских вихрей перпендикулярны \mathbf{j} , далее, при наклоне магнитного поля появлялась дополнительная составляющая поля вдоль направления тока, что при $\phi = 0^\circ$ приводило к формированию системы джозефсоновских вихрей, направленных вдоль \mathbf{j} (рис. 3).

Все джозефсоновские вихри ориентированы параллельно проводящим плоскостям. Взаимодействие с неоднородной слоистой средой приводит к собственному пиннингу: энергия вихря становится зависимой от положения вихря по отношению к плоскостям и создает силу пиннинга, которая пытается удерживать вихри между проводящими плоскостями.

Мы представляем результаты исследования зависимостей продольного магнитосопротивления в ab -плоскости, $\rho_{xx}^{ab}(B)$, для образца, геометрия которого показана на рис. 3 (пленка III типа). Именно в этой геометрии реализуется часто обсуждаемый “собственный пиннинг” для джозефсоновских вихрей [8, 26–28]. Зависимости $\rho_{xx}(B)$ имеют вид, типичный для сверхпроводников второго рода при действии внешнего тока вдоль оси x и магнитного поля, перпендикулярного ей. Магнитное поле, приложенное вдоль плоскостей CuO_2 , создает решетку джозефсоновских вихрей, а транспортные свойства смешанного состояния определяются динамикой джозефсоновской решетки [33].

Вихревые линии в сверхпроводниках 2-го рода подвержены действию силы Лоренца, и когда сила Лоренца превышает силу пиннинга при $B = B_{dp}$ (поле депиннинга), начинается их движение перпендикулярно направлениям тока и магнитного поля. Это режим потока вихрей, при котором движение вихревой решетки приводит к диссипации энергии и возникновению конечного сопротивления [3].

Магнитополевые зависимости продольного сопротивления в ab -плоскости, $\rho_{xx}^{ab}(B)$, для пленок $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$ III типа с уровнем легирования $x = 0.145$, при $T = 1.8$ и 4.2 К, для различных значений угла ϕ между направлениями магнитного поля и транспортного тока, представлены на рис. 4.

Для $T = 1.8$ К при $\phi = 90^\circ$ магнитосопротивление равно нулю в области полей $B = 0–3$ Тл (рис. 4а), что соответствует области смешанного состояния с запиннированными вихрями, с полем депиннинга $B_{dp} \approx 3$ Тл. Пиннинг в этой геометрии обусловлен, в основном, модуляцией параметра порядка перпендикулярно слоям, закрепляющей джозефсоновские вихри между слоями (собственный пиннинг) [8].

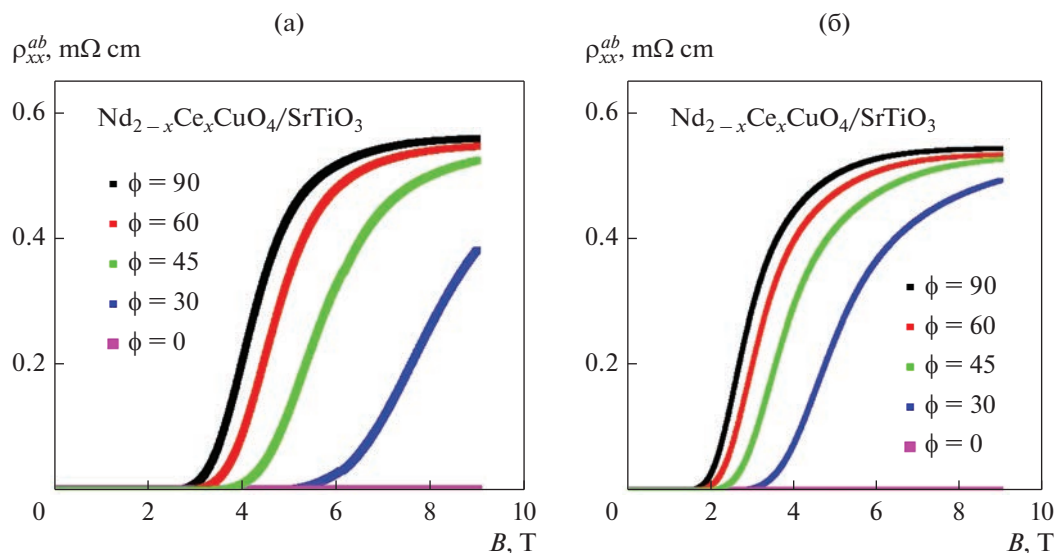


Рис. 4. Зависимости магнитосопротивления в плоскости $\rho_{xx}^{ab}(B)$ от магнитного поля при $T = 1.8$ (а) и 4.2 К (б) для пленок $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$ с $x = 0.145$ и оптимальным отжигом для транспортного тока $I = 50$ мкА при разном наклоне магнитного поля относительно направления тока (по [32]).

Область резистивного смешанного состояния $B = 3\text{--}7$ Тл демонстрирует плавный рост магнитосопротивления $\rho_{xx}^{ab}(B)$. В сильном магнитном поле $B \geq 7$ Тл наблюдается переход в нормальное состояние с конечным значением сопротивления.

Уменьшение угла между направлением магнитного поля и направлением транспортного тока приводит к уширению сверхпроводящего перехода и смещению его в область более сильных магнитных поля. В ситуации, когда магнитное поле направлено вдоль транспортного тока ($\phi = 0^\circ$), величины приложенного поля ($B = 9$ Тл) недостаточно для разрушения сверхпроводимости.

Аналогичные зависимости магнитосопротивления в плоскости $\rho_{xx}^{ab}(B)$ при разных углах между направлением магнитного поля и направлением транспортного тока для пленок $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$ с уровнем легирования $x = 0.145$ и транспортным током $I = 50$ мкА найдены при температуре $T = 4.2$ К (рис. 4б). Как видим, величина удельного сопротивления и общий ход зависимостей $\rho_{xx}^{ab}(B)$ не изменились, однако начало сверхпроводящего перехода сместилось в область более низких полей.

Оценим критическое поле $B_{cr} = \Phi_0/\pi\gamma d^2$, в котором ядра джозефсоновских вихрей начинают перекрываться [34], [35]. Здесь γ – анизотропия лондоновской глубины проникновения, $\gamma = \lambda_c/\lambda_{ab}$, где λ_c и λ_{ab} – глубина проникновения в направлении оси c и вдоль плоскостей ab , соответственно. Для исследуемого образца ($\gamma = 40$, $d = 0.6$ нм) находим $B_{cr} = 45.8$ Тл, и рассматриваемая нами об-

ласть магнитных полей $B < 9$ Тл соответствует режиму разреженной джозефсоновской вихревой решетки.

Насколько нам известно, теоретические расчеты удельного сопротивления в режиме потока джозефсоновских вихрей выполнены только для следующей геометрической ситуации: ток \mathbf{j} направлен вдоль оси c , $\mathbf{B} \perp$ оси c , $\mathbf{B} \perp \mathbf{j}$ [31], [30]. Наша геометрическая ситуация (см. рис. 3) не соответствует условиям этих работ.

Если чисто эмпирически представить магнитополевые зависимости ρ_{xx} для разных ϕ как функции параметра $B_{\perp} = B\sin\phi$ на едином графике, то данные практически сливаются в одну кривую как для 1.8 К, так и для 4.2 К (рис. 5). Этот факт естественно связать с определяющей ролью силы Лоренца $\mathbf{F}_L \propto [\mathbf{j} \times \mathbf{B}]$, приводящей к движению джозефсоновских вихрей и, как следствие, к процессам диссипации в резистивном смешанном состоянии.

Еще одной особенностью многослойных сверхпроводников является необычное поведение верхнего критического магнитного поля B_{c2} при ориентации \mathbf{B} параллельно слоям (см., напр., [2] и ссылки в ней):

$$B_{c2} = \frac{\Phi_0 \xi_c}{2\pi d^2 \xi_{ab}} \frac{1}{\sqrt{1 - (d^2/2\xi_c^2)}}. \quad (2)$$

Из уравнения (2) видно, что верхнее критическое поле расходится по мере приближения (сверху) зависящей от температуры длины когерентности $\xi_c(T)$ к величине d при понижении

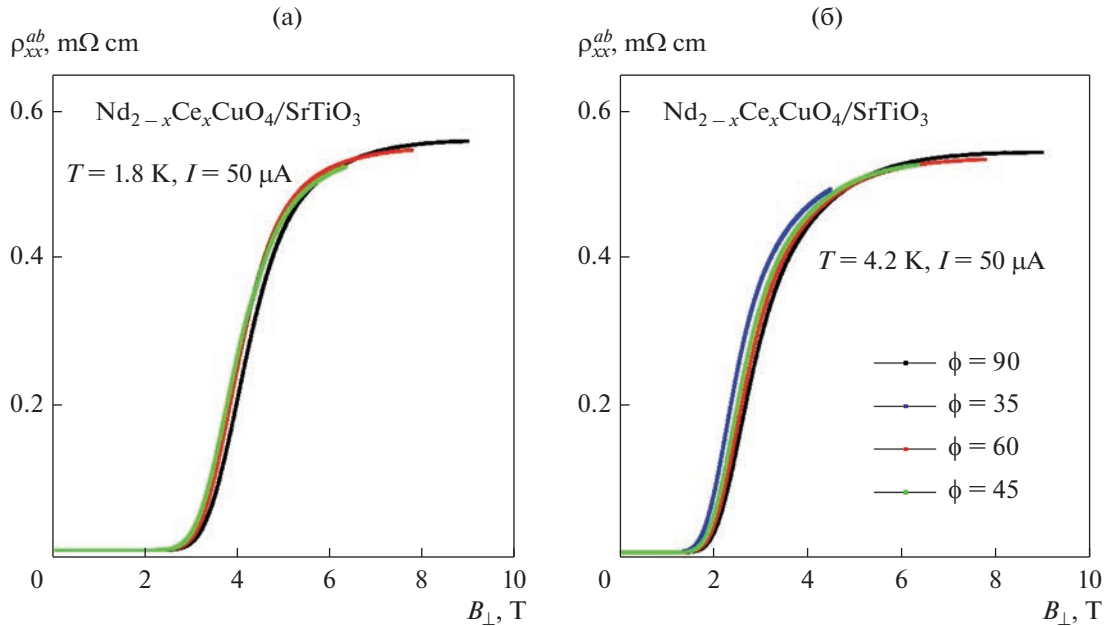


Рис. 5. Зависимости магнитосопротивления в плоскости ab ρ_{xx}^{ab} от перпендикулярной к току составляющей магнитного поля, $B_{\perp} = B \sin \phi$, для пленок $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$ с $x = 0.145$ и оптимальным отжигом при $T = 1.8$ К (а) и $T = 4.2$ К (б) для транспортного тока $I = 50$ мкА при различном угле наклона магнитного поля (по [32]).

температуры [36]. В этом пределе нелинейные ядра джозефсоновских вихрей помещаются между сверхпроводящими слоями, и супертоки не разрушают сверхпроводимость.

Оценим степень двумерности исследуемой структуры в зависимости от температуры с точки зрения модели Лоуренса–Дониаха [5] (см. Введение). В этой модели справедливость дискретно-слоистого (квазидвумерного) описания системы при $T = 0$ определяется малостью параметра $\tau_c(0) = 2\xi_c^2(0)/d^2$. Однако даже в системах с $\tau_c(0) < 1$, с ростом температуры будет иметь место переход от квазидвумерного поведения при $T < T_{cr}$ к трехмерному анизотропному поведению при $T > T_{cr}$, где $T_{cr} = (1 - \tau_c)T_c < T_c$.

Используя известные параметры исследуемого образца с $x = 0.145$ (см. [32]):

$\xi_c(0) = 2.75 \text{ \AA}$, $\xi_c(0)/d = 0.46$, $T_c = 10.7 \text{ К}$, находим, что $\tau_c(0) = 0.42$, а температура кроссовера $T_{cr} = 6.2 \text{ К}$. Таким образом, в нашем образце ситуация с $\xi_c(T) < d$ реализуется при $T \leq 6 \text{ К}$, и, в соответствии с этим, при $T = 1.8 \text{ К}$ и $T = 4.2 \text{ К}$ для $\phi = 0$ ($\mathbf{B} \parallel \mathbf{j}$) разрушение сверхпроводимости и переход в нормальное состояние не происходит по крайней мере до 9 Тл (см. рис. 4).

Для $\phi \neq 0$ присутствует составляющая магнитного поля, перпендикулярная направлению тока (и параллельная плоскостям CuO_2), так что разру-

шение сверхпроводимости при $B_{\perp} \geq 6 \text{ Тл}$ связано не с достижением критического поля, B_{c2} , а с процессом диссипации из-за движения джозефсоновских вихрей перпендикулярно как току, так и полю, под действием силы Лоренца (рис. 5).

Установлено, что в смешанном состоянии, обусловленном возникновением джозефсоновских вихрей, поведение продольного сопротивления в плоскости ab , $\rho_{xx}^{ab}(B)$, при изменении угла наклона магнитного поля \mathbf{B} по отношению к току \mathbf{j} практически полностью определяется величиной B_{\perp} , перпендикулярной к \mathbf{j} компоненте поля. Это указывает на решающую роль силы Лоренца $\mathbf{F}_L \sim [\mathbf{j} \times \mathbf{B}]$, вызывающей движение джозефсоновских вихрей вдоль оси c , поперек слоев CuO_2 , что и приводит к процессам диссипации и переходу в резистивное состояние.

4. ЭФФЕКТ ХОЛЛА

В ПЛЕНКАХ $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$ С РАЗНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ЦЕРИЯ

Исследование эффекта Холла в смешанном состоянии дает важную информацию о динамике вихрей в высокотемпературных сверхпроводниках. Магнитное поле \mathbf{B} проникает в сверхпроводник 2-го рода с помощью квантовых вихрей [3], [8]. Движение вихря вдоль направления силы Лоренца (перпендикулярно транспортному току \mathbf{j}) генерирует диссипативное поле ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{j}$) и приводит к

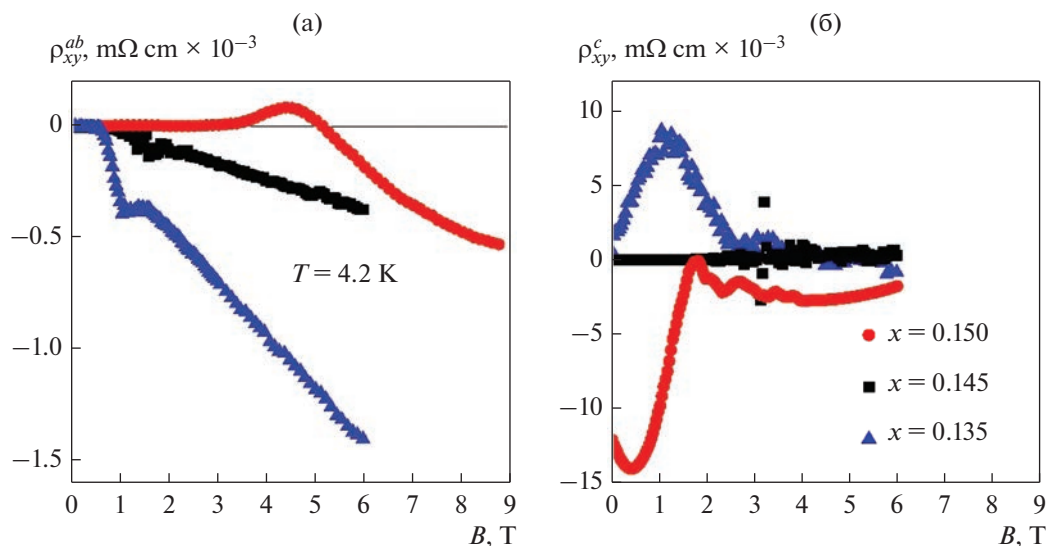


Рис. 6. Зависимости сопротивления Холла от магнитного поля для пленок $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$ с $x = 0.135, 0.145, 0.15$ при $T = 4.2$ К: (а) сопротивление Холла в ab -плоскости, (б) сопротивление Холла вдоль оси c (по [21]).

конечному значению продольного сопротивления. С другой стороны, движение вихрей вдоль направления транспортного тока приводит к возникновению электрического поля Холла ($\mathbf{E}_H \perp (\mathbf{j}, \mathbf{B})$). Таким образом, измерение эффекта Холла в смешанном состоянии является полезным методом изучения динамики вихрей в исследуемых системах.

4.1. Анизотропия сопротивления Холла в пленках $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$

Мы провели сравнительное исследование зависимостей сопротивления Холла от магнитного поля вдоль плоскостей CuO_2 , $\rho_{xy}^{ab}(B)$ (измерения на пленках I типа), и сопротивления Холла между плоскостями, $\rho_{xy}^c(B)$ (измерения на пленках III типа) [21]. Результаты для пленок с $x = 0.135, 0.145, 0.15$ при $T = 4.2$ К представлены на рис. 6.

При измерении в стандартной ситуации на пленках I-типа, мы имеем $\mathbf{j} \parallel (ab)$, $\mathbf{B} \parallel c$ и поле Холла, ($\mathbf{E}_H \perp (\mathbf{j}, \mathbf{B})$), параллельно слоям, т.е. в смешанном состоянии мы имеем дело с вихрями Абрикосова, перемещающимися в ab -плоскостях (рис. 6а).

Как и в случае ρ_{xx}^{ab} , на зависимостях $\rho_{xy}^{ab}(B)$ мы видим ярко выраженное поле депиннинга вихрей B_{dp} ($\rho_{xy}^{ab} = 0$ при $B < B_{dp}$), затем узкую область смешанного состояния с немонотонной зависимостью от B и далее переход в нормальное состояние. Для пленки с оптимальным легированием, $x = 0.15$, в смешанном состоянии наблюдается смена знака холловского сопротивления, что отражает трансформацию поверхности Ферми [37].

В нормальном состоянии холловское сопротивление в плоскости имеет стандартную зависимость от магнитного поля: $\rho_{xy}^{ab} = R_H B$, где R_H — коэффициент Холла. Эффект Холла отрицателен для всех трех образцов (электронный тип легирования). По значению коэффициента Холла можно оценить концентрацию носителей (электронов) в нормальной фазе: $n = 3.05 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.135$); $n = 6.25 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.145$); $n = 2.16 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ($x = 0.15$).

Другая ситуация имеет место в пленках III типа, где $\mathbf{j} \parallel (ab)$, $\mathbf{B} \parallel (ab)$, $\mathbf{j} \perp \mathbf{B}$ и поле Холла $\mathbf{E}_H \perp (\mathbf{j}, \mathbf{B})$ вызывает движение квазичастиц поперек плоскостей CuO_2 , вдоль оси c . В смешанном состоянии это соответствует потоку вихрей Джозефсона вдоль оси c с преодолением собственного пиннинга.

В этом случае для $x = 0.135$ и $x = 0.15$ в слабых магнитных полях нет области, где $\rho_{xy}^c = 0$: в смешанном состоянии наблюдается немонотонная зависимость $\rho_{xy}^c(B)$, при этом знак эффекта Холла положителен (с максимумом) для $x = 0.135$ и отрицателен (с минимумом) для $x = 0.15$ (рис. 6б). Для $x = 0.145$ в смешанном состоянии до $B \approx 3$ Тл $\rho_{xy}^c \approx 0$.

Обратим внимание на то, что для всех трех составов сопротивление Холла между плоскостями CuO_2 в нормальном состоянии практически не зависит от магнитного поля (с некоторыми флуктуациями), и его величина близка к нулю, $|\rho_{xy}^c| \approx 0$.

Согласно [38–40], аномальный (топологический) вклад в эффект Холла из-за движения вих-

рей вдоль направления транспортного тока может быть представлен в виде: $\sigma_{xy} \sim \delta n$, где δn есть вариация электронной плотности, вызванная изменением электронного спектра после перехода в сверхпроводящее состояние. При этом δn определяется характером зависимости критической температуры T_c от химпотенциала μ , и, следовательно, знак эффекта эффект Холла в смешанном состоянии зависит от деталей зонной структуры исследуемой системы. Знак σ_{xy} в смешанном состоянии электронно-легированных ВТСП может быть различным для сложной поверхности Ферми, имеющей части (карманы) как электронного, так и дырочного типа [41].

Зависимости $\rho_{xy}^c(B) \sim \sigma_{xy}(B)$, наблюдаемые нами в смешанном состоянии сверхпроводящих пленок $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$ III типа (рис. 6б), могут быть обусловлены аномальным вкладом в эффект Холла в режиме потока вихрей с $\delta n = \delta n_h > 0$ для $x = 0.135$ и $\delta n = \delta n_e < 0$ для $x = 0.15$, где δn_e и δn_h — электроно- и дырочно-подобные части δn . Можно предположить, что для $x = 0.145$ $\delta n = \delta n_h + \delta n_e$ с почти равными электронным и дырочным вкладами, которые компенсируют друг друга, $\delta n \approx 0$, при $B < 3$ Тл.

4.2. Сопротивление холла в смешанном состоянии сверхпроводника $\text{Nd}_{2x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ в наклонных магнитных полях

Для пленок $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$ III типа с уровнем легирования $x = 0.145$, наряду с измерениями продольного магнитосопротивления $\rho_{xx}^{ab}(B)$, были также исследованы магнитополевые зависимости сопротивления Холла между проводящими плоскостями, $\rho_{xy}^c(B)$, для разных углов наклона магнитного поля относительно направления транспортного тока [32].

Напомним, что для пленок III типа плоскости CuO_2 расположены перпендикулярно плоскости подложки, ось c направлена вдоль короткой стороны образца, а ток подается вдоль длинной стороны образца, перпендикулярно оси c .

При такой геометрии опыта, как уже говорили в разд. 3.3, приложение магнитного поля перпендикулярно подложке приводит к появлению решетки джозефсоновских вихрей, ориентированных вдоль поля. При изменении наклона магнитного поля от $\varphi = 90^\circ$ до $\varphi = 0^\circ$ (при этом ось вращения параллельна оси c) вихри, оставаясь джозефсоновскими, меняют ориентацию своих вихревых линий относительно направления электрического тока (см. рис. 3).

Для $T = 1.8$ К при $\varphi = 90^\circ$ сопротивление Холла (как и ρ_{xx}^{ab}) равно нулю в области слабого магнит-

ного поля $B = 0-3$ Тл (рис. 7а), что соответствует области запиннигованных вихрей, с полем депиннинга $B_{dp} \approx 3$ Тл. Пиннинг джозефсоновских вихрей, препятствующий их движению поперек плоскостей, является собственным, вызванным модуляциями параметра порядка перпендикулярно слоям в многослойном сверхпроводнике (см. разд. 3.3).

Область резистивного смешанного состояния $B = 3-7$ Тл при $\varphi = 90^\circ$ демонстрирует нетривиальную двойную смену знака сопротивления Холла ρ_{xy}^c в зависимости от магнитного поля. В сильном магнитном поле $B \geq 7$ Тл наблюдается переход в нормальное состояние, при этом значение ρ_{xy}^c близко к нулю (рис. 7а).

В области смешанного состояния сопротивление Холла вдоль оси c обнаруживает необычное поведение для всех значений угла φ : при малых углах между направлением магнитного поля и направлением транспортного тока ($\varphi = 30^\circ, 45^\circ$) наблюдается положительный пик $\rho_{xy}^c(B)$, для большого угла, $\varphi = 60^\circ$, пик отрицателен, а при $\varphi = 90^\circ$, как уже говорили выше, наблюдается двойная смена знака.

Аналогичные зависимости $\rho_{xy}^c(B)$ при разных углах между направлением магнитного поля и направлением транспортного тока для пленок $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$ с уровнем легирования $x = 0.145$ и транспортным током $I = 50$ мкА найдены и при температуре $T = 4.2$ К (рис. 7б). Как видно, общий ход зависимостей $\rho_{xy}^c(B)$ слегка изменился, а начало перехода в резистивное состояние (поле депиннинга) сместилось в область более низких полей.

Отметим, что в нормальном состоянии отсутствует линейная зависимость ρ_{xy} от B , присущая обычному сопротивлению Холла в сплошной среде (следствие циклотронного “закручивания” носителей тока), а также то, что значение $|\rho_{xy}|$ близко к нулю.

Такая же ситуация наблюдается для пленок $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$, $x = 0.135$ и $x = 0.15$, (см. рис. 6б) с аналогичной геометрией, соответствующей движению носителей (до установления стационарного состояния для напряжения Холла V_{xy}) между плоскостями CuO_2 под действием силы Лоренца. Это можно рассматривать как “блокировку” циклотронного закручивания для движения носителей между плоскостями, вдоль оси c , из-за дискретности многослойной системы в сильно анизотропной системе.

Уже в ранних работах [25, 42] по теории движения вихрей в сверхпроводниках II рода было показано, что угол Холла в режиме потока абрико-

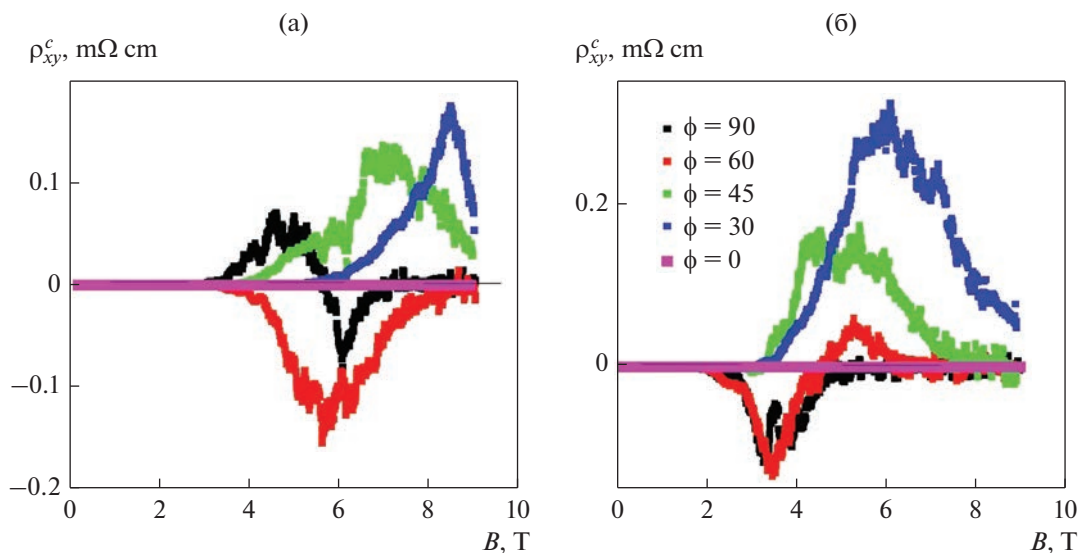


Рис. 7. Зависимости сопротивления Холла между плоскостями, $\rho_{xy}^c(B)$, при $T = 1.8$ К (а) и 4.2 К (б) для пленок $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$ с $x = 0.145$ и оптимальным отжигом для транспортного тока $I = 50$ мкА при разном наклоне магнитного поля относительно направления тока (по [32]).

совских вихрей отличен от нуля только при движении вихрей по транспортному току под действием соответствующих сил: силы Магнуса (иногда называемой подъемной силой) [4], силы Иорданского, силы спектрального потока (spectral flow force) и т.д. (подробнее см. монографию Копнина [2], п. 14.6.3). Выбор сил, действующих на движущийся вихрь, различен для разных моделей.

В работе [2] динамика абрикосовских вихрей рассматривается в рамках нестационарной модели Гинзбурга–Ландау (TDGL). Рассмотрена модификация модели TDGL, позволяющая учитывать эффект Холла в режиме потока вихрей. Согласно [2], аномальный вклад в эффект Холла в режиме течения потока за счет движения вихрей, параллельных транспортному току, можно представить в виде (см. п. 12.9, уравнение (12.78)):

$$\sigma_{xy} = -e\delta n/B, \quad (3)$$

где δn – “виртуальная” вариация электронной плотности, вызванная изменением электронного спектра после перехода в сверхпроводящее состояние из-за разности химического потенциала в сверхпроводящем состоянии по сравнению с нормальным. В сверхпроводнике реального изменения электронной плотности не происходит из-за зарядовой нейтральности: все изменения компенсируются соответствующими изменениями химического потенциала.

Для вариации электронной плотности Копниным получено следующее выражение (см. формулу (12.79) в [2]):

$$\delta n = (1/\lambda)(dv/d\mu)\Delta^2, \quad (4)$$

где λ , v , μ и Δ – глубина проникновения, плотность состояний в нормальной фазе, химический потенциал и величина параметра порядка (сверхпроводящая щель), соответственно. Таким образом, знак эффекта Холла в смешанном состоянии зависит от деталей зонной структуры (см. также [41]).

Ввиду отсутствия каких-либо теоретических разработок для эффекта Холла в условиях движения джозефсоновских вихрей под действием силы Лоренца, мы эмпирически используем выражение (3) для нашей ситуации (что, конечно, требует особого теоретического исследования).

На рис. 8 представлены графики зависимости сопротивления Холла ρ_{xy}^c от компоненты магнитного поля, перпендикулярной транспортному току, $B_{\perp} = B \sin \phi$, для исследуемого образца. Видно, что область существования ненулевого холловского сопротивления ограничена, с одной стороны, полями депиннинга $(B_{\perp})_{dp}$, а с другой стороны, полями перехода в нормальное состояние $(B_{\perp})_{c2}$, причем значения этих полей фактически универсальны для разных значений ϕ (при заданной температуре). Область полей $(B_{\perp})_{dp} < B_{\perp} < (B_{\perp})_{c2}$ соответствует области смешанного резистивного состояния в режиме потока вихрей.

В то же время зависимость $\rho_{xy}^c(B_{\perp})$ в указанных пределах не универсальна, вплоть до изменения знака эффекта как при изменении угла наклона, так и величины магнитного поля (при $\phi = 90^\circ$ для $T = 1.8$ К). Для качественного описания результатов в модели Копнина [2] можно предположить

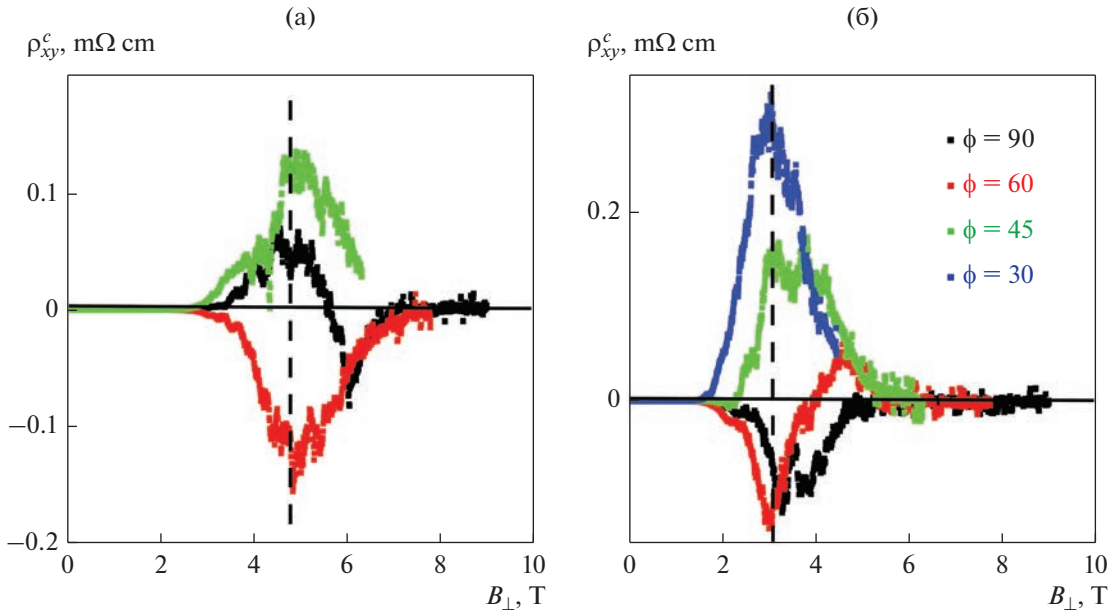


Рис. 8. Зависимости холловского сопротивления между плоскостями ρ_{xy}^c от перпендикулярной к току составляющей магнитного поля, $B_{\perp} = B \sin \phi$, для пленок $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$ с $x = 0.145$ и оптимальным отжигом при $T = 1.8$ К (а) и $T = 4.2$ К (б) для транспортного тока $I = 50$ мкА при различном наклоне магнитного поля. Вертикальные пунктирные линии отмечают положение поля, B_{\perp}^* , определяемое формулой (6) (по [32]).

наличие двух типов аномальных вкладов в эффект Холла в режиме потока вихрей: электроноподобного вклада с $\delta n = \delta n_e < 0$ и дырочно-подобного вклада с $\delta n = \delta n_h > 0$. При этом соотношение различных вкладов зависит от ориентации магнитного поля в ab -плоскости.

Это предположение может быть обосновано сложностью поверхности Ферми в $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ при $x = 0.145-0.15$, с наличием как электронных, так и дырочных карманов (подробнее см., напр., [43] и ссылки в ней).

Тогда для $\rho_{xy}(B) \sim \sigma_{xy}(B)$ в смешанном состоянии, наблюдаемом нами (см. рис. 7, рис. 8), имеем $\delta n_e \gg \delta n_h$ при $\phi = 60^\circ$; $\delta n_e \approx \delta n_h$ при $\phi = 90^\circ$; $\delta n_e \ll \delta n_h$ при $\phi = 30^\circ$ и 45° для $T = 1.8$ К и $\delta n_e \gg \delta n_h$ при $\phi = 60^\circ$ и 90° ; $\delta n_e \ll \delta n_h$ при $\phi = 30^\circ$ и 45° при $T = 4.2$ К. Для $T = 1.8$ К при $\phi = 90^\circ$ электронная $\delta n_e(B)$ и дырочная части δn в значительной степени компенсируют друг друга, что приводит к изменению знака эффекта Холла в промежуточной области магнитных полей.

Немонотонные зависимости $\rho_{xy}^c(B_{\perp})$, наблюдаемые нами в смешанном состоянии при $(B_{\perp})_{\text{дп}} < B_{\perp} < (B_{\perp})_{\text{с2}}$ (см. рис. 8), эмпирически можно описать формулой типа

$$\rho_{xy}^c(B) \sim B(B_{\text{с2}} - B), \quad (5)$$

если учесть как эффект пиннинга, так и наклон магнитного поля, заменив B на $B_{\text{эфф}} \equiv B_{\perp} - (B_{\perp})_{\text{дп}}$.

Тогда зависимость $\rho_{xy}^c(B_{\perp})$ должна иметь пик (максимум или минимум) в середине интервала полей резистивного смешанного состояния, при $B_{\perp} = B_{\perp}^*$, где

$$B_{\perp}^* = (B_{\perp})_{\text{дп}} + \{(B_{\perp})_{\text{с2}} - (B_{\perp})_{\text{дп}}\}/2 = \{(B_{\perp})_{\text{с2}} - (B_{\perp})_{\text{дп}}\}. \quad (6)$$

На рис. 8 значения B_{\perp}^* для $T = 1.8$ и 4.2 К отмечены вертикальными штриховыми линиями. Видим, что позиции экстремумов на экспериментальных зависимостях $\rho_{xy}^c(B_{\perp})$ близки к B_{\perp}^* , а некоторые отклонения могут быть связаны с вкладом вихрей второго типа.

Заметные флуктуации на кривых $\rho_{xy}^c(B_{\perp})$ в смешанном состоянии могут быть связаны как с некоторыми неоднородностями в ab -плоскостях, так и с флуктуациями (включая температурные) вероятности туннелирования джозефсоновских вихрей при их движении поперек плоскостей в условиях собственного пиннинга.

5. ВЫВОДЫ

Обзор посвящен гальваномагнитным эффектам (ρ_{xx} , ρ_{xy}) в смешанном состоянии электрон-

но-легированного сверхпроводника NdCeCuO, связанным с движением джозефсоновских вихрей (магнитное поле перпендикулярно оси c и параллельно плоскостям ab). Благодаря достижениям в технологии выращивания высококачественных эпитаксиальных пленок $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$ с различной ориентацией оси c относительно подложки, нам удалось реализовать в магнитном поле, параллельном слоям CuO_2 , ситуацию джозефсоновских вихрей, локализованных за счет собственного пиннинга.

Наши исследования показывают, что теоретические разработки для описания изучаемой экспериментальной ситуации на джозефсоновских вихрях с собственным пиннингом недостаточны (для ρ_{xx}) или даже полностью отсутствуют (для ρ_{xy}). Для интерпретации данных по зависимостям мы используем некоторые теоретические концепции, развитые для абрикосовских вихрей, что, несомненно, требует дальнейшего анализа.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме “Электрон” № 122021000039-4. Авторы выражают благодарность А.А. Иванову за изготовление высококачественных образцов, С.М. Подгорных и В.Н. Неверову за помощь в измерении магнитосопротивления и сопротивления Холла, выполненные в ЦКП ИФМ УрО РАН, а также О.Е. Петуховой за плодотворное сотрудничество.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Plakida N.M.* High-Temperature Superconductivity: Experiment and Theory. Berlin; New York: Springer, 2012. 230 p.
2. *Kopnin N.B.* Theory of Nonequilibrium Superconductivity. Clarendon Press. 2001. 342 p.
3. *Tinkham M.* Introduction to superconductivity. Dover publications, Mineola, New York. 2004.
4. *Poole C., Farach H., Creswic R., Prozorov R.* Superconductivity. Elsevier. 2014.
5. *Lawrence W.E., Doniach S.* Theory of layer-structure superconductors // Proc. Twelfth Int. Conf. Low Temp. Physics, okyo Keigaku Publ. Co., Ltd. 1971. 361.
6. *Bulaevskii L.N.* Magnetic properties of layered superconductors with weak interaction between the layers // Zh. Eksp. Teor. Fiz. 1973. V. 64. P. 2241–2247.
7. *Bulaevskii L.N., Domínguez D., Maley M.P., Bishop A.R., Ivlev B.I.* Collective mode and the c -axis critical current of a Josephson-coupled superconductor at high parallel magnetic fields // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. P. 14601–14610. <https://doi.org/10.1103/Phys.RevB.53.14601>
8. *Blatter G., Feigel'man M.V., Geshkenbein V.B., Larkin A.I., Vinokur V.M.* Vortices in high-temperature superconductors // Rev. Mod. Phys. 1994. V. 66. P. 1125–1388. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.66.1125>
9. *Tokura Y., Takagi H., Uchida S.* A superconducting copper oxide compound with electrons as the charge carriers // Nature. 1989. V. 337. P. 345–347. <https://doi.org/10.1038/337345a0>
10. *Charikova T., Ignatenkov A., Ponomarev A., Ivanov A., Klimczuk T., Sadowski W.* In-plane and out-of-plane temperature dependencies of the resistivity in single crystals and films of Nd_2CuO_4 // Phys. C Supercond. 2003. V. 323–324. P. 388–389. [https://doi.org/10.1016/S0921-4534\(02\)02474-7](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(02)02474-7)
11. *Ignatenkov A.N., Ponomarev A.I., Sabirzyanova L.D., Charikova T.B., Kharus G.I., Shelushinina N.G., Ivanov A.A., Churkin O.A.* Effect of disorder on the transport properties of the high-T c superconductor $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ // J. Exp. Theor. Phys. 2001. V. 92. P. 1084–1089. <https://doi.org/10.1134/1.1385650>
12. *Armitage N.P., Ronning F., Lu D.H., Kim C., Damascelli A., Shen K.M., Feng D.L., Eisaki H., Shen Z.-X., Mang P.K., Kaneko N., Greven M., Onose Y., Taguchi Y., Tokura Y.* Doping Dependence of an n-Type Cuprate Superconductor Investigated by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. P. 257001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.257001>
13. *Armitage N.P., Fournier P., Greene R.L.* Progress and perspectives on electron-doped cuprates // Rev. Mod. Phys. 2010. V. 82. P. 2421–2487. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.82.2421>
14. *Matsui H., Terashima K., Sato T., Takahashi T., Wang S.-C., Yang H.-B., Ding H., Uefuji T., Yamada K.* Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy of the Antiferromagnetic Superconductor $\text{Nd}_{1.87}\text{Ce}_{0.13}\text{CuO}_4$: Anisotropic Spin-Correlation Gap, Pseudogap and the Induced Quasiparticle Mass Enhancement // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. P. 047005. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.047005>
15. *Matsui H., Terashima K., Sato T., Takahashi T., Fujita M., Yamada K.* Direct Observation of a Nonmonotonic dx^2-y^2 -Wave Superconducting Gap in the Electron-Doped High-T c Superconductor $\text{Pr}_{0.89}\text{LaCe}_{0.11}\text{CuO}_4$ // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. P. 017003. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.017003>
16. *Lin J., Millis A.J.* Theory of low-temperature Hall effect in electron-doped cuprates // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 214506. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.214506>
17. *Charikova T.B., Kharus G.I., Shelushinina N.G., Neverov V.N., Petukhov D.S., Ivanov A.A.* Magnetoresistance and Hall effect in electron-doped superconductor $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ with different degrees of nonstoichiometric disorder: A two-band model // Phys. Met. Metallogr. 2014. V. 115. P. 446–456. <https://doi.org/10.1134/S0031918X14050032>
18. *Ivanov A.A., Galkin S.G., Kuznetsov A.V., Menushenkov A.P.* Smooth homogeneous HTSC thin films produced by laser deposition with flux separation // Phys. C Supercond. 1991. V. 180. P. 69–72. [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(91\)90638-F](https://doi.org/10.1016/0921-4534(91)90638-F)
19. *Popov M.R., Klepikova A.S., Shelushinina N.G., Ivanov A.A., Charikova T.B.* Interlayer Hall Effect in n-type doped high temperature superconductor $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ // Phys. C Supercond. its Appl. 2019. V. 566. P. 1353515. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2019.1353515>

20. *Charikova T.B., Ponomarev A.I., Kharus G.I., Shelushinina N.G., Tashlykov A.O., Tkach A.V., Ivanov A.A.* Quasi-two-dimensional transport properties of the layered superconductor $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ // *J. Exp. Theor. Phys.* 2007. V. 105. P. 626–635.
<https://doi.org/10.1134/S1063776107090208>
21. *Petukhova O.E., Popov M.R., Klepikova A.S., Shelushinina N.G., Ivanov A.A., Charikova T.B.* Lateral vortex motion in highly layered electron-doped superconductor $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ // *Phys. C Supercond. its Appl.* 2020. V. 578. P. 1353738.
<https://doi.org/10.1016/j.physc.2020.1353738>
22. *Cassam-Chenai A., Maily D.* Transport in quasi-two-dimensional systems under a weak magnetic field // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 52. P. 1984–1995.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.1984>
23. *McKenzie R.H., Moses P.* Incoherent Interlayer Transport and Angular-Dependent Magnetoresistance Oscillations in Layered Metals // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 81. P. 4492–4495.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.4492>
24. *Abrikosov A.A.* My years with Landau // *Phys. Today.* 1973. V. 26. P. 56–60.
<https://doi.org/10.1063/1.3127896>
25. *Bardeen J., Stephen M.J.* Theory of the Motion of Vortices in Superconductors // *Phys. Rev.* 1965. V. 140. P. A1197–A1207.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1197>
26. *Kwok W.K., Welp U., Vinokur V.M., Fleshler S., Downey J., Crabtree G.W.* Direct observation of intrinsic pinning by layered structure in single-crystal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 67. P. 390–393.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.390>
27. *Kleiner R., Steinmeyer F., Kunkel G., Müller P.* Intrinsic Josephson effects in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ single crystals // *Phys. Rev. Lett.* 1992. V. 68. P. 2394–2397.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.2394>
28. *Rapp M., Murk A., Semerad R., Prusseit W.* C-Axis Conductivity and Intrinsic Josephson Effects in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 928–931.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.928>
29. *Josephson B.D.* Possible new effects in superconductive tunnelling // *Phys. Lett.* 1962. V. 1. P. 251–253.
[https://doi.org/10.1016/0031-9163\(62\)91369-0](https://doi.org/10.1016/0031-9163(62)91369-0)
30. *Clem J.R., Coffey M.W.* Viscous flux motion in a Josephson-coupled layer model of high-Tc superconductors // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 42. P. 6209.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.6209>
31. *Koshelev A.E.* Role of in-plane dissipation in dynamics of a Josephson vortex lattice in high-temperature superconductors // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 62. P. R3616–R3619.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.R3616>
32. *Petukhova O.E., Klepikova A.S., Popov M.R., Shelushinina N.G., Ivanov A.A., Charikova T.B.* Vortex motion in tilted magnetic fields in highly layered electron-doped superconductor $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ // *Phys. C Supercond.* 2021. V. 591. P. 135396–1353974.
<https://doi.org/10.1016/j.physc.2021.1353968>
33. *Kes P.H., Aarts J., Vinokur V.M., van der Beek C.J.* Dissipation in highly anisotropic superconductors // *Phys. Rev. Lett.* 1990. V. 64. P. 1063–1066.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.64.1063>
34. *Bulaevskii L., Clem J.R.* Vortex lattice of highly anisotropic layered superconductors in strong, parallel magnetic fields // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 44. P. 10234–10238.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.10234>
35. *Koshelev A.E., Dodgson M.J.W.* Josephson vortex lattice in layered superconductors // *J. Exp. Theor. Phys.* 2013. V. 117. P. 449–479.
<https://doi.org/10.1134/S1063776113110125>
36. *Klemm R.A., Luther A., Beasley M.R.* Theory of the upper critical field in layered superconductors // *Phys. Rev. B.* 1975. V. 12. P. 877–891.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.877>
37. *Klepikova A.S., Charikova T.B., Shelushinina N.G., Petukhov D.S., Ivanov A.A.* Anisotropy of the Hall Effect in a Quasi-Two-Dimensional Electron-Doped $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ Superconductor // *Phys. Solid State.* 2018. V. 60. P. 2162–2165.
<https://doi.org/10.1134/S1063783418110124>
38. *Khomskii D.I., Freimuth A.* Charged Vortices in High Temperature Superconductors // *Phys. Rev. Lett.* 1995. V. 75. P. 1384–1386.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.1384>
39. *Feigel'man M.V., Geshkenbein V.B., Larkin A.I., Vinokur M.V.* Sign Change of the Flux Flow Hall Effect in HTSC // *JETP Lett.* 1995. V. 62. P. 834–840.
40. *Van Otterlo A., Feigel'man M., Geshkenbein V., Blatter G.* Vortex Dynamics and the Hall Anomaly: A Microscopic Analysis // *Phys. Rev. Lett.* 1995. V. 75. P. 3736–3739.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.3736>
41. *Aronov A.G., Hikami S., Larkin A.I.* Gauge invariance and transport properties in superconductors above T_c // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 51. P. 3880–3885.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.3880>
42. *Nozières P., Vinen W.F.* The motion of flux lines in type II superconductors // *Philos. Mag. A J. Theor. Exp. Appl. Phys.* 1966. V. 14. P. 667–688.
<https://doi.org/10.1080/14786436608211964>
43. *Charikova T.B., Shelushinina N.G., Kharus G.I., Petukhov D.S., Neverov V.N., Ivanov A.A.* Upper critical field in electron-doped cuprate superconductor $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$: Two-gap model // *Phys. C Supercond.* 2013. V. 488. P. 25–29.
<https://doi.org/10.1016/j.physc.2013.02.010>

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА

УДК 669.74'171:538.958

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА, ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА
 Mn_2MeAl ($Me = Ti, V, Cr$)

© 2023 г. Е. И. Шредер^{a, *}, А. Н. Филанович^{a, b}, Е. Д. Чернов^a, А. В. Лукоянов^{a, b},
В. В. Марченков^{a, b}, Л. А. Сташкова^a

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

^bУральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

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

Поступила в редакцию 18.04.2023 г.

После доработки 11.05.2023 г.

Принята к публикации 15.05.2023 г.

Представлены результаты расчетов электронной структуры, термоэлектрических характеристик и экспериментального исследования термоэлектрических, электрических, оптических свойств сплавов Гейслера Mn_2MeAl ($Me = Ti, V, Cr$). Показано соответствие теории и эксперимента по знаку коэффициента Зеебека. Полученная картина зонного спектра позволяет дать качественное объяснение особенностей температурной зависимости электросопротивления и дисперсии диэлектрической проницаемости.

Ключевые слова: сплавы Гейслера, электронная структура, коэффициент Зеебека, электросопротивление, оптические свойства

DOI: 10.31857/S0015323023600624, **EDN:** DKHQFZ

ВВЕДЕНИЕ

Актуальной проблемой является поиск материалов, эффективных для применения в твердотельных устройствах для выработки электроэнергии, в системах утилизации отработанного тепла. Определёнными служат три параметра, зависящие от материала: коэффициент Зеебека, удельное электрическое сопротивление и теплопроводность. Три отдельных физических свойства, составляющих термоэлектрическую добротность, не являются независимыми друг от друга. Улучшить одно, не вызывая ухудшения другого, сложно или невозможно.

В настоящее время в качестве термоэлектрических материалов используют полупроводниковые соединения, такие как теллуриды и селениды висмута, сурьмы, их твердые растворы. Металлические соединения не привлекали внимание по данной проблеме из-за их низкого коэффициента Зеебека. Однако в последние годы в круг интересов исследователей попали сплавы Гейслера (СГ) X_2MeZ (X и Me – переходные металлы, Z – элемент III–V группы). В настоящее время среди этих сплавов – материалы с уникальными физическими свойствами, включая полуметаллические, высокотемпературные ферри- и ферромагнетики, мультиферроики, сплавы с памятью формы и пере-

страиваемые топологические изоляторы, с высоким потенциалом для многочисленных применений [1]. Теоретически и экспериментально показано, что можно существенно изменять свойства СГ, проводя замену составляющих элементов, наноструктурирование, термообработку и др.

Теоретические исследования показывают, что относительно высокий коэффициент Зеебека могут демонстрировать СГ, классифицируемые как полуметаллические ферромагнетики или спиновые бесщелевые полупроводники [2–12].

Во многих статьях делается упор на взаимосвязь кристаллической структуры и термоэлектрических свойств через электронную структуру (см, напр., [3] и ссылки в ней). Если расчеты выполнены для идеальной кристаллической структуры, то, как правило, рассчитанные значения не отображают экспериментальной зависимости термоэлектрических свойств. Это связано с тем, что реальные образцы сплавов не могут находиться в полностью упорядоченной структуре, например, $L2_1$ для сплавов Гейслера Co_2MeZ , $Me = Ti, Cr, Mn, Fe, Z = Al, Si, Sn$ [3, 4], большинство из них кристаллизуется в структурах $B2$ и/или $A2$. Наличие дефектов и/или беспорядок влияют на температурную зависимость, а также на знак коэффициента Зеебека.

Таблица 1. Кристаллическая структура сплавов

Сплав	Фазовый состав, группа симметрии	Доля фаз, вес. %	Параметр решетки, Å
Mn ₂ TiAl	β-Mn (P4 ₁ 32)	29	6.439
	Mn ₂ TiAl (P6/mmm)	71	4.930/8.012
Mn ₂ VAl	MnAl (Pm-3m)	100	2.946
Mn ₂ CrAl	β-Mn (P4 ₁ 32)	50	6.408
	Cr (Im-3m)	50	2.918

Кроме того, в уравнение для расчета коэффициента Зеебека входят параметры, которые являются функциями времени релаксации $\tau(k, T)$, и расчеты ведутся в предположении, что τ для электронов со спинами (\uparrow) и (\downarrow) одинаково [3].

Электронная структура материала в первую очередь определяется типом кристаллической структуры. Многочисленными исследованиями показано, что сплавы Гейслера на основе марганца могут иметь β-Mn-структуру (пространственная группа P4₁32), либо инверсную X (Hg₂CuTi тип, пространственная группа F-43m, 216), либо L2₁, (Cu₂MnAl тип, пространственная группа Fm-3m, 225) [3, 6, 13–17]. Химическое или структурное разупорядочение приводит к частично разупорядоченной B2- или A2-структуре.

Экспериментальные исследования электрических, магнитных и гальваномагнитных свойств, а также расчеты электронной структуры сплавов Гейслера Mn₂YAl (Y = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) показали, что в них могут быть реализованы состояния ферро- и антиферромагнетика, скompенсированного ферримагнетика и фрустрированного магнетика, возникают фазовые переходы с изменением магнитной структуры [8, 15, 16]. Некоторые сплавы имеют аномальное для металлов поведение электросопротивления – имеются участки положительного, отрицательного или нулевого температурного коэффициента (ТКС) в разных температурных интервалах. Наличие отрицательного ТКС может указывать на близость к состоянию спинового бесщелевого полупроводника с исчезающе малой энергетической щелью.

Цель настоящей работы – получение информации об электронной структуре, термоэлектрических, оптических свойствах сплавов Гейслера Mn₂MeAl (Me = Ti, V, Cr) из теоретических расчетов и экспериментального исследования.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поликристаллические образцы сплавов Mn₂TiAl, Mn₂VAl и Mn₂CrAl были приготовлены в индукционной печи в атмосфере очищенного аргона. Затем были отожжены в течение 72 ч при

$T = 650^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 100 град/ч.

Рентгеноструктурные исследования порошковых образцов проведены при комнатной температуре на дифрактометре высокого разрешения Empyrean, в фильтрованном Cu-K_α-излучении ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) в интервале углов $17^\circ\text{--}95^\circ$ с шагом сканирования 0.02° . Рентгеновский фазовый анализ выполнен в программе HighScore Plus. Первичную обработку, рентгенофазовый анализ, расчет параметров и заполнение узлов решетки проводили в пакете программ HighScore Plus.

Для измерений электросопротивления и термоэдс (коэффициент Зеебека) были приготовлены образцы размером $\sim 1 \times 1 \times 10 \text{ мм}^3$. Измерения электросопротивления выполняли по общепринятой 4-контактной методике на постоянном токе с коммутацией направления тока через образец. Термоэдс (коэффициент Зеебека) измеряли при комнатной температуре, как описано в работе [18].

Зеркальные поверхности для оптических исследований были получены шлифованием образцов на микропорошках карбида бора разной дисперсности и полированием на окиси хрома. Частотная зависимость действительной $\epsilon_1(\omega)$ и мнимой $\epsilon_2(\omega)$ части диэлектрической проницаемости (ω – циклическая частота световой волны) исследована эллипсометрическим методом Битти при комнатной температуре на воздухе в интервале спектра 0.07–5 эВ ($\lambda = 0.25\text{--}13 \text{ мкм}$). Точность измерений составляла 2–5% в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра. Оптическая проводимость вычислена по формуле $\sigma(\omega) = \epsilon_2(\omega)/4\pi$.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Результаты определения структурного состояния сплавов из рентгенографических данных (рис. 1) представлены в табл. 1.

Рентгеновский фазовый анализ показал, что сплав Mn₂VAl является однофазным и имеет ОЦК-кристаллическую структуру. Распределение атомов

по узлам решетки: в позиции 1a – 0.97 Mn, 0.03 Al; в позиции 1b – 0.54 V, 0.46 Al.

Анализ дифрактограммы Mn_2CrAl показал, что сплав кристаллизуется в двухфазном состоянии: помимо кубической фазы типа β -Mn реализуется также ОЦК-структура. Из рентгеновских данных невозможно различить, какой из атомов Mn и Cr занимает определенную позицию, поскольку они имеют близкие амплитуды рассеяния рентгеновских лучей. Поэтому распределение атомов в β -Mn структуре обозначим следующим образом: в позиции 8c: 0.9 Mn(Cr), 0.1 Al в позиции 12d: 0.4 Mn(Cr), 0.43 Al, 0.17 Mn(Cr). Распределение атомов в ОЦК-структуре: в позиции 2a: 0.12 Al, 0.88 Mn(Cr).

Двухфазное состояние отмечено также в сплаве Mn_2TiAl . Доля β -Mn структуры составляет ~29%, и распределение атомов по позициям следующее: в позиции 8c: 0.88 Mn, 0.09 Al; в позиции 12d: 0.36 Mn, 0.64 Al. Доля структуры D6h составляет ~71% и распределение атомов по позициям: 2a: 0.72 Mn, 0.28 Al; 6h: 0.7 Mn, 0.3 Al; 4f: 0.98 Ti.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ

Электронная структура была рассчитана с помощью программного пакета VASP [19, 20], при этом использовали псевдопотенциал электрон-ионного взаимодействия на основе метода проекционных присоединенных волн (PAW [21]), а обменно-корреляционный функционал был выбран в форме GGA PBE [22]. Энергия обрезания плоских волн составляла 500 эВ. Интегрирование в обратном пространстве проведено по сетке k -точек $8 \times 8 \times 8$. Предварительно была выполнена геометрическая оптимизация кристаллической структуры каждого из соединений.

Картина плотности электронных состояний представлена на рис. 2. Для Mn_2VAl видно, что в зоне электронов со спином “вверх” уровень Ферми находится в щели, для противоположного направления спина плотность состояний на уровне Ферми отлична от нуля, что позволяет отнести данный сплав к полуметаллическим ферромагнетикам (рис. 2а). Рассчитанные магнитные моменты на атомах марганца составляют $1.31 \mu_B$ /атом, на атоме ванадия – $0.76 \mu_B$ /атом и на атоме алюминия – $0.03 \mu_B$ /атом. Полный момент на формульную единицу равен $1.82 \mu_B$, что находится в хорошем согласии с экспериментальным значением $1.98 \mu_B$ /ф. ед. [16].

Как видно из табл. 1, фазовый состав Mn_2TiAl на 71% состоит из структуры типа D6h (пространственная группа симметрии $P63/mmc$) и на 29% из структуры β -Mn (пространственная группа $P4_132$). Результаты расчета плотностей электронных со-

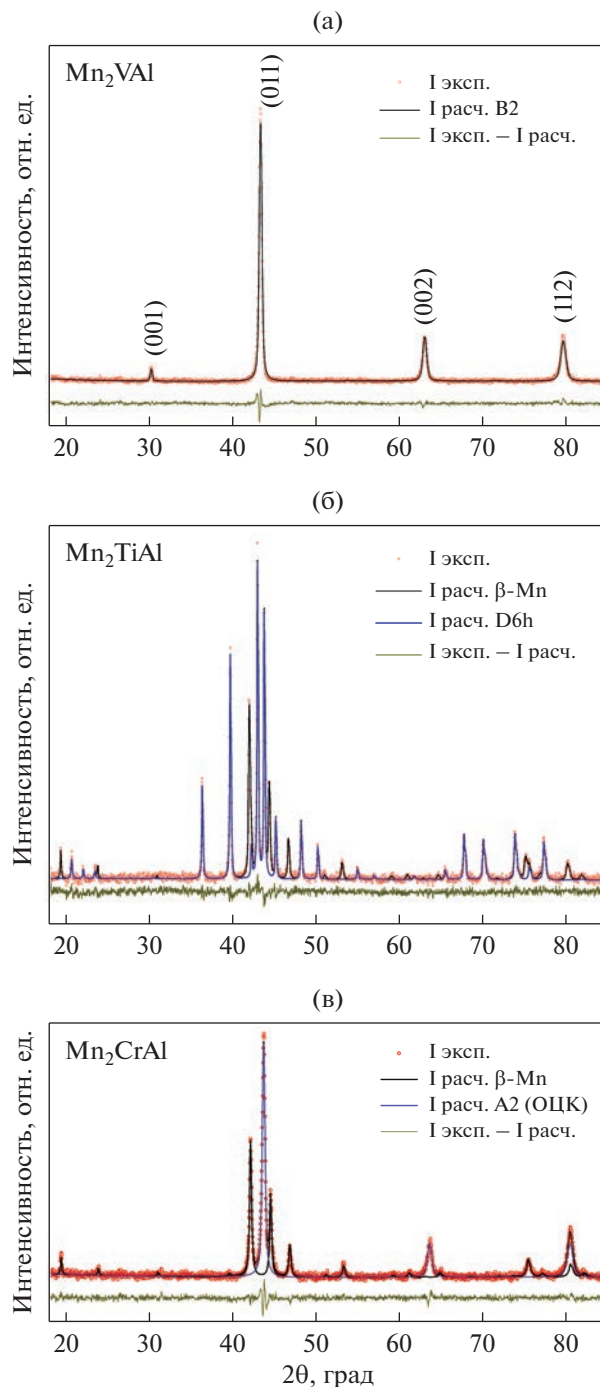


Рис. 1. Экспериментально полученные дифрактограммы (точки), расчет по методу Ритвелда (черная и синяя линии), и разница между расчетной и экспериментальной кривой (зеленая линия).

стояний для обеих фаз представлены на рис. 2б. Можно видеть, что для обеих фаз отмечена высокая плотность состояний на уровне Ферми, а также одинаковая плотность состояний для электронов со спином “вверх” и со спином “вниз”. Последнее подтверждается близкими к нулю значениями

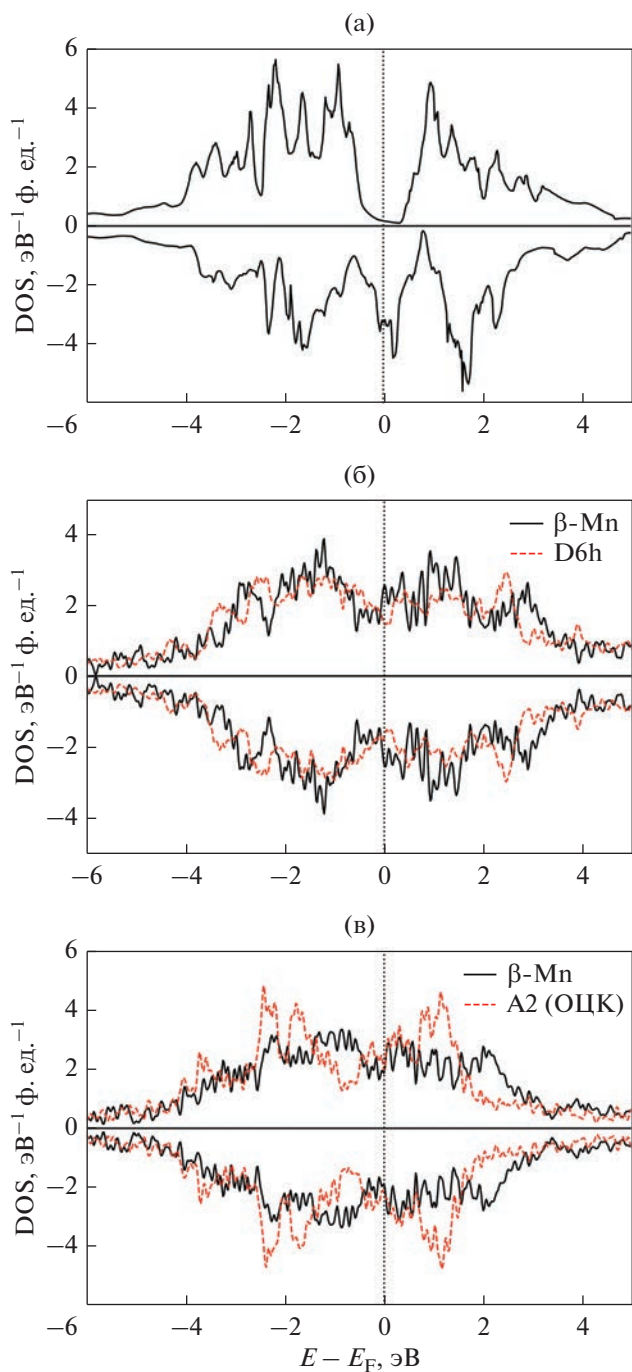


Рис. 2. Кривые плотности электронных состояний Mn_2VAI (а), Mn_2TiAl (б), Mn_2CrAl (в).

магнитных моментов: $0.05 \mu_B/\text{ф. ед.}$ и $0.03 \mu_B/\text{ф. ед.}$ для структуры D6h и $\beta\text{-Mn}$, соответственно. Данные значения находятся в хорошем согласии с экспериментальным значением $0.05 \mu_B/\text{ф. ед.}$ [16].

Аналогичные результаты получены для обеих кристаллических модификаций Mn_2CrAl (рис. 2в). Здесь заметно более сильное отличие плотности состояний упорядоченной ОЦК-фазы по сравне-

нию с фазой, имеющей структуру $\beta\text{-Mn}$. Как и в случае Mn_2TiAl , для обоих типов структур наблюдается одинаково высокая плотность состояний на уровне Ферми для обоих направлений спина. Для ОЦК-структуры наблюдается немагнитное основное состояние с нулевыми значениями магнитных моментов атомов, для структуры $\beta\text{-Mn}$ получено ферромагнитное упорядочение с высокими значениями моментов на отдельных атомах и результирующим моментом $0.12 \mu_B/\text{форм. ед.}$ Таким образом, Mn_2CrAl является немагнитным, что согласуется с результатами эксперимента [16], согласно которым намагниченность данного соединения равна нулю.

РАСЧЕТНЫЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ЗЕЕБЕКА

На основе рассчитанной электронной структуры были выполнены расчеты температурных зависимостей коэффициента Зеебека исследуемых систем в рамках программного пакета Boltztrap2 [23], позволяющего численно решать линеаризованное транспортное уравнение Больцмана (ВТЕ – Boltzmann transport equation). Данный программный пакет предусматривает различные способы задания времени релаксации τ – от приближения постоянного времени релаксации (CRTA – constant relaxation time approximation) до задания значений $\tau(\mathbf{k}, T)$, полученных в расчетах электрон-фононного взаимодействия, которые, однако, требуют значительных вычислительных затрат. С другой стороны, как было показано в работах [23, 24], достаточно точным является модельное приближение вида $\tau^{-1}(E) = cg(E)$, где $g(E)$ – плотность электронных состояний. В настоящей работе для оценки τ мы используем данное приближение. Следует отметить, что расчеты термоэлектрических свойств требуют сведений об электронном спектре с высоким разрешением по \mathbf{k} , поэтому были дополнительно выполнены расчеты с k -сеткой $24 \times 24 \times 24$ для всех структур кроме $\beta\text{-Mn}$, для которых использована сетка $16 \times 16 \times 16$ ввиду большего размера элементарной ячейки.

Результаты расчета коэффициента Зеебека $S(T)$ представлены на рис. 3 вместе с экспериментально найденными значениями при комнатной температуре. Для Mn_2VAI можно видеть, что коэффициент Зеебека является положительным в исследуемом интервале температур от 100 до 800 К, отмечаем хорошее согласие с экспериментальным значением при 300 К (рис. 3а).

Согласно измерениям кристаллической структуры (табл. 1), системы Mn_2TiAl и Mn_2CrAl являются двухфазными, поэтому расчет коэффициента Зеебека в их случае был выполнен для обеих кристаллических структур (рис. 3б, 3в). В случае Mn_2TiAl видно, что более хорошее согласие с экс-

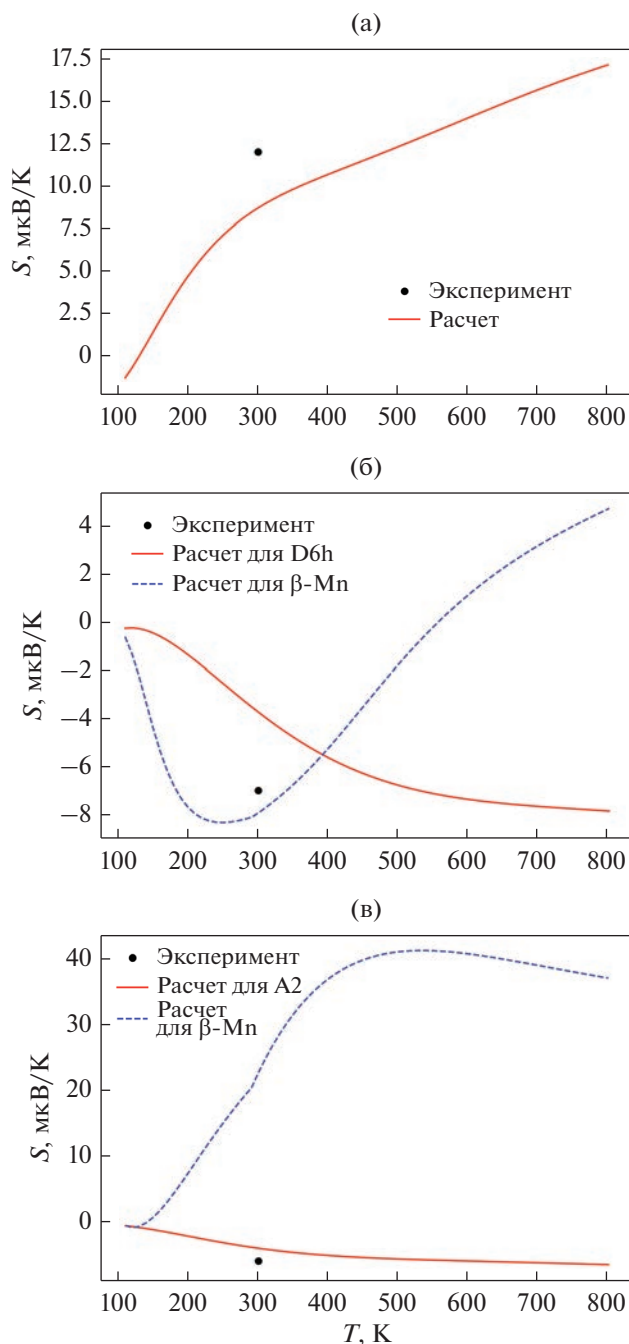


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента Зеебека Mn_2VAl (а), Mn_2TiAl (б), Mn_2CrAl (в).

периментом наблюдается для фазы β -Mn, в то время как в случае Mn_2CrAl — для ОЦК-фазы A2. Наблюдаемая картина может быть обусловлена тем, что для гетерофазных образцов используемое приближение для времени релаксации не является вполне корректным и требуется проведение прямых расчетов $\tau(\mathbf{k}, T)$ через рассмотрение электрон-фононного взаимодействия.

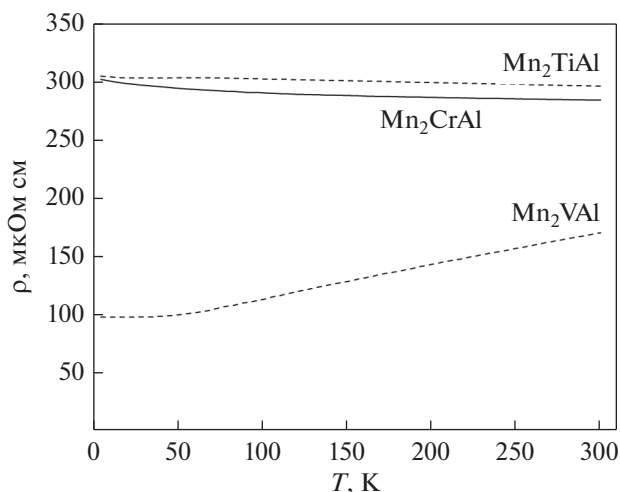


Рис. 4. Температурная зависимость электросопротивления сплавов.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ДОБРОТНОСТЬ

Общий вид температурной зависимости удельного электросопротивления исследованных сплавов показан на рис. 4. Сплавы Mn_2CrAl и Mn_2TiAl имеют аномальную температурную зависимость — слабый отрицательный ТКС и высокие значения $\rho(T) \sim 300 \mu\Omega \cdot \text{см}$ (рис. 4). Только Mn_2VAl имеют слабый положительный ТКС.

По значениям электросопротивления и коэффициента Зеебека при комнатной температуре оценим термоэлектрическую добротность $S^2/\rho = (0.13-0.84) \times 10^{-4} \text{ Ватт}/(\text{K}^2 \cdot \text{м})$. По литературным данным, самые высокие значения термоэлектрической добротности в сплавах Гейслера отмечены в Co_2MnSi : $2.9 \times 10^{-3} \text{ Ватт}/(\text{K}^2 \cdot \text{м})$ при 550 К и $1.7 \times 10^{-3} \text{ Ватт}/(\text{K}^2 \cdot \text{м})$ при комнатной температуре [4].

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Оптическая проводимость $\sigma(\omega)$ является наиболее информативной функцией для выявления особенностей оптического поглощения. В ИК-области спектра для металлов характерно наличие друдевского подъема на кривой $\sigma(\omega)$, обусловленного вкладом от поглощения энергии падающей волны свободными электронами (внутризонное поглощение) [25]. По мере увеличения частоты падающего света включается, а затем начинает доминировать механизм квантового возбуждения электронов. В оптической проводимости появляется вклад от межзонного поглощения, дающего информацию об электронном энергетическом спектре.

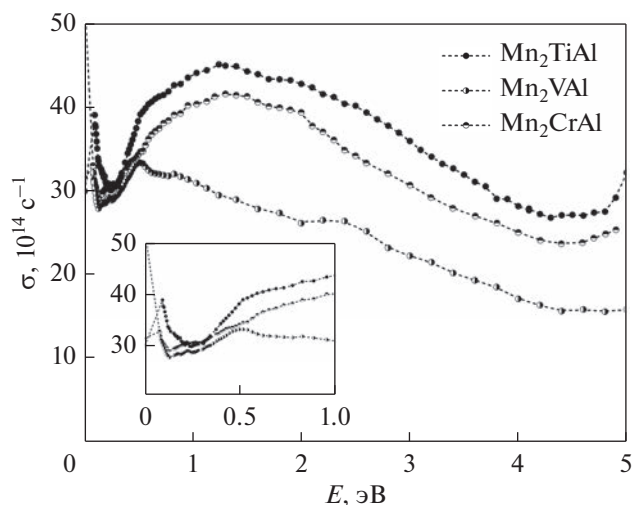


Рис. 5. Дисперсия оптической проводимости сплавов. На вставке – более подробно ИК область.

На всем исследованном участке спектра для всех исследованных сплавов доминирующую роль в формировании оптических свойств играют межзонные переходы, формируя сложную спектральную зависимость $\sigma(\omega)$ (рис. 5). Основная полоса интенсивного межзонного поглощения в сплаве Mn_2TiAl формируется при энергиях $E > 0.23$ эВ, в Mn_2VAl – при энергиях $E > 0.13$ эВ, в Mn_2CrAl – при энергиях $E > 0.14$ эВ. В видимой и УФ области интенсивность межзонного поглощения постепенно снижается до уровня $\sigma(\omega) \sim 22 \times 10^{14} \text{ c}^{-1}$.

Дисперсия оптической проводимости образцов $MnTi_2Al$, $MnCr_2Al$, в которых выявлены две фазы, в общих чертах одинакова, отличаясь лишь интенсивностью. Центр основной полосы поглощения находится в области энергий вблизи 1.3 эВ.

Для сплава MnV_2Al со структурой $B2$ оптическая проводимость во всей исследованной области значительно ниже по сравнению с $MnTi_2Al$, $MnCr_2Al$. Следует выделить минимум на кривой $\sigma(\omega)$ при энергии 0.13 эВ, пик при энергии 0.5 эВ, “плечо” в окрестности 1 эВ и в области 2–2.5 эВ. Интенсивность межзонного поглощения постепенно уменьшается с увеличением энергии падающего света.

В ИК-области спектра для всех сплавов наблюдается незначительный рост оптической проводимости, который следовало бы связать с началом Друдевского подъема. Однако есть моменты, которые останавливают нас от такого вывода.

В пределе $\omega \rightarrow 0$ оптическая проводимость выходит на значение статической, которую можно получить из измерений удельного электросопротивления. Статическая проводимость при комнатной температуре $\sigma_{ст}$ имеет значения $30 \times 10^{14} \text{ c}^{-1}$ для

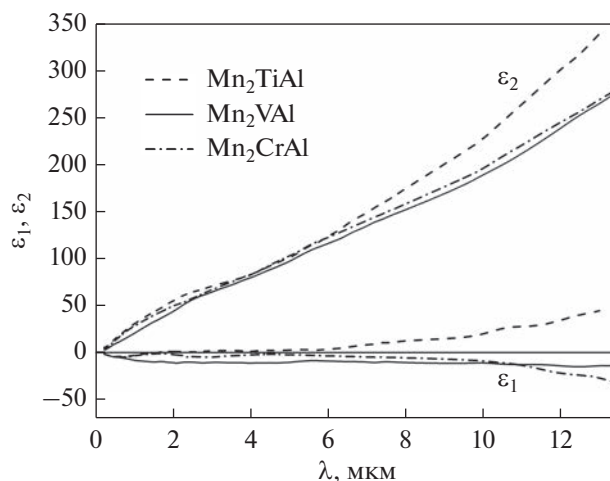


Рис. 6. Дисперсия действительной ϵ_1 и мнимой ϵ_2 части диэлектрической проницаемости сплавов.

Mn_2TiAl , $53 \times 10^{14} \text{ c}^{-1}$ для Mn_2VAl , $31.6 \times 10^{14} \text{ c}^{-1}$ для Mn_2CrAl . Следовательно, в пределе $\omega \rightarrow 0$ оптическая проводимость лишь для Mn_2VAl должна увеличиться, именно в данном сплаве подъем на кривой оптической проводимости можно связать с началом Друдевского подъема. В случае Mn_2TiAl и Mn_2CrAl рост $\sigma(\omega)$ следует связать с выходом на новые пики межзонного поглощения.

Наличие пиков поглощения в ИК-области спектра свидетельствуют о существовании низкоэнергетических щелей в зонном спектре сплавов. Для сплавов Mn_2TiAl , Mn_2CrAl , где уровень Ферми расположен в области высокой плотности состояний для обеих спиновых подсистем, можно ожидать межзонные переходы, начиная практически с нулевой энергии.

Для сплава Mn_2VAl возможны межзонные переходы электронов практически с нулевой энергией в системе зон со спинами против направления намагниченности. В другой системе – при энергиях выше ширины щели, в которой находится уровень Ферми. Заметное уменьшение интенсивности межзонного поглощения в видимой и УФ-областях спектра свидетельствует об ослаблении гибридизации глубоких состояний.

Дисперсионные кривые действительной $\epsilon_1(\omega)$ и мнимой $\epsilon_2(\omega)$ части диэлектрической проницаемости сплавов Mn_2TiAl , Mn_2VAl и Mn_2CrAl приведены на рис. 6. Мы наблюдаем монотонное увеличение $\epsilon_2(\omega)$ с увеличением длины волны падающего света и невысокие отрицательные или положительные значения $\epsilon_1(\omega)$ вплоть до границы исследованного интервала. Из зависимости $(1 - \epsilon_1)^{-1} = f(\omega^2)$ для Mn_2VAl и Mn_2CrAl получены оценки квадрата плазменной частоты $\Omega^2 \sim (0.6 - 0.7) \times 10^{30} \text{ c}^{-2}$ и эффективной концентрации сво-

бодных носителей $N_{\text{эфф}} = \Omega^2 m / 4\pi e^2 \sim 2 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (e , m – заряд и масса свободного электрона). Значения $N_{\text{эфф}}$ примерно на 2 порядка ниже тех, которые характерны для хороших металлов. Для Mn_2TiAl $\epsilon_1(\omega)$ остается положительным вплоть до длинноволновой границы изученного интервала, оценку Ω^2 и $N_{\text{эфф}}$ сделать невозможно.

Для кубических кристаллов квадрат плазменной частоты Ω^2 определяется скоростью электронов v на поверхности Ферми, которая в свою очередь связана с плотностью состояний на уровне

$$\text{Ферми: } \Omega^2 = \frac{e^2}{3\pi^2 \hbar} \int v dS_F, \quad N(E_F) = \frac{1}{4\pi^3 \hbar} \int \frac{dS_F}{v} \quad [25].$$

Для Mn_2TiAl и Mn_2CrAl , согласно зонным расчетам, на уровне Ферми отмечена высокая плотность состояний, образованная вкладами d -состояний атомов Mn и Me (рис. 2). Для Mn_2VAl уровень Ферми находится в псевдощели в одной спиновой подсистеме и на пике плотности состояний в другой. Поэтому для всех сплавов естественно ожидать низкие значения квадрата плазменной частоты Ω^2 и эффективной концентрации свободных носителей $N_{\text{эфф}}$.

Еще одной причиной невысоких абсолютных значений $\epsilon_1(\omega)$ и $\epsilon_2(\omega)$ могут быть высокие значения частоты релаксации, которая включает в себя все механизмы рассеяния электронов, в частности, из-за структурного беспорядка. Однако видим, что кривые $\epsilon_1(\omega)$ и $\epsilon_2(\omega)$ близки для всех сплавов, независимо от структуры или степени порядка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено комплексное исследование электронной структуры сплавов Гейслера Mn_2MeAl ($\text{Me} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$) теоретически зонными расчетами и экспериментально методом оптической спектроскопии.

С учетом реальной кристаллической структуры сплавов получены картины плотности электронных состояний. Уровень Ферми находится в области высокой плотности состояний для сплавов Mn_2TiAl и Mn_2CrAl . Сплав Mn_2VAl является полуметаллическим ферромагнетиком.

Расчетные значения коэффициента Зеебека находятся в хорошем согласии с экспериментом в случае однофазного Mn_2VAl , в то же время в случае двухфазных Mn_2CrAl и Mn_2TiAl согласие с экспериментальными значениями наблюдается для одной из фаз.

Сплавы Mn_2CrAl и Mn_2TiAl имеют слабый отрицательный температурный коэффициент и высокие значения остаточного электросопротивления. Сплав Mn_2VAl показывает металлический характер электросопротивления.

Экспериментально показано, что сплавы имеют невысокую термоэлектрическую добротность $(0.72-1.07) \times 10^{-4} \text{ Ватт}/(\text{К}^2 \cdot \text{м})$.

Обнаружено аномальное поведение оптических свойств сплавов в ИК-области спектра – отсутствие вклада от внутризонного поглощения и наличие интенсивного межзонного поглощения.

Полученная картина зонного спектра позволяет дать качественное объяснение особенностей температурной зависимости электросопротивления и дисперсии диэлектрической проницаемости.

Исследования проведены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-22-20109 <https://rscf.ru/project/22-22-20109/>, ИФМ УрО РАН).

Нет конфликтов интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марченков В.В., Ирхин В.Ю. Полуметаллические ферромагнетики, спиновые бесщелевые полупроводники и топологические полуметаллы на основе сплавов Гейслера: теория и эксперимент // ФММ. 2021. Т. 122. № 12. С. 1221–1246.
2. Lue C.S., Kuo Y.-K. Thermoelectric properties of the semimetallic Heusler compounds $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{M}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 085121 (4).
3. Hayashi K., Li H., Eguchi M., Nagashima Y., Miyazaki Y. Magnetic Full-Heusler Compounds for Thermoelectric Applications // Magn. Mater. Magn. Levitation (ed. D.R. Sahu and V.N. Stavrou). <https://doi.org/10.5772/intechopen.92867>
4. Hayashi K., Eguchi M., Miyazaki Y. Structural and Thermoelectric Properties of Ternary Full-Heusler Alloys // J. Electronic Mater. 2017. V. 46. P. 2710.
5. Li H., Hayashi K., Nagashima Y., Yoshioka S., Dong J., Li J.-F., Miyazaki Y. Effects of Disorder on the Electronic Structure and Thermoelectric Properties of an Inverse Full-Heusler Mn_2CoAl Alloy // Chem. Mater. 2021. V. 33. P. 2543–2547.
6. Jum'h I., Sâad Essaoud S., Baaziz H., Charifi Z., Telfah A. Electronic and Magnetic Structure and Elastic and Thermal Properties of Mn2-Based Full Heusler Alloys // J. of Supercond. Novel Magn. 2019. V. 32. P. 3915–3926.
7. Korobeynikov I.V., Usik A.Yu., Govorkova T.E., Emelyanova S.M., Marchenkov V.V. Nonstoichiometric Fe–V–Al full Heusler alloys under high pressure: thermoelectric properties: High Pressure Research // High Pressure Research. 2021. V. 41. P. 184–197.
8. Gavrikov I., Seredina M., Zheleznyy M., Shchetinin I., Karpenkov D., Bogach A., Chatterjee R., Khovaylo V. Magnetic and transport properties of Mn_2FeAl // JMMM. 2019. V. 478. № 1. P. 55–58.
9. Voronin A.I., Zueva V.Yu., Karpenkov D.Yu., Moskovskikh D.O., Novitskii A.P., Miki H., Khovaylo V.V. Preparation and study of the thermoelectric properties of $\text{Fe}_2\text{TiSn}_{1-x}\text{Si}_x$ Heusler alloys // Semiconductors. 2017. V. 51. P. 891–893.
10. Mokhtari D.J., Jum'h I., Baaziz H., Charifi Z., Ghellab T., Telfah A., Hergenröder R. Structural, electronic, mag-

- netic and thermoelectric properties of inverse Heusler alloys Ti_2CoSi , Mn_2CoAl and Cr_2ZnSi by employing Ab initio calculations // *Philosoph. Magazine*. 2020. V. 100. № 12. P. 1636–1661.
11. *Li H., Hayashi K., Nagashima Y., Yoshioka Sh., Dong J., Li J.-F., Miyazaki Yu.* Effects of Disorder on the Electronic Structure and Thermoelectric Properties of an Inverse Full-Heusler Mn_2CoAl Alloy // *Chem. Mater*. 2021. V. 33. № 7. P. 2543–2547.
 12. *Yousuf S., Gupta D.C.* Investigation of electronic, magnetic and thermoelectric properties of Zr_2NiZ ($\text{Z} = \text{Al, Ga}$) ferromagnets // *Mater. Chem. Physics*. 2017. V. 192. P. 33–40.
 13. *Buschow K.H.J., Van Engen P.G.* Magnetic and magneto-optical properties of Heusler alloys based on aluminium and gallium // *JMMM*. 1981. V. 25. P. 90–96.
 14. *Wollmann L., Chadov S., Kubler J., Felser C.* Magnetism in cubic manganese-rich Heusler compounds // *Phys. Rev. B*. 2014. V. 90. P. 214420.
 15. *Dash Sh., Lukoyanov A.V., Nancy, Mishra D., Mohammed Rasi U.P., Gangineni R.B., Vasundhara M., Patra A.K.* Structural stability and magnetic properties of Mn_2FeAl alloy with a β -Mn structure // *JMMM*. 2020. V. 513. P. 167205.
 16. *Марченко В.В., Ирхин В.Ю., Перевозчикова Ю.А., Терентьев П.Б., Семянникова А.А., Марченко Е.Б., Eisterer M.* Кинетические свойства и полуметаллический магнетизм в сплавах Гейслера Mn_2YAl // *ЖЭТФ*. 2019. Т. 155. Вып. 6. С. 1083–1090.
 17. *Шредер Е.И., Лукоянов А.В., Мухачев Р.Д., Филанович А.Н., Даш Ш., Патра А.К., Васундхара М.* Электронная структура и оптические свойства сплавов гейслера $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{Al}$ ($x = -0.5, 0, 0.5, 1$) // *ФММ*. 2023. Т. 124. С. 257–263.
 18. *Коуров Н.И., Марченко В.В., Королев А.В., Сташкова Л.А., Емельянова С.М., Weber H.W.* Особенности свойств полуметаллических ферромагнитных сплавов Гейслера: Fe_2MnAl , Fe_2MnSi и Co_2MnAl // *ФТТ*. 2015. Т. 57. Вып. 4. С. 684–691.
 19. *Kresse G., Hafner J.* Ab initio molecular dynamics for liquid metals // *Phys. Rev. B*. 1993. V. 47. P. 558.
 20. *Kresse G., Furthmüller G.* Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev. B*. 1996. V. 54. P. 11169.
 21. *Blöchl P.E., Jepsen O., Andersen O.K.* Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B*. 1994. V. 49. P. 16223.
 22. *Perdew J., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett*. 1996. V. 77. P. 3865.
 23. *Madsen G.K.H., Carrete J., Verstraete M.J.* BoltzTraP2, a program for interpolating band structures and calculating semi-classical transport coefficients // *Computer Phys. Commun*. 2018. V. 231. P. 140–145.
 24. *Антонов А.С., Новиков С.В., Пшенай-Северин Д.А., Бурков А.Т.* Термоэлектрические свойства моноцилинда кобальта и сплавов на его основе // *Физика и техника полупроводников*. 2019. Т. 53. Вып. 5. С. 674–679.
 25. *Соколов А.В.* Оптические свойства металлов. М.: ГИФМЛ, 1961. 464 с.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.017

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИСТОВОГО ПРОКАТА
СПЛАВА $Al_{2.5}Ca_{2.5}Mg$, ЛЕГИРОВАННОГО СКАНДИЕМ И ЦИРКОНИЕМ

© 2023 г. В. В. Дорошенко^{a, b, *}, Е. А. Наумова^a, А. А. Аксенов^b,
О. О. Щербакова^c, А. С. Финогеев^a

^aНИТУ “МИСИС”, ул. Ленинский просп., 4, Москва, 119049 Россия

^bМосковский Политехнический Университет, ул. Большая Семёновская, 38, Москва, 107023 Россия

^cИнститут проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, просп. Вернадского, 101, корп. 1, Москва, 119526 Россия

*e-mail: v.doroshenko@mail.ru

Поступила в редакцию 21.02.2023 г.

После доработки 24.04.2023 г.

Принята к публикации 29.04.2023 г.

На примере базового сплава $Al-2.5\% Mg-1\% Mn-0.4\% Fe$ (мас. %) изучено влияние добавок кальция, скандия и циркония (в количествах около 2.5, 0.1 и 0.2% соответственно) на прочность листового проката. Объектом экспериментального изучения был сплав выбранного состава в виде слитков и полученных из них горячекатаных и холоднокатаных листов. С помощью микроструктурных исследований показано, что кальций связывает железо в компактные включения (предположительно фазы $Al_{10}CaFe_2$), что положительно сказывается на механических свойствах сплава, а также его технологической пластичности в процессе операции прокатки. Добавки циркония и скандия позволяют сформировать термически стабильные наночастицы фазы $Al_3(Zr, Sc)-L1_2$, что благоприятно для сохранения в холоднокатаных листах частично нерекристаллизованной структуры при отжиге, как минимум, до $400^\circ C$. На примере сплава выбранного состава продемонстрирована принципиальная возможность получения из литых (негомогенизированных) слитков листового проката со свойствами термически упрочняемых сплавов типа $AlSi1MgMn$ и $AlZn_{4.5}Mg_{1.5}Mn$ без использования закалки.

Ключевые слова: алюминиево-магниевые сплавы, листовой прокат, фазовый состав, микроструктура, механические свойства

DOI: 10.31857/S0015323023600272, EDN: WVJUWC

ВВЕДЕНИЕ

Деформируемые термически неупрочняемые алюминиевые сплавы типа AMg_2 , содержащие 2–3% Mg (здесь и далее мас. %, если иное не оговорено), обладают высокой технологичностью и коррозионной стойкостью, вследствие чего они нашли широкое применение в различных областях [1–4]. Эти сплавы предназначены преимущественно для получения листового проката. Основным недостатком сплавов типа AMg_2 является невысокая прочность, особенно в отожженном состоянии (согласно ГОСТ 21631-76 требование к временному сопротивлению составляет менее 200 МПа). Это препятствует их использованию в нагруженных изделиях. Увеличение содержания магния до 5–6% (сплавы AMg_5 , AMg_6) позволяет заметно повысить прочность, однако при этом снижается технологичность (в частности, сопротивление деформированию) и коррозионная стойкость (из-за образования по границам зерен

вторичных выделений фазы Al_3Mg_2) [4]. Кроме того, слитки сплавов с высоким содержанием магния требуют гомогенизирующего отжига.

Для повышения прочностных свойств сплавов типа AMg_2 целесообразно дополнительно легировать их такими элементами, которые бы сохраняли высокий уровень технологичности и коррозионной стойкости. Среди них скандий и цирконий, которые нашли применение в качестве добавок в алюминиево-магниевые сплавы [5–8]. Легированные сплавы в настоящее время рассматриваются как одни из наиболее перспективных материалов для авиастроения, поскольку они позволяют добиться существенно большей прочности по сравнению с классическими магналиями. Это упрочнение достигается за счет присутствия в структуре деформированных полуфабрикатов наночастиц фазы $Al_3(Sc, Zr)-L1_2$, которые являются эффективными антирекристаллизаторами [9]. Эти наночастицы образуются при отжи-

ге (или технологическом нагреве) слитков в процессе распада пересыщенного алюминиевого твердого раствора (далее (Al)), который формируется при кристаллизации [10–12].

Среди других потенциальных легирующих элементов, по нашему мнению, следует обратить внимание на кальций. За последние годы появилось много публикаций, в которых кальций рассматривается как легирующий компонент в сплавах на основе магния [11, 13–16]. Но применительно к алюминиевым сплавам этот элемент еще не нашел должного применения, несмотря на то, что его введение позволяет повысить коррозионную стойкость и снизить плотность сплава. По данным работы [17] кальций в алюминиево-магниевых сплавах не образует иных фаз кроме Al_4Ca . С другой стороны, согласно работе [18], при наличии примеси железа возможно формирование соединения $Al_{10}CaFe_2$, эвтектические включения которого имеют более благоприятную морфологию по сравнению с включениями других железосодержащих фаз (в частности, иглообразными включениями фазы Al_3Fe).

Исходя из вышесказанного, были определены цели данной работы:

- а) обосновать состав коррозионностойкого деформируемого алюминиевого сплава с добавкой кальция, обладающего повышенной прочностью;
- б) получить листовой прокат из сплава выбранного состава и определить его базовые механические и физические свойства, сравнить их со свойствами марочных сплавов типа АМг2.

ОБОСНОВАНИЕ СОСТАВА СПЛАВА

В качестве базовой была выбрана композиция $Al-2.5\% Mg-1\% Mn-0.4\% Fe$, т.е. с со средней (для сплавов типа АМг2) концентрацией магния и близкой к предельной (для магналиев) концентрацией марганца. Последний элемент при кристаллизации способен входить в состав (Al) и при нагреве формировать вторичные выделения фазы Al_6Mn . Это позволяет повысить прочностные свойства листов в отожженном состоянии. Предельное содержание примеси железа в сплаве АМг2 составляет 0.4% [4].

Назначение добавки кальция – связывание примеси железа в соединение $Al_{10}CaFe_2$, что должно положительно сказаться на механических свойствах. Кроме того, по данным работы [19] железо в виде данного тройного соединения не оказывает отрицательного влияния на коррозионную стойкость алюминия. Согласно предварительным экспериментам, введение до 2.5% Са в сплав $Al-2.5\% Mg-1\% Mn-0.4\% Fe$ не приводит к появлению первичных кристаллов интерметаллидов. Именно это и определило выбор концентрации кальция.

Цирконий и скандий, как было отмечено выше, необходимы для упрочнения за счет формирования наночастиц $L1_2$, при гетерогенизационном отжиге отливок и слитков. По данным работы [11] оптимальное сочетание упрочняющего эффекта и экономности легирования может быть реализовано при ~0.1% Sc и 0.2–0.25% Zr.

Таким образом, был обоснован состав экспериментального сплава: $Al-2.5\% Ca-2.5\% Mg-1\% Mn-0.4\% Fe-0.1\% Sc-0.2\% Zr$ (далее $Al_{2.5}Ca_{2.5}Mg$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Объектом экспериментального изучения был сплав выбранного состава в виде слитков и листового проката. Плавку на основе алюминия технической чистоты А85 (ГОСТ 11069–2001) осуществляли в электропечи сопротивления в графитошамотном тигле. Кальций, марганец, железо, цирконий и скандий вводили в алюминиевый расплав в виде двойных лигатур на основе алюминия ($Al-15\% Ca$, $Al-10\% Mn$, $Al-10\% Fe$, $Al-15\% Zr$ и $Al-2\% Sc$ соответственно), а магний в чистом виде (Mg90). Разливку осуществляли в графитовую форму при температуре около 780°C, получая плоские слитки с размерами 15 × 60 × 180 мм. Скорость охлаждения при кристаллизации составляла около 10 К/с, что примерно соответствует скорости охлаждения средних промышленных слитков, полученных методом непрерывного литья. Образцы для исследования структуры и свойств вырезали из нижней половины слитков. По данным спектрального анализа фактический состав экспериментального сплава оказался весьма близок к заданному.

Горячую прокатку слитков проводили на двухвалковом лабораторном стане 260 при 400°C. Перед деформационной обработкой слиток нагревали до заданной температуры и выдерживали в течение 1 ч. Поскольку температура полного растворения магния в (Al) для сплава $Al_{2.5}Ca_{2.5}Mg$ достаточно низкая (около 170°C), то специальную операцию гомогенизационного отжига не проводили. В процессе прокатки были получены листы толщиной 2 мм (степень обжатия 80%) (рис. 1). Холодную прокатку проводили на вальцах ВЭМ-3М до толщины 0.5 мм (степень обжатия 75%). Отжиг горячекатаных и холоднокатаных листов проводили в муфельной электрической печи SNOL с точностью поддержания температуры около 3 К.

Для приготовления шлифов применяли механическую полировку с последующей электролитической полировкой, которую проводили при напряжении 12 В в электролите, содержащем 6 частей C_2H_5OH , 1 часть $HClO_4$ и 1 часть глицерина. Микроструктуру образцов изучали с помощью оптического микроскопа Olympus GX51 (OM), сканирующих электронных микроскопов

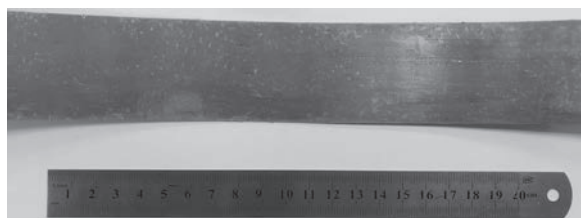


Рис. 1. Экспериментальный сплав $Al_{2.5}Ca_{2.5}Mg$ в горячекатаном состоянии.

TESCAN VEGA 3 и Quanta-650 (СЭМ). Микроскоп TESCAN, укомплектованный энергодисперсионной приставкой-микроанализатором производства Oxford Instruments и программным обеспечением AZtec, также использовали для микрорентгено-спектрального анализа (МРСА). Сканирующий электронный микроскоп Quanta-650 (компания "FEI") оснащен аналитическим оборудованием EDAX, включающим рентгеноспектральный микроанализатор EDS и дифракционную камеру EBSD. Для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), которую проводили на микроскопе JEM-2100, были приготовлены фольги методом ионного утонения на установке PIPS.

Твердость по Виккерсу определяли на твердомере Wilson Wolpert 930N согласно ГОСТ 9012–59 при следующих параметрах: шарик – 2.5 мм, нагрузка – 306 Н, время выдержки – 30 с. Испытания на растяжение проводили на универсальной машине Zwick по ГОСТ 1497–84 при скорости нагружения 10 мм/мин, используя плоские образцы шириной 10 мм, вырезанные из листового проката.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура литого сплава $Al_{2.5}Ca_{2.5}Mg$, приведенная на рис. 2, показывает наличие эвтектических прожилков, которые располагаются по границам дендритных ячеек (Al), средний размер последних составляет около 50 мкм. По данным МРСА эти прожилки обогащены кальцием и железом (рис. 3а1, рис. 3а3, табл. 1). Магний и марганец находятся в основном в ячейках (Al) (рис. 3а2 и табл. 2), в то время как концентрации железа и кальция в них, как и следовало ожидать, весьма малы. Первичные кристаллы фазы $Al_3(Zr, Sc)$ не были обнаружены, из чего следует, что цирконий и скандий находятся в (Al). Анализ состава (Al) подтвердил это. Железо выявлялось чаще всего в сочетании с марганцем, но также встречались кристаллы светлого контраста, богатые кальцием (табл. 1). Исходя из ранее полученных данных о существовании в системе Al–Ca–Fe тройного интерметаллида $Al_{10}CaFe_2$, предположили, что эти эвтектические кристаллы относятся к этому соединению.

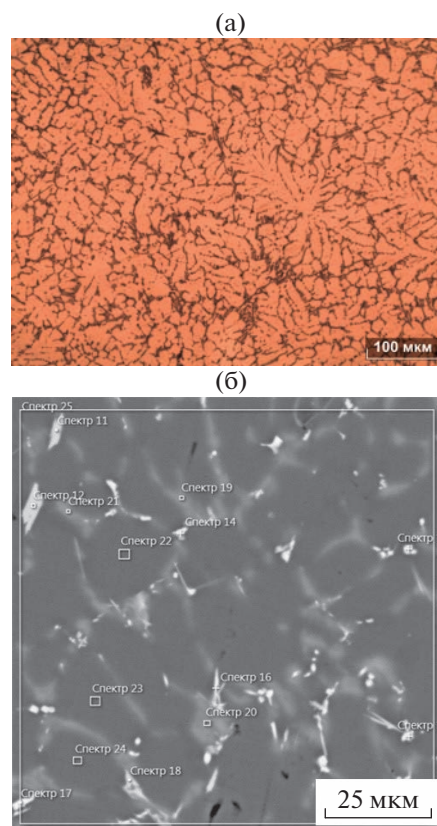


Рис. 2. Микроструктура сплава $Al_{2.5}Ca_{2.5}Mg$ в литом состоянии: а) ОМ; б) СЭМ.

Экспериментальный сплав, несмотря на значительную долю фаз кристаллизационного происхождения (см. рис. 2), показал хорошую техно-

Таблица 1. Химический состав сплава $Al_{2.5}Ca_{2.5}Mg$ в отдельных участках после различных этапов обработки. Участки, с которых получены спектры, отмечены соответствующими цифрами на рис. 2б для литого, на рис. 3б для горячекатаного и на рис. 3в для холоднокатаного состояния

Спектр	Содержание химических элементов (ат. %)			
	Mg	Ca	Mn	Fe
Литое состояние				
12	4.64	5.15	6.14	3.72
13	1.99	0.37	4.05	7.36
14	2.08	0.23	3.03	6.79
16	4.76	3.45	1.09	5.90
18	3.09	2.59	2.75	2.00
Горячекатаное состояние				
1	3.13	6.41	0.34	0.25
3	3.15	1.92	1.28	5.51
4	3.17	2.72	1.21	3.28
6	3.08	6.88	0.25	0.17
Холоднокатаное состояние				
1	2.7	15.55	0.31	0.21
2	2.32	12.97	0.21	0.2
4	3.12	0.48	2.79	4.97
5	2.42	0.38	3.67	6.95

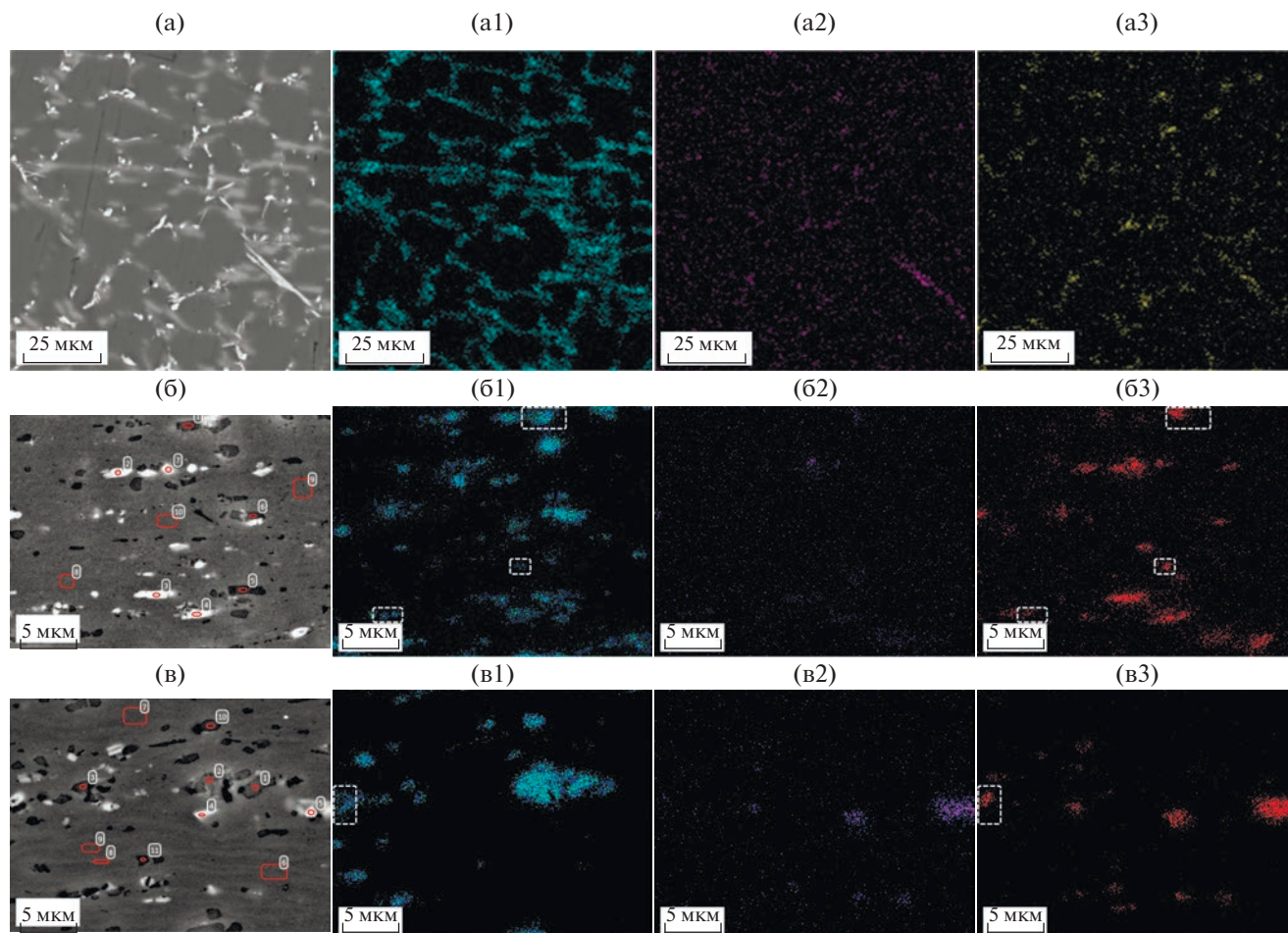


Рис. 3. Распределение элементов в структуре сплава $Al_{2.5}Ca_{2.5}Mg$, СЭМ/МРСА: (а) литое состояние, (б) после горячей прокатки, (в) после холодной прокатки; (а1, б1, в1) отраженные электроны, (а1, б1, в1) кальций; (а2, б2, в2) марганец; (а3, б3, в3) железо На изображениях б1, б3 и в1, в3 выделены области пересечений кальция и железа, предположительно образующих фазу $Al_{10}CaFe_2$.

логичность при горячей прокатке литого слитка, видимые дефекты не были выявлены (см. рис. 1). Прокатка привела к существенному улучшению микроструктуры, поскольку эвтектические включения, содержащие Fe и Ca, приобрели компактную форму, а их распределение стало более однородным (см. рис. 3б, 3в). Состав алюминиевой матрицы при этом практически не изменился.

Таблица 2. Состав алюминиевой матрицы сплава $Al_{2.5}Ca_{2.5}Mg$ в литом и горячекатаном состоянии

Элементы	Mg	Si	Ca	Sc	Mn	Fe	Zr	Al
Литое состояние								
Мас. %	1.59	<0.01	<0.01	0.10	0.85	<0.01	0.45	96.96
Ат. %	1.77	<0.01	<0.01	0.06	0.42	<0.01	0.14	97.59
Горячекатаное состояние								
Мас. %	2.84	<0.01	0.05	0.09	0.71	0.06	0.33	95.92
Ат. %	3.17	<0.01	0.03	0.05	0.33	0.03	0.10	96.27

Согласно данным МРСА она содержала большую часть марганца и практически все количество скандия и циркония (табл. 2).

Однако в отличие от литого состояния в горячекатаных листах структура алюминиевой матрицы изменилась, поскольку в процессе предварительного нагрева и прокатки произошло образование вторичных выделений фаз $Al_3(Zr,Sc)$ и Al_6Mn , что отражено на рис. 4. Размер первых не превышал 10 нм (рис. 4а, 4б), что согласно оценочному расчету соответствует среднему расстоянию между ними около 100 нм. Марганец-содержащие частицы заметно крупнее (200–300 нм, см. рис. 4в), что определяет их меньшую эффективность как антирекристаллизаторов [20].

В результате горячей прокатки (ГП) твердость сплава значительно повысилась (с 88 до 120 НВ), что позволяло предположить достаточно высокие механические свойства. Испытания на растяжение подтвердили это предположение: значения σ_B

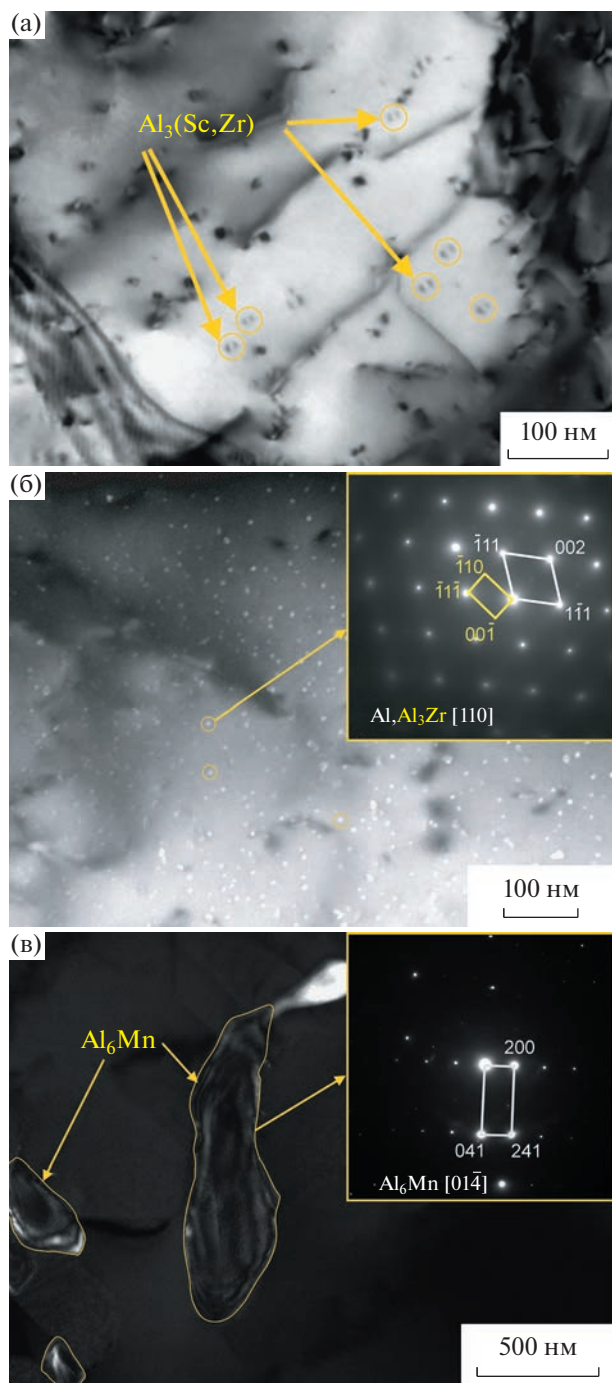


Рис. 4. Вторичные выделения $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Sc})$ (а, б) и Al_6Mn (в) в сплаве $\text{Al}_{2.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mg}$ в горячекатаном состоянии, ПЭМ: а – светлое поле, б, в – темное поле.

и $\sigma_{0.2}$, приведенные в табл. 3, сопоставимы со свойствами термически упрочняемых среднепрочных сплавов типа АД35 и 1915 [4].

Последующий отжиг (ГПО) при 350°C привел к двукратному повышению пластичности при умеренном снижении прочностных характеристик, которые значительно выше, чем у марочных алюминий-магниевого сплава. Эксперимен-

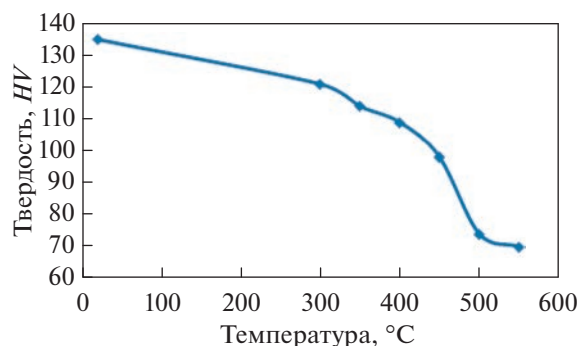


Рис. 5. Влияние температуры отжига на твердость холоднокатаного сплава $\text{Al}_{2.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mg}$.

тальный сплав продемонстрировал достаточно высокую технологичность и при холодной прокатке (ХП). Благодаря значительному деформационному упрочнению твердость повысилась до 145 HV , а предел текучести до 450 МПа . Однако пластичность в холоднокатаном состоянии оказалась низкой (менее 0.5%), что явилось причиной для разработки режима отжига.

Первым шагом было определение термической стабильности нагартованного состояния. Для этого изучали влияния температуры отжига на твердость и микроструктуру холоднокатаных листов.

Как видно из рис. 5, с повышением температуры происходит плавное снижение твердости. При этом до 400°C сохраняется частично рекристаллизованная структура, что обусловлено высокой объемной долей вторичных алюминидов, как $\text{Al}_3(\text{Zr},\text{Sc})$ (см. рис. 4а), так и Al_6Mn (см. рис. 4в). Полностью рекристаллизованная структура выявляется после отжига при 500°C , поэтому отжиг при более высокой температуре мало снижает

Таблица 3. Механические свойства деформированного сплава $\text{Al}_{2.5}\text{Ca}_{2.5}\text{Mg}$

Состояние	№ образца	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	δ , %
ГП (400°C)	1	394	358	2.7
	2	387	351	3.2
	3	393	358	2.0
	Среднее	391 ± 3	356 ± 3	2.6 ± 0.4
ГПО (350°C , 3 часа)	1	368	300	5.0
	2	366	301	5.3
	3	367	298	4.8
	Среднее	367 ± 1	300 ± 1	5.0 ± 0.2
ХП	1	465	—	0.2
	2	457	—	0.2
	Среднее	462 ± 3	—	0.2 ± 0.0

твердость (рис. 5). Таким образом, можно сказать, что экспериментальный сплав демонстрирует конкурентоспособный уровень прочностных свойств в интервале температур 0–300°C, что значительно лучше, чем у стандартных деформируемых сплавов системы Al–Mg [21].

ВЫВОДЫ

1. Показано, что введение в базовый сплав Al–2.5% Mg–1% Mn–0.4% Fe (мас. %) добавок кальция, скандия и циркония (в количествах около 2.5, 0.1 и 0.2% соответственно) позволяет повысить прочность при сохранении высокой деформационной технологичности.

2. Добавка кальция связывает железо в компактные включения (предположительно фазы Al₁₀CaFe₂), что благоприятно для механических и технологических свойств.

3. Добавки циркония и скандия позволяют сформировать термически стабильные наночастицы фазы Al₃(Zr,Sc)–L₁₂, что благоприятно для сохранения в холоднокатаных листах частично нерекристаллизованной структуры при отжиге, как минимум, до 400°C.

4. На примере сплава выбранного состава продемонстрирована принципиальная возможность получения из литых (негомогенизированных) слитков листового проката со свойствами термически упрочняемых сплавов типа АД35 и 1915 без использования закалки.

Статья подготовлена при поддержке гранта Российского научного фонда № 21-79-00134 (литье слитков, деформационная обработка, получение изображений СЭМ), и гранта имени П.Л. Капицы Московского Политехнического Университета, реализуемого в рамках программы Приоритет 2030 (термическая обработка, получение изображений ОМ, СЭМ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Polmear I.* Light alloys. From traditional alloys to nanocrystals. Elsevier, 2006. 416 p.
2. *Мондольфо Л.Ф.* Структура и свойства сплавов. М.: Металлургия, 1979. 639 с.
3. *Хэтч Дж.Е.* Алюминий. Свойства и физическое металловедение: Справоч. изд. М.: Металлургия, 1989. 425 с.
4. *Алиева С.Г., Альтман М.Б., Амбарцумян С.М. и др.* Промышленные алюминиевые сплавы: Справ. изд. М.: Металлургия, 1984. 528 с.
5. *Филатов Ю.А.* Развитие представлений о легировании скандием сплавов Al–Mg // Технология легких сплавов. 2015. № 2. С. 19–22.
6. *Filatov Yu.A., Yelagin V.I., Zakharov V.V.* New Al–Mg–Sc alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2000. V. 280. P. 97–101.
7. *Sawtell R., Jensen C.* Mechanical properties and microstructures of Al–Mg–Sc alloys // Metall. Trans. A. 1990. V. 21A. P. 421–430.
8. *Филатов Ю.А.* Алюминиевые сплавы системы Al–Mg–Sc для сварных и паяных конструкций // Технология легких сплавов. 2013. № 3. С. 36–42.
9. *Ocenasek V., Slamova M.* Resistance to recrystallization due to Sc and Zr addition to Al–Mg alloys // Mater. Charact. 2001. V. 47. P. 157–162.
10. *Toropova L.S., Eskin D.G., Kharakterova M.L., Dobatkina T.V.* Advanced Aluminum Alloys Containing Scandium: Structure and Properties. Gordon and Breach Science Publishers. 1998. 188 p.
11. *Belov N.A., Alabin A.N., Eskin D.G., Istomin-Kastrovskiy V.V.* Optimization of Hardening of Al–Zr–Sc Casting Alloys // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. P. 5890–5899.
12. *Поздняков А.В., Барков Р.Ю., Левченко В.С.* Влияние Yb на фазовый состав и механические свойства сплавов Al–Mg–Mn–Zr–Sc и Al–Mg–Cr–Zr–Sc с низкой концентрацией скандия // ФММ. 2020. Т. 121. № 1. С. 93–98.
13. *Xu S.W., Oh-ishi K., Kamado S., Uchida F., Homma T., Hono K.* High-strength extruded Mg–Al–Ca–Mn alloy // Scripta Mater. 2011. V. 65. P. 269–272.
14. *Kim W.J., Lee Y.G.* High-strength Mg–Al–Ca alloy with ultrafine grain size sensitive to strain rate // Mater. Sci. Eng. A. 2011. V. 528. P. 2062–2066.
15. *Aljarrah M., Medraj M., Wang X., Essadiqi E., Muntasar A., Dénès G.* Experimental investigation of the Mg–Al–Ca system // J. Alloys Compd. 2007. V. 436. P. 131–141.
16. *Белов Н.А., Наумова Е.А., Базлова Т.А., Алексеева Е.В.* Структура, фазовый состав и упрочнение литых алюминиевых сплавов системы Al–Ca–Mg–Sc // ФММ. 2016. Т. 117. № 2. С. 208.
17. *Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T.K., Doroshenko V.V.* Phase diagram of Al–Ca–Mg–Si system and its application for the design of aluminum Alloys with high magnesium content // Met. 2017. V. 7. №. 10. P. 429.
18. *Белов Н.А., Наумова Е.А., Илюхин В.Д., Дорошенко В.В.* Структура и механические свойства отливок сплава Al–6% Ca–1% Fe, полученных литьем под давлением // Цветные Металлы. 2017. № 3. С. 69–75.
19. *Волкова О.В., Дуб А.В., Ракоц А.Г., Гладкова А.А., Самошина М.Е.* Склонность к питтинговой коррозии отливок из экспериментальных сплавов Al–6% Ca, Al–1% Fe, Al–6% Ca–1% Fe и промышленного сплава АК12М2 // Изв. ВУЗов. Цветная Металлургия. 2017. № 5. С. 75–81.
20. *Vlach M., Stulikova I., Smola B., Piesova J., Cisarova H., Danis S., Plasek J., Gemma R., Tanprayoon D., Neuber V.* Effect of cold rolling on precipitation processes in Al–Mn–Sc–Zr alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2012. V. 548. P. 27–32.
21. *Пугачева Н.Б., Вичужанин Д.И., Калашиников С.Т., Иванов А.В., Смирнов С.В., Фролова Н.Ю.* Исследование процессов возврата в деформационно-упрочненном сплаве Al–Mg–Mn–Fe–Si // ФММ. 2016. Т. 117. № 9. С. 952–958.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.245

ИЗМЕНЕНИЕ РАДИУСА ПЕРВОЙ КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЫ
В АМОРФНЫХ СПЛАВАХ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ

© 2023 г. Г. Е. Абросимова^{а, *}, В. В. Астанин^б, Н. А. Волков^а, Д. В. Гундеров^с,
Е. Ю. Постнова^а, А. С. Аронин^а

^аИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, ул. академика Осипьяна, 2, Черноголовка, 142432 Россия

^бУфимский университет науки и технологий, ул. Заки Валиди, 32, Уфа, 450000 Россия

^сИнститут физики молекул и кристаллов Уфимского федерального исследовательского центра РАН,
проспект Октября, 151, Уфа, 450075 Россия

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

Поступила в редакцию 30.03.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 15.05.2023 г.

Методами рентгенографии и сканирующей электронной микроскопии исследованы изменения структуры аморфных сплавов при деформировании методами кручения под высоким давлением, многократной прокатки и барической обработки. Показано, что при всех способах деформирования в аморфных сплавах формируются полосы сдвига, представляющие собой области более низкой плотности по сравнению с окружающей недеформированной аморфной матрицей. Полосы сдвига являются зонами повышенного свободного объема, образование полос приводит к появлению ступенек на поверхности образцов. Количество полос сдвига и морфология поверхности деформированных аморфных сплавов определяются видом деформации и физическими свойствами материала.

Ключевые слова: аморфные сплавы, деформация, полосы сдвига, свободный объем

DOI: 10.31857/S0015323023600521, EDN: AFCKUM

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные металлические сплавы (металлические стекла) обладают необычной для сплавов структурой и рядом великолепных физических свойств [1–4]. Некоторые из этих свойств могут быть повышены путем создания композитной аморфно-нанокристаллической структуры [5–7], состоящей из нанокристаллов, распределенных в аморфной матрице. Параметры такой структуры (размер нанокристаллов, их расположение, доля кристаллической составляющей) существенно зависят от условий формирования нанокристаллов. Основными способами создания аморфно-нанокристаллической структуры является термообработка или деформация (и их сочетание) исходной аморфной фазы. Формирующаяся структура зависит от способа воздействия на аморфную фазу. Так, например, если нанокристаллы сформировались в деформированном образце, их размер оказывается меньше, а доля больше по сравнению с нанокристаллами, образующимися в процессе термообработки [8, 9]. Для выяснения причин такого различия необходимы исследования изменений структуры аморфной фазы, происходящих в процессе деформации.

Деформация аморфной фазы является сильно локализованной. Пластическая деформация при низких температурах и умеренных нагрузках осуществляется в узких зонах – полосах сдвига (зонах локализации пластической деформации), практически не затрагивая основную часть аморфной фазы. В этих полосах структура, естественно, изменяется. Согласно литературным данным [10] полосы сдвига ориентированы под углом $55^\circ \pm 5^\circ$ к направлению деформации. Важной особенностью пластической деформации аморфных сплавов является увеличение количества свободного объема в полосах сдвига, т.е. увеличение среднего расстояния между атомами [11–13]. Толщина полос сдвига составляет 5–20 нм [14–16]. Деформация часто приводит к ветвлению полос сдвига [17, 18]. Исследования показали, что структура полос сдвига и их окрестностей является сложной и изменения структуры аморфной фазы могут распространяться на большие расстояния от полосы сдвига; вплоть до 200 нм. Степень изменений структуры в полосе сдвига зависит от условий деформирования. На поверхности пластическая деформация проявляется в виде ступенек, представляющих собой места выхода полосы сдвига

на поверхность. Количественные характеристики таких ступенек после деформации методами кручения под высоким давлением и многократной прокатки исследовались в ряде работ [5, 19–22]. Структура в полосах сдвига отличается от структуры недеформированной части аморфной фазы. Образование нанокристаллов начинается в полосах сдвига и их окрестностях. Было установлено, что в полосах сдвига коэффициент диффузии при комнатной температуре на 5–6 порядков выше, чем в окружающей аморфной матрице [23]. Обычно при обсуждении ускоренной диффузии в полосах сдвига рассматривают либо локальное сильное, но непродолжительное (~30 пс) повышение температуры в области локализации деформации [24–28], либо уменьшение плотности материала в полосе сдвига [17, 29–31]. В принципе, в каждом конкретном случае преобладающим может быть любой из указанных факторов. В настоящее время ускорение диффузии в этих областях связывают с увеличением доли свободного объема [17, 29, 31]. Фактически это означает, что в результате деформации формируется своеобразное наностекло: структура состоит из аморфных областей, различающихся по плотности [32]: аморфной фазы в полосах сдвига (областях с повышенной долей свободного объема) и неизменной аморфной матрицы в основной части образца. Следует отметить, что понятие “свободный объем” широко используется и для описания ряда свойств аморфных материалов [33–37]. Концепция свободного объема была выдвинута в работах [33, 38, 39], в которых свободный объем рассматривается как увеличенное пространство между атомами в неупорядоченной структуре. В настоящее время для определения наличия свободного объема используется метод рентгенографии [37].

Было показано [15, 40], что свойства аморфной фазы (например, микротвердость) меняются на заметном удалении от полосы деформации [5]. Очевидно, что полосы сдвига играют важную роль в процессах формирования нанокристаллов. Несмотря на большое число работ, посвященных исследованию полос сдвига в аморфной фазе [5, 12, 17–19, 41–45], четких представлений о структуре этих областей, их зависимости от условий деформирования, связи с формированием нанокристаллов в настоящее время нет. Имеется группа работ, авторы которых предпринимали попытки исследовать изменения структуры аморфной фазы при деформации. Одним из первых таких исследований является изучение структуры прокатанных лент сплава $Pd_{80}Si_{20}$ (1975 г. [46]); после прокатки на рентгенограммах аморфных образцов наблюдалось смещение первого пика структурного фактора в сторону меньших углов. В то время специальных исследований изменения структуры при деформации не проводилось, тем не менее, по-

лученный результат, несомненно, указывает на изменение радиуса первой координационной сферы, как минимум, в некоторых областях образца. Исследования эволюции структуры аморфных сплавов на основе циркония непосредственно в процессе деформации [47–49] позволили обнаружить изменения структуры, происходящие при упругой деформации. В указанных работах наблюдали различие в положении первого диффузного максимума при рентгеноструктурных исследованиях вдоль и поперек направления растяжения. Исследования проводились *in-situ* в процессе деформирования в области упругих напряжений; полученные результаты однозначно свидетельствовали об эллиптическом характере первой координационной “сферы”. Таким образом, авторы показали, что в отсутствие пластической деформации растяжение приводит к изменению расстояния между атомами в аморфной структуре, причем эти изменения зависят от ориентации приложенного напряжения. При пластической деформации аморфного сплава $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ [50] наблюдалось формирование анизотропной аморфной структуры.

Имеющиеся в литературе данные указывают на важность изменений структуры и, в частности, плотности аморфной фазы в полосах деформации. Поскольку именно эти области и их окрестности являются местами зарождения нанокристаллов, а параметры наноструктуры, формирующейся при деформации, определяют свойства материала, исследования изменений структуры при деформации оказываются принципиально важными. Работ, посвященных таким исследованиям сравнительно немного. В частности, было показано, что увеличение свободного объема в полосах сдвига способствует ускорению процесса кристаллизации [43, 51, 52]. Одним из способов оценки изменений структуры при деформации может быть анализ кривых рассеяния рентгеновских лучей деформированными образцами в сочетании с исследованием их поверхности (ступенек, отражающих места выхода полос сдвига на поверхность образца). Сдвиг основного диффузного максимума свидетельствует об изменении расстояния между атомами в аморфной фазе, а присутствие ступенек на поверхности деформированного образца, их количество, расположение и другие характеристики могут позволить оценить долю деформированного материала. Целью настоящей работы было исследование изменений структуры в металлических стеклах разного химического состава (на базе металлов с разными упругими характеристиками).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили на широкой группе сплавов систем Al–Y, Al–TM–RE (TM = Ni, Co;

RE = Y, Gd, La), Fe–Si–B, Co–Si–B–Fe–Nb, Pd–Ni–P, Zr–Cu–Al–Fe. Аморфные сплавы в виде лент были получены методом скоростной закалки расплава на быстровращающийся диск. Слитки сплавов номинального состава готовили дуговой плавкой в очищенном аргоне, после чего расплавлиали и подвергали закалке по одновалковой схеме. Скорость охлаждения при закалке составляла около 10^6 град/с. Аморфные ленты имели толщину 30–50 мкм и ширину 10–15 мм. Массивные аморфные сплавы (bulk metallic glasses, BMG) $Zr_{55}Cu_{30}Al_{15}Ni_5$ и $Zr_{62,5}Cu_{22,5}Al_{10}Fe_5$ были получены расплавлением во взвешенном состоянии и закалкой в медную изложницу. Они представляли собой стержни диаметром 8 мм. Химический состав всех образцов контролировали методом локального рентгеноспектрального анализа на приставке к сканирующему электронному микроскопу ZeissSupra 50VP.

Для деформирования образцов использовали три разных метода: кручение под высоким давлением, многократную прокатку и барическую обработку. Для деформирования методом кручения под высоким давлением образцы массивных сплавов разрезали на диски толщиной 0.5 мм и полировали перед началом деформации. Аморфные сплавы, полученные в виде лент, разрезали на отрезки соответствующего размера. Деформирование методом кручения под давлением осуществляли по стандартной методике [53]. Для деформации образец помещали между двух наковален и подвергали воздействию сжимающей силы в несколько ГПа и деформации сдвигом за счет вращения нижней наковальни. Разная степень деформации обеспечивалась разным количеством оборотов. Деформирование проводили при давлении 4–6 ГПа при комнатной температуре. Деформирование прокаткой проводили на четырехвалковом стане VEB Schwermaschinenbau с числом проходов 50–150.

Истинную деформацию при кручении под высоким давлением и прокатке рассчитывали по формуле (1) [54–56]:

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

где r – радиус образца, φ – угол поворота пуансона, h_0 – начальная толщина образца, h – толщина образца после деформации.

При барической обработке образцы последовательно закладывали в ячейку высокого давления; средой, передающей давление, служил порошок гексагонального нитрида бора или прокладки из тефлона. При этих условиях воздействия были близкими к гидростатическим. Барическую обработку проводили при давлениях $P = 5–8$ ГПа

в течение 30–60 мин. После выдержки под давлением давление стравливали, а ячейку разбирали.

Выбор разных способов деформирования обусловлен влиянием способа нагружения на изменение структуры аморфных сплавов. При деформировании методом кручения под давлением величина деформации меняется по радиусу образца: центральная часть является практически недеформированной, а наибольшая истинная деформация оказывается на периферии. При прокатке величина деформации меняется по глубине образца, наиболее деформированными являются приповерхностные области. При барической обработке условия деформации являются квазигидростатическими. Следует отметить, что надежного способа определения величины деформации при барической обработке в настоящее время нет.

Структуру сплавов исследовали методами рентгенографии на рентгеновском дифрактометре SIMENS D-500 с использованием CoK_{α} - и CuK_{α} -излучений, шаг при съемке составлял 0.05° или 0.02° . В ряде случаев проводили съемку с эталоном. При обработке спектров использовали специальные программы, позволяющие проводить сглаживание, коррекцию фона, разделение перекрывающихся максимумов и др. Морфологию поверхности исходных и деформированных образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе. При исследовании поверхности основное внимание уделялось измерению высоты и ширины ступенек, образующихся при выходе полос сдвига на поверхность. Оценку доли свободного объема ΔV проводили по формуле:

$$\Delta V = (R_{\text{деф}}^3 - R_{\text{исх}}^3) / R_{\text{исх}}^3 \times 100\%, \quad (2)$$

где $R_{\text{деф}}$ и $R_{\text{исх}}$ – радиусы первой координационной сферы деформированного и исходного образцов соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основным методом исследования структуры аморфных сплавов является рентгеноструктурный анализ. Интенсивность рассеяния рентгеновских лучей аморфной фазой определяется формулой:

$$I(\mathbf{S}) = NF^2(\mathbf{S}) \times \left\{ 1 + \int_0^\infty 4\pi R^2 [\rho(R) - \rho_0] ((\sin SR) / SR) dR \right\}, \quad (3)$$

где N – полное число атомов в единице объема, $F(\mathbf{S})$ – амплитуда рассеяния, $\rho(R)$ – число атомов в единице объема, находящихся на расстоянии R от выбранного атома, ρ_0 – среднее число атомов в единице объема, \mathbf{S} – волновой вектор [57]. Последовательность максимумов функции $I(\mathbf{S})$ определяется последовательностью максимумов

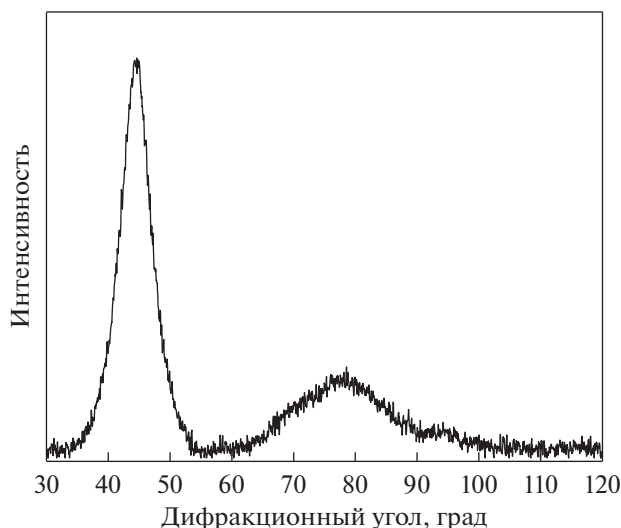


Рис. 1. Рентгенограмма закаленного аморфного сплава $Al_{90}Y_{10}$.

функции $\sin(SR)/SR$. Эта функция имеет максимумы при значениях SR , равных 7.73, 14.06, 20.46 и т.д. Легко определить, что радиус первой координационной сферы (кратчайшее расстояние между атомами):

$$R_1 = 7.73/S_1 = 14.06/S_2 = 20.46/S_3 \dots \quad (4)$$

Таким образом, радиус первой координационной сферы может быть определен по значению волнового вектора, соответствующему любому максимуму кривой интенсивности рассеяния. Значение R_1 определяют, используя уравнение Эренфеста [57]:

$$2R_1 \sin \theta = 1.23\lambda, \quad (5)$$

где λ – длина волны используемого излучения, θ – дифракционный угол.

Поскольку первый максимум кривой является наиболее интенсивным, его положение, как правило, и используется для определения радиуса первой координационной сферы.

На рис. 1 показана рентгенограмма аморфного сплава $Al_{90}Y_{10}$ непосредственно после закалки. Такая картина является типичной: интенсивный первый диффузный максимум и последующие диффузные максимумы существенно меньшей интенсивности. В дальнейшем будут приведены части рентгенограмм, соответствующие области первого диффузного максимума. Радиус первой координационной сферы аморфного сплава $Al_{90}Y_{10}$, определенный по формуле (5), $R_1 = 2.906 \text{ \AA}$. После деформирования методом кручения под высоким давлением наблюдается небольшое смещение диффузного максимума в область меньших углов. После деформирования прокаткой радиус первой координационной сферы составляет $R_1 = 2.914 \text{ \AA}$.

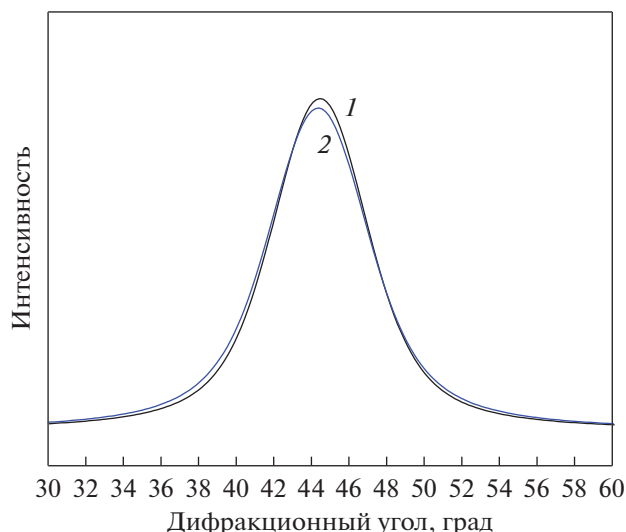


Рис. 2. Результат аппроксимации первых диффузных максимумов на рентгенограммах исходного (1) и деформированного (2) образцов аморфного сплава $Al_{90}Y_{10}$.

На рис. 2 показаны результаты аппроксимации диффузных максимумов исходного (1) и деформированного (2) образцов. Видно, что смещение пика мало, но результаты воспроизводимы при повторных съемках.

На изображениях поверхности образцов (приведены ниже в разделе “Исследование морфологии поверхности деформированных образцов”) видны ступеньки, являющиеся местами выхода полос сдвига на поверхность. Такая морфология поверхности свидетельствует, что в результате деформирования в образце образовались полосы сдвига, и структура образца стала неоднородной. Как отмечалось выше, деформированный образец представляет собой наностекло, состоящее из аморфных областей с неизменившейся при деформации аморфной фазой и аморфных областей пониженной плотности (полос сдвига). Это означает, что определенный выше радиус первой координационной сферы является усредненным и составляет:

$$R_1 = (aR_{1\text{образца}} + bR_{1\text{полос сдвига}}), \quad (6)$$

где a и b – объемные доли неизменившейся аморфной фазы и полос сдвига, соответственно. Поскольку объемная доля полос сдвига невелика, изменение среднего радиуса первой координационной сферы

$$R_1 = \Delta R_{1\text{деформ}} - \Delta R_{1\text{исходный}} \quad (7)$$

должно быть небольшим, что и наблюдается экспериментально. Для приведенного выше образца $Al_{90}Y_{10}$ это изменение составляет $\Delta R_1 = 0.008 \text{ \AA}$. Оценка изменения радиуса первой координационной сферы дает величину $\sim 0.3\%$. Это соответ-

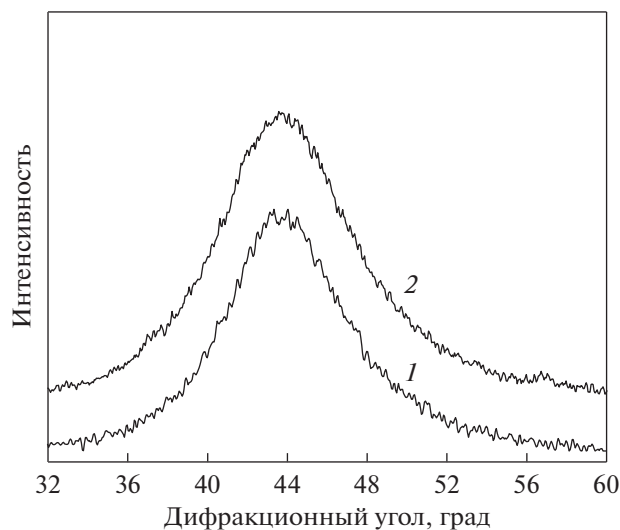


Рис. 3. Рентгенограммы массивного сплава $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ до (1) и после (2) деформации методом КВД.

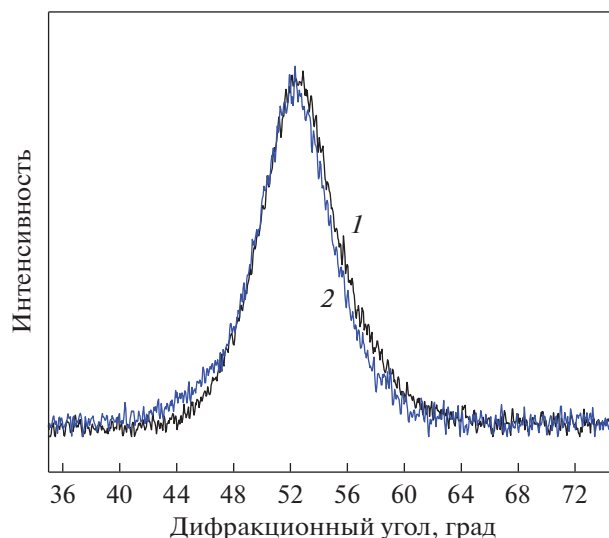


Рис. 4. Рентгенограммы сплава $Fe_{76}B_{11}Si_{13}$ до (1) и после (2) деформации методом КВД.

ствуется увеличению свободного объема ΔV примерно на 0.9%, что согласуется с известными данными об изменении структуры аморфных сплавов при кручении под высоким давлением.

Насколько типично такое изменение при деформации? Для ответа на этот вопрос исследовали группу аморфных сплавов, полученных в виде тонких лент или стержней (массивные металлические стекла) и подвергнутых деформации разного типа: кручению под высоким давлением (КВД), многократной прокатке и барической обработке.

Кручение под высоким давлением

Исследование изменений структуры при деформации методом КВД проводили на массивных аморфных образцах и образцах, полученных в виде лент. Массивные сплавы на основе циркония составов $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ и $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ деформировали при комнатной температуре. Радиус первой координационной сферы аморфного сплава $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ $R_1 = 2.989 \text{ \AA}$. После деформации (давление 6 ГПа, 1 оборот) наблюдается небольшое смещение диффузного максимума в область меньших углов. На рис. 3 приведены рентгенограммы сплава $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ до (1) и после (2) деформации (область первого диффузного максимума). Кривые для наглядности смещены вдоль оси ординат. Рассчитанное по кривой рассеяния значение радиуса первой координационной сферы деформированного образца составляет $R_1 = 3.014 \text{ \AA}$. Увеличение радиуса первой координационной сферы составляет $\Delta R_1 = 0.025 \text{ \AA}$.

Для исходного аморфного сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$ $R_1 = 2.998 \text{ \AA}$, значение радиуса R_1 после деформации (6 ГПа, 5 оборотов) увеличивается, $R_1 = 3.003 \text{ \AA}$, и это увеличение составляет $\Delta R_1 = 0.005 \text{ \AA}$.

Исследования соответствующих изменений на лентях проводили для аморфных сплавов системы Fe–B–Si (разного состава), $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$, а также приведенного выше сплава $Al_{90}Y_{10}$. В результате исследований были получены следующие данные:

исходный аморфный сплав $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al_{10}Fe_5$: $R_1 = 3.003 \text{ \AA}$, деформированный при комнатной температуре (6 ГПа, 30 оборотов) $R_1 = 3.028 \text{ \AA}$, и $\Delta R_1 = 0.025 \text{ \AA}$. При деформировании лент того же сплава при 150°C , $\Delta R_1 = 0.014 \text{ \AA}$ [13].

На рис. 4 приведены рентгенограммы сплава $Fe_{76}B_{11}Si_{13}$ до (1) и после (2) деформации (область первого диффузного максимума). Рассчитанные по рентгенограммам значения радиуса первой координационной сферы составляют $R_1 = 2.488 \text{ \AA}$ для исходного аморфного сплава и $R_1 = 2.492 \text{ \AA}$ для деформированного образца (4 ГПа, 1 оборот). Таким образом, рассчитанное по смещению диффузного максимума значение составляет $\Delta R_1 = 0.004 \text{ \AA}$.

Увеличение истинной деформации (путем увеличения количества оборотов наковальни) приводит к большему изменению радиуса первой координационной сферы. При увеличении количества оборотов наковальни от 1 до 5 изменение радиуса первой координационной сферы в сплаве $Fe_{77}Si_{13}B_9$ увеличивается до $\Delta R_1 = 0.007 \text{ \AA}$. После такой обработки образцы оставались аморф-

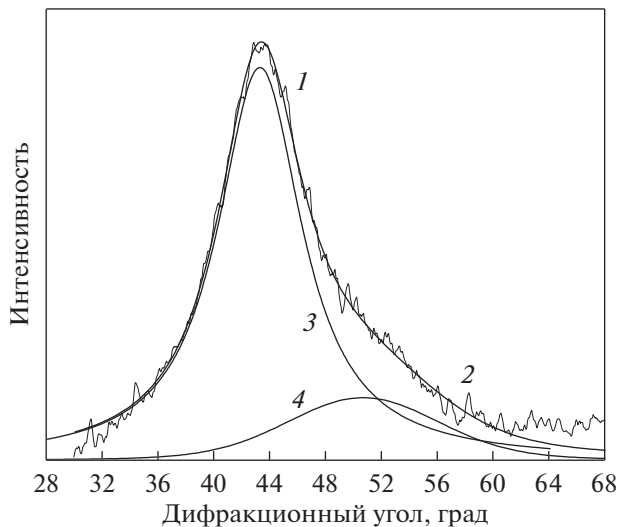


Рис. 5. Рентгенограмма аморфного сплава $Al_{87}Ni_8La_5$ после отжига при $150^\circ C$ в течение 15 ч (*1* – экспериментальный спектр, *3* и *4* – две аморфные фазы, *2* – сумма кривых *3* + *4*).

ными. Подобные результаты наблюдались и при прокатке для сплавов на основе циркония [58].

Таким образом, деформирование методом КВД способствует увеличению кратчайшего расстояния между атомами и в массивных аморфных сплавах, и в аморфных лентах.

Многократная прокатка

Аналогичные изменения наблюдались и при деформировании методом многократной прокатки. Изменение радиуса первой координационной сферы, естественно, зависит от степени деформации, а также от упругих констант материала. Так, например, для сплава $Fe_{77}Si_{13}B_9$, после деформации методом КВД $\Delta R_1 = 0.007 \text{ \AA}$, после прокатки $\Delta R_1 = 0.001 \text{ \AA}$. В многокомпонентном аморфном сплаве после прокатки $Al_{85}Ni_{6.1}Co_2Gd_6Si_{0.9}$ $\Delta R_1 = 0.007 \text{ \AA}$.

Важно отметить, что в случае прокатки наблюдается неодинаковое изменение структуры по глубине образца. Так для образцов аморфного сплава $Pd_{40}Ni_{20}P_{20}$ изменение радиуса первой координационной сферы в приповерхностной области составляло $\Delta R_1 = 0.020 \text{ \AA}$ и уменьшалось примерно вдвое в центральной по толщине части ленты. Наблюдаемое различие обусловлено неоднородностью распределения степени деформации по глубине образца. Как отмечалось выше, при прокатке наиболее деформированными оказываются приповерхностные области.

Определенные сложности вызывает исследование обсуждаемых изменений в аморфных сплавах систем Al–Ni–RE (RE = Y, La, Gd). Проблема

исследования этих сплавов связана с тем, что при деформировании аморфной фазы в сплавах этой группы образование полос сдвига сопровождается химическим расслоением, приводящим к образованию аморфных областей, обогащенных/обедненных никелем и/или редкоземельным компонентом [23, 59–61]. Это, естественно, влияет на вид кривых рассеяния. Результаты, полученные для деформированных прокаткой сплавов (до появления заметного химического расслоения), составляют $\Delta R_1 = 0.010 \text{ \AA}$ для сплава $Al_{88}Ni_{10}Y_2$ и $\Delta R_1 = 0.023 \text{ \AA}$ для сплава $Al_{87}Ni_8Y_5$. Поскольку химическое расслоение происходит и при термообработке, для сравнения были получены соответствующие данные для отожженного образца, содержащего 2 аморфные фазы: $\Delta R_1 = \sim 0.55 \text{ \AA}$. Это изменение значительно больше изменений, наблюдаемых при деформировании. На рис. 5 приведена рентгенограмма аморфного сплава $Al_{87}Ni_8La_5$ после отжига при $150^\circ C$ [60]. На рентгенограмме кривая *1* соответствует экспериментальному спектру, кривые *3* и *4* – двум аморфным фазам разного химического состава, а кривая *2* является суммарной кривой (кривые *3* + *4*).

На рисунке хорошо видно, что помимо смещения пика (положение кривых *1* и *3*) наблюдается искажение формы диффузного гало (появление плеча со стороны больших углов). Поскольку в сплавах систем Al–Ni–RE наиболее крупным атомом является атом редкоземельного металла (La в обсуждаемом сплаве, $R_{La} = 1.877 \text{ \AA}$), то в аморфной фазе, обогащенной этим компонентом, расстояния между атомами будут больше, чем в исходной аморфной фазе. Это означает, что левый субпик (кривая *3*) соответствует аморфной фазе, обогащенной лантаном. Соответственно, правый субпик (кривая *4*) соответствует аморфной фазе, обогащенной никелем ($R_{Ni} = 1.246 \text{ \AA}$). Важно отметить тот факт, что смещение диффузного максимума при химическом расслоении существенно больше смещения, наблюдаемого при деформации.

Барическая обработка

В качестве еще одного способа деформирования использовали барическую обработку в камере высокого давления. Как отмечалось выше, при этом условия воздействия были близкими к гидростатическим, однако не полностью. В качестве среды, передающей давление, использовали либо порошок BN, либо тефлоновые прокладки. Можно было ожидать, что использование порошка BN будет приводить к более гидростатическим условиям, однако заметной разницы в случае применения BN или тефлоновых прокладок мы не обнаружили. Изменение положения диффузного гало зависело от величины давления (*P*), ниже

приведены сравнительные данные по изменению радиуса первой координационной сферы в зависимости от приложенного давления:

$$\text{Fe}_{90}\text{B}_2\text{Si}_8, \quad P = 5 \text{ и } 8 \text{ ГПа: } R_{1(P=5)} = 2.486 \text{ \AA}, \\ R_{1(P=8)} = 2.509 \text{ \AA}, \quad R_{1(8)} - R_{1(5)} = 0.023 \text{ \AA}$$

(здесь и далее $R_{1(P)}$ – радиус первой координационной сферы после барической обработки при давлении P ГПа);

$$\text{Co}_{70}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Fe}_7\text{Nb}_2, \quad P = 5, 6.5 \text{ и } 7.5 \text{ ГПа:} \\ R_{1(P=5)} = 2.454 \text{ \AA}, \quad R_{1(P=6.5)} = 2.460 \text{ \AA}, \\ R_{1(P=7.5)} = 2.466 \text{ \AA}, \quad R_{1(7.5)} - R_{1(6.5)} = 0.006 \text{ \AA}, \\ R_{1(7.5)} - R_{1(5)} = 0.012 \text{ \AA};$$

$$\text{Co}_{67}\text{Si}_{12}\text{B}_9\text{Fe}_7\text{Nb}_5, \quad P = 5 \text{ и } 6.5 \text{ ГПа:} \\ R_{1(P=5)} = 2.478 \text{ \AA}, \quad R_{1(P=6.5)} = 2.485 \text{ \AA}, \\ R_{1(6.5)} - R_{1(5)} = 0.007 \text{ \AA};$$

$$\text{Al}_{88}\text{Ni}_8\text{Y}_6, \quad P = 5 \text{ и } 8 \text{ ГПа: } R_{1(P=5)} = 2.878 \text{ \AA}, \\ R_{1(P=8)} = 2.903 \text{ \AA}, \quad R_{1(8)} - R_{1(5)} = 0.025 \text{ \AA}.$$

Следует также отметить, что при использовании всех способов деформирования, как правило, наблюдается небольшое уширение диффузного гало, что также отражает существование областей двух типов, с разным кратчайшим расстоянием между атомами: основной аморфной фазы и полос сдвига.

Величина смещения зависит от химического состава сплава и может быть незначительной. На рис. 6 показаны рентгенограммы сплава $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{11}\text{Cr}_{12}$ после барической обработки при 3 (кривая 1) и 5 (кривая 2) ГПа в VN (положение отражений от порошка VN показаны звездочками). Никакого изменения положения гало в зависимости от величины давления обнаружено не было.

В табл. 1 суммированы все наблюдаемые изменения радиуса первой координационной сферы для образцов, деформированных разными методами. В таблице приведены также рассчитанные по формуле (2) значения разницы объема до и после обработки материала (оценка изменения средней плотности или избыточного свободного объема). Полученные результаты хорошо согласуются с имеющимися в литературе данными о смещении диффузного гало на рентгенограммах за счет “закачки” свободного объема в процессе деформирования методами кручения под высоким давлением и прокатки [13, 58, 62].

Величина смещения диффузного гало, естественно, зависит от условий деформирования. В процессе деформирования происходит “закачка” свободного объема в область полос сдвига, величина которого зависит от степени деформации. Изменение структуры обусловлено не только способом и степенью деформации, но и продолжительно-

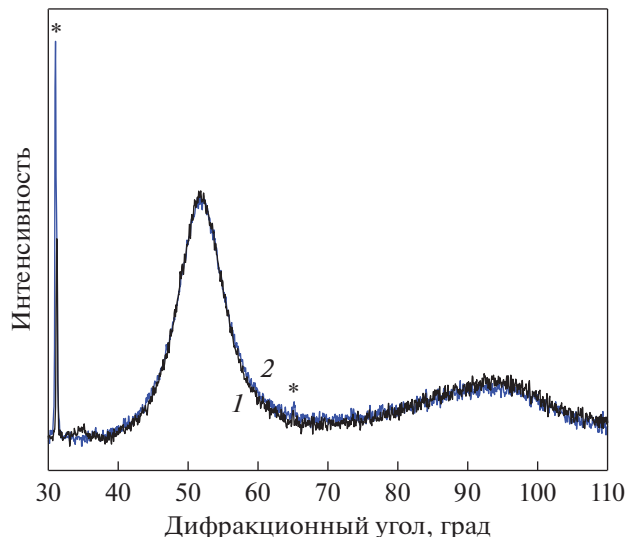


Рис. 6. Рентгенограммы аморфного сплава $\text{Co}_{77}\text{Zr}_{11}\text{Cr}_{12}$ после барической обработки при 3 (кривая 1) и 5 ГПа (кривая 2).

стью процесса деформирования. При прокатке или кручении под давлением степень деформации больше, чем при барической обработке (давлении без кручения), однако при КВД процесс деформации продолжается 1–10 мин (стандартная скорость кручения составляет 1 оборот в минуту). При прокатке собственно деформирование продолжается также несколько минут. При использованной нами барической обработке процесс проводился в течение нескольких часов (около 2 ч подъем давления, 30–60 мин выдержка и около 2 ч стравливание давления).

Образование полос сдвига при разных способах деформации зависит также от упругих констант материала. В табл. 2 приведены значения модулей Юнга (E) и сдвига (G) некоторых аморфных и кристаллических материалов.

Изменение расстояния между атомами (радиуса первой координационной сферы) при нагреве, деформации и просто вылеживании зависит и от условий получения аморфного сплава. При скоростной закалке расплава структуры аморфной фазы (и доля закаленного объема) зависят и от состава сплава, и от температуры расплава перед закалкой (соответственно, плотности расплава), и от скорости охлаждения. Все эти параметры могут оказывать влияние на величину свободного объема в образцах непосредственно после получения. Важным является факт изменения величины свободного объема в аморфных сплавах при разных воздействиях и, в частности, при деформации разного типа.

Таблица 1. Изменение радиуса первой координационной сферы ΔR_1 при деформации

Состав	Тип образца	Условия деформирования	$\Delta R_1, \text{Å}$	$\Delta V = (R_{\text{деф}}^3 - R_{\text{исх}}^3) / R_{\text{исх}}^3 \times 100\%$
КВД				
Zr ₅₅ Cu ₃₀ Al ₁₀ Ni ₅	BMG	6 ГПа, RT, N = 1	0.025	2.53
Zr _{62,5} Cu _{22,5} Al ₁₀ Fe ₅	BMG	6 ГПа, RT, N = 5	0.005	0.50
Zr _{52,5} Cu _{17,9} Ni _{14,6} Al ₁₀ Ti ₅	BMG	6 ГПа, RT, N = 5	0.018	1.84 [13]
Zr _{52,5} Cu _{17,9} Ni _{14,6} Al ₁₀ Ti ₅	BMG	6 ГПа, RT, N = 30	0.026	4.54 [13]
Zr _{62,5} Cu _{22,5} Al ₁₀ Fe ₅	Лента	6 ГПа, RT, N = 30	0.025	2.51
Fe ₇₆ B ₁₁ Si ₁₃	Лента	4 ГПа, RT, N = 1	0.004	0.48
Fe ₇₉ B ₉ Si ₁₂	Лента	4 ГПа, RT, N = 1	0.006	0.72
Fe ₇₇ Si ₁₃ B ₁₀	Лента	4 ГПа, RT, N = 5	0.007	0.84
Al ₉₀ Y ₁₀	Лента	5 ГПа, RT, N = 0.5	0.008	0.83
Прокатка				
Fe ₇₇ Si ₁₃ B ₁₀	Лента	Прокатка	0.001	0.12
Al ₈₅ Ni _{6,1} Co ₂ Gd ₆ Si _{0,9}	Лента	Прокатка	0.007	0.72
Pd ₄₀ Ni ₂₀ P ₂₀ , приповерхностная область	Лента	Прокатка	0.020	3.99
Pd ₄₀ Ni ₂₀ P ₂₀ , в объеме образца	Лента	Прокатка	0.010	1.15
Al ₈₈ Ni ₁₀ Y ₂	Лента	Прокатка	0.010	1.05
Al ₈₇ Ni ₈ Y ₅	Лента	Прокатка	0.023	2.41
Al ₈₇ Ni ₈ La ₅ , аморфный, расслоение	Лента	Отжиг 150°C 15 часов	0.550	
Барическая обработка				
Fe ₇₆ Si ₁₃ B ₁₁	Лента	P = 5 и 8 ГПа	$R_{1(8)} - R_{1(5)} = 0.023$	2.48
Co ₇₀ Si ₁₂ B ₉ Fe ₇ Nb ₂	Лента	P = 5, 6.5, 7.5 ГПа	$R_{1(7.5)} - R_{1(6.5)} = 0.006,$ $R_{1(7.5)} - R_{1(5)} = 0.012$	0.73 1.47
Co ₆₇ Si ₁₂ B ₉ Fe ₇ Nb ₅	Лента	P = 5 и 6.5 ГПа	$R_{1(6.5)} - R_{1(5)} = 0.007$	0.85
Al ₈₈ Ni ₈ Y ₆	Лента	P = 5 и 8 ГПа	$R_{1(8)} - R_{1(5)} = 0.025$	2.63
Co ₇₇ Zr ₁₁ Cr ₁₂	Лента	P = 3 и 5 ГПа	$\Delta R_1 = 0$	0

* RT – комнатная температура, N – число оборотов.

Исследование морфологии поверхности деформированных образцов

Как упоминалось выше, при пластической деформации на поверхности образца появляются ступеньки, соответствующие выходу полос сдвига на поверхность. Было показано [22], что увеличение степени деформации приводит к росту шероховатости поверхности. Авторами [22] было обнаружено, что морфология поверхности может различаться очень сильно, отражая степень девитрификации аморфной фазы. Было также установлено, что высота ступенек в деформированных образцах зависит от изменения структуры сплава. Так, например, в аморфных сплавах на основе Co [21] в образцах с большой высотой ступенек

наблюдалась частичная кристаллизация с образованием нанокристаллов, а сплавы с малой высотой ступенек остались аморфными. Данные работы [22] и других исследований морфологии поверхности аморфных сплавов [5, 19–21] указывают на необходимость систематического исследования поверхности деформированных металлических стекол. Полученные нами результаты свидетельствуют, что состояние поверхности коррелирует с изменением структуры сплава.

На рис. 7 приведено изображение поверхности деформированного сплава Fe₇₇Si₁₃B₁₀ после обработки методом КВД, а на рис. 8 – изображение поверхности прокатанного сплава Fe₇₇Si₁₃B₁₀, по-

лученные методом сканирующей электронной микроскопии.

На поверхности прокатанного образца наблюдаются немногочисленные ступеньки, отвечающие полосам сдвига. В отличие от этих изображений, на рис. 9, 10 присутствуют многочисленные ступеньки, характеризующие более значительные изменения структуры. Эти результаты согласуются с данными об изменении средней плотности материалов, приведенными в табл. 1.

Результаты исследования морфологии поверхности деформированных аморфных сплавов показывают, что число полос сдвига растет с увеличением степени деформации. Чем больше полос сдвига, тем, естественно, больше доля материала с большим значением радиуса первой координационной сферы (кратчайшего расстояния между атомами). Необходимо еще раз подчеркнуть, что данные по изменению радиусов координационных сфер и изменению плотности (или избыточного свободного объема, определенного по формуле (2)) являются *средними* значениями. Значения коэффициентов a и b , характеризующих объемные доли неизменившейся аморфной фазы (a) и полос сдвига (b), различаются существенно: $a \gg b$. Это означает, что реальные изменения структуры непосредственно в полосах сдвига много больше наблюдаемых используемыми в настоящей работе методами. Именно такие большие изменения и приводят к повышению коэффициента диффузии в этих областях, отмеченному в [23], на несколько порядков величины. Для определения реального вклада областей полос сдвига в изменение структуры деформированных аморфных сплавов необходима информация об объемной доле полос сдвига, что требует дальнейших исследований.

По полученным изображениям поверхности сплава $Zr_{55}Cu_{30}Al_{15}Ni_5$, деформированного методом кручения под давлением, была проведена

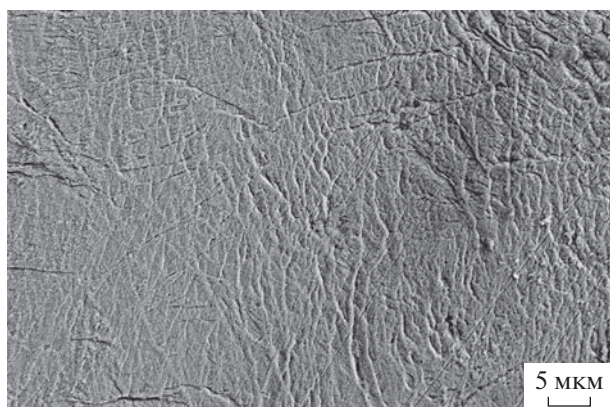


Рис. 7. Изображение поверхности деформированного сплава $Fe_{77}Si_{13}B_{10}$ (КВД).

Таблица 2. Значения модулей Юнга (E) и сдвига (G) некоторых аморфных и кристаллических материалов

Материал	E , ГПа	G , ГПа	Ссылка
$Al_{87}Ni_8Y_5$	36	—	[63]
$Al_{87}Ni_8Gd_5$	20	—	[63]
$Al_{87}Ni_4Fe_4Gd_5$	18	—	[63]
La–Al–Ni–Cu	43	—	[64]
$Ce_{70}Al_{10}Ni_{10}Cu_{10}$	30.3	11.5	[65]
$Fe_{78}Si_{10}B_{12}$	120	—	[66]
$Fe_{63}Cr_3Mo_{12}P_{10}C_7B_5$	183	68.8	[67]
$Co_{70}Fe_6B_{20}$	179	68	[68]
$Co_{73}Si_{15}B_{12}$	90	—	[68]
$Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$	93	23.0	[69]
$Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$	89	32.4	[69]
$Pd_{79}Cu_6Si_{10}P_5$	82	—	[70]
Кристаллический Al	72	26.5	[71]
Кристаллическое Fe	205	80	[71]
Кристаллический Co	206	78.5	[71]

оценка плотности расположения ступенек на поверхности. Для этого были получены серии изображений с увеличением 10000 крат. Размер кадра, в котором измеряли длину полос сдвига, составлял $33.75 \text{ мкм} \times 22 \text{ мкм} = 742.5 \text{ мкм}^2$. Первоначально было получено 50 изображений по направлению от края образца к центру. Изображения следовали друг за другом без наложения и без зазоров. Таким образом были получены изображения с полосы образца длиной $33.75 \times 50 = 1687.5 \text{ мкм}$. Далее были получены серии из 10 изображений от центральной части образца, и областей, находящихся на расстоянии 0.5, 1, 1.5, 2 мм от края образца. График зависимости длины ступенек при перемещении от края образца к его

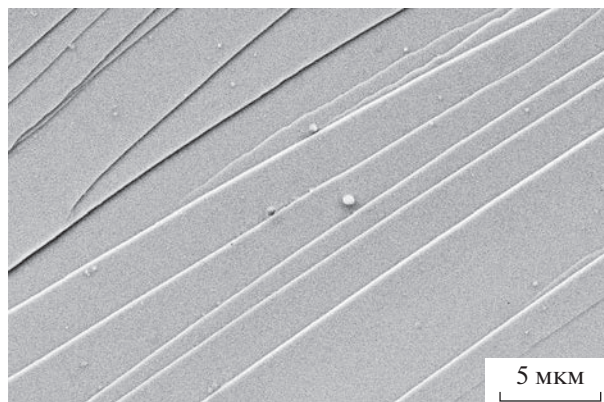


Рис. 8. Изображение поверхности прокатанного сплава $Fe_{77}Si_{13}B_{10}$.

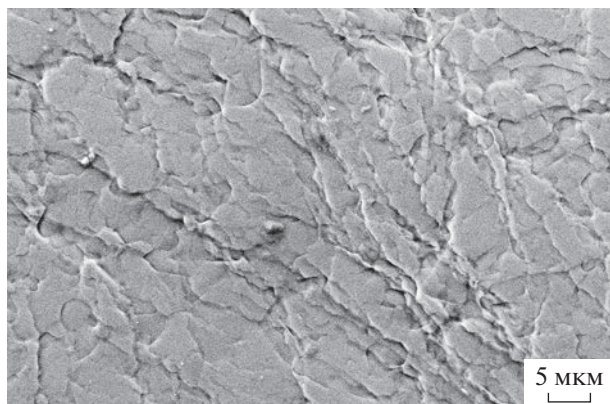


Рис. 9. Изображение поверхности сплава $Al_{88}Ni_{10}Y_2$ после барической обработки при 8 ГПа.

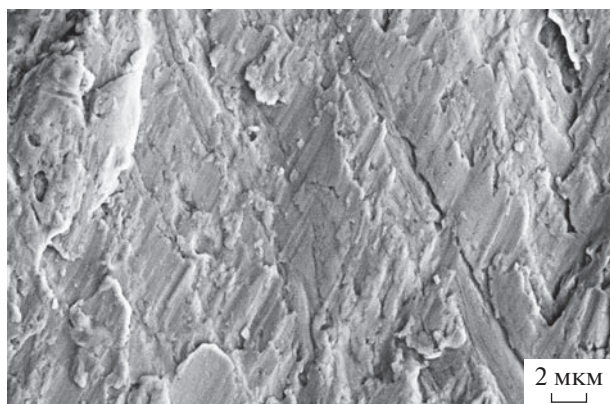


Рис. 10. Изображение поверхности сплава $Zr_{55}Cu_{30}Al_{15}Ni_5$, деформированного методом кручения под давлением.

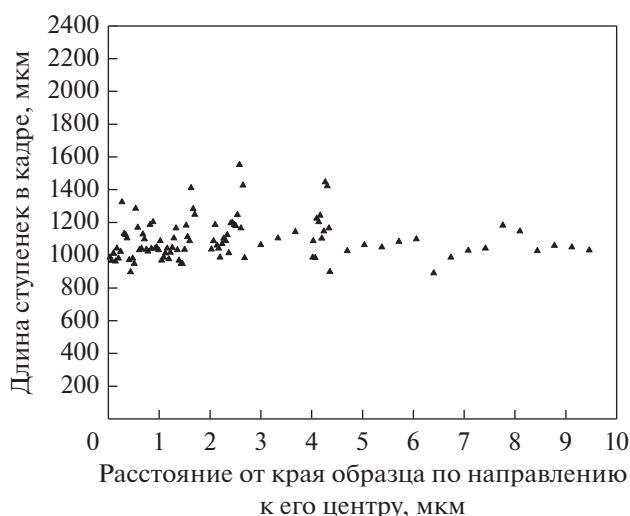


Рис. 11. Зависимость длины ступенек от расстояния от края образца сплава $Zr_{55}Cu_{30}Al_{15}Ni_5$, деформированного методом КВД.

центру представлены на рис. 11 Видно, что длина ступенек, приходящаяся на единицу площади поверхности образца, остается примерно постоянной. Она составляет приблизительно 1000 мкм на площади 740 мкм² (на одном изображении). Если считать, что каждой ступеньке соответствует полоса сдвига толщиной 20 нм [14, 16, 22] и она проходит через весь образец без ветвления и достигает противоположной поверхности, то объем материала в полосах сдвига в участке образца площадью 740 мкм² составляет приблизительно $1000 \times 0.02 \times h = 20 \text{ мкм}^2 \times h$ (h – толщина образца). Тогда объемная доля материала в полосах сдвига будет равна приблизительно $20 \text{ мкм}^2 \times h / 740 \text{ мкм}^2 \times h = 0.0270$.

Если в соответствии с [17, 20] полагать, что плотность аморфной фазы в полосах сдвига меньше плотности аморфной фазы в остальной матрице на 10%, то средняя плотность аморфного деформированного образца будет оставлять $0.973 + 0.024 = 0.997$ плотности недеформированного образца. Разница между плотностью деформированного и недеформированного образца составляет приблизительно 0.3%. Эта величина меньше, чем значение, полученное из рентгеновских данных. Однако здесь считалось, что ступенька соответствует единичной полосе сдвига толщиной 20 нм. В то же время наши исследования тонкой структуры полос с помощью атомно-силовой микроскопии [22], показали, что ступеньки, которые мы видим с помощью сканирующей электронной микроскопии, имеют сложную структуру. Они образуются в результате действия нескольких единичных полос сдвига. В этом случае доля материала, находящегося в полосах сдвига, будет в несколько раз больше, и будет наблюдаться соответствие между экспериментальными данными, полученными разными методами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования влияния деформации на изменение структуры аморфных сплавов систем Al–Y, Al–TM–RE (TM = Ni, Co; RE = Y, Gd, La), Fe–Si–B, Co–Si–B–Fe–Nb, Pd–Ni–P, Zr–Cu–Al–Fe показали следующее:

- при всех использованных способах деформирования (кручение под высоким давлением, многократная прокатка, барическая обработка) в аморфных сплавах происходит образование полос сдвига, приводящих к образованию ступенек на поверхности образцов;

- образовавшиеся полосы сдвига являются зонами повышенного свободного объема (пониженной плотности), что характеризуется увеличением кратчайшего расстояния между атомами в этих областях и, как следствие, сдвигом диффуз-

ного гало на рентгенограммах в сторону меньших углов;

– величина сдвига диффузного гало (радиуса первой координационной сферы в аморфной структуре) зависит от условий получения материала, степени деформации и физических констант материала (модуля Юнга, модуля сдвига);

– количество полос сдвига и морфология поверхности деформированных аморфных сплавов определяются видом деформации и физическими свойствами материала.

Авторы благодарят В.И. Кулакова за проведение барических обработок.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Российский научный фонд, проект 23-23-00171.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Perepezko J.H.* Nucleation-controlled reactions and metastable structures // *Prog. Mater.Sci.* 2004. V. 49. P. 263–284. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(03\)00028-8](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(03)00028-8)
2. *Mu J., Fu H., Zhu Z., Wang A., Li H., Hu Z.Q., Zhang H.* Synthesis and Properties of Al–Ni–La Bulk Metallic Glass // *Adv. Eng. Mater.* 2009. V. 11. P. 530–532. <https://doi.org/10.1002/adem.200900100>
3. *Yang B.J., Yao J.H., Chao Y.S., Wang J.Q., Ma E.* Developing aluminum-based bulk metallic glasses // *Phil. Mag.* 2010. V. 90. P. 3215–3231. <https://doi.org/10.1080/14786435.2010.484401>
4. *Chunchu V.J., Markandeyulu G.* Magnetoimpedance studies in as quenched $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_8\text{CuV}_{3-x}\text{AlNb}_x$ nanocrystalline ribbons // *Appl. Phys.* 2013. V. 113. P. 17A321. <https://doi.org/10.1063/1.4795800>
5. *Maaß R., Samwer K., Arnold W., Volkert C.A.* A single shear band in a metallic glass: Local core and wide soft zone // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 105. P. 171902. <https://doi.org/10.1063/1.4900791>
6. *Ohta M., Yoshizawa Y.* Magnetic properties of nanocrystalline $\text{Fe}_{82.65}\text{Cu}_{1.35}\text{Si}_7\text{B}_{16-x}$ alloys ($x = 0-7$) // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. P. 062517. <https://doi.org/10.1063/1.2769956>
7. *Makino A., Men H., Kubota T., Yubuta K., Inoue A.* New Fe-metalloids based nanocrystalline alloys with high Bs of 1.9T and excellent magnetic softness // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 105. P. 07A308. <https://doi.org/10.1063/1.3058624>
8. *Abrosimova G., Matveev D., Pershina E., Aronin A.* Effect of treatment conditions on parameters of nanocrystalline structure in Al-based alloys // *Mat. Lett.* 2016. V. 183. P. 131–134. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.07.053>
9. *Aronin A., Matveev D., Pershina E., Tkatch V., Abrosimova G.* The effect of changes in Al-based amorphous phase structure on structure forming upon crystallization // *J. Alloy. Compd.* 2017. V. 715. P. 176–183. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.305>
10. Сверхбыстрая закалка жидких сплавов / Под ред. Г. Герман. М.: Металлургия, 1986. 374 с.
11. *Meng F., Tsuchiya K., Seiichiro I.I., Yokoyama Y.* Reversible transition of deformation mode by structural rejuvenation and relaxation in bulk metallic glass // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 101. P. 121914. <https://doi.org/10.1063/1.4753998>
12. *Boltynjuk E., Gunderov D., Ubyivovk E., Monclús M., Yang L., Molina-Aldareguia J., Tyurin A., Kilmametov A., Churakova A., Churyumov A.* Enhanced strain rate sensitivity of Zr-based bulk metallic glasses subjected to high pressure torsion // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 747. P. 595–602. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.018>
13. *Gunderov D., Astanin V., Churakova A., Sitdikov V., Ubyivovk E., Islamov A., Jing Tao Wang.* Influence of High-Pressure Torsion and Accumulative High-Pressure Torsion on Microstructure and Properties of Zr-Based Bulk Metallic Glass Vit105 // *Metals.* 2020. V. 10. P. 1433. <https://doi.org/10.3390/met10111433>
14. *Chen Y.M., Ohkubo T., Mukai T., Hono K.* Structure of shear bands in $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ bulk metallic glass // *J. Mater. Res.* 2009. V. 24. P. 1–9. <https://doi.org/10.1557/jmr.2009.0001>
15. *Greer A.L., Cheng Y.Q., Ma E.* Shear bands in metallic glasses // *Mater.Sci. Eng. R Reports.* 2013. V. 74. P. 71–132. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2013.04.001>
16. *He J., Kaban I., Mattern N., Song K., Sun B., Zhao J., Kim D.H., Eckert J., Greer A.L.* Local microstructure evolution at shear bands in metallic glasses with nanoscale phase separation // *Sci. Reports.* 2016. V. 6. P. 25832. <https://doi.org/10.1038/srep25832>
17. *Rösner H., Peterlechner M., Kübel C., Schmidt V., Wilde G.* Density changes in shear bands of a metallic glass determined by correlative analytical transmission electron microscopy // *Ultramicroscopy.* 2014. V. 142. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.ultramicro.2014.03.006>
18. *Şopu D., Scudino S., Bian X.L., Gammner C., Eckert J.* Atomic-scale origin of shear band multiplication in heterogeneous metallic glasses // *Scripta Mater.* 2020. V. 178. P. 57–61. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.11.006>
19. *Glezer A.M., Khriplivets I.A., Sundeev R.V., Louzguine-Luzgin D.V., Pogozev Yu.S., Rogachev S.O., Bazlov A.I., Tomchuk A.A.* Quantitative characteristics of shear bands formed upon deformation in bulk amorphous Zr-based alloy // *Mater. Letters.* 2020. V. 281. P. 128659. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128659>
20. *Liu C., Roddatis V., Kenesei P., Maaß R.* Shear-band thickness and shear-band cavities in a Zr-based metallic glass // *Acta Mater.* 2017. V. 140. P. 206–216. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.08.032>

21. *Постнова Е.Ю., Абросимова Г.Е., Аронин А.С.* Поверхность и структура аморфных сплавов после барической обработки // Поверхность. Рентгеновские, Синхротронные и Нейтронные Исследования. 2021. Т. 21. № 11. С. 5–10. <https://doi.org/10.31857/S1028096021110169>
22. *Mironchuk B., Abrosimova G., Bozhko S., Pershina E., Aronin A.* Correlation between phase transformation and surface morphology under severe plastic deformation of the $Al_{87}Ni_8La_5$ amorphous alloy // J. Non-Crystal. Solids. 2022. V. 571. P. 121279. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2021.121279>
23. *Aronin A.S., Louzguine-Luzgin D.V.* On nanovoids formation in shear bands of an amorphous Al-based alloy // Mechanics of Materials. 2017. V. 113. P. 19–23. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2017.07.007>
24. *Lewandowski J.J., Greer A.L.* Temperature rise at shear bands in metallic glasses // Nature Mater. 2006. V. 5. P. 15–18. <https://doi.org/10.1038/nmat1536>
25. *Csontos A.A., Shiflet G.J.* Formation and chemistry of nanocrystalline phases formed during deformation in aluminum-rich metallic glasses // Nano Structured Mater. 1997. V. 9. P. 281–289. [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(97\)90068-4](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(97)90068-4)
26. *Georgarakis K.* Shear band melting and serrated flow in metallic glasses // App. Phys. Lett. 2008. V. 93. P. 031907. <https://doi.org/10.1063/1.2956666>
27. *Hartley K.A., Duffy J., Hawley R.H.* Measurement of the temperature profile during shear band formation in steels deforming at high strain rates // J. Mech. Solids. 1987. V. 35. P. 283–301. [https://doi.org/10.1016/0022-5096\(87\)90009-3](https://doi.org/10.1016/0022-5096(87)90009-3)
28. *Li J.G., Umamoto M., Todaka Y., Fujisaku K., Tsuchiya K.* The dynamic phase transformation and formation of nanocrystalline structure in sus304 austenitic stainless steel subjected to high pressure torsion // Rev. Adv. Mater. Sci. 2008. V. 18. P. 577–582. https://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_71808/umamoto.pdf
29. *Jiang W.H., Atzmon M.* The effect of compression and tension on shear-band structure and nanocrystallization in amorphous $Al_{90}Fe_5Gd_5$: a high-resolution transmission electron microscopy study // Acta Materialia. 2003. V. 51. P. 4095–4105. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00229-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00229-5)
30. *Kim J.J., Choi Y., Suresh S., Argon A.S.* Nanocrystallization during nanoindentation of a bulk amorphous metal alloy at room temperature // Science 2002. V. 295. P. 654–657. <https://doi.org/10.1126/science.1067453>
31. *Schmidt V., Rösner H., Peterlechner M., Wilde G.* Quantitative Measurement of Density in a Shear Band of Metallic Glass Monitored Along its Propagation Direction // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 115. P. 035501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.035501>
32. *Абросимова Г.Е., Матвеев Д.В., Аронин А.С.* Формирование наноструктур в гомогенной и гетерогенной аморфной фазе // УФН. 2022. Т. 192. № 3. С. 247–266. <https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.04.038974>
33. *Doolittle A.K.* Studies in Newtonian flow. II. The dependence of the viscosity of liquids on free-space // J. Appl. Phys. 1951. V. 22. P. 1471–1475.
34. *Haruyama O., Inoue A.* Free volume kinetics during sub-structural relaxation of a bulk $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ metallic glass // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 131906. <https://doi.org/10.1063/1.2189833>
35. *Rätzke K., Hüppe P.W., Faupel F.* Transition from Single-Jump Type to Highly Cooperative Diffusion during Structural Relaxation of a Metallic Glass // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. P. 2347–2349.
36. *Dmowski W., Iwashita T., Chuang C.P., Almer J., Egami T.* Elastic Heterogeneity in Metallic Glasses // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 105. P. 205502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.205502>
37. *Yavari A.R., Moulec A.L., Inoue A., Nishiyama N., Lupu N., Matsubara E., Botta W.J., Vaughan G., Michiel M.D., Kvick Á.* Excess free volume in metallic glasses measured by X-ray diffraction // Acta Mater. 2005. V. 53. P. 1611–1619. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.12.011>
38. *Cohen M.H., Grest G.S.* Liquid-glass transition, a free-volume approach // Phys. Rev. B 1979. V. 20. P. 1077.
39. *Turnbull D., Cohen M.H.* Free-Volume Model of the Amorphous Phase: Glass Transition // J. Chem. Phys. 1961. V. 34. P. 120–125. <https://doi.org/10.1063/1.1731549>
40. *Pan J., Chen Q., Liu L., Li Y.* Softening and dilatation in a single shear band // Acta Mater. 2011. V. 59. P. 5146–5158. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.04.047>
41. *Greer A.L.* Partially or fully devitrified alloys for mechanical properties // Mat. Sci. Eng. 2001. V. 304–306. P. 68–72. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01449-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01449-0)
42. *Boucharat N., Hebert R., Rösner H., Valiev R., Wilde G.* Synthesis routes for controlling the microstructure in nanostructured $Al_{88}Y_7Fe_5$ alloys // J. All. Comp. 2007. V. 434–435. P. 252–254. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.128>
43. *Wilde G., Rösner H.* Nanocrystallization in a shear band: An in situ investigation // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. P. 251904. <https://doi.org/10.1063/1.3602315>
44. *Gunderov D., Astanin V.* Influence of HPT Deformation on the Structure and Properties of Amorphous Alloys // Metals. 2020. V. 10. P. 415. <https://doi.org/10.3390/met10030415>
45. *Gunderov D.V., Churakova A.A., Astanin V.V., Asfandiyyarov R.N., Hahn H., Valiev R.Z.* Accumulative HPT of Zr-based bulk metallic glasses // Mater. Lett. 2020. V. 261. P. 127000. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127000>
46. *Masumoto T., Maddin R.* Structural stability and mechanical properties of amorphous metals // Mater. Sci. Eng. 1975. V. 19. P. 1–24. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(75\)90002-6](https://doi.org/10.1016/0025-5416(75)90002-6)
47. *Wang X.D., Bednarcik J., Saksi K., Franz H., Cao Q.P., Jiang A.Z.* Tensile behavior of bulk metallic glasses by in situ x-ray diffraction // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. P. 081913. <https://doi.org/10.1063/1.2773945>

48. *Stoica M., Das J., Bednarcik J., Franz H., Mattern N., Wang W.H., Eckert J.* Strain distribution in $Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al_{10}$ bulk metallic glass investigated by in situ tensile tests under synchrotron radiation // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 104. P. 013522. <https://doi.org/10.1063/1.2952034>
49. *Wang X.D., Bednarcik J., Franz H., Lou H.B., He Z.H., Cao Q.P., Jiang J.A.* Local strain behavior of bulk metallic glasses under tension studied by in situ x-ray diffraction // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 94. P. 011911. <https://doi.org/10.1063/1.3064136>
50. *Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Афоникова Н.С., Кобелев Н.П.* Влияние деформации на изменение структуры аморфной фазы $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ // *ФТТ.* 2010. Т. 52. № 9. С. 1763–1768. <https://doi.org/10.1134/S1063783410090179>
51. *Hebert R.J., Boucharat N., Perepezko J.H., Rösner H., Wilde G.* Calorimetric and microstructural analysis of deformation induced crystallization reactions in amorphous $Al_{88}Y_7Fe_5$ alloy // *J. Alloys Compd.* 2007. V. 434. P. 18–21. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.134>
52. *Abrosimova G., Chirkova V., Pershina E., Volkov N., Sholin I., Aronin A.* The Effect of Free Volume on the Crystallization of $Al_{87}Ni_8Gd_5$ Amorphous Alloy // *Metals.* 2022. V. 12. P. 332. <https://doi.org/10.3390/met12020332>
53. *Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V.* Bulk Nanostructured Materials from Severe Plastic Deformation // *Prog. Mater. Sci.* 2000. V. 45. P. 103–189. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00007-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00007-9)
54. *Degtyarev M.V., Chashchukhina T.I., Voronova L.M., Patselov A.M., Pilyugin V.P.* Influence of the relaxation processes on the structure formation in pure metals and alloys under high-pressure torsion // *Acta Mater.* 2007. V. 55. P. 6039–6050. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.04.017>
55. *Zhilyaev A.P., Langdon T.G.* Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications // *Progress in Materials Science.* 2008. V. 53. P. 893–979. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.03.002>
56. *Chashchukhina T.I., Degtyarev M.V., Voronova L.M.* Effect of pressure on the evolution of copper microstructure upon large plastic deformation // *Physics of metals and metallography.* 2010. V. 109. P. 201–209. <https://doi.org/10.1134/S0031918X10020122>
57. *Скрышевский А.Ф.* Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высшая школа, 1980. 328 с.
58. *Gunderov D.V., Boltynjuk E.V., Sidikov V.D., Abrosimova G.E., Churakova A.A., Kilmametov A.R., Valiev R.Z.* Free volume measurement of severely deformed $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$ bulk metallic glass // *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series.* 2018. V. 1134. P. 012010. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1134/1/012010>
59. *Абросимова Г.* Эволюция структуры аморфных сплавов // *УФН.* 2011. Т. 181. № 12. С. 1265. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0181.201112b.1265>
60. *Abrosimova G., Aronin A., Budchenko A.* Amorphous phase decomposition in Al–Ni–RE system alloys // *Mater. Letters.* 2015. V. 139. P. 194–196. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.10.076>
61. *Abrosimova G., Aronin A.* On decomposition of amorphous phase in metallic glasses // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2017. V. 50. № 1–2. P. 55–61. http://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_15017/07_15017_abrosimova.pdf
62. *Abrosimova G., Gunderov D., Postnova E., Aronin A.* Changes in the Structure of Amorphous Alloys under Deformation by High-Pressure Torsion and Multiple Rolling // *Materials.* 2023. V. 16. P. 1321. <https://doi.org/10.3390/ma16031321>
63. *Бойчишин Д., Ковбуз М., Герцик О., Носенко В., Котур Б.* Влияние структурирования аморфных металлических сплавов $Al_{87}Y_{5-x}Gd_xNi_{8-y}$ ($x = 0, 1, 5; y = 0, 4$) на их механические свойства // *ФТТ.* 2013. Т. 55. № 2. С. 209–212.
64. *Microstructure and properties of Materials / Ed. J.C.M. Li.* World Scientific. Singapore, 2000. 439 p.
65. *Lewandowski J.J., Wang W.H., Greer A.L.* Intrinsic plasticity or brittleness of metallic glasses // *Phil. Mag. Letters.* 2005. V. 85. P. 77–87. <https://doi.org/10.1080/09500830500080474>
66. *Глезер А.М., Шурыгина Н.А.* Аморфно-нанокристаллические сплавы. М., Физматлит, 2013. 452 с.
67. *Gu X.J., Poon S.J., Shiflet G.J., Widom M.* Ductility improvement of amorphous steels: Roles of shear modulus and electronic structure // *Acta Materialia.* 2008. V. 56. P. 88–94. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.09.011>
68. *Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото Л.* Аморфные металлы. М.: Металлургия, 1987. 328 с.
69. *Zhang Z., Keppens V., Liaw P.K., Yokoyama Y., Inoue A.* Elastic properties of Zr-based bulk metallic glasses studied by resonant ultrasound spectroscopy // *J. Mater. Res.* 2007. V. 22. P. 364–367. <https://doi.org/10.1557/jmr.2007.0040>
70. *Kassner M.E., Smith K., Eliasson V.* Creep in amorphous metals // *J. Mater. Res. Tech.* 2015. V. 4. P. 100–107. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.11.003>
71. *Физические величины. Справочник / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З.* М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.3'71'24:551.345:539.3

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ
ОБРАБОТКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СПЛАВОВ Cu–Al–Ni–(B) С ТЕРМОУПРУГИМ
МАРТЕНСИТНЫМ ПРЕВРАЩЕНИЕМ

© 2023 г. А. Э. Свирид^{а, *}, В. Г. Пушин^а, В. В. Макаров^а, Н. Н. Куранова^а

^аИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620077 Россия

*e-mail: svirid2491@rambler.ru

Поступила в редакцию 26.04.2023 г.

После доработки 26.05.2023 г.

Принята к публикации 05.06.2023 г.

Впервые исследованы поликристаллические $\alpha + \beta$ -сплавы системы Cu–Al–Ni, легированные бором, подвергнутые высокотемпературной термомеханической обработке (ВТМО) ковкой и прокаткой. Используя оптическую, растровую и просвечивающую электронную микроскопию, рентгенофазовый анализ в комплексе с измерениями механических свойств на растяжение, изучены особенности микроструктуры и фазового состава, а также механических свойств этих сплавов. Определены особенности микроструктуры и механического поведения сплавов с различным содержанием алюминия и бора после ВТМО. Сплавы были получены в мелкозернистом состоянии, что обеспечило повышение функциональных прочностных и пластических характеристик. Предложена схема ВТМО объемных сплавов Cu–Al–Ni–(B).

Ключевые слова: медные сплавы, легирование бором, микроструктура, высокотемпературная термомеханическая обработка, термоупругое мартенситное превращение, механические свойства

DOI: 10.31857/S0015323023600661, EDN: PGVDTС

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все более важными становятся задачи разработки методов получения, оптимального легирования и термомеханической обработки поликристаллических материалов с целью их упрочнения и одновременно пластификации для последующего разнообразного индустриального применения. К перспективным полифункциональным материалам относятся медные ($\alpha + \beta$)- и β -сплавы с термоупругими мартенситными превращениями (ТМП) и эффектами памяти формы (ЭПФ) на основе системы Cu–Al–Ni. Сплавы данной системы отличаются невысокой стоимостью при производстве, технологичностью при обработке и превосходной тепло- и электропроводностью [1, 2].

В монокристаллах низкомодульных цветных сплавов с ЭПФ за их высокую структурно-фазовую термомеханическую обратимость и высокую сверхупругость ответственно формирование термоупругого мартенсита. При реализации ТМП под влиянием температуры или внешней нагрузки формируются структурно-морфологические и размерно-ориентационные характеристики [3, 4]. Однако высокая хрупкость сплавов Cu–Al–Ni в по-

ликристаллическом состоянии затрудняет практическую реализацию в них данных термомеханических эффектов. В обычном крупнозернистом состоянии данные сплавы отличаются низкими пластичностью, трещиностойкостью, усталостная долговечность, и уже при деформации 3–5% они испытывают хрупкое интеркристаллитное разрушение [4]. Интеркристаллитная хрупкость является одной из ключевых причин, препятствующих практическому использованию данных сплавов с ЭПФ [5, 6]. Снижение пластичности эвтектоидных медных сплавов обусловлено также химической ликвацией и зернограничным распадом, прежде всего при температурах ниже границы эвтектоидного распада ($T_{\text{эп}}$), близкой 840 К [6]. Более того, свойственная медным сплавам крупнозернистость (размер зерен достигает нескольких миллиметров) усугубляет данное явление. Не менее специфической причиной интеркристаллитного разрушения медных сплавов с ЭПФ является высокая анизотропия упругих модулей $A = C_{44}/C'$ (12–13 единиц), метастабильных по отношению к ТМП. Для упругоизотропных низкомодульных и пластичных сплавов никелида титана, фактор анизотропии A составляет 1–2 [6–8]. В сплавах с

крупнозернистой структурой упругая анизотропия при ТМП приводит к значительным упругим напряжениям, которые локализуются на стыках мартенситных пакетов и особенно на границах зерен, а уровень таких напряжений тем больше, чем крупнее зерна (при меньшей протяженности границ) сплавов. Напротив, когда сплавы на медной основе после выплавки, горячей деформации и термообработки приобретают мелкозернистую (МЗ) структуру (не более 50 мкм), это приводит к улучшению их механических свойств. Удлинение до разрушения увеличивается на 40–50%, напряжение – почти на 30%, сопротивление усталостному разрушению увеличивается в 10–100 раз [4].

Различные методы получения сплавов с ЭПФ с мелко- и ультрамелкозернистой зеренной структурой рассмотрены в работах [9–16]. Подробно описаны эффективные способы подавления роста зерен при кристаллизации за счет легирования дополнительным компонентом в малых концентрациях [4, 16, 17]; быстрой закалки из расплава тонких лент [18, 19]; порошковой металлургии [20]; деформации высокотемпературным одноосным сжатием [11–13], прокаткой или волочением [21, 22]. При реализации метода целового микролегирования для получения мелкозернистой структуры в объемных сплавах Cu–Al–Ni необходимо учитывать, что вводимые по отдельности или комплексно добавки имеют небольшую растворимость при легировании данных сплавов. Кроме того, некоторые из них будут образовывать соединения с основными химическими элементами в виде дисперсных частиц, которые, в свою очередь, также сдерживают рост зерен, но могут приводить к охрупчиванию сплавов. Так, в работах [4, 17, 20] изучено влияние легирования Ti, V или Mn на измельчение зеренной структуры в сплавах Cu–Al–Ni. Установлено, что добавка Ti и V в литых сплавах при кристаллизации вызывает подавление процессов образования и роста столбчатых кристаллов-зерен и разноточности, и напротив, формирование мелких равноосных зерен, предотвращая трещинообразование при кристаллизации и последующей прокатке. Отмечается, что с введением титана или ванадия при холодной прокатке или волочении в сплаве достигается степень деформации около 10%, что невозможно реализовать в тройном сплаве Cu–Al–Ni. При реализации ТМП в мелкозернистых сплавах, изготовленных такими способами, обратимая деформация равна 5%, тогда как псевдоупругая около 5.5%, что на 1–1.5% выше, чем в крупнозернистых образцах тройных сплавов [4, 21, 22].

Также одной из эффективных микродобавок для измельчения зеренной структуры литых сплавов Cu–Al–Ni является бор [4, 16]. Однако влияние легирования бором практически не изучено. Поэтому целью настоящей работы было изучение

структурно-фазового состояния поликристаллических $\alpha + \beta$ -сплавов системы Cu–Al–Ni–B, полученных высокотемпературной термомеханической обработкой (ВТМО) для обеспечения оптимального комплекса механических свойств.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Были исследованы $\alpha + \beta$ -сплавы Cu–Al–Ni–B эвтектоидных составов с различными концентрациями Cu, Al (10–11 мас. %), Ni (3–4 мас. %) и B (0.2–0.3 мас. %). Они были выплавлены из высокочистых компонентов (чистотой 99.99%) и порошка бора в отделе прецизионных сплавов ЦКП ИФМ УрО РАН. Слитки сплавов были подвергнуты гомогенизирующему отжигу при температуре 1273 К, 8 ч и высокотемпературной термомеханической обработке, которую проводили в несколько этапов (рис. 1).

Цилиндрические заготовки сплавов с исходными размерами высотой $h_0 = 15$ мм и диаметром $D_0 = 10$ мм были подвергнуты горячей ковке с предварительной выдержкой 20 мин при 1173 К и закалкой в воду. Таким образом были получены заготовки сплавов с размерами $h_1 \approx 5$ мм и $D_1 \approx 23$ мм. Второй этап ВТМО включал в себя повторный нагрев сплавов на температуру 1250 К. Такие температуры нагрева были выбраны нами для деформации в однофазной β -области. На втором этапе выполняли горячую прокатку в несколько проходов до утонения заготовок до 1 мм ($\epsilon \approx 80\%$). Данная обработка усложнялась тем, что прокатные валки не подогреваются и поэтому заготовки сплавов при проходе остывали до температур приблизительно 973–923 К. Поэтому перед каждым последующим проходом заготовки повторно нагревали до 1250 К и выдерживали 60 с. Деформированные полосы сплавов длиной 120 мм, шириной 15 мм и толщиной $t = 1$ мм нагревали в течение 60 с для последующей закалки в воду. Все полученные сплавы после ВТМО подвергали релаксационному отжигу при 423 К, 20 мин.

Структуру и фазовый состав сплавов изучали методами рентгеновской дифрактометрии, оптической микроскопии (ОМ), просвечивающей и растровой электронной микроскопии (ПЭМ и РЭМ). Рентгеноструктурные исследования проводили в монохроматизированном медном излучении K_α на дифрактометре Brucker Advance D8. Использовали оборудование ЦКП ИФМ УрО РАН: ПЭМ Tescan G² 30 (при ускоряющем напряжении 300 кВ) и РЭМ Tescan Mira, оснащенный приставкой энергодисперсионного анализа Ultim Max 100 Oxford Inst. (при ускоряющем напряжении 30 кВ). Финишное утонение фольг диаметром 3 мм выполняли на установке GATAN PIPS II. Испытания на растяжение тонких полос толщиной до 3 мм

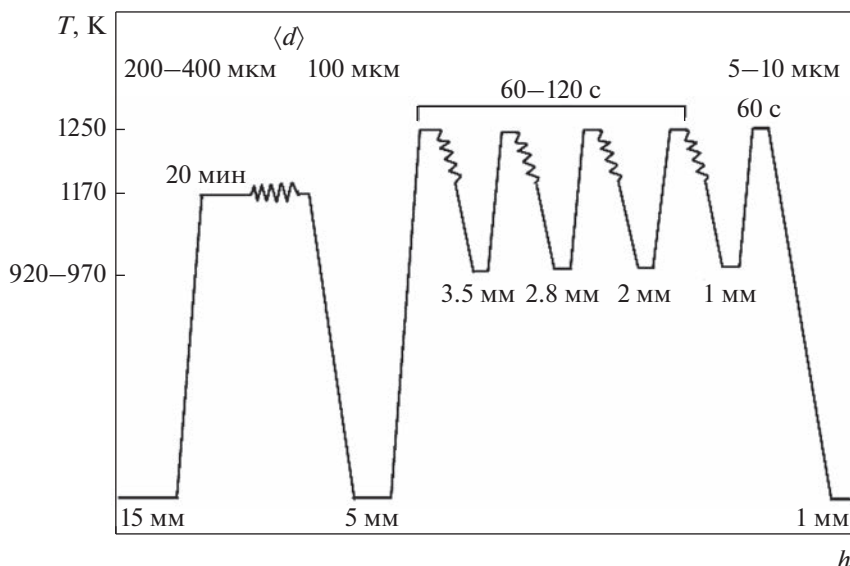


Рис. 1. Схема ВТМО сплавов с указанием температур, среднего размера зерен $\langle d \rangle$, времени выдержки и толщины заготовки h , мм.

и определение их механических свойств проводили по ГОСТ-11701-84.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В сплавах системы Cu–Al–Ni при температуре 838 К ($T_{эп}$) и ниже в равновесных условиях происходит эвтектоидный распад β -фазы на α -фазу (a_{α} близок к 0.361 нм, с ГЦК-решеткой) и γ_2 -фазу (на основе интерметаллида Cu_9Al_4 с кубической решеткой $D8_3$, a_{γ_2} близок к 0.870 нм), а также $\beta'_2 - B2'$ на основе NiAl ($a_{B2'}$ близок к 0.289 нм). В проведенных ранее исследованиях было установлено, что закалка сплавов системы Cu–Al–Ni из однофазной β -области предотвращает эвтектоидный распад [9–16].

Легирование никелем в количестве 3–4 мас. % снижает диффузионную подвижность атомов меди и алюминия, сдерживая тем самым эвтектоидный распад высокотемпературной β -фазы при закалке, тогда как повышение концентрации алюминия приводит к снижению критических температур M_s , M_f , A_s , A_f [15]. При этом в процессе охлаждения или термической обработки при температурах выше M_s , наряду с распадом может происходить атомное упорядочение $A2(\beta) \rightarrow B2(\beta_2) \rightarrow D0_3(\beta_1)$.

Для получения мелкозернистых $\alpha + \beta$ -сплавов системы Cu–Al–Ni в исходном состоянии было проведено комплексное легирование бором с различными концентрациями и ВТМО, включающая в себя гомогенизирующий отжиг и горячую деформацию (рис. 1).

Рентгенограммы четырехкомпонентных сплавов с бором Cu–11Al–4Ni–0.2B и Cu–10Al–3Ni–

0.3B послековки и закалки или ВТМО и трехкомпонентного сплава Cu–11Al–4Ni после ВТМО представлены на рис. 2. Данные параметров кристаллических решеток основных фаз, присутствующих в сплавах, представлены в табл. 1.

По данным рентгенодифракционных исследований в сплавах охрупчивающая γ_2 -фаза не обнаружена. Все сплавы содержат α -фазу. Наблюдаются также мартенситные фазы β'_1 и γ'_1 . Видно, что добавка бора не оказывает влияния на фазовый состав исследованных сплавов, однако присутствуют пики, относящиеся к боридам алюминия. Деформация горячей ковкой при температуре 1173 К с последующей закалкой приводит к измельчению зерен до 100–200 мкм.

Отметим, что в полученных данным методом сплавах происходит ТМП по схеме $\beta_1 \rightarrow \beta'_1(18R)$ или $\beta_1 \rightarrow \beta'_1(18R) + \gamma'_1(2H)$. ВТМО обеспечила прохождение в сплавах в аустенитном состоянии процессов рекристаллизации смешанного типа: динамической, непосредственно во времяковки или прокатки через валки, и статической, проходящей во время нагрева сплавов между проходами. Можно отметить, что при съемке рентгенограмм без вращения образца наблюдали осевую коаксиальную деформационно-рекристаллизационную текстуру аустенита типа $\langle 111 \rangle \alpha$, наследуемую при охлаждении до комнатной температуры мартенситными фазами.

Для уточнения реальных изменений микроструктуры и фазового состава сплавов в результате ВТМО были проведены РЭМ и ПЭМ-исследования и рентгенофазовый анализ. Показано, что

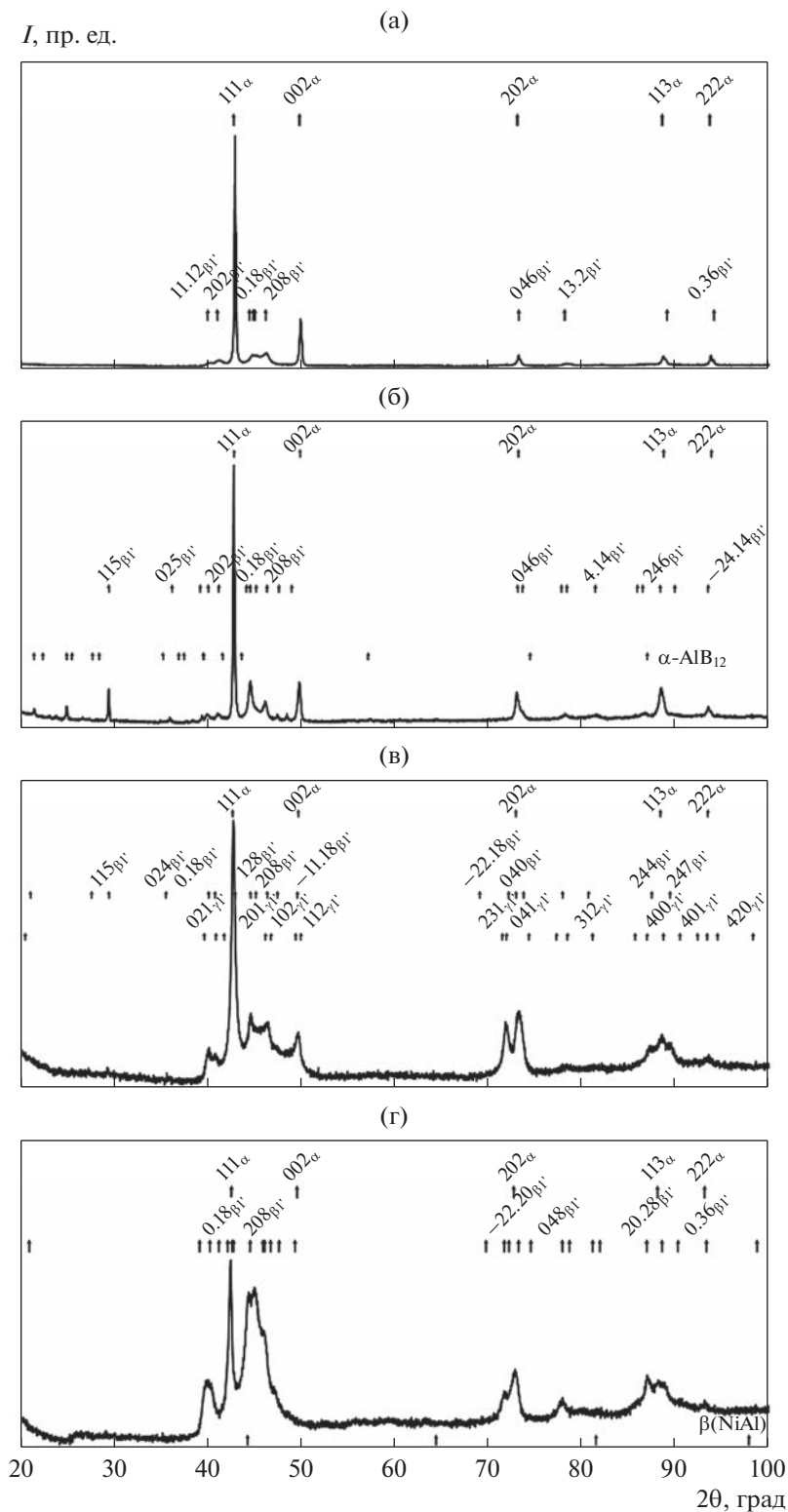


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы сплава Cu–11Al–4Ni–0.2V послековки и заковки от 1223 К (а) и после VTMO (б), Cu–10Al–3Ni–0.3V после VTMO (в), Cu–11Al–4Ni после VTMO (г).

после VTMO в сплаве Cu–11Al–4Ni–0.2V сформировалась МЗ-структура с α -зернами до 10 мкм, которая имеет на 2–3 порядка более дисперсные

зерна-кристаллиты по сравнению с исходной крупнозернистой (КЗ) структурой (рис. 3а). В микроструктуре сплава наблюдали искривлен-

Таблица 1. Параметры кристаллических решеток фаз α , β'_1 , γ'_1 в сплавах Cu–Al–Ni–(B)

Сплав и обработка	Фаза	Параметры фазы			
		a , нм	b , нм	c , нм	β , град
Cu–11Al–4Ni–0.2В ковка и закалка	α	0.364			
	β'_1	0.445	0.523	3.805	91.0
Cu–11Al–4Ni–0.2В ВТМО	α	0.365			
	β'_1	0.445	0.524	3.798	94.4
Cu–10Al–3Ni–0.3В ВТМО	α	0.367			
	β'_1	0.446	0.523	3.799	94.3
	γ'_1	0.441	0.534	0.432	
Cu–11Al–4Ni ВТМО	α	0.368			
	β'_1	0.442	0.507	3.825	94.5
	γ'_1	0.440	0.545	0.435	

ные и не имеющие правильной полиэдрической формы границы зерен, что свойственно динамической рекристаллизации. Наблюдали как достаточно крупные отдельные зерна α -фазы, так и наиболее часто встречающиеся мелкие (до 5 мкм), образовавшиеся, очевидно, вследствие статической рекристаллизации (рис. 3б). Исследование тонкой структуры в ПЭМ позволило обнаружить дефекты упаковки. В темнопольном режиме изображения наблюдаются также дисперсные выделения, вероятно, $B2'$ -фазы (размером менее 1 нм) с характерными сателлитами вблизи рефлексов α -фазы на электронограмме, которые, по-видимому, образовались вследствие проэвтектоидного распада во время остывания сплава между проходами через валки (см. на вставке на рис. 3в). Данную фазу наблюдали преимущественно в теле α -зерен, что указывает на гомогенный характер распада (рис. 3в, 3г).

Структура сплава Cu–10Al–3Ni–0.3В после ВТМО в согласии с рентгеноструктурным фазовым анализом состояла из МЗ зерен, размеры которых не превышали 100 мкм, а по их границам наблюдали сформированные в результате рекристаллизации МЗ зерна α -фазы с размерами до 10 мкм (рис. 4). Были обнаружены также пакеты мартенсита, образованные при резком охлаждении после ВТМО.

Структура сплава без добавки бора Cu–11Al–4Ni после ВТМО отличалась от структуры сплава-прототипа с бором после такой же обработки. Методами ОМ и РЭМ установлено, что сплав имеет микроструктуру, состоящую из мартенситных зерен пакетной морфологии 18R-мартенсита, размеры которых не превышали 200 мкм (рис. 5).

Микроструктурные данные хорошо согласуются с рентгенографическими исследованиями. При этом наблюдаемые брэгговские отражения существенно уширены (при полуширине до 2 град), совпадают с наиболее сильными линиями обеих мартенситных фаз и, наконец, имеется выраженная кристаллографическая текстура деформации типа $\langle 111 \rangle \alpha$ (рис. 2г). Отсутствие в данном сплаве бора при ВТМО привело к беспрепятственному движению границ и, как следствие, к росту зерен.

Для определения механического поведения деформированных сплавов с различным содержанием легирующих элементов, были проведены механические испытания на одноосное растяжение.

Кривые “напряжение–деформация” испытаний на растяжение при комнатной температуре ряда изученных поликристаллических сплавов, подвергнутых ВТМО, приведены на рис. 6.

Из анализа данных механических испытаний следует, что добавка бора оказывает положительное влияние на механические свойства, такие как предел прочности σ_b и относительное равномерное удлинение δ . Наилучшие свойства по пластичности продемонстрировали двухфазные ($\alpha + \beta$)-сплавы с МЗ-структурой Cu–11Al–4Ni–0.2В и Cu–10Al–3Ni–0.3В, легированные бором (рис. 6). Видно, что при увеличении нагрузки деформация происходила в условиях умеренного упрочнения, завершающегося разрушением образцов при высоких значениях σ_b (до 750 МПа) после значительной для данных сплавов пластической деформации до 20%. Это на 150 МПа больше, чем в сплавах без бора после ВТМО.

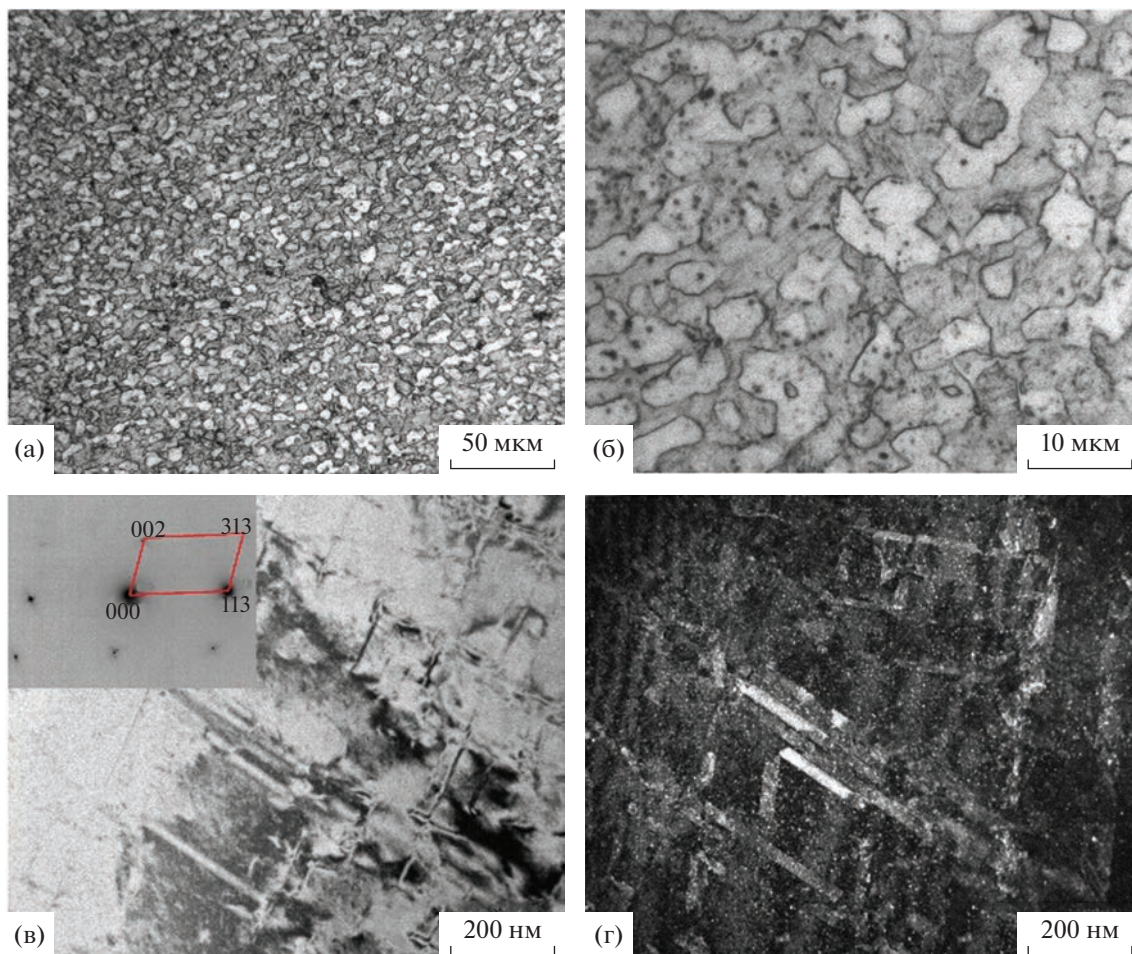


Рис. 3. ОМ- (а, б), светло- (в) и темнопольное (г) ПЭМ-изображения микроструктуры сплава Cu–11Al–4Ni–0.2В после ВТМО. На вставке – соответствующая электронограмма с обозначением рефлексов.

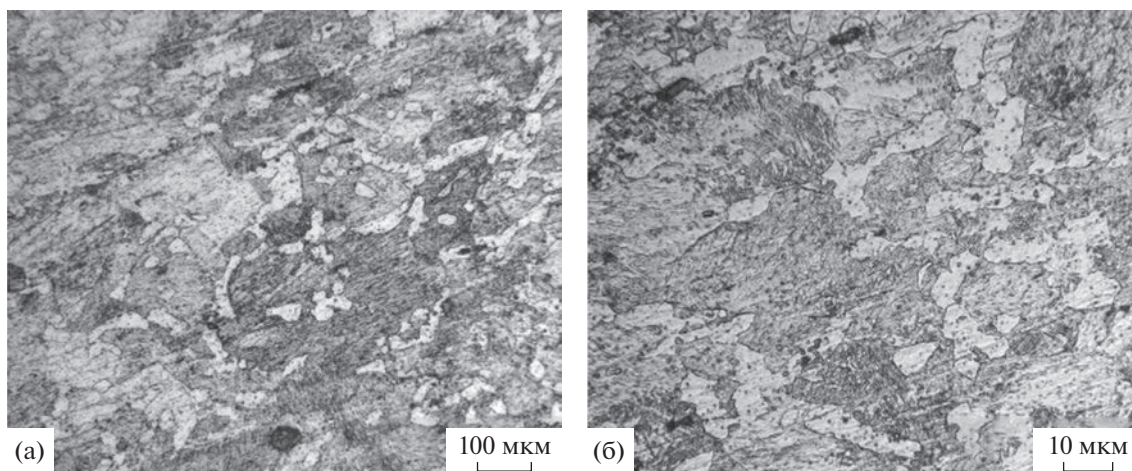


Рис. 4. ОМ-изображения микроструктуры сплава Cu–10Al–3Ni–0.3В после ВТМО.

Ранее нами было установлено [16], что равномерно распределенные частицы бора оказывают “барьерный” эффект для роста зерен и огрубления микроструктуры при термическом воздей-

ствии на сплавы. И таким образом, локализуясь на границах, предотвращают зарождение и рост трещин в исследованных сплавах после ВТМО. Более того, ВТМО сплавов инициировала проэв-

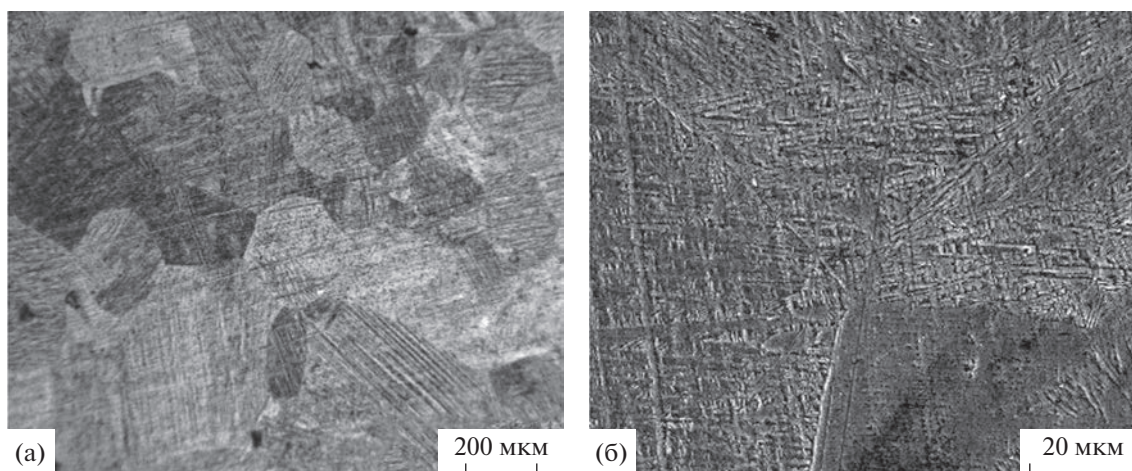


Рис. 5. ОМ- (а) и РЭМ-изображения (б) микроструктуры сплава Cu–11Al–4Ni после VTMO.

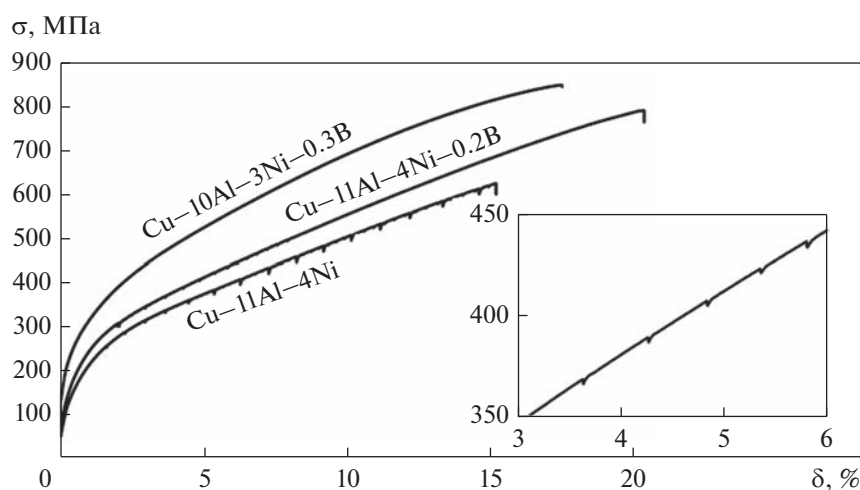


Рис. 6. Кривые напряжение–деформация σ – δ при растяжении сплавов Cu–10Al–3Ni–0.3B, Cu–11Al–4Ni–0.2B, Cu–11Al–4Ni после VTMO. На вставке увеличенный фрагмент участка кривой для сплава Cu–11Al–4Ni–0.2B.

тектоидный распад пересыщенного β -твердого раствора с формированием дисперсной $B2'$ -фазы в α -зернах, что также обеспечивает дополнительный упрочняющий эффект при деформации растяжением.

Известно, что основным механизмом деформации сплавов с ЭПФ, имеющих полностью мартенситное состояние, независимо от типа внутренних дефектов, является деформация двойникованием. Обращает на себя внимание “пилообразный” участок кривой растяжения сплава Cu–11Al–4Ni–0.2B при напряжениях 300–500 МПа (рис. 6, вставка). Такое поведение связано с переориентацией двойниковой мартенситной структуры в процессе деформации. Подобный “пилообразный” вид кривой растяжения наблюдали также для трехкомпонентного сплава Cu–11Al–4Ni. На

кривой растяжения видно, что процесс переориентации или раздвойникового мартенсита проходил при нагрузках с равными интервалами. В данном случае напряжение начала переориентации двойникового мартенсита было зафиксировано при напряжении от 200 МПа. Этот процесс происходил до разрушения образца. В целом мартенситная деформация, включая раздвойникование и переориентацию мартенситных кристаллов в направлении действующих сил, вносит ощутимый вклад в способность сплава испытывать пластическую деформацию.

Сплав Cu–10Al–3Ni–0.3B после VTMO находился в основном в аустенитном состоянии и продемонстрировал относительно высокое деформационное упрочнение и, вместе с тем, значительное накопленное относительное удлине-

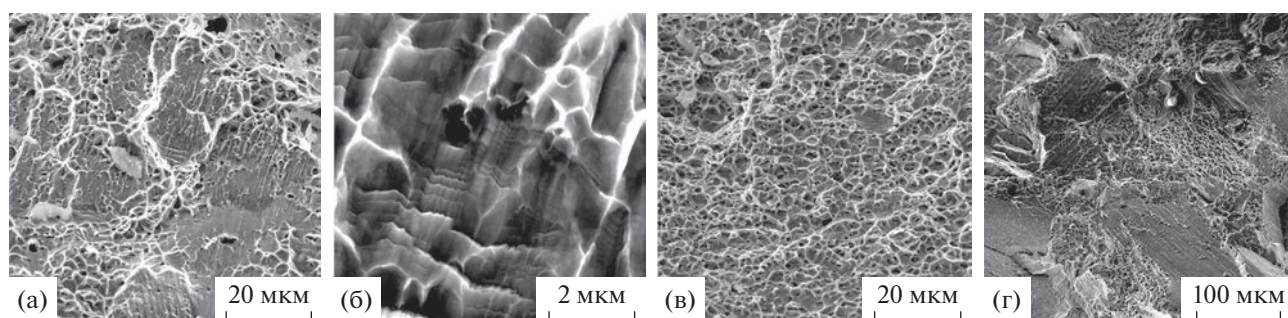


Рис. 7. РЭМ-изображения поверхности разрушения образцов сплавов Cu–10Al–3Ni–0.3B (а, б), Cu–11Al–4Ni–0.2B (в) и Cu–11Al–4Ni (г) ВТМО и одноосного разрушения.

ние, которое составило 18%. Площадка фазовой текучести, как и осциллирующее поведение кривой деформации, обусловленные протеканием деформационно-индуцированного ТМП или переориентации доменов мартенсита, в данном структурном состоянии не были выявлены. Вероятно, это обусловлено низким уровнем накопленной энергии для активации механизмов переориентации доменов мартенсита.

Исследования поверхности разрушения Cu–10Al–3Ni–0.3B сплава с помощью РЭМ позволили установить преимущественно мелкоячеистый вязкий внутризеренный механизм разрушения со средним размером ямок 2 мкм (рис. 7а). Более того, при больших увеличениях видна структура двойникового мартенсита (рис. 7б). Очевидно, что пластическая деформация растяжением способствовала созданию деформационно-индуцированной УМЗ-структуры нанодвойникового мартенсита, ответственного за высокие прочностные свойства сплава.

Поверхность излома сплава Cu–11Al–4Ni–0.2B имела также вязкий характер. При этом микродеформация концентрировалась в равноосных ячеистых субмикрофрагментах, размерами в диапазоне 500 нм–3 мкм (рис. 7в).

В отличие от сплавов, легированных бором, трехкомпонентный сплав Cu–11Al–4Ni обладал смешанным квазихрупким (вязко-хрупким) механизмом разрушения. По-видимому, оно происходило как по границам крупных исходных β -зерен, так и по пакетам мартенсита. Наличие мелких ямок указывает на формирование после ВТМО субструктуры из α - и β -зерен (рис. 7г).

ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате проведенных исследований структурно-фазового состояния поликристаллических сплавов системы Cu–Al–Ni–B, полученных высокотемпературной термомеханической обработкой, можно сделать следующие выводы:

1. ВТМО обеспечивает получение массивных полос с мелкозернистой структурой с размерами зерен менее 15 мкм.

2. Установлены ключевые механизмы (динамическая и статическая рекристаллизация при деформации ковкой или прокаткой, а также деформация двойникованием при мартенситном превращении), ответственные за эволюцию микроструктуры и фазового состава при внешних воздействиях, контролируемых по температуре и степени пластической деформации. Деформация при температурах выше эвтектоидного распада позволила измельчить зеренную структуру сплавов, что в свою очередь определило комплекс повышенных механических свойств.

3. Предложена схема ВТМО для получения крупноразмерных прочных и пластичных полос сплавов на основе Cu–Ni–Al–B.

4. Установлено, что такая схема позволяет избежать эвтектоидного распада с образованием охрупчивающей γ_2 -фазы.

5. Деформация сплавов Cu–Al–Ni–(B) в мартенситном состоянии при одноосном растяжении в основном осуществляется двойникованием или передвойникованием, о чем свидетельствуют “пилообразные” участки на кривых “напряжение–деформация”.

Синтез сплавов, в том числе легированных бором, и изучение влияния ВТМО на структуру и механические свойства выполнены за счет средств Российского научного фонда (проект № 22-72-00056, <https://rscf.ru/project/22-72-00056/>), ИФМ УрО РАН). Технологию ВТМО кованных сплавов осуществляли в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Структура”, № 122021000033-2). Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

Авторы благодарны Д.И. Давыдову и С.В. Афанасьеву за проведение ВТМО и механических испытаний сплавов на растяжение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Варлимонт Х., Дилей Л. Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота. М.: Наука, 1980. 205 с.
2. Лихачев В.А., Кузьмин С.Л., Каменцева З.П. Эффект памяти формы. Ленинград: ЛГУ, 1987. 218 с.
3. Курдюмов Г.В., Хандрос Л.Г. О термоупругом равновесии при мартенситных превращениях // ДАН СССР. 1949. Т. 66. № 2. С. 211–214.
4. Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю., Сэкигучи Ю., Тадаки Ц., Хомма Т., Миядзаки С. Сплавы с эффектом памяти формы. М.: Металлургия, 1990. 224 с.
5. Sedláček P., Seiner H., Landa M., Novák V., Šittner P., Mañosa L. Elastic Constants of bcc Austenite and 2H Orthorhombic Martensite in CuAlNi Shape Memory Alloy // Acta Mater. 2005. V. 53. P. 3643–3661.
6. Mañosa L., Jarque-Farnos S., Vives E., Planes A. Large temperature span and giant refrigerant capacity in elastocaloric Cu–Zn–Al shape memory alloys // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. P. 211904.
7. Dasgupta R. A look into Cu-based shape memory alloys: Present Scenario and future prospects // J. Mater. Res. 2014. V. 29. № 16. P. 1681–1698.
8. Пушин В.Г., Прокошкин С.Д., Валиев Р.З., Браиловский В., Валиев Э.З., Волков А.Е., Глезер А.М., Добаткин С.В., Дударев В.Ф., Жу Ю.Т., Зайнуллин Ю.Г., Колобов Ю.Р., Кондратьев В.В., Королев А.В., Коршунов А.И., Коуров Н.И., Кудреватых Н.В., Лотков А.И., Мейснер Л.Л., Попов А.А., Попов Н.Н., Разов А.И., Хусаинов М.А., Чумляков Ю.И., Андреев С.В., Батуринов А.А., Беляев С.П., Гришков В.Н., Гундеров Д.В., Дюпин А.П., Иванов К.В., Итин В.И., Касьямов М.К., Кашин О.А., Киреева И.В., Козлов А.И., Кунцевич Т.Э., Куранова Н.Н., Пушина Н.Ю., Рыклина Е.П., Уксусников А.Н., Хмелевская И.Ю., Шеляков А.В., Шкловер В.Я., Шорохов Е.В., Юрченко Л.И. Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч. I. Структура, фазовые превращения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 440 с.
9. Pushin V., Kuranova N., Marchenkova E., Pushin A. Design and Development of Ti–Ni, Ni–Mn–Ga and Cu–Al–Ni-based Alloys with High and Low Temperature Shape Memory Effects // Materials. 2019. V. 12. P. 2616–2640.
10. Лукьянов А.В., Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Свирид А.Э., Уксусников А.Н., Устюгов Ю.М., Гундеров Д.В. Влияние термомеханической обработки на структурно-фазовые превращения в сплаве Cu–14Al–3Ni с эффектом памяти формы, подвергнутом кручению под высоким давлением // ФММ. 2018. Т. 119. № 4. С. 393–401.
11. Свирид А.Э., Лукьянов А.В., Пушин В.Г., Белослудцева Е.С., Куранова Н.Н., Пушин А.В. Влияние температуры изотермической осадки на структуру и свойства сплава Cu–14 мас. % Al–4 мас. % Ni с эффектом памяти формы // ФММ. 2019. Т. 120. С. 1257–1263.
12. Свирид А.Э., Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Белослудцева Е.С., Пушин А.В., Лукьянов А.В. Эффект пластификации сплава Cu–14Al–4Ni с эффектом памяти формы при высокотемпературной изотермической осадки // Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46. С. 19–22.
13. Свирид А.Э., Лукьянов А.В., Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Макаров В.В., Пушин А.В., Уксусников А.Н. Применение изотермической осадки для мегапластической деформации beta-сплавов Cu–Al–Ni // ЖТФ. 2020. Т. 90. С. 1088–1094.
14. Свирид А.Э., Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Макаров В.В., Уксусников А.Н. Влияние термообработки на структуру и механические свойства нанокристаллического сплава Cu–14Al–3Ni, полученного кручением под высоким давлением // ФММ. 2021. Т. 122. № 9. С. 948–956.
15. Pushin V., Kuranova N., Svirid A., Uksusnikov A., Ustyugov Y. Design and Development of High-Strength and Ductile Ternary and Multicomponent Eutectoid Cu-Based Shape Memory Alloys: Problems and Perspectives // Metals. 2022. V. 12. P. 1289–1321.
16. Свирид А.Э., Куранова Н.Н., Макаров В.В., Пушин В.Г. Влияние добавки бора в сплавах Cu–Al–Ni–B с термоупругим мартенситным превращением на структуру и механические свойства // ФММ. 2023. Т. 124. № 5. С. 417–427.
17. Saud S.N., Hamzah E., Abubakar T., Bakhsheshi-Rad H.R. Correlation of microstructural and corrosion characteristics of quaternary shape memory alloys Cu–Al–Ni–X (X = Mn or Ti) // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2015. V. 25. P. 1158–1170.
18. Lojen G., Anzel I., Kneissi A., Križman A., Unterweger E., Kosec B., Bizjak M. Microstructure of rapidly solidified Cu–Al–Ni shape memory alloy ribbons // J. Mater. Processing Technology. 2005. V. 162–163. P. 220–229.
19. Lovey F.C., Condo A.M., Guimpel J., Yacaman M.J. Shape memory effect in thin films of a Cu–Al–Ni alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2008. V. 481–482. P. 426–430.
20. Li Z., Pan Z.Y., Tang N., Jiang Y.B., Liu N., Fang M., Zheng F. Cu–Al–Ni–Mn shape memory alloy processed by mechanical alloying and powder metallurgy // Mater. Sci. Eng. A. 2006. V. 417. P. 225–229.
21. Mukunthan K., Brown L.C. Preparation and properties of fine grain β -CuAlNi strain-memory alloys // Met. Trans. A. 1988. V. 19A. P. 2921–2927.
22. Zhen Wang, Xue-feng Liu, Jian-xin Xie. Effects of solidification parameters on microstructure and mechanical properties of continuous columnar-grained Cu–Al–Ni alloy // Progress in Natural Sci. 2011. V. 21. P. 368–374.
23. Sun Y.S., Lorimer G.W., Ridley N. Microstructure and its development in Cu–Al–Ni alloys // Met. Trans. A. 1990. V. 21A. P. 585–588.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.721'781:539:89

ВТОРИЧНЫЕ ФАЗЫ В СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКЕ

© 2023 г. Е. И. Кузнецова^а, *, Т. П. Криницина^а, Ю. В. Блинова^а, М. В. Дегтярев^а

^аИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620990 Россия

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

Поступила в редакцию 13.03.2023 г.

После доработки 19.06.2023 г.

Принята к публикации 20.06.2023 г.

В процессе разработки способов получения сверхпроводящей керамики MgB_2 обнаружены вторичные фазы. Эти вторичные фазы идентифицированы, а механизмы их образования подробно обсуждены. Показано, что комплекс методов, включающий оптическую микроскопию в поляризованном свете, сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию, обеспечивает хорошие возможности для описания вторичных фаз в керамике MgB_2 , особенно, когда они не могут быть определены только с помощью рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: диборид магния, вторичные фазы, высшие бориды, оксид магния

DOI: 10.31857/S0015323023600417, EDN: AMKWAG

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее распространенных методов изготовления сверхпроводника MgB_2 является метод прямого синтеза смеси порошков Mg и В [1]. Синтез MgB_2 проводится двумя способами: Mg находится в твердом (твердофазный синтез) или в жидком (жидкофазный синтез) состоянии. Реакция между Mg и В при температурах, когда Mg находится в твердом состоянии, приводит к образованию в MgB_2 мелких пор и большего количества межзеренных связей. Недостаток этой реакции заключается в сохранении непрореагировавших Mg и В, устранение которых требует длительного отжига. Жидкофазный синтез позволяет получить большее количество сверхпроводящей фазы даже после короткой термической обработки. Этот тип реакции приводит к образованию более крупных зерен MgB_2 , больших пор и меньшего количества связей между зернами. Несмотря на то, что оба метода синтеза позволяют достигнуть относительно хороших сверхпроводящих свойств, плотность керамики MgB_2 после синтеза является довольно низкой, так как материал характеризуется высокопористой микроструктурой, что связано с высокой летучестью Mg при температурах выше его точки плавления 650°C . В связи с этим применяется механическое уплотнение исходной смеси – предварительное компактирование порошков.

В целом, свойства керамики MgB_2 сильно зависят от условий синтеза, фазового состава и микроструктуры. Хотя многочисленные работы, рассмотренные в обзорах [2–4], и сообщают о

синтезе MgB_2 с применением различных методов и технологий, реализующих оптимальные условия для получения свободного от примесных фаз соединения, чистый однофазный продукт получить довольно трудно. Помимо основной кристаллической фазы в керамике MgB_2 присутствуют вторичные фазы, разнообразие которых также зависит от условий синтеза, температуры спекания и чистоты исходных порошков. Вторичные фазы, в частности MgO и высшие бориды магния, несомненно, являются ограничивающим фактором для J_c . С другой стороны, частицы вторичных фаз размером 2–10 нм могут служить центрами пиннинга и играть фундаментальную роль в формировании сверхпроводящих свойств [5].

Высшие бориды магния, как правило, образуются при температуре спекания выше 900°C . Соединения, которые известны своей стабильностью при комнатной температуре и хорошо описаны – это MgB_4 и MgB_7 [6]. Кроме того, известна менее исследованная фаза Mg_2B_{25} , которая была впервые обнаружена при получении сверхпроводящей MgB_2 керамики путем взаимодействия жидкого Mg с кристаллическим порошком β -ромбоэдрического бора при температуре 850°C [7, 8]. Стоит отметить, что даже в самых хорошо контролируемых условиях образование высших боридов в синтезированной при высоких температурах керамике MgB_2 практически неизбежно, как видно из фазовой диаграммы системы Mg–В [9]. Кроме того дополнительные трудности синтеза связаны с тем, что образование вторичных фаз нарушает стехиометрию MgB_2 матрицы [10]. В связи с этим

Таблица 1. Обработка и условия синтеза керамики MgB₂

№ обработки	Mg : B	Режим обработки	Фазовый состав (по данным РСА)
1	1 : 2	Компактирование в таблетки при $P=600$ МПа, затем спекание при $T = 1000^{\circ}\text{C}$, 1 ч	Основная фаза MgB ₂
2	1 : 2	Компактирование в таблетки при $P=1000$ МПа, затем спекание при $T = 900^{\circ}\text{C}$, 1 ч	Основная фаза MgB ₂
3	1.3 : 2	Отжиг при 400°C (в вакууме) + 600°C , 2 ч (в аргоне, 0.2 МПа) + 900°C , 1 ч (в аргоне, 0.2 МПа)	55% MgB ₂ 15% Mg 29% Mg ₂ B ₂₅ 1% MgO
4	1 : 2	Термобарический синтез: давление 1.5 ГПа, начальная температура 600°C , нагрев до 700°C в течение 1 ч, выдержка при 700°C , 2 ч	63 % MgB ₂ 37 % Mg
5	1 : 2	Отжиг при 1000°C , 2 ч в атмосфере аргона при давлении 1 МПа + деформация в камере “Тороид” при 5 ГПа при комнатной температуре + отжиг при 750°C , 1 ч в атмосфере Ar при $P = 1$ МПа	84% MgB ₂ 16 % MgO
6		Коммерческий порошок MgB ₂ отжиг при 700°C , 1 ч	MgB ₂
7	1 : 2	Отжиг при 900°C , 1 ч	94% MgB ₂ 6% MgO

необходимо как можно более точно определять состав этих вторичных фаз и контролировать их параметры, такие как размер частиц, площадь поверхности и характер распределения.

Сочетание методов современного материаловедения позволяет изучать многофазные керамические материалы с высокой степенью детализации, определяя состав матрицы, количество и элементный состав включений вплоть до следовых примесей. Однако использование, например, рентгеновской дифракции ограничивается образцами, в которых примесная фаза составляет значительную долю, т.е. более 0.5 мас. %.

Статья посвящена изучению вторичных фаз, образующихся в процессе получения керамики MgB₂.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Смесь из порошков магния чистотой 99.98 мас. % и металлического бора, полученного плавкой аморфного бора чистотой 96.93 мас. %, прессовали в таблетки. Соотношения Mg : B, условия синтеза керамики MgB₂ и фазовый состав, определенный по данным рентгено-структурного анализа (РСА), представлены в табл. 1. Отметим, что обработки № 1 и № 2 отличаются от других обработок тем, что порошки магния и бора прессовались в таблетки при повышенном давлении (600, 1000 МПа) – компактирование.

Микроструктурный фазовый анализ проведен методами:

1. РСА на дифрактометре Empyrean в излучении $\text{CuK}\alpha$.

2. Оптической микроскопии в поляризованном свете на приборе Neophot 32.

3. Сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Quanta-200, оснащенной системой Regasus для структурно-текстурного анализа (EBSD) и энергодисперсионным спектрометром EDAX для элементного микроанализа. Микроанализ состава образцов проводился при напряжении 30 кВ, изображения структуры получены в режиме обратно рассеянных электронов.

4. Просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM-200СХ и ПЭМ в режиме высокого разрешения на приборе Tecnai G² 30.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Высшие бориды магния и остаточные бор и магний

Структура керамики MgB₂ (обработка № 1), компактированной при $P = 600$ МПа и спеченной при температуре 1000°C , показана на рис. 1. Представлены энергодисперсионные спектры, полученные от матричной фазы и крупных глобулярных включений. На картах распределения элементов в глобулярных включениях, не содержащих Mg и O, наблюдается повышенное содержание бора. Включения и матрица имеют соотношения Mg : B, позволяющие оценить их как фазы Mg₂B₂₅ и MgB₂ соответственно. Обогащенные B частицы имеет округлую форму и сглаженные края, что указывает на то, что реакция жидкого

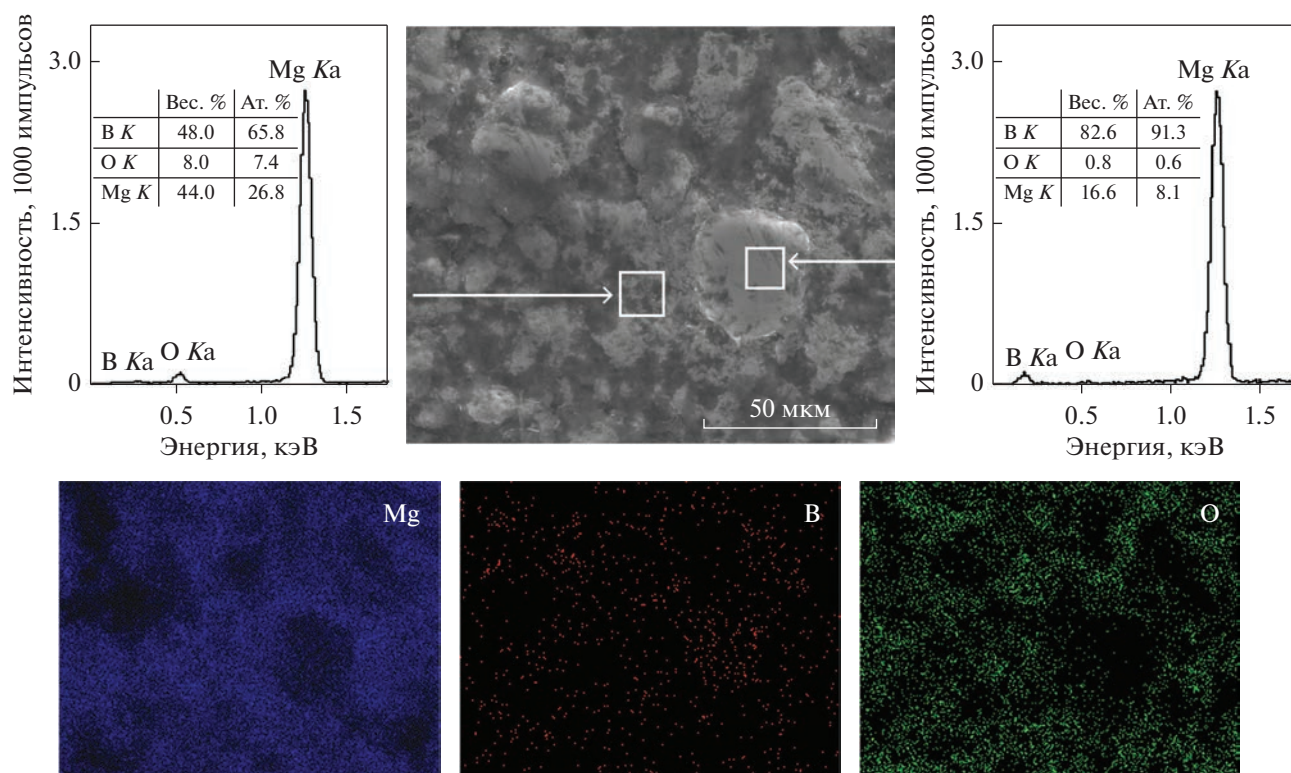


Рис. 1. Микроструктура (СЭМ) керамики MgB_2 (обработка № 1), энергодисперсионные спектры с результатами элементного анализа, полученные от матрицы (левый спектр) и фазы Mg_2B_{25} (правый спектр), и карты распределения Mg, B и O.

Mg и твердого B на границе частицы не затруднена. Фаза Mg_2B_{25} имеет кристаллическую структуру, аналогичную β -ромбоэдрическому бору (наиболее распространенному и термодинамически стабильному кристаллическому аллотропу бора) [7], поэтому легко превращается в MgB_2 в процессе синтеза. Как предполагается в работах [7, 11], фаза Mg_2B_{25} является предшественником образования MgB_2 ($Mg + B \rightarrow Mg_2B_{25} + Mg \rightarrow MgB_2$). Бор реагирует с жидким Mg с образованием частиц MgB_2/Mg_2B_{25} , которые по мере своего роста высвобождают B для реакции с большим количеством Mg с образованием фазы MgB_2 . Таким образом, авторы рассматривают MgB_2 керамику как композит, образованный растущими зернами MgB_2/Mg_2B_{25} , спаянными вместе межгранулярным MgB_2 .

Многие авторы отмечают, что при наблюдениях в обратно рассеянных электронах (СЭМ) фазы высших боридов всегда имеют более темный контраст, чем матричная фаза [12]. Более светлые участки должны быть больше обогащены магнием, чем темные (результат контраста из-за атомной массы). Отметим, что в фазе Mg_2B_{25} почти нет кислорода, значительное количество которого присутствует в матрице (рис. 1). Атомы кислорода, вытес-

няя из решетки MgB_2 атомы бора и занимая их позиции, дают возможность характеризовать матричную фазу, как фазу состава $Mg(B,O)_2$ [13].

Применение оптического микроскопа с использованием поляризованного света, обеспечивающего лучшую контрастность по сравнению с СЭМ-изображениями, позволяет хорошо разрешить богатые бором частицы фазы Mg_2B_{25} размером до 20 мкм, как показано на рис. 2. Поверхность частиц неровная, образующая “фьорды”. В результате взаимодействия твердой фазы Mg_2B_{25} и расплава Mg, в пограничной зоне кристаллизуется по перитектическому механизму сверхпроводящая фаза MgB_2 . В ходе такого взаимодействия расплав смачивает и фрагментирует твердую фазу [14]. Вследствие напряжений, возникающих во внешнем слое твердой фазы, из-за эффекта Ребиндера [15], этот слой сильно деформируется, что приводит к появлению трещин и искривлению границы раздела. Рост MgB_2 происходит от поверхности к центру частиц Mg_2B_{25} , но, как видно на рис. 2, не всегда достигает завершения.

Компактирование смеси порошков при большем давлении $P = 1000$ МПа и синтез при меньшей температуре $900^\circ C$ (обработка № 2) позволили получить керамику, структура которой соответствует следующей фазе синтеза — формированию вме-

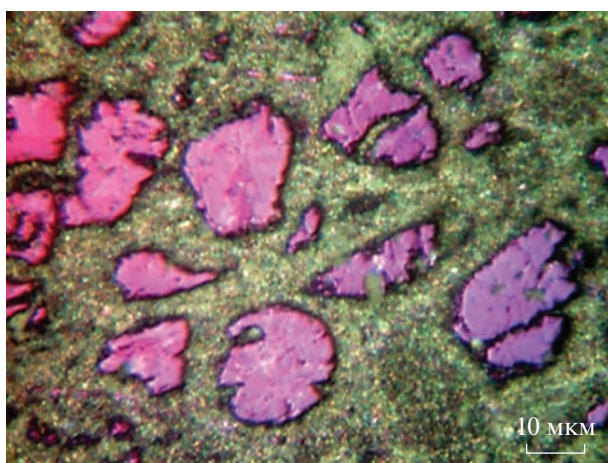


Рис. 2. Структура керамики MgB_2 (обработка № 1, оптическая микроскопия в поляризованном свете).

сто “композиата” MgB_2/Mg_2B_{25} областей, одни из которых обогащены бором, а другие кислородом (рис. 3). Причем и те, и другие по своему составу уже близки к стехиометрическому соединению MgB_2 , т.е. не являются примесными фазами.

Термобарический синтез при давлении 1.5 ГПа и относительно невысокой температуре 700°C (обработка № 4) позволил получить керамику, состоящую из областей MgB_2 почти стехиометрического состава (это бывшие обогащенные бором области) и стехиометрической матрицы $Mg(B, O)_2$ с растворенным в ней кислородом (рис. 4). По данным энергодисперсионного анализа, и в темных и в светлых областях очень мало кислорода, но в темных областях чуть выше содержание бора, что позволяет предположить, что кинетика реакции $Mg + B \rightarrow Mg_2B_{25} + Mg \rightarrow MgB_2$ благоприятна для синтеза сверхпроводящей фазы MgB_2 .

Тенденция образования примесных фаз при синтезе может определяться по косвенным признакам. Например, пики на рентгеновских дифрактограммах, характерные для кристаллического магния, и рефлексы на электронограммах, принадлежащие магнию [16], могут указывать на то, что будет присутствовать и некоторое количество непрореагировавшего бора. Атомы бора обеспечивают слабые центры рассеяния для дифракции рентгеновских лучей, поэтому количества этой фазы в образце может быть недостаточно, чтобы она проявилась на рентгенограммах. Бор, как легкий элемент, можно выявить только при больших концентрациях и если он не в аморфном состоянии. На рис. 5 представлена СЭМ-микрофотография структуры керамики, содержащей, согласно рентгеноструктурному анализу, 15% магния (обработка № 3). В центре микрофотографии плотная область неправильной формы более темного тона, чем ее окруже-

	Вес. %	Ат. %		Вес. %	Ат. %
B K	52.7	71.0	B K	39.0	57.1
O K	2.1	1.9	O K	9.4	9.3
Mg K	45.2	27.1	Mg K	51.6	33.6

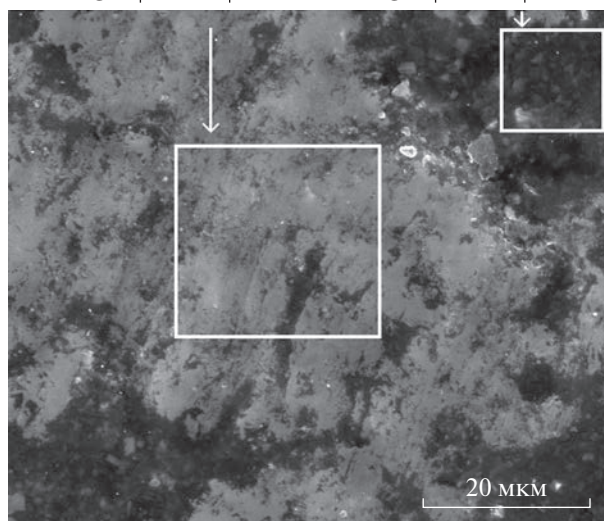


Рис. 3. Микроструктура (СЭМ) и количественное содержание элементов в выделенных областях керамики MgB_2 (обработка № 2).

ние. Энергодисперсионные спектры указывают на высокую концентрацию бора в этой области и отсутствие магния. Повышенное содержание кислорода на границе с бором, скорее всего, связано с загрязнением исходных порошков в ходе приготовления смеси для синтеза.

При высокой (900°C и выше) температуре MgB_2 разлагается на тетраборид магния и Mg [17] по реакции $2MgB_2 \rightleftharpoons MgB_4 + Mg$. Фазы MgB_2 и MgB_4 практически неразличимы визуалью при СЭМ-исследовании и энергодисперсионном анализе из-за небольшой разницы в содержании бора. Если есть контраст, показывающий, по крайней мере, две разные области, одна светлее другой, можно полагать, что это результат формирования контраста изображения за счет различной атомной массы. Согласно этому, более светлые участки должны быть богаче магнием, чем более темные. В принципе, если рентгенографически идентифицированы только две кристаллические фазы, которые соответствуют составам MgB_2 и MgB_4 , более светлые области будут принадлежать MgB_2 , а более темные – MgB_4 . Однако если фаза MgB_4 мелкодисперсная, и ее доля составляет менее 0.5 мас. %, т.е. не определяется рентгенографически, то попытка количественного определения элементов методом СЭМ приведет к неточным результатам из-за того, что объем анализируемой области превысит объем анализируемой частицы. Неизбежно будут получены ре-

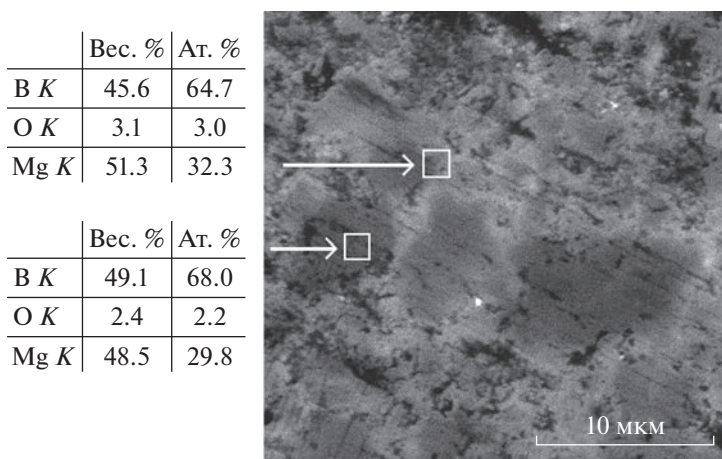


Рис. 4. Микроструктура (СЭМ) и количественное содержание элементов в выделенных областях керамики MgB_2 (обработка № 4).

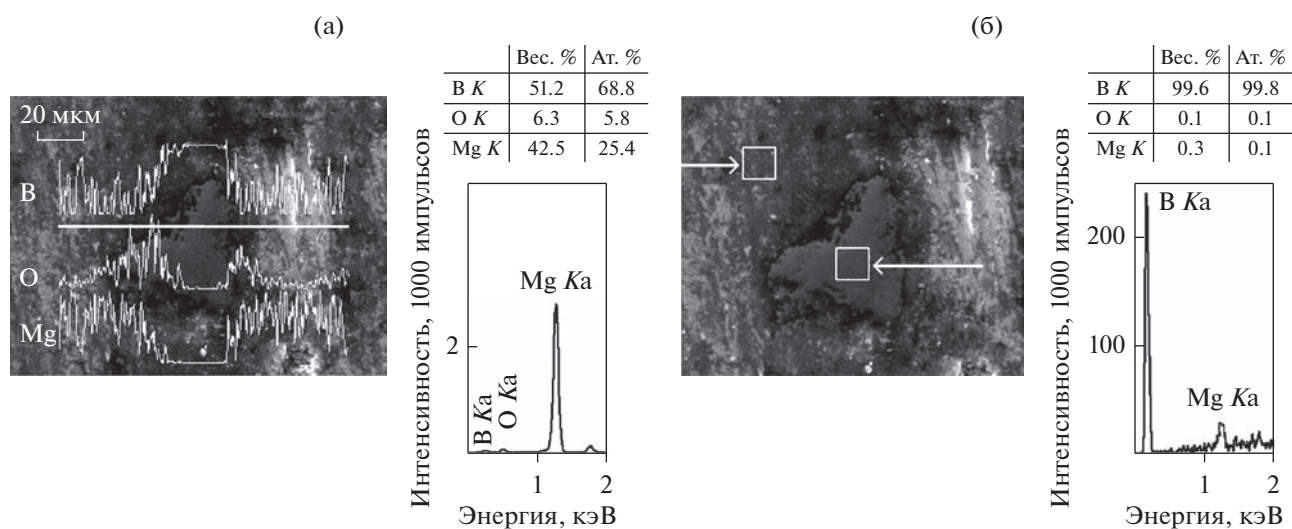


Рис. 5. Микроструктура (СЭМ), распределение элементов по линии сканирования (а) и энергодисперсионные спектры (б), полученные от включения бора (правый спектр) и от матрицы (левый спектр) (обработка № 3). На спектрах представлены результаты элементного анализа.

зультаты не только от частиц, но и от их ближайшего окружения. Как было показано выше, микроанализ методом энергодисперсионной спектроскопии успешно выявляет фазы, в которых соотношение Mg : B достаточно большое, например, Mg_2B_{25} .

Методы ПЭМ и микроскопии высокого разрешения особенно полезны для идентификации наноразмерных включений примесной фазы. На рис. 6а представлено ПЭМ-изображение, на котором хорошо видно прямоугольную частицу размером ~ 20 нм, при этом на электронограмме присутствует рефлекс $d = 4.48 \text{ \AA}$ MgB_4 (101) (отмечен стрелкой на электронограмме на вставке). Внутри частицы наблюдается муаровый контраст, предполагающий, что выделение находится в структурном соответствии с матрицей. Фаза MgB_2 ко-

герентна фазе MgB_4 вдоль оси c : $c(MgB_4) \approx 2c(MgB_2)$, кроме того, $a(MgB_4) \approx 2d_{100}(MgB_2)$. На рис. 6б показано ПЭМ-изображение в режиме высокого разрешения, на котором видна частица почти прямоугольной формы с полосчатым контрастом, представляющим проекции плоскостей решетки. Измеренное расстояние между двумя полосками составляет 0.44 нм, что соответствует плоскости (101) $_{MgB_4}$. На рис. 6в расстояние между полосками в частице составляет 0.72 нм, что соответствует параметру c фазы MgB_4 . Области без полосчатого контраста принадлежат зернам, не удовлетворяющим условиям Брегга, поскольку дифракционные картины не указывают на присутствие аморфных фаз.

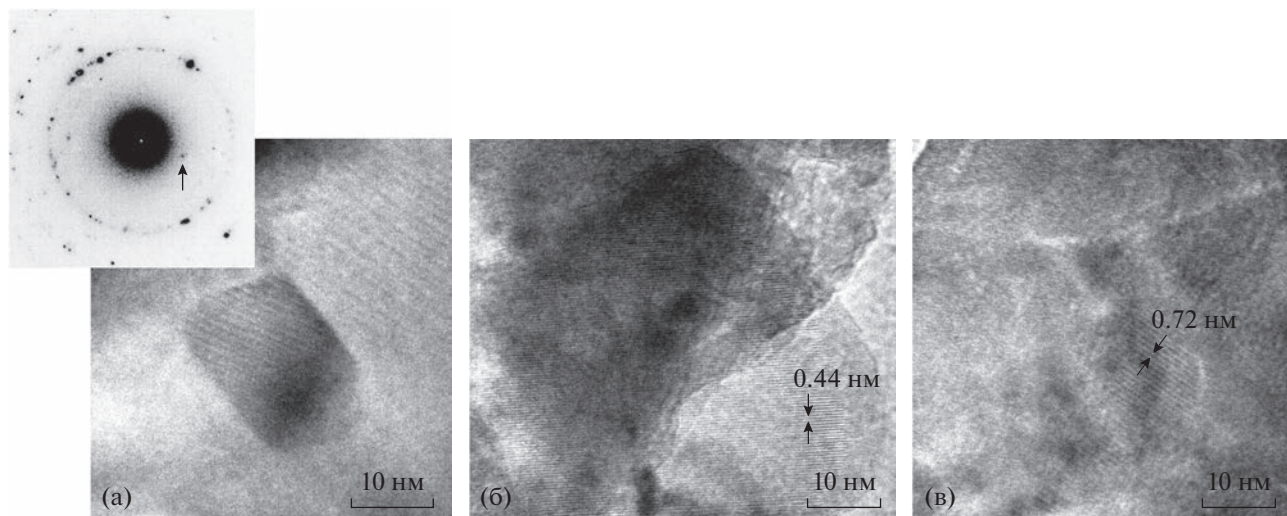


Рис. 6. Микроструктура керамики MgB_2 (обработка № 7): светлопольное ПЭМ-изображение и электронограмма на вставке (а) и в режиме высокого разрешения (б, в).

ОКСИД МАГНИЯ

Возможны несколько механизмов возникновения этого оксида. Первый: во время отжига кислород вступает в реакцию с избыточным магнием с образованием MgO . В этом случае в процессе окисления избыточного магния образуются наноразмерные включения MgO и достаточно крупные, по-видимому, в зависимости от размера исходных частиц магния. Второй путь возникновения частиц MgO заключается в том, что атомы кислорода вытесняют из решетки MgB_2 атомы бора, занимают их позиции, и можно говорить о фазе состава $Mg(B, O)_2$. В конечном итоге из наноразмерных включений типа $Mg(B, O)_2$ также могут образоваться мелкодисперсные частицы MgO , но уже равномерно распределенные по всему объему фазы MgB_2 [18]. Кроме того, как было сказано выше, при высокой температуре MgB_2 разлагается до высших боридов и Mg . Быстрое окисление магния, который высвобождается при разложении MgB_2 , также приведет к образованию примесного MgO .

В этом случае частицы оксида магния, вероятно, будут находиться вблизи выделений фазы MgB_4 . В работе [19] выполнено EBSD-сканирование с использованием данных для фаз MgB_2 , MgB_4 и MgO , которое позволило установить, что частицы MgB_4 и MgO совместно расположены на границах зерен MgB_2 .

Наблюдения показали, что MgO присутствует в двух различных формах: выделения округлой формы и полностью сформировавшиеся ограниченные кристаллиты. Кристаллиты MgO имеют прямоугольную форму, крупный размер и демонстрируют заметное увеличение интенсивности

линии кислорода в энергодисперсионном спектре (рис. 7). На рис. 8 показаны данные EBSD-анализа включений MgO размером $\sim 5-10$ мкм. Рисунки 7 и 8 дополняют друг друга. Используемый ЭДС-детектор не позволяет точно определить концентрацию “легких элементов”, таких как бор и кислород и однозначно интерпретировать к какой фазе следует отнести частицу. Данные EBSD-анализа (рис. 8) показывают, что частицы принадлежат именно MgO . На рис. 7 и 8 видно, что частицы MgO имеют прямоугольную форму с хорошо выраженными гранями. Оксиды щелочноземельных металлов кристаллизуются в кубической структуре, а их поверхности с низким индексом (100) являются термодинамически предпочтительными. Когда частицы MgO синтезируются при высоких температурах и в безводной атмосфере, они принимают типичную кубическую морфологию [20]. Оксид растет на свободной поверхности (интерфейс зерно–пора).

Выделения имеют меньший размер и округлую форму, если они возникают в матрице при вытеснении кислородом из решетки MgB_2 атомов бора или при окислении магния в результате распада MgB_2 , когда свободный металлический магний реагирует с любым доступным кислородом. В первом случае, дисперсные выделения MgO равномерно распределены внутри зерен матрицы [18]. Во втором случае, оксид магния и возникающий при распаде тетраборид магния должны находиться в непосредственной близости друг от друга. На рис. 9 показано ПЭМ-изображение с высоким разрешением, на котором видны проекции плоскостей решетки MgO (правая частица). Измеренное расстояние между плоскостями составляет 0.25 нм, что соответствует плоскости

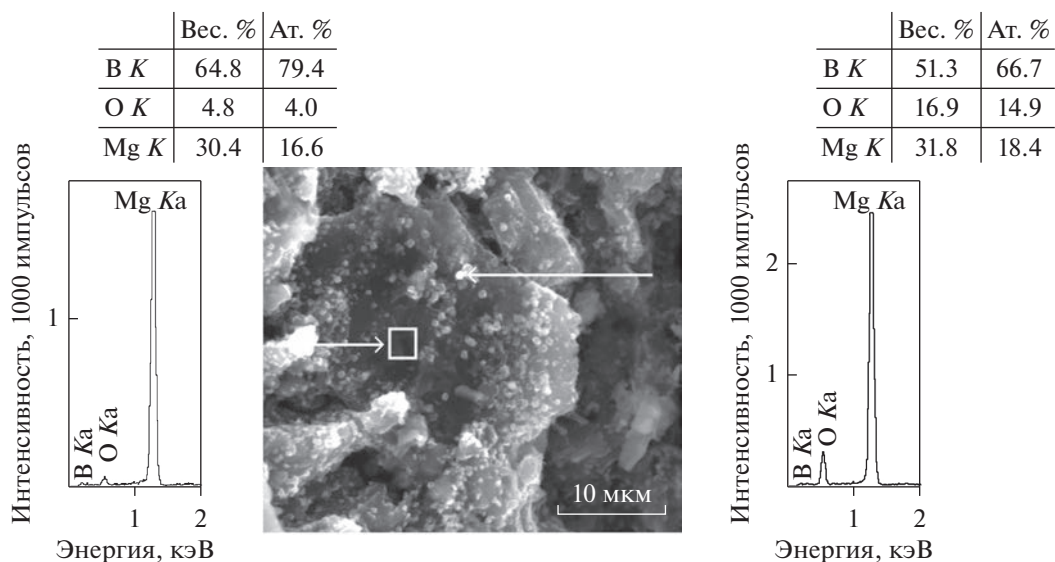


Рис. 7. Микроструктура (СЭМ) керамики MgB_2 (обработка № 2) и энергодисперсионные спектры, полученные от матрицы MgB_2 (слева) и частицы MgO (справа).

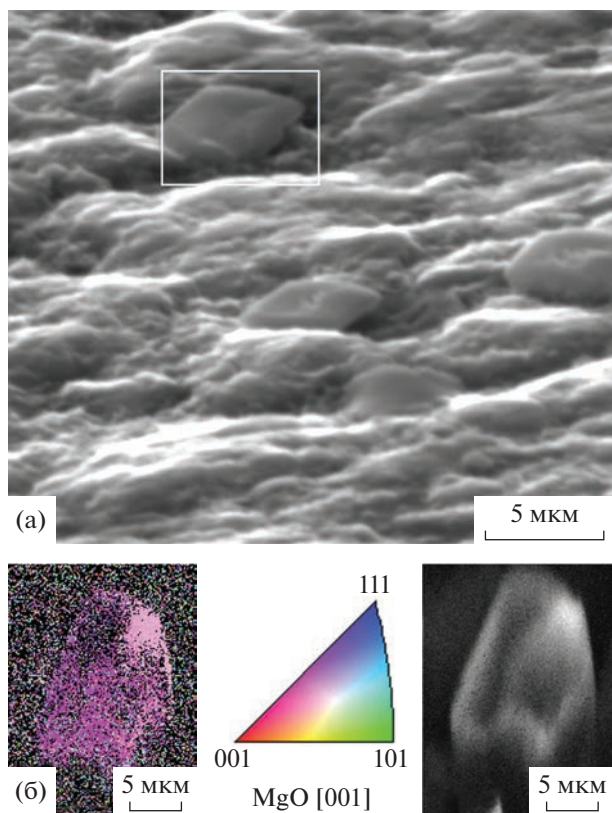


Рис. 8. Структура керамики MgB_2 (обработка № 5) с крупными включениями MgO (а); EBSD-карта, полученная от частицы MgO , в цветах обратной полюсной фигуры MgO и восстановленное изображение частицы.

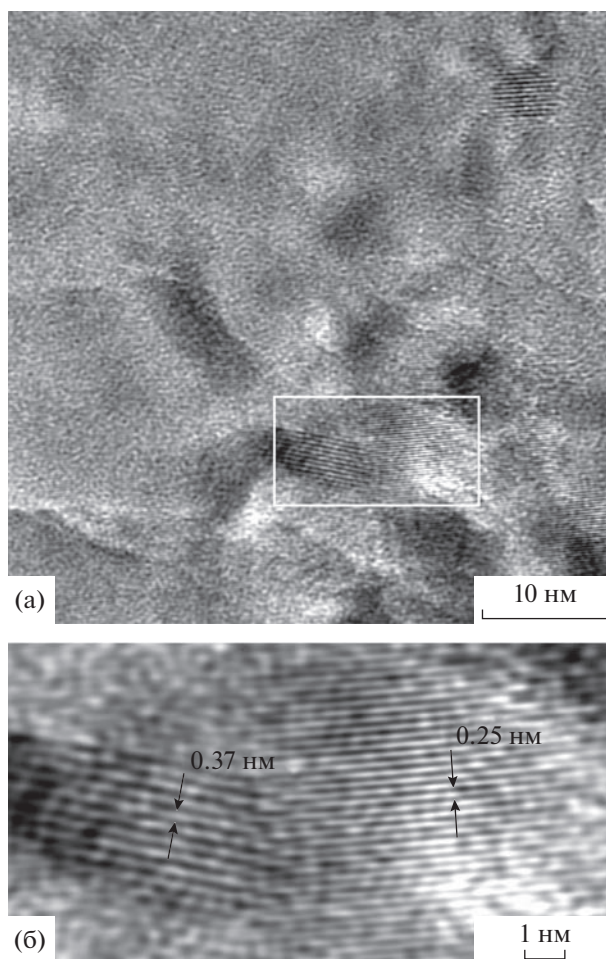


Рис. 9. Микроструктура в режиме высокого разрешения структуры керамики MgB_2 (а) и выделенный участок с большим увеличением (б) (обработка № 7).

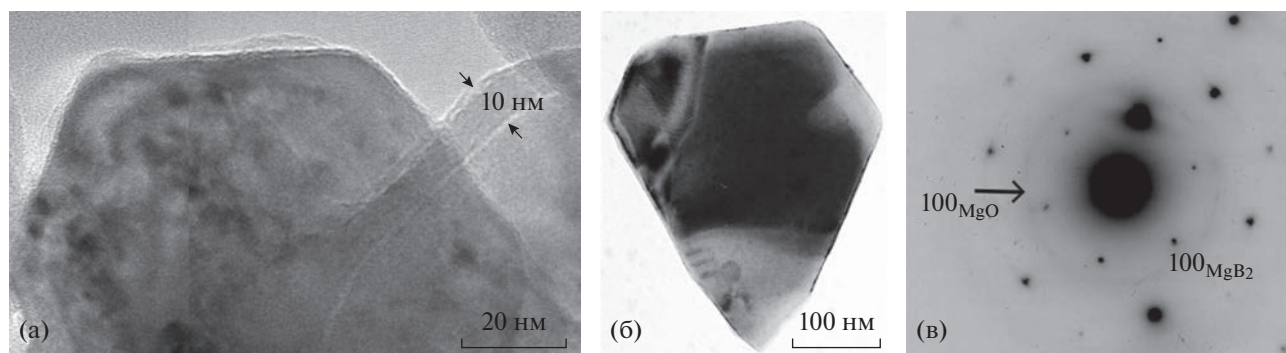


Рис. 10. Светлопольные ПЭМ-изображения (а – обработка № 7, б – обработка № 6) и дифракционная картина (в), полученная от кристаллита на рис. 10б, ось зоны $[001]_{\text{MgB}_2}$.

(111) кубического MgO. В левой частице расстояние между полосками составляет 0.37 нм, что соответствует плоскости $(011)_{\text{MgB}_4}$.

Анализ наблюдаемых структур приводит к неоднозначным выводам о том, находятся ли выделения внутри зерен MgB_2 или располагаются по границам зерен матрицы. Если бы выделения образовались внутри зерен матрицы, то наблюдался бы деформационный контраст из-за деформации окружающей матрицы. На рис. 9б выделения определяются только благодаря тому, что разрешены плоскости решетки, нет какого-либо искажения окружающей их матрицы. С другой стороны, отсутствие дислокаций вокруг выделений MgO и MgB_4 может свидетельствовать о том, что они когерентны матрице. В работе [21] наблюдали частицы MgO и связанные с ними дислокации, появляющиеся в результате релаксации упругих напряжений около частиц и прерывающиеся на частицах, что подтверждает, что выделение MgO может происходить внутри зерен MgB_2 .

Кроме выделений и кристаллитов, наблюдается межкристаллическая прослойка MgO толщиной ~10 нм (рис. 10а) вдоль границ зерен керамики MgB_2 (интерфейс зерно–зерно).

На дифракционных картинах обнаружено два типа эффектов, связанных с MgO. Первый тип представляет собой кольца из отдельных рефлексов, что свидетельствует об образовании большого количества различно ориентированных кристаллитов MgO. Второй тип – диффузные кольца. На рис. 10б представлено светлопольное изображение структуры кристаллита с соответствующей дифракционной картиной, на которой точечные рефлексы проиндексированы как отражения MgB_2 , а диффузные кольца относятся к наноразмерным частицам MgO. В работе [22] показано, что кислород может полностью заменить бор с образованием наноразмерного MgO непосредственно в колонне микроскопа. Это означает, что влияние электронного пучка на преобразование

фазового состава керамики нельзя полностью исключить.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплекс методов, включающий оптическую микроскопию в поляризованном свете, сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию, использован для идентификации и описания морфологии вторичных фаз MgO, MgB_4 , Mg_2B_{25} , образующихся в сверхпроводящей керамике MgB_2 , которые могут оказать существенное влияние на сверхпроводящие характеристики материала.

Показано, что:

1. В процессе жидкофазного спекания рост фазы MgB_2 происходит через образование переходной фазы Mg_2B_{25} и промежуточных состояний, которые представляют собой MgB_2 почти стехиометрического состава (бывшие обогащенные бором области) и стехиометрическую матрицу $\text{Mg}(\text{B}, \text{O})_2$ с растворенным в ней кислородом. Показано, что рост MgB_2 происходит от поверхности к центру частиц Mg_2B_{25} .

2. Фаза MgO присутствует в керамике в двух различных формах в зависимости от места формирования: выделения округлой формы и полностью сформировавшиеся ограненные кристаллиты. Кристаллиты MgO зарождаются на поверхности раздела зерно–пора и принимают прямоугольную форму с хорошо выраженными гранями. Выделения зарождаются на границах либо внутри зерен матрицы и имеют меньший размер (менее 100 нм) и округлую форму. Выделения возникают при вытеснении кислородом из решетки MgB_2 атомов бора или при окислении магния при распаде MgB_2 с образованием фаз MgB_4 и свободного магния. Кроме выделений и кристаллитов, наблюдается межкристаллическая прослойка MgO толщиной около 10 нм вдоль границ зерен керамики.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки (тема “Давление”, № 122021000032-5). Электронно-микроскопические и рентгеноструктурные исследования проведены в отделах электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа ЦКП ИФМ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Larbalestier D.C., Cooley L.D., Rikel M.O., Polyanskii A.A., Jiang J., Patnaik S., Cai X.Y., Feldmann D.M., Gurevich A., Squitieri A.A., Naus M.T., Eom C.B., Hellstrom E.E., Cava R.J., Regan K.A., Rogado N., Hayward M.A., He T., Slusky J.S., Khalifah P., Inumaru K., Haas M.* Strongly linked current flow in polycrystalline forms of the superconductor MgB₂ // *Nature*. 2001. V. 410. P. 186–189.
2. *Buzea C., Yamashita T.* Review of the superconducting properties of MgB₂ // *Supercond. Sci. Technol.* 2001. V. 14. № 11. R115–R146.
3. *Rafieezad M., Balci Ö., Acar S., Somer M.* Review on magnesium diboride (MgB₂) as excellent superconductor: Effects of the production techniques on the superconducting properties // *Boron*. 2017. V. 2. № 2. P. 87–96.
4. *Креницина Т.П., Кузнецова Е.И., Дегтярев М.В., Блинова Ю.В.* Сверхпроводники на основе MgB₂: структура и свойства // *ФММ*. 2021. V. 122. P. 1271–1295.
5. *Dyson J., Rinaldi D., Barucca G., Albertini G., Sprio S., Tampieri A.* Flux Pinning in Y- and Ag-Doped MgB₂ // *Advanc. Mater. Phys. Chem.* 2015. V. 5. № 10. P. 427–437.
6. *Ивановский А.Л.* Зонная структура и свойства сверхпроводящего MgB₂ и родственных соединений // *ФТТ*. 2003. Т. 45. № 10. С. 1742–1769.
7. *Giunchi G., Malpezzi L., Masciocchi N.* A new crystalline phase of the boron-rich metal-boride family: the Mg₂B₂₅ species // *Solid State Sci.* 2006. V. 8. P. 1202–1208.
8. *Albisetti A.F., Saglietti L., Perini E., Schiavone C., Ripamonti G., Giunchi G.* The Mg₂B₂₅ formation and its role in the preparation of bulk MgB₂ superconductors // *Solid State Sci.* 2012. V. 14. P. 1632–1635.
9. *Xi X.X., Zeng X.H., Soukiassian A., Jones J.* Thermodynamics and thin film deposition of MgB₂ superconductors // *Supercond. Sci. Technol.* 2002. V. 15. P. 451–457.
10. *Muralidhar M., Inoue K., Koblishka M.R., Tomita M., Murakami M.* Optimization of processing conditions towards high trapped fields in MgB₂ bulks // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 608. P. 102–109.
11. *Giunchi G., Saglietti L., Ripamonti G., Albisetti A.F., Bassani E., Perini E.* Superconducting Joints between MgB₂ wires and Bulks // *IEEE Trans. Appl. Superconduct.* 2010. V. 20. P. 1524.
12. *Prikhna T.A., Shapovalov A.P., Grechnev G.E., Boutko V.G., Gusev A.A., Kozyrev A.V., Belogolovskiy M.A., Moshchil V.E., Sverdun V.B.* Formation of nanostructure in magnesium diboride based materials with high superconducting characteristics // *Low Temp. Phys.* 2016. V. 42. № 5. P. 380–394.
13. *Liao X.Z., Serquis A., Zhu Y.T., Huang J.Y., Civale L., Peterson D.E., Muelle F.M.* Mg(B, O)₂ precipitation in MgB₂ // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 93. P. 6208.
14. *Страумал Б.Б., Бокштейн Б.С., Страумал А.Б., Петелин А.Л.* Первое наблюдение фазового перехода смачивания в малоугловых границах зерен // *Письма в ЖЭТФ*. 2008. Т. 88. Вып. 8. С. 615–620.
15. *Горюнов Ю.В.*, Эффект Ребиндера. М.: Наука, 1966. 128 с.
16. *Дегтярев М.В., Пилюгин В.П., Акиенцев Ю.Н., Кузнецова Е.И., Креницина Т.П., Блинова Ю.В., Сударева С.В., Романов Е.П.* Влияние деформации под высоким давлением и отжига на структуру и свойства массивного сверхпроводника MgB₂ // *ФММ*. 2016. Т. 117. С. 800–810.
17. *Fan Z.Y., Hinks D.G., Newman N., Rowell J.M.* Experimental study of MgB₂ decomposition // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. P. 87–89.
18. *Кузнецова Е.И., Креницина Т.П., Блинова Ю.В., Дегтярев М.В., Сударева С.В.* Тонкая структура массивного сверхпроводника MgB₂ после деформации и термической обработки // *ФММ*. 2017. Т. 118. № 4. С. 364–371.
19. *Koblishka-Veneva A., Koblishka M.R., Schmauch J., Noudem J., Murakami M.* Analysis of the microstructure of bulk MgB₂ using ПЭМ, EBSD and EBSD // *J. Microscopy*. 2019. V. 274. P. 123–131.
20. *Geysersmans P., Finocchi F., Goniakowski J., Hacquart R., Jupille J.* Combination of (100), (110) and (111) facets in MgO crystals shapes from dry to wet environment // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. V. 11. P. 2228–2233.
21. *Кузнецова Е.И., Креницина Т.П., Блинова Ю.В., Дегтярев М.В.* Влияние условий термомеханической обработки на структуру и свойства MgB₂ // *ФММ*. 2020. V. 121. P. 1206–1212.
22. *Креницина Т.П., Кузнецова Е.И., Блинова Ю.В., Раков Д.Н., Белотелова Ю.Н., Сударева С.В., Дегтярев М.В., Романов Е.П.* Структура и стабильность сверхпроводящей сердцевинки одножильного трубчатого композита MgB₂/Cu,Nb с высоким критическим током // *ФММ*. 2014. Т. 115. № 6. С. 573–582.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 539.422.23

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ ПРИ ОПТИКОПЛАСТИЧЕСКОМ ЭФФЕКТЕ В МЕДИ

© 2023 г. Т. В. Малинский^а, В. Е. Роголин^{а, *}, В. Я. Шур^б, Д. К. Кузнецов^б

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики и электроэнергетики РАН,
Дворцовая набережная, 18, Санкт-Петербург, 191186 Россия

^бИнститут естественных наук и математики, Уральский федеральный университет,
ул. Куйбышева, 48а, Екатеринбург, 620000 Россия

*e-mail: v-rogalin@mail.ru

Поступила в редакцию 21.06.2022 г.

После доработки 27.04.2023 г.

Принята к публикации 12.06.2023 г.

Показано, что при ранее обнаруженном авторами новом оптикопластическом эффекте, наблюдаемом при воздействии на медь наносекундным УФ-лазерным импульсным излучением допороговой интенсивности, микропоры в приповерхностном слое металла не образуются. Это доказывает, что распухание металла при лазерном воздействии умеренной (допороговой) интенсивности происходит за счет междоузельных атомов, мигрирующих на поверхность, а не за счет плавления с образованием пузырьков. При резком охлаждении (за ~20 мкс) междоузельные атомы мигрируют на поверхность по механизму Шоттки, благодаря аномальному массопереносу, а менее подвижные вакансии не успевают за время процесса коагулировать с образованием микропор.

Ключевые слова: оптикопластический эффект, оптическая стойкость, полированная поверхность, распухание металла, пластическая деформация, точечные дефекты, механизм Шоттки, сканирующая электронная микроскопия

DOI: 10.31857/S0015323022600721, EDN: DQOGAJ

ВВЕДЕНИЕ

Эффективность лазерных технологий существенным образом зависит от длины волны излучения [1]. Коэффициент поглощения большей части материалов увеличивается при уменьшении длины волны. Так, например, в ИК-диапазоне медь отражает до 98% излучения, а в УФ-диапазоне (длина волны $\lambda = 355$ нм) – 10% [2]. Поэтому, несмотря на существенно меньший КПД УФ-лазеров по сравнению с широко используемыми CO₂-лазерами ($\lambda = 10.6$ мкм), для отдельных видов работ часто применяются УФ-лазеры [3, 4].

В работах [5, 6] был проведен предварительный анализ публикаций об обнаружении следов высокотемпературной пластической деформации в меди и ее сплавах после воздействия излучением наносекундного импульсного ультрафиолетового (УФ) лазера [2, 7–10]. Эти результаты интересны тем, что получены при плотности энергии (от 0.1 до 1.0 Дж/см²), что ниже порога плавления металла, составляющего, в данном случае ~1.0 Дж/см². Показано, что полученные результаты имеют значительное сходство с явлением радиационного распухания металлов [11, 12], а так-

же с известными акустопластическим [13], электропластическим [14, 15] и магнитопластическим [16, 17] эффектами. К ним примыкает также и обратный, фотопластический эффект [18]: при освещении прозрачного полупроводника светом в нем возникают неравновесные электрические заряды, приводящие к снижению скорости дрейфа дислокаций и уплотнению кристаллов. Однако в наших результатах присутствуют и заметные отличия, что позволило назвать обнаруженный эффект оптикопластическим.

В то же время известно, что воздействие фемтосекундным лазером приводит к распуханию поверхности металла за счет появления микропор в приповерхностном слое [19]. В этом случае поверхность облучаемого металла расплавлялась, а пузырьки пара “замерзли” из-за чрезвычайно быстрого затвердевания расплава. В работе [20] было выполнено моделирование методом молекулярной динамики структурных изменений поверхностного слоя металла при кратковременном высокоэнергетическом внешнем воздействии, и показано, что при лазерной абляции металлов этот процесс происходит с образованием пор.

В данной работе экспериментально показано, что при воздействии излучения наносекундного УФ лазера [5–9] на поверхность металла (в режиме оптикопластического эффекта; при плотности энергии 0.1–1.0 Дж/см²) не обнаружены микропоры (по крайней мере, размером более 30 нм).

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Исследованы образцы бескислородной меди [21] с начальной шероховатостью области лазерного пятна около 20 нм. Они были отполированы с использованием стандартных оптических технологий [22]. Рельеф поверхности образцов до и после воздействия исследовали с помощью оптического профилометра Zygo NewView 7300.

Далее исследование поверхностного слоя облученных образцов проводили с помощью системы Auriga Crossbeam (Carl Zeiss, Германия) с электронным пучком и сфокусированным ионным пучком. Система оснащена ионной колонкой на основе жидкого галлия. Детектор Intralens и детектор Everhart-Thornley использовали для получения изображения поверхности образца в режиме вторичных электронов. Пакет программ SmartSEM (Carl Zeiss, Германия), предназначенный для управления системой Auriga Crossbeam, использовали для получения электронно-микроскопических изображений поверхности и управления ионным пучком при травлении образца, а также для записи и экспорта данных для последующей обработки и анализа в других программных пакетах.

С помощью импульсно-периодического Nd:YAG-лазера Optolette HR 2731 (OPOTEC Inc., США), излучающего на третьей гармонике ($\lambda = 355$ нм, энергия в импульсе до 8 мДж, длительность 10 нс и частота следования 10 Гц), было проведено облучение поверхности образцов пакетом из 30 импульсов УФ-лазера при плотности энергии 0.82 Дж/см².

Лазерный луч фокусировали на поверхность образца в пятно диаметром 100–200 мкм линзой из кварцевого стекла с фокусным расстоянием 250 мм. Энергию излучения регистрировали измерителем Nova II (Ophir Optronics Solutions Ltd., Израиль) с пирозлектрическим датчиком. Электромеханический затвор контролировал число импульсов, попадающих на образец. Для усреднения показаний Nova II делили на число импульсов.

Лазерное воздействие проводили при температуре около 20°C. При используемом лазерном режиме сохранялось конденсированное состояние облучаемого металла без заметного плавления и испарения. Температура объема образца практически не изменялась, так как средняя мощность лазера была менее 1 Вт.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 представлены 3D-профилограммы образцов Cu, облученных различным числом лазерных импульсов с плотностью энергии 0.82 Дж/см². Линиями показано сечение, по которому были получены 2D-профили, приведенные на рис. 2.

Хорошо видно, что повреждение приповерхностного слоя увеличивалось с ростом числа воздействующих импульсов. Шероховатость изначально полированной поверхности в зоне действия лазерного излучения резко возросла. Появилось значительное число пиковых образований. Ориентировочный перепад высот в поле зрения профилометра составил 0.75 мкм после одного и трех лазерных импульсов, 1.1 мкм после пяти импульсов и 2.3 мкм после 30 импульсов. Эти оценки весьма приблизительны ввиду недостаточности пространственного разрешения острых пиков с помощью оптического профилометра.

На рис. 3 детально показаны результаты исследования образца, облученного 30 лазерными импульсами с плотностью энергии 0.82 Дж/см². На рис. 3а представлена микрофотография поверхности в зоне воздействия, полученная с помощью оптического профилометра. Хорошо визуализировались двойниковые образования в образце меди.

На рис. 3б показана микрофотография участка поверхности этого же образца меди, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа. В зоне воздействия протравливали поверхность в центральной части облученной зоны сфокусированным ионным пучком. Для травления использовали ток ионного пучка 1 нА при ускоряющем напряжении 30 кВ. Поверхность визуализировали с помощью электронного пучка с ускоряющим напряжением 5 кВ. Использование ускоряющего напряжения в этом диапазоне позволило получить максимальное отношение сигнал/шум и уменьшить повреждение образца электронным пучком. Ток электронного зонда и апертуру объектива устанавливали в соответствии с выбранным увеличением. Полученные изображения поверхности образцов имеют разрешение не менее 1024 × 768 пикселей. На поверхности также хорошо видны следы кристаллографического скольжения внутри зерен. Наглядно виден вырез в металле шириной ~10 мкм, специально созданный с помощью сфокусированного ионного пучка. На поверхности выреза в подповерхностном объеме обработанного лазером участка образца меди хорошо видно, что микропоры в металле не наблюдаются (по крайней мере, в пределах разрешения использованного электронного микроскопа).

На рис. 3в и 3г показаны 3D и 2D-профилограммы участка этого пятна, полученные при увеличении объектива 200 крат. Отчетливо видны следы кристаллографического скольжения внутри зерен меди. Их геометрия указывает на то, что

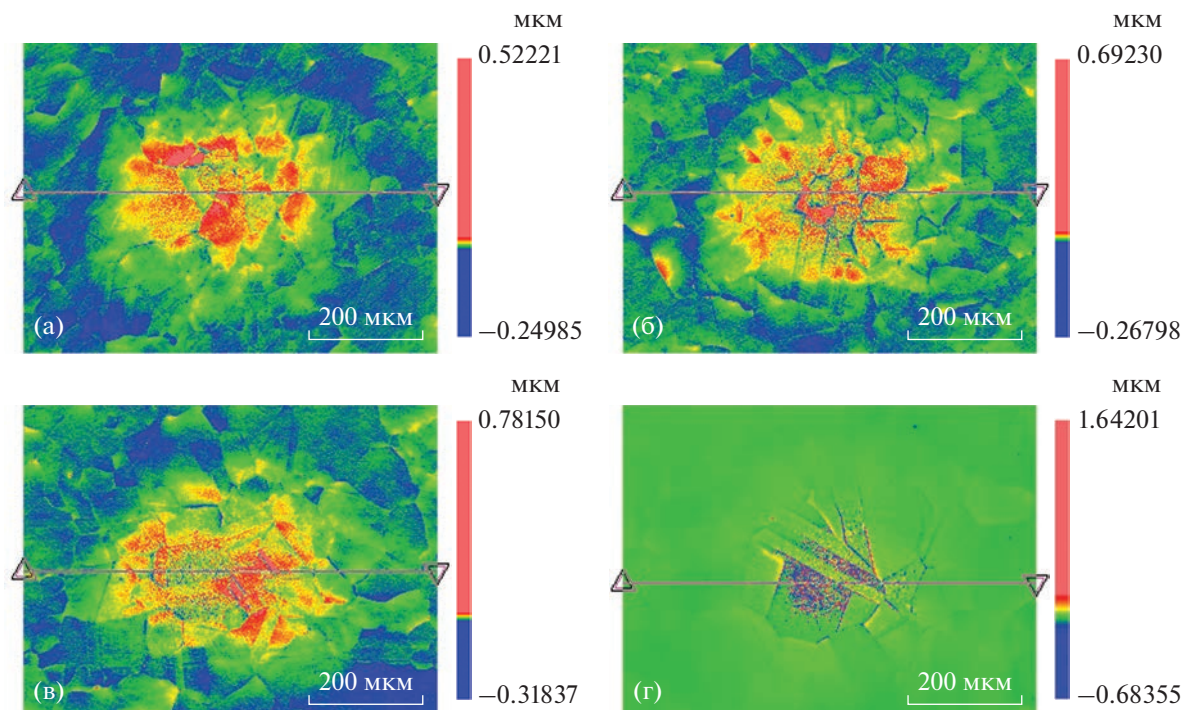


Рис. 1. 3D-профилограммы образцов меди, облученных различным числом лазерных импульсов с плотностью энергии 0.82 Дж/см^2 : а – 1 импульс, б – 3, в – 5, г – 30.

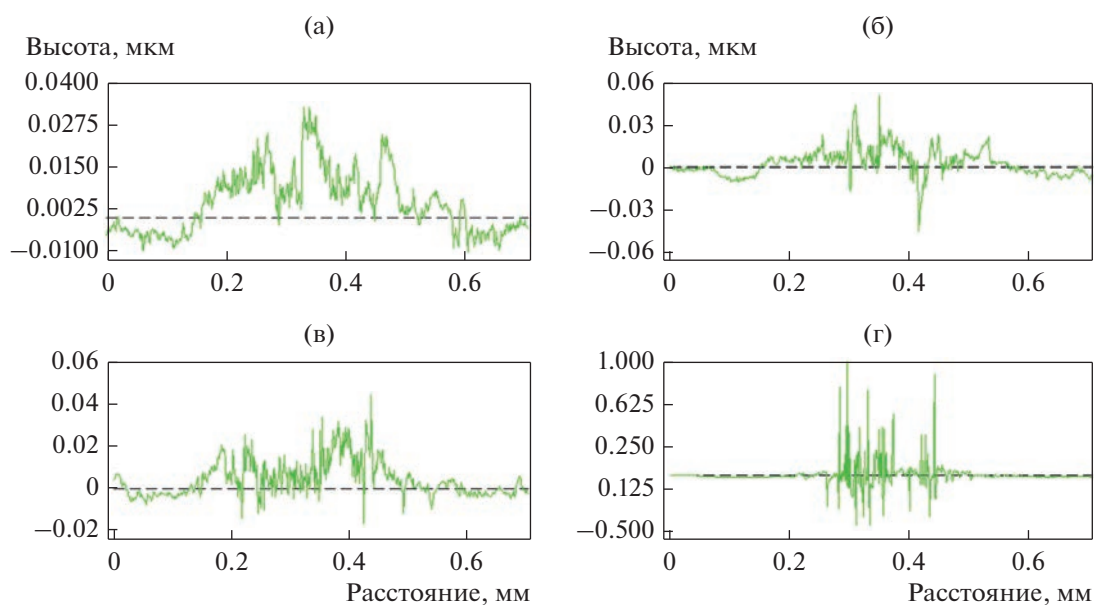


Рис. 2. 2D-профиль лазерного пятна на образцах меди в области сечения, показанного на рис. 1; количество воздействовавших импульсов а – один; б – три; в – пять; г – 30.

они находятся в плоскостях преимущественного движения дислокаций $\{111\}$. Хорошо видно, что распространение полос скольжения тормозится границами зерен. Типичное расстояние между полосами скольжения $\sim 2 \text{ мкм}$. Высота полос со-

ставляет около 0.01 мкм . Однако в разных зернах ширина полос и их плотность заметно различались. При воздействии серией лазерных импульсов поверхность острых краев образовавшихся полос скольжения слегка оплавилась.

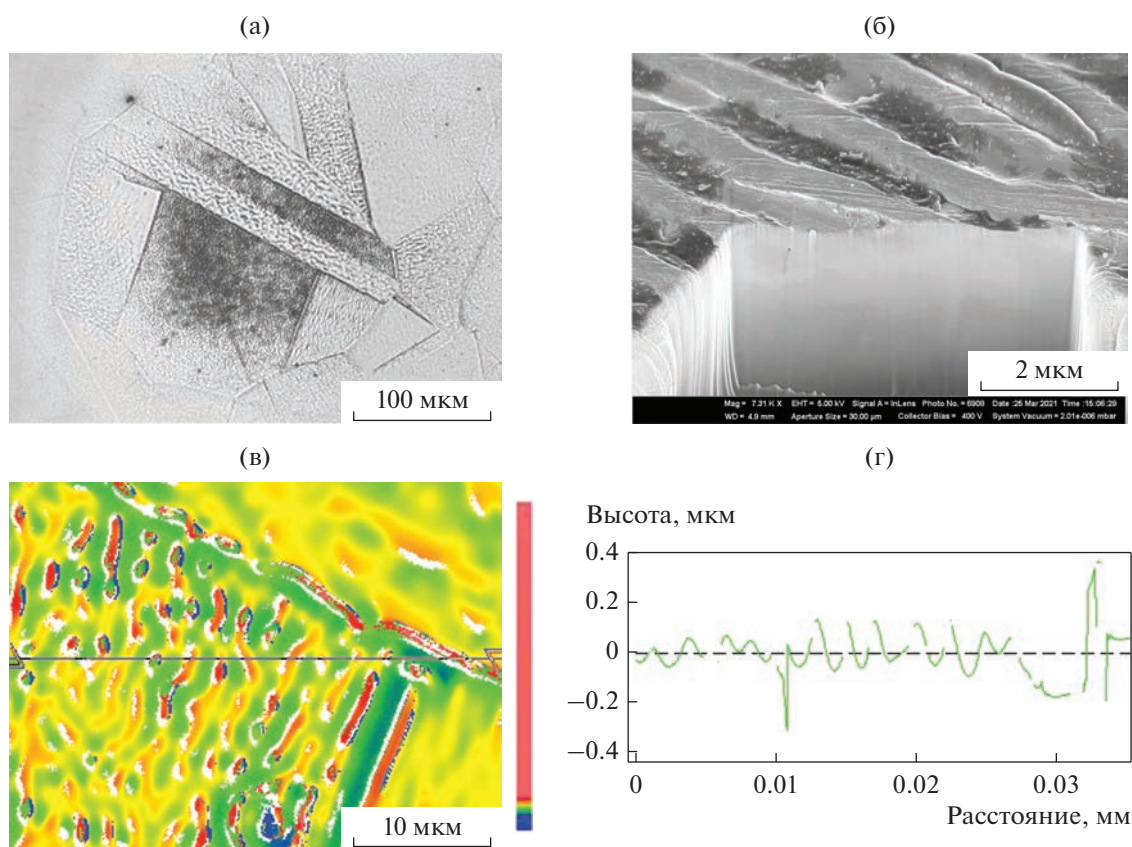


Рис. 3. Поверхность образца бескислородной меди после воздействия 30 лазерными импульсами. 3D- и 2D-профилограммы данного образца показаны на рис. 1г и 2г; (а) общая микрофотография лазерного пятна; (б) РЭМ изображение в области разреза; (в) 3D- и (г) 2D-профилограммы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показано в [2, 5–10], оптический пробой меди и ее сплавов с образованием кратера на поверхности образца наблюдался при плотности энергии свыше 1 Дж/см². Мы исследовали процессы, протекавшие при допороговой плотности энергии ($E = 0.82$ Дж/см²). Оценки, проведенные в [2], показывают, что температура приповерхностного слоя металла при таком режиме воздействия достигала значения, близкого к температуре плавления. При этом объем образца оставался при температуре, близкой к комнатной, и весь образец находился в конденсированном состоянии. Таким образом, описанная интенсивная термообработка импульсным лазерным излучением приводила к заметным изменениям в структуре приповерхностных слоев образца.

Полученные результаты однозначно свидетельствуют о том, что воздействие наносекундными импульсами УФ-лазера с допороговой интенсивностью на полированную поверхность бескислородной меди приводит к высокотемпературной пластической деформации в зоне облучения. Отчетливо наблюдается классическое кристал-

лографическое скольжение по плоскостям {111} внутри зерен и проскальзывание по их границам. На поверхности исходных полированных образцов в зоне, подвергнутой воздействию, границ зерен и блоков не наблюдали. Эти дефекты проявились только в результате лазерного воздействия.

Мы не можем гарантировать, что наблюдаемые двойники (рис. 3а) однозначно появились благодаря лазерному воздействию.

Время остывания поверхностного слоя меди после импульсного облучения с использованными параметрами оценивалось в работах [2, 5–10]. Показано, что полное охлаждение происходит за 20 нс, что значительно меньше, чем интервал между импульсами 100 мс. Таким образом, каждый импульс серии воздействовал на поверхность образца при начальной температуре около 20°C.

Известно, что металлы поглощают свет за счет передачи энергии фотонов электронной составляющей скин-слоя ~15 нм [23]. Такая большая импульсная нагрузка значительно перегревает электронную подсистему. Этот процесс происходит за времена порядка 2 пс. За это время электроны передают избыточную энергию фононной подсистеме. Следовательно, нагрев приповерх-

ностного слоя металла происходит за время действия лазерного импульса – 10 нс, а полное его остывание происходит за ~20 нс. Таким образом, за время около 30 нс происходит полный цикл нагрева и остывания облучаемого участка поверхности образца. За это время при нагреве и быстром охлаждении на ~1000°C размер пятна расширился и, соответственно, уменьшился на ~0.5 мкм.

Столь заметное высокоградиентное термомеханическое воздействие привело к резкому увеличению концентрации точечных дефектов, возникающих при выбивании потоком электронов определенной части ионов металла в междоузлие, которые не успевают вернуться обратно из-за быстрого охлаждения. Таким образом, возникает так называемая пара Френкеля (вакансия + междоузельный атом). В радиационной физике хорошо известно подобное явление, называемое “радиационным распуханием металлов” (см., напр., [11, 12]). Мы полагаем, что локальное распухание поверхности металла после облучения лазерными импульсами может носить аналогичный характер, тем более что точечные дефекты, как известно, оказывают большое влияние на процессы структурообразования меди [24–27]. Однако существуют и заметные различия между радиационным распуханием и локальным распуханием поверхности металла при воздействии лазера.

В радиационной физике металлы обычно подвергаются достаточно длительному облучению непрерывными потоками высокоэнергетических частиц. При этом междоузельные атомы, являясь наиболее подвижными дефектами, поглощаются дислокациями, границами зерен и т.д., и выходят на поверхность (механизм Шоттки), а вакансии коагулируют за счет диффузионного взаимодействия с образованием микропор. В нашем случае микропоры (по крайней мере, размером более 30 нм), как видно на рис. 3б, не успевают образоваться, так как длительность процесса оказалась недостаточной для коагуляции вакансий, которые в основном закрепились в металле вблизи места зарождения. В то же время длительность процесса оказалась достаточна для возникновения локального распухания поверхности металла в зоне воздействия. Объем этой области, измеренный нами с помощью профилометра, по порядку величины соответствует количеству междоузельных атомов, возникших в результате высокотемпературных процессов в приповерхностном слое образца. Эти междоузельные атомы, видимо, продиффундировали на поверхность благодаря механизму аномального массопереноса, зарегистрированному при импульсных воздействиях на металлы [28, 29]. При аномальном массопереносе коэффициент диффузии может возрастать на 6–10 порядков и превышать величину коэффициента диффузии в жидкой фазе. На рис. 1 отчетливо видно, что с увеличением числа воздействующих импульсов высота рас-

пухшего образования растет, т.е. наблюдается эффект накопления.

При этом выявлено различие между локальным распуханием поверхности, полученным нами, и в работе [19], в которой эффект распухания поверхности металла был получен в результате использования мощного фемтосекундного излучения. В работе [19] появление распухания объясняется образованием микропор в приповерхностном слое за счет плавления приповерхностного слоя металла и “замерзания” пузырьков пара при чрезвычайно быстром затвердевании расплава.

Можно отметить, что наблюдаемый нами оптикопластический эффект в меди во многом схож с эффектами, наблюдавшимися при высокоскоростной деформации [30, 31].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные выше результаты, а также данные работ [2, 5–10], подтверждают, что при воздействии на медь наносекундным УФ-лазерным импульсным излучением допороговой интенсивности выявлен новый оптикопластический эффект. Он представляет собой распухание поверхности металла в результате лазерного воздействия, аналогичное радиационному распуханию, и последующую высокотемпературную пластическую деформацию путем скольжения по границам зерен и кристаллографического проскальзывания в них. Оптикопластический эффект органически входит в группу процессов пластической деформации, проявляющихся в металле под действием различных импульсных полей, таких как акустопластический [13], электропластический [14, 15] и магнитопластический [16, 17] эффекты.

Одной из основных причин возникновения оптикопластического эффекта является процесс резкого роста концентрации точечных дефектов в нагретом приповерхностном слое. Избыточная концентрация междоузельных атомов релаксирует путем выхода их на поверхность по механизму Шоттки, благодаря явлению аномального массопереноса, а менее подвижные вакансии не успевают за время процесса коагулировать с образованием заметных микропор (размером более 30 нм).

Авторы признательны Ю.В. Хомичу и В.Ю. Железнову за помощь в работе с профилометром и члену-корреспонденту РАН В.А. Ямщикovu за полезные обсуждения.

Работа выполнена в рамках государственного задания на научную деятельность № 0057-2019-0005 и № 75-03-2022-056. Использовано оборудование Уральского центра коллективного пользования “Современные нанотехнологии” Уральского федерального университета (Пер. № 2968) при финансовой поддержке Министерства науки и выс-

шого образования Российской Федерации (проект № 075-15-2021-677).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чумаков А.Н., Лычковский В.В., Никончук И.С., Мацукович А.С. Абляция кремния в воздухе моно- и бихроматическими импульсами лазерного излучения с длинами волн 355 и 532 nm // Журн. технической физики. 2022. Т. 92. № 1. С. 36–44. <https://doi.org/10.21883/JTF.2022.01.51849.202-21>
2. Малинский Т.В., Миколуцкий С.И., Роголин В.Е., Хомич В.Ю., Ямицкий В.А., Каплунов И.А., Иванова А.И. Пластическая деформация меди в результате воздействия мощного ультрафиолетового наносекундного лазерного импульса // Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46. № 16. С. 51–54. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2020.16.49856.18157>
3. Murzin S.P., Balyakin V.B., Gachot C., Fomchenkov A.S., Blokhin V.M., Kazanskiy N.L. Ultraviolet Nanosecond Laser Treatment to Reduce the Friction Coefficient of Silicon Carbide Ceramics // Appl. Sci. 2021. V. 11. P. 11906. <https://doi.org/10.3390/app112411906>
4. Nek M., Shaikh B., Rashid S., Hafeez S., Mahmood M., Baig M.A. Diagnostics of cadmium plasma produced by laser ablation // Journal of Applied Physics. 2006. V. 100. P. 073102. <https://doi.org/10.1063/1.2357864>
5. Малинский Т.В., Роголин В.Е., Ямицкий В.А. Пластическая деформация меди и ее сплавов при воздействии наносекундным ультрафиолетовым лазерным импульсом // ФММ. 2022. Т. 123. № 2. С. 192–199. <https://doi.org/10.31857/S0015323022020073>
6. Khomich Yu.V., Malinskiy T.V., Rogalin V.E., Yamshchikov V.A., Kaplunov I.A. Modification of the surface of copper and its alloys due to impact to nanosecond ultraviolet laser pulses // Acta Astronautica. 2022. V. 194. P. 434–441. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2021.11.033>
7. Khomich Yu., Malinskiy T., Rogalin V., I Kaplunov I., Ivanova A. Features of microrelief formation during laser treatment of Cu-Cr-Zr alloy surface for diffusion welding // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. 2020. V. 939. P. 012035. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/939/1/012035>
8. Khomich Yu.V., Malinskiy T.V., Mikolutskiy S.I., Rogalin V.E., Yamshchikov V.A., Kaplunov I.A., Ivanova A.I. Powerful ultraviolet laser pulse impact on polished metals and semiconductors // J. Phys.: Conf. Series 2020. V. 1697. P. 012254. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1697/1/012254>
9. Khomich Yu.V., Malinskiy T.V., Mikolutskiy S.I., Rogalin V.E., Kaplunov I.A. Modification of the Cu-Zr bronze surface by exposure to powerful UV laser pulses // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 1925. P. 012003. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1925/1/012003>
10. Kaplunov I., Malinskiy T., Mikolutskiy S., Rogalin V., Khomich Yu., Zhelezynov V., Ivanova A. Features of Brass Processing with Powerful Ultraviolet Lasers of Nanosecond Duration // Mater. Sci. Forum. 2022. V. 1049. P. 11–17. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1049.11>
11. Воеводин В.Н., Неклюдов И.М. Эволюция структурно-фазового состояния радиационная стойкость конструкционных материалов. Киев: Наукова думка, 2006. 378 с.
12. Зеленский В.Ф., Неклюдов И.М., Черняева Т.П. Радиационные дефекты и распухание металлов. Киев: Наукова думка, 1988. 296 с.
13. Тяпунина Н.А., Наими Е.К., Зиненкова Г.М. Действие ультразвука на кристаллы с дефектами. М.: Изд-во МГУ, 1999. 238 с.
14. Троицкий О.А. Электромеханический эффект в металлах // Письма в ЖЭТФ. 1969. Т. 2. № 10. С. 18–22.
15. Спицын В.И., Троицкий О.А. Электропластическая деформация металлов. М.: Наука, 1985. 153 с.
16. Soika A.K., Sologub I.O., Shepelevich V.G., Sivtsova P.A. Magnetoplastic effect in metals in strong pulsed magnetic fields // Phys. Solid State. 2015. V. 57. P. 1997–1999. <https://doi.org/10.1134/S1063783415100297>
17. Карась В.И., Соколенко В.И. Неравновесная кинетика электрон-фононной подсистемы кристалла при действии переменных электрических и магнитных полей как основа электро- и магнитопластического эффектов // УФН. 2018. Т. 188. № 11. С. 1156–1177.
18. Осипьян Ю.А., Савченко И.Б. Экспериментальное наблюдение влияния света на пластическую деформацию сульфида кадмия // Письма в ЖЭТФ. 1968. Т. 7. Вып. 4. С. 130–133.
19. Inogatov N.A., Zhakhovsky V.V., Ashitkov S.I., Emirov Yu.N., Faenov A.Ya., Petrov Yu.V., Khokhlov V.A., Ishino M., Demaske B.J., Tanaka M., Hasegawa N., Nishikino M., Tamotsu S., Pikuz T.A., Skobelev I.Y., Ohba T., Kaihori T., Ochi Y., Imazono T., Fukuda Y., Kando M., Kato Y., Kawachi T., Anisimov S.I., Agranat M.B., Oleynik I.I., Fortov V.E. Surface nanodeformations caused by ultrashort laser pulse // Eng. Failure Analysis. 2015. V. 47. P. 328–337. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2013.12.009>
20. Гостевская А.Н., Маркидонов А.В., Громов В.Е., Старастенков Е.Д., Лубяной Д.А. Исследование влияния лазерной абляции на строение ОЦК-кристалла при помощи молекулярно-динамического моделирования. // Изв. Алтайского государственного ун-та. 2022. № 4 (126). С. 18–23. [https://doi.org/10.14258/izvasu\(2022\)4-02](https://doi.org/10.14258/izvasu(2022)4-02)
21. Осинцев О.Е., Федоров В.Н. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки. Отечественные и зарубежные марки. Справочник. М.: Машиностроение, 2004. 337 с.
22. Окатов М.А. Справочник технолога-оптика. С-Пб.: Политехника, 2004. 679 с.
23. Соколов А.В. Оптические свойства металлов. М.: Физматлит, 1961. 464 с.
24. Ribárik G., Ungár T. Characterization of the microstructure in random and textured polycrystals and single crystals by diffraction line profile analysis // Mater. Sci. Eng. A. 2010. V. 528. P. 112–121. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.08.059>

25. *Dai Y., Victoria M.* Defect structures in deformed f.c.c. metals // *Acta Mater.* 1997. V. 45. P. 3495–3501. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(97\)00019-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00019-0)
26. *Suzuki A., Mishin Y.* Atomistic modeling of point defects and diffusion in copper grain boundaries // *Interface Sci.* 2003. V. 11. № 1. P. 131–148. <https://doi.org/10.1023/A:1021599310093>
27. *Глезер А.М.* О природе сверхвысокой (мегапластической) деформации // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2007. Т. 71. № 12. С. 1764–1772.
28. *Лариков Л.Н., Мазанко В.Ф., Фальченко В.М.* Массоперенос в металлах при импульсном нагружении // *ФиХОМ.* 1983. № 6. С. 144–145.
29. *Ровинский Р.Е., Роголин В.Е., Розенберг В.М., Теплицкий М.Д.* Изменение структуры сплава медь-хром, облученного импульсом CO₂-лазера // *Физ. и хим. обраб. матер.* 1980. № 3. С. 7–11.
30. *Доброммыслов А.В., Талуц Н.И., Козлов Е.А., Петровцев А.В., Сапожников А.Т., Юсупов Д.Т.* Деформационное поведение меди в условиях нагружения сферически сходящимися ударными волнами. Высокоинтенсивный режим нагружения // *ФММ.* 2015. Т. 116. № 1. С. 101–113. <https://doi.org/10.7868/S0015323013040025>
31. *Chembarisova R.G., Dong Y., Alexandrov I.V.* Mechanisms of high-speed deformation of polycrystalline copper // *Phys. Solid State.* 2017. V. 59. № 5. P. 920–928. <https://doi.org/10.1134/S1063783417050067>

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 539.3,539.4

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ 10% Cr–3% Co СТАЛИ, МИКРОЛЕГИРОВАННОЙ РЕНИЕМ И МЕДЬЮ, В ПРОЦЕССЕ ПОЛЗУЧЕСТИ ПРИ 923 К

© 2023 г. А. Э. Федосеева*

Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
ул. Победы, 85, Белгород, 308015 Россия

*e-mail: fedoseeva@bsu.edu.ru

Поступила в редакцию 31.08.2022 г.

После доработки 24.05.2023 г.

Принята к публикации 12.06.2023 г.

Структурная эволюция реечного мартенсита отпуска 10% Cr–3% Co стали, микролегированной рением и медью, с низким содержанием азота и высоким содержанием бора, в процессе ползучести при 923 К была исследована с целью установления причины снижения сопротивления ползучести этой стали при низких приложенных напряжениях. Реечная структура 10% Cr–3% Co стали со средним поперечным размером мартенситных реек 370 нм и высокой плотностью дислокаций $2 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ наблюдалась после нормализации при 1323 К с последующим отпуском при 1043 К, 3 ч. Структура была стабилизирована карбидами M_{23}C_6 , карбидами M_6C и карбонитридами NbX. В процессе длительной ползучести реечная структура сильно эволюционировала: ширина мартенситных реек существенно увеличилась, плотность дислокаций уменьшилась, фаза Лавеса и частицы, обогащенные медью, сильно укрупнились. Такая структурная эволюция коррелировала с точками перегиба на кривых зависимостей “приложенное напряжение–время до разрушения” и “минимальная скорость ползучести–приложенное напряжение”. Значительное укрупнение фазы Лавеса и частиц, обогащенных медью, выразившееся в появлении крупных частиц с размерами более 250 нм по высокоугловым границам и полном растворении мелких частиц с размерами менее 50 нм по малоугловым границам мартенситных реек, рассматривается как основная причина деградации сопротивления ползучести исследуемой стали.

Ключевые слова: жаропрочная сталь мартенситного класса, термическая обработка, ползучесть, микроструктура, частицы вторичных фаз, разупрочнение

DOI: 10.31857/S0015323022601179, EDN: VONSIK

ВВЕДЕНИЕ

Стратегическим направлением развития теплоэнергетической отрасли, использующей твердое топливо, является создание паротурбинных энергоблоков нового поколения, работающих в условиях суперсверхкритических параметров (ССКП) пара ($T = 600\text{--}620^\circ\text{C}$, $P = 250\text{--}300$ атм), имеющих совершенную проточную часть и улучшенную тепловую схему [1, 2]. В настоящее время угольные тепловые электростанции России, работающие при параметрах пара $545\text{--}560^\circ\text{C}$ и $140\text{--}240$ атм, выработали свой ресурс и подлежат замене. Они имеют низкий коэффициент полезного действия (34–37%) и большие вредные выбросы в атмосферу. За счет повышения параметров пара до ССКП планируется повысить КПД до 41–44% и сократить вредные тепловые выбросы [1]. В РФ на данный момент отсутствуют материалы, отвечающие требованиям для энергетического оборудования нового поколения.

Высокохромистые стали мартенситного класса могут быть рассмотрены в качестве материала для изготовления элементов котлов и паропроводов, а также лопаток и роторов паровых турбин для тепловых электростанций, работающих на ССКП пара [1, 2]. Данные стали представляют собой сложнолегируемый материал, в котором каждый элемент легирования обоснован и выполняет строго отведенную ему функцию [3–8]. Структура таких сталей после термической обработки представляет собой иерархическую систему, где исходные аустенитные зерна (ИАЗ) делятся на пакеты (группа реек с одинаковой габитусной плоскостью), которые делятся на блоки, состоящие из мартенситных реек одинаковой ориентации, при этом структура содержит высокую плотность дислокаций внутри реек [9–11]. Большинство разориентаций на границах пакетов и блоков, которые удовлетворяют ориентационным соотношениям Курдюмова–Закса, пре-

Таблица 1. Химические составы изучаемых сталей (в мас. %)

Плавка	C	Cr	Co	Mo	W	V	Nb	B	N	Cu	Re
10%Cr–3Co–2W–0.8Cu	0.09	9.7	3.2	0.5	2.0	0.2	0.05	0.015	0.002	0.8	0.2
10%Cr–3Co–3W–0.2Cu	0.11	9.9	3.1	0.1	2.9	0.2	0.07	0.008	0.002	0.2	0.2

вышают 15°, что обычно является критерием различия между малоугловыми и высокоугловыми границами. Даже минимальная разориентация, 10.53°, относительно велика, тогда как разориентации между отдельными рейками представляют собой малоугловые границы в пределах нескольких градусов, обычно не превышающие 5° [9, 10]. Такая сложная иерархическая структура стабилизирована различными типами частиц вторичных фаз [4].

Содержание 9–10% Cr обеспечивает высокую прокаливаемость стали, а также хром участвует в образовании зернограницных карбидов $M_{23}C_6$, которые препятствуют миграции малоугловых границ в процессе ползучести [3, 4]. Добавление бора в количестве 0.008–0.012 мас. % приводит к частичному замещению атомов углерода в карбиде $M_{23}C_6$ на атомы бора с образованием фазы $M_{23}(C,B)_6$, что обеспечивает снижение среднего размера этой фазы и увеличение ее численной плотности по малоугловым границам мартенситных реек [4, 7]. Углерод в количестве от 0.02 до 0.1 мас. % и азот в количестве от 0.003 до 0.05% совместно с 0.20% ванадия и 0.05% ниобия обеспечивают образование карбонитридов типа MX, где M означает V, Nb или их комбинацию, а X – C, N или их комбинацию [3, 4, 8, 12]. Частицы MX служат в качестве препятствий для движения свободных дислокаций и их перестройки в низкоэнергетические конфигурации [3, 4, 8, 12]. В сталях с высоким содержанием азота эти частицы выступают в виде главных источников пороговых напряжений, однако из-за своей термодинамической нестабильности нитриды MN имеют склонность к трансформации в крупные частицы Z-фазы (Cr(V,Nb)N), что резко снижает сопротивление ползучести высокохромистых сталей, несмотря на сохранение карбидов MC [5, 12]. В сталях с низким содержанием азота объемная доля нитридов MN мала, что устраняет риск образования крупных частиц Z-фазы, но с другой стороны, лишает сталь основного источника дисперсионного упрочнения [7].

Особое значение имеют элементы, обеспечивающие эффективное твердорастворное упрочнение и замедляющие диффузионные процессы при ползучести. К таким элементам относятся кобальт, вольфрам, молибден и рений [5, 13]. При этом вольфрам и молибден склонны к образованию частиц фазы Лавеса ($Fe_2(W,Mo)$), которые, с одной стороны, препятствуют миграции границ в процессе первичной стадии ползучести, а с другой

стороны, имеют склонность к сильному укрупнению, что снижает сопротивление ползучести вследствие возникновения источников трещин [4]. Интересную позицию занимает рений, поскольку этот элемент заметно повышает сопротивление ползучести стали за счет снижения диффузии железа и вольфрама, но при этом не оказывает влияния на растворимость вольфрама в ферритной матрице, как предполагалось при его изначальном введении [13].

Ранее были проведены достаточно подробные исследования рений-содержащей 10% Cr–3% Co–3% W стали [7, 13], демонстрирующей уникально высокие времена до разрушения – более 10000 часов при испытании на ползучесть в условиях 923 К и 140 МПа [7, 13]. Однако для этой стали был обнаружен перелом на кривой длительной прочности [7], заметно снижалось сопротивление ползучести при приложенных напряжениях ниже 140 МПа, что привело к разработке нового модифицированного состава рений-содержащей 10% Cr–3% Co стали путем изменения соотношения вольфрама и молибдена, а также введения 0.8% меди. Медь была введена с целью формирования нанокластеров, являющихся местами зарождения частиц фазы Лавеса [3]. Целью исследования было выявление влияния модификации химического состава Re-содержащей 10% Cr стали на сопротивление ползучести при температуре 923 К.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Рений-содержащие стали, обозначенные здесь как 10% Cr–3Co–2W–0.8Cu (новый модифицированный состав) и 10% Cr–3Co–3W–0.2Cu (сталь для сравнения), химический состав которых представлен в табл. 1, были выплавлены в вакуумно-индукционной печи в количестве 40 кг. Слитки были гомогенизированы при температуре 1473 К и прокованы при температурах 1373–1423 К. Термическая обработка исследуемых сталей была одинаковой и представляла собой нормализацию от температуры 1323 К, выдержку 1 ч, охлаждение на воздухе, с последующим отпуском при температуре 1043 К в течение 3 ч с охлаждением на воздухе. Испытания на ползучесть были проведены на плоских образцах с поперечным сечением 7 × 3 мм и длиной рабочей части 25 мм при температуре 923 К под действием приложенных напряжений от 200 до 100 МПа с шагом 20 МПа. Структурные исследования были проведены в области равно-

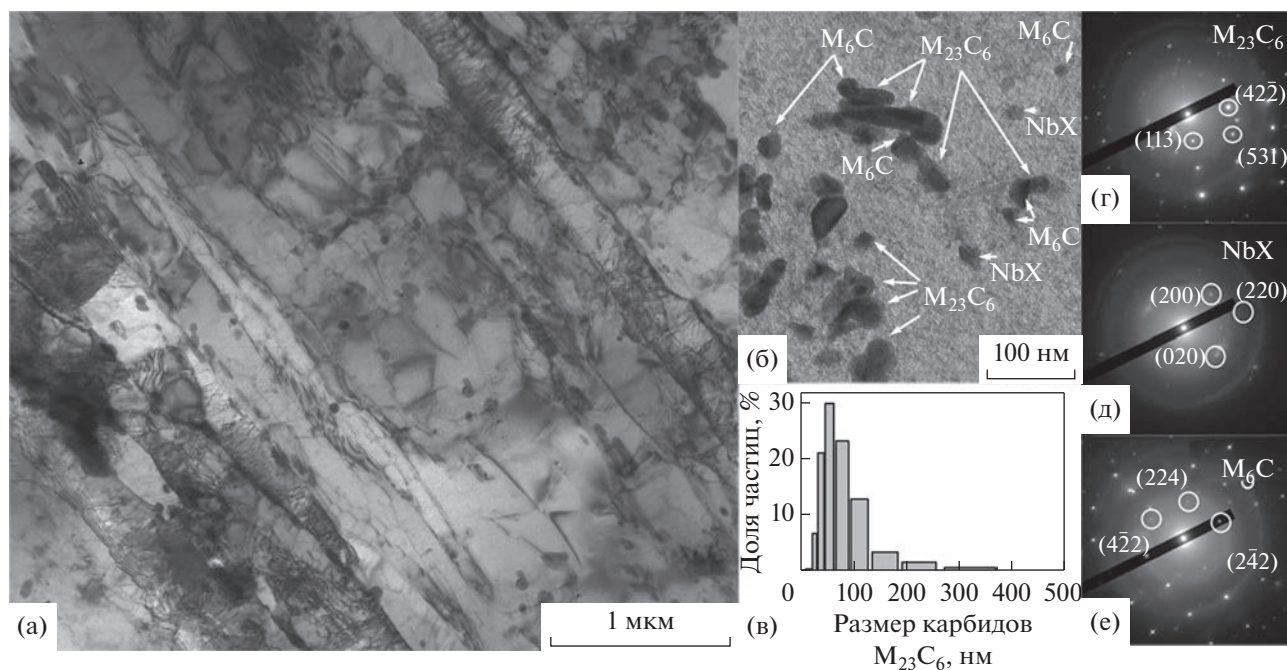


Рис. 1. ПЭМ-изображения микроструктуры исследуемой стали 10% Cr–3Co–2W–0.8Cu после термической обработки (а) вместе с изображениями частиц вторичных фаз (б) с характерными дифракциями для карбидов $M_{23}C_6$ (г), M_6C (д) и карбонитридов NbX (е), а также распределением карбидов $M_{23}C_6$ по размерам (в).

мерного удлинения разрушенных образцов с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM–2100 (ПЭМ) с приставкой для энергодисперсионного анализа INCA и сканирующего электронного микроскопа FEI Quanta 600 FEG (СЭМ). Детали подготовки образцов для ПЭМ и СЭМ, а также анализа структурных элементов можно найти в [5, 7, 8, 12, 13].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура стали после термической обработки.

На рис. 1 приведена исходная структура исследуемой стали 10%Cr–3Co–2W–0.8Cu после термической обработки. Структурные параметры стали в сравнении со сталью 10% Cr–3Co–3W–0.2Cu сведены в табл. 2. Методом ПЭМ было выявлено, что в исследуемой стали 10% Cr–3Co–2W–0.8Cu формируется речечная структура мартенсита от-

пуска со средним поперечным размером мартенситных реек 370 ± 30 нм (рис. 1а). Высокая плотность дислокаций около $2.1 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$, определенная по количеству точек выхода на верхнюю и нижнюю поверхности фольги методом ПЭМ, была обнаружена внутри речечного пространства.

Границы речечной структуры были декорированы частицами карбидов $M_{23}C_6$ со средним размером 70 ± 7 нм (рис. 1б, 1г, табл. 2). Эти частицы обогащены Cr, Fe и W, и их средний химический состав составляет (в мас. %) (40–43)% Cr–(17–18)% Fe–(0.2–0.5)% Mo–(40–41)% W. Плотность выделения частиц $M_{23}C_6$ по высокоугловым границам ИАЗ и малоугловым границам мартенситных реек, оцененная по изображениям ПЭМ, составляет 5.1 и 2.6 мкм^{-1} соответственно. Отметим, что по малоугловым границам мартенситных реек выделяется большая доля мелких частиц с размером до 20 нм, которые практически отсут-

Таблица 2. Параметры структуры изучаемых сталей после термической обработки

Плавка	Размер ИАЗ, мкм	Размер реек, нм	Плотность дислокаций, м^{-2}	Частицы вторичных фаз			
				$M_{23}C_6$		NbX	
				размер, нм	доля, %	размер, нм	доля, %
10%Cr–3Co–2W–0.8Cu	62 ± 5	370 ± 30	2.1×10^{14}	72 ± 10	1.56	40 ± 5	0.056
10%Cr–3Co–3W–0.2Cu	55 ± 5	290 ± 30	2.0×10^{14}	67 ± 10	1.98	40 ± 5	0.078

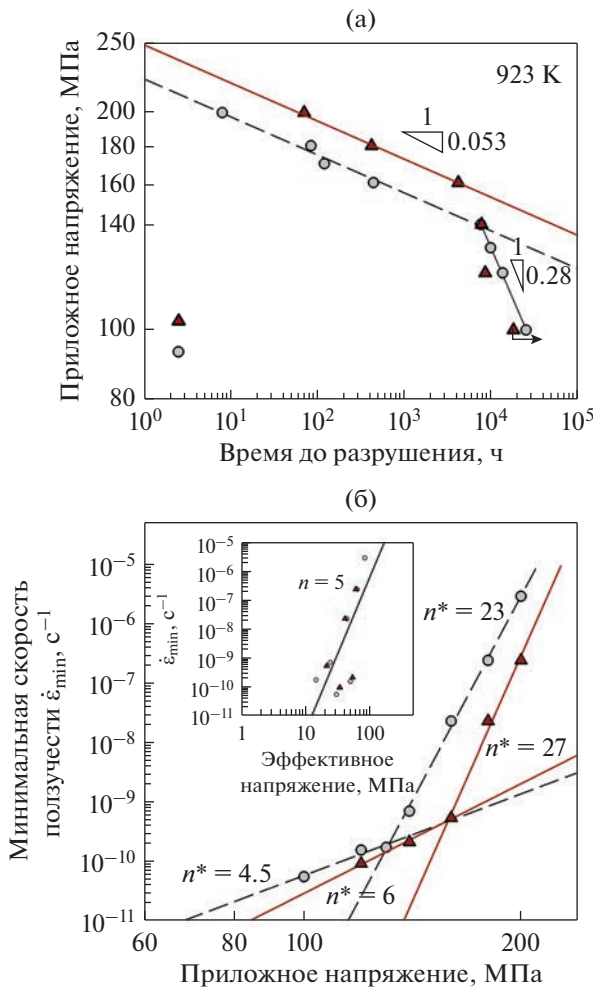


Рис. 2. Зависимости приложенных напряжений от времени до разрушения (а) и минимальной скорости ползучести от приложенных напряжений (б), полученные в результате испытаний на ползучесть при 923 К исследуемой стали 10% Cr–3Co–2W–0.8Cu (▲). Для сравнения приведены данные для стали 10%Cr–3Co–3W–0.2Cu (●).

ствуют на высокоугловых границах. Напротив, на высокоугловых границах присутствуют очень крупные частицы с размером более 300 нм, в то время как на малоугловых границах такие частицы отсутствуют. В целом, можно отметить, что доля частиц с размером от 50 до 70 нм составляет около 30% (рис. 1в). При этом доля крупных частиц с размерами более 150 нм не превышает 5% (рис. 1в). Внутри мартенситных реек наблюдаются равномерно распределенные частицы NbX округлой формы и химическим составом (в мас. %) 1% V–15% Cr–5% Fe–79% Nb. Средний размер частиц NbX составляет 29 ± 4 нм (рис. 1б, 1д). На малоугловых границах мартенситных реек также были обнаружены неравновесные частицы карбидов M₆C круглой формы со средним размером

40 ± 4 нм (рис. 1б, 1е). Средний химический состав таких частиц составляет (в мас. %) 22% Cr–(6–10)% Fe–(68–72)% W. Объемные доли двух последних фаз, оцененные с помощью программного обеспечения Thermo-Calc, крайне малы в исследуемой стали 10% Cr–3Co–2W–0.8Cu, поэтому далее они не рассматриваются. Отметим, что фазовые составы исследуемых сталей совпадают [13]. Параметры структуры обеих сталей также близки (табл. 2). К существенным отличиям относятся более низкие объемные доли карбидов M₂₃C₆ и карбонитридов NbX, а также более крупный размер ИАЗ и мартенситных реек в 10% Cr–3Co–2W–0.8Cu стали.

Поведение при ползучести при 923 К. На рис. 2 представлены зависимости приложенных напряжений от времени до разрушения и минимальной скорости ползучести от приложенных напряжений, полученные в результате испытаний на ползучесть при 923 К для исследуемой стали 10% Cr–3Co–2W–0.8Cu в сравнении со сталью 10% Cr–3Co–3W–0.2Cu. При высоких приложенных напряжениях сталь 10% Cr–3Co–2W–0.8Cu имеет существенный прирост времени до разрушения, который составил 8, 4 и 10 раз по сравнению со сталью 10% Cr–3Co–3W–0.2Cu при приложенных напряжениях 200, 180 и 160 МПа соответственно. При этом наклон кривых длительной прочности для обеих сталей в области высоких напряжений одинаковый и составляет 0.053 МПа/ч (рис. 2а). Таким образом, снижение содержания вольфрама до 2% с одновременным увеличением содержания меди до 0.8% благоприятно влияет на кратковременную ползучесть. Отметим, что обе стали имеют переломы на кривой длительной прочности после 4000 ч испытаний. Это приводит к увеличению наклона кривой длительной прочности до 0.28 МПа/ч (рис. 2а), хотя испытание при 100 МПа для стали 10% Cr–3Co–2W–0.8Cu еще не завершено, ожидается, что время до разрушения этой стали будет сопоставимо с тем, что было получено для ранее изученной стали 10% Cr–3Co–3W–0.2Cu (рис. 2а). В области низких приложенных напряжений поведение обеих сталей схоже, что свидетельствует о схожей микроструктурной эволюции в этих сталях.

Зависимость между минимальной скоростью ползучести и приложенными напряжениями является линейной. Экспериментальные данные подчиняются степенному закону ползучести во всем интервале приложенных напряжений в форме [2, 3]:

$$\dot{\epsilon}_{min} = A\sigma^{n^*} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (1)$$

где $\dot{\epsilon}_{min}$ – минимальная скорость ползучести, σ – приложенное напряжение, Q – энергия активации для пластической деформации, R – газовая

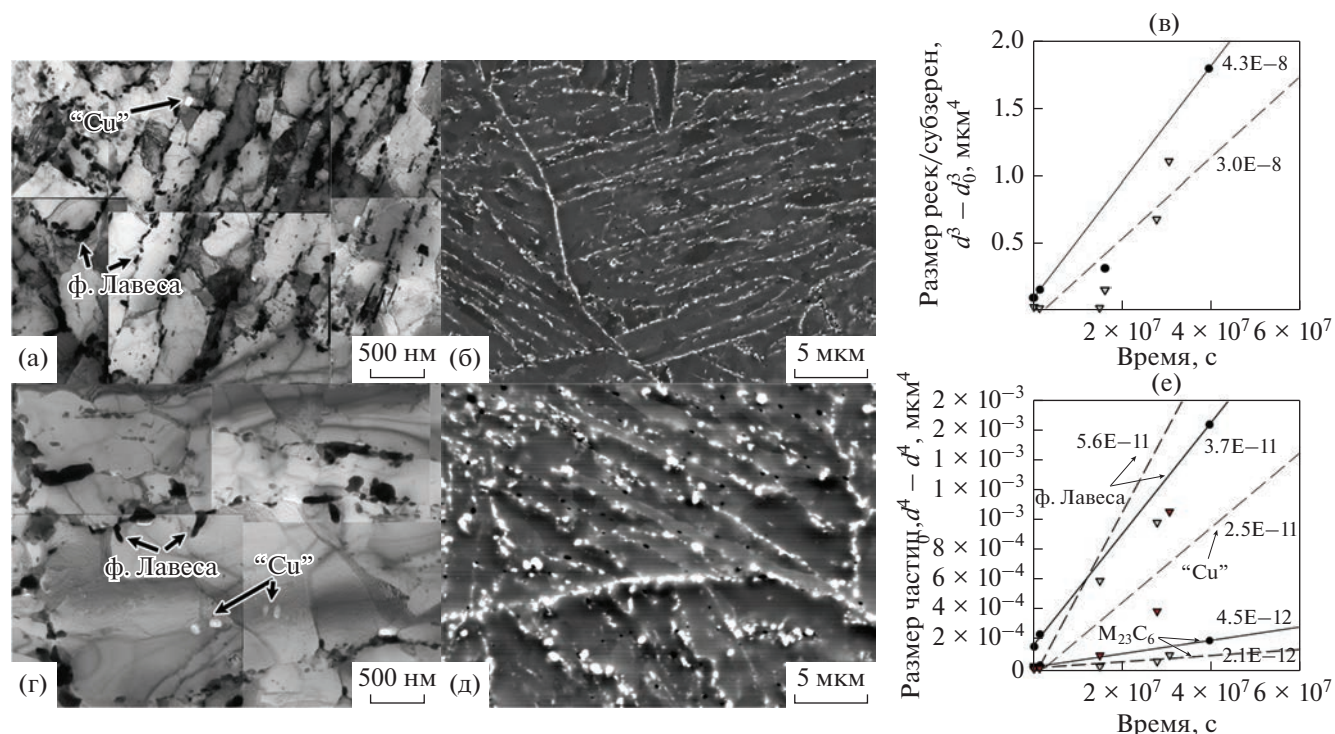


Рис. 3. ПЭМ-(а, г) и СЭМ-(б, д) изображения структуры стали 10% Cr-3Co-2W-0.8Cu после испытаний на ползучесть при 923 К и приложенных напряжениях 180 МПа (а, б) и 120 МПа (г, д) совместно с временными зависимостями изменения размеров мартенситных реек (в) и частиц вторичных фаз (е). Цифры на поле (в и е) означают постоянные скорости укрупнения (k). ▽, ▼ – сталь 10%Cr-3Co-2W-0.8Cu, ● – сталь 10%Cr-3Co-3W-0.2Cu.

постоянная, T – температура, A – константа, n^* – “кажущийся” показатель степени.

Видно, что кривые на рис. 2б для сталей 10% Cr-3Co-2W-0.8Cu и 10% Cr-3Co-3W-0.2Cu имеют переломы при приложенных напряжениях 160 и 140 МПа соответственно. Для сталей 10% Cr-3Co-2W-0.8Cu и 10% Cr-3Co-3W-0.2Cu кривые на рис. 2б обеспечивают наилучшее линейное соответствие, когда “кажущийся” показатель степени в уравнении пластической деформации $n^* = 27$ и 23 при приложенных напряжениях в интервале 200–160 и 200–140 МПа соответственно и $n^* = 6$ при приложенных напряжениях в интервале 160–120 МПа и $n^* = 4.5$ при приложенных напряжениях в интервале 140–100 МПа соответственно (рис. 2б).

Оценка пороговых напряжений методом простой экстраполяции кривой до оси абсцисс, соответствующей минимальной скорости ползучести 10^{-11} с⁻¹ по оси ординат [14], показывает, что величина пороговых напряжений сталей 10% Cr-3Co-2W-0.8Cu и 10% Cr-3Co-3W-0.2Cu составляет 138 и 115 МПа для области высоких напряжений и 85 и 69 МПа соответственно для области низких приложенных напряжений. Была построена зависимость минимальной скорости ползучести от эффективного напряжения, опре-

деленного как разница между приложенным и пороговым напряжением, с целью установить истинные показатели степени в уравнении пластической деформации для обеих сталей (рис. 2б). Показатель истинного напряжения n для обеих исследуемых сталей составил 5.3 для всего диапазона приложенных напряжений, что близко к $n = 5$ и указывает на ползучесть, контролируемую высокотемпературным переползанием дислокаций посредством решеточной диффузии [15] без какого-либо изменения в механизме деформации.

Структура стали после ползучести. Анализ структуры стали 10% Cr-3Co-2W-0.8Cu после ползучести, проведенный с использованием ПЭМ-фольг и углеродных реплик, а также Z-контраста (СЭМ), выявил, что существенное увеличение размеров мартенситных реек и снижение плотности дислокаций для исследуемой стали в области равномерной деформации наблюдается при приложенных напряжениях ниже 160 МПа (рис. 3), что коррелирует с появлением перелома на кривой длительной прочности (рис. 2а). Так, ширина мартенситных реек возрастает с 300 нм в области высоких приложенных напряжений (рис. 3а) до около 1 мкм в области низких приложенных напряжений (рис. 3г). Плотность дислокаций снижается с 2×10^{14} м⁻² в области высоких приложен-

ных напряжений до $0.6 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ в области низких приложенных напряжений.

В обеих сталях в процессе ползучести происходит выделение частиц фазы Лавеса со средним химическим составом (в мас. %) (10–20)% Cr–(20–30)% Fe–(50–70)% W по высокоугловым границам ИАЗ, блоков и пакетов, а также на малоугловых границах мартенситных реек. На рис. 3б, 3д видно, что частицы фазы Лавеса, которые выглядят как белые частицы на СЭМ-изображениях, становятся значительно крупнее со снижением приложенного напряжения, в то время как их плотность выделения по границам снижается. Частицы $M_{23}C_6$ не претерпевают существенных изменений при длительной ползучести. Отличительной особенностью стали 10% Cr–3Co–2W–0.8Cu является выделение “Cu”-обогащенных частиц, которые выглядят как белые частицы на ПЭМ-изображениях (рис. 3а, 3г). Равновесные объемные доли фазы Лавеса и “Cu”-обогащенных частиц составляют 1.8 и 1.5% соответственно и достигаются после первых 500 ч испытания на ползучесть при 923 К [7].

Был проведен анализ укрупнения мартенситных реек совместно с карбидами $M_{23}C_6$, фазой Лавеса и “Cu”-обогащенными частицами, которое протекает по механизму Оствальда и описывается уравнением Лифшица–Слезова–Вагнера [16, 17]:

$$d^m - d_0^m = k(t - t_0), \quad (2)$$

где d_0 и d – средние размеры реек/частиц за время t_0 и t соответственно, k – постоянная скорости укрупнения, коэффициент m зависит от механизма укрупнения (=3 для объемной диффузии и =4 для зернограничной диффузии).

На рис. 3в, 3е представлены графики изменения размеров мартенситных реек, а также частиц вторичных фаз. Для сравнения были приведены данные для стали 10% Cr–3Co–3W–0.2Cu. Скорость укрупнения мартенситных реек в процессе ползучести в стали 10% Cr–3Co–2W–0.8Cu в 1.5 раза ниже, чем в стали 10% Cr–3Co–3W–0.2Cu. Рост мартенситных реек за счет миграции тройного стыка сдерживается зернограничными частицами, которые являются источниками тормозящих сил Зинера. Чем мельче частицы и чем меньше расстояние между ними, тем эффективнее действует тормозящая сила Зинера [18]. Более низкая скорость укрупнения мартенситных реек в стали 10% Cr–3Co–2W–0.8Cu вызвана меньшей скоростью укрупнения карбидов $M_{23}C_6$, которая составила $2.1 \times 10^{-12} \text{ мкм}^4 \text{ с}^{-1}$ (рис. 3е). В целом следует отметить высокую размерную стабильность карбидов $M_{23}C_6$ в сталях с высоким содержанием бора [7], средний размер которых даже после 10000 ч ползучести при 923 К не превышает 100 нм.

Скорости укрупнения “Cu”-обогащенных частиц, к которым присутствуют только в стали с высоким содержанием меди, и частиц фазы Лавеса на порядок больше, чем карбидов $M_{23}C_6$ для обеих сталей (рис. 3е). При этом скорость укрупнения частиц фазы Лавеса в стали 10% Cr–3Co–2W–0.8Cu в 1.5 раз выше, чем в стали 10% Cr–3Co–3W–0.2Cu. Отметим, что более высокая скорость роста частиц фазы Лавеса вместе с ростом “Cu”-обогащенных частиц не провоцирует более высокий темп укрупнения мартенситных реек, в то время как сохранение мелкого среднего размера карбидов $M_{23}C_6$ не предотвращает образование субзрен и крупных реек. Укрупнение мартенситных реек оказывается более чувствительно к количеству мелких частиц, расположенных по малоугловым границам, и их растворению, чем к усредненному размеру всех частиц независимо от их расположения. Чтобы оценить изменения соотношений между мелкими частицами, расположенными по малоугловым границам, и крупными частицами, расположенными по высокоугловым границам, были построены распределения частиц фазы Лавеса и “Cu”-обогащенных частиц по размерам при различных условиях ползучести, представленные на рис. 4.

При высоких приложенных напряжениях (до точки перелома на рис. 2а, больше 160 МПа) распределения частиц фазы Лавеса и “Cu”-обогащенных частиц по размерам достаточно узкие (рис. 4а, 4г). Больше 30% частиц фазы Лавеса и 75% “Cu”-обогащенных частиц с размерами до 50 нм расположены, преимущественно, по малоугловым границам мартенситных реек. Доля частиц с размерами более 150 нм не превышает 2% (рис. 4а, 4г).

С уменьшением приложенного напряжения меньше 160 МПа распределения по размерам частиц фазы Лавеса и “Cu”-обогащенных частиц становятся существенно шире, характерно появление крупных частиц с размерами более 150 нм (рис. 4б, 4в, 4д, 4е). Снижение приложенных напряжений до 120 МПа ведет к полному исчезновению частиц фазы Лавеса с размерами менее 75 нм, которые были расположены, преимущественно, по малоугловым границам мартенситных реек, в то время как доля крупных частиц с размерами более 250 нм увеличивается от 5 до 25% (рис. 4а–4в). Отметим, что такие крупные частицы располагаются по высокоугловым границам (рис. 3д). Аналогичная ситуация наблюдается и для “Cu”-обогащенных частиц. Основной пик распределения по размерам этих частиц также смещается в сторону больших размеров, доля крупных частиц с размерами более 200 нм составляет более 35%, в то время как мелкие частицы практически полностью отсутствуют (рис. 4д, 4е). Таким образом, появление перелома на кривой длительной прочности и

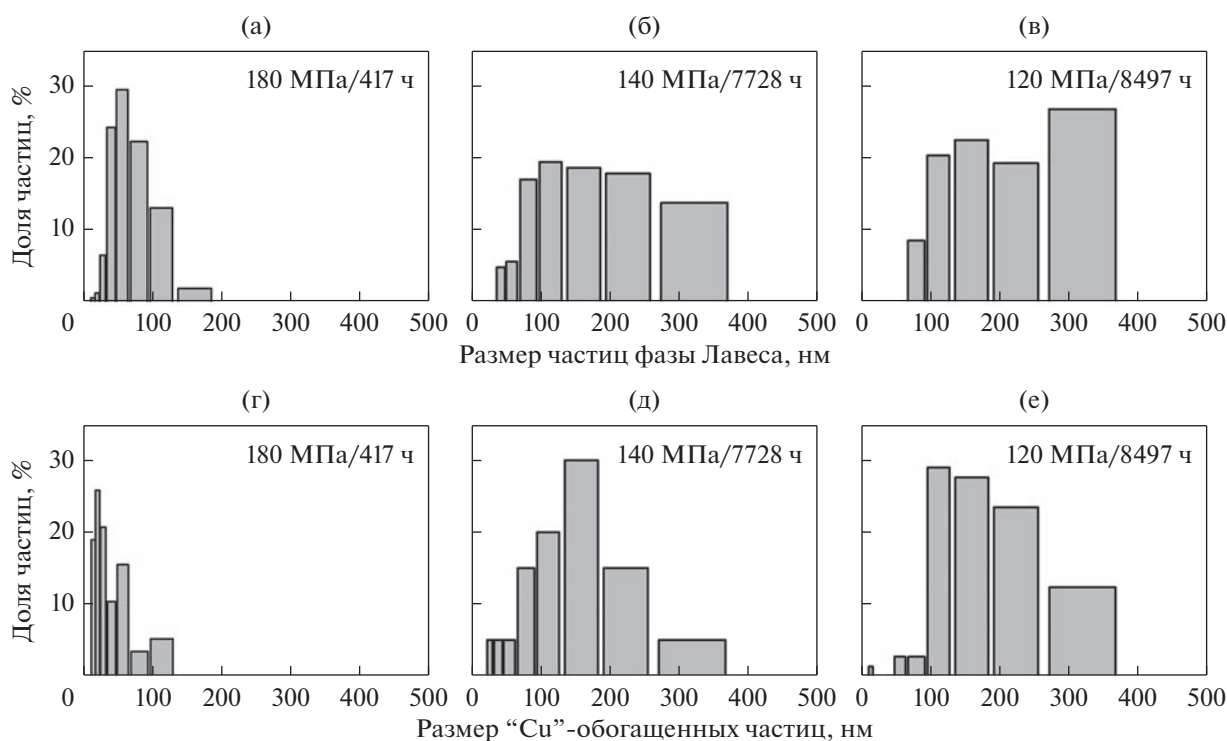


Рис. 4. Распределения частиц фазы Лавеса (а–в) и “Cu”-обогащенных частиц (г–е) по размерам в стали 10% Cr–3Co–2W–0.8Cu после различных условий ползучести при температуре 923 К и приложенных напряжениях 180 (а, г), 140 (б, д) и 120 МПа (в, е).

зависимости минимальной скорости ползучести от приложенного напряжения сопровождается значительным укрупнением частиц фазы Лавеса совместно с “Cu”-обогащенными частицами. Укрупнение частиц происходит за счет растворения мелких частиц с размерами менее 50 нм, расположенных по малоугловым границам, что ведет к существенному росту мартенситных реек даже при сохранении карбидов $M_{23}C_6$ относительно малого размера. Только изменение легирования стали не способно устранить деградацию сопротивления ползучести 10% Cr сталей с низким содержанием азота, поэтому дальнейшее направление работы будет направлено на изменение термической обработки этих сталей [19].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована структурная эволюция реечного мартенсита отпуска 10% Cr–3% Co стали, микролегированной рением и медью, с низким содержанием азота и высоким содержанием бора, в процессе ползучести при 923 К. Было обнаружено, что при высоких приложенных напряжениях до 160 МПа сталь 10% Cr–3Co–2W–0.8Cu демонстрирует существенный прирост времени до разрушения, однако при снижении приложенных напряжений наблюдается перелом на кривой длительной прочности, как и для 10% Cr–3Co–

3W–0.2Cu стали, свидетельствующий о снижении сопротивления ползучести. Такая деградация свойств при ползучести для обеих сталей коррелирует с существенным увеличением размеров мартенситных реек и снижением плотности дислокаций. Рост реек до размеров около 1 мкм в стали 10% Cr–3Co–2W–0.8Cu вызван практически полным растворением мелких частиц фазы Лавеса с размерами менее 50 нм, расположенных по малоугловым границам, совместно со значительным укрупнением “Cu”-обогащенных частиц. Такие изменения в структуре вызывают снижение пороговых напряжений в 1.7 раз для обеих сталей при переходе от высоких приложенных напряжений к низким напряжениям. При этом механизм деформации при длительной ползучести – высокотемпературное переползание дислокаций посредством решеточной диффузии – не меняется.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 19-73-10089-П. Автор выражает благодарность за предоставленное оборудование Центру коллективного пользования “Технологии и Материалы НИУ “БелГУ”, деятельность которого финансово поддерживается Министерством науки и высшего образования РФ в рамках соглашения № 075-15-2021-690.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abe F., Kern T.U., Viswanathan R.* Creep-resistant steels. Woodhead: Publishing, Cambridge, 2008. 800 p.
2. *Кайбышев Р.О., Скоробогатых В.Н., Щенкова И.А.* Новые стали мартенситного класса для тепловой энергетики // ФММ. 2010. Т. 109. С. 200–215.
3. *Klueh R.L.* Elevated temperature ferritic and martensitic steels and their application to future nuclear reactors // Int. Mater. Rev. 2005. V. 50. P. 287–310.
4. *Abe F.* Precipitate design for creep strengthening of 9% Cr tempered martensitic steel for ultra-supercritical power plants // Sci. Technol. Adv. Mater. 2008. V. 9. P. 013002.
5. *Федосеева А.Э., Козлов П.А., Дудко В.А., Скоробогатых В.Н., Щенкова И.А., Кайбышев Р.О.* Микроструктурные изменения в стали 10Х9В2МФБР при ползучести в течение 40000 ч при 600°C // ФММ. 2015. Т. 116. С. 1102–1111.
6. *Сагарадзе В.В., Кочеткова Т.Н., Катаева Н.В., Козлов К.А., Завалишин В.А., Вильданова Н.Ф., Агеев В.С., Леонтьева-Смирнова М.В., Никитина А.А.* Структура и ползучесть российских реакторных сталей с ОЦК-решеткой // ФММ. 2017. Т. 118. С. 522–534.
7. *Fedoseeva A., Nikitin I., Tkachev E., Mishnev R., Dudova N., Kaibyshev R.* Effect of alloying on the nucleation and growth of Laves phase in the 9–10%Cr–3%Co martensitic steels during creep // Metals. 2021. V. 11. P. 60.
8. *Федосеева А.Э., Дегтярева С.И.* Влияние длительного отжига на стабильность структуры низкоуглеродистой 9%Cr–3%Co стали, упрочненной наночастицами // ФММ. 2022. Т. 123. С. 1109–1116.
9. *Morito S., Tanaka H., Konishi R., Furuhashi T., Maki T.* The morphology and crystallography of lath martensite in Fe–C alloys // Acta Mater. 2003. V. 51. P. 1789–1799.
10. *Morito S., Adachi Y., Ohba T.* Morphology and crystallography of sub-blocks in ultra-low carbon lath martensite steel // Mater. Trans. 2009. V. 50. P. 1919–1923.
11. *Гундырев В.М., Зельдович В.И., Счастливцев В.М.* Кристаллографический анализ и механизм мартенситного превращения в сплавах железа // ФММ. 2020. Т. 121. С. 1142–1161.
12. *Дудко В.А., Федосеева А.Э., Беляков А.Н., Кайбышев Р.О.* Влияние содержания углерода на фазовый состав и механические свойства стали (02/10)Х9В2МФБР // ФММ. 2015. Т. 116. С. 1222–1232.
13. *Fedoseeva A., Nikitin I., Dudova N., Kaibyshev R.* On effect of rhenium on mechanical properties of a high-Cr creep resistant steel // Mater. Lett. 2019. V. 269. P. 81–84.
14. *Li Y., Langdon T.G.* A simple procedure for estimating threshold stresses in the creep of metal matrix composites // Scr. Mater. 1997. V. 36. P. 1457–1460.
15. *Mohamed F.A., Park K.-T., Lavernia E.J.* Creep behavior of discontinuous SiC–Al composites // Mater. Sci. Eng. A. 1992. V. 150. P. 21–35.
16. *Lifshitz M., Slyozov V.* The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions // J. Phys. Chem. Solids. 1961. V. 19. P. 35–50.
17. *Wagner R., Kampmann R.* Homogeneous Second Phase Precipitation. John Wiley & Sons Inc., New York. 1991. P. 213–303.
18. *Humphreys F.J., Hatherly M.* Recrystallization and related annealing phenomena, second edition. Pergamon Press, Oxford, England. 2004. P. 285–320.
19. *Федосеева А.Э., Никитин И.С., Кайбышев Р.О.* Влияние температуры закалки на сопротивление ползучести 9% Cr–1% W–1% Mo–VNb мартенситной стали // ФММ. 2022. Т. 123. С. 101–108.

**ПРИЛОЖЕНИЕ К СТАТЬЕ М. Е. МАЦНЕВА И В. С. РУСАКОВА
“СОЗДАНИЕ СЛОЖНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МОДЕЛЕЙ
МЁССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРОВ НА ПРИМЕРЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
СВЕРХТОНКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КВАЗИБИНАРНЫХ СПЛАВАХ
СО СТРУКТУРОЙ ФАЗ ЛАВЕСА”**

DOI: 10.31857/S0015323023700031, EDN: YZOSEM

Доступные значения кода размерности параметров из таблицы dimensions в SpectrRelax:
dimensions.S – площадь парциального спектра,
dimensions.δ – сдвиг парциального спектра,
dimensions.ε – квадрупольное смещение парциального спектра,
dimensions.H – значения сверхтонкого магнитного поля,
dimensions.Γ – ширина спектральной линии.

Текст модели “Laves” на языке программирования Lua:

```
local D2R = π/180
return {
  name = 'Laves',
  parameters = {
    { name = 'I', min = 0, initial = 1 },
    { name = '2I/1I', min = 0, initial = 1 },
    { name = '3I/1I', min = 0, initial = 1 },
    { name = '4I/1I', min = 0, initial = 1 },
    { name = 'I2/I1', min = 0, max = 4/3, initial = 2/3,
      var = false },
    { name = 'I3/I1', min = 0, initial = 1/3, var = false },
    { name = 'δ', dim = dimensions.δ },
    { name = 'e²qQ', dim = dimensions.ε },
    { name = 'φ' },
    { name = 'θ' },
    { name = 'His', initial = 200, dim = dimensions.H },
    { name = 'Han' },
    { name = 'Γ1', min = 0.1, max = 5, initial = 0.21 },
    { name = 'Γ2/Γ1', min = 0.01, initial = 1, var = false },
    { name = 'Γ3/Γ1', min = 0.01, initial = 1, var = false },
    { name = 'α', min = 0, max = 1, initial = 0 } },
  area = 'I',
  distribution = { 'δ', 'e²qQ', 'His' }, -- указание параметров,
  -- распределения которых можно восстановить
  initialize = function (isotope)
```

```
local PV_sextet = createModel("PseudoVoigt sextet", isotope) -- использование существующей в SpectrRelax модели
-- Зеemanовского секстета с формой резонансных линий PseudoVoigt
local IsotopeData = getIsotopeData(isotope)
local K± = 1 / (IsotopeData.g_ex * IsotopeData.M)
return function (N, R, v, S, S²S¹, S³S¹, S⁴S¹, S₂S₁, S₃S₁,
  δ, e²qQ, φ, θ, His, Han, Γ₁, Γ₂Γ₁, Γ₃Γ₁, α)
  local sinφ, cosφ, sinθ, cosθ = sin(φ*D2R), cos(φ*D2R),
  sin(θ*D2R), cos(θ*D2R)
  local sin2φ, sin2θ, sin²θ = sinφ * cosφ * 2, sinθ * cosθ * 2,
  sinθ*sinθ
  local Fa = {
    sin²θ*sin2φ + sin2θ*cosφ + sin2θ*sinφ,
    sin²θ*sin2φ - sin2θ*cosφ - sin2θ*sinφ,
    -sin²θ*sin2φ - sin2θ*cosφ + sin2θ*sinφ,
    -sin²θ*sin2φ + sin2θ*cosφ - sin2θ*sinφ, }
  local S¹ = S / (1 + S²S¹ + S³S¹ + S⁴S¹) -- вычисление площади
  -- первого из четырех секстетов
  local aan = Han/His
  local Hn, ε, a₊, a₋ = {}, {}, {}, {}
  for i = 1, 4 do
    local Fs = 1 + Fa[i]*aan*2 + (Fa[i] + 2)*aan*aan
    local cos²α = 1/3 * (1 + (Fa[i] + 2)*(Fa[i] + 2)*aan +
      (3*Fa[i] + 2)*aan*aan) / Fs
    local sin²α = 1 - cos²α
    ε[i] = e²qQ*(cos²α*3 - 1)*0.125
    Hn[i] = His*sqrt(Fs)
    local a± = e²qQ * e²qQ * K± / Hn[i] * sin²α * 3 / 16
    a₊[i] = a± * (cos²α + 0.125*sin²α)
    a₋[i] = a± * (cos²α - 0.125*sin²α) end
  PV_sextet(N, R, v, S¹, S₂S₁, S₃S₁, δ, ε[1], Hn[1], a₊[1],
  a₋[1], Γ₁, Γ₂Γ₁, Γ₃Γ₁, 1, 1, 1, α)
  PV_sextet(N, R, v, S¹*S²S¹, S₂S₁, S₃S₁, δ, ε[2], Hn[2],
  a₊[2], a₋[2], Γ₁, Γ₂Γ₁, Γ₃Γ₁, 1, 1, 1, α)
  PV_sextet(N, R, v, S¹*S³S¹, S₂S₁, S₃S₁, δ, ε[3], Hn[3],
  a₊[3], a₋[3], Γ₁, Γ₂Γ₁, Γ₃Γ₁, 1, 1, 1, α)
  PV_sextet(N, R, v, S¹*S⁴S¹, S₂S₁, S₃S₁, δ, ε[4], Hn[4],
  a₊[4], a₋[4], Γ₁, Γ₂Γ₁, Γ₃Γ₁, 1, 1, 1, α) end
end }
```