

СОДЕРЖАНИЕ

Том 122, номер 12, 2021

Электрические и магнитные свойства

- Полуметаллические ферромагнетики, спиновые бесщелевые полупроводники и топологические полуметаллы на основе сплавов Гейслера: теория и эксперимент
В. В. Марченков, В. Ю. Ирхин 1221
- Магнитные свойства и фазовые диаграммы многослойной системы спинов 3/2 в модели Блюма–Капеля
Х. Саади, Р. Ахарруш, М. Мадани, Н. Хашем, М. Эль Бузиани 1247
- Влияние диффузии на возникновение перколяционного кластера в магнетиках с прямым обменом
В. И. Белоконь, О. И. Дьяченко, Р. В. Лапенков 1257
- Магнитные гистерезисные свойства и микроструктура высокоэнергоемких магнитов (Nd,Dy)–Fe–В с низким содержанием кислорода
Д. Ю. Василенко, А. В. Шитов, Д. Ю. Братушев, К. И. Подкорытов, В. С. Гавико, О. А. Головня, А. Г. Попов 1261
-

Структура, фазовые превращения и диффузия

- Сверхпроводники на основе MgB₂: структура и свойства
Т. П. Криницина, Е. И. Кузнецова, М. В. Дегтярев, Ю. В. Блинова 1271
- Краудион в деформируемом ГЦК-металле. Атомистическое моделирование
С. А. Стариков, А. Р. Кузнецов, В. В. Сагардзе 1296
- Особенности формирования поверхностных слоев нержавеющей стали и титанового сплава имплантацией ионов N⁺
В. Л. Воробьев, П. В. Быков, А. А. Колотов, Ф. З. Гильмутдинов, И. К. Аверкиев, В. Я. Баянкин 1302
- Структура и механические свойства сплава Al–Cu–Mg–Si, полученного селективным лазерным сплавлением
И. Г. Бродова, А. Н. Кленов, И. Г. Ширинкина, Е. Б. Смирнов, Н. Ю. Орлова 1309
- Влияние легирования и исходной обработки на процессы формирования структуры в закаленных сплавах Ti–10% Al
А. А. Попов, Е. Н. Попова, М. С. Карабаналов, Н. А. Попов, К. И. Луговая, Д. И. Давыдов 1317
-

Прочность и пластичность

- Исследования по выращиванию монокристаллов Ga_{2–x}Fe_xO₃ и их микротвердости
Б. Шримаси, Й. Кумар 1324

Влияние газовой среды на механические, трибологические и антикоррозионные свойства покрытий Cr–Ni–Al–C–N, полученных методом импульсного катодно-дугового испарения

*Ф. В. Кирюханцев-Корнеев, А. Д. Сытченко, А. Н. Шевейко,
В. А. Горшков, Е. А. Левашов*

1332

Механические и триботехнические свойства спеченных алюмоматричных композитов Al–Sn, упрочненных частицами Al₃Fe

Н. М. Русин, А. Л. Скоренцев

1339

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 546.303

ПОЛУМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ФЕРРОМАГНЕТИКИ,
СПИНОВЫЕ БЕСЩЕЛЕВЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ
И ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ПОЛУМЕТАЛЛЫ НА ОСНОВЕ
СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА: ТЕОРИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ

© 2021 г. В. В. Марченков^{a, b, *}, В. Ю. Ирхин^a

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

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

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

Поступила в редакцию 03.08.2021 г.

После доработки 18.08.2021 г.

Принята к публикации 19.08.2021 г.

Представлен обзор теоретических и экспериментальных исследований электронной структуры, электронных и магнитных свойств различных систем сплавов Гейслера, находящихся в состояниях полуметаллического ферромагнетика, спинового бесщелевого полупроводника и топологического полуметалла. Эти вещества обладают необычными, весьма чувствительными к внешним воздействиям магнитными и электронными характеристиками, что связано с наличием в них энергетических щелей и экзотических возбуждений. Рассмотрены особенности поведения и эволюция электронной структуры и свойств в каждом из этих состояний, а также при переходе между ними. Возможность целенаправленно управлять свойствами таких материалов открывает перспективы для их практического применения.

Ключевые слова: сплавы Гейслера, полуметаллические ферромагнетики, спиновые бесщелевые полупроводники, топологические полуметаллы

DOI: 10.31857/S0015323021120068

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ.....	1221
2. СПЛАВЫ ГЕЙСЛЕРА. ТИПЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ.....	1222
3. ПРОСТЫЕ МОДЕЛИ ФЕРРОМАГНЕТИКОВ, ПОЛУМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФЕРРОМАГНЕТИКОВ, СПИНОВЫХ БЕСЩЕЛЕВЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ПОЛУМЕТАЛЛОВ...1224	
4. ПОЛУМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ФЕРРОМАГНЕТИКИ.....	1225
4.1. Приближение среднего поля и корреляционные эффекты. Учет неквазичастичных состояний.....	1225
4.2. Кинетические свойства.....	1227
4.3. Расчеты электронной зонной структуры.....	1228
4.4. Оптические свойства.....	1231
5. СПИНОВЫЕ БЕСЩЕЛЕВЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ.....	1232
6. ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ПОЛУМЕТАЛЛЫ...1234	
7. ЭВОЛЮЦИЯ СОСТОЯНИЙ В СПЛАВАХ ГЕЙСЛЕРА.....	1238

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	1241
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	1242

1. ВВЕДЕНИЕ

Поиск, создание и всестороннее теоретическое и экспериментальное исследование новых магнитных материалов и наноструктур на их основе представляют большой интерес и актуальны для практики, поскольку эти системы могут быть использованы в современной микро- и нанoeлектронике, а также спинтронике. Сплавы Гейслера, находящиеся в состояниях полуметаллического ферромагнетика, спинового бесщелевого полупроводника и топологического полуметалла, относятся к таким материалам: в них можно реализовать высокую степень поляризации носителей тока по спине, а следовательно, создать спиновый ток.

В современной научной литературе имеется несколько обзоров, посвященных полуметаллическим ферромагнетикам (ПМФ), спиновым бесщелевым полупроводникам (СБП), топологическим полуметаллам (ТПМ), которые, в частности, реализуются в сплавах Гейслера (см., напр., [1–3]). Однако эти обзоры либо опубликованы более 10 лет

тому назад, либо посвящены описанию широкого спектра функциональных характеристик сплавов Гейслера, где состояниям ПМФ, СБП и ТПМ уделено недостаточное внимание. Поэтому цель данного обзора – обсудить современное состояние в области теоретического и экспериментального изучения гейслеровых сплавов в упомянутых состояниях.

Исследование полуметаллических ферромагнетиков как класса магнитных материалов началось с теоретического предсказания в 1983 г. Р. де Гроотом, выполнившим зонные расчеты соединения NiMnSb [4]. Основной особенностью ПМФ является наличие щели на уровне Ферми для электронных состояний с одной из проекций спина. В простом приближении среднего поля это означает 100%-спиновую поляризацию носителей тока, однако учет корреляционных эффектов и некогерентных состояний существенно усложняет физическую картину. Таким образом, экспериментальное подтверждение ПМФ-состояния оказывается не такой простой задачей. Здесь может помочь исследование кинетических свойств. В частности, в механизмах рассеяния доминируют двухмагнитные процессы, что приводит к аномальным температурным зависимостям кинетических свойств.

С точки зрения практических приложений, важно изучать системы, обладающие свойствами, близкими к классическим полупроводникам, которые хорошо исследованы, например, EuO, EuS, HgCr₂Se₄ и т.п. Аналогичными ПМФ-системами являются вырожденные ферромагнитные полупроводники. Недавно произошло определенное изменение терминологии: сейчас говорят о полуметаллическом ферромагнетизме в высококачественных монокристаллах легированного HgCr₂Se₄ (см., напр., [5]).

Близкими к ПМФ являются предсказанные в 2008 г. СБП-материалы [6]. В них также присутствует широкая ($\Delta E \sim 1$ эВ) энергетическая щель вблизи уровня Ферми для одной проекции спина носителей тока, а для носителей с противоположным направлением спина имеется нулевая щель, подобно тому, что наблюдается в классических бесщелевых полупроводниках [7].

В последние годы были обнаружены экзотические материалы с нетривиальной топологией – топологические полуметаллы, в которых возникают новые квантовые явления, в частности, связанные с “безмассовыми” фермионами дираковского типа. Экспериментально ТПМ-материалы в основном исследованы на примере дихалькогенидов переходных металлов MX_2 ($M = \text{Mo}, \text{W}, \text{V}$ и др.; $X = \text{Te}, \text{S}, \text{Se}$ и др.) [8], но к настоящему времени имеются первые публикации о наблюдении ТПМ-состояния и в сплавах Гейслера [9].

Поскольку многие сплавы Гейслера с общей формулой X_2YZ (X, Y – как правило, $3d$ -элементы, Z – s -, p -элементы таблицы Менделеева) относят-

ся к ПМФ, СБП и ТПМ-материалам [3, 6, 9–11], изучение электронной структуры и магнитного состояния таких сплавов весьма перспективно. При этом положение и ширина запрещенной зоны могут довольно сильно различаться в разных системах. Эти параметры можно варьировать путем изменения $3d$ -, s - и p -элементов в сплавах Гейслера X_2YZ , изменяя тем самым электронные свойства.

Обычно о возникновении ПМФ-, СБП- и ТПМ-состояний судят по результатам расчетов электронной зонной структуры и/или данным оптических измерений. Однако они должны проявляться и в поведении электронных транспортных свойств (электро- и магнитосопротивление, эффект Холла, термоэдс и др.) и магнитных характеристик. Поэтому, наряду с первопринципными расчетами мы анализируем корреляции между всеми этими свойствами.

В обзоре рассмотрены конкретные сплавы Гейслера. Экспериментальные и теоретические исследования в этом направлении позволяют описать эволюцию электронной структуры и свойств соединений Гейслера с единых позиций, понять особенности проявления состояний полуметаллического ферромагнетика, спинового бесщелевого полупроводника и топологического полуметалла, их общность и различия.

После общего краткого введения в физику и кристаллографию сплавов Гейслера (разд. 2) мы рассмотрим классы ПМФ-, СБП- и ТПМ-соединений (разд. 3–6). В разд. 7 мы проведем общее обсуждение возможной реализации таких состояний и переходов между ними в гейслеровых сплавах.

2. СПЛАВЫ ГЕЙСЛЕРА. ТИПЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Немецким химиком Фрицем Гейслером (Fritz Heusler) в 1903 г. были открыты сплавы Гейслера [12] – в частности, соединение Cu₂MnAl, проявляющее сильные ферромагнитные свойства с высокой точкой Кюри (хотя каждый из элементов, его составляющих – Cu, Mn и Al, не является ферромагнетиком). С тех пор найдено около 1500 различных сплавов Гейслера, которые обладают многообразными функциональными свойствами (рис. 1). Среди них: соединения с эффектом памяти формы [13–15] и гигантским магнитокалорическим эффектом [15–17], термоэлектрики [18–20], сплавы с необычными тепловыми [20–22] и полупроводниковыми свойствами [19, 20, 23], сверхпроводники [3, 24, 25] и многие другие.

Сплавы Гейслера – интерметаллические соединения с химической формулой XYZ (половинные сплавы Гейслера), X_2YZ (полные сплавы Гейслера) и $XX'Z$ (четверные сплавы Гейслера). Эти



Рис. 1. Различные типы сплавов Гейслера и их функциональные свойства.

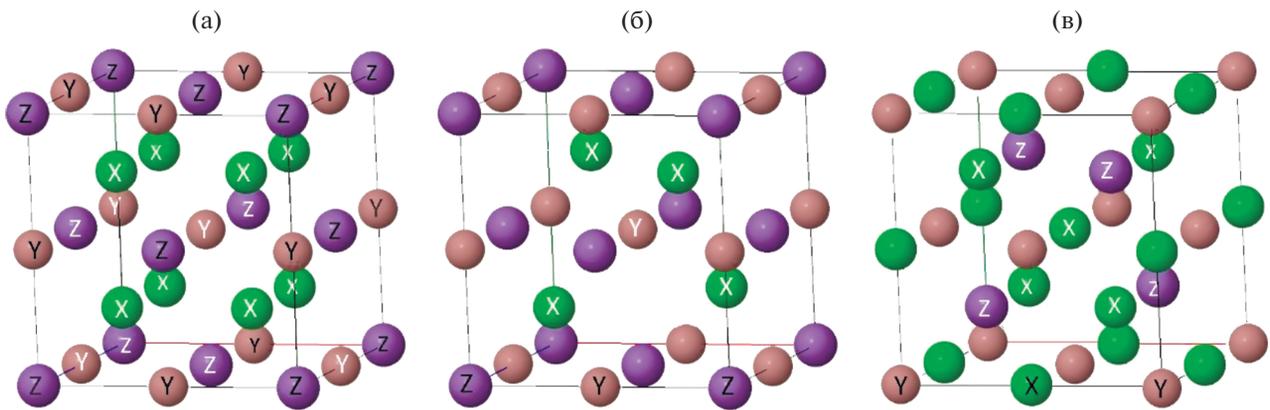


Рис. 2. Кристаллические ячейки соединений Гейслера: (а) полный сплав X_2YZ (структура $L2_1$), (б) половинный сплав XYZ (структура $C1_b$) и (в) инверсный сплав X_2YZ (структура X_4).

соединения формируются из многих комбинаций элементов, где X , X' и Y – как правило, переходные, редкоземельные или благородные металлы (например, Ni, Co, Pd, Cu, Pt, Au, Mn, Fe, Co, Ti, V, Zr, Nb, Hf и др.), Z – элементы IIIB-VB группы: Al, Ga, In, Si, Sn, Ge, Sb и др.

На рис. 2 схематически представлены кристаллические ячейки полного, половинного и инверсного сплавов Гейслера со структурой $L2_1$, $C1_b$ и X_4 соответственно.

Тройные интерметаллические соединения Гейслера с общей формулой X_2YZ при кристаллизации сначала упорядочиваются в высокотемпературную аустенитную фазу с ГЦК-решеткой, состоящей из 8 элементарных ячеек типа $B2$ (CsCl). В зависимости от элементного состава, образующего основную формулу соединения, и координат конкретных атомов, различают три вида упорядоченных сверхструктур. Большая часть соеди-

нений X_2YZ относится к так называемым полным сплавам Гейслера $L2_1$ (типа Cu_2MnAl) с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ (рис. 2а).

Другая группа соединений, называемых половинными сплавами Гейслера с формулой XYZ , имеет структуру типа $C1_b$ (типа $MgAgAs$) (рис. 2б). В структуре $L2_1$ все четыре подрешетки в ГЦК-решетке заполнены атомами X , Y и Z , тогда как в структуре $C1_b$ некоторые из позиций пусты.

Третье семейство образуют соединения типа Hg_2CuTi , называемого инверсной структурой Гейслера X_4 . Имеет место сходство с основным структурным типом Гейслера $L2_1$ с формулой X_2YZ , но в инверсионном варианте атомный номер элемента Y выше, чем элемента X (рис. 2в).

Формирование структуры сплава Гейслера при затвердевании расплава возможно либо через полностью разупорядоченную фазу $A2$ ($A2 \rightarrow L2_1$),

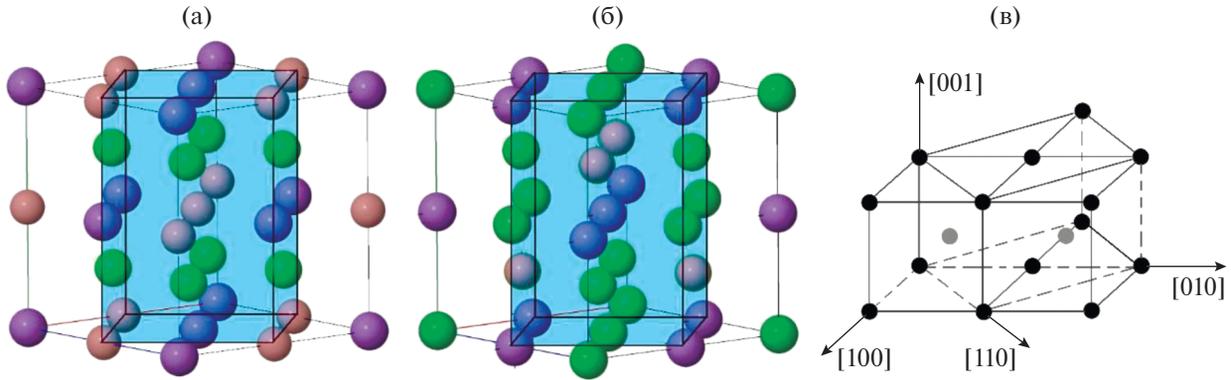


Рис. 3. Кристаллическая структура полного сплава Гейслера X_2YZ с типом решетки Cu_2MnAl (а) и инверсионного сплава Гейслера с решеткой типа Hg_2TiCu (б). Голубым цветом выделены тетрагональные ячейки. (в) Схематическое изображение структурного механизма перестройки кубической решетки в тетрагональную по Бейну.

либо через промежуточную частично упорядоченную фазу $B2$. При дальнейшем охлаждении или под действием нагрузки и магнитного поля сплавы могут испытывать мартенситные превращения с образованием низкосимметричных фаз — как модулированных (многослойных), так и немодулированных, например, тетрагональная структура ОЦТ $L1_0$ ($I4/mmm$), или же орторомбические, или моноклинные многослойные структуры типа $10M$, $14M$, $6O$, $3R$ и т.п. На рис. 3 представлены тетрагональные искажения аустенитной решетки для полного и инверсионного сплавов Гейслера.

Следует упомянуть, что структурным переходам из аустенита в мартенсит, наблюдаемым в ферромагнетиках, как и в других немагнитных метастабильных аустенитных сплавах, также предшествуют различные предпереходные предмартенситные явления: смягчение модулей упругости, формирование в решетке мягких фононных мод и аномальных по амплитуде атомных смещений, визуализируемых по данным нейтрографии, рентгеноструктурного фазового анализа, наблюдения твида и диффузного рассеяния в изображениях, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии и т.п.

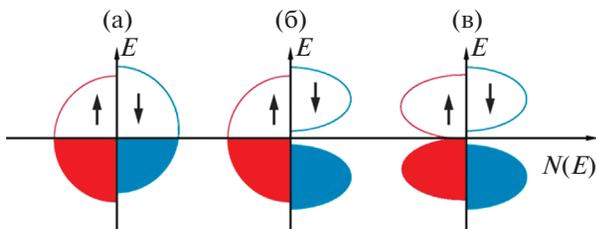


Рис. 4. Схематическое изображение плотности состояний ферромагнетика (а), полуметаллического ферромагнетика (б) и спинового бесщелевого полупроводника (в). Стрелками обозначены направления спинов для электронных состояний. В отличие от случая (б), в случае (в) плотность состояний на уровне Ферми равна нулю для обеих проекций спина.

3. ПРОСТЫЕ МОДЕЛИ ФЕРРОМАГНЕТИКОВ, ПОЛУМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФЕРРОМАГНЕТИКОВ, СПИНОВЫХ БЕСЩЕЛЕВЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ПОЛУМЕТАЛЛОВ

Рассмотрим простые качественные модели обычных ферромагнетиков, полуметаллических ферромагнетиков, спиновых бесщелевых полупроводников и топологических полуметаллов. На рис. 4 схематически представлены соответствующие плотности состояний.

В ферромагнитном металле при $T = 0$ все электронные состояния ниже уровня Ферми E_F заняты, выше — свободны, а магнитное упорядочение приводит к небольшой поляризации носителей тока (рис. 4а). В случае полуметаллических ферромагнетиков и спиновых бесщелевых полупроводников имеются следующие особенности. Для ПМФ характерно наличие щели на уровне Ферми для электронных состояний со спином вниз, которая отсутствует для носителей со спином вверх (рис. 4б). В простой картине это означает 100%-ную поляризацию носителей тока по спину, однако в реальных системах ситуация гораздо более сложная и необходимо учитывать корреляционные эффекты и некогерентные состояния. Для СБП (рис. 4в), как и в случае ПМФ, имеется конечная щель для одной из проекций спина, для другой же проекции щель нулевая, подобно тому, как это наблюдается для классических бесщелевых полупроводников [7].

В топологических материалах (рис. 5) в результате сильного спин-орбитального взаимодействия, приводящего к инверсии зоны проводимости и валентной зоны, возникает нетривиальная топология электронной зонной структуры. К таким материалам относят топологические изоляторы, дираковские и вейлевские полуметаллы. В объеме топологических изоляторов имеется характерная энергетическая щель (рис. 5а) и “металли-

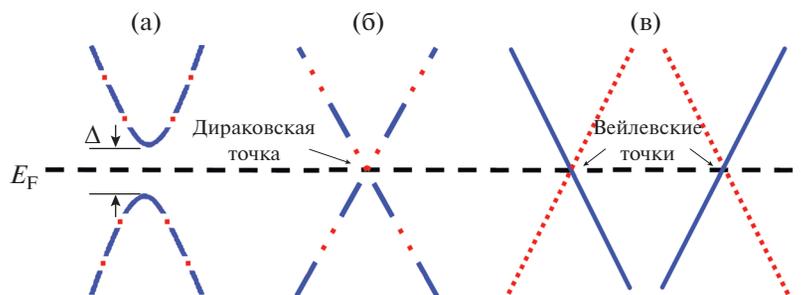


Рис. 5. Схематическое изображение зонной структуры (а) массивных дираковских со щелью Δ , (б) “безмассовых” дираковских и (в) вейлевских фермионов. Последние возникают при распаде дираковской точки. Кривые и прямые, состоящие из сплошных и штриховых линий, представляют собой дважды вырожденные зоны, а только из сплошных или штриховых — невырожденные.

ческие” состояния на поверхности. В топологических дираковских и вейлевских полуметаллах в объеме также имеется щель, возникающая вследствие сильного спин-орбитального взаимодействия, за исключением точек пересечения зон — в точках Дирака (рис. 5б) и Вейля (рис. 5в) соответственно.

Вблизи этих точек дисперсия зон во всех трех направлениях импульсного пространства линейна, и низкоэнергетические возбуждения могут быть описаны гамильтонианами Дирака или Вейля.

В разд. 4–6 указанные классы материалов будут рассмотрены более подробно.

4. ПОЛУМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ФЕРРОМАГНЕТИКИ

Случай “сильного” ферромагнетизма с большим значением спинового расщепления составляет противоположность слабым коллективизированным ферромагнетикам. Еще в теории Стонера рассматривали ферромагнитное решение, в котором спиновое расщепление велико, так что одна спиновая подзона пуста, а вторая — частично заполнена (решение Вольфарта, см., напр., [1, 2]). Считалось, что такая ситуация может соответствовать чистым ферромагнитным металлам группы железа, однако зонные расчеты опровергли это предположение.

В то же время зонные расчеты привели к открытию реальных магнетиков, которые подобны сильным стонеровским ферромагнетикам. Расчеты де Гроота и др. зонной структуры сплава Гейслера NiMnSb [4], PtMnSb [4, 27, 28] с кристаллической структурой $C1_b$ демонстрируют, что уровень Ферми для одной из проекций спина находится в энергетической щели. Так как эти системы для одной из проекций спина ведут как изоляторы, они и были названы “полуметаллическими ферромагнетиками”. Позже подобная картина была получена для CoMnSb [29] и ферримагнитного FeMnSb [30]. Для CrMnSb было найдено состояние, названное “полуметаллическим антиферромагнетиком” [27]. Однако его следует рассматри-

вать, скорее, как скомпенсированный ферримагнетик; в случае сплавов Гейслера такие состояния будут обсуждаться в разд. 7.

Интерес к ПМФ был связан в первую очередь с их уникальными магнитооптическими свойствами [27, 28], которые тесно связаны с электронной структурой около уровня Ферми (отсутствие состояний с одной проекцией спина), что приводит к сильной асимметрии оптических переходов. В частности, магнитооптический эффект Керра наблюдали в сплаве PtMnSb, для которого этот эффект особенно велик из-за сильных релятивистских взаимодействий в атоме Pt.

До сих пор о наличии или отсутствии ПМФ-состояния обычно судят по результатам зонных расчетов плотности электронных состояний (см., напр., работы [31–33] и ссылки в них), когда для носителей со спином вверх имеется конечная плотность состояний, а для носителей со спином вниз возникает щель на E_F .

Экспериментально определить величину спиновой поляризации P можно с помощью одного из прямых методов — рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES). В работах [34, 35] с помощью этого метода были экспериментально исследованы тонкие пленки сплава Гейслера Co_2MnSi . Было показано, что P достигает величины около 93% даже в области комнатных температур [35].

4.1. Приближение среднего поля и корреляционные эффекты. Учет неквазичастичных состояний

Помимо качественного рассмотрения и расчетов зонной структуры, для обсуждаемых систем были развиты теоретические подходы, использующие модели с сильными межэлектронными корреляциями [1, 2]. Основными здесь являются однозонная модель Хаббарда, учитывающая внутризонное кулоновское взаимодействие, и двухзонная $s-d$ -обменная модель, в которой рассматривается взаимодействие локализованных моментов с

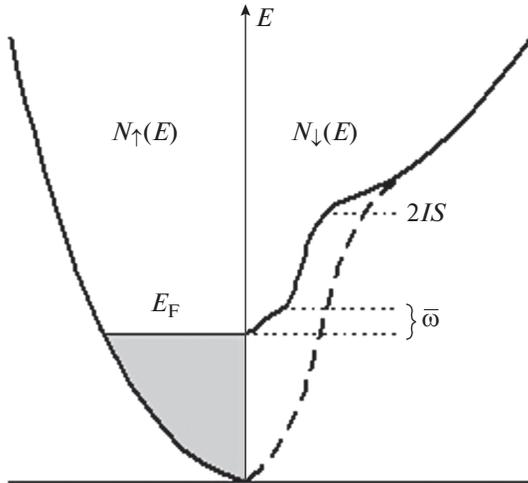


Рис. 6. Плотность состояний в s - d -модели ПМФ с параметром обмена $I > 0$, $2IS$ – спиновое расщепление, ω – характерная магنونная частота. Штриховая линия – “хвост” неквазичастичных состояний, пропорциональный $T^{3/2}$.

подвижными электронами проводимости. Гамильтониан последней имеет вид

$$H = \sum_{k\sigma} t_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \sum_q J_q S_{-q} S_q - I \sum_{i\sigma\sigma'} (S_i \sigma_{\sigma\sigma'}) c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma'}, \quad (1)$$

где t_k – зонная энергия, $c_{i\sigma}$ и S_i – операторы электронов проводимости и локализованных спинов, σ – матрицы Паули, J_q – фурье-образы обменных интегралов между локализованными d -состояниями, I – параметр s - $d(f)$ -обменного взаимодействия.

Благодаря особой зонной структуре ПМФ важную роль в них играют неквазичастичные (НКЧ) состояния, возникающие вблизи уровня Ферми из-за эффектов электронных корреляций [2, 36, 37]. Эти состояния выходят за рамки теории среднего поля (в частности, теории Стонера), в которой имеется только две квазичастичные спин-расщепленные спиновые подзоны.

Появление НКЧ-состояний в запрещенной зоне вблизи уровня Ферми – один из наиболее интересных корреляционных эффектов, характерных для ПМФ. Происхождение этих состояний связано со спин-поляронными процессами: низкоэнергетические электронные возбуждения со спином вниз, запрещенные для ПМФ в стандартной одночастичной схеме, оказываются возможными как суперпозиция возбуждений электронов со спином вверх и виртуальных магновнов при $T = 0$ и реальных магновнов при конечных T (рис. 6). Формально они описываются мнимой частью электронной собственной энергии, которая определяется сверткой магنونной функции Грина и функции Грина носителей с противополо-

ложной проекцией спина. Таким образом, в энергетической щели могут возникать состояния с обеими проекциями спина.

При нулевой температуре плотность этих неквазичастичных состояний исчезает на уровне Ферми, но резко возрастает на масштабе энергий порядка характерной магنونной частоты ω . Однако при повышении температуры этот вклад в плотность состояний растет пропорционально отклонению средней проекции спина $\langle S_z \rangle$ от максимального значения S , т.е. согласно закону Блоха $T^{3/2}$ (а не экспоненциально, как было бы в теории среднего поля). Это оказывается важным для поведения спиновой поляризации электронов проводимости.

Неквазичастичные состояния впервые были теоретически рассмотрены Эдвардсом и Герцем [38] в рамках широкозонной модели Хаббарда для коллективизированных электронных ферромагнетиков. Позже было показано [39], что для узкозонной модели Хаббарда с бесконечным кулоновским отталкиванием весь спектральный вес для одной проекции спина принадлежит неквазичастичным состояниям, что имеет решающее значение для проблемы устойчивости сильного ферромагнетизма и для адекватного описания соответствующего спектра возбуждений.

Неквазичастичные состояния в s - d -обменной модели магнитных полупроводников рассматривали в работе [40]. Было показано, что в зависимости от знака s - d -обменного интеграла I эти состояния могут образовываться или только ниже энергии Ферми E_F , или только выше. Позже выяснилось, что полуметаллические ферромагнетики – естественные системы для теоретических и экспериментальных исследований таких состояний. В качестве примера весьма необычных свойств НКЧ-состояний отметим, что они могут вносить вклад в линейный по температуре член в электронной теплоемкости [41, 42], несмотря на то что их плотность на E_F обращается в нуль при $T = 0$.

Существование НКЧ-состояний на поверхности ПМФ было предсказано в [43]. Они могут быть обнаружены поверхностно-чувствительными методами, такими как ARPES [44] или методом спин-поляризованной сканирующей туннельной микроскопии [45]. Такие состояния могут быть важны при рассмотрении топологических мотивов, поскольку в топологических материалах поверхностные состояния играют принципиальную роль.

Плотность неквазичастичных состояний была рассчитана из первых принципов для NiMnSb [46]. Недавно ПМФ-поведение и наличие НКЧ-состояний было непосредственно обнаружено в SrO_2 с помощью объемно-чувствительной фотоэмиссионной спектроскопии с разрешением по спину [47]. В этой работе также была обнаружена существенная зависимость средней спиновой поляризации от температуры (около 100% при 40 К

и 40% при 300 К). При 100 К была обнаружена особая деполяризация на уровне Ферми, которая может быть связана с НКЧ-состояниями.

Неквазичастичные состояния вносят значительный вклад в магнитные и транспортные свойства [36]. Теоретическое исследование спинового транспорта в ПМФ при конечных температурах с учетом зонных неосновных спиновых состояний НКЧ было рассмотрено в работе [48], где была обнаружена спин-холловская проводимость, пропорциональная $T^{3/2}$.

4.2. Кинетические свойства

При простом рассмотрении ПМФ-проводник можно представить в виде системы двух параллельно соединенных проводников [49, 50]. Один из них представляет собой канал проводимости для носителей со спином вверх, второй – для носителей со спином вниз. При температурах, много меньших величины щели, работает только первый из этих проводящих каналов.

Спиновая поляризация P на уровне Ферми E_F материала определяется как

$$P = (N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)) / (N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)), \quad (2)$$

где $N_{\uparrow}(E_F)$ и $N_{\downarrow}(E_F)$ – плотности электронных состояний на уровне Ферми E_F со спином вверх и вниз соответственно. В ферромагнетиках или ферримагнетиках P имеет конечное значение ниже температуры Кюри T_C . В теории среднего поля для ПМФ с точностью до экспоненциально малых вкладов либо $N_{\uparrow}(E_F) = 0$, либо $N_{\downarrow}(E_F) = 0$, так что ниже T_C электроны на уровне Ферми практически полностью поляризованы ($P = 100\%$). Однако при учете эффектов электрон-магнетонного взаимодействия спиновая поляризация демонстрирует сложное температурное поведение (грубо говоря, как относительная намагниченность) благодаря вкладу неквазичастичных состояний [2, 36, 37] (см. также рис. 6).

При комнатной температуре высокая степень спиновой поляризации носителей тока может реализоваться в ПМФ-сплавах с высокими значениями температуры Кюри T_C . К таким материалам относятся соединения Гейслера на основе кобальта Co_2YZ , где и наблюдаются большие значения P [51, 52]. В частности, высокая степень спиновой поляризации при комнатной температуре была обнаружена в сплавах Co_2MnSi , Co_2FeSi , $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ [35, 53–55].

В обычных ферромагнитных металлах магнитный вклад в сопротивление определяется одномагнетонными процессами:

$$\rho(T) \sim T^2 N_{\uparrow}(E_F) N_{\downarrow}(E_F) \exp(-T/T^*), \quad (3)$$

где $T^* \sim q_1^2 T_C$ – характерный масштаб для этих процессов, $q_1 \sim \Delta/v_F$, $\Delta = 2IS$ – спиновое расщепление (энергетическая щель). В полуметаллических ферромагнетиках этот вклад отсутствует, поскольку $N_{\downarrow}(E_F) = 0$. Процессы двухмагнетонного рассеяния [56] приводят к степенной температурной зависимости сопротивления $\rho(T) \sim T^n$, а также к отрицательному линейному магнитосопротивлению. При этом $n = 9/2$ при $T < T^{**}$ и $n = 7/2$ при $T > T^{**}$, здесь $T^{**} \sim q_2^2 T_C$. В простой однозонной модели ПМФ, где $E_F < \Delta$, имеем $q_2 \sim (\Delta/W)^{1/2}$ (W – ширина зоны). Вообще говоря, q_2 может быть достаточно малым при условии, что запрещенная зона намного меньше W , что типично для реальных ПМФ-систем [2, 56].

Важным признаком полуметаллического ферромагнетизма является необычное поведение скорости ядерной спин-решеточной релаксации $1/T_1$. Дело в том, что благодаря отсутствию плотности состояний на уровне Ферми для одной из проекций спина обычный линейный по температуре корринговский вклад, пропорциональный $T N_{\uparrow}(E_F) N_{\downarrow}(E_F)$, отсутствует. Таким образом, доминирующим должен быть вклад двухмагнетонных процессов, вычисление которого дает $1/T_1 \sim T^{5/2}$ [1].

Об экспериментальном наблюдении предсказанной в [56] зависимости $\rho(T) \sim T^{9/2}$ сообщили в работе [57], где изучали температурные зависимости электросопротивления сплавов Гейслера на основе Co_2FeSi с заменой половины атомов Si на Al, Ga, Ge, In и Sn. Авторы [57] показали, что в области низких температур до 50–80 К зависимости $\rho(T)$ изученных сплавов можно описать формулой $\rho(T) = \rho_0 + aT^2 + bT^{9/2}$, где ρ_0 – остаточное сопротивление, a и b – коэффициенты.

В работе [58], где измеряли температурные зависимости сопротивления $\rho(T)$ монокристалла Co_2FeSi в магнитных полях от 0 до 150 кЭ, было показано, что имеется три температурных интервала, в которых сопротивление по-разному зависит от температуры и магнитного поля (рис. 7): 1) ниже 30 К $\rho(T) \propto AT^n$ с $n \approx 2$ и коэффициентом $A \propto H^2$; 2) в интервале от 30 до 60 К $\rho(T) \propto CT^n$ с $n \approx 4$ и коэффициентом $C \propto -H$; 3) выше 65 К $\rho(T) \propto BT^n$ с $n \approx 2$ и коэффициентом $B \propto H^{-2}$.

Полученные экспериментальные результаты (рис. 7) показывают, что в интервале температур 30 К < T < 60 К наблюдается степенная температурная зависимость электросопротивления с большим показателем степени и линейным отрицательным магнитосопротивлением. По-видимому, это есть проявление процессов двухмагнетонного рассеяния: они являются основным механизмом рассеяния носителей тока, определяющим поведение электро- и магнитосопротивления сплава в этом температурном интервале.

Отрицательное линейное по полю магнитосопротивление наблюдали во многих ПМФ-системах (см., напр., [59–63]). На рис. 8 представлены полевые зависимости магнитосопротивления

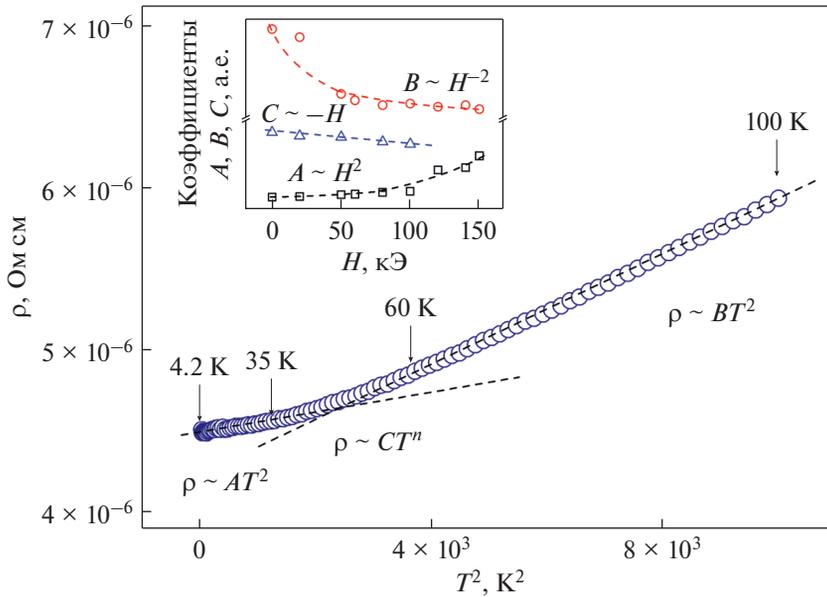


Рис. 7. Зависимости электросопротивления сплава Co_2FeSi от квадрата температуры. На вставке показаны полевые зависимости коэффициентов A , B и C .

$\Delta\rho/\rho_0$ сплавов X_2YZ , полученные с использованием данных [59–63]. Видно, что в сильных магнитных полях $\Delta\rho/\rho_0$ отрицательно и изменяется по закону, близкому к линейному по полю. Такое поведение может быть следствием двухмагнанных процес-

сов рассеяния [56], которые особенно хорошо проявляются в ПМФ при температурах, много меньших величины щели.

Авторы работы [53], где измеряли электросопротивление и исследовали гальваномагнитные свойства монокристалла Co_2FeSi , представили температурно-зависящую часть сопротивления в виде суммы вкладов от электрон-фононного ρ_{ph} и электрон-магннного ρ_M процессов рассеяния. Последний из них был записан в виде

$$\rho_M(T) = cT^2 e^{-\Delta/T}, \quad (4)$$

где c – параметр эффективности электрон-магннного рассеяния, Δ – величина щели в энергетических единицах. Путем подгонки параметров авторы смогли описать экспериментальную кривую и определить величину щели $\Delta = 103$ К, что соответствует энергии $k_B\Delta = 8.9$ мэВ. По утверждению самих авторов, величина щели намного меньше по сравнению с теоретическими расчетами (ее предсказанный размер больше, чем на порядок). Поэтому представляется более разумной трактовка, учитывающая двухмагннные процессы рассеяния, которые дают не экспоненциально малые, а степенные вклады в сопротивление.

4.3. Расчеты электронной зонной структуры

Исследования магнитных свойств сплавов Гейслера Co_2YZ показали, что в них хорошо выполняется правило Слэтера–Полинга [51], описывающее связь между числом валентных электронов и магнитным моментом (рис. 9). В принципе оно позволяет заранее предсказать полный магнитный момент таких сплавов.

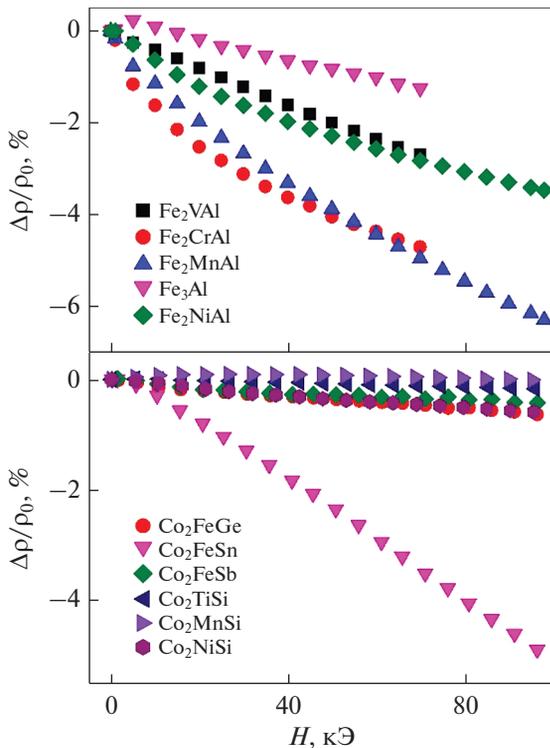


Рис. 8. Полевые зависимости магнитосопротивления $\Delta\rho/\rho_0$ сплавов Fe_2YAl , Co_2FeZ и Co_2YSi при $T = 4.2$ К.

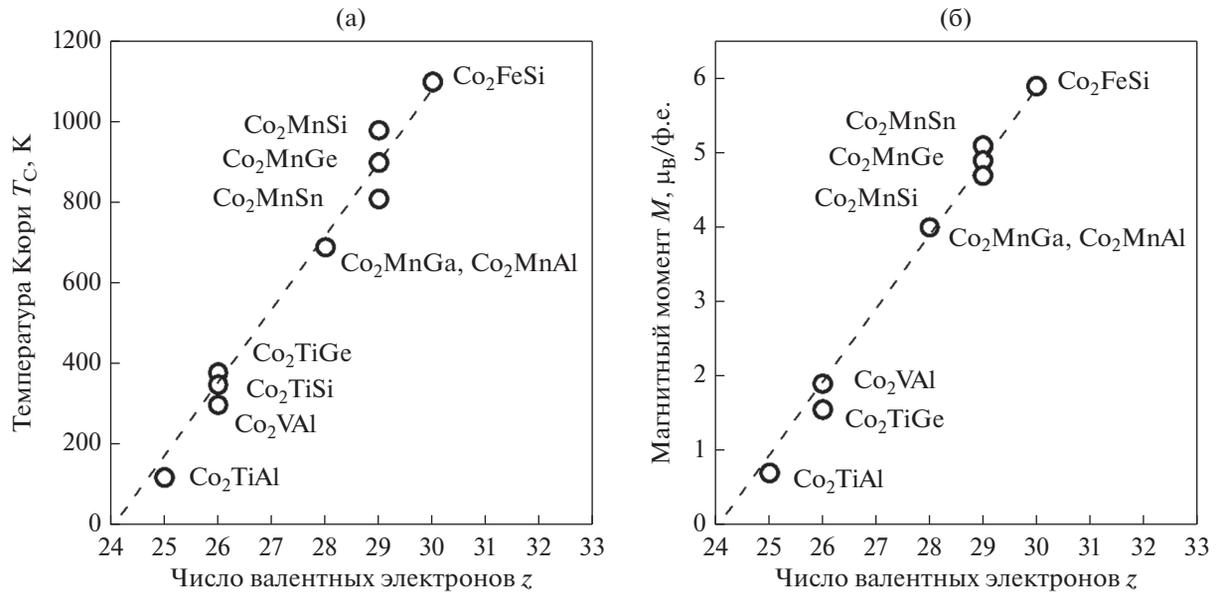


Рис. 9. Температура Кюри (а) и полный магнитный момент (б) некоторых сплавов Гейслера на основе кобальта в зависимости от полного числа валентных электронов.

В полуметаллических ферромагнетиках правило Слэтера–Полинга можно записать следующим образом [51]:

$$M = z - 24, \quad (5)$$

где M – магнитный момент на формульную единицу в магнетонах Бора, z – полное число валентных электронов.

Для сплавов Co_2YZ наблюдается близкая к линейной зависимость температуры Кюри T_C от числа валентных электронов (рис. 9а). Максимальное значение T_C имеет место в случае наибольшего числа валентных электронов. Как видно из рис. 9 (см. также [53]), сплав Co_2FeSi имеет максимальную температуру Кюри $T_C = 1100$ К и наибольший магнитный момент $5.97 \mu_B/\text{ф.е.}$ при 5 К.

Ситуация качественно различных состояний для спина вверх и для спина вниз, которая реализована в ПМФ, является нетривиальной для общей теории коллективизированного магнетизма [1]. Схема формирования “полуметаллического” состояния в сплавах Гейслера $X\text{MnZ}$ и $X_2\text{MnZ}$ со структурами $C1_b$ и $L2_1$ может быть описана следующим образом [4, 28, 64, 65]. В пренебрежении гибридизацией атомных состояний X и Z , d -зона марганца характеризуется широкой энергетической щелью между связывающими и антисвязывающими состояниями. Из-за сильного внутриатомного (хундовского) обмена для ионов марганца в ферромагнитном состоянии подзоны со спинами вверх и вниз значительно раздвинуты. Одна из спиновых подзон близко подходит к p -зоне лиганда, и поэтому соответствующая щель частично или полностью размыта p - d -гибридизацией. Энергетическая щель в другой подзоне сохра-

няется и может совпасть при известных условиях с уровнем Ферми, что и дает ПМФ-состояние.

Для структуры $C1_b$ мы имеем истинную щель, а для структуры $L2_1$ – глубокую псевдощель. Это связано со значительным изменением в характере p - d -гибридизации (особенно между состояниями p - и t_{2g} -природы) в отсутствие центра инверсии, что имеет место для структуры $C1_b$. Таким образом, последняя структура более благоприятна для ПМФ-состояния. Согласно [66], подобные факторы ответственны за щель в парциальной плотности состояний для одной из позиций марганца ($\text{Mn}(I)$) в соединении Mn_4N , структура которого получается из структуры $X_2\text{MnZ}$ удалением некоторых атомов. Качественно подобный механизм, который основывается на сильном обмене Хунда и гибридизации между d -состояниями хрома и p -состояниями кислорода, рассматривается в [67] для CrO_2 .

Стабильность ферромагнитного состояния является следствием различия в p - d -гибридизации для состояний с противоположными проекциями спина (см. обсуждение в [64]). Для описания такой ситуации Кюблер и др. [64] ввели термин “ковалентный магнетизм” и подчеркнули отличие картины спектра от модели Стонера, где плотности состояний с противоположными проекциями спина отличаются сдвигом на постоянную величину спинового расщепления.

В работах [43, 69–76] были выполнены расчеты электронной структуры различных систем тройных и четверных соединений Гейслера. Для большой группы ферро- и антиферромагнитных сплавов Гейслера из ряда $X_2\text{MnZ}$ ($X = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Pt}$) со структурой $L2_1$ расчеты показали, что со-

стояние, близкое к ПМФ ($N_j(E_F)$ практически равно нулю), имеет место в системах Co_2MnZ с $Z = \text{Al, Sn}$ [43] и $Z = \text{Ga, Si, Ge}$ [68].

В работе [69] выполнены зонные расчеты для 54 тройных соединений Гейслера X_2YZ , где X – $3d$ -переходный металл ($X = \text{Mn, Fe, Co}$; $Y = \text{Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag}$, $Z = \text{Al, Si}$). Было показано, что семь из них, а именно Mn_2NbAl , Mn_2ZrSi , Mn_2RhSi , Co_2ZrAl , Co_2NbAl , Co_2YSi и Co_2ZrSi являются ПМФ со 100%-ной поляризацией по спине, а для других пяти сплавов Mn_2TcAl , Mn_2RuAl , Mn_2NbSi , Mn_2RuSi , Fe_2NbSi может наблюдаться высокая спиновая поляризация (более 90%) со щелью для одного из направлений по спине вблизи уровня Ферми. Эти соединения были классифицированы в [69] как “почти ПМФ”, причем положение их уровней Ферми E_F изменяется путем приложения давления, так что уровень Ферми попадал в щель, приводя к ПМФ-состоянию.

Расчеты электронной структуры и магнитного момента половинных и полных сплавов Гейслера $X\text{MnSb}$ ($X = \text{Ni, Pd, Pt, Co, Rh, Ir, Fe}$) и Co_2MnZ ($Z = \text{Al, Ga, Si, Ge, Sn}$), соответственно, были проведены в [70], где показано, что электронные и магнитные свойства этих соединений во многом определяются наличием щели на уровне Ферми для электронных состояний со спином вниз. При этом наблюдается линейная зависимость полного магнитного момента M от числа валентных электронов z : для полугейслеровых сплавов $M = z - 18$, а для полных сплавов Гейслера $M = z - 24$, что может быть использовано для поиска и разработки новых ПМФ-сплавов с заранее заданными магнитными характеристиками.

Результаты расчетов электронной структуры и фазовой стабильности сплавов Гейслера Co_2YSi ($Y = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$) представлены в работе [71]. Расчеты показали, что сплавы Co_2TiSi , Co_2VSi и Co_2CrSi являются ПМФ-соединениями. При этом соединение Co_2CrSi имеет высокую плотность состояний на уровне Ферми для состояний со спином вверх и щель для состояний со спином вниз, а также высокую температуру Кюри $T_C = 747$ К. Это может приводить к 100% степени спиновой поляризации носителей тока даже в области комнатных температур. Однако, согласно расчетам [71], ПМФ-состояние в Co_2CrSi является метастабильным. В то же время соединения Co_2TiSi и Co_2VSi термодинамически стабильны, хотя в них наблюдается меньшая плотность состояний со спином вверх на E_F и меньшие значения T_C .

Известно, что атомный беспорядок может приводить к изменению типа структуры, появлению дополнительных структурных фаз и, как следствие, к уменьшению спиновой поляризации в ПМФ-сплавах. Для выяснения роли атомного беспорядка в ПМФ состоянии, в [72] были выполнены расчеты из первых принципов для 25 со-

ставов сплавов Гейслера на основе кобальта Co_2YZ ($Y = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe}$; $Z = \text{Al, Ga, Si, Ge, Sn}$). Было показано, что беспорядок в расположении атомов Co и Y коррелирует с полными зарядами валентных электронов вокруг атома Y , поскольку разница в зарядах валентных электронов между атомами Co и Y приводит к различной форме локального потенциала на каждом узле. Это означает, что соединения с титаном Co_2TiAl , Co_2TiGa , Co_2TiSi , Co_2TiGe и Co_2TiSn более удобны с практической точки зрения в плане предотвращения атомного беспорядка по сравнению со сплавами Co_2CrZ , Co_2MnZ , Co_2FeZ ($Z = \text{Al, Ga, Si, Ge, Sn}$).

Расчеты электронных и магнитных свойств четверных соединений Гейслера с химической формулой $XX'YZ$ (где X, X' и Y – атомы переходных металлов, Z – s - и p -элементы) со структурой LiMgPdSn проведены в работе [73]. При этом валентность X' должна быть ниже, чем валентность атомов X , а валентность элемента Y ниже, чем валентность как X , так и X' . Было изучено 60 соединений $XX'YZ$ ($X = \text{Co, Fe, Mn, Cr}$; $X' = \text{V, Cr, Mn, Fe}$; $Y = \text{Ti, V, Cr, Mn}$; $Z = \text{Al, Si, As}$) и установлено, что все из них подчиняются правилу Слэтера–Полинга. При этом 41 соединение находится в ПМФ-состоянии, 8 – в СБП-состоянии, 9 являются полупроводниками. Кроме того, соединения CoVTiAl и CrVTiAl можно отнести соответственно к ферромагнитным и антиферромагнитным полупроводникам с большими энергетическими щелями для обеих проекций спина. Высказано предположение, что все ПМФ- и СБП-соединения будут иметь высокие температуры Кюри, что делает их пригодными для использования в спинтронике и магнитоэлектронике.

Структурные, электронные и магнитные характеристики 18 четверных соединений Гейслера на основе кобальта CoX'YSi , где $X' = \text{Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag}$, а $Y = \text{Fe, Mn}$ исследованы с помощью первопринципных расчетов в [74]. Были предсказаны несколько новых полуметаллических ферромагнетиков CoNbMnSi , CoTcMnSi , CoRuMnSi , CoRhMnSi , CoZrFeSi и CoRhFeSi со спиновой поляризацией 90–100%, причем 3 из них – CoRuMnSi , CoRhMnSi и CoRhFeSi – имеют высокие температуры Кюри от 700 до 1000 К, а потому могут применяться в спинтронике при комнатной температуре.

В работе [75] выполнены расчеты и экспериментальные исследования сплава CoFeCrAl , имеющего кубическую структуру Гейслера $B2$ -типа. Расчеты электронной структуры предсказывают наличие ПМФ-состояния с энергией спинового расщепления 0.31 эВ, а также относительно большую степень спиновой поляризации носителей P . Эксперимент с использованием метода андреевской спектроскопии точечных контактов в области температур жидкого гелия дает значение $P = 0.67$, что доказывает справедливость прове-

денных расчетов, а линейная зависимость электросопротивления от температуры указывает на возможность достаточно высокой величины R и при более высоких температурах.

Согласно расчетам электронной структуры и магнитного момента четверных сплавов Гейслера CoFeCrP , CoFeCrAs и CoFeCrSb [76], все они являются полуметаллическими ферромагнетиками, с величинами щелей 1.0, 0.52 и 0.75 эВ соответственно. При этом полный магнитный момент, основной вклад в который вносят атомы Cr, равен $4\mu_B$ на формульную единицу и подчиняется правилу Слэтера–Полинга.

4.4. Оптические свойства

В экспериментах по изучению оптических свойств сплавов Гейслера была обнаружена интересная особенность. Если в обычных ферромагнитных сплавах Гейслера наблюдается так называемый “древеский подъем” – увеличение оптической проводимости $\sigma(\omega)$ при уменьшении энергии в инфракрасной (ИК) области, то в соединениях, проявляющих свойства ПМФ, такой подъем зачастую отсутствует [31–33].

В металлах и сплавах имеются два основных механизма, определяющих оптические свойства. В ИК области спектра основную роль играет механизм внутризонного (inraband, i.b.) ускорения электронов полем световой волны в пределах одной полосы [77]. Его вклад $\sigma_{i.b.}$ определяется параметрами электронов проводимости – плазменной частотой Ω и частотой релаксации γ – и уменьшается пропорционально квадрату частоты падающего света ω . Он описывается формулой Друде:

$$\sigma_{i.b.} = \frac{1}{4\pi} \frac{\Omega^2 \gamma}{(\omega^2 + \gamma^2)}. \tag{6}$$

В видимой и ультрафиолетовой области спектра доминирует второй механизм – межзонное (квантовое) поглощение света с перебросом электрона с полосы ниже уровня Ферми в полосу выше уровня Ферми. Межзонный вклад определяется структурой энергетических зон и несет информацию об электронных состояниях.

Начиная с 1996 г., во многих сплавах Гейслера было обнаружено отсутствие древесского подъема и высокий уровень межзонного поглощения в инфракрасной области спектра вплоть до границы исследованного частотного интервала [31–33, 78, 79]. Такое поведение оптических функций является аномальным для металлических систем и, как оказалось, коррелирует с аномальным поведением электросопротивления, а в ряде случаев согласуется с расчетами электронной структуры. Статическая проводимость при комнатной температуре имеет низкие значения, достижение которых в пределе $\omega \rightarrow 0$ нередко предполагает дальнейшее уменьшение оптической проводимости. Такое аномальное пове-

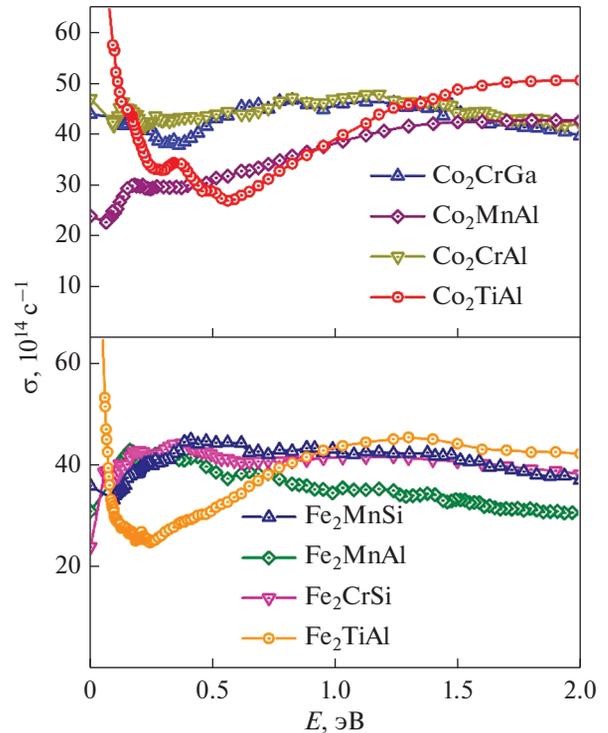


Рис. 10. Оптическая проводимость σ сплавов на основе Co и Fe по данным работы [32].

дение оптических свойств сплавов, по-видимому, связано с проявлением в оптических спектрах энергетической щели для одной из проекций спина.

На рис. 10 показана дисперсия оптической проводимости $\sigma(\omega)$ сплавов на основе Co и Fe в диапазоне энергий $E = 0.1–2.0$ эВ [32]. Видно, что дисперсия $\sigma(\omega)$ сплавов Co_2TiAl и Fe_2TiAl типична для металлов: в ИК-диапазоне наблюдается древесский подъем и имеются максимумы, обусловленные межзонным поглощением. Для других сплавов обнаружено аномальное поведение оптической проводимости в ИК-диапазоне, т.е. высокий уровень межзонного поглощения и отсутствие вклада Друде. Последнее указывает на низкие значения концентрации носителей заряда, а следовательно, низкие значения проводимости. Статическая проводимость σ_{st} , которая является пределом оптической проводимости при $\omega \rightarrow 0$, была также получена из измерений электросопротивления; она показана символами на оси ординат, согласие оказывается достаточно хорошим (рис. 10).

В работе [32] были рассчитаны плотности состояний (DOS) для Co_2TiAl и Co_2CrAl . Анализ оптических и расчетных данных, а также электросопротивления с учетом существующих зонных расчетов [31, 80, 81] позволил авторам [32] заключить, что данные сплавы обладают аномальными оптическими свойствами, которые качественно объясняются следующим образом. Такие сплавы имеют высокую плотность d -состояний X - и Y -

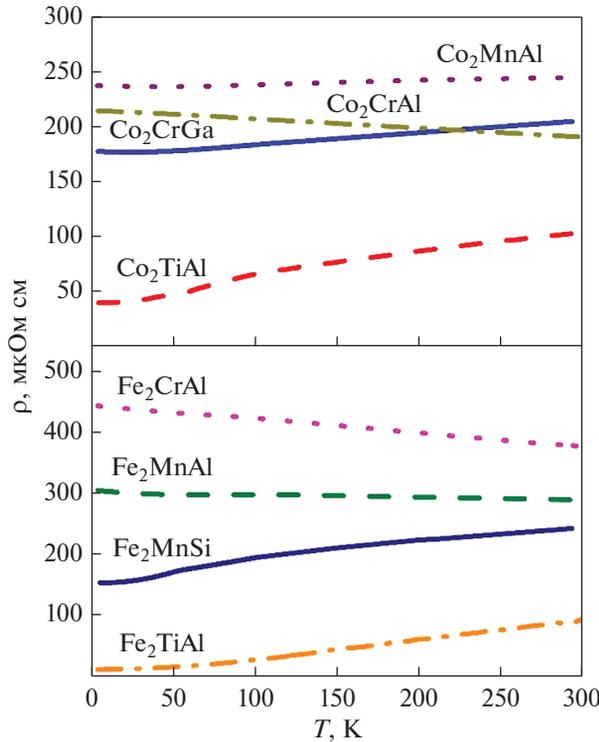


Рис. 11. Температурные зависимости электросопротивления ρ сплавов на основе Co и Fe по данным работы [32].

атомов на уровне Ферми и в его окрестности для электронных состояний со спином вверх. Эти электронные состояния дают основной вклад в межзонные переходы в ИК-диапазоне, а также вносят определенный вклад в статическую проводимость. При температурах меньше величины щели вероятность межзонных переходов для электронных состояний со спином вниз мала, поэтому вклад в статическую проводимость от них практически отсутствует.

На рис. 11 представлены температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$. В случае Fe_2TiAl и Co_2TiAl они типичны для металлов с остаточным сопротивлением 12 мкОм см и 40 мкОм см соответственно. Для Co_2CrGa и Fe_2MnSi сопротивление увеличивается с ростом температуры, проявляя металлическое поведение. Тем не менее их остаточное сопротивление намного выше: 177 мкОм см для Co_2CrGa и 154 мкОм см для Fe_2MnSi . Зависимость $\rho(T)$ для Co_2MnAl и Fe_2MnAl довольно слабая, а для Co_2CrAl и Fe_2CrAl сопротивление уменьшается с ростом температуры (рис. 11).

5. СПИНОВЫЕ БЕСЩЕЛЕВЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

Спиновые бесщелевые полупроводники (СБП) были предсказаны Вангом в 2008 г. [6]. СБП-материалы обладают необычной зонной структурой:

вблизи уровня Ферми для подсистемы электронов со спином вниз имеется энергетическая щель, а для носителей тока со спином вверх потолок валентной зоны касается дна зоны проводимости. В таких СБП-материалах можно реализовать: (1) 100%-спиновую поляризацию носителей заряда; (2) “разделение” спин-поляризованных электронов и дырок с помощью эффекта Холла; (3) контроль и управление уровнем Ферми посредством внешнего электрического поля; (4) регулирование типа (электроны или дырки) и концентрации спин-поляризованных носителей заряда. Для устройств спинтроники необходимы материалы с высокой степенью поляризации носителей тока и большим временем спиновой релаксации. Поэтому СБП-соединения с перечисленными выше свойствами (1–4) могут оказаться одними из наиболее подходящих материалов.

С теоретической точки зрения спиновые бесщелевые полупроводники близки к классу полуметаллических ферромагнетиков. В СБП также можно ожидать нетривиальных многоэлектронных эффектов, обусловленных взаимодействием электронных и спиновых степеней свободы, однако соответствующие теоретические подходы пока детально не разработаны.

В соединениях Гейслера СБП-состояние наблюдается, как правило, в т.н. инверсных гейслеровых сплавах со структурой X_A . В работе [11] сообщается об одном из первых экспериментальных наблюдений СБП-состояния в Mn_2CoAl с температурой Кюри 720 К и магнитным моментом $2\mu_B/\text{ф.е.}$ при 4.2 К. В интервале от 4.2 до 300 К его проводимость слабо зависит от температуры, относительно мала и составляет около 240 См/см при комнатной температуре, концентрация носителей тока $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$, коэффициент Зеебека близок нулю. Почти одновременно с [11] были выполнены расчеты электронной зонной структуры четверных сплавов типа CoFeMnSi , CoFeCrAl , CoMnCrSi , CoFeVSi и FeMnCrSb и предсказана возможность реализации в них СБП-состояния [83].

В работе [84] проведены расчеты электронных и магнитных свойства сплавов Гейслера Mn_2CoAl и Mn_2CoGa – исходных и легированных путем замещения части атомов Al и Ga на Cr и Fe. Поскольку исходный сплав Mn_2CoAl относится к СБП-соединениям, а Mn_2CoGa – к ПМФ, то было интересно проследить за изменением электронной структуры и магнитного состояния в этих сплавах при легировании. Оказалось, что добавки Fe и Cr разрушают СБП природу в Mn_2CoAl , приводя к появлению делокализованных состояний в “бывшей” запрещенной зоне для состояний со спином вниз. В то же время небольшое легирование Mn_2CoGa приводит к более устойчивому ПМФ-состоянию, которое, однако, разрушается, если уровень легирования превышает определенную величину. Что касается магнитных свойств,

то полные магнитные моменты легированных соединений имеют более высокие значения, чем исходных сплавов.

В работе [85] методом функционала плотности были выполнены расчеты зонной структуры четверных сплавов Гейслера $XX'YZ$ (X, X' и Y – переходные металлы, $Z = \text{B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi}$) с целью поиска в них СБП-состояний. Используя эмпирическое правило о соединениях с 21, 26 или 28 валентными электронами, было показано, что существует 12000 возможных химических составов, из которых только 70 являются стабильными СБП. Вывод о стабильности этих соединений был сделан на основе оценки их термодинамической, механической и динамической устойчивости. Было показано, что среди 70 стабильных СБП-соединений можно реализовать все четыре типа СБП-состояний I–IV, предсказанных в работе [6]. В соединениях II типа могут наблюдаться уникальные транспортные свойства, в частности, анизотропное магнитосопротивление и аномальный эффект Нернста, что можно использовать в устройствах спинтроники.

Результаты исследований структуры, магнитных и электронных транспортных свойств четверного СБП-сплава Гейслера $\text{Co}_{1+x}\text{Fe}_{1-x}\text{CrGa}$ ($0 \leq x \leq 0.5$), обогащенного кобальтом, а также расчеты зонной структуры представлены в работе [86]. Особенностью этих сплавов является высокая температура Кюри и намагниченность, которые изменяются от 690 К ($x = 0$) до 870 К ($x = 0.5$) и от $2.1 \mu_{\text{B}}/\text{ф.е.}$ ($x = 0$) до $2.5 \mu_{\text{B}}/\text{ф.е.}$ ($x = 0.5$) соответственно. Из исследований температурной зависимости электросопротивления следует, что сплавы проявляют СБП-свойства до $x = 0.4$, а при $x = 0.5$ демонстрируют металлическое поведение как по величине, так и по виду зависимости от температуры. В отличие от обычных полупроводников, величина проводимости (сопротивления) в этих СБП-соединениях при 300 К находится в диапазоне от 2300 до 3300 См/см (от 300 до 430 мкОм см), что близко к показателям других СБП материалов, аномальное холловское сопротивление увеличивается от 38 См/см для $x = 0.1$ до 43 См/см для $x = 0.3$. Коэффициент Зеебека оказывается исчезающе малым ниже 300 К, что является еще одним признаком реализации СБП-состояния.

В работе [87] экспериментально изучены структура, электронный транспорт и магнитные свойства, проведены расчеты электронной структуры четверного сплава CoFeCrGa со структурой $L2_1$, в котором наблюдается химический беспорядок. Для намагниченности насыщения при $T = 8$ К выполняется правило Слэтера–Полинга, а температура Кюри превышает 400 К. Большая величина электросопротивления, малые значения концентрации носителей тока и их слабая зависимость от температуры также свидетельствуют о реализации СБП-состояния. Было показано, что под дав-

лением СБП-соединение CoFeCrGa может переходить в ПМФ-состояние, что объясняется особенностями его электронной структуры.

Магнитные и гальваномагнитные свойства тонких пленок сплава Гейслера $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_{1+x}\text{Al}$ ($0 \leq x \leq 1.75$) экспериментально исследованы в работе [88]. Из измерений намагниченности следует, что для пленок при $x = 1.75; 1.5; 1.25; 1$ наблюдается ферромагнитный порядок, а при $x = 0; 0.5$ и 0.75 – ферримагнитный. В пленках Mn_2CoAl наблюдается полупроводниковое поведение проводимости. В совокупности с малыми значениями аномальной холловской проводимости (около 3.4 См/см при 10 К) и линейным по полю положительным магнитосопротивлением это может свидетельствовать о СБП-состоянии, особенно в пленках при высокой концентрации Mn (малых значениях x). На основании полученных результатов авторы [88] делают вывод, что такие пленки могут быть полезны для применения в полупроводниковой спинтроники.

Экспериментальные исследования структуры, магнитных свойств, электронного транспорта, андреевского отражения и расчеты зонной структуры четверного эквивалентного сплава Гейслера CoFeMnSi выполнены в работе [89]. Этот сплав кристаллизуется в кубической структуре Гейслера (типа LiMgPdSn), имеет температуру Кюри 620 К и намагниченность насыщения $3.7 \mu_{\text{B}}/\text{ф.е.}$, поведение которой подчиняется правилу Слэтера–Полинга. Последнее, как отмечается в [89], является одним из необходимых условий для реализации СБП-состояния. Малые значения электропроводности (около 3000 См/см при $T = 300$ К) и концентрации носителей (около $5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при $T = 300$ К) и их слабые зависимости от температуры интерпретируют как возникновение состояния спинового бесщелевого полупроводника. Аномальная холловская проводимость при этом равняется 162 См/см при 5 К. Используя методику андреевского отражения, авторами [89] была определена спиновая поляризация носителей тока $P = 0.64$.

В работе [90], где проведены первопринципные расчеты электронной структуры и магнитных свойств сплавов Гейслера Ti_2CoSi , Ti_2MnAl и Ti_2VAs , показано, что их магнитное состояние сильно зависит от структурного. Если эти соединения упорядочены в структуре X_A , то они проявляют СБП-свойства. При этом сплавы Ti_2MnAl и Ti_2VAs имеют нулевую намагниченность, что может свидетельствовать о возникновении состояния компенсированного ферримагнетизма. Если же все эти сплавы упорядочены в кубической структуре $L2_1$, то они являются металлами.

Краткий обзор работ, посвященных расчетам электронной структуры тройных инверсных соединений Гейслера X_2YZ (где X и Y – атомы переходных металлов, причем атом X обладает наименьшей валентностью) и четверных сплавов Гейслера $XX'YZ$

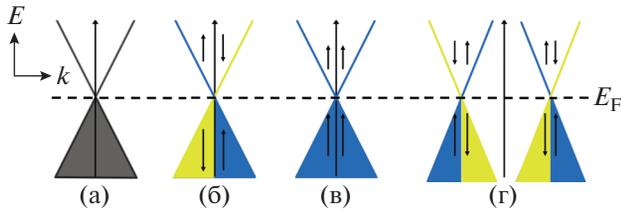


Рис. 12. Зонные структуры топологических систем: вырожденные по спину системы (а), поверхностные состояния топологических изоляторов (б), топологические дираковские состояния (в) и полуметаллы Вейля (г). Стрелками показаны направления спинов.

(со структурой типа LiMgPdSn), представлен в [91]. В зависимости от химического состава, вследствие существования трех магнитных подрешеток в них может возникать ферро-, ферри- или антиферромагнетизм. При этом наиболее перспективными для практического применения являются соединения с 18 валентными электронами, поскольку в них суммарная намагниченность нулевая, что приводит к минимальным потерям энергии. Некоторые из этих сплавов являются спиновыми бесщелевыми полупроводниками, а наибольший интерес из них представляет Mn_2CoAl , который, по-видимому, может быть использован в спинтронике.

В работе [92] проведены исследования оптических свойств сплава $\text{Mn}_{1,8}\text{Co}_{1,2}\text{Al}$, близкого по составу к спиновому бесщелевому полупроводнику Mn_2CoAl , а также расчеты электронной структуры. Было обнаружено аномальное поведение оптических свойств сплава. Положительные значения действительной части диэлектрической проницаемости ϵ_1 и отсутствие друдевского вклада в оптическую проводимость в ИК-области спектра вплоть до границы исследованного интервала указывают на ослабление металлических свойств сплава. Интенсивное межзонное поглощение в ИК-области указывает на сложную структуру зонного спектра и высокую плотность d -состояний в окрестности E_F . Эти особенности оптического спектра поглощения позволяют объяснить картину зонного спектра, характерную для спиновых бесщелевых полупроводников.

В работе [93] были исследованы микроструктура, магнитные и транспортные свойства сплава Гейслера Mn_2CoAl . Микроструктурный анализ показал, что основной фазой была не Mn_2CoAl , а $\text{Mn}_{1,8}\text{Co}_{1,4}\text{Al}_{0,8}$, которая имеет неупорядоченную инверсную X_4 -структуру с позициями атомов $\text{Mn}(A)$ и $\text{Al}(C)$, частично замещенными атомами Co и Mn соответственно. Расчеты электронной структуры этой фазы показали, что она находится в ПМФ-состоянии, в отличие от СБП-фазы Mn_2CoAl . В то же время большие величины электропроводности исследованных образцов, “полупроводниковый” вид их температурных зависимостей и низкие значения аномальной холловской

проводимости являются характерными чертами СБП-состояния. Как утверждает в [93], это может быть связано с локализацией носителей заряда из-за пересечения уровня Ферми $3d$ -состояниями Mn и $3d$ -состояниями Co в $\text{Mn}_{1,8}\text{Co}_{1,4}\text{Al}_{0,8}$.

Структура, магнитные и транспортные свойства четверного сплава CoFeMnSi подробно исследованы экспериментально в работе [94]. Намагниченность насыщения этого соединения составляет $3.49\mu_B/\text{ф.е.}$, температура Кюри $T_C = 763\text{ К}$. Большие значения электропроводности, которое убывает с ростом температуры, и практически не зависящая от температуры концентрация носителей тока $\sim 10^{20}\text{ см}^{-3}$ могут свидетельствовать о реализации в сплаве CoFeMnSi СБП-состояния.

6. ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ПОЛУМЕТАЛЛЫ

На рис. 12 схематично представлены зонные структуры различных топологических структур: топологических изоляторов, топологических дираковских и вейлевских полуметаллов.

Нетривиальная топология электронной зонной структуры возникает в материалах с сильным спин-орбитальным взаимодействием, которое приводит к инверсии зоны проводимости и валентной зоны. Топологические изоляторы [95–98] открыли класс материалов с нетривиальными топологическими свойствами, в который позднее также были включены топологические полуметаллы [95, 96, 99, 100].

Топологические изоляторы (ТИ) представляют собой класс узкощелевых материалов, в объеме которых имеется характерная энергетическая щель, а на поверхности — “металлические” состояния. Бесщелевые поверхностные состояния возникают из-за инверсии зон вследствие сильного спин-орбитального взаимодействия и защищены симметрией относительно обращения времени. Электроны в них являются фермионами Дирака с линейным законом дисперсии, а их спины жестко связаны с импульсом. Состояния ТИ наблюдали во многих материалах, включая HgTe с квантовыми ямами [101], Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 [102], некоторые сплавы Гейслера [103, 104].

Топологические вейлевские и дираковские полуметаллы обобщают классификацию топологических материалов. В таких материалах, как и в ТИ, зонная структура в объеме имеет щель, возникающую вследствие сильного спин-орбитального взаимодействия, за исключением точек пересечения зон в узлах Вейля или Дирака. Вблизи этих узлов дисперсия зон во всех трех направлениях импульсного пространства линейна, а низкоэнергетические возбуждения могут быть описаны гамильтонианами Вейля или Дирака.

Вейлевские полуметаллы характеризуются наличием в их объеме так называемых вейлевских фермионов, обладающих нулевой эффективной массой. Впервые существование безмассового фер-

миона было предсказано в 1929 г. Германом Вейлем. Однако экспериментально обнаружить такие квазичастицы удалось лишь сравнительно недавно в семействе TaAs [100], позже в Td–MoTe₂ [105], WTe₂ [106], а также в магнитных материалах на основе сплавов Гейслера [9, 107, 108]. Вейлевские узлы всегда появляются парами противоположной киральности, их можно рассматривать как монополи кривизны Берри в импульсном пространстве. Следствием нетривиальной топологии объемной зонной структуры в вейлевских полуметаллах являются уникальные топологически защищенные поверхностные состояния – ферми-дуги, которые соединяют проекции вейлевских узлов на поверхность. В отличие от вейлевских полуметаллов, дираковским полуметаллам не свойственна киральность: узел Дирака можно рассматривать как “сумму” двух узлов Вейля противоположной киральности. К полуметаллам Дирака относят, например, Cd₃As₂ [109] и Na₃Bi [110]. Различие электронной зонной структуры дираковских и вейлевских полуметаллов обусловлено симметрией. Условием существования вейлевского полуметалла является нарушение симметрии относительно инверсии либо обращения времени. Взаимодействие обоих этих факторов в кристалле приводит к появлению фазы дираковского полуметалла. При фазовом переходе от ТИ к нормальному изолятору в качестве промежуточной фазы можно получить дираковскую или вейлевскую фазу, что зависит от того, нарушена инверсионная симметрия или нет [111].

Узлы Вейля могут приводить к необычным транспортным свойствам, в том числе к гигантскому аномальному эффекту Холла (АЭХ). Соответствующий собственный (внутренний) вклад в последний рассчитывается путем интегрирования по всей зоне Бриллюэна кривизны Берри, которая является эквивалентом магнитного поля в импульсном пространстве. В частности, для вейлевского полуметалла с двумя узлами Вейля аномальная холловская проводимость пропорциональна расстоянию между этими узлами [9]. С этой точки зрения АЭХ в трехмерных вейлевских полуметаллах [9, 99] можно связать с квантовым АЭХ в двумерной ситуации (см. также обсуждение в [112]).

Большой АЭХ был обнаружен в полугейслеровском антиферромагнетике GdPtBi [113]. Авторам [114] удалось вырастить объемный монокристалл ТПМ-сплава Co₂MnGa и выполнить исследование его электронной структуры и магнитного состояния с помощью ARPES-спектроскопии, метода функционала плотности, измерений электропроводности, эффекта Холла и намагниченности. В результате было обнаружено, что в сплаве Co₂MnGa возникает топологическая фаза: линии топологических узлов пересекают уровень Ферми и возникают поверхностные состояния, расположенные вдоль линий узлов в зоне Бриллюэна у

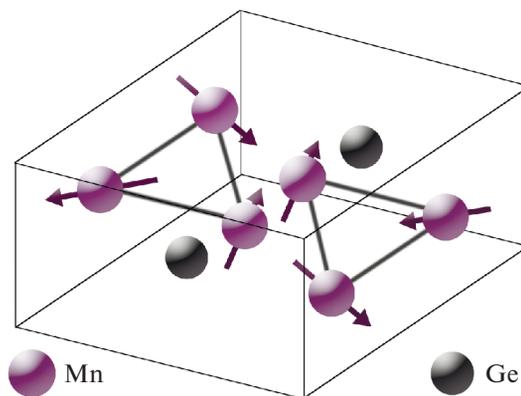


Рис. 13. Структура $D0_{19}$ соединения Mn_3Ge (использованы данные работы [116]). Стрелки показывают направление магнитных моментов атомов Mn.

поверхности. Экспериментальные исследования объема и поверхности монокристалла Co₂MnGa позволяют сделать вывод о реализации первого топологического трехмерного магнетика и, как утверждают авторы [114], вообще первого топологического магнитного металла. Наличием линий топологических узлов можно объяснить очень большую аномальную холловскую проводимость, которую наблюдали в Co₂MnGa. Их обнаружение позволило авторам предложить метод создания сильно поляризованных по спину носителей тока.

В соединениях Mn_3Ge и Mn_3Sn с искаженной структурой Гейслера $D0_{19}$ в плоскости ab формируется решетка атомов Mn треугольного типа – сильно фрустрированная решетка кагоме [115, 116] (рис. 13).

В киральных антиферромагнитных соединениях Mn_3X ($X = Ge, Sn, Ga, Ir, Rh, Pt$) были обнаружены сильный анизотропный аномальный эффект Холла и спиновый эффект Холла [117]. Отметим, что соединение Co₃Sn₂S₂ с решеткой кагоме и нетривиальными топологическими свойствами также является представителем полуметаллических ферромагнетиков [112, 118].

Различные соединения Гейслера на основе тяжелых элементов с сильным спин-орбитальным взаимодействием (COB), их электронная структура и свойства рассмотрены в обзоре [9]. Показано, что совокупность особенностей симметрии, деталей COB и магнитной структуры позволяет реализовать благодаря возникновению кривизны Берри широкий спектр топологических фаз, включая топологические изоляторы и полуметаллы. В таких соединениях могут возникать точки Вейля и линии узлов, которыми можно управлять с помощью различных внешних воздействий. Это приводит к ряду экзотических свойств, таких как аномалии киральности, большой аномальный спиновый и топологический эффекты Холла. Вследствие неколлинеарной магнитной структуры и кривизны Берри может возникать ненулевой аномальный

эффект Холла, который впервые наблюдали в антиферромагнетиках Mn_3Sn и Mn_3Ge . Наряду с особенностями кривизны Берри в k -пространстве, в соединениях Гейслера с неколлинеарными магнитными структурами также могут возникать топологические состояния в виде магнитных антискирмионов в реальном пространстве. В обзоре [9] говорится о прямом воздействии на кривизну Берри, а следовательно, и о возможности целенаправленного управления электронной и магнитной структурой и свойствами таких соединений.

В работе [107] предсказано новое семейство вейлевских систем на основе сплавов Гейслера Co_2YSn ($Y = Ti, V, Zr, Nb, Hf$). В таких центросимметричных материалах имеется только два вейлевских узла на уровне Ферми (минимальное возможное количество), которые защищены вращательной симметрией вдоль магнитной оси и разделены большим расстоянием в зоне Бриллюэна. Также в данной работе были рассчитаны соответствующие ферми-дуги. Полученные результаты могут способствовать пониманию магнитных эффектов в полуметаллах Вейля.

Расчеты электронной структуры для ПМФ-сплавов Гейслера с целью изучения стабильности точек Вейля выполнены в работе [119] на примере Co_2TiAl . Количество точек Вейля и их координаты в k -пространстве контролировали с помощью ориентации намагниченности. Такая альтернативная степень свободы, которая отсутствует в других топологических материалах (например, в "обычных" полуметаллах Вейля), предполагает новые функциональные возможности, характерные для полуметаллических ферромагнетиков.

В работе [120] выполнены расчеты электронной структуры инверсного гейслерового сплава Ti_2MnAl и предсказана реализация в нем состояния магнитного полуметалла Вейля. Сплав Ti_2MnAl выбран потому, что это компенсированный ферромагнетик с температурой Кюри выше 650 К и концентрацией носителей тока около $2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Несмотря на нулевой суммарный магнитный момент, в нем наблюдается большой собственный аномальный эффект Холла (АЭХ) с соответствующей проводимостью около 300 См/см, что является следствием перераспределения кривизны Берри от точек Вейля, которые находятся всего в 14 мэВ от уровня Ферми и изолированы от тривиальных зон. В [120] показано, что в отличие от антиферромагнетиков Mn_3X ($X = Ge, Sn, Ga, Ir, Rh$ и Pt), где АЭХ появляется вследствие неколлинеарной магнитной структуры, в Ti_2MnAl АЭХ возникает непосредственно из точек Вейля и топологически защищен. По сравнению с ферромагнитными соединениями Гейслера на основе Co , ввиду отсутствия зеркальной симметрии в инверсной структуре Гейслера узлы Вейля в Ti_2MnAl возникают не из линий узлов. Поскольку магнитная структура нарушает вращательную симметрию, узлы Вейля

стабильны и в отсутствие спин-орбитального взаимодействия. Это один из первых примеров ТПМ-материала с точками Вейля и большим аномальным эффектом Холла, где суммарный магнитный момент равен нулю.

Расчеты электронной структуры, экспериментальные исследования магнитных, электрических и термоэлектрических свойств монокристаллического ферромагнитного ТПМ Co_2MnGa выполнены в работе [121]. Обнаружено большое значение аномальной термоэдс Нернста — около 6 мкВ/К в поле 1 Тл при комнатной температуре, что примерно в 7 раз превышает любое значение, когда-либо наблюдавшееся для обычного ферромагнетика. Такое высокое значение аномального эффекта Нернста (АЭХ) возникает из-за большой суммарной кривизны Берри вблизи уровня Ферми, связанной с линиями узлов и точками Вейля, хотя обычно АЭХ пропорционален величине намагниченности.

Известно, что некоторые из соединений Гейслера на основе кобальта, к которым, в частности, относится сплав Co_2TiSn , представляют собой полуметаллические ферромагнетики с точками Вейля. В отсутствие T -симметрии относительно обращения времени эти системы обладают кривизной Берри в импульсном пространстве, которая может приводить к аномалиям в электронном транспорте. С этой целью были проведены расчеты электронной структуры и измерения электро- и магнитосопротивления, эффекта Холла и намагниченности на эпитаксиальных пленках Co_2TiSn [122]. Результаты теоретического анализа показали, что кривизна Берри играет большую роль в формировании аномального эффекта Холла, а полученное расхождение между теорией и экспериментом связано с механизмами боковых прыжков и косоуго рассеяния. Показано [122], что собственный вклад в аномальный эффект Холла возникает из-за линий узлов, частично разорванных вследствие понижения симметрии, вызванного отсутствием T -симметрии.

В расчетной работе [123] изучали роль химического беспорядка в эволюции точек Вейля в магнитном ТПМ $Co_2Ti_{1-x}V_xSn$ ($0 \leq x \leq 1$). Были выполнены расчеты электронной структуры, магнитного момента и аномальной холловской проводимости с использованием первопринципного подхода для отслеживания эволюции линий узлов Вейля. При увеличении концентрации ванадия до $x = 0.5$ линия узлов перемещается на уровень Ферми. Расчет плотности состояний показывает ТПМ-поведение для всех исследованных составов. Магнитный момент на атоме Co с ростом концентрации V увеличивается до максимального значения при $x = 0.4$, а затем начинает уменьшаться, в то время как общий момент постоянно растет. Расчеты демонстрируют, что при замене почти половины Ti на V собственная аномальная холловская прово-

димность увеличивается почти в два раза по сравнению с нелегированным составом. Сделан вывод, что состав, близкий к $\text{Co}_2\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Sn}$, должен быть идеальным для экспериментального изучения вейлевских ТПМ.

Эксперименты по измерению инверсного спинового эффекта Холла в соединении Гейслера Co_2MnGa , которое является ферромагнитным ТПМ Вейля, были проведены при комнатной температуре, используя метод инъекции спина в структурах типа “спиновый клапан” [124]. Значение угла θ_{SH} спинового эффекта Холла оказалось одним из самых высоких для ферромагнетиков: $\theta_{\text{SH}} = -0.19 \pm 0.04$. Кроме того, в этом случае не выполняется принцип Онзагера, что отчасти может быть объяснено различными величинами холловской проводимости для носителей со спином вверх и вниз.

Для получения новой информации о нетривиальной топологии блоховских состояний, приводящей к аномальным вкладам в транспортные коэффициенты, в [125] было предложено исследовать недиагональные компоненты соответствующих тензоров проводимости и теплопроводности. В качестве объекта исследований был также выбран ферромагнитный ТПМ Вейля Co_2MnGa , проведены измерения его магнитных, электрических, гальваномагнитных, тепловых и термоэлектрических свойств. Было показано, что закон Видемана–Франца, связывающий электрические и тепловые коэффициенты, выполняется в широком температурном интервале от гелиевых температур до комнатных. Авторы [125] утверждают, что аномальный эффект Холла имеет внутреннее происхождение, а спектр Берри вблизи уровня Ферми не имеет особенностей и является гладким. Из данных по аномальному эффекту Нернста была получена величина и температурная зависимость аномальной термоэлектрической проводимости α_{ij}^A и показано, что ее отношение к аномальной холловской проводимости α_{ij}^A приближается при комнатной температуре к отношению констант k_B/e .

Топологические особенности могут проявляться и в магнитном состоянии ТПМ-материалов, приводя к необычным магнитным характеристикам, в частности, к неколлинеарной магнитной модуляции узлов Вейля. В [126], где выполнены расчеты электронной структуры и магнитных свойств тетрагонального ферримагнитного соединения Mn_3Ga , сообщается о возникновении топологически нетривиальных линий узлов в отсутствие спин-орбитального взаимодействия (СОВ), которые защищены как зеркальной, так и вращательной C_{4z} симметрией. Показано, что при наличии СОВ дважды вырожденные нетривиальные точки пересечения эволюционируют в C_{4z} -защищенные узлы Вейля с киральным зарядом ± 2 . Двойные уз-

лы Вейля разделяются на пары узлов Вейля с зарядом -1 , что и определяется магнитной ориентацией в неколлинеарной ферримагнитной структуре.

В [127] также сообщается о том, что намагничивание топологического полуметалла Вейля может приводить к возникновению аномальных транспортных свойств вследствие его топологической природы. Авторы [127] использовали ARPES-спектроскопию и расчеты электронной структуры, а также измеряли электронный транспорт и магнитные свойства ферромагнитных пленок Co_2MnGa . Им удалось визуализировать спин-поляризованный конус Вейля и наблюдать бездисперсионные поверхностные состояния. Было обнаружено, что в области комнатных температур аномальные проводимости Холла и Нернста возрастают при приближении индуцированного намагничиванием массивного конуса Вейля к уровню Ферми до тех пор, пока аномальная термоэдс Нернста не достигнет величины $6.2\mu\text{В}/\text{К}$. Обнаруженная взаимосвязь между топологическим квантовым состоянием и остаточной намагниченностью позволила сделать вывод о том, что пленки Co_2MnGa могут быть использованы для создания высокоэффективных устройств измерения теплового потока и магнитного поля, работающих при комнатной температуре и в нулевом магнитном поле.

Зонная структура сплава Гейслера Co_2MnGe исследована в [128] с помощью ARPES-спектроскопии, а полученные данные сравнивали с результатами расчетов из первых принципов. Были идентифицированы широкая полоса с параболической дисперсией в центре зоны Бриллюэна и несколько основных спиновых полос с высокой спиновой поляризацией, пересекающих уровень Ферми вблизи ее границы. Данные ARPES-спектроскопии подтверждают отсутствие вклада неосновных спиновых полос на поверхности Ферми, что означает возникновение ТПМ-состояния. Кроме того, были идентифицированы два топологических конуса Вейля с точками пересечения полос вблизи точки X. Авторы [128] заключают, что в Co_2MnGe возникает ТПМ-состояние, которое должно приводить к большим аномальным эффектам Холла и Нернста.

В работе [129] представлен систематический анализ экспериментальных данных по аномальному эффекту Холла (АЭХ) в Co_2TiZ ($Z = \text{Si}$ и Ge) с целью понять роль кривизны Берри в формировании АЭХ. Установлено, что аномальное сопротивление Холла в зависимости от электросопротивления изменяется по закону, близкому к квадратичному, для обоих соединений. Детальный анализ показывает, что вклад в аномальную холловскую проводимость от внутреннего механизма Карплюса–Латтинджера, связанного с фазой Берри, преобладает над внешними вкладами от механизмов асимметричного рассеяния и боковых прыжков.

Таким образом, изучение топологических явлений в гейслеровых сплавах только начинается, и оно кажется весьма перспективным: здесь в сочетании с большой спонтанной намагниченностью возможна реализация ряда физически интересных и практически важных эффектов.

7. ЭВОЛЮЦИЯ СОСТОЯНИЙ В СПЛАВАХ ГЕЙСЛЕРА

На практике строго реализовать состояния полуметаллического ферромагнетика, спинового бесщелевого полупроводника и топологического полуметалла не просто, поэтому нередко при интерпретации экспериментов возникают неоднозначные ситуации. При этом особенности электронной структуры (плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми), а следовательно, и физических свойств, очень сильно изменяются при варьировании Y - и Z -компонент в соединениях Гейслера X_2YZ (см., напр., [59–63, 130–140]). В таких случаях могут наблюдаться переходы от обычного (магнитного и немагнитного) металлического и полупроводникового состояний в состояние полуметаллического ферромагнетика, затем в состояние спинового бесщелевого полупроводника, топологического полуметалла и обратно. Поскольку обычно Y – это $3d$ -переходные металлы, а Z – элементы III-V группы таблицы Менделеева, то изменения в плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми, а следовательно, и в физических свойствах, проявляются по-разному при варьировании компонент.

В результате изучения электронного транспорта и магнитных свойств в сплавах X_2YZ ($X = \text{Mn, Fe, Co}$; $Y = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$; $Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, In, Sn, Sb}$) было обнаружено, что при варьировании компонент Y и Z системы могут варьироваться от обычных металлов до полуметаллических систем и, возможно, спиновых бесщелевых полупроводников [59–63, 137–140].

В частности, в сплавах системы Co_2FeZ при изменении Z -компоненты наблюдаются малые значения остаточного сопротивления ρ_0 и металлический тип температурных зависимостей $\rho(T)$ [58, 61, 137]. При этом все сплавы являются ферромагнетиками с относительно высокими значениями намагниченности и температур Кюри, а аномальный коэффициент Холла R_S , как правило, на несколько порядков превышает нормальный коэффициент Холла R_0 . Концентрации носителей заряда типичны для металлов; вклад в сопротивление пропорционален T^n , $7/2 < n < 9/2$, что может свидетельствовать о двухмагнанных процессах рассеяния; Таким образом, помимо свойств обычных ферромагнетиков проявляются и свойства ПМФ.

В сплавах Fe_2YAl [59] при изменении Y -компоненты наблюдали как относительно небольшие (Fe_2TiAl , Fe_3Al , Fe_2NiAl), так и огромные (Fe_2VAl)

значения остаточного сопротивления, наряду с “металлическим” поведением $\rho(T)$ и наличием широких температурных областей с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления (TCR). Магнитное состояние сплавов варьируется от парамагнетизма или слабого коллективизированного магнетизма (Fe_2TiAl , Fe_2VAl) до “хорошего” ферромагнетизма (Fe_3Al , Fe_2NiAl); концентрации носителей варьируются от “полупроводниковых” значений (Fe_2VAl) до значений, характерных для “плохих” металлов (Fe_2TiAl , Fe_3Al , Fe_2NiAl). Помимо свойств обычного ферромагнитного металла, проявляются также свойства полуметаллического ферромагнетика. Сплав Fe_2VAl демонстрирует почти полупроводниковые свойства. Согласно [18, 20], эта система демонстрирует переход из полупроводникового в металлическое состояние с возникновением ферромагнитного порядка. Таким образом, в сплавах системы Fe_2YAl особенности энергетического спектра электронов вблизи уровня Ферми играют важную роль в электронном транспорте.

В сплавах Mn_2YAl [62, 138] при изменении Y -компоненты наблюдается относительно большое остаточное сопротивление ρ_0 , за исключением сплавов Mn_2VAl и Mn_2NiAl , для которых наблюдается “металлическое” поведение $\rho(T)$. Для других соединений этой системы есть области с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления. В отличие от расчетов электронной структуры [141], магнитные измерения для систем Mn_2CrAl , Mn_3Al и Mn_2FeAl дают нулевую полную намагниченность, что может указывать на компенсированный ферримагнетизм.

Рисунок 14 (по данным работ [139, 140]) демонстрирует корреляции между остаточным сопротивлением ρ_0 , намагниченностью насыщения M_s и коэффициентом спиновой поляризации носителей тока P для системы Co_2YSi ($Y = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$), т.е. при изменении числа валентных электронов z от 26 для Co_2TiSi до 32 для Co_2NiSi . Видно, что величина ρ_0 возрастает вблизи $z = 28$, в то время как для намагниченности M_s в этой точке наблюдается минимум. Согласно [139, 140], в сплавах Co_2MnSi и Co_2FeSi могут возникать ПМФ- и СБП-состояния с реализацией высокой степени поляризации носителей заряда. Как видно из рис. 14, именно для этих сплавов наблюдаются максимальные значения намагниченности и минимальные величины остаточного сопротивления. В работах [139, 140] это объясняется тем, что в данных соединениях преимущественно имеются “металлические” носители тока со спином вверх, обеспечивающие металлический тип проводимости и большой магнитный момент, что в конечном итоге и должно приводить к высокой спиновой поляризации P носителей заряда. Из представленных на рисунке зависимостей [140]

видно, что для сплавов Co_2MnSi и Co_2FeSi действительно наблюдаются достаточно высокие значения P .

Обнаруженные аномалии могут указывать на особенности энергетического спектра электронов: появление состояний полуметаллического ферромагнетика или спинового бесщелевого полупроводника.

В работе [144] сообщается о нулевом магнитном моменте в тонких пленках сплава Гейслера Mn_3Al , что объяснялось состоянием компенсированного ферримагнетика (КФИМ). От антиферромагнитного (АФМ) такое состояние отличается тем, что кристаллографические позиции марганца различны. В [62] также наблюдали нулевой магнитный момент в литом сплаве Mn_3Al , и предположили, что это может быть проявлением компенсированного ферримагнетизма.

О наблюдении КФИМ-состояния сообщается в работе [145], где экспериментально исследовали намагниченность, электро- и магнитосопротивление сплавов Гейслера $\text{Mn}_{2-x}\text{Ru}_{1+x}\text{Ga}$ ($x = 0.2, 0.5$). Было показано, что сплав $\text{Mn}_{1.5}\text{Ru}_{1.5}\text{Ga}$ демонстрирует исчезающе малый магнитный момент при низких температурах, что можно объяснить антипараллельным расположением моментов атомов Mn в двух неэквивалентных узлах, т.е. реализацией КФИМ-состояния.

В работе [146] представлены результаты зонных расчетов и экспериментальные данные для оптических свойств сплава $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$, т.е. при переходе от “обычного” ферромагнетика Co_2FeAl к полуметаллическому ферромагнитному Co_2CrAl . Было показано, что в сплаве Co_2FeAl поведение оптических свойств типично для металлов – имеется участок друдевского поглощения на кривой $\sigma(\omega)$ в ИК-области спектра и основная полоса поглощения в видимой и ультрафиолетовой области. В сплавах $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Al}$, $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$, Co_2CrAl поведение оптических свойств является аномальным – отсутствует участок друдевского подъема на кривой $\sigma(\omega)$ в ИК-области спектра. Различное поведение оптических свойств подтверждает существенно различный характер электронных состояний зон со спинами по направлению намагниченности, особенно вблизи уровня Ферми. Положение последнего в области высокой плотности d -состояний для $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Al}$, $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$, Co_2CrAl обуславливает высокий уровень межзонного поглощения в ИК-области, низкие значения эффективной концентрации носителей тока и слабое внутризонное поглощение. Напротив, в сплаве Co_2FeAl на уровень Ферми выходят sp -состояния, что обуславливает высокий уровень внутризонного поглощения, большие значения статической проводимости и слабый вклад от межзонного поглощения в ИК-области.

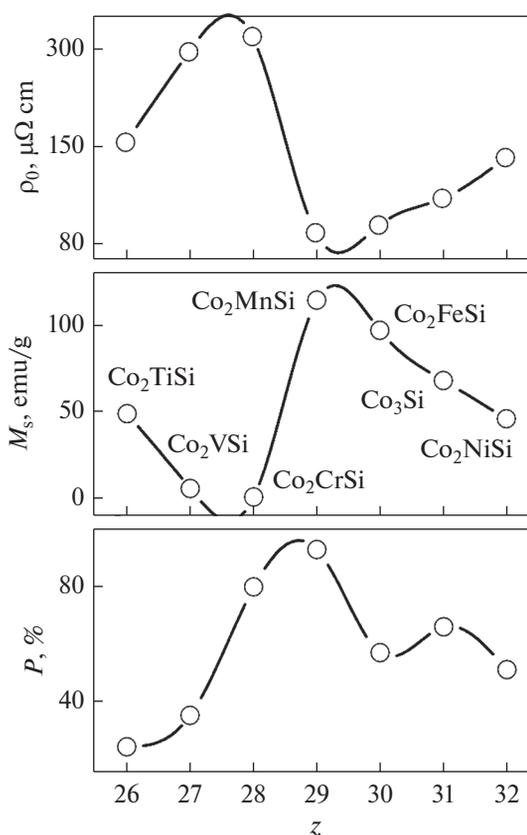


Рис. 14. Зависимости остаточного сопротивления ρ_0 и намагниченности насыщения M_s , определенные экспериментально при $T = 4.2$ К, а также поляризации носителей тока P для сплавов Co_2YSi . Значения коэффициента P взяты из работ [35, 71, 142, 143].

На возможность переключения между двумя состояниями – ПМФ и обычным металлическим – указано в расчетной работе [147], где выполнены расчеты электронной структуры и проведен анализ фазовой стабильности ферромагнитного сплава Гейслера Mn_2ScSi . Показано, что в сплаве могут существовать две фазы – ПМФ-фаза, в слабом поле занимающая малый объем в кристаллической решетке, и металлическая ФМ-фаза большого объема. Если решетка остается кубической, то между этими двумя состояниями могут возникать переходы, вызванные трехосным сжатием и расширением, а также внешним магнитным полем.

Электросопротивление и гальваномагнитные свойства монокристаллов полугейслерова соединения LuPtSb экспериментально исследованы в работе [148]. Величина электросопротивления, вид его температурной зависимости, а также значения концентрации носителей тока указывают на то, что при температурах ниже 150 К соединения LuPtSb является бесщелевым полупроводником p -типа. Об этом также свидетельствуют слабо зависящее от температуры положительное магнитосопротивление, достигающее 109%, и подвижность носителей до $2950 \text{ cm}^2/\text{V s}$. Кроме того,

Таблица 1. Характеристики полных систем сплавов Гейслера Mn_2YAl , Fe_2YAl , Co_2YSi , Co_2FeZ (Y – переходный металл, Z – s -, p -элемент): магнитное и электронное состояние, остаточное сопротивление ρ_0 , намагниченность насыщения M_s , величина спиновой поляризации P

Состав	Состояние	ρ_0 , мкОм см (эксп.)	M_s , э.м.е./г (эксп.)	P , %
Mn_2YAl				
Mn_2TiAl	–	305 [62]	0.2 [62]	75 [150] расч.
Mn_2VAl	ФМ [62] эксп.	122 [62]	59 [62]	–
Mn_2CrAl	–	250 [62]	–	92 [150] расч.
Mn_3Al	Компенсированный ферримагнетик [62, 144] эксп.	251 [62]	–	55 [150] расч.
Mn_2FeAl	Фрустрированный АФМ [155] эксп.	242 [62]	–	86 [141] расч.
Mn_2CoAl	СБП [11] эксп.	444 [11]	18 [62]	100 [141] расч.
Mn_2NiAl	ФМ	84 [62]	1.2 [62]	52 [150] расч.
Fe_2YAl				
Fe_2TiAl	ФМ	12 [138]	3.5 [138]	88 [150] расч.
Fe_2VAl	Полупроводник [23] эксп.	2020 [138]	–	0 [150] расч.
Fe_2CrAl	ФМ	443 [138]	17 [138]	95 [150] расч.
Fe_2MnAl	ПМФ [153] расч.	263 [138]	31 [138]	–
Fe_3Al	ФМ [154] расч.	53 [138]	164 [138]	54 [150] расч.
Co_2YSi				
Co_2TiSi	ПМФ [71] расч.	155 [139]	49 [139]	24 [71] расч.
Co_2VSi	ПМФ [71] расч.	294 [139]	6 [139]	35 [71] расч.
Co_2CrSi	ПМФ [71] расч.	318 [139]	1 [139]	80 [71] расч.
Co_2MnSi	ПМФ [35] эксп.	16 [139]	114 [139]	93 [35] эксп.
Co_2FeSi	ПМФ [143] расч.	27 [139]	97 [139]	57 [143] расч.
Co_3Si	ФМ	69 [139]	68 [139]	66 [142] расч.
Co_2NiSi	ФМ	131 [139]	46 [139]	51 [142] расч.
Co_2FeZ				
Co_2FeAl	ПМФ [151] расч.	50 [138]	150 [138]	75 [150] расч. 100 [151] расч.
Co_2FeGa	ФМ	9 [138]	146 [138]	–
Co_2FeGe	ПМФ [154] расч.	14 [138]	164 [138]	–
Co_2FeIn	ФМ	2 [138]	224 [138]	–
Co_2FeSn	ФМ	20 [138]	97 [138]	–
Co_2FeSb	ФМ	9 [138]	99 [138]	–

вследствие сильной спин-орбитальной связи при температурах ниже 150 К возникают эффекты слабой антилокализации. При более высоких температурах (>150 К) реализуется переход от полупроводникового к металлическому состоянию.

Работа [149] посвящена поиску и экспериментальному исследованию топологического эффекта Холла в тонких пленках СБП-сплава Гейслера Mn_2CoAl , покрытых тонким слоем Pd. Используя сильную зависимость аномального эффекта Холла от толщины и температуры, авторам удалось обнаружить и детально изучить топологический эффект Холла при температурах от 3 до 280 К. На-

личие этого эффекта свидетельствует о существовании скирмионов – топологически нетривиальных некомпланарных спиновых текстур. Используя новый метод, учитывающий полевые петли сопротивления Холла, было продемонстрировано сосуществование скирмионов противоположной полярности.

В обзоре [9] соединения Гейслера (в том числе спиновые бесщелевые полупроводники и магнитно-компенсированные ферримагнетики) и их свойства рассматриваются с топологической точки зрения. Обсуждаются связь между топологией и свойствами симметрии, неколлинеарный порядок

в ферромагнитных и антиферромагнитных соединениях, аномальный эффект Холла и магнитные антискирмионы.

В табл. 1 собраны характеристики различных систем полных сплавов Гейслера, которые проявляют свойства обычных магнетиков, полуметаллических ферромагнетиков и спиновых бесщелевых полупроводников. Согласно имеющимся литературным данным, для них указано ферромагнитное (ФМ), полуметаллическое ферромагнитное (ПМФ) или спиновое бесщелевое полупроводниковое (СБП) состояние, а также остаточное сопротивление, намагниченность насыщения и величина спиновой поляризации.

Приведенные примеры ярко демонстрируют многообразие свойств систем на основе гейслеровых сплавов, которые отражают ряд активно развивающихся направлений современной физики конденсированного состояния и квантового магнетизма.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как мы видели, сплавы Гейслера, открытые более 100 лет тому назад и насчитывающие около 1500 различных соединений, обладают многочисленными необычными характеристиками и функциональными свойствами. Особенно важное значение имеет возможность реализации состояний полуметаллического ферромагнетика (ПМФ), спинового бесщелевого полупроводника (СБП) и топологического полуметалла (ТПМ).

Для полуметаллических ферромагнитных сплавов Гейслера характерно наличие щели на уровне Ферми для электронных состояний со спином вниз и ее отсутствие для носителей со спином вверх. Поведение электронного транспорта в таких системах можно описать в модели с двумя каналами проводимости. Тогда при температурах, много меньших величин щели, проводимости в основном определяется одним каналом проводимости, т.е. носителями заряда со спином вверх, поскольку носители с противоположным направлением спина оказываются “вымороженными”. В сплавах с высокими значениями температуры Кюри, например, Co_2FeSi и Co_2MnSi , у которых T_C достигает 1100 К, даже при комнатной температуре “работает” лишь один канал проводимости и степень поляризации носителей тока высока. В то же время неквазичастичные состояния с противоположной проекцией спина, имеющие малую подвижность, могут давать вклад в спектральные, магнитные и термодинамические свойства, а также косвенно проявляться в процессах рассеяния. Особенно важны они при рассмотрении проблемы спиновой поляризации.

Спиновые бесщелевые полупроводники (СБП) — это новые квантовые материалы с уникальной спин-поляризованной зонной структу-

рой. В отличие от обычных полупроводников или полуметаллических ферромагнетиков, они имеют конечную запрещенную зону для носителей с одним направлением спина и нулевую или близкую к нулевой щель для носителей с противоположным направлением. Они представляют собой подходящие материалы для устройств спинтроники. Основные преимущества СБП: 1) высокая температура Кюри; 2) минимальная энергия, необходимая для перехода носителей заряда из валентной зоны в зону проводимости; 3) более низкая по сравнению с ПМФ концентрация носителей тока, а следовательно, и возможность более простого управления такими носителями. Первое экспериментальное наблюдение СБП-состояния было осуществлено в 2013 г. в инверсном сплаве Гейслера Mn_2CoAl . Уникальные особенности зонной структуры СБП-материалов проявляются в их кинетических свойствах: наблюдаются относительно большая величина и слабая температурная зависимость электросопротивления, сравнительно небольшая концентрация носителей тока, очень малый коэффициент Зеебека, линейное низкотемпературное магнитосопротивление и т.д.

Соединения Гейслера, относящиеся к классу топологических систем, проявляют экзотические свойства, в том числе топологических изоляторов, полуметаллов Вейля различного типа и т.д. Кроме того, в них могут возникать магнитные скирмионы. При этом сплавы Гейслера в перспективе могут стать объектами, на которых можно проводить модельные расчеты и эксперименты для понимания взаимосвязи между топологией, кристаллической структурой, различными магнитными и электронными характеристиками. Возможность достаточно легко настраивать зонную структуру топологических соединений Гейслера, а следовательно, изменять плотность носителей тока и холловскую проводимость, позволяет надеяться на практические применения, например, на реализацию квантового аномального эффекта Холла при комнатной температуре.

Необходимо подчеркнуть, что в реальных сплавах сложно строго разделить ПМФ-, СБП- и/или ТПМ-состояния. Кроме того, в зависимости от состава сплава и внешних параметров возможны переходы между этими состояниями и обычными полупроводниковыми и магнитными фазами. Все это открывает дальнейшие возможности для тонкого управления физическими свойствами.

Авторы считают своим приятным долгом поблагодарить своих коллег и соавторов М.И. Качнельсона, Ю.Н. Скрябина, Н.Г. Бебенина, Е.И. Шредер, А.В. Лукоянова, Ю.А. Перевозчикову, В.Г. Пушина, Е.Б. Марченкову за ценные обсуждения, а также А.Н. Доможирову, А.А. Семянникову, П.С. Коренистову, С.М. Емельянову за помощь при оформлении обзора.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ (тема “Спин”, № АААА-

A18-118020290104-2 и “Квант”, № АААА-А18-118020190095-4) и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-12-50004, а также Правительства РФ (постановление № 211, контракт № 02.А03.21.0006).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ирхин В.Ю., Кацнельсон М.И. Полуметаллические ферромагнетики // УФН. 1994. Т. 164. № 7. С. 705–724.
- Katsnelson M.I., Irkhin V.Yu., Chioncel L., Lichtenstein A.I., De Groot R.A. Half-metallic ferromagnets: from band structure to many-body effects // Rev. Mod. Phys. 2008. V. 80. № 2. P. 315–378.
- Graf T., Felser C., Parkin S.S.P. Simple rules for the understanding of Heusler compounds // Prog. Solid State Chem. 2011. V. 39. P. 1.
- De Groot R.A., Mueller F.M., Mueller P.G., van Engen P.G., Bushow K.H.J. New class of materials - half-metallic ferromagnets // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 50. P. 2024–2027.
- Guan T., Lin C.J., Yang C.L., Shi Y.G., Ren C., Li Y.Q., Weng H.M., Dai X., Fang Z. Evidence for half-metallicity in n-type HgCr_2Se_4 // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 115. P. 087002.
- Wang X.L. Proposal for a new class of materials: spin gapless semiconductors // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 156404.
- Tsidilkovski I.M., Harus G.I., Shelushinina N.G. Impurity states and electron transport in gapless semiconductors // Adv. Phys. 1985. V. 34. P. 43–174.
- Чернозатонский Л.А., Артюх А.А. Квазидвумерные диалкогениды переходных металлов: структура, синтез, свойства и применение // УФН. 2018. V. 188. P. 3–30.
- Manna K., Sun Y., Muechler L., Kübler J., Felser C. Heusler, Weyl and Berry // Nature Mater. 2018. V. 3. P. 244–256.
- Wang X.L. Dirac spin-gapless semiconductors: promising platforms for massless and dissipationless spintronics and new (quantum) anomalous spin Hall effects // Natl. Sci. Rev. 2017. V. 4. P. 252–257.
- Ouardi S., Fecher G.H., Felser C., Kübler J. Realization of spin gapless semiconductors: the Heusler compound Mn_2CoAl // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 110. P. 100401.
- Heusler F. Ueber magnetische Manganlegierungen [German] // Verh. Dtsch. Phys. Ges. 1903. V. 5. 219 p.
- Васильев А.Н., Бучельников В.Д., Такаги Т., Ховайло В.В., Эстрин Э.И. Ферромагнетики с памятью формы // УФН. 2003. V. 173. P. 577–608.
- Entel P., Buchelnikov V.D., Khovailo V.V., Zayak A.T., Adeagbo W.A., Gruner M.E., Herper H.C., Wassermann E.F. Modelling the phase diagram of magnetic shape memory Heusler alloys // J. Phys. D: Appl. Phys. 2006. V. 39. P. 865–889.
- Planes A., Manosa L., Acet M. Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys // J. Phys. Condens. Matter. 2009. V. 21. № 23. P. 233201.
- Buchelnikov V.D., Taskaev S.V., Aliev A.M., Batdalov A.B., Gamzatov A.M., Korolyov A.V., Kurov N.I., Pushin V.G., Koledov V.V., Khovailo V.V. Magnetocaloric effect in $\text{Ni}_{1.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ Heusler alloys // Int. J. Appl. Electrom. 2006. V. 23. P. 65–69.
- Gutfleisch O., Gottschall T., Fries M., Benke D., Radulov I., Skokov K.P., Wende H., Gruner M., Acet M., Entel P. Mastering hysteresis in magnetocaloric materials // Philos. Trans. R. Soc. A. 2016. V. 374. P. 20150308.
- Nishino Y., Kato M., Asano S., Soda K., Hayasaki M., Mizutani U. Semiconductorlike behavior of electrical resistivity in Heusler-type Fe_2VAl compound // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. P. 1909.
- Nishino Y. Thermoelectric energy conversion. theories and mechanisms, materials, devices, and applications. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, 2021. P. 143–156.
- Okulov V.I., Lonchakov A.T., Marchenkov V.V. Semiconductor-like behavior of electric transport in Fe–V–Al-based metallic alloys and their uncommon magnetic properties // Phys. Met. Metallogr. 2018. V. 119. P. 1325–1328.
- Подгорных С.М., Свяжин А.Д., Шредер Е.И., Марченков В.В., Дякина В.П. Низкотемпературные электронные свойства сплавов гейслера Fe_2VAl и Fe_2CrAl : влияние отжига // ЖЭТФ. 2007. Т. 132. С. 52–56.
- Лончаков А.Т., Марченков В.В., Окулов В.И., Окулова К.А., Говоркова Т.Е., Подгорных С.М. Новые проявления псевдощелевого состояния и спинового рассеяния электронов в низкотемпературных тепловых свойствах сплавов железо–ванадий–алюминий почти стехиометрического состава // ФНТ. 2015. Т. 41. С. 196–201.
- Окулов В.И., Архинов В.Е., Говоркова Т.Е., Королев А.В., Марченков В.В., Окулова К.А., Шредер Е.И., Вебер Х.В. К экспериментальному обоснованию аномальной электронной плотности состояний в полупроводниковых сплавах железо–ванадий–алюминий // ФНТ. 2007. Т. 33. С. 907–915.
- Jamer M.E., Wilfong B., Buchelnikov V.D. et al. Superconducting and antiferromagnetic properties of dual-phase V_3Ga // Appl. Phys. Lett. 2020. V. 117. P. 062401.
- Gornicka K., Kuderowicz G., Carnicom E.M. et al. Soft-mode enhanced type-I superconductivity in LiPd_2Ge // Phys. Rev. B. 2020. V. 102. P. 024507.
- Ly B.Q., Qian T., Ding H. Experimental perspective on three-dimensional topological semimetals // Rev. Mod. Phys. 2021. V. 93. P. 025002.
- De Groot R.A., Mueller F.M., van Engen P.G., Bushow K.H.J. Half-metallic ferromagnets and their magneto-optical properties // J. Appl. Phys. 1984. V. 55. № 6. P. 2151.
- De Groot R.A., Buschow K.H.J. Recent developments in half-metallic magnetism // J. Magn. Magn. Mater. 1986. V. 54–57. P. 1377–1380.
- Kuebler J. First principle theory of metallic magnetism // Physica B + C. 1984. V. 127. P. 257–263.
- De Groot R.A., von der Kraan A.M., K.H.J. Buschow. FeMnSb : A half-metallic ferrimagnet // J. Magn. Magn. Mater. 1986. V. 61. P. 330–336.
- Shreder E., Streltsov S.V., Svyazhin A., Makhnev A., Marchenkov V.V., Lukoyanov A., Weber H.W. Evolution of the electronic structure and physical properties of Fe_2MeAl ($\text{Me} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$) Heusler alloys // J. Phys. Condens. Matter. 2008. V. 20. P. 045212.

32. *Fomina K.A., Marchenkov V.V., Shreder E.I., Weber H.W.* Electrical and optical properties of X_2YZ ($X = \text{Co}, \text{Fe}$; $Y = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ti}$; $Z = \text{Ga}, \text{Al}, \text{Si}$) Heusler alloys // *Solid State Phenom.* 2011. V. 168–169. P. 545–548.
33. *Шредер Е.И., Махнев А.А., Лукоянов А.В., Суреш К.Г.* Оптические свойства и электронная структура сплавов Гейслера Co_2TiGe и Co_2TiSn // *ФММ.* 2017. Т. 118. С. 1012–1016.
34. *Lidig C. et al.* Surface resonance of thin films of the Heusler half-metal Co_2MnSi probed by soft x-ray angular resolved photoemission spectroscopy // *Phys. Rev. B.* 2019. V. 99. P. 174432.
35. *Jourdan M. et al.* Direct observation of half-metallicity in the Heusler compound Co_2MnSi // *Nat. Commun.* 2014. V. 5. P. 3974.
36. *Irkhin V.Yu., Katsnelson M.I., Lichtenstein A.I.* Non-quasiparticle effects in half-metallic ferromagnets // *J. Phys. Condens. Matter.* 2007. V. 19. P. 315201.
37. *Irkhin V.Yu.* Non-quasiparticle states in a half-metallic ferromagnet with antiferromagnetic $s-d(f)$ interaction // *J. Phys. Condens. Matter.* 2015. V. 27. P. 155602.
38. *Edwards D.M., Hertz J.A.* Electron-magnon interactions in itinerant ferromagnetism. II. Strong ferromagnetism // *J. Phys. F.* 1973. V. 3. P. 2191.
39. *Ирхин В.Ю., Кацнельсон М.И.* Носители тока в узкозонном хаббардовском ферромагнетике в спин-волновой области температур // *ФТТ.* 1983. Т. 25. С. 3383–3388.
40. *Auslender M.I., Irkhin V.Yu.* Electron states in the s - f -exchange model of a ferromagnetic semiconductor in the spin-wave region. II. Degenerate semiconductors // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1985. V. 18. P. 3533–3546.
41. *Irkhin V.Yu., Katsnelson M.I.* Ground state and electron-magnon interaction in an itinerant ferromagnet: half-metallic ferromagnets // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1990. V. 2. P. 7151.
42. *Irkhin V.Yu., Katsnelson M.I., Trefilov A.V.* On the reconstruction of the conduction electron spectrum in metal-oxide superconductors owing to the interaction with coherent atomic displacements // *Physica C.* 1989. V. 160. P. 397–410.
43. *Katsnelson M.I., Edwards D.M.* Correlation effects at the surface of an itinerant electron ferromagnet // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1992. V. 4. P. 3289.
44. *Kevan S.D.* Angle-Resolved Photoemission: Theory and Current Applications. Elsevier, Amsterdam, 1992. 615 p.
45. *Wiesendanger R., Guentherodt H.-J., Guentherodt G., Cambino R.J., Ruf R.* Observation of vacuum tunneling of spin-polarized electrons with the scanning tunneling microscope // *Phys. Rev. Lett.* 1990. V. 65. P. 247.
46. *Chioncel L., Katsnelson M.I., de Groot R.A., Lichtenstein A.I.* Nonquasiparticle states in the half-metallic ferromagnet NiMnSb // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 68. P. 144425.
47. *Fujiwara H. et al.* Observation of intrinsic half-metallic behavior of $\text{CrO}_2(100)$ epitaxial films by bulk-sensitive spin-resolved PES // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 2017. V. 220. P. 46.
48. *Ohnuma Y., Matsuo M., Maekawa S.* Spin transport in half-metallic ferromagnets // *Phys. Rev. B.* 2016. V. 94. P. 184405.
49. *Kourov N.I., Marchenkov V.V., Korolev A.V., Belozeroва K.A., Weber H.W.* Peculiarities of the electronic transport in Co_2CrAl and Co_2CrGa half-metallic ferromagnets // *Curr. Appl. Phys.* 2015. V. 15. P. 839.
50. *Коуров Н.И., Марченков В.В., Пушкин В.Г., Белозерова К.А.* Особенности электрических свойств ферромагнитных сплавов Гейслера Ni_2MnGa и Co_2CrGa // *ЖЭТФ.* 2013. Т. 144. С. 141–146.
51. *Felser C., Fecher G.H.* Spintronics: from Materials to Devices. New York, USA: Springer, 2013. 369 p.
52. *Felser C., Hillebrands B.* New materials with high spin polarization: half-metallic Heusler compounds // *J. of Physics D: Appl. Physics.* 2007. V. 40. № 6. P. E01.
53. *Bombor D., Blum C.G.F., Volkonskiy O., Rodan S., Wurmehl S., Hess C., Büchner B.* Half-metallic ferromagnetism with unexpectedly small spin splitting in the Heusler compound Co_2FeSi // *Phys. Rev. Lett.* 2013. V. 110. P. 066601.
54. *Block T., Felser C., Jakob G. et al.* Large negative magnetoresistance effects in $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ // *J. Solid State Chem.* 2003. V. 176. № 2. P. 646–651.
55. *Felser C., Heitkamp B., Kronast F. et al.* Investigation of a novel material for magnetoelectronics: $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ // *J. Phys. Condens. Matter.* 2003. V. 15. № 41. P. 7019–7027.
56. *Irkhin V., Katsnelson M.* Temperature dependences of resistivity and magnetoresistivity for half-metallic ferromagnets // *Eur. Phys. J. B.* 2002. V. 30. P. 481–486.
57. *Srinivas K., Manivel Raja M., Kamat S.V.* Effect of partial substitution of silicon by other sp -valent elements on structure, magnetic properties and electrical resistivity of Co_2FeSi Heusler alloys // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 619. P. 177–185.
58. *Marchenkov V.V., Kourov N.I., Irkhin V.Yu.* Half-metallic ferromagnets and spin gapless semiconductors // *Phys. Met. Metallogr.* 2018. V. 119. P. 1321–1324.
59. *Коуров Н.И., Марченков В.В., Белозерова К.А., Вебер Н.В.* Гальваномагнитные свойства сплавов Гейслера Fe_2YZ ($Y = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$; $Z = \text{Al}, \text{Si}$) // *ЖЭТФ.* 2015. Т. 148. № 5. С. 966.
60. *Коуров Н.И., Марченков В.В., Перевозчикова Ю.А., Вебер Н.В.* Гальваномагнитные свойства сплавов Гейслера Co_2YAl ($Y = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$) // *ФТТ.* 2017. Т. 59. С. 63.
61. *Коуров Н.И., Марченков В.В., Перевозчикова Ю.А., Еистерер М.* Гальваномагнитные свойства сплавов Гейслера Co_2FeZ ($Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$) // *ФТТ.* 2017. Т. 59. С. 2330.
62. *Марченков В.В., Ирхин В.Ю., Перевозчикова Ю.А., Терентьев П.Б., Семянникова А.А., Марченкова Е.Б., Еистерер М.* Кинетические свойства и полуметаллический магнетизм в сплавах Гейслера Mn_2YAl // *ЖЭТФ.* 2019. Т. 155. № 6. С. 1083.
63. *Marchenkov V.V., Perevozchikova Yu.A., Semiannikova A.A., Korenistov P.S., Marchenkova E.B., Domozhirova A.N.* Features of the electroresistivity, magnetic and galvanomagnetic characteristics in Co_2MeSi Heusler alloys // *Low Temp. Phys.* 2021. V. 47. P. 61.
64. *Kuebler J., Williams J.R. and Sommers C.B.* Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys // *Phys. Rev. B.* 1983. V. 28. P. 1745.
65. *Halilov S.V., Kulatov E.T.* Electron and magneto-optical properties of half-metallic ferromagnets and uranium monochalcogenide // *J. Phys.: Cond. Mat.* 1991.

- V. 3. P. 6363–6374; Zh. Eksp. Theor. Fiz. 1989. V. 98. P. 1778.
66. *Matar S., Mohn P., Demazeau G., Siberchicot B.* The calculated electronic and magnetic structures of Fe_4N and Mn_4N // J. Phys. France. 1988. V. 49. P. 1761–1768.
 67. *Schwarz K.* CrO_2 predicted as a half-metallic ferromagnet // J. Phys. F. 1986. V. 16. P. L211.
 68. *Fujii S., Sugimura S., Ishida S. and Asano S.* Hyperfine fields and electronic structures of the Heusler alloys Co_2MnX ($X = \text{Al, Ga, Si, Ge, Sn}$) // J. Phys.: Cond. Mat. 1990. V. 2. P. 8583.
 69. *Ghosh S., Ghosh S.* Systematic understanding of half-metallicity of ternary compounds in Heusler and Inverse Heusler structures with 3d and 4d elements // Phys. Scr. 2019. V. 94. P. 125001.
 70. *Galanakis I., Mavropoulos P., Dederichs P.H.* Electronic structure and Slater-Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles // Phys. D: Appl. Phys. 2006. V. 39. P. 765.
 71. *Chen X.Q., Podloucky R., Rogl P.* Ab initio prediction of half-metallic properties for the ferromagnetic Heusler alloys Co_2MSi ($M = \text{Ti, V, Cr}$) // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. P. 113901.
 72. *Miura Y., Shirai M., Nagao K.* Ab initio study on stability of half-metallic Co-based full-Heusler alloys // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. P. 08J112.
 73. *Ozdogan K., Sasioglu E., Galanakis I.* Slater-Pauling behavior in LiMgPdSn-type multifunctional quaternary Heusler materials: Half-metallicity, spin-gapless and magnetic semiconductors // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. P. 193903.
 74. *Kundu A., Ghosh S., Banerjee R., Ghosh S., Sanyal B.* New quaternary half-metallic ferromagnets with large Curie temperatures // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 1803.
 75. *Bainsla L., Mallick A.I., Coelho A.A., Nigam A.K., Varaprasad B.S.D.Ch.S., Takahashi Y.K., Alam A., Suresh K.G., Hono K.* High spin polarization and spin splitting in equiatomic quaternary CoFeCrAl Heusler alloy // J. Magn. Magn. Mater. 2015. V. 394. P. 82.
 76. *Bahnes A., Boukortt A., Abbassa H., Aimouch D.E., Hayn R., Zaoui A.* Half-metallic ferromagnets behavior of a new quaternary Heusler alloys CoFeCrZ ($Z = \text{P, As and Sb}$): Ab-initio study // J. Alloys Compd. 2018. V. 731. P. 1208.
 77. *Соколов А.В.* Оптические свойства металлов. М.: ГИФМЛ, 1961. 464 с.
 78. *Kirillova M.M., Makhnev A.A., Shreder E.I., Dyakina V.P., Gorina N.B.* Interband Optical Absorption and Plasma Effects in Half-Metallic XMnY Ferromagnets // Phys. Stat. Sol. (b). 1995. V. 187. P. 231–240.
 79. *Шредер Е.И., Свяжгин А.Д., Белозерова К.А.* Оптические свойства сплавов Гейслера Co_2FeSi , Co_2FeAl , Co_2CrAl , Co_2CrGa // ФММ. 2013. Т. 114. № 5. С. 982–987.
 80. *Kandpal H.C., Fecher G.H., Felser C.* Calculated electronic and magnetic properties of the half-metallic, transition metal based Heusler compounds // J. Physics D: Appl. Phys. 2007. V. 40. P. 1507–1523.
 81. *Galanakis I., Mavropoulos Ph.* Spin-polarization and electronic properties of half-metallic Heusler alloys calculated from first principles // J. Phys.: Cond. Mat. 2007. V. 19. P. 315213.
 82. *Feng W., Fu X., Wan C., Yuan Zh., Han X., Van Quang N., Cho S.* Spin gapless semiconductor like Ti_2MnAl film as a new candidate for spintronics application // Phys. Status Solidi RRL. 2015. V. 9. P. 641.
 83. *Xu G.Z., Liu E.K., Du Y., Li G.J., Liu G.D., Wang W.H., Wu G.H.* A new spin gapless semiconductors family: Quaternary Heusler compounds // EPL. 2013. V. 102. P. 17007.
 84. *Dhakal R., Nepal S., Ray R.B., Paudel R., Kaphle G.C.* Effect of doping on SGS and weak half-metallic properties of inverse Heusler Alloys // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 503. P. 166588.
 85. *Gao Q., Opahle I., Zhang H.* High-throughput screening for spin-gapless semiconductors in quaternary Heusler compounds // Phys. Rev. Materials. 2019. V. 3. P. 024410.
 86. *Rani D., Enamullah, Bainsla L., Suresh K.G., Alam A.* Spin-gapless semiconducting nature of Co-rich $\text{Co}_{1+x}\text{Fe}_{1-x}\text{CrGa}$ // Phys. Rev. B. 2019. V. 99. P. 104429.
 87. *Bainsla L., Mallick A.I., Manivel Raja M., Coelho A.A., Nigam A.K., Johnson D.D., Alam A., Suresh K.G.* Origin of spin gapless semiconductor behavior in CoFeCrGa : Theory and Experiment // Phys. Rev. B. 2015. V. 92. P. 045201.
 88. *Barwal V., Behera N., Husain S., Gupta N.K., Hait S., Pandey L., Mishra V., Chaudhary S.* Spin gapless semiconducting behavior in inverse Heusler $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_{1+x}\text{Al}$ ($0 \leq x \leq 1.75$) thin films // J. Magn. Magn. Mater. 2021. V. 518. P. 167404.
 89. *Bainsla L., Mallick A.I., Manivel Raja M., Nigam A.K., Varaprasad B.S.D.Ch.S., Takahashi Y.K., Alam A., Suresh K.G., Hono K.* Spin gapless semiconducting behavior in equiatomic quaternary CoFeMnSi Heusler alloy // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. P. 104408.
 90. *Özdoğan K., Galanakis I.* Stability of spin-gapless semiconducting behavior in Ti_2CoSi , Ti_2MnAl , and Ti_2VAs Heusler compounds // Phys. Rev. Mater. 2021. V. 5. P. 024409.
 91. *Galanakis I., Özdoğan K., Şaşıoğlu E.* Spin-filter and spin-gapless semiconductors: The case of Heusler compounds // AIP Adv. 2016. V. 6. P. 055606.
 92. *Шредер Е.И., Махнев А.А., Лукоянов А.В., Марченков В.В.* Электронная структура и оптические свойства сплава $\text{Mn}_{1.8}\text{Co}_{1.2}\text{Al}$ и состояние спинового бесщелевого полупроводника // ФММ. 2018. Т. 119. № 11. С. 1127–1131.
 93. *Xu X.D., Chen Z.X., Sakuraba Y. et al.* Microstructure, magnetic and transport properties of a Mn_2CoAl Heusler compound // Acta Mater. 2019. V. 176. P. 33–42.
 94. *Fu H., Li Y., Ma L. et al.* Structures, magnetism and transport properties of the potential spin-gapless semiconductor CoFeMnSi alloy // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 473. P. 16–20.
 95. *Narang P., Garcia C.A.C., Felser C.* The topology of electronic band structures // Nat. Mater. 2021. V. 20. P. 293–300.
 96. *Yan B., Felser C.* Topological Materials: Weyl Semimetals // Annu. Rev. Condens. Matter Phys. 2017. V. 8. P. 337.
 97. *Qi X.-L., Zhang S.-C.* Topological insulators and superconductors // Rev. Mod. Phys. 2011. V. 83. P. 1057.
 98. *Hasan M.Z., Kane C.L.* Colloquium: Topological insulators // Rev. Mod. Phys. 2010. V. 82. P. 3045.

99. *Armitage N.P., Mele E.J., Vishwanath A.* Weyl and Dirac semimetals in three-dimensional solids // *Rev. Mod. Phys.* 2018. V. 90. P. 015001.
100. *Xu S.Y., Belopolski I., Alidoust N., Neupane M., Bian G., Zhang C., Sankar R., Chang G., Yuan Z., Lee C.-C., Huang S.-M., Zheng H., Ma J., Sanchez D.S., Wang B., Bansil A., Chou F., Shibaev P.P., Lin H., Jia S., Hasan M.Z.* Discovery of a Weyl fermion semimetal and topological Fermi arcs // *Science*. 2015. V. 349. P. 613.
101. *Bernevig B.A., Hughes T.L., Zhang S.-C.* Quantum spin Hall effect and topological phase transition in HgTe quantum wells // *Science*. 2006. V. 314. P. 1757–1761.
102. *Zhang H., Liu C.-X., Qi X.-L., Dai X., Fang Z., Zhang S.-C.* Topological insulators in Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ with a single Dirac cone on the surface // *Nat. Phys.* 2009. V. 5. P. 438.
103. *Chadov S., Qi X., Kübler J., Fecher G.H., Felser C., Zhang S.C.* Tunable multifunctional topological insulators in ternary Heusler compounds // *Nat. Mater.* 2010. V. 9. P. 541–545.
104. *Lin H., Wray L.A., Xia Y., Xu S., Jia S., Cava R.J., Bansil A., Hasan M.Z.* Half-Heusler ternary compounds as new multifunctional experimental platforms for topological quantum phenomena // *Nat. Mater.* 2010. V. 9. P. 546–549.
105. *Deng K., Wan G., Deng P., Zhang K., Ding S., Wang E., Yan M., Huang H., Zhang H., Xu Z., Denlinger J., Fedorov A., Yang H., Duan W., Yao H., Wu Y., Fan S., Zhang H., Chen X., Zhou S.* Experimental observation of topological Fermi arcs in type-II Weyl semimetal MoTe₂ // *Nat. Phys.* 2016. V. 12. P. 1105.
106. *Wu Y., Mou D., Jo N.H., Sun K., Huang L., Bud'ko S.L., Canfield P.C., Kaminski A.* Observation of Fermi arcs in the type-II Weyl semimetal candidate WTe₂ // *Phys. Rev. B*. 2016. V. 95. P. 121113(R).
107. *Wang Z. et al.* Time-reversal-breaking Weyl fermions in magnetic Heusler alloys // *Phys. Rev. Lett.* 2016. V. 117. P. 236401.
108. *Kübler J., Felser C.* Weyl points in the ferromagnetic Heusler compound Co₂MnAl // *Europhys. Lett.* 2016. V. 114. P. 47005.
109. *Wang Z., Weng H., Wu Q., Dai X., and Fang Z.* Three-dimensional Dirac semimetal and quantum transport in Cd₃As₂ // *Phys. Rev. B*. 2013. V. 88. P. 125427.
110. *Liu Z.K. et al.* Discovery of a three-dimensional topological Dirac semimetal, Na₃Bi // *Science*. 2014. V. 343. P. 864–867.
111. *Liu J., Vanderbilt D.* Weyl semimetals from noncentrosymmetric topological insulators // *Phys. Rev. B*. 2014. V. 90. P. 155316.
112. *Ирхин В.Ю., Скрябин Ю.Н.* Электронные состояния и аномальный эффект Холла в сильнокоррелированных топологических системах // *ЖЭТФ*. 2021. T. 160. C. 139–148.
113. *Suzuki T., Chisnell R., Devarakonda A. et al.* Large anomalous Hall effect in a half-Heusler antiferromagnet // *Nat. Phys.* 2016. V. 12. P. 1119–1123.
114. *Belopolski I., Manna K., Sanchez D.S. et al.* Discovery of topological Weyl fermion lines and drumhead surface states in a room temperature magnet // *Science*. 2019. V. 365. P. 1278.
115. *Yang H., Sun Y., Zhang Y. et al.* Topological Weyl semimetals in the chiral antiferromagnetic materials Mn₃Ge and Mn₃Sn // *New J. Phys.* 2017. V. 19. P. 015008.
116. *Ogasawara T., Kim J.-Y., Ando Y., Hirohata A.* Structural and antiferromagnetic characterization of non-collinear D0₁₉ Mn₃Ge polycrystalline film // *J. Magn. Magn. Mater.* 2019. V. 473. P. 7.
117. *Zhang Y., Sun Y., Yang H. et al.* Strong anisotropic anomalous Hall effect and spin Hall effect in the chiral antiferromagnetic compounds Mn₃X (X = Ge, Sn, Ga, Ir, Rh, and Pt). *Phys. Rev. B*. 2017. V. 95. P. 075128.
118. *Yanagi Y., Ikeda J., Fujiwara K. et al.* First-principles investigation of magnetic and transport properties in hole-doped shandite compounds Co₃In_xSn_{2-x}S₂ // *Phys. Rev. B*. 2021. V. 103. P. 205112.
119. *Chadov S., Wu S.C., Felser C., Galanakis I.* Stability of Weyl points in magnetic half-metallic Heusler compounds // *Phys. Rev. B*. 2017. V. 96. P. 024435.
120. *Shi W., Muechler L., Manna. K.* Prediction of a magnetic Weyl semimetal without spin-orbit coupling and strong anomalous Hall effect in the Heusler compensated ferrimagnet Ti₂MnAl // *Phys. Rev. B*. 2018. V. 97. P. 060406.
121. *Guin S.N., Manna K., Noky J. et al.* Anomalous Nernst effect beyond the magnetization scaling relation in the ferromagnetic Heusler compound Co₂MnGa // *NPG Asia Mater.* 2019. V. 11. P. 16.
122. *Ernst B., Sahoo R., Sun Y. et al.* Anomalous Hall effect and the role of Berry curvature in Co₂TiSn Heusler films // *Phys. Rev. B*. 2019. V. 100. P. 054445.
123. *Chaudhary P., Dubey K.K., Shukla G.K. et al.* Role of chemical disorder in tuning the Weyl points in vanadium doped Co₂TiSn // arXiv:2102.13389v1 [cond-mat.mtrl-sci] 26 Feb 2021.
124. *Leiva L., Granville S., Zhang Y. et al.* Giant spin Hall angle in the Heusler alloy Weyl ferromagnet Co₂MnGa // *Phys. Rev. B*. 2021. V. 103. P. L041114.
125. *Xu L., Li X., Ding L. et al.* Anomalous transverse response of Co₂MnGa and univalence of the room-temperature $\alpha_{Aij}/\sigma_{Aij}$ ratio across topological magnets // *Phys. Rev. B*. 2020. V. 101. P. 180404.
126. *Huang C.-Y., Aramberrri H., Lin H. et al.* Noncollinear magnetic modulation of Weyl nodes in ferrimagnetic Mn₃Ga // *Phys. Rev. B*. 2020. V. 102. P. 094403.
127. *Sumida K., Sakuraba Y., Masuda K. et al.* Spin-polarized Weyl cones and giant anomalous Nernst effect in ferromagnetic Heusler films // *Commun. Mater.* 2020. V. 1. P. 89.
128. *Kono T., Kakoki M., Yoshikawa T. et al.* Visualizing half-metallic bulk band structure with multiple Weyl cones of the Heusler ferromagnet // *Phys. Rev. Lett.* 2020. V. 125. P. 216403.
129. *Roy S., Singha R., Ghosh A. et al.* Anomalous Hall effect in half-metallic Heusler compound Co₂TiX (X = Si, Ge) // *Phys. Rev. B*. 2020. V. 102. P. 085147.
130. *Amrich O., Monir M. El A., Baltach H., Omran S.B., Sun X.-W., Wang X., Al-Douri Y., Bouhemadou A., Khenata R.* Half-metallic ferrimagnetic characteristics of Co₂YZ (Z = P, As, Sb, and Bi) new full-Heusler alloys: a DFT study // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2018. V. 3. № 1. P. 241–250.
131. *Jain R., Lakshmi N., Jain V.K., Jain V., Chandra A.R., Venugopalan K.* Electronic structure, magnetic and optical properties of Co₂TiZ (Z = B, Al, Ga, In) Heusler alloys // *J. Magn. Magn. Mater.* 2018. V. 448. P. 278–286.

132. *Sukhender, Mohan L., Kumar S., Sharma D., Verm A.S.* Structural, electronic, optical and magnetic properties of Co_2CrZ ($Z = \text{Al, Bi, Ge, Si}$) Heusler compounds // *East Eur. J. Phys.* 2020. V. 2. P. 69–80.
133. *Li Y., Qin L., Huang S.Y., Zhang X.M., Li L.W.* Electronic structure, magnetic properties and martensitic transformation of Ga_2MnTM ($\text{TM} = \text{Sc, Y, Lu}$) Heusler alloys // *J. Magn. Magn. Mater.* 2021. V. 529. P. 167891.
134. *Shakil M., Mushtaq S., Zeba I., Gillani S.S.A., Khan M.I., Arshad H., Rafique M.* Structural, electronic, magnetic and thermoelectric properties of full Heusler alloys Co_2YZ ($Z = \text{S, Ge, Se}$): A first principles calculation // *Physica B: Condens. Matter.* 2021. V. 602. P. 412558.
135. *Mubarak A.A., Saad S., Hamioud F., Al-Elaimi M.* Structural, thermo-elastic, electro-magnetic and thermoelectric attributes of quaternary CoNbMnX ($X = \text{Al, Si}$) Heusler alloys // *Solid State Sci.* 2021. V. 111. P. 106397.
136. *El Krimi Y., Masrour R., Jabar A.* A comparative study of structural electronic and magnetic properties of full-Heuslers Co_2MnZ ($Z = \text{Al, Ge and Sn}$) // *J. Mol. Struct.* 2020. V. 1220. P. 128707.
137. *Marchenkov V.V., Perevozchikova Yu.A., Kourov N.I., Irkhin V.Yu., Eisterer M., Gao T.* Peculiarities of the electronic transport in half-metallic Co-based Heusler alloys // *J. Magn. Magn. Mater.* 2018. V. 459. P. 211.
138. *Marchenkov V.V., Irkhin V.Y., Perevozchikova Y.A.* Peculiarities of electronic transport and magnetic state in half-metallic ferromagnetic and spin gapless semiconducting Heusler alloys // *Phys. Met. Metallogr.* 2019. V. 120. P. 1325–1332.
139. *Перевозчикова Ю.А., Семянникова А.А., Доможирова А.Н., Терентьев П.Б., Марченкова Е.Б., Патраков Е.И., Еистерер М., Коренистов П.С., Марченков В.В.* Экспериментальное наблюдение аномалий электрических, магнитных и гальваномагнитных свойств сплавов Гейслера на основе кобальта при изменении содержания переходных элементов // *ФНТ.* 2019. Т. 45. № 7. С. 921–927.
140. *Semiannikova A.A., Perevozchikova Yu.A., Irkhin V.Yu., Marchenkova E.B., Korenistov P.S., Marchenkov V.V.* Electronic, magnetic and galvanomagnetic properties of Co-based Heusler alloys: possible states of a half-metallic ferromagnet and spin gapless semiconductor // *AIP Adv.* 2021. V. 11. P. 15139–15143.
141. *Luo H., Zhu Z., Ma L. et al.* Effect of site preference of 3d atoms on the electronic structure and half-metallicity of Heusler alloy Mn_2YAl // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. V. 41. P. 055010.
142. *Faleev S.V., Ferrante Y., Jeong J., Samant M.G., Jones B., Parkin S.S.P.* Heusler compounds with perpendicular magnetic anisotropy and large tunneling magnetoresistance // *Phys. Rev.* 2017. V. 1. P. 024402.
143. *Makinistian L., Faiz M.M., Panguluri R.P., Balke B., Wurmehl S., Felser C. et al.* On the half-metallicity of Co_2FeSi Heusler alloy: an experimental and ab initio study // *Phys. Rev. B.* 2013. V. 87. P. 220402.
144. *Jamer M.E., Wang Y.J., Stephen G.M. et al.* Compensated ferrimagnetism in the zero-moment Heusler alloy Mn_3Al // *Phys. Rev. Appl.* 2017. V. 7. P. 064036.
145. *Chatterjee S., Dutta P., Singha P., Giri S., Banerjee A.* Emergence of compensated ferrimagnetic state in $\text{Mn}_{2-x}\text{Ru}_{1+x}\text{Ga}$ ($x = 0.2, 0.5$) alloys // *J. Magn. Magn. Mater.* 2021. V. 532. P. 167956.
146. *Шредер Е.И., Лукоянов А.В., Марченков В.В.* Оптические свойства и электронная структура сплавов $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ ($x = 0, 0.4, 0.6, 1.0$) // *ФТТ.* 2016. Т. 58. № 1. С. 158–162.
147. *Buchelnikov V.D., Sokolovskiy V.V., Miroshkina O.N., Baigutlin D.R., Zagrebin M.A., Barbiellini B., Lähderanta E.* Prediction of a Heusler alloy with switchable metal-to-half-metal behavior // *Phys. Rev. B.* 2021. V. 103. P. 054414.
148. *Hou Z.P., Wang Y., Xu G.Z., Zhang X.M., Liu E.K., Wang W.Q., Liu Z.Y., Xi X.K., Wang W.H., Wu G.H.* Transition from semiconducting to metallic-like conducting and weak antilocalization effect in single crystals of LuPtSb // *Appl. Phys. Lett.* 2015. V. 10. P. 102102.
149. *Ludbrook B.M., Dubuis G., Puichaud A.H., Ruck B.J., Granville S.* Nucleation and annihilation of skyrmions in Mn_2CoAl observed through the topological Hall effect // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 13620.
150. *Ghosh S.* Insights into the half-metallicity in Heusler compounds with 3d and 4d transition metal elements // *PhD Thesis, Indian Institute of Technology Guwahati, Asam, India, 2019.*
151. *Ahmad A., Srivastava S.K., Das A.K.* Phase stability and the effect of lattice distortions on electronic properties and half-metallic ferromagnetism of Co_2FeAl Heusler alloy: an ab initio study // *J. Phys. Condens. Matter.* 2020. V. 32. P. 415606.
152. *Adebambo P.O., Adetunji B.I., Olowofela J.A., Oguntuase J.A., Adebayo G.A.* Prediction of metallic and half-metallic structure and elastic properties of $\text{Fe}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}$ Heusler alloys // *Physica B: Condens. Matter.* 2016. V. 485. P. 103–109.
153. *Azar S.M., Hamad B.A., Khalifeh J.M.* Structural, electronic and magnetic properties of $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{ZFe}_{3-x}\text{Mn}_x$ ($Z = \text{Al, Ge, Sb}$) Heusler alloys // *J. Magn. Magn. Mater.* 2012. V. 324. P. 1776–1785.
154. *Uvarov N.V., Kudryavtsev Y.V., Kravets A.F., Vovk A.Ya., Borges R.P., Godinho M., Korenivski V.* Electronic structure, optical and magnetic properties of Co_2FeGe Heusler alloy films // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 112. P. 063909.
155. *Dash S., Lukoyanov A.V., Nancy N., Mishra D., Rasi U.P.M., Gangineni R.B., Vasundhara M., Patra M.* Structural stability and magnetic properties of Mn_2FeAl alloy with a β -Mn structure // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 513. P. 167205.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.125.523.348

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ МНОГОСЛОЙНОЙ СИСТЕМЫ СПИНОВ 3/2 В МОДЕЛИ БЛЮМА–КАПЕЛЯ

© 2021 г. Х. Саади^а, Р. Ахарруш^а, М. Мадани^б, Н. Хашем^с, М. Эль Бузиани^{а, *}

^аОтдел теоретической физики, Лаборатория физики конденсированного состояния, Факультет естественных наук, Университет им. Шуаиба Дуккали, п/я 20, 24000 Эль Джадида, Марокко

^бФизико-химическое отделение, Региональный центр профессионального образования и профессиональной подготовки CRMEF, 50000 Мекнес, Марокко

^сЛаборатория промышленных технологий, Научно-технический факультет, Университет им. Мохаммеда бен Абделлаха, 30050 Фес, Марокко

*e-mail: elbouziani.m@ucd.ac.ma

Поступила в редакцию 27.06.2020 г.

После доработки 01.04.2021 г.

Принята к публикации 18.08.2021 г.

Магнитные свойства, фазовые диаграммы и гистерезисное поведение многослойной системы спинов 3/2 в модели Блюма–Капля (БК) – изучены методом Монте-Карло. Сначала мы установили фазовые диаграммы основного состояния для температуры $T = 0$ К. Затем мы построили графики температурных вариаций намагниченностей каждого из двух блоков спинов 3/2 и их суммарной намагниченности, а также соответствующие фазовые диаграммы, чтобы исследовать влияние некоторых параметров гамильтониана БК-модели, а именно, обменного взаимодействия, кристаллического поля и числа слоев 3/2 спинов обоих блоков системы. Наконец, мы проанализировали поведение системы в случаях возникновения одной и трех петель гистерезиса. Данная работа выявила наличие ряда специфических черт системы, особенно существование линий фазовых переходов второго и первого рода, а также изолированных критических предельных точек.

Ключевые слова: многослойная система, модель Блюма–Капля

DOI: 10.31857/S0015323021120093

ВВЕДЕНИЕ

Многослойные магнитные системы стали сегодня предметом особого внимания в плане развития новых технологий и технических устройств, от магнитных носителей информации до нового вида компьютерной памяти [1]. В этой связи появился ряд работ, посвященных экспериментальному и теоретическому изучению свойств этих систем.

Особое внимание со стороны экспериментаторов было уделено многим многослойным системам, таким как as Fe/Si , Fe/Co , Fe/Cr , Fe/Ni , Au/Ni , Ag/Ni , Pd/Co , Pd/Fe и NiFe/Ag [2–6]. Вместе с тем существуют определенные методы производства систем этого типа, например, метод электронно-лучевого испарения в условиях сверхвысокого вакуума. [7] и радиочастотного распыления [8]. В теоретическом аспекте, переходы в многослойных структурах рассчитывают в рамках нескольких подходов, а именно, теории эффективного поля (ТЭП) с корреляциями [9, 10], метода функций Грина (МФГ) [11], в приближении среднего поля (ПСП) [12, 13], моделирования методом Монте-Карло (МКМ) [12, 14].

Для изучения фазовых переходов многослойных систем предложено множество моделей, таких как модели Изинга, Блюма–Капля (БК) и Блюма–Эмери–Гриффитса (БЭГ). В этом исследовании мы использовали БК модель, которую можно определить как модель Изинга со спином 1, с кристаллическим полем; она введена Блюмом [15] и, независимо Капелем [16] для объяснения магнитных фазовых переходов первого рода. Модель БК стала предметом нескольких работ и привела ко многим интересным разработкам.

Так или иначе, БК-модель Блюма–Капля со спинами 3/2 впервые была введена в рассмотрение для прояснения экспериментальных результатов по фазовым переходам в ванадате диспрозия DyVO_4 [17], для проверки трикритических свойств тройных смесей [18]. Изучение проводили с несколькими методами, таких как приближение среднего поля [19, 20], метод Монте-Карло [20, 21], теории эффективного поля [22] и метод ренормализационной группы (РГ) [23]. Вдобавок к указанным работам, изучающим чистые системы, модель Блюма–Капля со спинами 3/2 была привлечена для изучения многослойных систем

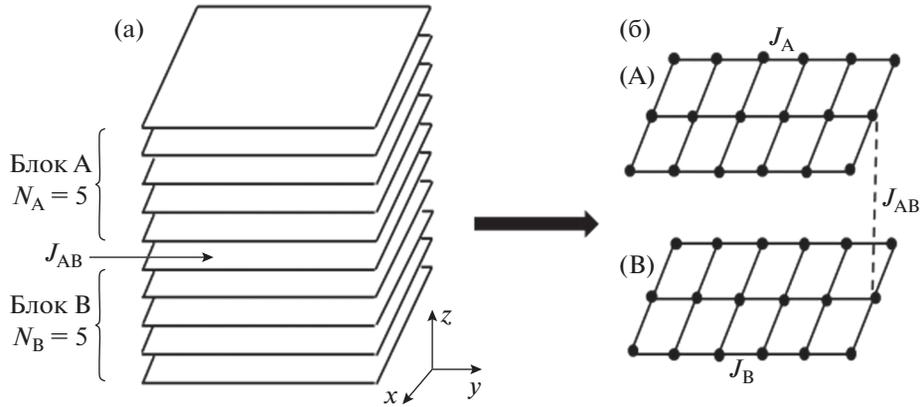


Рис. 1. Схематические представления многослойной системы, состоящей из двух блоков (А) и (В) со спинами 3/2 (черные кружки): (а) трехмерное представление и (б) представление ее поперечного сечения.

[12, 24], где было установлено, что кристаллическое поле радикальным образом влияет на магнитные переходы “порядок–беспорядок”.

В присутствии ферромагнитных взаимодействий мы можем наблюдать эффекты фрустрации обменных связей, вызванные конкуренцией между прямыми обменными взаимодействиями (ОВ) и ОВ через декорирующие “экстра” атомы, как описано в ссылке [25], используя обобщенное итерационное преобразование модели Изинга на декорированных двумерных решетках.

Нашей целью в данной работе является определение посредством моделирования методами Монте-Карло влияния конкретных параметров гамильтониана системы на магнитные свойства, вид фазовых диаграмм и петель гистерезиса в многослойных системах, описываемых моделью Блюма–Капеля со спинами 3/2. План построения данной статьи таков: в разд. 2 мы кратко представляем указанную исследовательскую (БК) модель наряду с кратким обзором метода моделирования Монте-Карло. В разд. 3 продемонстрированы и обсуждены эффекты обменных взаимодействий и кристаллического поля на магнитные свойства, а также гистерезисное поведение многослойных систем. Наконец, в разд. 4 мы приводим наше заключение.

МОДЕЛЬ И МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДАМИ МОНТЕ-КАРЛО

Рассмотрим ферромагнитную многослойную модельную систему Блюма–Капеля, состоящую из двух блоков спинов $S = 3/2$ – (А) и (В), с числом слоев $N_A = 5$ и $N_B = 5$ соответственно. Гамильтониан H , описывающий данную систему, имеет вид:

$$H = -J_A \sum_{\substack{\langle i,j \rangle \\ i \in (A) \\ j \in (A)}} S_i S_j - J_B \sum_{\substack{\langle k,l \rangle \\ k \in (B) \\ l \in (B)}} S_k S_l - J_{AB} \sum_{\substack{\langle i,k \rangle \\ i \in (A) \\ k \in (B)}} S_i S_k - \Delta \left(\sum_{i \in (A)} S_i^2 + \sum_{k \in (B)} S_k^2 \right) - h \left(\sum_{i \in (A)} S_i + \sum_{k \in (B)} S_k \right), \quad (1)$$

где $J_A > 0$ и $J_B > 0$ – параметры обменного ферромагнитного взаимодействия между двумя соседними спинами в блоках (А) и (В), соответственно; индексы $\langle i, j \rangle$ блока (А) и $\langle k, l \rangle$ блока (В). $J_{AB} > 0$ – ферромагнитное обменное взаимодействие двух соседних спинов, один из которых локализован в нижнем слое блока (А), а второй – в верхнем слое блока (В). Δ представляет собой взаимодействие с кристаллическим полем, h обозначает внешнее магнитное поле. На рис. 1 дано схематическое изображение многослойной системы со спинами 3/2.

Для моделирования системы, описываемой гамильтонианом (1), мы использовали методы моделирования Монте-Карло с привлечением алгоритма Метрополиса [26]. Периодические граничные условия накладываются вдоль осей x и y , число спинов вдоль которых на каждой из осей равно $N = 30$, в то время как свободные граничные условия накладываются вдоль оси z , число слоев вдоль которой равно $N_0 = N_A + N_B = 10$.

Средние значения различных физических величин рассчитывали при каждой из температур, используя 10^5 МК шагов на узел после исключения результата первых 2×10^4 МК шагов на узел с целью балансировки системы.

Среди физических величин, рассчитанных указанным образом, мы рассматриваем:

– намагниченность на узел m_A и m_B для блоков (А) и (В) соответственно:

$$m_A = \frac{1}{N_{AS}} \sum_{i \in (A)} S_i \quad \text{и} \quad m_B = \frac{1}{N_{BS}} \sum_{k \in (B)} S_k, \quad (2)$$

где $N_{AS} = N \times N \times N_A$ и $N_{BS} = N \times N \times N_B$ – число спинов S в блоках (А) и (В), соответственно;

– суммарная намагниченность на узел:

$$M_T = \frac{m_A + m_B}{2}; \quad (3)$$

– суммарная восприимчивость на узел:

$$\chi_T = \beta N_T (\langle M_T^2 \rangle - \langle M_T \rangle^2). \quad (4)$$

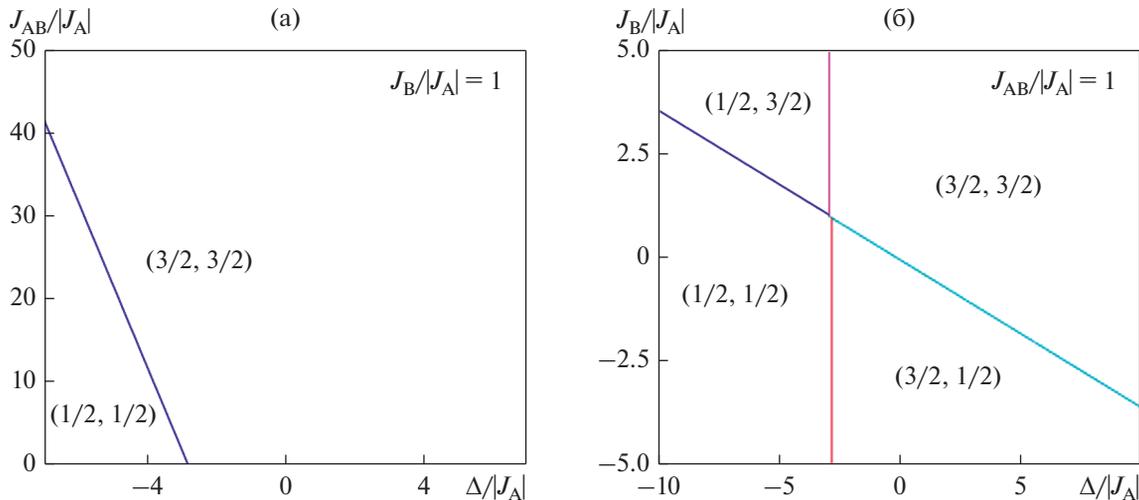


Рис. 2. Фазовые диаграммы основного состояния: (а) в плоскости $(\Delta/|J_A|, J_{AB}/|J_A|)$ для $J_B/|J_A| = 1$ и $h = 0$, и (б) в плоскости $(\Delta/|J_A|, J_B/|J_A|)$ для $J_{AB}/|J_A| = 1$ и $h = 0$.

Здесь $N_T = N_0 \times N \times N$ – суммарное число узлов в рассматриваемой многослойной системе, $\beta = (k_B T)^{-1}$, где k_B – постоянная Больцмана и T – абсолютная температура. Для простоты в дальнейшем мы полагаем $k_B = 1$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Фазовые диаграммы основного состояния

Прежде чем переходить к изучению фазовых диаграмм, соответствующих $T \neq 0$ К, мы сначала исследуем фазовые диаграммы основного состояния при $T = 0$, для того чтобы определить различные возможные фазы, а также проверить результаты, которые будут найдены на диаграммах состояния при конечных температурах. Эти диаграммы получены после аналитического “представления” формулы (1) и сравнения энергий основного состояния различных фаз.

На рис. 2 приведены фазовые диаграммы основного состояния системы в отсутствие внешнего магнитного поля ($h = 0$), при $N_A = N_B = 5$ в двух плоскостях фазового пространства: в плоскости $(\Delta/|J_A|, J_{AB}/|J_A|)$ при $J_B/|J_A| = 1$ и в плоскости $(\Delta/|J_A|, J_B/|J_A|)$ при $J_{AB}/|J_A| = 1$.

Из рис. 2а мы находим только две упорядоченные ферромагнитные фазы в плоскости $(\Delta/|J_A|, J_{AB}/|J_A|)$, со значениями $(m_A = 1/2, m_B = 1/2)$ и $(m_A = 3/2, m_B = 3/2)$; эти две фазы разделены линией перехода первого рода уравнения: $J_{AB}/|J_A| = -10 \times \Delta/|J_A| - 28$. Вместе с тем, как следует из рис. 2б, мы делаем вывод о появлении в плоскости $(\Delta/|J_A|, J_B/|J_A|)$ двух новых фаз в дополнение к тем, что получены в первой из рассматриваемых плоскостей, а именно, $(m_A = 1/2, m_B = 3/2)$ и $(m_A = 3/2, m_B = 1/2)$; эти четыре фазы разделены четырьмя ли-

ниями фазовых переходов первого рода, определяемых следующими уравнениями:

$J_B/|J_A| = -(5/14) \times \Delta/|J_A| - (1/56)$ между фазами $(1/2, 3/2)$ и $(1/2, 1/2)$; $J_B/|J_A| = -(5/14) \times \Delta/|J_A| - (3/56)$ между фазами $(3/2, 3/2)$ и $(3/2, 1/2)$; $\Delta/|J_A| = -59/20$ между фазами $(1/2, 3/2)$ и $(3/2, 3/2)$; и $\Delta/|J_A| = -57/20$ между фазами $(1/2, 1/2)$ и $(3/2, 1/2)$. Окончательно отмечено, что в работе [27] получены почти такие же результаты, как у нас, особенно в отношении фаз, получаемых в плоскости $(\Delta/|J_A|, J_B/|J_A|)$.

2. Фазовые диаграммы при конечных температурах

В этом подразделе мы изучаем влияние обменного взаимодействия J_B , кристаллического поля Δ и числа слоев $N_A = N_B$ на магнитные свойства системы в отсутствие внешнего магнитного поля ($h = 0$).

Влияние обменного взаимодействия J_B

На рис. 3 и 4 представлены результаты поведения намагниченности m_A, m_B и M_T при изменении температуры для ряда значений $J_B/|J_A|$ (0.4, 1, 1.5, 2 и 2.3), при $J_{AB}/|J_A| = 0.3, \Delta/|J_A| = 0$ и $N_A = N_B = 5$.

На рис. 3а мы отмечаем: (i) для всех кривых характерно одно и то же значение насыщения 1.5; (ii) Для двух значений $J_B/|J_A|$ (0.4 и 1), мы наблюдаем, что величина критической температуры одна и та же, и что намагниченность m_A монотонно убывает от ее исходного значения 1.5 при повышении температуры системы от $T = 0$ вплоть до T_C , когда значение m_A обращается в нуль; (iii) для других значений $J_B/|J_A|$ (1.5, 2 и 2.3), мы видим, что критическая температура возрастает с увеличением $J_B/|J_A|$, а также то, что намагниченность m_A

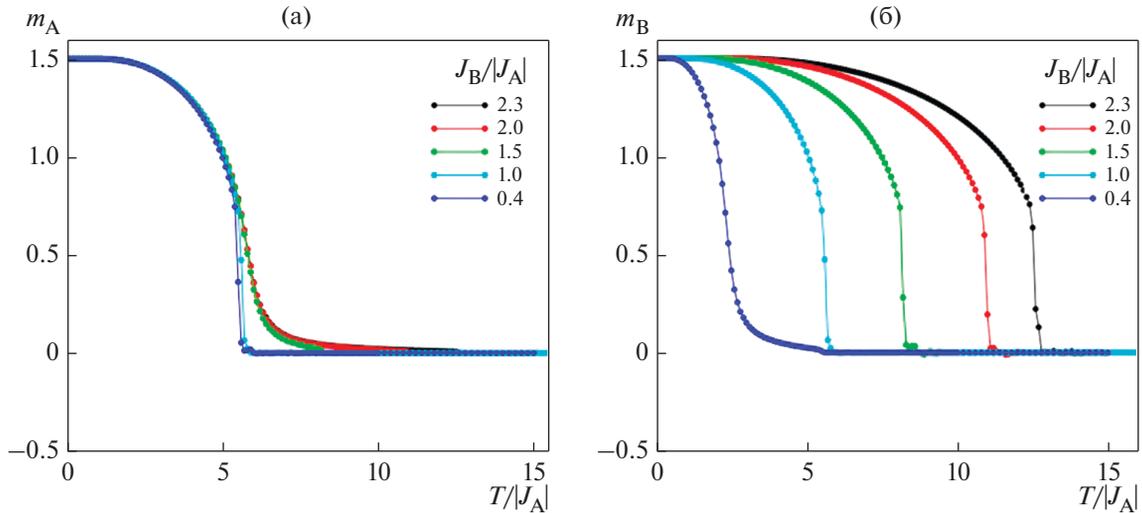


Рис. 3. Изменения с температурой намагниченностей m_A и m_B для $J_{AB}/|J_A| = 0.3$, $\Delta/|J_A| = 0$ и для ряда значений $J_B/|J_A|$.

асимптотически стремится к нулю при приближении к точке критической температуры.

Что касается критической температуры (T_{cr}), на рис. 3б мы отмечаем, что ее величина одинакова для двух значений $J_B/|J_A|$ (0.4 и 1), в то время как T_{cr} увеличивается с ростом значений $J_B/|J_A|$ (а именно, при 1.5, 2 и 2.3). Более того, мы видим, что намагниченность m_B убывает до нуля от значения своего насыщения 1.5. И наконец, мы отмечаем, что для $J_B/|J_A| = 0.4$ и вблизи критической температуры кривая m_B приобретает асимптотический характер (имеет вид асимптоты).

На рис. 4 показаны изменения с температурой суммарной намагниченности M_T для различных величин $J_B/|J_A|$, упомянутых выше. Как мы видим из рисунка, здесь представлены два типа кривых.

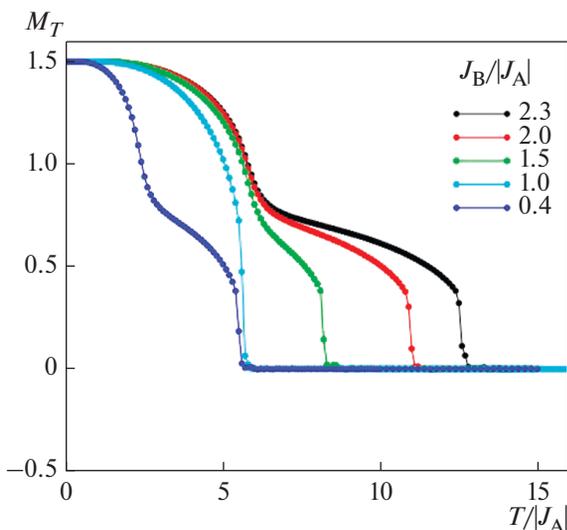


Рис. 4. Изменения с температурой суммарной намагниченности M_T для $J_{AB}/|J_A| = 0.3$, $\Delta/|J_A| = 0$ и для ряда значений $J_B/|J_A|$.

Первый тип характерен для всех кривых за исключением одной, для которой величина $J_B/|J_A|$ равна 1; она имеет ступенчатый характер, при этом суммарная намагниченность демонстрирует резкое снижение при промежуточных температурах, с последующим резким снижением в окрестности критической температуры. Второго типа появляется только при $J_B/|J_A| = 1$ и демонстрирует монотонное уменьшение M_T , сопровождаемое резким снижением вблизи критической температуры. Эти два типа именуются как S- и Q-тип соответственно, согласно классификации Нееля и Стречки [28, 29]. Эти типы были обнаружены в некоторых системах, таких как цилиндрическая Изинговская система спиновых узлов с $S = 1$ в форме нанопроволоки, в рамках теории эффективного поля [30], а также Изинговская ферромагнитная модель смешанных спинов 1/2 и 5/2, как в рамках приближения среднего поля, так и в рамках метода Монте-Карло [31].

После определения критических температур для различных $J_B/|J_A|$, мы построили приведенную на рис. 5 фазовую диаграмму в плоскости $(J_B/|J_A|, T_C/|J_A|)$, при $J_{AB}/|J_A| = 0.3$, $\Delta/|J_A| = 0$ и $N_A = N_B = 5$. Основываясь на этой диаграмме, мы можем сказать, что критическая температура остается неизменной и принимает постоянное значение ($T_C = 5.71$) для $J_B/|J_A| \leq 1$. Мы заключаем, что взаимодействие J_B не сказывается в этой области. В то же время для $J_B/|J_A| > 1$, увеличение $J_B/|J_A|$ сопровождается линейным ростом критической температуры T_C . Следует также отметить, что мы не обнаружили температуры компенсации. Эти результаты, полученные в отношении критической температуры, находят в качестве качественного согласия с результатами работ, проведенных с привлечением метода МК для изинговской ферромагнитной модели двухслойной сверхрешетки со

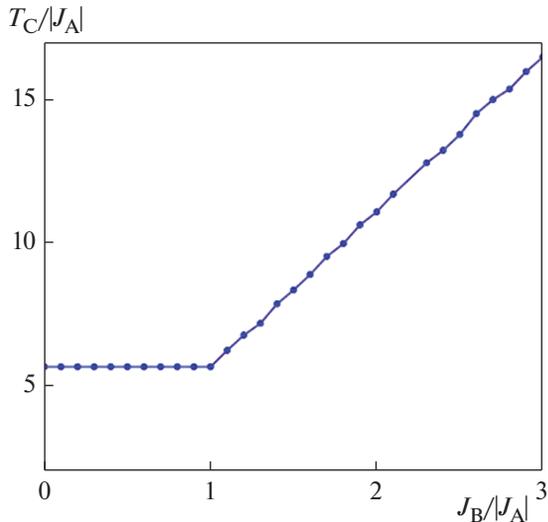


Рис. 5. Критическая температура как функция $J_B/|J_A|$ для $J_{AB}/|J_A| = 0.3$ и $\Delta/|J_A| = 0$.

смешанными спинами $1/2$ и 1 [14] и для наночастицы ядро-оболочка $(1/2, 3/2)$ [32]. Вместе с тем мы не согласны с выводами указанных работ относительно наличия температуры компенсации.

Влияние кристаллического поля Δ

На рис. 6 мы демонстрируем поведение намагниченности M_T как функции температуры для ряда значений кристаллического поля $\Delta/|J_A|$ при $J_B/|J_A| = J_{AB}/|J_A| = 1$ и $N_A = N_B = 5$. Отмечено, что в данном случае M_T может принимать значения либо m_A , либо m_B , поскольку мы полагаем $J_A = J_B = J_{AB}$. Из рис.6а для значений $\Delta/|J_A| = -8, -4, -1, 2$ и 7 следует, что намагниченность M_T уменьшается от своего значения насыщения 0.5 или 1.5 при $T = 0$ до тех пор, пока не достигнет T_C , и ис-

чезнет; для значений $\Delta/|J_A| = -8$ и -4 , кривые намагниченности берут начало от намагниченности насыщения (НН), равной 0.5 , тогда как для $\Delta/|J_A| = -1, 2$ и 7 , НН составляет 1.5 . Это соответствует результатам, которые мы уже нашли на фазовой диаграмме основного состояния. На рис.6б кривые M_T демонстрируют прерывистые скачки при низких температурах; для $\Delta/|J_A| = -3.9$, имеется единственный скачок от спинового состояния с $S = 1$ в спиновое состояние с $S = 1/2$; Тогда как для $\Delta/|J_A| = -3.7, -3.6$ и -3.5 , мы отмечаем появление двух скачков: первый – из спинового состояния с $S = 3/2$ в спиновое состояние с $S = 1$, и второй – из спинового состояния с $S = 1$ в спиновое состояние с $S = 1/2$.

Чтобы завершить обсуждение влияния кристаллического поля $\Delta/|J_A|$, мы приводим на рис. 7 диаграмму состояния в плоскости $(\Delta/|J_A|, T_C/|J_A|)$ при $J_{AB}/|J_A| = J_B/|J_A| = 1$ и $N_A = N_B = 5$. Эта диаграмма состояний свидетельствует о возможности существования трех упорядоченных фаз $O_{1/2}$ ($m_A = 1/2, m_B = 1/2$), O_1 ($m_A = 1, m_B = 1$) и $O_{3/2}$ ($m_A = 3/2, m_B = 3/2$), а также одной неупорядоченной фазы D ($m_A = 0, m_B = 0$), которая отделена от трех упорядоченных фаз линией перехода второго рода. Более того, в упорядоченной области есть две линии перехода первого рода при низких температурах. Первая линия начинается при $(\Delta/|J_A| = -4, T = 0)$ и обрывается вблизи изолированной критической конечной точки A_1 при температуре $T_1 = 0.066$, разделяя две упорядоченные фазы $O_{1/2}$ и O_1 , тогда как вторая линия начинается при $(\Delta/|J_A| = -3.75, T = 0)$ и заканчивается в критической конечной точке A_2 при температуре $T_2 = 0.043$, разделяя две упорядоченные фазы O_1 и $O_{3/2}$. Профиль этой фазовой диаграммы состояний наблюдали и в других работах [31, 33], особенно при изучении БК-модели со спинами $3/2$ методами ПСП

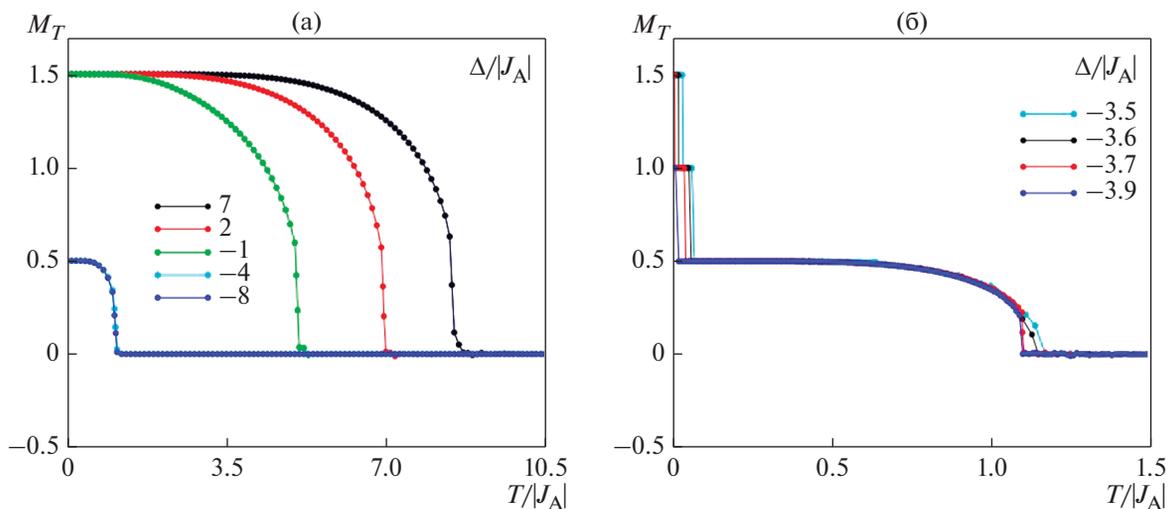


Рис. 6. Суммарная намагниченность M_T как функция температуры для отдельных значений $\Delta/|J_A|$ для $J_{AB}/|J_A| = J_B/|J_A| = 1$; (а) для $\Delta/|J_A| = -8, -4, -1, 2$ и 7 , и (б) для $\Delta/|J_A| = -3.9, -3.7, -3.6$ и -3.5 .

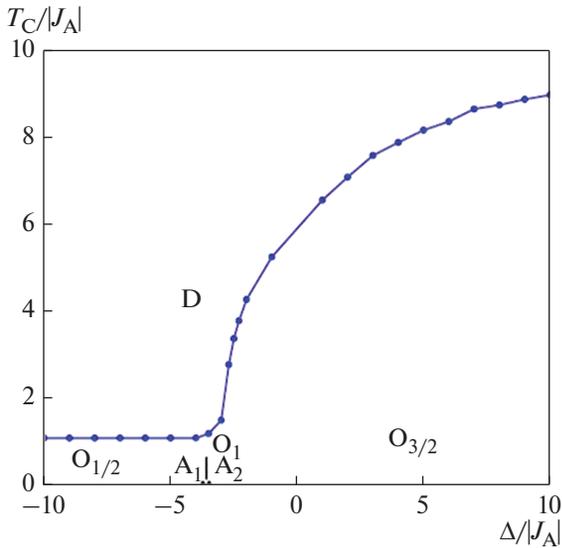


Рис. 7. Фазовая диаграмма многослойной системы Блюме–Капеля со спинами $3/2$ в плоскости $(\Delta/|J_A|, T_C/|J_A|)$ для $J_{AB}/|J_A| = J_B/|J_A| = 1$. A_1 и A_2 – две критические конечные точки.

и в анализе серии [34]. Последний метод исследования дает только одну линию перехода первого рода в упорядоченной области с завершением в критической конечной точке. Теперь, сравнивая нашу фазовую диаграмму с диаграммой, найденной в БК изинговской многослойной модели спинов 1 [35], становится ясно, что эта последняя диаграмма характеризуется линией перехода (порядок–беспорядок) второго рода, начинающейся с $T = 0$ К, в отличие от нас.

Влияние числа слоев $N_A = N_B$

Для изучения влияния размера блоков $N_A = N_B$ на намагниченность m_A , m_B и M_T , мы построили

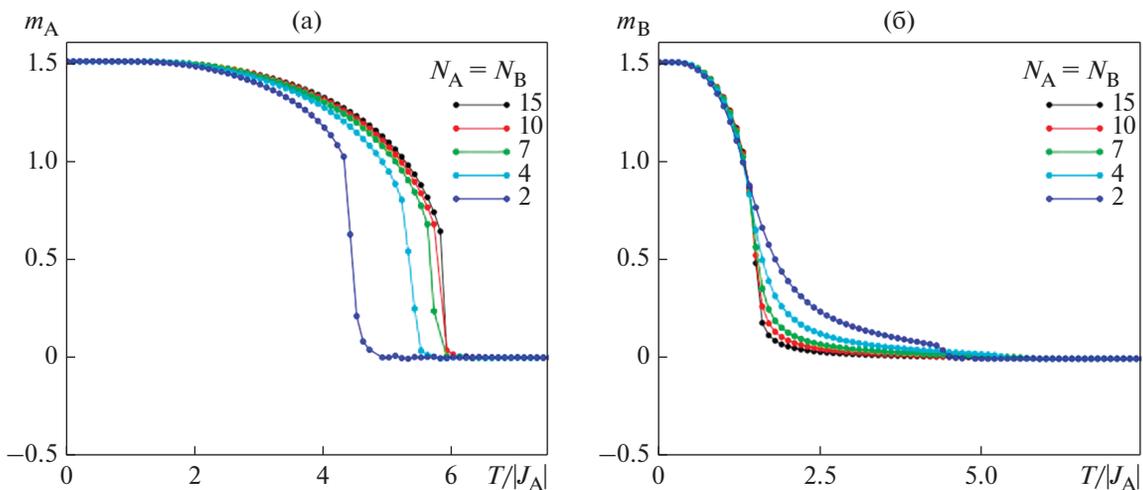


Рис. 8. Поведение намагниченностей m_A и m_B с температурой для различных значений $N_A = N_B$ и для $J_{AB}/|J_A| = 0.3$, $J_B/|J_A| = 0.25$ и $\Delta/|J_A| = 0$.

температурные зависимости этих величин на рис. 8 и 9 для $J_{AB}/|J_A| = 0.3$, $J_B/|J_A| = 0.25$, $\Delta/|J_A| = 0$ и для некоторых значений $N_A = N_B$ (2, 4, 7, 10 и 15).

Из рис. 8 видно, что для всех выбранных значений $N_A = N_B$ графики намагниченности m_A и m_B берут начала от намагниченности насыщения 1.5 при $T = 0$ и монотонно убывают до нуля при критической температуре T_C . Различие между намагниченностями m_A и m_B состоит в том, что вблизи T_C m_B стремится к нулю асимптотически.

Изменение полной намагниченности M_T с температурой представлено на рис. 9. Очевидно, что при всех выбранных значениях $N_A = N_B$ полная намагниченность M_T падает с температурой от своего значения насыщения 1.5 при $T = 0$ до тех пор, пока не исчезнет при T_C . Добавим, что все рассмотренные намагниченности представляют собой S-тип в соответствии с теорией Нееля [28, 29].

На рис. 10 мы представляем соотношение между размером блоков $N_A = N_B$ и критической температурой T_C для $J_{AB}/|J_A| = 0.3$, $J_B/|J_A| = 0.25$ и $\Delta/|J_A| = 0$. Как можно видеть из рисунка, когда размер возрастает от 1 до 7, критическая температура также увеличивается. Тогда как размер превышает величину 7, критическая температура становится постоянной, которая означает, что термодинамический предел достигнут. Это поведение аналогично тому, что наблюдали на кривой температуры фазового перехода как функции толщины системы N в БК модели для многослойной системы со спинами 1 [35].

3. Поведение петель гистерезиса

Теперь мы остановимся на изучении влияния обменного взаимодействия J_B , температуры T и кристаллического поля на вид петель гистерезиса

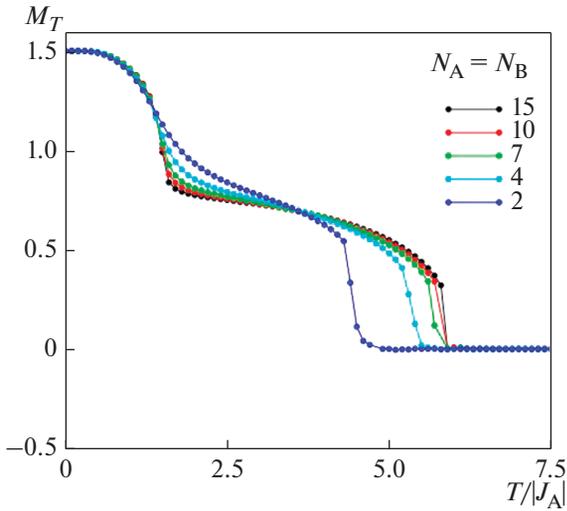


Рис. 9. Поведение намагниченности M_T с температурой для различных значений $N_A = N_B$ для $J_{AB}/|J_A| = 0.3$, $J_B/|J_A| = 0.25$ и $\Delta/|J_A| = 0$.

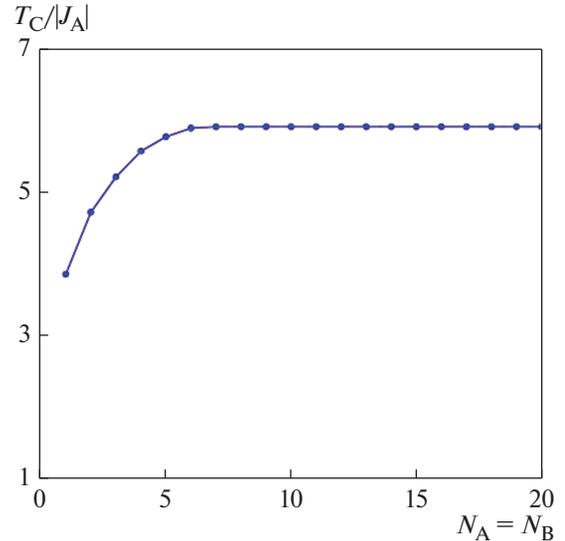


Рис. 10. Критическая температура T_C как функция числа слоев для $J_{AB}/|J_A| = 0.3$, $J_B/|J_A| = 0.25$ и $\Delta/|J_A| = 0$.

модельной БК многослойной системы со спинами $3/2$.

Сначала начнем с обсуждения рис. 11, с обнаружения влияния обменного взаимодействия J_B на вид петель гистерезиса для $J_{AB}/|J_A| = 0.3$, $\Delta/|J_A| = 0$ и $T/|J_A| = 0.5$. Как можно видеть здесь, все кривые представляют одиночную центральную петлю; различие состоит в наличии двух ступенек в обоих случаях $J_B/|J_A| = 0.2$ (рис. 11а) и 0.5 (рис. 11б), и в исчезновении этих двух ступенек при $J_B/|J_A| = 0.9$ (рис. 11в). Более того, видно, что петля становится больше с увеличением J_B . Для сравнения, данные результаты находятся в хорошем согласии с результатами, полученными в [9, 36].

На рис. 12 показано влияние температуры на гистерезисное поведение системы для $J_{AB}/|J_A| = 0.3$, $J_B/|J_A| = 0.25$ и $\Delta/|J_A| = 0$. Первое, мы отмечаем, что имеется только одна петля гистерезиса с двумя ступенями для $T/|J_A| = 0.5$ (рис. 12а). Далее мы наблюдаем исчезновение этих двух ступенек с повышением температуры, причем, по мере

приближения температуры к критическому значению, петля гистерезиса становится все уже (рис. 12б, 12в). Наконец, для высоких температур ($T > T_C$) видно, что происходит исчезновение петли гистерезиса как раз при $T/|J_A| = 7$ (рис. 12г). Результаты, приведенные здесь, вполне согласуются с результатами, полученными в [30, 37], и в частности, с результатами по обсчету двухслойной изинговской модели системы со спинами $1 [9]$.

Последнее, мы описываем гистерезисное поведение как функцию кристаллического поля Δ на рис. 13 для фиксированных значений $J_{AB}/|J_A| = 0.3$, $J_B/|J_A| = 0.05$ и $T/|J_A| = 0.5$. Из рисунка мы отмечаем появление трех петель гистерезиса для больших отрицательных значений кристаллического поля, таких как $\Delta/|J_A| = -2.8$ (рис. 13а); эта тройная петля сформировалась в результате деформации центральной петли и двух симметричных петель, чья площадь мала в сравнении с площадью центральной петли. Когда величина кристаллического поля возрастает, тройная

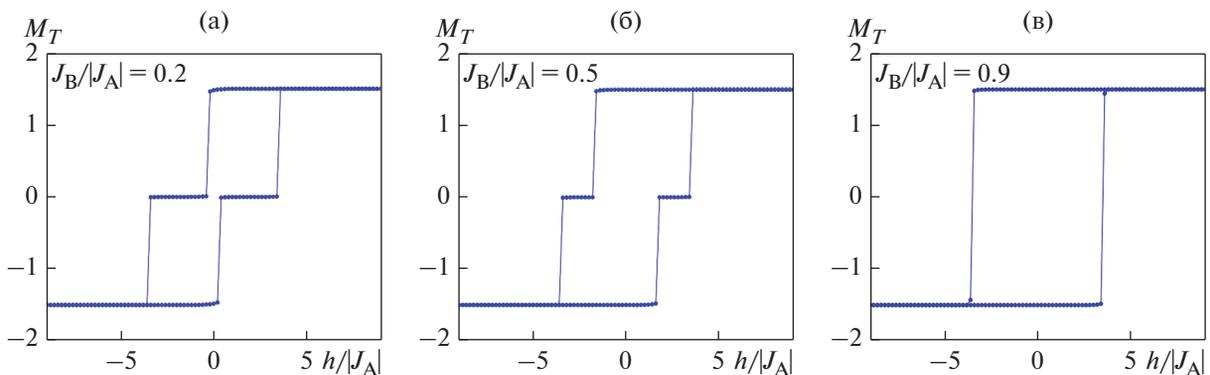


Рис. 11. Влияние обменного взаимодействия J_B на петли гистерезиса для $J_{AB}/|J_A| = 0.3$, $\Delta/|J_A| = 0$ и $T/|J_A| = 0.5$.

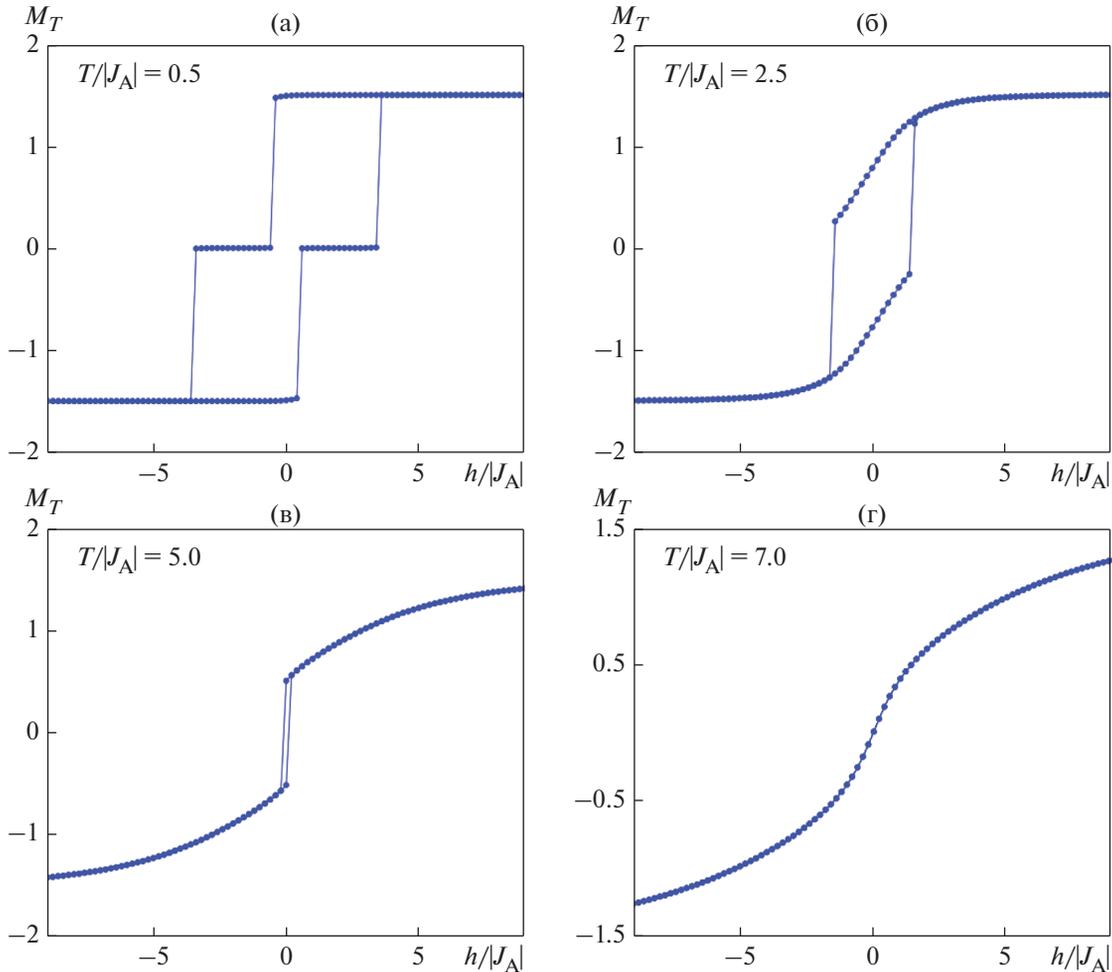


Рис. 12. Влияние температуры на петли гистерезиса для $J_{AB}/|J_A| = 0.3$, $J_B/|J_A| = 0.25$ и $\Delta/|J_A| = 0$.

петля превращается в одиночную для $\Delta/|J_A| = -2$ (рис. 13б). Для $\Delta/|J_A| \geq 0$ мы видим существование единственной петли с двумя ступеньками для $\Delta/|J_A| = 0$ (рис. 13в) и 1.5 (рис. 13г). Имеются и другие работы, в которых зафиксировано подобное поведение с тремя петлями, когда кристаллическое поле уменьшается вплоть до отрицательных значений, как, например, в работах [38, 39].

Также отмечено, что такое поведение множественных петель гистерезиса имеет место, когда система описывается Гамильтонианом, определяемым (1). Мы можем сказать, что указанное явление обусловлено конкуренцией между влиянием температуры, обменного взаимодействия, кристаллического поля и внешнего магнитного поля [39, 40].

Замечательно, что все эти предварительные результаты продемонстрировали, что многослойная система со спинами $3/2$ характеризуется богатством физических свойств. Среди этих свойств мы находим разнообразие типов намагниченностей подрешеток, являющееся результатом термических флуктуаций связанных слоев. Подоб-

ные типы намагниченностей встречаются и в модельной Изинговой системе смешанных спинов $(1/2, 1)$ на двухслойной решетке Бете [41]. Добавим, что под действием кристаллического поля возможен переход первого рода, что свидетельствует о его важной роли. Представленные результаты похожи на те, что были получены при изучении гексагональной изинговской нанопроволоки, построенной из чередующихся слоев со смешанными спинами $(1, 3/2)$ [42]. И наконец, последнее из достойных упоминания свойств — это поведение нескольких петель гистерезиса; что позволяет рассмотреть системы находить практическое применение во многих технологиях, таких, например, как технологии многоуровневой памяти [43].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используя методы моделирования Монте-Карло, мы изучили магнитные свойства, фазовые диаграммы и петли гистерезиса ферромагнитной многослойной системы Блюма–Капеля из двух блоков (А) и (В) со спинами $S = 3/2$, образован-

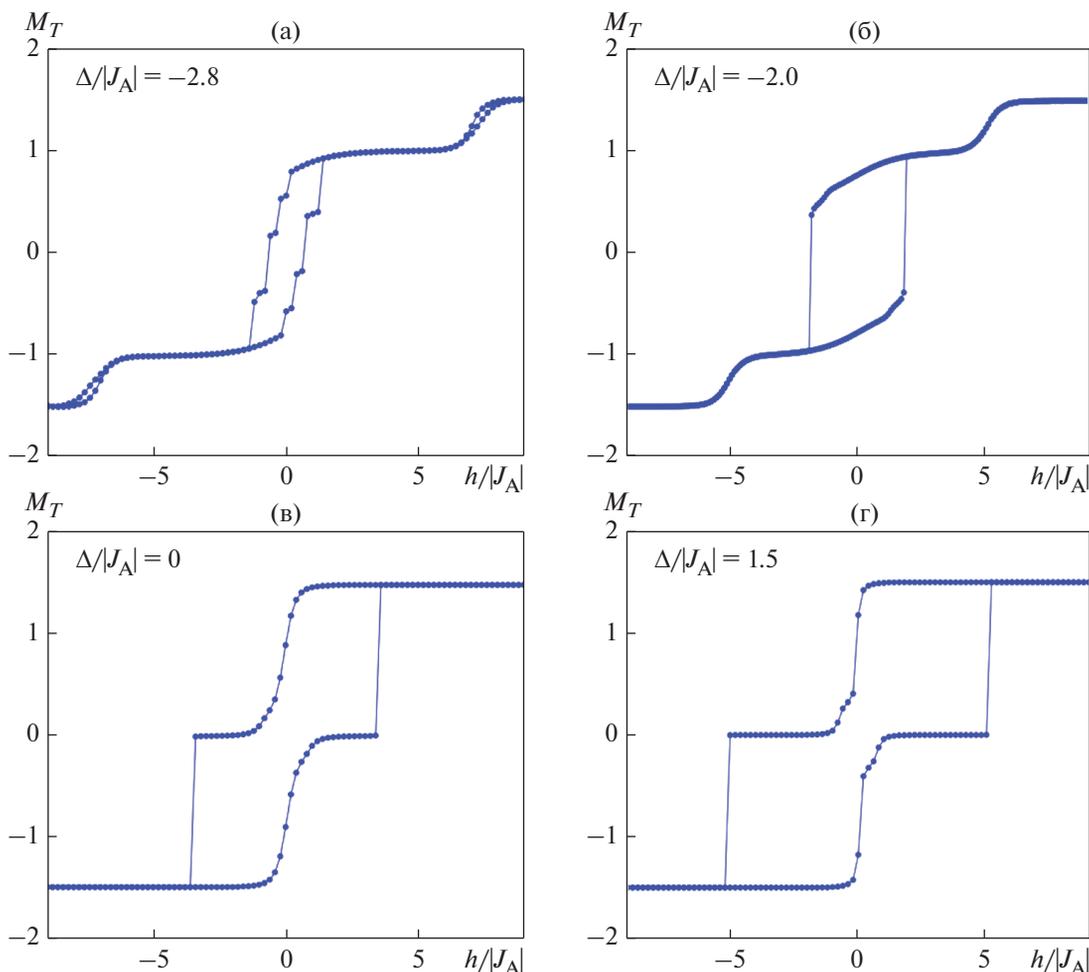


Рис. 13. Влияние кристаллического поля Δ на петли гистерезиса для $J_{AB}/|J_A| = 0.3$, $J_B/|J_A| = 0.05$ и $T/|J_A| = 0.5$.

ных числом N_A и N_B слоев для $N_A = N_B$. Первое, мы графически построили фазовые диаграммы основного состояния в двух плоскостях $(\Delta/|J_A|, J_{AB}/|J_A|)$ и $(\Delta/|J_A|, J_B/|J_A|)$. Затем мы исследовали температурные флуктуации спинов в указанных блоках и их суммарные намагниченности как функции величин обменного взаимодействия J_B , кристаллического поля Δ и числа слоев для $N_A = N_B$. Мы сделали вывод, что рассмотренная система демонстрирует два типа кривых намагничивания, а именно, S- и Q-типа в соответствии с классификацией Нееля. Также показана возможность реализации в этой системе фазовых переходов второго рода в дополнение к двум линиям перехода первого рода при низких температурах. Что касается влияния числа слоев в системе, показано, что критическая температура растет до значения насыщения при $N_A = N_B \geq 7$. Более того, следует отметить, что мы не обнаружили существования температуры компенсации. Наконец, мы изучили зависимость петель гистерезиса от параметров обменного взаимодействия, кристаллического поля и температуры. В зависимости от значений этих вза-

имодельствий, в система может показывать одну или три петли гистерезиса. Полученные нами результаты согласуются с результатами, полученными в других работах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McGahan W.A., Woollam J.A. Magneto-optics of multilayer systems // Appl. Phys. Commun. 1989. V. 9. № 1.
2. Kohlhepp J., den Broeder F.J.A. Magnetic coupling in sputtered Fe/Si-type multilayers // J. Magn. Magn. Mater. 1996. V. 156. P. 261.
3. Pizzini S., Fontaine A., Dartyge E., Giorgetti C., Baudalet F., Kappler J.P., Boher P., Giron F. Magnetic circular X-ray dichroism measurements of Fe-Co alloys and Fe/Co multilayers // Phys. Rev. B. 1994. P. 3779.
4. Gijis M.A.M., Lenczowski S.K.J., Giesbers J.B. Perpendicular giant magnetoresistance of microstructured Fe/Cr magnetic multilayers from 4.2 to 300 K // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 70. P. 3343.
5. den Broeder F.J.A., Donkersloot H.C., Draaisma H.J.G., de Jonge W.J.M. Magnetic properties structure of Pd/Co and Pd/Fe multilayers // J. Appl. Phys. 1987. V. 61. P. 4317.
6. Corrêa M.A., Bohn F., Chesman C., da Silva R.B., A. Viegas D.C., Sommer R.L. Tailoring the magneto-

- impedance effect of NiFe/Ag multilayer // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2010. V. 43. P. 295004.
7. *Masrour R., Hamedoun M., Benyoussef A., Lassri H.* Experiment and Theoretical Study of Critical Behavior in Magnetic Multilayers // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2012. V. 25. P. 1979.
 8. *Abid M., Ouahmane H., Lassri H., Khmou A., Krishnan R.* Magnetic properties of Ni/V multilayers // *J. Magn. Mater.* 1999. V. 202. P. 335.
 9. *Kantar E., Ertas M.* Magnetic hysteresis and compensation behaviors in spin-1 bilayer Ising model. *Solid State Commun.* 2014. V. 188. P. 71.
 10. *Kaneyoshi T.* Phase Transition in a Spin-1/2 and Spin-1 Ising Bilayer Film with Non-magnetic Inter-layers // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2018. V. 31. P. 3331.
 11. *Moschel A., Usadel K.D., Hucht A.* Magnetization of ferromagnetic-antiferromagnetic double layers // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 47. P. 8676.
 12. *Tahiri N., Ez-Zahraouy H., Benyoussef A.* Multilayer transition in a spin 3/2 Blume–Capel model with RKKY interaction *Physica A.* 2009. V. 388. P. 3426.
 13. *Keskin M., Ertas M.* Frequency-dependent dynamic magnetic properties of the Ising bilayer system consisting of spin-3/2 and spin-5/2 spins // *Physica A.* 2018. V. 496. P. 79.
 14. *Wang W., Xue F., Wang M.* Compensation behavior and magnetic properties of a ferrimagnetic mixed-spin (1/2, 1) Ising double layer superlattice // *Physica.* 2017. B. V. 515. P. 104.
 15. *Blume M.* Theory of the First-Order Magnetic Phase Change in UO_2 // *Phys. Rev.* 1966. V. 141. P. 517.
 16. *Capel H.W.* On the possibility of first-order phase transitions in Ising systems of triplet ions with zero-field // *Physica.* 1966. V. 32. P. 966.
 17. *Sivardière J., Blume M.* Dipolar. Quadrupolar Ordering in $S = 3/2$ Ising Systems // *Phys. Rev. B.* 1972. V. 5. P. 1126.
 18. *Krinsky S., Mukamel D.* Spin 3/2 Ising model for tricritical points in ternary fluid mixtures, *Phys. Rev. B.* 1975. V. 11. P. 399.
 19. *Bakchich A., El Bouziani M.* Surface phase transitions of the three-dimensional semi-infinite spin-3/2 Blume–Emery–Griffiths model // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 62. P. 3389.
 20. *Sá Barreto F.C., De Alcantara Bonfim O.F.* Phase transitions in the spin-3/2 BEG model // *Physica A.* 1991. V. 172. P. 378.
 21. *Bekhechi S., Benyoussef A.* Multicritical behavior of the antiferromagnetic spin-3/2 Blume–Capel model: Finite-size-scaling and Monte Carlo studies // *Phys. Rev. B.* 1997. V. 56. P. 13954.
 22. *Kaneyoshi T., Jašćur M.* Theory and phase diagram of a spin-3/2 BEG model // *Phys. Lett. A.* 1993. V. 177. P. 172.
 23. *Bakchich A., El Bouziani M.* Position-space renormalization-group investigation of the spin-3/2 Blume–Emery–Griffiths model with repulsive biquadratic coupling // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2001. V. 13. P. 91.
 24. *Tahiri N., Ez-Zahraouy H., Benyoussef A.* The Effect of Quantum Transverse Anisotropy on Multilayer Transitions in a Spin-3/2 Blume–Capel Model with RKKY Interaction // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2013. V. 26. P. 3143.
 25. *Kassan-Ogly F.A., Proshkin A.I.* Ising Model on Planar Decorated Lattices. Frustrations and Their Influence on Phase Transitions // *Phys. Metals Metallogr.* 2019. V. 120. P. 1359.
 26. *Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N., Teller A.H., Teller E.* Equation of State Calculations by Fast Computing Machines // *J. Chem. Phys.* 1953. V. 21. P. 1087.
 27. *Ayache L., Bahmad L., Benyoussef A., Ez-Zahraouy H.* Magnetic properties and phase diagrams of a bilayer spin-3/2 Ising model // *Mor. J. Condens. Matter.* 2010. V. 12. P. 34.
 28. *Néel L.* Propriétés Magnétiques des Ferrites; Ferrimagnétisme et Antiferromagnétisme // *Ann. Phys.* 1948. V. 12. P. 137.
 29. *Strečka J.* Exact results of a mixed spin-1/2 and spin-S Ising model on a bathroom tile (4-8) lattice: Effect of uniaxial single-ion anisotropy // *Physica A.* 2006. V. 360. P. 379.
 30. *Kocakaplan Y., Kantar E., Keskin M.* Hysteresis loops and compensation behavior of cylindrical transverse spin-1 Ising nanowire with the crystal field within effective-field theory based on a probability distribution technique // *Eur. Phys. J. B.* 2013. V. 86. P. 420.
 31. *Hachem N., Alehyane M., Lafhal A., Zahir H., Madani M., Alrajhi A., El Bouziani M.* Phase Diagrams of the Ferrimagnetic Mixed Spin-1/2 and Spin-5/2 Ising Model under a Longitudinal Magnetic Field // *Phys. Scr.* 2019. V. 94. P. 025804(2).
 32. *Dakir O., El Kenz A., Benyoussef A.* Magnetic properties of core-shell (1/2-3/2) nanoparticle: Monte Carlo Simulation // *Physica A.* 2015. V. 426. P. 45.
 33. *Bahmad L., Benayad M.R., Benyoussef A., El Kenz A.* The Effect of a Random Crystal-Field on the Mixed Ising Spins (1/2, 3/2) // *Acta Phys. Pol. A.* 2011. V. 119. P. 740.
 34. *Butera P., Pernici M.* The Blume–Capel model for spins $S = 1$ and $3/2$ in dimensions $d = 2$ and 3 // *Physica A.* 2018. V. 507. P. 22.
 35. *Tahiri N., Ez-Zahraouy H., Benyoussef A.* Multilayer transition in a spin-1 Blume–Capel model with RKKY interaction and quantum transverse anisotropy // *Chin. Phys. B.* 2011. V. 20. P. 017501.
 36. *Drissi L.B., Zriouel S., Bahmad L.* Surface effects and discontinuity behavior in nano-systems composed of Prussian blue analogues // *Physica A.* 2018. V. 496. P. 663.
 37. *Alrajhi A., Madani M., Hachem N., El Bouziani M.* Phase diagrams and hysteresis behaviors of a ferrimagnetic mixed spins $S = 1/2$ and $S = 1$ Ising nanowire // *Inter. J. Mod. Phys. B.* 2018. V. 32. P. 1850289.
 38. *Kantar E.* Bilayer Ising system designed with half-integer spins: Magnetic hysteresis, compensation behaviors and phase diagrams // *Mod. Phys. Lett. B.* 2016. V. 30. P. 1650295.
 39. *Wang W., Liu Y., Gao Z.Y., Zhao X.R., Yang Y., Yang S.* Compensation behaviors and magnetic properties in a cylindrical ferrimagnetic nanotube with core-shell structure: A Monte Carlo study // *Physica E.* 2018. V. 101. P. 110.
 40. *Lv D., Wang F., Liu R.J., Xue Q., Li S.* Monte Carlo study of magnetic and thermodynamic properties of a ferrimagnetic mixed-spin (1, 3/2) Ising nanowire with hexagonal core-shell structure // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 701. P. 935.
 41. *Kplé J., Avoisevou G.Y.H., Hontinfinde F.* The mixed spin-1/2 and spin-1 Ising system on a two-layer Bethe lattice // *Centr. Eur. J. Phys.* 2013. V. 11. P. 1567.
 42. *Feraoun A., Zaim A., Kerouad M.* Monte Carlo Study of the Phase Diagrams of a Ferrimagnetic Nanowire with Alternate Layers // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2016. V. 29. P. 971.
 43. *Jiang W., Lo V.C., Bai B.D., Yang J.* Magnetic hysteresis loops in molecular-based magnetic materials $\text{AFe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ // *Physica A.* 2010 V. 389. P. 2227.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.611.4

ВЛИЯНИЕ ДИФФУЗИИ НА ВОЗНИКНОВЕНИЕ
ПЕРКОЛЯЦИОННОГО КЛАСТЕРА В МАГНЕТИКАХ
С ПРЯМЫМ ОБМЕНОМ

© 2021 г. В. И. Белоконь^а *, О. И. Дьяченко^а, Р. В. Лапенков^а

^аДальневосточный федеральный университет,
п. Аякс, 10, о. Русский, Владивосток, Приморский край, 690922 Россия

*e-mail: dyachenko.oi@dvfu.ru

Поступила в редакцию 05.05.2021 г.

После доработки 18.08.2021 г.

Принята к публикации 23.08.2021 г.

В рамках теории случайных полей исследуется влияние диффузии взаимодействующих, обладающих магнитным моментом ионов по узлам кристаллической решетки на процесс магнитного упорядочения. При этом возможно появление перколяционного кластера в условиях, при которых он не появился в случае неподвижных ионов. Это практически означает возникновение локальных областей повышенной концентрации “ферромагнитных” ионов. Приводятся графики зависимости температуры Кюри от концентрации $T = T_C(p)$ для числа ближайших соседей $z = 4$ и $z = 6$ в случае “замороженных” и подвижных ионов.

Ключевые слова: диффузия, теория случайных полей взаимодействия, температура Кюри, магнетики

DOI: 10.31857/S0015323021120020

ВВЕДЕНИЕ

Современное производство активно использует сплавы на основе ферромагнитной матрицы (Fe, Co, Ni). Большую роль в формировании их структуры и физико-механических свойств играет диффузия. Кроме того, диффузия является основой многих широко используемых технологий, например, азотирования стали, диффузионной сварки, спекания порошков [1, 2].

Известно, что магнитное упорядочение в системе распределенных по узлам кристаллической решетки взаимодействующих, обладающих магнитным моментом ионов возникает при появлении бесконечного (перколяционного) кластера, т.е. при достижении ими некоторой критической концентрации p_c , соответствующей перколяционному порогу. В свою очередь, этот порог вычисляется при условии случайного распределения ионов по узлам кристаллической решетки и их “замороженного” состояния в этих узлах. Нам представляется, что в случае перемещения ионов по узлам за счет диффузии возможно появление перколяционного кластера при $p < p_c$. В природе подобные процессы происходят, например, в горных породах, содержащих титаномагнетит [3]. В данной работе предпринята попытка рассмотреть такую возможность в рамках теории случайных полей взаимодействия.

ПЛОТНОСТЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
В СЛУЧАЕ “ЗАМОРОЖЕННЫХ” ИОНОВ

Предложенный нами метод случайных полей взаимодействия [4–6], предполагает расчет плотности распределения случайного поля H созданного остальными моментами \mathbf{m}_k системы, на помещенном в начале координат магнитном моменте \mathbf{m}_0 . В отсутствие внешнего поля, гамильтониан обменного взаимодействия имеет вид:

$$H = -\sum_{k>j} J_{kj} \mathbf{m}_k \mathbf{m}_j = -\sum_k \mathbf{m}_k \sum_j J_{kj} \mathbf{m}_j = -\sum_k \mathbf{m}_k H_k, \quad (1)$$

где J_{kj} – обменный интеграл, H_k – молекулярное (эффективное) поле.

Последовательность расчета плотности распределения случайного поля H состоит в следующем:

1. При известном условии распределения магнитных моментов \mathbf{m}_k по координатам, величине и направлению, условная плотность вероятности представляет из себя δ -функцию:

$$\delta\left(H - \sum_k \varphi_k(\mathbf{m}_k, \mathbf{r}_k)\right), \quad (2)$$

где φ_k – поле, создаваемое в начале координат магнитным моментом \mathbf{m}_k , расположенным в точке \mathbf{r}_k .

2. Плотность распределения $W(H)$ получается суммированием по всем возможным функциям распределения магнитных моментов Φ_k :

$$W(H) = \iint \delta\left(H - \sum_k \varphi_k(\mathbf{m}_k, \mathbf{r}_k)\right) \times \prod_k \Phi_k(\mathbf{m}_k, \mathbf{r}_k) d^3\mathbf{m}_k d^3\mathbf{r}_k. \quad (3)$$

В свою очередь $\Phi_k(\mathbf{m}_k, \mathbf{r}_k) = f(\mathbf{r}_k) \tau(\mathbf{m}_k)$, поскольку распределение по координатам $f(\mathbf{r}_k)$ и магнитным моментам $\tau(\mathbf{m}_k)$ независимы.

3. Для кристаллических магнетиков распределение по координатам:

$$f(\mathbf{r}_k) = \delta(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k,0}), \quad (4)$$

где $\mathbf{r}_{k,0}$ — координаты узлов кристаллической решетки.

В рамках модели Изинга распределение по магнитным моментам:

$$\tau_k(m_k) dm_k d\theta_k = [\alpha_k \delta(\theta_k) + \beta_k \delta(\theta_k - \pi)] \times [(1-p) \delta(m_k) + p \delta(m_k - m_0)] dm_k d\theta_k, \quad (5)$$

где θ_k — угол между осью O_z и m_k , α_k — относительная вероятность для спина иметь направление “вверх” ($\theta_k = 0$), β_k — относительная вероятность для положения “вниз” ($\theta_k = \pi$), p — концентрация взаимодействующих (“ферромагнитных”) ионов, все такие ионы имеют одинаковые по величине магнитные моменты m_0 .

В поле H_k на ионе с номером k равновесные значения α_k и β_k определяются как

$$\alpha_k = \frac{\exp\left(\frac{i m_0 H_k}{kT}\right)}{\exp\left(\frac{i m_0 H_k}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{i m_0 H_k}{kT}\right)}, \quad (6)$$

$$\beta_k = \frac{\exp\left(-\frac{i m_0 H_k}{kT}\right)}{\exp\left(\frac{i m_0 H_k}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{i m_0 H_k}{kT}\right)}.$$

Термодинамически среднее значение магнитного момента

$$\langle m_0 \rangle = m_0 \operatorname{th} \left[\frac{m_0 H_k}{kT} \right]. \quad (7)$$

4. Характеристическая функция

$A(\rho) = \int W(H) \exp(i\rho H) dH$ при этом выражается следующим образом:

$$A(\rho) = \prod_k [(1-p) + p(\alpha_k \exp[i\rho \varphi_k] + \beta_k \exp[-i\rho \varphi_k])]. \quad (8)$$

Здесь учтено, что смена направления m_k приводит к смене знака φ_k .

5. При термодинамическом и конфигурационном усреднении:

$$\ln[A(\rho)] = \sum_k \ln[(1-p) + p(\langle \alpha \rangle \exp[i\rho \varphi_k] + \langle \beta \rangle \exp[-i\rho \varphi_k])], \quad (9)$$

где $\langle \alpha \rangle$ и $\langle \beta \rangle$ — термодинамически и конфигурационно усредненные значения α_k и β_k .

Разлагая в ряд $\exp[i\rho \varphi_k]$, $\exp[-i\rho \varphi_k]$ и $\ln[A(\rho)]$ до ρ^2 можно получить выражение:

$$A(\rho) \approx i \rho (\langle \alpha \rangle - \langle \beta \rangle) p \sum_k \varphi_k - \frac{1}{2!} \rho^2 [1 - (\langle \alpha \rangle - \langle \beta \rangle)^2 p] p \sum_k \varphi_k^2. \quad (10)$$

Функция распределения случайных полей $W(H)$ оказывается “размазанной” δ -функцией вида:

$$W(H) = \frac{1}{\sqrt{\pi B}} \exp\left[-\frac{(H - H_0 M)^2}{B^2}\right], \quad (11)$$

с моментами распределения:

$$H_0 = p \sum_k \varphi_k, \quad (12)$$

$$B^2 = 2p [1 - (\langle \alpha \rangle - \langle \beta \rangle)^2 p] \sum_k \varphi_k^2, \quad (13)$$

где $M = \langle \alpha \rangle - \langle \beta \rangle$ — относительный магнитный момент, термодинамически и конфигурационно усредненный.

6.

$$M = \int \operatorname{th} \left[\frac{m_0 H}{kT} \right] W(H) dH. \quad (14)$$

Если $B \rightarrow 0$, то $W(H) \rightarrow \delta(H - M H_0)$ и соотношение (14) соответствует теории молекулярного поля.

Существенное упрощение полученных соотношений состоит в замене $W(H, M)$, представляющей из себя “размазанную” δ -функцию, функцией вида:

$$\tilde{W}(H) = \begin{cases} 0, & -B + M H_0 > H, B + M H_0 < H \\ \frac{1}{2B}, & -B + M H_0 \leq H \leq B + M H_0. \end{cases} \quad (15)$$

В этом случае

$$M = \frac{1}{2B} \int_{-B}^B \operatorname{th} \left[\frac{m_0 (H + M H_0)}{kT} \right] dH, \quad (16)$$

и легко показать, что при $M \ll 1$,

$$M^2 = \frac{3 \left(\frac{H_0}{B} \operatorname{th} \left[\frac{m_0 B}{kT} \right] - 1 \right)}{\frac{H_0}{B} \left(\frac{m_0 H_0}{kT} \right)^2 \left[\operatorname{th} \left[\frac{m_0 B}{kT} \right] - \operatorname{th}^3 \left[\frac{m_0 B}{kT} \right] \right]}. \quad (17)$$

Откуда следует, что числитель в выражении (16) должен быть больше нуля. Тогда:

$$\frac{H_0}{B} \operatorname{th} \left[\frac{m_0 B}{k T_C} \right] = 1, \quad (18)$$

где T_C – точка Кюри. В данной модели эта величина принята как безразмерная ($m_0 = 1, k = 1$).

Если $\frac{H_0}{B} < 1, M = 0$ при любой температуре и дальний порядок невозможен.

Для случая взаимодействия только ближайших соседей $H_0 = pzJ, B^2 = 2pzJ^2$. Здесь z – число ближайших соседей, J – эффективное (обменное) поле, создаваемое ионом. При $p < p_c = \frac{2}{z}$ упорядочение отсутствует. При этом p_c близки к известным критическим концентрациям, соответствующим теории протекания, что оправдывает использование принятых приближений [7].

ВЛИЯНИЕ ДИФФУЗИИ

В случае подвижных ионов, способных обмениваться местами с примесными, не взаимодействующими атомами, все узлы решетки эквивалентны. При этом большая статистическая сумма для отдельного узла:

$$Z = 1 + \lambda \exp \left[\frac{m_0 H}{k T} \right] + \lambda \exp \left[-\frac{m_0 H}{k T} \right], \quad (19)$$

где $\lambda = \exp \left[\frac{\mu}{T} \right]$, μ – химический потенциал.

Тогда $\bar{\alpha} = \frac{\lambda \exp \left[\frac{m_0 H}{k T} \right]}{Z}$ – вероятность обнаружить магнитный момент, ориентированный “вверх”, $\bar{\beta} = \frac{\lambda \exp \left[-\frac{m_0 H}{k T} \right]}{Z}$ – вероятность обнаружить магнитный момент, ориентированный “вниз”, $\bar{\gamma} = \frac{1}{Z}$ – вероятность того, что магнитный момент отсутствует, узел занят примесным атомом.

Термодинамическое среднее значение относительного магнитного момента:

$$\bar{\alpha} - \bar{\beta} = \frac{2\lambda \operatorname{sh} \left[\frac{m_0 H}{k T} \right]}{1 + 2\lambda \operatorname{ch} \left[\frac{m_0 H}{k T} \right]}, \quad (20)$$

если концентрация $p = 1$, то $\bar{\alpha} - \bar{\beta} = \operatorname{th} \left[\frac{m_0 H}{k T} \right]$.

При вычислении характеристической функции необходимо учесть эквивалентность всех узлов. Соответственно, (см. (9))

$$\ln [A(\rho)] = \sum_k \ln [\langle \alpha \rangle \exp [i\rho\varphi_k] + \langle \beta \rangle \exp [-i\rho\varphi_k] + \langle \gamma \rangle]. \quad (21)$$

Как и в формуле (9), мы перешли к термодинамически и конфигурационно усредненным значениям.

Соответственно, так как $\langle \alpha \rangle + \langle \beta \rangle + \langle \gamma \rangle = 1$, то

$$\ln [A(\rho)] = \sum_k \ln \left[1 + i\rho (\langle \alpha \rangle - \langle \beta \rangle) \sum_k \varphi_k - \frac{1}{2} \rho^2 [(\langle \alpha \rangle + \langle \beta \rangle) - (\langle \alpha \rangle - \langle \beta \rangle)^2] \sum_k \varphi_k^2 \right]. \quad (22)$$

Мы снова приходим к функции

$$W(H) = \frac{1}{\sqrt{\pi B}} \exp \left[\frac{-(H - (\langle \alpha \rangle - \langle \beta \rangle) H_0)^2}{B^2} \right], \quad (23)$$

где

$$H_0 = \sum_k \varphi_k, \quad (24)$$

$$B^2 = 2p [(\langle \alpha \rangle + \langle \beta \rangle) - (\langle \alpha \rangle - \langle \beta \rangle)^2] \sum_k \varphi_k^2.$$

Если $\langle \gamma \rangle \rightarrow 0, \langle \alpha \rangle + \langle \beta \rangle = 1$ и мы имеем формулу (10) при $p = 1$. В нашем случае

$$\langle \alpha \rangle + \langle \beta \rangle = p.$$

Соответственно, вместо формулы (16) мы будем иметь:

$$M = \frac{1}{2B} \int_{-B}^B \frac{2\lambda \operatorname{sh} \left[\frac{m_0(H + MH_0)}{k T} \right]}{1 + 2\lambda \operatorname{ch} \left[\frac{m_0(H + MH_0)}{k T} \right]} dH. \quad (25)$$

При этом вблизи T_C , при $M = 0$

$$\left\langle \frac{p}{1-p} \right\rangle = \left\langle \frac{\alpha + \beta}{\gamma} \right\rangle = \frac{1}{2B} \int_{-B}^B 2\lambda \operatorname{ch} \left[\frac{m_0 H}{k T} \right] dH = \frac{2\lambda k T}{2B m_0} 2 \operatorname{sh} \left[\frac{m_0 B}{k T} \right] = \frac{p}{1-p}, \quad (26)$$

так как средние значения p при смене мест “ферромагнитных” ионов сохраняются.

Отсюда

$$2\lambda \operatorname{sh} \left[\frac{m_0 B}{k T} \right] = \frac{p}{1-p} \frac{m_0 B}{k T}. \quad (27)$$

В дальнейшем для упрощения формул положим $m_0 = 1, k = 1$, обменный интеграл $J = 1$ и рассмотрим случай взаимодействия ближайших соседей.

Разлагая уравнение (25) в ряд по малому параметру $\frac{MH_0}{T}$, для определения температуры Кюри получим выражение, аналогичное (18):

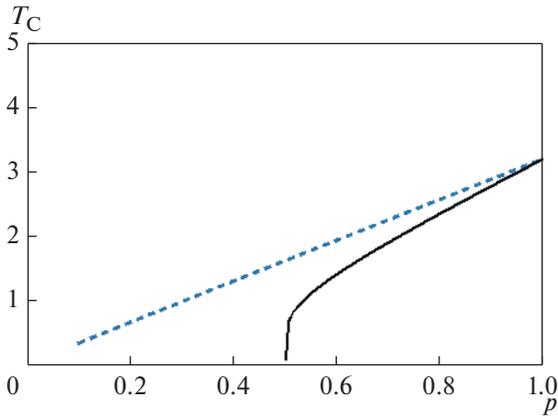


Рис. 1. Графики зависимости $T = T_C(p)$ для $z = 4$ в случае “замороженных” ионов (формула (18)) (сплошная линия) и подвижных ионов (формула (29)) (штриховая линия).

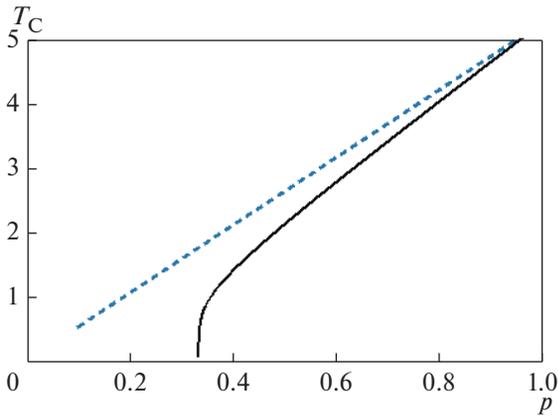


Рис. 2. Графики зависимости $T = T_C(p)$ для $z = 6$ в случае “замороженных” ионов (формула (18)) (сплошная линия) и подвижных ионов (формула (29)) (штриховая линия).

$$\frac{H_0}{B} \frac{2\lambda \operatorname{sh} \left[\frac{B}{T_C} \right]}{1 + 2\lambda \operatorname{ch} \left[\frac{B}{T_C} \right]} - 1 = 0, \quad (28)$$

где $2\lambda \operatorname{sh} \left[\frac{B}{T} \right] = \frac{p}{1-p} \frac{B}{T}$.

Окончательно, для определения T_C имеем:

$$\frac{H_0}{B} \frac{\frac{p}{1-p} \frac{B}{T_C}}{1 + \frac{p}{1-p} \frac{B}{T_C} \operatorname{cth} \left[\frac{B}{T_C} \right]} = 1, \quad (29)$$

где $H_0 = z$, $B^2 = 2pz$.

На рис. 1 приведены графики зависимости $T = T_C(p)$ для $z = 4$ в случае “замороженных” ионов

(формула (18)) (сплошная линия) и подвижных ионов (формула (29)) (штриховая линия).

На рис. 2 приведены графики зависимости $T = T_C(p)$ для $z = 6$ в случае “замороженных” ионов (формула (18)) (сплошная линия) и подвижных ионов (формула (29)) (штриховая линия).

Как видно, возможность диффузионной перестройки взаимодействующих ионов приводит к появлению отличного от нуля магнитного момента, то есть к возникновению перколяционного кластера при $p < p_c$. Это практически означает появление локальных областей повышенной концентрации “ферромагнитных” ионов при сохранении $p < p_c$ в среднем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, метод случайных полей взаимодействия довольно точно предсказывает критические концентрации, ниже которых не может быть установлен дальний порядок и появится перколяционный кластер.

В рамках теории случайных полей взаимодействия проведено исследование влияния диффузии взаимодействующих, обладающих магнитным моментом ионов по узлам кристаллической решетки на процесс магнитного упорядочения. Установлено, что возможность диффузионной перестройки взаимодействующих ионов приводит к появлению отличного от нуля магнитного момента, то есть к возникновению перколяционного кластера.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации № 0657-2020-0005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anton Schneider, Chu-Chun Fu, Frederic Soisson, Cyrille Barreteau. Atomic Diffusion in α -iron across the Curie Point: An Efficient and Transferable Ab Initio-Based Modeling Approach // Phys. Rev. Letters. 2020. V. 124. P. 215901.
2. Котина Н.М., Жевалёв О.Ю., Куц Л.Е. Влияние диффузионной сварки на свойства магнитных материалов // Вопр. электротехнологии. 2014. Т. 4(5). С. 63–65.
3. Батлер Р.Ф. Палеомагнетизм: от магнитных доменов до геологических террейнов. СПб, 1998. 288 с.
4. Belokon V., Semkin S. Random field method in the theory of ferromagnetism of binary alloys // J. Experiment. Theoret. Phys. 1993. V. 104(5). P. 3784.
5. Белоконов В.И., Дьяченко О.И., Лапенков Р.В., Чибиряк Е.В. Многообразие видов магнитного упорядочения: метод случайных полей обменного взаимодействия // Физика металлов и металловедение. 2020. Т. 121. № 8. С. 802–806.
6. Belokon V., Trofimov A., Dyachenko O. Oguchis method and random interaction fields method: Investigation of properties of ferromagnetic materials // J. Magn. Mater. 2019. V. 471. P. 501–503.
7. Efron A.L. Physics and Geometry of disorder. M.: Science, 1982.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 669.857'1'781:537.622.4

МАГНИТНЫЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА И МИКРОСТРУКТУРА ВЫСОКОЭНЕРГОЕМКИХ МАГНИТОВ (Nd,Dy)–Fe–В С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ КИСЛОРОДА

© 2021 г. Д. Ю. Василенко^а, А. В. Шитов^{а, б, *}, Д. Ю. Братушев^а, К. И. Подкорытов^а,
В. С. Гавико^{б, с}, О. А. Головня^{б, с, **}, А. Г. Попов^{б, с}

^аАО “УЭМЗ”, ул. Студенческая, 9, Екатеринбург, 620137 Россия

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

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

*e-mail: shitov@uemz.ru

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

Поступила в редакцию 02.07.2021 г.

После доработки 02.08.2021 г.

Принята к публикации 04.08.2021 г.

Исследованы магнитные свойства и микроструктура высокоэнергоемких магнитов (Nd,Dy)–Fe–В с содержанием Dy не более 1 вес. %, изготовленных по низкокислородной технологии. Концентрация кислорода в магнитах не превышает 0.20 вес. %. Добавка диспрозия в количестве 0.5 вес. % надежно стабилизирует значения коэрцитивной силы по намагниченности MH_c не ниже 13 кЭ, при этом значения максимального энергетического произведения $(BH)_{max}$ магнитов составляют 48.5–49.5 МГс · Э. Высокий уровень магнитных гистерезисных свойств достигнут путем оптимизации химического и фазового состава магнитов и их микроструктуры. Размер зерен основной фазы Nd₂Fe₁₄B составляет около 3.5 мкм, а количество включений дополнительных фаз, обогащенных неодимом (NdO_x и Nd₂O₃) в соответствии с данными рентгеноструктурного анализа не превышает 2.5%. В области тройных стыков зерен Nd₂Fe₁₄B методом сканирующей электронной микроскопии выявлено два типа (В и С) включений фазы NdO_x, существенно отличающихся по химическому составу. Включения фазы (С) с низким содержанием кислорода ($x \approx 0.03$) растворяют в себе большое количество Fe (40–50 вес. %), тогда как в фазе (В) с высоким содержанием кислорода ($x \approx 0.70$) количество Fe в 3–5 раз меньше. Выполнены измерения угловой зависимости коэрцитивной силы магнитов (Nd,Dy)–Fe–В.

Ключевые слова: Nd–Fe–В, постоянный магнит, микроструктура

DOI: 10.31857/S0015323021120123

ВВЕДЕНИЕ

Спеченные магниты из сплавов Nd–Fe–В успешно применяют в широком спектре высокоэффективных технических устройств. По сравнению с другими типами постоянных магнитов они обладают наибольшей величиной максимального энергетического произведения $(BH)_{max} \geq 50$ МГс · Э при комнатной температуре. Высокий уровень гистерезисных свойств этих магнитов обеспечивается благоприятным сочетанием основных магнитных свойств соединения Nd₂Fe₁₄B (намагниченности насыщения, температуры Кюри и константы анизотропии) и схемы фазового равновесия в сплавах Nd–Fe–В, позволяющей достаточно просто реализовать жидкофазное спекание порошков этой системы [1–6]. Многофазная микроструктура спеченных магнитов на основе сплавов Nd–Fe–В состоит из зерен основной фазы Nd₂Fe₁₄B, включений фаз, которые локализуются в тройных

стыках зерен Nd₂Fe₁₄B, и тонких прослоек фазы, формирующейся по границам этих зерен. Фазы в тройных стыках, обогащенные неодимом, представляют собой двойную гексагональную плотноупакованную фазу неодима (ДвГПУ-Nd), гранецентрированную кубическую фазу NdO_x (ГЦК-NdO_x) и гексагональную плотноупакованную фазу Nd₂O₃ (ГПУ-Nd₂O₃) [7–18]. Объемные доли оксидных фаз определяются содержанием кислорода в магнитах. Чем выше концентрация кислорода в магнитах, тем большую объемную долю занимают парамагнитные оксидные фазы NdO_x и Nd₂O₃, снижающие остаточную индукцию B_r и $(BH)_{max}$. Кроме того, окисление избыточного неодима препятствует формированию непрерывных тонких прослоек фазы, обогащенной неодимом и обеспечивающей магнитную изоляцию зерен Nd₂Fe₁₄B. В результате появляются места активного зарождения доменов обратной намагниченности,

Таблица 1. Химический состав и формула сплавов, использованных для приготовления магнитов

Содержание элементов, вес. %									Формула, ат. %
№	Nd	Dy	Fe	Co	Cu	Ga	B	O	
Сплавы для высокоэнергетических магнитов									
1	29.1	—	68.59	1.0	0.1	0.1	1.1	0.010	$\text{Nd}_{13.00}\text{Fe}_{79.12}\text{Co}_{1.09}\text{Cu}_{0.10}\text{Ga}_{0.09}\text{B}_{6.56}\text{O}_{0.04}$
2	29.3	—	68.57	1.00	0.11	0.10	0.9	0.019	$\text{Nd}_{13.24}\text{Fe}_{80.03}\text{Co}_{1.11}\text{Cu}_{0.11}\text{Ga}_{0.09}\text{B}_{5.42}\text{O}_{0.08}$
3	29.4	—	67.58	1.0	0.1	0.1	0.9	0.016	$\text{Nd}_{13.28}\text{Fe}_{79.99}\text{Co}_{1.11}\text{Cu}_{0.10}\text{Ga}_{0.09}\text{B}_{5.43}\text{O}_{0.07}$
4	29.7	—	68.00	1.0	0.19	0.19	0.9	0.019	$\text{Nd}_{13.45}\text{Fe}_{79.62}\text{Co}_{1.11}\text{Cu}_{0.20}\text{Ga}_{0.18}\text{B}_{5.44}\text{O}_{0.08}$
5	29.7	0.06	68.04	1.0	0.1	0.1	1.0	*	$\text{Nd}_{13.40}\text{Dy}_{0.02}\text{Fe}_{79.27}\text{Co}_{1.10}\text{Cu}_{0.10}\text{Ga}_{0.09}\text{B}_{6.02}$
6	29.0	0.5	68.37	1.0	0.11	0.10	0.9	0.020	$\text{Nd}_{13.11}\text{Dy}_{0.20}\text{Fe}_{79.95}\text{Co}_{1.11}\text{Cu}_{0.11}\text{Ga}_{0.09}\text{B}_{5.43}\text{O}_{0.12}$
7	29.1	0.5	68.31	0.95	0.11	0.10	0.9	0.029	$\text{Nd}_{13.16}\text{Dy}_{0.20}\text{Fe}_{79.96}\text{Co}_{1.05}\text{Cu}_{0.11}\text{Ga}_{0.09}\text{B}_{5.43}\text{O}_{0.12}$
8	29.5	0.55	67.82	1.0	0.11	0.10	0.9	0.021	$\text{Nd}_{13.39}\text{Dy}_{0.22}\text{Fe}_{79.63}\text{Co}_{1.11}\text{Cu}_{0.11}\text{Ga}_{0.09}\text{B}_{5.45}\text{O}_{0.13}$
9	29.0	1.0	67.56	1.2	0.17	0.09	0.95	0.032	$\text{Nd}_{13.14}\text{Dy}_{0.40}\text{Fe}_{79.14}\text{Co}_{1.33}\text{Cu}_{0.17}\text{Ga}_{0.08}\text{B}_{5.74}\text{O}_{0.07}$
10	29.1	1.0	67.67	1.0	0.1	0.1	1.0	0.033	$\text{Nd}_{13.16}\text{Dy}_{0.40}\text{Fe}_{79.09}\text{Co}_{1.11}\text{Cu}_{0.10}\text{Ga}_{0.09}\text{B}_{6.04}\text{O}_{0.13}$
11	29.9	1	66.97	1.0	0.12	0.1	0.9	0.014	$\text{Nd}_{13.67}\text{Dy}_{0.41}\text{Fe}_{79.10}\text{Co}_{1.12}\text{Cu}_{0.12}\text{Ga}_{0.09}\text{B}_{5.49}\text{O}_{0.06}$

* Содержание кислорода в сплаве № 5 не определяли.

которые существенно снижают коэрцитивную силу H_c в процессе перемагничивания магнитов. Таким образом, снижение концентрации кислорода и оптимизация микроструктуры спеченных магнитов являются ключевыми направлениями повышения уровня магнитных гистерезисных свойств.

В последние годы исследователями из Японии были выполнены детальные исследования химического состава и морфологии структуры фаз, обогащенных неодимом [11, 12, 14–17]. Было установлено, что тонкие прослойки фазы, разделяющие зерна $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, имеют аморфную структуру [9] и не содержат кислорода, однако помимо неодима содержат много железа и, как следствие, оказываются ферромагнитными [12, 19]. Зародыши перемагничивания могут легко возникать на таких границах. Этот результат изменил представление о зародышевом механизме перемагничивания спеченных магнитов Nd–Fe–B [20], которое доминировало со времен начала разработки этих магнитов [21]. В настоящее время ведется дискуссия о том, что основной причиной магнитного гистерезиса высокоэнергетических спеченных магнитов Nd–Fe–B является не задержка возникновения зародышей перемагничивания, а задержка смещения доменных границ этих зародышей [19, 22].

Россия существенно отстает как по качеству, так и по объемам производства магнитов на основе сплавов Nd–Fe–B от мировых лидеров Японии и Китая. Вплоть до конца первого десятилетия XXI века значения $(BH)_{\max}$ отечественных магнитов Nd–Fe–B едва превышали 40 МГс · Э [23–29]. Заметный прорыв был осуществлен специалистами Уральской школы магнетизма. Внедрение на Уральском электротехническом заводе (АО “УЭМЗ”) низкокислородной технологии позволило повысить уровень $(BH)_{\max}$ спеченных магнитов до 50 МГс · Э [30], однако существующие производственные мощности могут обеспе-

чить выпуск лишь около одной тонны в год таких магнитов. Запросы отечественной промышленности удовлетворяются преимущественно поставками магнитов из Китая, что не соответствует стратегии технологической безопасности страны. Создание полного цикла производства высококачественных постоянных магнитов Nd–Fe–B отечественными предприятиями на территории Российской Федерации является давно назревшей и чрезвычайно актуальной задачей.

В статье представлены результаты исследования магнитных гистерезисных свойств и микроструктуры представительного ряда высококачественных магнитов (Nd,Dy)–Fe–B, изготавливаемых на УЭМЗ по низкокислородной технологии. Рассматриваются высокоэнергетические магниты (Nd,Dy)–Fe–B, в которых замещение Nd на Dy не превышает 1 вес. %. Такие магниты обладают $(BH)_{\max} = 48–50 \text{ МГс} \cdot \text{Э}$ при умеренной коэрцитивной силе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплавы для изготовления высокоэнергетических магнитов системы (Nd,Dy)–Fe–B были приготовлены методом полосового литья (strip casting), разработанным в компании Showa Denko [31, 32]. Скорость вращения водоохлаждаемого медного барабана составляла 1 м/с. Получаемые пластинки сплавов толщиной от 0.30 до 0.45 мм и шириной около 3 см имели микроструктуру, ранее описанную в [33]. Составы сплавов приведены в табл. 1. Из каждого сплава были изготовлены магниты по низкокислородной технологии. Пластинки сплавов для охрупчивания предварительно обрабатывали в водороде. Полученные крупнозернистые порошки измельчали в струйной мельнице, используя азот в качестве рабочего газа. Средний размер частиц порошков D_{cp} , определяемый по методу Фишера, составлял 2.7–3.2 мкм. Межоперационную транспортировку порошка на всех

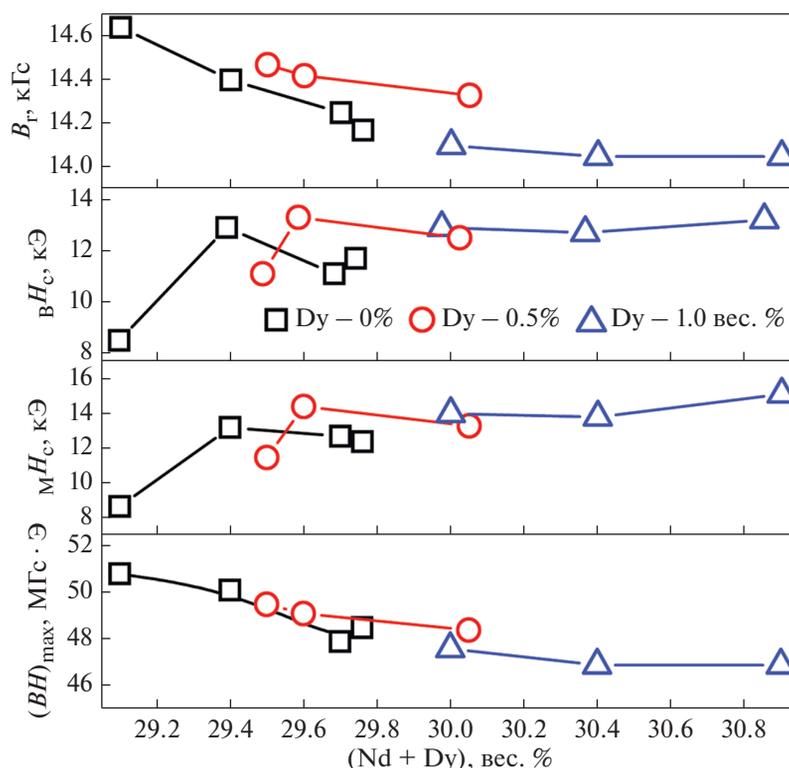


Рис. 1. Зависимость магнитных гистерезисных свойств магнитов от содержания редкоземельных элементов в исходных сплавах.

этапах, начиная со струйного измельчения и заканчивая спеканием, производили в стальном герметичном контейнере, заполненном инертным газом с содержанием кислорода не более 0.0001 вес. % (ppm). Текстурирование и прессование порошков осуществляли в прессе, совмещенном с электромагнитом и размещенном в перчаточном боксе с атмосферой чистого азота. Напряженность постоянного намагничивающего поля составляла 16 кЭ. Усилие прессования было приложено перпендикулярно направлению текстурирующего магнитного поля. В результате получали заготовки размером $22 \times 27 \times 60$ мм³ с направлением оси текстуры вдоль размера 22 мм. Пресс-заготовки спекали в вакууме при температурах 1040–1055°C в течение 2 ч до плотности 7.57–7.62 г/см³ с последующей закалкой в аргоне до комнатной температуры. Для повышения H_c спеченные магниты подвергали двухступенчатой термообработке при температурах $T_1 = 880^\circ\text{C}$, 1 ч и $T_2 = 480\text{--}550^\circ\text{C}$, 1–2 ч.

Для измерения кривых размагничивания термообработанных образцов использовали установку “Permagraph L”. Угловые зависимости коэрцитивной силы были получены на вибромагнитометре Lakeshore 7407 на сферических образцах. Содержание кислорода в спеченных магнитах определяли восстановительным методом, используя газоанализатор Лесо ОНН-836. Наблю-

дение микроструктуры магнитов в обратно отраженных электронах и определение концентрации элементов было выполнено на сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA3. Перед микроанализом на шлифы наносили тонкий слой углерода в напылительной установке Quorum Q150R. Данные рентгеновской дифракции получены на рентгеновском дифрактометре Empyrean (PANalytical) в $\text{Cu } K\alpha$ -излучении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Магнитные свойства магнитов Nd–Fe–B

На рис. 1 показана зависимость магнитных гистерезисных свойств магнитов от содержания редкоземельных элементов (РЗЭ) в исходных сплавах. Магнит без диспрозия с самым низким содержанием неодима 29.2 вес. % обладает наиболее высокими значениями B_r и $(BH)_{max}$, но самой низкой коэрцитивной силой. С увеличением содержания неодима коэрцитивная сила по намагниченности MH_c повышается до 12–13 кЭ, но значения B_r и $(BH)_{max}$ монотонно снижаются. Для стабилизации коэрцитивной силы магнитов в сплавы добавляли 0.5 и 1.0 вес. % Dy. Такая добавка диспрозия стабилизирует значения MH_c не ниже 13 кЭ, если сумма $R = \text{Nd} + \text{Dy} > 29.6$ вес. %. При этом значения $(BH)_{max}$ магнитов с 0.5 вес. % Dy и 29.6–30.1 вес. % R изменяются в диапазоне

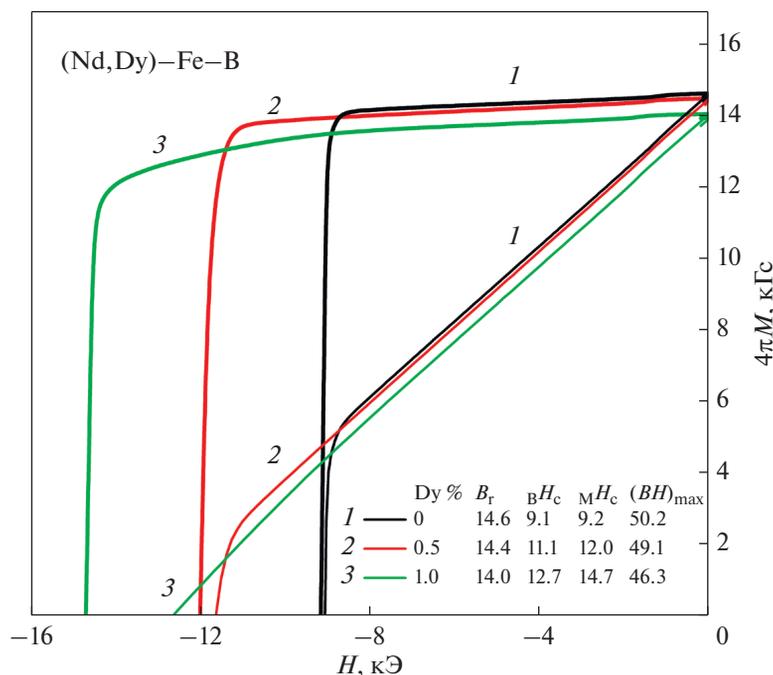


Рис. 2. Кривые размагничивания высокоэнергоемких магнитов Nd–Fe–B и (Nd,Dy)–Fe–B с 0.5 и 1.0 вес. %.

48.5–49.5 МГс · Э, а у магнитов с 1.0 вес. % Dy они снижаются до 47 МГс · Э. Кривые размагничивания магнитов с разным содержанием Dy показаны на рис. 2.

Таким образом, добавка 0.5 вес. % Dy в сплавы с суммарным содержанием РЗЭ около 30 вес. % является удобным приемом стабилизации высокого уровня гистерезисных свойств энергоемких магнитов.

Интегральный химический состав, фазовый состав и микроструктура оказывают существенное влияние на структурно-чувствительные гистерезисные свойства магнитов Nd–Fe–B. Кислород, адсорбируемый порошком в процессе его приготовления, при последующем спекании магнитов связывает значительную часть избыточного неодима в окислы, формирующиеся между зернами $Nd_2Fe_{14}B$. Влияние концентрации кислорода в спеченных магнитах на их свойства показано на рис. 3. Тенденция снижения B_r , H_c и $(BH)_{max}$ наблюдается как в магнитах без Dy, так и в магнитах, содержащих 0.5 и 1.0 вес. % Dy. С одной стороны, эта тенденция связана с увеличением со-

держания РЗЭ в магнитах, как показано на рис. 1, а с другой стороны, этот результат указывает на то, что чем больше содержание РЗЭ, тем выше концентрация кислорода в магнитах.

2. Аттестация фазового состава и микроструктуры магнитов в зависимости от содержания диспрозия и кислорода

Хорошо известно, что обогащенные неодимом фазы, локализующиеся между зернами $Nd_2Fe_{14}B$, имеют различную кристаллическую структуру и содержат различное количество кислорода [10]. Чтобы установить корреляцию между магнитными свойствами, фазовым составом магнитов и содержанием в них кислорода были выполнены рентгеноструктурные и электронно-микроскопические исследования некоторых магнитов. На рис. 4 представлены дифрактограммы магнитов, изготовленных из сплавов 3 (Dy 0%), 6 (Dy 0.5%) и 11 (Dy 1.0%). Фазовый состав этих магнитов приведен в табл. 2. Все магниты помимо основной фазы $Nd_2Fe_{14}B$ со-

Таблица 2. Результаты рентгеновского фазового анализа магнитов

№ сплава	Dy (вес. %)	O (вес. %)	Фаза (простр. группа)	a , Å	c , Å	Весовая доля, %
3	0	0.13	$Nd_2Fe_{14}B$ ($P42/mnm$)	8.802	12.196	99.5
			NdO_x ($Fm\bar{3}m$)	5.098	—	0.5
6	0.5	0.17	$Nd_2Fe_{14}B$ ($P42/mnm$)	8.801	12.191	98.3
			NdO_x ($Fm\bar{3}m$)	5.096	—	1.7
11	1.1	0.20	$Nd_2Fe_{14}B$ ($P42/mnm$)	8.807	12.199	97.6
			NdO_x ($Fm\bar{3}m$)	5.105	—	2.4

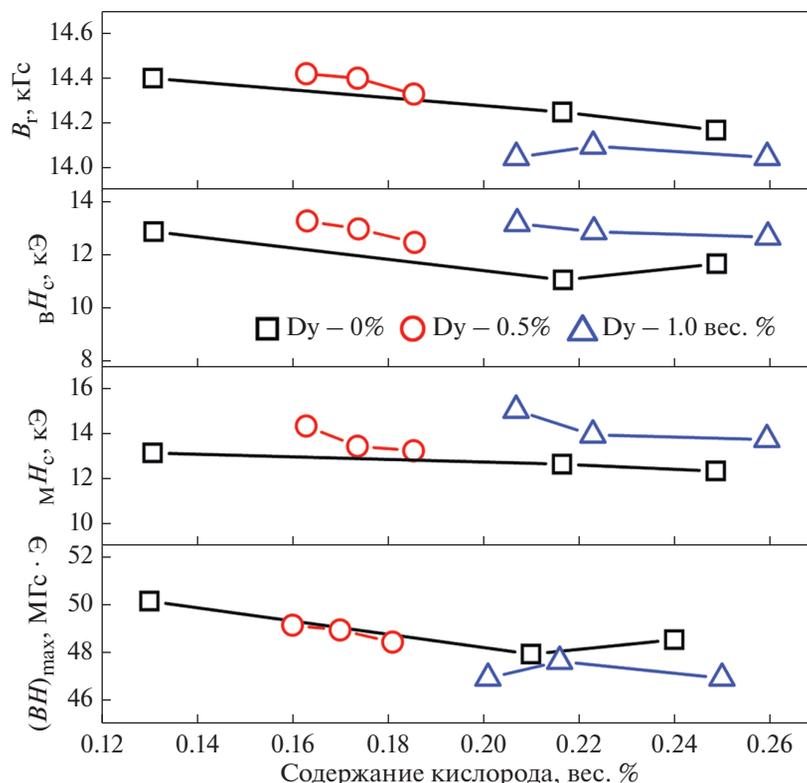


Рис. 3. Зависимость магнитных гистерезисных свойств магнитов от содержания кислорода.

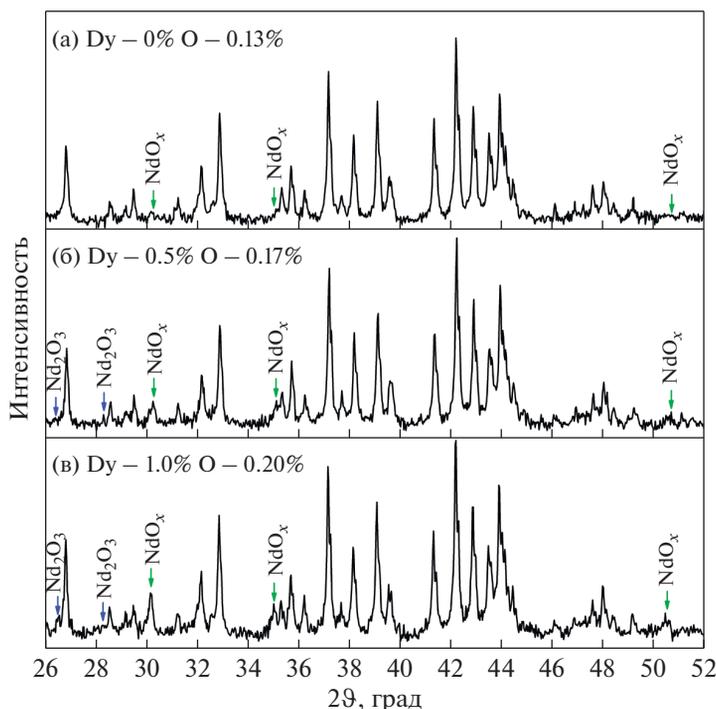


Рис. 4. Порошковые рентгеновские дифрактограммы магнитов из сплавов 3 (Dy 0%) (а); 6 (Dy 0.5%) (б) и 11 (Dy 1%) (в).

держат оксид неодима NdO_x с ГЦК-структурой типа NaCl (пространственная группа $Fm\bar{3}m$).

В магнитах из сплавов 6 и 11 дополнительно выявлен стабильный оксид Nd₂O₃, определение

количества которого выходит за пределы точности рентгеноструктурного метода. Несмотря на то, что количественное содержание оксидных фаз определено с недостаточно высокой точностью, качественно результат ясно показывает, что их

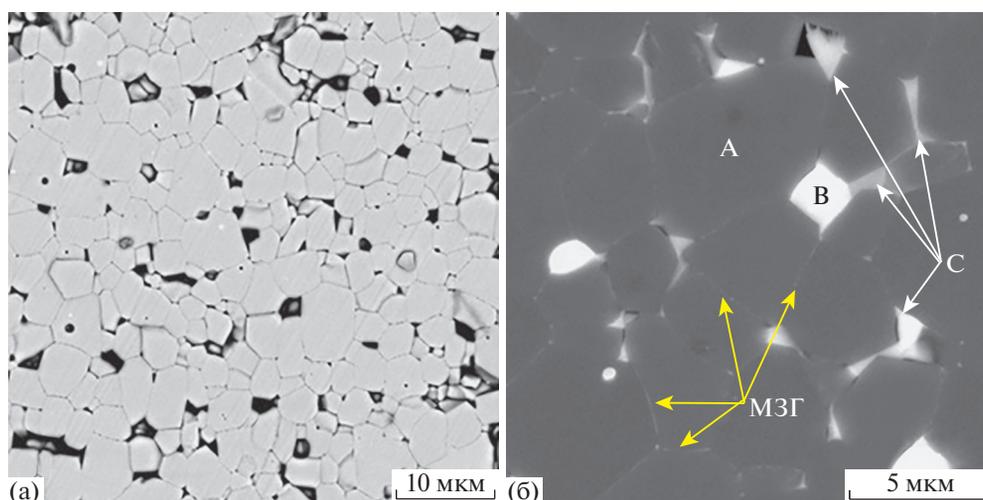


Рис. 5. Микроструктура спеченного магнита из сплава № 6 с 0.5% Dy: (а) травленный шлиф; (б) нетравленный шлиф, обозначены фазы А, В, С и межзеренные границы (МЗГ).

весовая доля тем больше, чем выше интегральная концентрация кислорода в магнитах.

Было выполнено подробное исследование микроструктуры тех же магнитов, фазовый состав которых был изучен методом рентгеноструктурного анализа (РСА). В качестве примера на рис. 5 показана микроструктура травленного и нетравленного шлифов магнита из сплава 6. Плоскость шлифов для исследования микроструктуры выбрана параллельно оси текстуры, которая ориентирована в вертикальном направлении. На микроснимке травленного шлифа (рис. 5а) отчетливо выявляются границы между зёрнами $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, что позволяет сделать корректную оценку размера зерна. Средний размер зёрен $D_{\text{ср}}$ фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в исследованных магнитах с 0, 0.5 и 1.0 вес. % Dy слабо зависит от концентрации Dy и укладывается в узкий диапазон 3.5–3.8 мкм. На электронно-микроскопических снимках нетравленных шлифов (рис. 5б) наблюдается несколько фаз, которые различаются по контрасту изображения. Зерна основной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (А) имеют однородный темно-серый контраст. В тройных стыках зёрен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ локализуются фазы, обогащенные неодимом. Наибольший объем в тройных стыках занимают ярко-светлые включения (В). В соответствии с результатами РСА включения (В) представляют собой фазу NdO_x с ГЦК-структурой. Регулярно наблюдается, что вблизи острых краев тройных стыков зёрен $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ фаза (В) переходит в светло-серую фазу (С). Идентификация кристаллической структуры этой фазы требует дополнительных исследований. Изредка на шлифах встречается фаза Nd_2O_3 в виде темно-серых округлых включений (D), которые на рис. 5б не выявлены. Фазовый контраст наблюдаемых областей зависит как от содержания в них основных элементов, так и от концентрации

кислорода. Результаты микроанализа фаз в магнитах из сплавов 2 (Dy 0%), 6 (Dy 0.5%) и 11 (Dy 1%) представлены в табл. 3. Приведенные данные о содержании кислорода в фазах по результатам микроанализа (М/А) оказались завышенными на 0.8–1.0 вес. %. Это заключение следует из того, что, во-первых, кислорода не должно быть в зёрнах фазы $(\text{Nd,Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, и во-вторых, данные (М/А) по определению содержания кислорода с большой площади шлифа интегрального состава магнита оказываются на порядок больше по сравнению с данными химического анализа (Х/А) состава этих же магнитов. Причина такого несоответствия заключается, по-видимому, в окислении поверхности шлифов, используемых для микроанализа. Учитывая это несоответствие, при расчете формулы состава фаз была введена поправка, уменьшающая концентрацию кислорода в каждой фазе на величину ошибочно измеренного кислорода в зёрнах фазы $(\text{Nd,Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ каждого из магнитов.

В фазе (В) NdO_x с ГЦК-структурой отношение $x = \text{O}/\text{Nd}$ составляет ~ 0.7 . Кроме Nd и O в этой фазе выявляется до 10 вес. % железа, а также незначительное количество легирующих элементов $M - \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ga}$, поэтому в табл. 3 фазе (В) приписана обобщенная формула состава $(\text{Nd,Fe,M})\text{O}_x$. Отметим, что Li с соавторами [34], исследуя состав фазы NdO_x методом трехмерной атомной томографии (3D atom probe tomography (3DAP)), также обнаружили в ней большое количество железа. Согласно результатам этой работы, состав фазы NdO_x соответствовал $\text{Nd}_{30.8}\text{Fe}_{45}\text{Cu}_{1.9}\text{B}_{2.8}\text{O}_{19.5}$.

В фазе (С), состав которой в табл. 3 также представлен обобщенной формулой $(\text{Nd,Fe,M})\text{O}_x$, концентрация кислорода незначительна ($x \leq 0.05$). В этой фазе, однако, содержится много железа и отношение $r = \text{Fe}/(\text{Nd} + \text{Dy})$ может достигать ~ 3 . Кроме того, Cu и/или Ga преимущественно лока-

Таблица 3. Результаты микроанализа магнитов Nd–Fe–B

Содержание элементов, вес. %									
Магнит/фаза	Nd	Dy	Fe	Co	Cu	Ga	O	B	Формула состава
Магнит Dy 0%, O – 0.13%									
X/A	29.30	0.00	69.37	1.00	0.10	0.10	0.13	0.90	Nd _{2.44} (Fe _{0.97} M _{0.03}) ₁₄ B ₁ O _{0.10}
M/A	30.15	0.13	67.19	1.15	0.17	0.00	1.21	–	Nd _{2.40} (Fe _{0.98} M _{0.02}) ₁₄ B ₁ O _{0.86}
фаза(A)	27.66	0.16	70.01	1.27	0.13	0.00	0.77	–	Nd _{2.11} (Fe _{0.98} M _{0.02}) ₁₄ B ₁
фаза(B)	80.68	0.13	9.57	0.19	0.37	0.00	9.06	–	(Nd _{0.74} Fe _{0.25} M _{0.01})O _{0.69}
фаза(C)	54.05	0.00	39.21	3.60	1.77	0.00	1.37	–	(Nd _{0.32} Fe _{0.61} M _{0.06})O _{0.03}
Магнит Dy 0.5%, O – 0.17%									
X/A	29.50	0.50	68.63	1.00	0.10	0.10	0.17	0.90	(Nd _{0.99} Dy _{0.01}) _{2.49} (Fe _{0.98} M _{0.02}) ₁₄ B ₁ O _{0.13}
M/A	29.84	0.51	66.85	1.50	0.10	0.13	1.07	–	(Nd _{0.99} Dy _{0.01}) _{2.40} (Fe _{0.98} M _{0.02}) ₁₄ B ₁ O _{0.76}
фаза(A)	27.52	0.53	69.82	1.30	0.00	0.00	0.83	–	(Nd _{0.98} Dy _{0.02}) _{2.14} (Fe _{0.98} M _{0.02}) ₁₄ B ₁
фаза(B)	80.79	1.83	7.73	0.01	0.04	0.13	9.47	–	(Nd _{0.77} Dy _{0.02} Fe _{0.19} M _{0.03})O _{0.74}
фаза(C)	46.90	0.80	47.42	0.87	0.11	2.11	1.79	–	(Nd _{0.26} Fe _{0.70} M _{0.04})O _{0.05}
фаза(D)	76.64	1.54	6.18	0.00	0.03	0.00	15.62	–	(Nd _{0.82} Dy _{0.01} Fe _{0.17}) ₂ O _{2.84}
Магнит Dy 1.0%, O – 0.20%									
X/A	29.7	1.10	67.63	1.10	0.16	0.11	0.20	0.90	(Nd _{0.97} Dy _{0.03}) _{2.55} (Fe _{0.98} M _{0.02}) ₁₄ B ₁ O _{0.15}
M/A	29.35	1.06	67.08	1.27	0.09	0.00	1.15	–	(Nd _{0.97} Dy _{0.03}) _{2.40} (Fe _{0.98} M _{0.02}) ₁₄ B ₁ O _{0.82}
фаза(A)	26.62	1.19	69.99	1.38	0.00	0.00	0.83	–	(Nd _{0.96} Dy _{0.04}) _{2.10} (Fe _{0.98} M _{0.02}) ₁₄ B ₁
фаза(B)	82.91	2.26	6.04	0.00	0.24	0.00	8.56	–	(Nd _{0.80} Dy _{0.02} Fe _{0.17} M _{0.01})O _{0.68}
фаза(C)	45.35	1.08	48.35	0.75	2.01	1.32	1.14	–	(Nd _{0.25} Dy _{0.01} Fe _{0.69} M _{0.05})O _{0.02}

лизуются в фазе (C) с концентрацией, как правило, на порядок превышающей полную концентрацию каждого из этих элементов в магните. Фаза (C), локализуемая в области тройных стыков, своими острыми углами соединяется с обогащенными неодимом тонкими светло-серыми слоями межзеренных границ (МЗГ), которые разделяют зерна и хорошо видны на рис. 5б. В процессе дополнительного отжига спеченных магнитов Nd–Fe–B–M (M – Cu, Ga, Co) при 520–600°C фаза (C) выступает в качестве источника жидкофазной диффузии элементов M, смачивающих МЗГ за счет капиллярного эффекта [18, 35, 36]. Следует обратить внимание на анизотропию морфологии микроструктуры. Включения фаз, обогащенных неодимом, локализируются преимущественно на гранях зерен Nd₂Fe₁₄B, перпендикулярных оси с легкого намагничивания (ось текстуры в вертикальном направлении снимка), в то время как тонкие межзеренные границы разделяют грани зерен, ориентированные под малыми углами к оси с. Структура и химический состав МЗГ детально были исследованы методами электронной просвечивающей микроскопии высокого разрешения и ЗДАР в представительной серии работ, выполненных в Японии [9, 11, 12, 15, 16, 37, 38]. В этих работах было установлено, что после отжига при 520–600°C ширина межзеренных границ составляет около 3 нм. Межзеренные границы, плоскости которых ориентированы преимущественно перпендикулярно оси с зерен Nd₂Fe₁₄B, имеют кристаллическую структуру и обогащены неодимом, а границы, параллельные оси с, обога-

щены железом и имеют аморфную структуру [15]. Химический состав аморфных МЗГ, определенный методом ЗДАР, соответствует Nd₃₀Fe₆₆B₃Cu₁ [12, 39]. В этой фазе отсутствует кислород. Медь и галлий, вводимые в исходный сплав в небольшом количестве (около 0.1%), концентрируются преимущественно в этой фазе, причем в виде сегрегаций на интерфейсе МЗГ с зернами Nd₂Fe₁₄B. Специальными методами исследования, включающими спин-поляризованную сканирующую электронную микроскопию [40] и рентгеновский магнитный дихроизм [19], было установлено, что эта фаза является ферромагнитной при комнатной температуре с намагниченностью насыщения около 80 Гс · см³/г. Как и следовало ожидать от аморфной структуры, эта фаза оказалась магнитомягкой. Зародыши магнитной фазы с обратной намагниченностью могут возникать в аморфной фазе МЗГ. Однако перемагничивание не может происходить достаточно легко на таких интерфейсах, поскольку зерна Nd₂Fe₁₄B и магнитомягкие слои МЗГ обменно-связанны. Из-за большого различия в константах магнитокристаллической анизотропии фаз Nd₂Fe₁₄B и МЗГ доменные границы возникших зародышей будут закреплены на интерфейсах с высокими градиентами граничной энергии до тех пор, пока напряженность размагничивающего поля не достигнет значений, близких к коэрцитивной силе, после чего начнется лавинообразный рост зародышей и полное перемагничивание магнита [22, 41]. Таким образом, было сделано заключение, что преимущественным механизмом перемагничивания спеченных

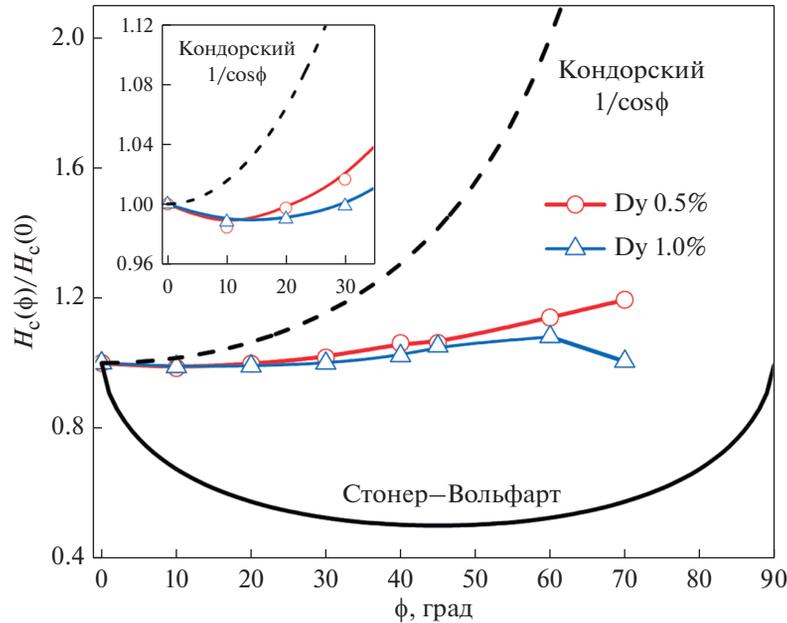


Рис. 6. Угловые зависимости относительной коэрцитивной силы $H_c(\phi)/H_c(0)$ магнитов с 0.5 и 1.0 вес. % Dy.

магнитов Nd–Fe–В с ферромагнитными МЗГ является не задержка возникновения зародышей, а задержка их роста, т.е. задержка смещения доменных границ. Такое представление о механизме перемагничивания спеченных магнитов Nd–Fe–В хорошо согласуется с данными об угловой зависимости коэрцитивной силы этих магнитов, детально исследованной Matsuura с соавторами [42, 43].

3. Угловая зависимость коэрцитивной силы

Угловая зависимость коэрцитивной силы представляет собой важный инструмент для идентификации процессов, управляющих перемагничиванием в магнитотвердых материалах. Для определения преимущественных процессов перемагничивания исследуемых магнитов нами были выполнены измерения угловой зависимости H_c на сферических образцах, вырезанных из магнитов с содержанием 0.5 и 1.0 вес. % Dy. Перед измерением образцы намагничивали вдоль оси текстуры в импульсном магнитном поле напряженностью 70 кЭ, после установки образца в вибрационный магнитометр выполняли поворот оси текстуры образца на угол ϕ от направления прикладываемого поля и затем проводили измерение кривой размагничивания. На рис. 6 представлены зависимости относительной коэрцитивной силы $h = H_c(\phi)/H_c(0)$, где $H_c(\phi)$ – значения, измеренные под углом ϕ по отношению к оси текстуры образцов, $H_c(0)$ – вдоль текстуры.

Экспериментальные зависимости сравниваются с двумя известными теоретическими моделями угловой зависимости коэрцитивной силы.

Модель Стонера–Вольфарта (С–В) основана на рассмотрении механизма когерентного вращения векторов намагниченности. По модели С–В критическое поле равно:

$$H_c^{CB}(\phi) = H_A(\cos^{2/3}\phi + \sin^{2/3}\phi)^{-3/2}, \quad (1)$$

где $H_A = 2K_1/\mu_0 M_s$ – поле анизотропии, K_1 – константа одноосной магнитокристаллической анизотропии, M_s – намагниченность насыщения. Эту модель привлекают для качественной оценки вклада процессов зародышеобразования в перемагничивание. Модель Кондорского

$$H_c^K(\phi) = H_p/\cos\phi \quad (2)$$

первоначально была разработана при рассмотрении механизмов закрепления доменных границ (ДГ) на внутренних дефектах. Здесь H_p – поле пиннинга, необходимое для отрыва доменной границы от дефектов ($H_p \ll H_A$) при перемагничивании вдоль оси легкого намагничивания. Из рис. 6 видно, что ни одна из теоретических моделей не описывает адекватно эксперимент. На вставке рисунка показано, что при малых углах $\phi < 30^\circ$ значения $h < 1$, т.е. в большей степени перемагничивание определяется процессами зародышеобразования. При $30^\circ < \phi < 70^\circ$, напротив, значения $h > 1$, но они значительно ниже зависимости $1/\cos\phi$. Это свидетельствует о том, что наряду с превалирующим механизмом задержки смещения ДГ, большой вклад в гистерезис вносит зародышеобразование. На кривой $h(\phi)$ магнита с концентрацией 1 вес. % Dy наблюдается максимум при $\phi = 60^\circ$, он возникает из-за того, что при $\phi > 60^\circ$ проекция внешнего поля электромагнита на ось текстуры образца не хватает для перемагничивания значительной объемной доли этого

магнита. Чем больше $H_c(0)$, тем при меньших углах φ наблюдается максимум.

Таким образом, результаты исследования угловой зависимости H_c спеченных высокоэнергетических магнитов Nd–Fe–B показывают, что они перемагничиваются как за счет возникновения зародышей, так и вследствие задержки смещения доменных границ этих зародышей. Подобные отклонения угловых зависимостей H_c от моделей Стонера–Вольфарта и Кондорского были детально проанализированы Вансе с соавторами [44] на основании расчетов, выполненных методом конечных элементов. Было показано, что эти отклонения связаны с рядом причин, включая как присутствие магнитомягких дефектов на поверхности зерен, так и толщину МЗГ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изготовленные на АО “УЭМЗ” высокоэнергетические магниты Nd–Fe–B, легированные диспрозием в количестве не более 1 вес. %, имеют $(BH)_{\max} = 48–50$ МГс · Э и $M H_c = 12–15$ кЭ. Содержание РЗМ и кислорода в магнитах не превышает 30 и 0.20 вес. % соответственно. Высокий уровень магнитных гистерезисных свойств достигнут путем оптимизации химического и фазового состава магнитов и их микроструктуры. Средний размер зерен основной фазы Nd₂Fe₁₄B составляет около 3.5 мкм, а количество дополнительных фаз NdO_x и Nd₂O₃ в соответствии с данными рентгеноструктурного анализа не превышает 2.5%. Фаза (С) с составом (Nd,Fe,M)O_x, локализуемая в области тройных стыков зерен Nd₂Fe₁₄B, своими острыми углами соединяется с обогащенными неодимом тонкими слоями межзеренных границ (МЗГ) и может существенно влиять на состав МЗГ. Концентрация кислорода в фазе (С) незначительна ($x \leq 0.05$), однако в ней содержится много железа и отношение $r = \text{Fe}/(\text{Nd} + \text{Dy})$ может достигать ~3. Исследование угловой зависимости коэрцитивной силы магнитов показало, что в них реализуется смешанный процесс магнитного гистерезиса, сочетающий как механизмы задержки возникновения зародышей перемагничивания, так и задержки смещения их границ.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Магнит”, № АААА-А18-118020290129-5). Магнитные и структурные измерения выполнены с использованием оборудования ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sugimoto S.* Current status and recent topics of rare-earth permanent magnets // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2011. V. 44. № 6. P. 064001.

2. *Yan G.H., Chen R.J., Ding Y., Guo S., Lee D., Yan A.R.* The preparation of sintered NdFeB magnet with high-coercivity and high temperature-stability // *J. Phys. Conf. Ser.* 2011. V. 266. № 1. P. 1–6.
3. *Hono K., Sepehri-Amin H.* Strategy for high-coercivity Nd–Fe–B magnets // *Scr. Mater.* 2012. V. 67. № 6. P. 530–535.
4. *Nakamura H.* The current and future status of rare earth permanent magnets // *Scr. Mater.* 2018. V. 154. P. 273–276.
5. *Coey J.M.D.* Perspective and Prospects for Rare Earth Permanent Magnets // *Engineering.* 2020. V. 6. № 2. P. 119–131.
6. *Sagawa M., Hirosawa S., Tokuhara K., Yamamoto H., Fujimura S., Tsubokawa Y., Shimizu R.* Dependence of coercivity on the anisotropy field in the Nd₂Fe₁₄B-type sintered magnets // *J. Appl. Phys.* 1987. V. 61. № 8. P. 3559–3561.
7. *Fidler J., Schrefl T.* Overview of Nd–Fe–B magnets and coercivity (invited) // *J. Appl. Phys.* 1996. V. 79. P. 5029–5034.
8. *Vial F., Joly F., Nevalainen E., Sagawa M., Hiraga K., Park K.T.* Improvement of coercivity of sintered NdFeB permanent magnets by heat treatment // *J. Magn. Mater.* 2002. V. 242–245. P. 1329–1334.
9. *Shinba Y., Konno T.J., Ishikawa K., Hiraga K., Sagawa M.* Transmission electron microscopy study on Nd-rich phase and grain boundary structure of Nd–Fe–B sintered magnets // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 97. № 5. P. 053504.
10. *Mo W., Zhang L., Liu Q., Shan A., Wu J., Komuro M.* Dependence of the crystal structure of the Nd-rich phase on oxygen content in an Nd–Fe–B sintered magnet // *Scr. Mater.* 2008. V. 59. № 2. P. 179–182.
11. *Li W.F., Ohkubo T., Hono K.* Effect of post-sinter annealing on the coercivity and microstructure of Nd–Fe–B permanent magnets // *Acta Mater.* 2009. V. 57. № 5. P. 1337–1346.
12. *Sepehri-Amin H., Ohkubo T., Shima T., Hono K.* Grain boundary and interface chemistry of an Nd–Fe–B-based sintered magnet // *Acta Mater.* 2012. V. 60. № 3. P. 819–830.
13. *Kim T.H., Lee S.R., Namkung S., Jang T.S.* A study on the Nd-rich phase evolution in the Nd–Fe–B sintered magnet and its mechanism during post-sintering annealing // *J. Alloys Compd.* 2012. V. 537. P. 261–268.
14. *Liu W.Q., Chang C., Yue M., Yang J.S., Zhang D.T., Liu Y.Q., Zhang J.X., Yi X.F., Chen J.W.* Coercivity enhancement of sintered Nd–Fe–B magnets by grain boundary diffusion with DyH3 nanoparticles // *J. Magn.* 2013. V. 18. № 4. P. 400–404.
15. *Sasaki T.T., Ohkubo T., Hono K.* Structure and chemical compositions of the grain boundary phase in Nd–Fe–B sintered magnets // *Acta Mater.* 2016. V. 115. P. 269–277.
16. *Tsuji N., Okazaki H., Ueno W., Kotani Y., Billington D., Yasui A., Kawaguchi S., Sugimoto K., Toyoki K., Fukagawa T., Nishiuchi T., Gohda Y., Hirosawa S., Hono K., Nakamura T.* Temperature dependence of the crystal structures and phase fractions of secondary phases in a Nd–Fe–B sintered magnet // *Acta Mater.* 2018. V. 154. P. 25–32.
17. *Sasaki T.T., Takada Y., Okazaki H., Ohkubo T., Nakamura T., Sato T., Kato A., Kaneko Y., Hono K.* Role of Ga on the high coercivity of Nd-rich Ga-doped Nd–Fe–B sintered magnet // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 790. P. 750–759.

18. *Mazilkin A., Straumal B.B., Protasova S.G., Gorji S., Straumal A.B., Katter M., Schütz G., Baretzky B.* Grain boundary oxide layers in NdFeB-based permanent magnets // *Mater. Des.* 2021. V. 199. P. 109417.
19. *Nakamura T., Yasui A., Kotani Y., Fukagawa T., Nishiuchi T., Iwai H., Akiya T., Ohkubo T., Gohda Y., Hono K., Hirosawa S.* Direct observation of ferromagnetism in grain boundary phase of Nd–Fe–B sintered magnet using soft x-ray magnetic circular dichroism // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 105. № 20. P. 202404.
20. *Kronmüller H., Durst K.D., Sagawa M.* Analysis of the magnetic hardening mechanism in RE–FeB permanent magnets // *J. Magn. Magn. Mater.* 1988. V. 74. № 3. P. 291–302.
21. *Sagawa M., Hiraga K., Yamamoto H., Matsuura Y.* Permanent magnet materials based on the rare earth–iron–boron tetragonal compounds (invited) // *IEEE Trans. Magn.* 1984. V. 20. № 5. P. 1584–1589.
22. *Hono K., Sepehri-Amin H.* Prospect for HRE-free high coercivity Nd–Fe–B permanent magnets // *Scr. Mater.* 2018. V. 151. P. 6–13.
23. *Бозаткин А.Н., Тарасов Е.Н., Андреев С.В., Попов А.Г., Кудреватых Н.В.* Совершенствование технологии получения постоянных магнитов из сплавов Nd–Fe–B // *Металлы.* 1996. № 2. P. 86–90.
24. *Menushenkov V.P., Savchenko A.G.* Annealing behavior of coercivity in (Nd,Dy)–Fe–B based sintered magnets // *Phys. Met. Metallogr.* 2001. V. 91. № Supplement 1. P. S249–S253.
25. *Menushenkov V.P., Savchenko A.G.* Effects of post-sintering annealing on magnetic properties of Nd–Fe–B sintered magnets // *J. Magn. Magn. Mater.* 2003. V. 258–259. P. 558–560.
26. *Попов А.Г., Пузанова Т.З., Гавико В.С., Василенко Д.Ю., Вяткин В.П.* Особенности формирования высококоэрцитивного состояния в спеченных магнитах Nd–Fe–B–Ga при термоциклической обработке // *ФММ.* 2006. V. 101. № 6. P. 589–597.
27. *Пискорский В.П., Бурханов Г.С., Мельников С.А., Паршин А.П., Валеев Р.А., Терешина И.С., Иванов С.И.* Влияние содержания неодима на свойства наноструктурированных материалов (NdPr)–Fe–B, полученных по бинарной технологии // *Перспективные материалы.* 2010. № 9.
28. *Лукин А.А., Кольчугина Н.Б., Бурханов Г.С., Ключева Н.Е., Скотничева К.* Роль добавок гидрида тербия в формировании микроструктуры и магнитных свойств спеченных магнитов системы Nd–Pr–Dy–Fe–B // *Физика и химия обр. материалов.* 2012. № 1. P. 70–73.
29. *Брыкин А.В., Чуриков С.В.* Основные тенденции развития рынка постоянных магнитов // *Конъюнктура товарных рынков маркетинг и логистика.* 2012. № 2. P. 9–12.
30. *Popov A.G., Kudrevatykh N.B., Vyatkin V.P., Vasilenko D.Y., Bratushev D.Y., Puzanova T.Z., Gerasimov E.G.* Preparation of high-power permanent magnets from platelike Nd–Fe–B alloys // *Phys. Met. Metallogr.* 2010. V. 109. № 3. P. 238–246.
31. *Bernardi J., Fidler J., Sagawa M., Hirose Y.* Microstructural analysis of strip cast Nd–Fe–B alloys for high (BH)_{max} magnets // *J. Appl. Phys.* 1998. V. 83. № 11. P. 6396–6398.
32. *Sasaki S., Hasegawa H., Nakajima K.* R–T–B type alloy, production of R–T–B type alloy flake, fine powder for R–T–B type rare earth permanent magnet, and R–T–B type rare earth permanent magnet. 2007. P. US20070095438.
33. *Василенко Д.Ю., Шумов А.В., Власюга А.В., Попов А.Г., Кудреватых Н.В., Печищева Н.В.* Микроструктура с войства сплавов Nd–Fe–B, полученных методом “strip casting”, и изготовленных из них постоянных магнитов // *Металловедение и термическая обр. металлов.* 2014. V. 613. № 11. P. 10–16.
34. *Li W.F., Ohkubo T., Hono K., Sagawa M.* The origin of coercivity decrease in fine grained Nd–Fe–B sintered magnets // *J. Magn. Magn. Mater.* 2009. V. 321. № 8. P. 1100–1105.
35. *Straumal B.B., Kucheev Y.O., Yatskovskaya I.L., Mogilnikova I. V., Schutz G., Nekrasov A.N., Baretzky B.* Grain boundary wetting in the NdFeB-based hard magnetic alloys // *J. Mater. Sci.* 2012. V. 47. № 24. P. 8352–8359.
36. *Straumal B.B., Mazilkin A.A., Protasova S.G., Schütz G., Straumal A.B., Baretzky B.* Observation of Pseudopartial Grain Boundary Wetting in the NdFeB-Based Alloy // *J. Mater. Eng. Perform.* 2016. V. 25. № 8. P. 3303–3309.
37. *Okazaki H., Billington D., Tsuji N., Ueno W., Kotani Y., Kawaguchi S., Sugimoto K., Toyoki K., Fukagawa T., Nishiuchi T., Hono K., Hirosawa S., Nakamura T.* Quantitative identification of constituent phases in a Nd–Fe–B–Cu sintered magnet and temperature dependent change of electron density of Nd₂Fe₁₄B studied by synchrotron X-ray diffraction // *Acta Mater.* 2019. V. 181. P. 530–536.
38. *Kim T.H., Sasaki T.T., Ohkubo T., Takada Y., Kato A., Kaneko Y., Hono K.* Microstructure and coercivity of grain boundary diffusion processed Dy-free and Dy-containing Nd–Fe–B sintered magnets // *Acta Mater.* 2019. V. 172. P. 139–149.
39. *Li W.F., Sepehri-Amin H., Ohkubo T., Hase N., Hono K.* Distribution of Dy in high-coercivity (Nd,Dy)–Fe–B sintered magnet // *Acta Mater.* 2011. V. 59. № 8. P. 3061–3069.
40. *Kohashi T., Motai K., Nishiuchi T., Hirosawa S.* Magnetism in grain-boundary phase of a NdFeB sintered magnet studied by spin-polarized scanning electron microscopy // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104. № 23. P. 1–6.
41. *Sepehri-Amin H., Hirosawa S., Hono K.* Advances in Nd–Fe–B Based Permanent Magnets // *Handbook of Magnetic Materials.* 1st ed. 2018. V. 27. P. 269–372.
42. *Matsuura Y., Hoshijima J., Ishii R.* Relation between Nd₂Fe₁₄B grain alignment and coercive force decrease ratio in NdFeB sintered magnets // *J. Magn. Magn. Mater.* 2013. V. 336. P. 88–92.
43. *Matsuura Y., Nakamura T., Sumitani K., Kajiwara K., Tamura R., Osamura K.* Angular dependence of coercivity in isotropically aligned Nd–Fe–B sintered magnets // *AIP Adv.* 2018. V. 8. № 5. P. 056236.
44. *Bance S., Oezelt H., Schrefl T., Ciuta G., Dempsey N.M., Givord D., Winklhofer M., Hrkac G., Zimanyi G., Gutfleisch O., Woodcock T.G., Shoji T., Yano M., Kato A., Manabe A.* Influence of defect thickness on the angular dependence of coercivity in rare-earth permanent magnets // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104. № 18.

**СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

УДК 669.721'781:539.89

СВЕРХПРОВОДНИКИ НА ОСНОВЕ MgB_2 : СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

© 2021 г. Т. П. Криницина^{а, *}, Е. И. Кузнецова^а, М. В. Дегтярев^а, Ю. В. Блинова^а

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

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

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 08.08.2021 г.

Принята к публикации 16.08.2021 г.

Представлен краткий обзор методов синтеза MgB_2 , влияния легирования и термомеханической обработки на структуру и свойства MgB_2 . В обзоре говорится о методах изготовления проводов и кабельных проводников на основе MgB_2 , их использовании и перспективах потенциального применения. Сообщается о методах осаждения пленок MgB_2 , а также о возможности применения пленок MgB_2 в электронике и для фундаментальных исследований в физике конденсированных сред.

Ключевые слова: диборид магния, легирование, критический ток, сверхпроводимость

DOI: 10.31857/S0015323021120056

ВВЕДЕНИЕ

Сверхпроводимость диборида магния MgB_2 была открыта в январе 2001 г. японским ученым Акимицу из Университета Аояма Гакуин (Aoyama Gakuin), и это сообщение было опубликовано в журнале Nature от 1 марта 2001 г. [1]. MgB_2 имеет температуру перехода T_c около 40 К, что является самым высоким показателем среди низкотемпературных сверхпроводников. Кристаллическая структура MgB_2 образована чередующимися слоями атомов бора и магния. Гексагональная элементарная ячейка имеет параметры $a = 3.086 \text{ \AA}$ и $c = 3.524 \text{ \AA}$ [1]. Документально подтверждено, что открытие было в некоторой степени случайным [2–4], но интерес, который оно вызвало, был огромным. Уже через 7 мес. после сообщения о сверхпроводимости в MgB_2 на конференции в Сендае (Япония) были представлены результаты более 260 исследований этого сверхпроводника [5]. В лабораториях по всему миру началась работа, которая привела к бурному росту числа сообщений о различных свойствах MgB_2 . Они охватывали изотопный эффект [6], термодинамические и транспортные свойства [7], зонную структуру энергетических состояний [8, 9], критическую плотность тока [10, 11], эффекты легирования [12] и давления [13]. Первоначальный ажиотаж был, в основном, основан на том, что во-первых, это простое интерметаллическое соединение двух недорогих элементов. Во-вторых, в отличие от высокотемпературных купратных сверхпроводников (ВТСП) сверхпроводимость в нем осуществляется по обычному механизму электрон-фононной связи. Перспективы практического применения MgB_2 казались более многообещающими, чем

ВТСП, даже несмотря на то что T_c 40 К намного ниже, чем 160 К в ВТСП. Наиболее прямым доказательством фононного механизма является изотопный эффект, в котором снижение T_c при увеличении изотопной массы сверхпроводника указывает на участие решетки в сверхпроводимости [14]. Механизм БКШ был также подтвержден фотоэмиссионной спектроскопией [15], сканирующей туннельной микроскопией [16] и измерениями рассеяния нейтронов [17].

Чем же так замечателен MgB_2 , что он привлек внимание ученых всего мира? Уже с момента открытия стало ясно, что его свойства уникальны с точки зрения физики, и MgB_2 не является обычным сверхпроводником. Обычно в сверхпроводнике ниже T_c существует одна зависящая от температуры энергетическая щель $\Delta(T)$, такая, что для расщепления куперовской пары на две квазичастицы требуется минимальная энергия $2\Delta(T)$. В MgB_2 существуют две такие щели: одна – с $\Delta(0) \sim 2 \text{ мэВ}$, а другая – с $\Delta(0) \sim 7 \text{ мэВ}$ [2, 18]. Обе щели следуют температурной зависимости, предсказанной теорией БКШ, и обе щели исчезают при одной и той же T_c . Согласно теории БКШ, $2\Delta(0) = 3.53 kT_c$ [14]. Тогда две энергетических щели, будь они независимы, должны соответствовать двум T_c : 15 и 45 К соответственно [19]. Однако межэлектронное взаимодействие обуславливает наличие связи между этими двумя щелями, что и приводит к одной T_c , близкой к 40 К.

Эти две щели возникают из-за существования двух энергетических полос, σ и π , в которых находятся электроны бора [9]. Авторы работы [20] отметили, что межполосное рассеяние электронов примесями между полосами σ и π исключительно

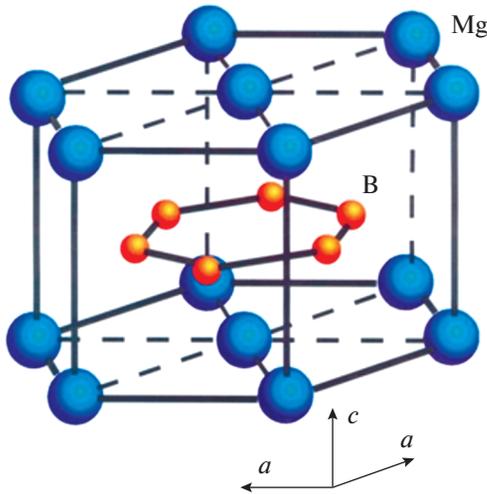


Рис. 1. Структура MgB_2 , содержащая графитоподобные слои В, разделенные гексагональными плотноупакованными слоями Mg [5].

мало, в основном из-за различий в симметрии распределений их зарядовой плотности. Это небольшое межполосное рассеяние отличает MgB_2 от других сверхпроводников с несколькими энергетическими полосами, где межполосное рассеяние обычно смазывает имманентные характеристики полос.

Существование двух энергетических щелей было быстро обнаружено и подтверждено многими экспериментами, включающими измерения удельного тепла [21, 22], точно контактную спектроскопию [23], фотоэмиссионную спектроскопию [24] и сканирующую туннельную микроскопию (СТМ) [25]. Исследования на тонких пленках также сыграли свою роль в наблюдении двух энергетических щелей. Например, используя туннельную спектроскопию, на тонких пленках MgB_2 были обнаружены две различных энергетических щели, которые исчезают при одной и той же T_c [26]. Авторы работы [27] установили, что спектры от двух энергетических полос зависят от направлений туннелирования. Существование двух щелей (двух параметров сверхпроводящего порядка) в MgB_2 с присущей им джозефсоновской связью и разностью фаз [28] приводит к новым эффектам, которые не существуют в однощелевых сверхпроводниках. Например, в MgB_2 может существовать коллективное возбуждение, соответствующее малым флуктуациям разности фаз между двумя параметрами порядка, так называемый режим Леггетта. Имеется ряд предположений, что наблюдение режима Леггетта может быть достигнуто с помощью тонкопленочных устройств на MgB_2 , таких как джозефсоновские переходы MgB_2 [29], контакты Андреева и джозефсоновские переходы между MgB_2 и сверхпроводником с одной энергетической полосой [30, 31].

Двухполосная модель сверхпроводимости была впервые предложена в конце 1950-х годов [32], однако MgB_2 является первым сверхпроводником, в котором эффекты двух щелей так ярко выражены [2, 19]. Более детально вопросы, связанные с двухполосной сверхпроводимостью, рассмотрены в работе [14].

Помимо высокой T_c , около 40 К, MgB_2 обладает простой кристаллической структурой, большой длиной когерентности, высокой плотностью критического тока, очень низким остаточным сопротивлением, а также относительно низкой стоимостью исходных составляющих для синтеза, все эти свойства делают MgB_2 очень привлекательным для применения в сверхпроводниках, в том числе в электронике.

В данном обзоре рассмотрены методы синтеза MgB_2 , влияние легирования и термомеханической обработки на структуру и свойства MgB_2 , методы изготовления проводов на основе MgB_2 . Также обсуждаются перспективы применения проводов и кабельных проводников на основе MgB_2 для линий электропередач. Кроме того, в работе сообщается о принципах роста пленок MgB_2 и успешных методах осаждения, используемых для получения пленок MgB_2 , а также о возможностях применения пленок MgB_2 в электронике.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА MgB_2 И СВЕРХПРОВОДНИКОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Кристаллическая структура MgB_2 . Диборид магния – представитель слоистых бинарных соединений, имеет простую гексагональную структуру типа AlB_2 (пространственная группа симметрии $R\bar{6}/mmm$), характерную для диборидов (рис. 1). Атомы бора образуют в кристалле графитоподобные слои, которые располагаются друг над другом без смещения и разделены гексагональными плотноупакованными плоскостями магния. Атомы бора находятся в центрах тригональных призм, в вершинах которых расположены атомы магния. В данном структурном типе кристаллизуются бориды Mg, Al, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, V, Fe и редкоземельных элементов. Этот структурный тип также называют структурным типом борида алюминия AlB_2 .

Согласно рентгеноструктурным данным многочисленных исследователей, параметры решетки MgB_2 при комнатной температуре равны $a = 3.08 \text{ \AA}$, $c = 3.52 \text{ \AA}$. Незначительные различия в параметрах решетки могут быть связаны с технологическими особенностями и условиями получения этого соединения.

Методы синтеза диборида магния. Со времени открытия сверхпроводимости в MgB_2 были выполнены сотни исследований и в области техноло-

гии получения, и в области изучения характеристик сверхпроводников на основе этого соединения. Значительная часть результатов этих исследований представлена в обзорах [5, 33–35].

Наиболее широко используемыми методами изготовления сверхпроводников на основе диборида магния являются методы “порошок в трубе” (*in-situ* и *ex-situ*) и “диффузия магния” [36]. Подробные методы изготовления композиционных сверхпроводников на основе диборида магния, их достоинства и недостатки будут рассмотрены в следующей главе, посвященной производству проводов MgB_2 .

Для получения непосредственно соединения MgB_2 также существует несколько распространенных способов, представленных в той или иной модификации: импульсное лазерное осаждение (пленки), инфильтрация, прямой синтез порошков (объемные образцы), тепловой взрыв и высокотемпературный синтез под высоким давлением для получения монокристаллов. Каждый процесс имеет свои преимущества и недостатки как в отношении свойств материалов, так и в отношении разработки применяемой технологии. Несмотря на разнообразие, все они предполагают проведение твердофазной реакции между атомами Mg и B. Большая часть литературы по исследованию объемных образцов MgB_2 основана на материале, полученном из прореагировавшей порошковой смеси Mg и B (прямой синтез порошков). При этом стехиометрическую смесь порошков бора микронного размера и магния ($Mg + 2B$) отжигают в течение довольно длительного времени при 800–1000°C и выше в атмосфере аргона в герметичной трубке [10, 37]. Поскольку Mg чрезвычайно летучий элемент, отжиг целесообразно проводить в замкнутых объемах под повышенным давлением инертных газов. Фазовая диаграмма системы Mg–B представлена на рис. 2 из работы [38]. Соединения, которые известны своей стабильностью при комнатной температуре и хорошо описаны – это MgB_2 , MgB_4 , MgB_7 [39, 40].

Авторами работы [41] выделены три стадии образования поликристаллической фазы MgB_2 в различных диапазонах температур спекания, задающих условия синтеза и приводящих к соответствующим сверхпроводящим свойствам. Сначала фаза MgB_2 появляется в микроскопическом масштабе при температуре около 530°C, затем образуются макроскопические области в узком диапазоне температур от 653 до 660°C, в то время как некоторое количество остаточного магния и бора сохраняется до температуры 700°C. Оптимальный диапазон температур спекания для образования фазы MgB_2 определен от 750 до 900°C.

При исследовании влияния температуры синтеза на размер зерна и морфологию границ зерен, что, в свою очередь, сказывается на сверхпроводящих свойствах объемного образца, было уста-

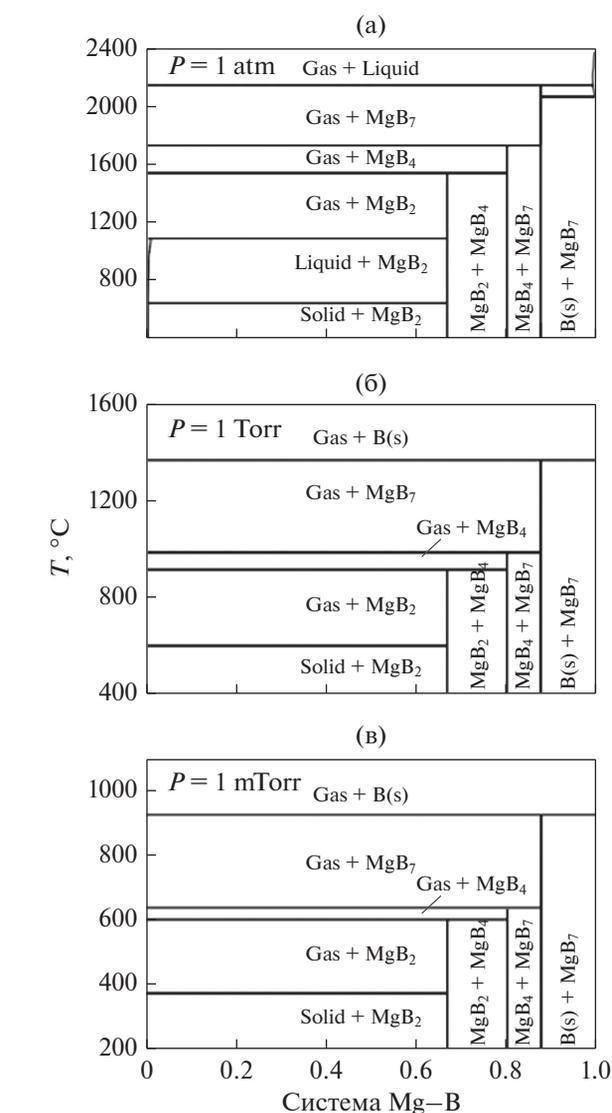


Рис. 2. Фазовые диаграммы температура-состав системы Mg – B при давлениях 1 атм (а), 1 торр (б) и 1 мТорр (в) [38].

новлено, что лучшие показатели, с точки зрения транспортных свойств ($J_c = 10^4$ А/см² при 4 Тл), обеспечивает синтез при температуре 950°C [42].

Имеются экспериментальные данные [43, 44], свидетельствующие, что одним из механизмов образования фазы MgB_2 при высоких температурах (~1000°C) является жидкостный механизм, при котором твердый бор растворяется в жидком магнии, и после достижения состава, близкого к стехиометрии, начинается образование кристаллов MgB_2 . Этим механизмом объясняется наблюдение слоистых и “дендритоподобных” структур в этом соединении, в предположении, что плотные области – результат первичной кристаллизации, а рыхлые области содержат продукты вторичной кристаллизации и примесные фазы (рис. 3).

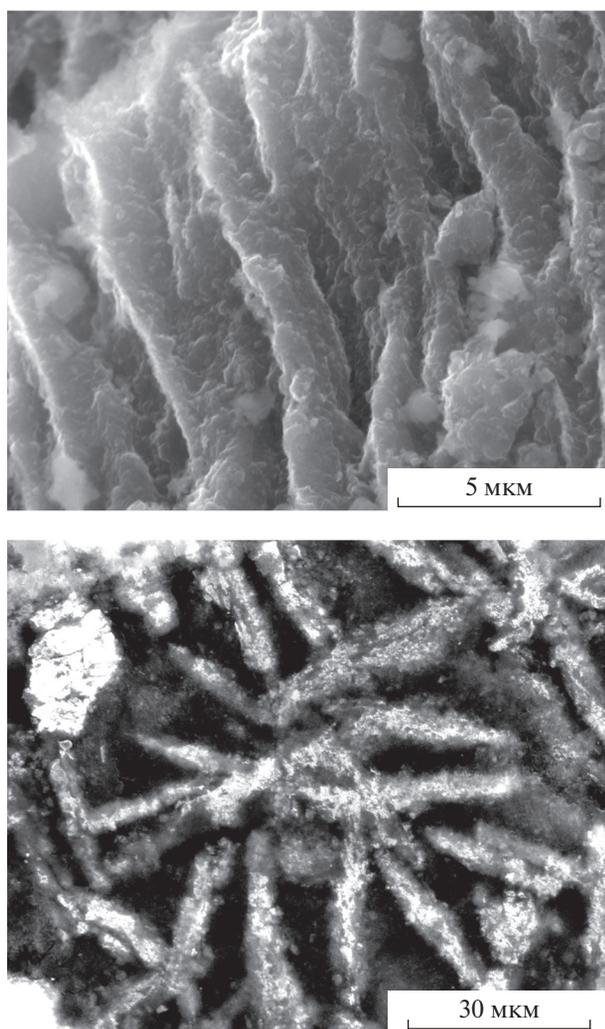


Рис. 3. Слоистая структура плотной области в образце MgB_2 (СЭМ), “дендритоподобная” структура MgB_2 (СЭМ, изображение во вторичных электронах) [44].

Так как результаты многих исследований однозначно указывают на возможные потери Mg во время реакции Mg и B при высоких температурах, низкотемпературный синтез MgB_2 не менее интересен ввиду повышения J_c из-за улучшения как связности зерен (повышения плотности), так и закрепления потока [45].

Ряд исследований сосредоточен на поиске способов повышения критической плотности тока и улучшения структуры объемных сверхпроводников MgB_2 за счет оптимизации условий спекания. Использование двухэтапного процесса синтеза ($775^\circ C$ в течение 3 ч в атмосфере чистого аргона с последующим повторным спеканием при $660^\circ C$ в течение 24–100 ч) показало, что все повторно спеченные образцы однофазны, имеют резкий сверхпроводящий переход с T_c около 37 К. При этом J_c повышается с увеличением времени повторного спекания (наибольшая $J_c = 170 \text{ кА/см}^2$ при

20 К в образце, повторно спеченном при $660^\circ C$ в течение 100 ч) [46].

Основной недостаток прямого синтеза порошков состоит в том, что невозможно достичь высокой плотности полученного соединения. Отчасти это связано с ограничениями при механическом уплотнении исходной смеси порошков, но даже при максимально возможной плотной смеси Mg и B пористость синтезированной керамики все равно будет высокой. Этому недостатка лишен метод синтеза, названный реактивной инфильтрацией жидкого магния, суть которого состоит в пропитке заранее сформированного пористого каркаса из более тугоплавкого компонента расплавленным более легкоплавким компонентом. В работах [47, 48] в железную трубку помещали порошок бора вокруг твердого магниевый стержня. Затем железную трубку заваривали и нагревали в течение 1 ч при $900^\circ C$. Магний плавился и реагировал с бором, образуя соединение MgB_2 с высокой плотностью. Кроме того, метод инфильтрации уникален тем, что позволяет производить плотные большие формы со сложной геометрией, которые трудно получить обычными методами спекания [49]. Схема процесса получения массивных образцов MgB_2 методом инфильтрации показана на рис. 4 [49].

Существенно подавить нежелательный процесс испарения магния при синтезе MgB_2 и получить материал с отличными функциональными характеристиками и плотностью на уровне 98% от теоретического значения удается с помощью техники высоких давлений [50–52].

Еще одним методом получения соединения MgB_2 является синтез в режиме теплового взрыва смеси Mg + 2B. Примесной кислород считается существенным фактором, влияющим на кинетику и механизм образования MgB_2 . При синтезе в режиме теплового взрыва со скоростью нагрева превышающей 150 град/мин оксидная пленка на поверхности частиц магния не успевает образоваться, в результате чего взаимодействие $Mg + 2B \rightarrow MgB_2$ протекает по механизму реакционной диффузии, а температура самовоспламенения смеси оказывается ниже температуры плавления магния [53–55].

При синтезе соединения MgB_2 особое внимание уделяется размеру и морфологии частиц исходных порошков, а также их химической чистоте, поскольку от этого зависят уплотняемость, спекаемость и эксплуатационные свойства материала. В ряде работ отмечается, что на механизм спекания кроме температуры, давления и времени спекания влияет качество и морфология исходного порошка [56, 57]. Проблема состоит в том, что существует довольно широкий диапазон чистоты и размеров используемых порошков, но, к сожалению, в литературе не всегда подробно обсуждаются их характеристики, что затрудняет оценку структу-

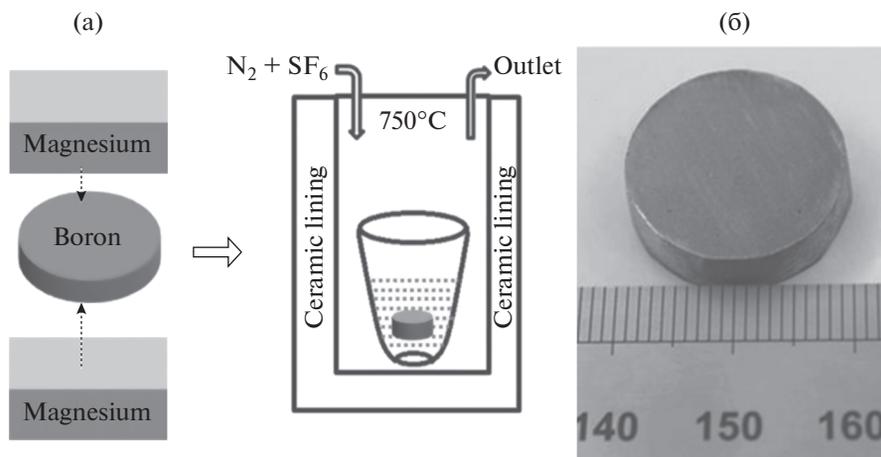


Рис. 4. Схема процесса инфильтрации и роста (а) и фотография диска MgB_2 (б), изготовленного путем инфильтрации и роста [49].

ры и свойств, полученных в опубликованных исследованиях.

Еще одной серьезной проблемой для соединения MgB_2 , полученного из смеси порошков Mg и B , является уже упомянутая выше проблема загрязнения вторичными фазами, в частности MgO , несомненно, являющаяся ограничивающим фактором для J_c . С другой стороны, влияние оксида магния на свойства MgB_2 зависит от размера и местоположения включений. Если частицы MgO не локализируются на границах зерен, что является типичной особенностью для синтезированного MgB_2 , а равномерно распределены внутри зерна, то наноразмерные включения MgO можно рассматривать в качестве эффективных центров пиннинга [58]. Авторы работ [59, 60] считают, что нановключения MgO , $\text{Mg}(\text{B},\text{O})_2$ и высших боридов являются хорошими центрами пиннинга и способствуют достижению высокой J_c .

Таким образом, для получения сверхпроводников с высокой критической плотностью тока необходимо не только разработать оптимальные режимы синтеза, но и подобрать последующую термомеханическую обработку, обеспечивающую оптимальное количество центров пиннинга (границы зерен, наночастицы и т.д.). Для создания соответствующей структуры используют различные методы холодной и горячей деформации [61, 62]. В результате холодной деформации под высоким давлением в камере “тороид” и наковальнях Бриджмена и последующего отжига деформированных образцов, критическая плотность тока была повышена в три раза по сравнению с исходным состоянием (до $6.7 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ при 30 К) [63]. Кроме того, применение высоких давлений приводит к тому, что оксид магния и высшие бориды магния присутствуют в структуре соединения MgB_2 в виде дисперсных включений размером 10–70 нм, которые могут выступать в ка-

честве центров пиннинга [64]. В работе [65] исследована структура массивного соединения MgB_2 , деформированного осадкой при комнатной температуре и затем отожженного при 650°C . Полученный материал характеризуется плотной, с хорошими межзеренными связями наноразмерной структурой матричной фазы MgB_2 с равномерным распределением дисперсных включений MgO размером $\sim 10 \text{ нм}$ (рис. 5).

Легирование. Для повышения критических токов, которыми может обладать сверхпроводник на основе MgB_2 , используется легирование как альтернативный способ введения дефектов. Легирующие примеси попадают либо на места Mg , либо на места B , следовательно, очень важно иметь представление о том, где именно находится легирующая добавка, чтобы определить роль различных видов легирования в усилении J_c . Положительное влияние на увеличение J_c в керамике MgB_2 оказывают, в частности, добавки углерода в виде углеродных нанотрубок, наноалмазов либо других углеродсодержащих добавок, например, SiC [66–68]. К значительному росту J_c могут приводить и металлические добавки, например, Ag , Ti , Ta , Zr [68–70].

В работе [68] показано улучшение сверхпроводящих характеристик объемного композита (MgB_2 -наноалмазный порошок), дополнительно легированного Ag . Обнаружено, что наночастицы AgMg , встроенные в матрицу, являются эффективными центрами пиннинга. Керамика, легированная 4.0 мас. % Ag , показала самое высокое значение $J_c = 389 \text{ кА/см}^2$ при 20 К. В работе [71] сообщается, что легированная углеродом керамика MgB_2 , полученная методом инфильтрации с использованием B_4C и SiC , как источников углерода, содержит фазы $\text{Mg}(\text{B}_{1-x}\text{C}_x)_2$ и B_4C и показала значительное повышение J_c , особенно при более низкой температуре и в более высоких полях. По-

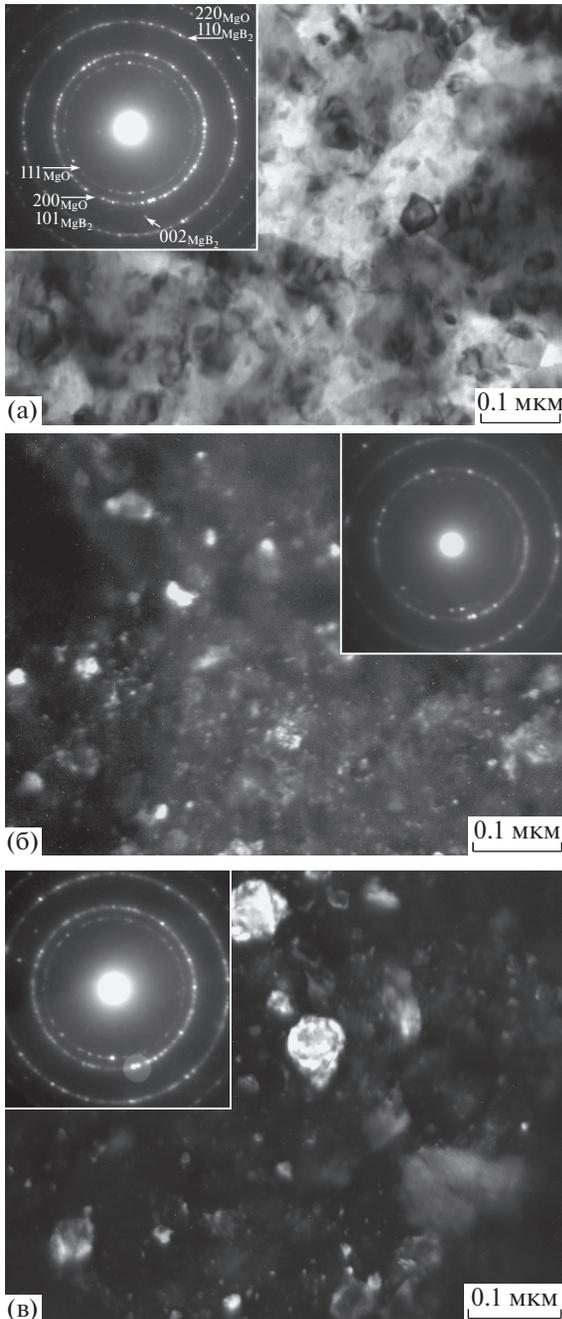


Рис. 5. ПЭМ-изображения структуры керамики MgB_2 после обжата ($P = 6.5$ ГПа) и отжига 750°C , 1 ч: а – светлое поле и кольцевая электронограмма; б – темное поле в рефлексах $(111)_{\text{MgO}}$, обозначенных апертурой; в – темное поле в рефлексах $(101)_{\text{MgB}_2}$ и $(200)_{\text{MgO}}$, обозначенных апертурной диафрагмой [65].

дробные микроскопические исследования влияния легирования углеродом при термообработке проволоки (провода спекали при 650°C в течение 30 мин в атмосфере высокочистого аргона) на основе соединения MgB_2 были проведены в работе [72]. Авторы исследования установили, что пары магния проникают в экранированный углеродом

бор и образуют нанокристаллические зародыши фазы MgB_2 . Затем происходит рост этих частиц и их слияние. При этом углерод вытесняется из зерен фазы MgB_2 , но небольшое количество оставшегося углерода генерирует образование дефектов упаковки, сопровождающееся искажением решетки. Таким образом, авторы делают заключение, что легирование углеродом приводит к возникновению кристаллического несовершенства и усилению сверхпроводящих свойств. Кроме того, отмечается, что углерод предотвращает агломерацию бора, в результате чего получается плотная сверхпроводящая сердцевина проволоки.

В работе [70] сообщается об исследовании объемных сверхпроводников MgB_2 , легированных 10 ат. % Ti ($T_c = 36.54$ К) и 10 ат. % Zr ($T_c = 37.10$ К). Определенное резистивным методом и экстраполированное до 0 К верхнее критическое поле составило 28 Тл для образцов обоих типов легирования, что значительно больше, чем для нелегированного MgB_2 (~20 Тл при 0 К). Поля необратимости намного выше, чем в чистом MgB_2 , и достигают, например, 15 Тл при 7.5 К в MgB_2 (10 ат. % Ti). Критические плотности тока увеличиваются в 2 раза и более при 20 К, по сравнению с чистым MgB_2 . Кроме того, в этой же работе сообщается о результатах, полученных после нейтронного облучения образцов, которые показывают значительное улучшение их транспортных свойств, особенно при низких температурах и сильных магнитных полях. Авторы отмечают, что легирование MgB_2 титаном и цирконием усиливает верхнее критическое поле, поля необратимости и критические плотности тока, тогда как температура перехода снижается незначительно. Причем дефектные структуры, полученные в результате нейтронного облучения, также эффективны и приводят к почти идентичным результатам, независимо от того, легирован ли материал Ti и Zr или нет. Легирующее влияние этих же добавок на сверхпроводящие свойства и микроструктуру спеченных объемных MgB_2 изучено в работе [73]. Было обнаружено, что металлы Ti и Zr оказывают благоприятное действие на процесс спекания, которое проявляется в улучшении связи между зернами. Были изготовлены объемные образцы керамики MgB_2 , легированные Ti, в структуре которых наблюдали мелкие частицы размером 10 нм, и было достигнуто высокое значение J_c более 1 MA/cm^2 при 0 Тл при 20 К. Авторы связывают увеличение J_c с очень хорошей межзеренной связью и высокой плотностью центров пиннинга, создаваемой границами зерен и наночастицами MgO .

Используя метод горячего прессования, были приготовлены поликристаллические образцы соединения MgB_2 , легированные Ti, Zr и Hf [74], которые показали увеличение критической плотности тока от $1.9 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ (Ti 0%) до $5.6 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$

(Ti 5 ат. %) в собственном поле при 10 К. Значения J_c также увеличились до 5.0×10^5 А/см² при легировании 2 ат. % Zr и до 4.8×10^5 А/см² при легировании 1 ат. % Hf.

В ряде работ отмечают некоторые сложности, затрудняющие синтез легированного MgB_2 . Многие выбранные в качестве примеси элементы при синтезе образуют собственные бориды. Например, оксиды редкоземельных элементов не заменяют атомы Mg или B, что могло бы привести к искажению решетки и, соответственно, изменению постоянной решетки, а вместо этого реагируют с Mg и B с образованием редкоземельных боридов. Если эти бориды образуются в виде наноразмерных выделений внутри зерен MgB_2 (рис. 6), то они действуют как центры пиннинга и повышают J_c [75, 76]. В статье [77] рассматривается влияние добавления оксида графита и ряда редкоземельных ($Re = La, Sm, Eu, Gd, Tb$ и Ho) оксидов на сверхпроводящие свойства MgB_2 . Показано, что критическая плотность тока и верхнее критическое поле значительно повышаются в легированных образцах, без существенного изменения критической температуры T_c . В работе изучены различные механизмы закрепления магнитного потока в легированных образцах, и обнаружено, что точечный пиннинг является доминирующим механизмом в образцах с добавлением оксида графита, а пиннинг на границах зерен является доминирующим в образцах с добавлением редкоземельных оксидов.

Итак, во время термообработки ReO реагирует с Mg и B и образует наноразмерные ReB_x включения. Если эти включения локализуются на границах зерен MgB_2 , то они действуют как ингибиторы роста и замедляют рост зерна MgB_2 , в то время как включения внутри зерен, если они имеют соответствующие наномасштабные размеры, могут действовать как центры закрепления потока. Таким образом, оба эти эффекта – измельчение зерна и генерация дополнительных центров пиннинга – способствуют повышению J_c [78].

Во всех рассмотренных работах легирование редкоземельными оксидами оказало положительное влияние на MgB_2 (легирование было признано авторами относительно однородным), однако довольно трудно связать изменения сверхпроводящих свойств с добавками легирующих примесей, если образец неоднороден. В частности, неоднородное распределение легирующей добавки может привести к тому, что возникнет некоторый диапазон значений T_c , в зависимости от концентрации примеси. В работе [79] монокристаллы MgB_2 были выращены с использованием метода высокого давления. Замена магния на алюминий в монокристаллах привела к ступенчатому уменьшению T_c , что указывает на возможное появление фаз с разными T_c .

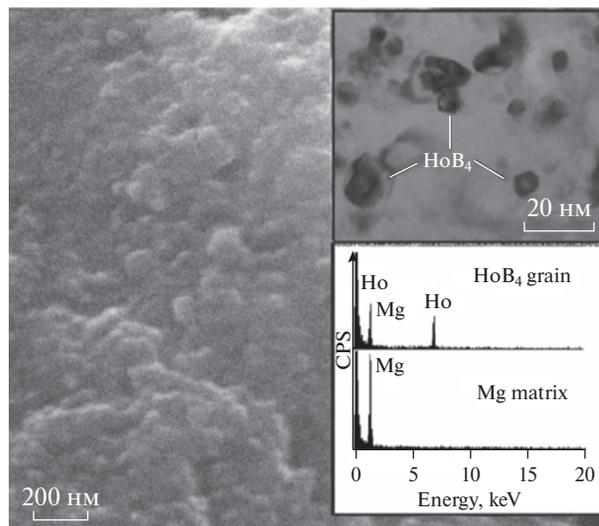


Рис. 6. СЭМ-микрофотография MgB_2 , легированного 3.0% Ho_2O_3 . Верхняя вставка: микрофотография ПЭМ. Нижняя вставка: EDX-спектры (ЭДС) для наночастиц, показанных на микрофотографии ПЭМ [75].

Представленные технологии демонстрируют основные направления развития методов получения диборида магния, однако не предлагают исчерпывающей картины. В частности, многие прикладные подходы непосредственно связаны с созданием конкретных сверхпроводящих структур и устройств, которым будет посвящен отдельный раздел обзора.

ПРОВОДА И КАБЕЛИ НА ОСНОВЕ MgB_2 : ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

Изделия на основе сверхпроводника диборида магния MgB_2 выпускаются в виде тонких пленок, лент и проводов для практического использования в электронике, магнитных и электротехнических устройствах. Остановимся на перспективах использования провода из диборида магния MgB_2 .

Применение проводников MgB_2 . Сверхпроводники на основе диборида магния в основном применяются для создания магнитных систем медицинских томографов, электродвигателей и генераторов [80, 81]. Первое промышленное применение MgB_2 – это системы МРТ на основе ленты MgB_2 , разработанные компаниями ASG Superconductors (Ведущая Сверхпроводящая Технология), Columbus Superconductors (“Колумбус Суперкондукторс”, мировой лидер в передовых технологиях получения длинных проволочных сверхпроводников на основе диборида магния) и Ragamed (Центр Лазерных Технологий в Медицине). К 2017 г. в эксплуатации находились 28 систем, работающих в больницах и клиниках по всему миру. Их изготовление потребовало 18 км многожильной ленты из MgB_2 , изготовленной методом *ex-situ*

[82]. Проектируются МРТ-магниты MgB_2 для диагностики остеопороза [83] и сканирования человеческого мозга [84].

Фактически сверхпроводники MgB_2 уже несколько лет готовы к применению в энергетике, но пока не используются в больших масштабах. На сегодняшний день применение MgB_2 ограничено в основном демонстрационными или специализированными приложениями в низких (<5 Тл) магнитных полях и при температурах до 15–20 К. К сожалению, MgB_2 пока не всегда способен выдержать конкуренцию с проводниками ВТСП – купратными сверхпроводниками (BSCCO-2223) и редкоземельными оксидами барий-медь (ReBCO) – в тех отраслях, где более выгодно охлаждение жидким азотом. Если бы стоимость и электрические характеристики промышленных проводов MgB_2 при 15–20 К в средних и низких полях стали бы сопоставимыми с характеристиками и стоимостью Nb–Ti при 4.2 К, тогда MgB_2 мог бы стать заменой Nb–Ti.

В Японии в рамках проекта по импорту морским транспортом из Австралии большого количества жидкого водорода создан датчик с внешним нагревательным элементом на основе MgB_2 . Этот датчик благодаря хорошим динамическим характеристикам можно применять для измерения наклона свободной поверхности перевозимой жидкости при крене транспортного судна. В ходе эксперимента были проведены синхронные измерения уровня жидкости, температуры, давления, движения корабля и ускорений, а также испытание на быструю разгерметизацию [85, 86].

Наиболее перспективным решением проблемы передачи больших потоков энергии (десятки и сотни ГВт) на дальние расстояния (тысячи километров) являются “гибридные” водородные энергетические магистрали, в которых в сочетании с транспортом жидкого водорода по криогенной магистрали осуществляется передача электроэнергии по сверхпроводящим кабелям постоянного тока. Известно, что водород относится к самым эффективным энергоносителям, имеет самую высокую плотность энергии среди других видов топлива и обладает хорошими охлаждающими свойствами в жидком состоянии. Кипящий водород имеет теплоту испарения 446 кДж/кг, в то время как для жидкого гелия и жидкого азота теплота испарения составляет 20.28 и 199.1 кДж/кг соответственно. “Бесплатный” холод в потоке водорода позволяет использовать сверхпроводящие кабели в криогенных магистралях для дополнительной передачи электричества, что значительно увеличивает плотность передачи потока энергии [87]. Впервые экспериментальный образец для гибридной линии электропередачи создан в России в 2011 г. коллективом ученых Института нанотехнологий микроэлектроники РАН, Всероссийского научно-исследовательского проектно-

конструкторского и технологического института кабельной промышленности и Московского авиационного института [81].

Европейский проект “Космический радиационный сверхпроводящий щит” (SR2S) направлен на создание крупного сверхпроводящего тороидального магнита для защиты среды обитания человека от космического ионизирующего излучения во время длительных полетов в космос. При разработке этого магнита использовали проводники на основе MgB_2 с титановым покрытием [88, 89].

Разрабатываемые в CERN (ЦЕРН-Европейский совет по ядерным исследованиям) сверхпроводящие линии высокого тока для питания сверхпроводящих магнитов сверхмощного большого адронного коллайдера (БАК) высокой яркости (программа High-Luminosity-Large Hadron Collider, далее сокращенно HL-LHC) в настоящее время являются самым привлекательным прикладным проектом сверхпроводника MgB_2 в мире. Кабели MgB_2 , входящие в состав сборки, каждый длиной около 100 м и током до 18 кА, изготавливают из круглых проводов MgB_2 с общей допустимой токовой нагрузкой на выходе около 150 кА при 20 К [90]. Разработка круглого провода MgB_2 , более подходящего для сборки, с электрическими характеристиками и механическими свойствами, позволяющими использовать его в силовых кабелях, была начата в сотрудничестве между ЦЕРН и “Колумбус Суперкондукторс”. Провод *ex-situ* имеет диаметр 1 мм. Он состоит из 37 сверхпроводящих нитей, каждая с эквивалентным диаметром около 60 мкм, скрученных с шагом 100 мм. Нити MgB_2 , изготовленные с использованием порошка бора высокой чистоты, окружены ниобиевым барьером и встроены в никелевый сердечник. Матрица из монеля вокруг никелевого сердечника покрыта медью, а медная поверхность покрыта оловом. Подробнее строение кабеля описано в работе [91]. Компания “Колумбус Суперкондукторс” произвела восемьдесят километров проводов и доставила их в ЦЕРН кусками длиной более 500 м. Сотни измерений, проведенных в ЦЕРНе и “Колумбус Суперкондукторс” на образцах коротких проводов, подтвердили однородность и соответствие электрических характеристик, для которых требуется минимальный критический ток 186 А при 25 К и 0.9 Тл. В ЦЕРНе также было проведено углубленное исследование механических характеристик проводов и кабелей, сделанных из скрученных проводов. Внедрение разработанных кабелей на БАК планируется в 2024 г., когда будет установлено все оборудование, связанное с проектом HL-LHC. Общее количество провода MgB_2 , необходимого для серийного производства сверхпроводящих сборок, составляет около 1000 км [82, 92].

Программа HL-LHC породила европейскую инициативу, проект FP7 BESTPATHS (аббревиатура от “За пределами современных технологий для переоборудования магистралей переменного тока и многотерминальных систем HVDC”), по которому в настоящее время ведется разработка полномасштабной сети на 320 кВ. (High Voltage Direct Current – постоянный ток высокого напряжения или HVDC). Кабельная система MgB_2 предназначена для передачи электрической мощности до 3.2 ГВт, тока 10 кА при 20 К. Исследуемый кабель имеет ту же геометрию (18 нитей MgB_2 , спирально намотанных вокруг медной жилы [91]), и в нем используется та же схема проводов, что и в кабелях, которые были разработаны для проекта ЦЕРН HL-LHC [92]. Это совместный проект 40 ведущих европейских организаций из сферы науки и промышленности, поддержанный Седьмой Рамочной программой исследовательской Европейской Комиссии [93].

В рамках этого проекта создан опытный отдельный участок распределительной энергосети, так называемый DEMO 5. Это первая попытка использовать MgB_2 в качестве сверхпроводника для кабелей HVDC [94].

Среди возможных приложений стоит упомянуть потенциальное использование для будущего токамака IGNITOR, далее ИГНИТОР. Главная идея проекта — достижение условий зажигания термоядерной плазмы только с помощью омического нагрева, за счет протекающего в тороидальном направлении тока без привлечения мощных средств дополнительного нагрева. ИГНИТОР основан на медных змеевиках, работающих при криогенных температурах около 30 К за счет принудительного потока газообразного гелия. Перспективными аспектами проекта ИГНИТОР является создание магнитных систем с сильным полем большого объема с использованием криореактивного проводника, уникального многофункционального энергетического комплекса, системы физической и технологической диагностики плотной термоядерной плазмы, а также системы интеллектуального управления процессами в плазме. Этот проект может инициировать применение MgB_2 в технологиях термоядерного синтеза [82].

Методы производства проводов MgB_2 . Существуют следующие методы получения сверхпроводящих проводов на основе диборида магния: метод “порошок в трубе” (PIT) и метод диффузии магния, об этом упоминали в главе, посвященной методам синтеза диборида магния. Получение сверхпроводников на основе MgB_2 методом “порошок в трубе” возможно двумя способами. В первом случае, метод называется *in-situ*, в качестве исходного порошка используется смесь магния и бора, а сверхпроводящее соединение образуется в результате синтеза готового проводника в интервале температур от 600 до 700°C, соответ-

ствующих так называемому низкотемпературному синтезу. В способе *ex-situ* диборид магния MgB_2 синтезируют заранее. Для этого прямой синтез смеси магния и бора проводят в диапазоне температур выше точки плавления магния; это так называемый высокотемпературный синтез. Затем полученный порошок используют для производства композитных проводов, в которых сверхпроводящие волокна формируют из порошка диборида магния [95]. Оба способа *in-situ* и *ex-situ* имеют как преимущества, так и недостатки. К преимуществам способа *in-situ* относится низкая себестоимость и доступность смеси магния и бора, а также достаточно несложный способ введения легирующих элементов, к недостаткам — длительный отжиг готовых изделий для образования сверхпроводящей фазы. Достоинствами метода *ex-situ* является более высокая плотность сверхпроводящего сердечника и отсутствие необходимости проводить длительные отжиги, поскольку в сердечник засыпается готовый сверхпроводник. Недостаток — это сложный и трудоемкий способ производства порошка MgB_2 нужного фазового состава с оптимальным размером гранул.

Авторы работы [96] использовали комбинированный метод *in-situ* и *ex-situ*, пытаясь реализовать преимущества каждого из этих способов. В этом исследовании использована легированная смесь магния и бора (*in-situ*) и готовый порошок MgB_2 (*ex-situ*) из которых были изготовлены образцы проволоки $(MgB_2)_x + (Mg + 1.99B + 0.01C)_{1-x}$, где $x = 0; 0.3; 0.5; 0.7$ и 1.0 . В работе исследовали влияние соотношения порошков *in-situ* и *ex-situ* на фазовый состав, структуру, критическую температуру (T_c) и критический ток (J_c) полученного сверхпроводника. Исследование микроструктуры показало, что количество пустот Киркендалла с увеличением x уменьшилось, соответственно плотность сверхпроводящего сердечника увеличилась. Одним из факторов увеличения плотности явилась способность магния из порошка *in-situ* залечивать трещины и усиливать связь между областями *in-situ* и *ex-situ*. Образцы с $x = 0.5$ и $x = 0$ имели самую высокую $T_c = 38.54$ и самую низкую $T_c = 37.26$ соответственно. Остальные образцы имели промежуточные T_c . Образец с $x=0$ имел самое высокое значение J_c , а образцы с $x = 0.7-1.0$ — самое низкое значение J_c в магнитном поле 4–10 Тл, что авторы объясняют эффектом легирования и наличием трещин. Остальные образцы имели промежуточные значения J_c .

Авторами работы [97] был предложен метод изготовления провода MgB_2/Cu с улучшенными токовыми характеристиками методом двойного сердечника. Суть метода в том, что внутри провода находится сердечник *in-situ*, снаружи — сердечник *ex-situ*, а сверху провод закрыт медной оболочкой. Поперечное сечение провода показано на рис. 7.

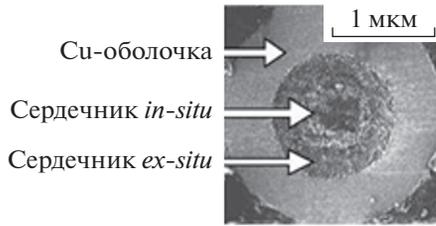


Рис. 7. Поперечное сечение провода с двумя сердечниками [97].

Этот метод позволил улучшить токонесущую способность провода по сравнению с аналогичным эталонным проводом *in-situ* в 3.5 раза, обеспечив $J_c = 1.2 \times 10^3$ А/см² при 6 Тл. Авторы считают, что основной причиной улучшения токонесущей способности является то, что внешний сердечник предотвращает реакцию исходных материалов внутреннего сердечника *in-situ* с медной оболочкой во время нагрева.

Метод диффузии интересен тем, что он позволяет получить проводники с более высокой токонесущей способностью, чем проводники, полученные методом “порошок в трубе”. Различают метод внутренней и внешней диффузии. Метод внутренней диффузии заключается в том, что в центр металлической оболочки помещают стержень из магния, а вокруг засыпают порошок бора. В методе внешней диффузии магний порошок бора располагают в магниевой трубке с внешней оболочкой, например, из железа или другого подходящего для этой цели металла. Во время термо-механической обработки магний диффундирует в окружающий его слой бора с образованием сверхпроводящей фазы. Авторами работы [98] был получен 7-жильный провод методом внутренней диффузии (IMD). Стержень из чистого магния диаметром 2 мм был вставлен в трубку из Та. Смесь порошков В с 10 мас. % SiC заполняли пространство между стержнем из магния и трубкой из Та. После прокатки и волочения семь отрезков одножильных проводов были объединены и вставлены в трубку из сплава Cu–10 мас. % Ni. Затем композит с семью сердечниками был подвергнут холодной деформации путем прокатки в ручьевых валках и волочения. Общее уменьшение площади поперечного сечения от исходного композита до семижильного провода составило около 95%. Семижильный провод нагревали при 640°C в течение 1 ч в атмосфере Ag для кристаллизации MgB₂. Авторы связывают повышение зна-

чений критического тока в проводе, изготовленном методом IMD, по сравнению с критическим током в проводе, полученном методом PIT (*in-situ*), с его микроструктурой. Сверхпроводящий слой представляет из себя плотный поликристаллический MgB₂ с размером зерна 20–200 нм. В этом слое диспергированы мелкие частицы MgO и Mg₂Si размером 10–30 нм. С другой стороны, внешняя область около оболочки из Та состоит из непрореагировавших порошков В и SiC, мелких частиц MgO и небольших пустот. Пустоты в проводе IMD MgB₂ по размерам меньше, чем пустоты в проводе PIT MgB₂. Окисление Mg в процессе IMD приводит к формированию дисперсных частиц MgO, которые могут быть эффективными центрами для закрепления флюксоидов.

Авторы работы [99] методом внутренней диффузии Mg получили при 10 Т, 4.2 К провода с плотностью критического тока $J_c = 1.07 \times 10^5$ А/см² и инженерной плотностью критического тока $J_e = 1.67 \times 10^4$ А/см². Плотность критического тока, превышающую почти в 3.5 раза самые высокие значения, ранее зарегистрированные для проводов IMD, авторы объясняют правильным подбором порошка В, плотностью фракции и механизмом роста слоя MgB₂.

Сильноточные кабели MgB₂. Производство длинномерного композиционного сверхпроводника является очень сложным многогранным процессом. Производители сталкиваются с трудностями при выборе способов деформирования, скорости деформирования, условий промежуточных отжигов. Неправильно выбранные технологические режимы обработки проводника приводят к неравномерному распределению порошковой смеси по длине провода, что может привести к разрушению всего композита в целом.

Авторы работы [100] изучили механические свойства проволоки из MgB₂, изготовленной методами *ex-situ* и *in-situ*, после одноосного растягивающего нагружения при комнатной температуре (T_r) и при 77 К и влияние этого нагружения на деградацию критического тока. Состав провода указан в табл. 1.

При 77 К провода могут выдержать более сильные напряжения, чем при комнатной температуре. Чтобы объяснить, какие факторы влияют на деградацию проводов, в работе были изучены искажения решеток различных компонентов проволоки, а также их структура после нагружения. Микроструктура в поперечных сечениях волокон изменялась в зависимости от степени нагрузки. Было показано, что Cu и Ni вносят лишь незначительный вклад в прочность проволоки, в то время как сплавы Cu–Ni и Nb обладают некоторой эластичностью и повышают механическую прочность проволоки. Авторы считают, что прочность проводов MgB₂ при волочении может быть увеличена за счет армирования нержавеющей сталью.

Таблица 1. Состав провода MgB₂ в об. %

Метод	Nb	Cu	Ni	Cu–Ni	NbNi ₃	MgB ₂
<i>ex-situ</i>	15	–	17	46	6	16
<i>in-situ</i>	30	13	–	38	–	19

В работе [101] была исследована связь между критическим током J_c и структурой одножильных композитов MgB_2 , подвергшихся холодной вытяжке и отжигу при 600 и 700°C в течение 71 ч. Плотность критического тока с ростом размера зерна при увеличении времени отжига уменьшалась монотонно, но не линейно. Приложенное магнитное поле как в перпендикулярном, так и в продольном направлении привело к преждевременной деградации проводников, которую авторы связывают с образованием межзеренных пленок и частичек MgO на границах, что привело к уменьшению межзеренной проводимости. Таким образом, разрушенная связь между зернами MgB_2 в сверхпроводящей жиле привела к увеличению зависимости J_c от поля.

Термическая стабильность сверхпроводящего устройства является важным качеством независимо от области применения проводника. В случае перегрева температура проводника может локально подняться до значений, превышающих температуру, при которой начинается разделение транспортного тока между сверхпроводником и металлами, присутствующими в композите. В этом случае тепло генерируется за счет эффекта Джоуля, и может произойти переход всей системы из сверхпроводящего в нормальное состояние. В работе [102] представлено исследование теплотранспортных свойств многожильных лент MgB_2 , отличающихся конструкцией и составом материалов. Были измерены продольные и поперечные компоненты теплопроводности и исследовано влияние поля на теплопроводность. Разные составные материалы и типы стабилизации проводников позволили авторам сопоставить конструкции лент MgB_2 и тепловые свойства этих проводов и тем самым получить информацию о том, как оптимизировать термическую стабильность сверхпроводника. Стабильность в случае локальных перегревов ленты может быть улучшена либо за счет использования меди с высоким остаточным сопротивлением, либо за счет увеличения объемной удельной теплоемкости проводника путем подбора подходящих материалов для матрицы.

Для стабилизации проволоки при криогенных температурах против теплового выброса желателен компонент оболочки с высокой электрической и тепловой проводимостью. Выбор материала оболочки или композита сильно влияет на токопроводящую способность MgB_2 проводов, обусловленную холодостойкостью, способностью оболочки реагировать с Mg или В и совместимостью термического сжатия жилы и композита оболочки. Для оболочки подходят не все комбинации материалов. Такие проводящие материалы, как Cu, могут действовать как параллельный шунт для улучшения термической стабильности. Однако такие материалы, как Cu и Ni, склонны сильно реагиро-

вать с Mg из жилы проводников, изготавливаемых методом *in-situ*; поэтому необходим барьер, чтобы избежать образования реакционных слоев между жилой и оболочкой. Обычные барьерные материалы, такие как Nb и Ta, имеют недостаток в виде малого коэффициента теплового расширения по сравнению с MgB_2 . Это может привести к микротрещинам и уплотнению нити при охлаждении от температуры термообработки до температуры применения, если небольшое сжатие барьерного материала не компенсируется внешней оболочкой с более сильным сжатием. Авторы [103] получили инженерную транспортную критическую плотность тока J_c 55 кА/см² ($J_c = 387$ кА/см²) при 4.2 К и 3 Тл для проволоки MgB_2 , изготовленной методом *in-situ*, толщиной всего 164 нм с барьером из Nb, стабилизатором из Cu и арматурой из нержавеющей стали. Критические плотности тока 7-жильных MgB_2/Cu -проводников с различными внешними диаметрами ниже, чем $J_c(B)$ 1-жильного провода, и уменьшаются с уменьшением диаметра нити. Снижение J_c обусловлено тем, что оболочка Cu имеет тенденцию реагировать с Mg из жилы, а с уменьшением диаметра жилы доля реакционного слоя в общем объеме жилы становится больше, кроме того, при дополнительных этапах деформации геометрия нитей ухудшается, поскольку медь слишком мягкая, чтобы удерживать форму нитей с порошковой смесью магния и бора (рис. 8).

Немаловажной является проблема ввода тока в сверхпроводящий провод. В работе [104] изучены температурно-зависимые токонесущие свойства сверхпроводящих проводов из диборида магния с медной и железной оболочками путем оценки длины переноса тока из матрицы в сверхпроводящую область через высокоомный барьерный слой в различных поперечных сечениях, а также комбинации площадей сечения сверхпроводящего сердечника, барьера и внешней металлической оболочки. Определение термина “длина переноса тока”, или *current transfer length* (CTL), дано в статье [105]. Наименьшие значения CTL (около 0.2 мм) получены для проволок в Fe-оболочке ($MgB_2/V/Fe$) для всех исследованных комбинаций площадей сечения в широком диапазоне температур (10–25 К) по сравнению с проволоками в Cu-оболочке ($MgB_2/V/Cu$). Изменение значений CTL при изменении рабочей температуры невелико для обоих типов исследуемых сверхпроводящих проводов. Расчетные значения CTL сверхпроводящих проводов $MgB_2/V/Fe$ составляют менее 1 мм для всей исследуемой комбинации при всех рабочих температурах. Оценка плотности теплового потока, генерируемого на металлической оболочке, предполагает, что электрические потери ниже для сверхпроводящих проводов с Fe-оболочкой. Таким образом, результат данного исследования показывает, что комбинация $MgB_2/V/Fe$ мо-

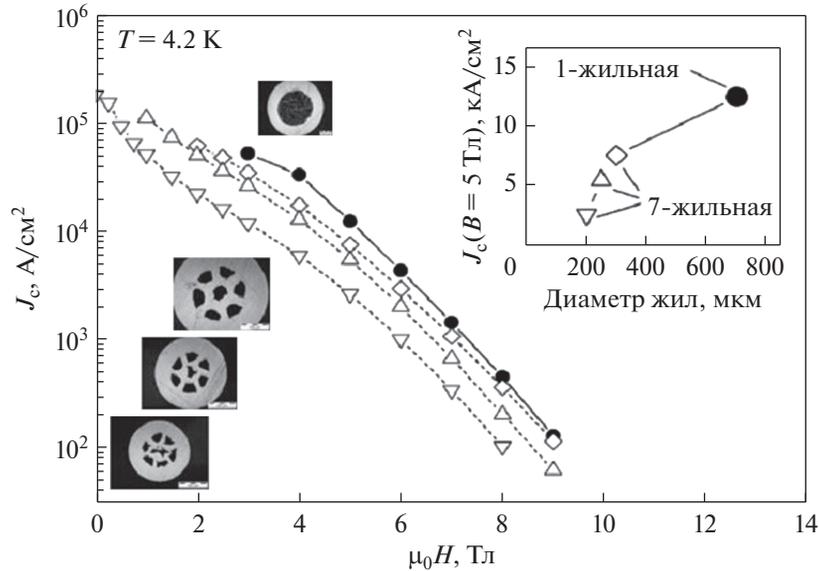


Рис. 8. Критическая плотность тока 1 и 7-жильных проводов MgB_2/Cu с различными внешними диаметрами и диаметрами жил при 4.2 К как функция магнитного поля. На вставке показано уменьшение J_c с уменьшением диаметра нити при 5 Тл [103].

жет быть благоприятна для изготовления сверхпроводящих проводов.

В работе [106] показано, что дополнительная механическая деформация кабеля MgB_2 перед термообработкой приводит к значительному увеличению критических токов за счет улучшения плотности сердечника MgB_2 . J_c (4.2 К, 10 Тл) и J_c (20 К, 5 Тл) = 1×10^4 А/см².

О влиянии холодной деформации под высоким давлением и последующего высокотемпературного восстановительного отжига на размер зерна в массивных образцах MgB_2 говорится в работе [64]. Несмотря на некоторое увеличение размера зерен, отжиг деформированных образцов MgB_2 привел к возрастанию критической плотности тока в ~ 3 раза по сравнению с исходным состоянием (до 6.7×10^4 А/см² при 30 К), что авторы связывают с залечиванием трещин, возникших в результате деформации, и усилением связи между зернами фазы MgB_2 .

В работе [107] исследована структура сердцевин одножильного композита $\text{MgB}_2/\text{Cu}, \text{Nb}$ с критическим током 427 А (0 Тл, 4.2 К; $J_c > 10^5$ А/см²), изготовленного методом *ex-situ*. Наблюдали два типа кристаллов MgB_2 : крупные, очень плотные с пониженным содержанием кислорода (2–8 ат. %) и фракцию из мелких слабосвязанных кристаллитов с повышенным содержанием магния и бора и с повышенным содержанием кислорода (4–21 ат. %). Показано, что фракция с рыхлыми зернами отрицательно влияет на критическую плотность тока.

Проблема фактора плотного прилегания зерен MgB_2 друг к другу обсуждается в работе [108]. Работа проведена в рамках модернизации Большого

адронного коллайдера ЦЕРН для использования проволоки MgB_2 в сильноточных кабелях. Известно, что механические свойства материала для изготовления кабеля имеют ключевое значение для определения конструкции кабеля и условий его изготовления. В этом исследовании авторы оценили модуль Юнга нитей MgB_2 , извлеченных из композитных проволок, *ex-situ*. Были выбраны два типа круглой проволоки MgB_2 . Первая проволока включает тридцать нитей MgB_2 , каждая из которых окружена барьером из ниобия, в матрице Ni. Медный сердечник расположен в центре проволоки, а монель (сплав Ni–Cu) расположен во внешнем слое. Этот провод был использован для создания прототипа кабеля длиной 10 м с токовой нагрузкой 3.5 кА при 27.5 К. Второй провод состоит из тридцати семи нитей MgB_2 , барьера из ниобия вокруг каждой нити, матрицы Ni и монеля во внешнем слое. В этом проводе центральный медный сердечник заменен нитью из MgB_2 . Стабилизатор Cu добавлен гальваническим путем, он не входит в поперечное сечение. Нити, состоящие из MgB_2 , Nb и Nb–Ni, были извлечены путем химического травления проволоки, их модули Юнга были оценены как 114 и 122 ГПа при испытании одиночного волокна на растяжение. Если предположить, что Ni_3Nb в одиночном волокне имеет произвольную ориентацию, то модуль Юнга нитей MgB_2 , извлеченных из проволоки двух различных геометрий, составил 62 и 84 ГПа соответственно. Эти значения намного ниже, чем известные значения для очень плотной массы MgB_2 . На основании этих результатов авторы считают, что нити MgB_2 содержат значительные поры.

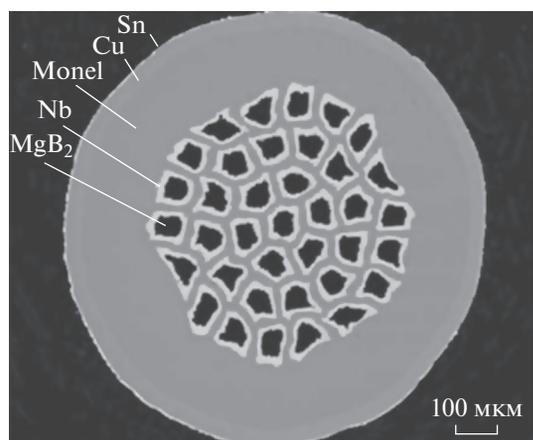


Рис. 9. Поперечное сечение провода MgB_2 [91].

Работа [91] посвящена изучению механических свойств круглых проводов MgB_2 нового поколения. В последние годы совместные исследования ЦЕРН и “Колумбус Суперкондукторс” привели к разработке нескольких конфигураций проводов MgB_2 . Целью было достижение превосходных сверхпроводящих свойств в высокоточных MgB_2 -кабелях для модернизации Большого адронного коллайдера в ЦЕРНе (программа HL-LHC). В дополнение к хорошим электрическим характеристикам сверхпроводник должен обладать хорошей механической прочностью с учетом возможных напряжений во время работы, в том числе при прокладке кабелей. Таким образом, изучение механических свойств проводов MgB_2 имеет решающее значение для проектирования кабеля и его функционального использования. Все результаты, описанные в данной работе, предполагается использовать для оптимизации 18-ниточной конфигурации кабеля MgB_2 в рамках программы HL-LHC. Измерения критического тока проводили при 4.2 К и в поле 3 Тл на проволоке, изготовленной методом *ex-situ* из 37 жил MgB_2 , подвергнутой деформации растяжением. Сечение провода показано на рис. 9. Было обнаружено, что ухудшение критического тока на 5% происходит при 0.35% деформации. Испытания на растяжение с оценкой модуля Юнга ($E = 151 \pm 2$ ГПа) и предела текучести ($\sigma_y, 0.2\% = 244 \pm 3$ МПа) проводили при комнатной температуре. Критический радиус изгиба и критический шаг скрутки были оценены с учетом механических характеристик провода при комнатной температуре и при 4.2 К. Сверхпроводящий кабель длиной 1 м, состоящий из медного сердечника и 18 жил MgB_2 , был изготовлен методом скручивания, рис. 10. Провода и извлеченные жилы были испытаны при 4.2 К и в поле 3 Тл. Измерения показали отсутствие деградации по критическому току до шага скручивания $T_p = 170$ мм.

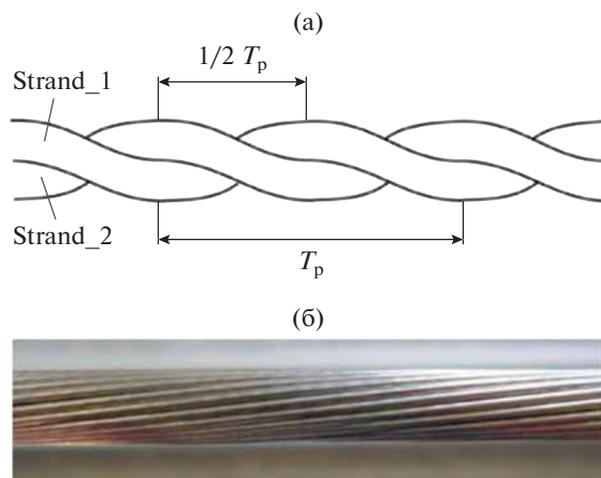


Рис. 10. Схематическое изображение двухжильного кабеля с указанием шага скручивания (T_p) и шага полускручивания ($1/2 T_p$) (а). Часть кабеля длиной один метр, состоящая из медного сердечника и 18 жил из MgB_2 [91] (б).

В работе [90] описан процесс изготовления и характеристики критического тока 30-жильного сверхпроводящего провода MgB_2 и сверхпроводящих кабелей со структурой $(6 + 1)$ на основе этого провода, полученного методом *in-situ*, “порошок в трубе”. Проволока для прекурсоров MgB_2 была подготовлена обычным методом “порошок в трубе” в Nb трубках. После этого Nb трубки с порошками Mg и B помещали в медные трубки. Собранные одножильные композиты Cu/Nb/Mg–B были прокатаны и вытянуты в шестиугольные стержни шириной поперечного сечения 2.65 мм. Тридцать одножильных композитных стержней и семь стержней Nb–Cu одинакового размера были собраны в трубку из сплава монель. Впоследствии собранная многожильная композитная облицовка была подвергнута прокатке и волочению, с необходимыми отжигами, до конечного диаметра 1.0 мм. Шесть 30-жильных MgB_2 предшествующих проводов, собранных вокруг одного медного провода в центре, были скручены в кабели с 3 различными шагами скручивания. Результаты металлографического анализа показывают, что 30-жильная проволока MgB_2 имеет хорошую однородность как в поперечном, так и в продольном направлениях, а критический ток (I_c) и критическая плотность тока (J_c) при 4.2 К и 4 Тл достигают 82.6 А и 7.3×10^4 А/см² соответственно. Для сверхпроводящего кабеля MgB_2 со структурой $(6 + 1)$ и шагом скручивания T_p 50 мм I_c достигает 467 А при 4.2 К и 4 Тл. После скручивания наличие собственного поля испытываемого кабеля не уменьшает значение I_c провода MgB_2 . Эта работа показывает, что сверхпроводящие кабели MgB_2 имеют большой потенциал для практического использования.

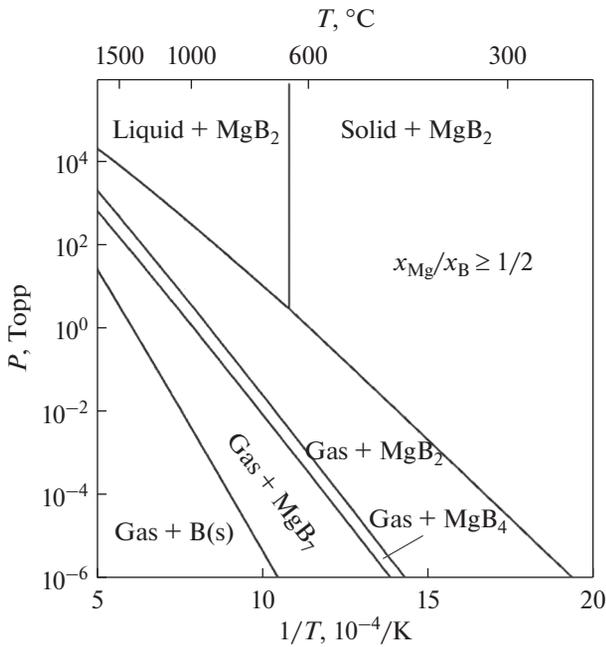


Рис. 11. Фазовая диаграмма давление–температура для атомного соотношения Mg : B $x_{\text{Mg}}/x_{\text{B}} \geq 1/2$. Область, обозначенная “Газ + MgB_2 ”, представляет собой окно роста для пленок MgB_2 [111].

Подводя итог по этому разделу, следует отметить, что MgB_2 по-прежнему привлекает огромный интерес исследователей, начиная с его фундаментальных физических свойств и заканчивая практическими приложениями. В ведущих мировых компаниях по производству сверхпроводящего провода Columbus Superconductor (Италия), HuperTech (США), Hitachi (Япония), WST (Китай), KAT (Корея) в настоящее время производят провода на основе MgB_2 различных типоразмеров различными методами и ведутся новые разработки по изготовлению сверхпроводящих проводов и кабелей из MgB_2 .

СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ ПЛЕНКИ ИЗ MgB_2

Второй наиболее перспективной областью практического применения материалов из диборида магния является сверхпроводниковая электроника. Базисом для использования сверхпроводящих соединений в электронных устройствах служат технологии получения тонких пленок и гетероструктур на их основе, которые, как правило, осаждают на диэлектрическую подложку. Прогресс в области создания тонких пленок MgB_2 стал результатом успешного преодоления ряда серьезных трудностей, включающих летучесть Mg и фазовую стабильность MgB_2 , низкие коэффициенты прилипания Mg при повышенных температурах и реакционную способность Mg с кислородом [109].

Из-за чрезвычайной химической активности магния технологии приготовления тонких пленок диборида магния базируются на применении методов осаждения с использованием испарения его компонент. Среди таких методов – совместное испарение компонент из резистивных испарителей, а также испарение одного из компонентов из резистивного испарителя, а другого с помощью электронной пушки; лазерное осаждение с последующим *ex-situ* отжигом, молекулярно-лучевая эпитаксия, магнетронное распыление мишеней, осаждение путем гибридного физико-химического испарения (hybrid physical-chemical vapour deposition, HPCVD). В настоящее время метод HPCVD является одним из наиболее перспективных, в частности, он позволяет реализовать эпитаксиальный рост [110].

Осаждение пленок MgB_2 Процесс осаждения пленок MgB_2 осложнен следующими факторами.

Поскольку Mg летуч, и MgB_2 разлагается при высокой температуре при недостаточном давлении паров Mg, наиболее важным требованием для осаждения пленок MgB_2 при повышенной температуре является обеспечение высокого давления паров Mg.

На фазовой диаграмме давление–температура Mg, показанной на рис. 11, окно роста для пленок MgB_2 отмечено “Газ + MgB_2 ”, что соответствует очень высокому давлению паров Mg, необходимому для поддержания термодинамической стабильности MgB_2 . Например, осаждение при 750°C , желательное для выращивания эпитаксиальных тонких пленок, требует давления Mg более 44 мТорр ($1 \text{ мТорр} = 0.133322 \text{ Па}$). Снижение температуры осаждения приведет к нарушению кристаллической структуры пленок. Например, давление Mg, необходимое для фазовой стабильности, составляет около 10^{-8} Торр при температуре 300°C . Осаждение MgB_2 является процессом с участием летучих элементов, и состав пленки MgB_2 может автоматически регулироваться до тех пор, пока парциальное давление Mg находится в пределах довольно большого окна роста, а соотношение Mg : B больше 1 : 2 [109].

Для выращивания чистых пленок MgB_2 также крайне важно предотвратить загрязнение кислородом и углеродом во время роста. Mg сильно реагирует с кислородом, и было показано, что осаждение MgB_2 при $250\text{--}300^\circ\text{C}$ и фоновом давлении (условное давление чистого азота), 3×10^{-8} Торр приводит к образованию изолирующих пленок. Окисление Mg снижает эффективное давление паров Mg и образует MgO, который препятствует росту зерен MgB_2 , что приводит к нанокристаллической структуре [112] и плохим сверхпроводящим свойствам. Загрязнение углеродом во время роста пленки происходит в основном из исходных материалов, например, в мишенях для распыления или лазерной абляции, и снижает кри-

тическую температуру (T_c) MgB_2 . Однако окисление [110] и легирование углеродом [113, 114] могут способствовать увеличению верхнего критического поля MgB_2 .

Отжиг пленок В в парах Mg. Самым первым успешным методом получения высококачественных пленок MgB_2 является осаждение пленок-прекурсоров В или смеси Mg–В при низких температурах и их отжиг в парах Mg при высоких температурах. Пленки прекурсоров могут быть получены методом импульсного лазерного осаждения [26], магнетронного распыления [115], электронно-лучевого испарения [116], термического испарения [117], химического осаждения из паровой фазы (CVD) [118] или трафаретной печати [119]. Отжиг пленок-прекурсоров часто проводится в герметичном корпусе с кусочками металлического Mg при температуре выше 850°C , что обеспечивает высокое давление паров Mg, необходимое для стабильности фаз при высокой температуре обработки.

Тонкие пленки MgB_2 , выращенные с помощью двухэтапного процесса осаждение–отжиг, являются эпитаксиальными [120]. Сверхпроводящие свойства пленок также превосходны: $T_c \sim 39\text{ K}$ [26, 115] и очень высокая плотность критического тока J_c , превышающая 10^7 A/cm^2 при нулевом поле [121]. Однако зачастую трудно устранить загрязнение кислородом и углеродом, возникающее при осаждении пленки прекурсора. Кислород попадает в пленки прекурсоров из-за низкого фонового вакуума во время осаждения, а углерод содержится в исходных материалах. Применяя метод осаждения CVD с использованием водорода в качестве газа-носителя и диборана (B_2H_6) в качестве источника бора, удалось получить очень чистые пленки бора [122]. Отжиг в парах Mg проводится в чистой среде в герметичной трубке из углеродистой стали в атмосфере Ar. На изготовленной таким способом пленке MgB_2 толщиной 3 мкм на подложке SiC, показан резкий сверхпроводящий переход при 40 K, низкое остаточное удельное сопротивление 1.25 мкОм/см , и достаточно высокий коэффициент остаточного сопротивления (RRR) 10, что указывает на однородную чистую пленку.

Разновидностью метода двухступенчатого отжига является отжиг пленки-прекурсора *in-situ* после ее осаждения в парах Mg, образующихся локально из избыточного Mg в пленке-прекурсоре. Пленки-прекурсоры или мультислои MgB_2 , Mg + MgB_2 или Mg + В осаждаются при температуре от комнатной до 300°C с помощью импульсного лазерного осаждения [112, 123], напыления [124], термического испарения [117] или электронно-лучевого испарения [125]. Затем их нагревают в ростовой камере до различных температур отжига и в течение различных периодов времени, так чтобы фаза MgB_2 образовывалась, но не раз-

лагалась (локальное давление паров Mg изменяется в ходе отжига и в конечном итоге падает), что требует тщательного балансирования между этими процессами. Пленки MgB_2 , полученные таким способом, часто являются нанокристаллическими, с более низкой T_c [112, 123].

Физическое осаждение из паровой фазы. Сверхпроводящие пленки MgB_2 могут быть получены одномоментным осаждением *in-situ*, что впервые было продемонстрировано авторами работы [126] с помощью импульсного лазерного осаждения при $400\text{--}450^\circ\text{C}$. Осаждение пленок MgB_2 при низких температурах позволяет избежать необходимости высокого давления паров Mg. Чтобы предотвратить загрязнение кислородом, для получения сверхпроводящих пленок необходимо сверхвысоковакуумное (СВВ) фоновое давление выше 10^{-8} Торр [127–129]. Показано, что также важно использовать чистый источник металла Mg, чтобы избежать загрязнения кислородом и углеродом. В работах [128, 129] для осаждения сверхпроводящих пленок MgB_2 использовали молекулярно-лучевую эпитаксию (МВЕ), температуру подложки поддерживали в интервале от 150 до 320°C . Для пленки, осажденной на подложку при 320°C , получили $T_c \sim 36\text{ K}$. Джо и др. показали, что размер зерен MgB_2 в таких пленках может достигать 400 \AA [130].

Для улучшения кристаллической структуры, а именно, повышения чистоты пленки, эпитаксиальности и оптимального размера зерна, желательна более высокая температура осаждения, что требует высокого давления Mg и уменьшения загрязнения кислородом. Это было показано Шнайдером и др. путем приготовления тонких пленок MgB_2 методом *in-situ*, который сочетает в себе испарение Mg из интенсивного источника пара с распылением В в сверхвысоком вакууме [131]. Осажденная при температуре подложки 440°C таким способом пленка имела $T_c = 33\text{ K}$.

Наиболее успешным методом физического осаждения паров для роста MgB_2 является метод реактивного испарения (RCE), о котором сообщили авторы статьи [132]. Пленки вырастили методом, в котором используется вращающийся нагреватель. Отмечено высокое качество пленок MgB_2 , полученных осаждением при температуре 550°C . Эта технология позволяет также выращивать двусторонние пленки большой площади в промежуточных слоях многослойных пленок.

Гибридное физико-химическое осаждение из паровой фазы. Из всех методов осаждения тонких пленок MgB_2 наиболее эффективным оказалось гибридное физико-химическое осаждение паров (HPCVD). В этом методе пары Mg получают путем термического испарения объемных кусков (физическое осаждение паров), а бор – из газа-прекурсора диборана, B_2H_6 (химическое осажде-

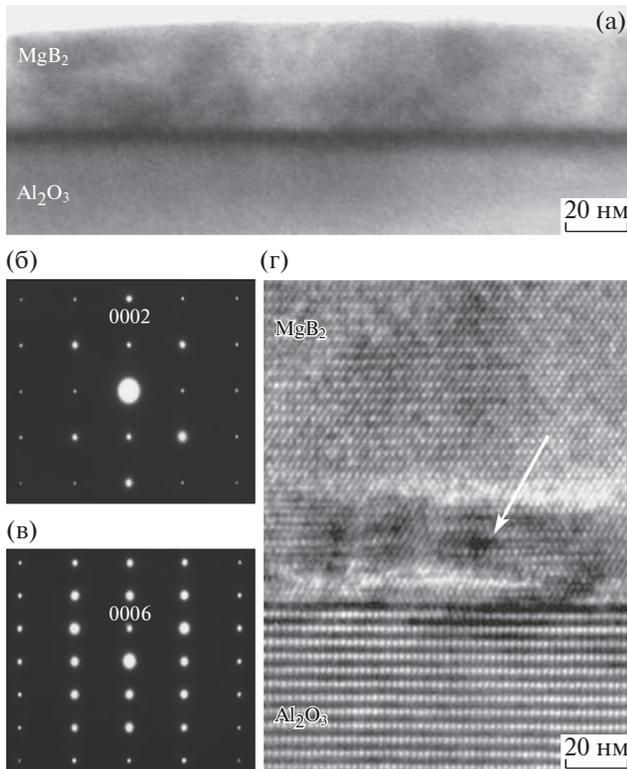


Рис. 12. Микроструктура и межфазная атомная структура пленки, изученная методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в поперечном сечении: а – изображение ПЭМ в светлом поле с малым увеличением; б – картина дифракции электронов MgB_2 , показывающая дифракционную картину, ось зоны $[11\bar{2}0]$; в – дифракционная картина от сапфировой подложки с осью зоны $[10\bar{1}0]$ (направление падающего электронного пучка как на рис. б); г – ПЭМ-изображение границы раздела с высоким разрешением пленка / подложка, показывающее промежуточный слой (отмечен стрелкой), полученный в результате наложения областей MgO с эпитаксиально выращенным MgB_2 [133].

ние паров). Этот метод обеспечивает высокое давление паров Mg , которое удовлетворяет условию термодинамической стабильности фазы при температуре осаждения, и использует восстановительную водородную среду во время осаждения, которая подавляет окисление Mg . В оригинальной системе HPCVD в Пенсильванском университете [133] один графитовый нагреватель с SiC -покрытием использовали для нагрева как подложки, так и кусочков Mg , расположенных рядом с подложкой. При индукционном нагреве подложки до температуры около 700°C в водороде (газе-носителе) с давлением около 100 Торр, объемные кусочки Mg также нагреваются, создавая высокое давление паров Mg вблизи подложки. Когда смесь газов вводится в реактор, начина-

ется рост MgB_2 . Осаждение прекращается выключением газа B_2H_6 , и пленка охлаждается в водороде до комнатной температуры. Структура такой пленки показана на рис. 12.

Выбор подложек оказывает непосредственное влияние на качество тонких пленок MgB_2 . Для изготовления MgB_2 -пленки обычно используют $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-R}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$, $\text{Si}(100)$, $\text{Si}(111)$, $\text{SrTiO}_3(100)$, $\text{MgO}(100)$ или $\text{SiC}(0001)$. Так как MgB_2 имеет гексагональную структуру, следует использовать в качестве подложки материалы с гексагональной структурой [134].

Авторы работы [135] считают, что 4H-SiC и 6H-SiC являются идеальными подложками для тонких пленок MgB_2 . При нулевом поле J_c составляет $3.5 \times 10^7 \text{ A/cm}^2$ при 4.2 К и выше 10^7 A/cm^2 при 25 К.

Очень чистые эпитаксиальные тонкие пленки MgB_2 были осаждены методом HPCVD благодаря восстановительной среде H_2 и высокочистым источникам Mg и B , используемым в этой технологии [133, 136]. Чистые пленки, осажденные методом HPCVD чище, чем монокристаллы [137] и объемные образцы. Значение T_c у них выше, чем у объемного MgB_2 , из-за деформационно-индуцированного смягчения фононов, которое усиливает электрон-фононное взаимодействие [138].

В оригинальной системе HPCVD парциальное давление Mg связано с температурой подложки, что ограничивает температуру подложки примерно не ниже 700°C , поскольку при снижении температуры подложки давление паров Mg уменьшается. В современных установках при осаждении пленок MgB_2 есть возможность контролировать температуру источника Mg и, следовательно, давление паров Mg не зависит от температуры подложки.

Сообщалось о модифицированных конфигурациях HPCVD с отдельными нагревателями источника Mg и подложки. Методика, использованная в [139], с подачей диборана в виде струи, позволила осаждать пленки MgB_2 с очень высокой скоростью (2 мкм/мин). В работе [140] осаждение сверхпроводящих пленок MgB_2 было проведено при температурах от 350 до 750°C . Пленка, осажденная при 620°C , имеет самую высокую $T_c = 40.8 \text{ K}$ и наименьшее остаточное удельное сопротивление. При снижении температуры подложки T_c уменьшается, а удельное сопротивление увеличивается. Было замечено, что пленка, осажденная при 620°C , также имеет наилучшую кристалличность среди этих образцов. Авторы [141] в аналогичную схему с источником испарения Mg включили импульсное лазерное осаждение Mg и получили пленки MgB_2 с $T_c = 40 \text{ K}$ при температуре около 400°C .

Метод HPCVD продемонстрировал эффективность при изготовлении ультратонких пленок, не-

обходимых для изготовления сверхпроводящих нанопроволочных однофотонных детекторов (SNSPD). Авторами работы [142] методом HPCVD на подложках (111) MgO были эпитаксиально выращены ультратонкие пленки MgB_2 толщиной от 6 до 11 нм. Пленки имеют T_c выше 34 К, $\rho_{42\text{K}}$ в диапазоне 3–27 мкОм/см и J_c $(0.6\text{--}7.7) \times 10^7$ А/см² при 2 К, которые сравнимы с таковыми для ультратонких пленок MgB_2 , приготовленных методом HPCVD на подложках SiC или Al_2O_3 .

Свойства легированных пленок MgB_2 в сильных полях. Для проводников с высоким магнитным полем важным параметром является критическая плотность тока J_c в магнитном поле. Чистые пленки MgB_2 демонстрируют высокую плотность тока в собственном поле. Значение $J_c = 1.6 \times 10^8$ А/см при 2 К было получено авторами работы [143] в пленке HPCVD на мостике шириной 150 нм. Однако J_c быстро подавляется приложенным магнитным полем из-за слабого пиннинга в чистых пленках. Дело в том, что основным механизмом пиннинга в MgB_2 является пиннинг на границах зерен, а HPCVD-пленки характеризуются сравнительно крупнозернистой структурой с характерным размером зерна 130 нм [138]. О влиянии размера зерна говорится также в работе [144]. Структура пленок MgB_2 , приготовленных методом ультразвукового пиролиза на монокристаллических подложках из Al_2O_3 , исследована после нагрева *ex-situ* и *in-situ*. Пленки, приготовленные при нагреве *in-situ*, имеют малый размер зерен (<50 нм) и, как оказалось, обладают гораздо лучшими свойствами, чем пленки, приготовленные при нагреве *ex-situ*, которые имеют более крупные зерна (1 мкм). Наилучшее значение T_c и критической плотности тока J_c составили 36 К и 9.88×10^5 А/см² соответственно для пленок, имеющих мелкое зерно.

Легирование углеродом в HPCVD пленках MgB_2 приводит к значительному улучшению поля необратимости H_{irr} и $J_c(H)$, что указывает на усиление пиннинга потока [145]. Критическая плотность тока J_c в собственном поле очень высока в чистой пленке MgB_2 , но она быстро падает при увеличении внешнего магнитного поля. Для пленок, легированных углеродом, несмотря на то что J_c в собственном магнитном поле уменьшается из-за уменьшения энергии активации вихрей и площади поперечного сечения токопроводящего слоя, полевая зависимость J_c слабее, и $J_c(H)$ при высоких полях намного выше. Кроме того, изменения в микроструктуре, такие как уменьшение размера зерна до 5–20 нм и существование аморфной межзеренной фазы [146], способствуют усилению пиннинга в легированных углеродом HPCVD пленках MgB_2 . Экспериментальные доказательства тесной корреляции между уменьшением размера зерна и улучшением свойств в сильных полях были представлены авторами

[143]. Изучение методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показали, что содержание углерода в зернах MgB_2 $\text{Mg}(\text{B}_{1-x}\text{C}_x)_2$ составляет $x < 5\%$, и что большая часть углерода входит в аморфную межзеренную фазу. В пленках с размером зерна 5–20 нм наблюдали обширный структурный беспорядок, включающий вращение решетки относительно оси c и небольшие разориентировки оси c в соседних областях. Сильное рассеяние электронов от наноразмерного беспорядка может быть причиной очень высокого H_{c2} в пленках HPCVD, легированных углеродом [146]. Считается, что особая микроструктура легированных углеродом HPCVD-пленок является ключом к их превосходным свойствам в сильных магнитных полях, по сравнению с объемным MgB_2 , легированным углеродом, и MgB_2 , модифицированным легированием кислородом и облучением частицами. Следует отметить, что эпитаксия и текстура не являются необходимыми для достижения превосходных характеристик в сильных магнитных полях. Были показаны превосходные J_c в сильных магнитных полях в поликристаллических пленках MgB_2 , полученных двухэтапным отжигом, с размером зерен 10–20 нм и без эпитаксиальной структуры. Предполагается, что увеличение J_c в сильных полях связано с уменьшением размера зерна и небольшими включениями MgO [109]. Для пленок, легированных углеродом, легирование значительно усиливает H_{c2} , которое составляет более 70 Т при низкой температуре благодаря уникальной микроструктуре, состоящей из слоев MgB_2 толщиной в несколько нанометров, разделенных несверхпроводящими слоями MgB_2C_2 [113].

В статье [110] обсуждается вопрос взаимосвязи структуры и сверхпроводящих свойств пленок дигидрида магния, полученных методом магнетронного распыления, и допированных кислородом.

Плотность сверхпроводящего критического тока пленок достигает значения $J_c = 1.8 \times 10^7$ А/см² в нулевом магнитном поле при температуре 10 К за счет пиннинга вихрей Абрикосова на частицах MgB_xO_y , образовавшихся на границах зерен и внутри зерна.

Гетероструктуры MgB_2 с другими материалами. Джозефсоновские приборы и интегральные схемы требуют многослойного соединения MgB_2 с другими изоляционными и металлическими материалами. После успехов в осаждении однослойных тонких пленок MgB_2 фокус исследований естественным образом смещается на осаждение многослойных структур, в частности, структур $\text{MgB}_2/\text{барьер}/\text{MgB}_2$. Структурные, химические и электрические свойства на границах раздела имеют решающее значение для разработки устройств и схем [147].

Есть сообщения о полученных переходах, включая $\text{MgB}_2/\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}$ [148], $\text{NMgB}_2/\text{AlN}/$

Nb [149], $\text{MgB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{V}$ [150], $\text{MgB}_2/\text{барьер}/\text{In}$ и $\text{MgB}_2/\text{барьер}/\text{Pb}$ [151], $\text{MgB}_2/\text{MgO}/\text{Au}$ и $\text{MgB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ [147]. Эти трехслойные переходы очень важны для демонстрации жизнеспособности различных барьерных материалов и для фундаментальных исследований двухщелевой сверхпроводимости в MgB_2 .

Было исследовано несколько типов слабосвязанных соединений, для которых требуется только один слой MgB_2 . Одним из типов слабого соединения являются наномосты [152], сформированные в пленках MgB_2 путем нанофабрикации. Был использован сфокусированный ионный пучок для получения наномостов шириной около 70 нм, высотой 150 нм и длиной 150 нм [153], и изготовлен сервер SQUID, использующий эти слабосвязанные переходы, которые хорошо работают при 20 К [109].

Авторами [154] были проведены обширные исследования многослойных пленок MgB_2/Ni и MgB_2/V , изготовленных методом испарения электронным пучком (ЕВ). Критическая плотность тока J_c многослойных пленок MgB_2/Ni и MgB_2/V в параллельных полях оказалась выше, чем у монослойной пленки MgB_2 , благодаря введению искусственных центров пиннинга из наноразмерных слоев Ni и V.

Применение пленок из MgB_2 . MgB_2 интересен для сверхпроводящей электроники главным образом потому, что его высокая T_c (40 К) позволяет применять джозефсоновские переходы и схемы при температуре выше 20 К, в отличие от сверхпроводников на основе Nb, которые необходимо охлаждать до 4.2 К. Охладитель на 20 К требует гораздо меньшей потребляемой мощности, весит гораздо меньше и стоит гораздо дешевле, чем охлаждитель на 4 К при той же мощности охлаждения.

Пленки MgB_2 могут быть использованы при создании радиочастотных резонаторов. Сверхпроводящий высокочастотный (ВЧ) резонатор является ключевой составляющей ускорителей, используемых в физике высоких энергий, ядерной физике, источниках синхротронного излучения на основе накопительных колец и лазерах на свободных электронах. Например, в ускорителях частиц следующего поколения – международном линейном коллайдере (ILC) – будет использоваться 16000 сверхпроводящих радиочастотных резонаторов из чистого Nb. Ниобий – это материал, используемый в настоящее время для создания сверхпроводящих радиочастотных резонаторов, обладающий впечатляющими характеристиками, приближающимися к теоретическому пределу. Максимальное ускоряющее поле, соответствующее поверхностному магнитному полю, для ниобия достигло значений критического ВЧ поля 50 МВ/м. Дальнейшее улучшение характеристик ВЧ резонатора требует сверхпроводников с более высокой T_c , более высо-

ким критическим ВЧ полем и более высокой теплопроводностью, с выгодами также от снижения стоимости криогенной техники [109].

Существует также преимущество использования сверхпроводящего тонкопленочного покрытия ВЧ-полостей [155]. Поскольку ВЧ-поле экспоненциально затухает от поверхности сверхпроводника, свойства полости определяются только тонким слоем сверхпроводника на поверхности полости, а остальная часть стенки служит только для механической поддержки. Когда требуется очень большое количество полостей, стоимость высокочистого ниобия может оказаться непомерно высокой, что делает полости с тонкопленочным покрытием MgB_2 очень привлекательными. Кроме того, использование материала с высокой теплопроводностью, такого как Cu, для корпуса полости может обеспечить лучшую термическую стабильность.

Большой потенциал для использования MgB_2 в сверхпроводящих ВЧ-резонаторах был признан исследователями в этой области [156]. Некоторые результаты показали потенциально высокую способность пленок MgB_2 , полученных импульсным лазерным осаждением и реактивным совместным испарением методом HPCVD [157], выдерживать большую мощность по сравнению с пленками Nb. Исследование пленок MgB_2 для радиочастотных резонаторов только начинается. Необходимо провести еще много работы, чтобы полностью изучить их потенциал в этом важном применении [109].

В работе [158] говорится о возможности изготовить ультратонкую пленку толщиной 4.2 нм, обладающую хорошими сверхпроводящими свойствами при критической температуре 8 К и удельным сопротивлением 1200 мкОм/см при 40 К, а также со средней шероховатостью 0.18 нм. Такая ультратонкая пленка MgB_2 до 7.5 нм была эпитаксиально выращена на подложке Al_2O_3 методом HPCVD [159]. Она имеет $T_c = 34$ К (0 Тл), удельное сопротивление 7.90 мкОм/см при 42 К и критическую плотность тока – 10^6 А/см² при 16 К. Авторам [160] удалось изготовить детекторы горячих электронов; они показали высокую плотность тока 7.7×10^6 А/см² при 4.2 К в 400-нм мосте с толщиной MgB_2 30 нм и детекторы с меандровой линией шириной 250 нм, толщиной 10 нм и критической температурой 12 К. Таким образом, пленки MgB_2 обладают потенциалом для изготовления датчиков методом литографии для различных детекторов: электронных болометров, сверхпроводящих однофотонных детекторов и гетеродинных смесителей.

В статье [160] сообщается о процессе изготовления ультратонких пленок MgB_2 на сапфировых подложках и об их использовании при изготовлении методом литографии сверхпроводящих однофотонных детекторов (SSPD) и гетеродинных

смесительных устройств с низким уровнем шума и высокой промежуточной (НЕВ) частотой. Авторы работы [159] предложили метод изготовления сверхпроводящих нанопроводов шириной 320–650 нм и длиной 1 или 10 мкм из сверхтонких пленок MgB_2 толщиной 10 нм, полученных методом НРСVD. Нанопровода с характеристиками T_c выше 34 К и J_c выше 5×10^7 А/см² при 20 К можно использовать для изготовления наноустройств, таких как НЕВ и SSPD с высокими рабочими температурами.

Авторы работы [159] считают, что 4Н–SiC и 6Н–SiC являются идеальными подложками для тонких пленок MgB_2 . При нулевом поле J_c составляет 3.5×10^7 А/см² при 4.2 К и выше 10^7 А/см² при 25 К.

Пленки MgB_2 пытаются использовать в спинтронике для создания контактов для подвода тока к датчикам на основе туннельных магнитных переходов [160].

Чистые эпитаксиальные пленки MgB_2 и пленки с хорошо контролируемым беспорядком будут по-прежнему важны для фундаментальных исследований двухзонной сверхпроводимости в MgB_2 . В частности, изучение пленок MgB_2 для понимания новых эффектов в области физики, связанных с двухполосной сверхпроводимостью, станет значительным продвижением в познании физики конденсированных сред.

В области приложений для сильных полей, исследование причин значительно более высокой H_{c2} в пленках НРСVD, легированных углеродом, по сравнению с объемными образцами, остается в центре внимания исследований. На очереди стоит разработка и испытание в лабораторных условиях проводника с покрытием MgB_2 . Недавний прорыв в области джозефсоновских туннельных переходов $MgB_2/MgO/MgB_2$ открывает новый период использования этих переходов в многослойных схемах, например, в схемах перекидного переключателя, а также для повышения скорости работы и снижения шума, по сравнению с действующими в настоящее время схемами [161].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем обзоре обобщен материал по кристаллической структуре диборида магния по методам его синтеза, по влиянию легирования на плотность критического тока. MgB_2 привлек огромное внимание своим потенциалом в качестве сверхпроводника для магнитов в высоких магнитных полях. Верхнее критическое поле H_{c2} в чистом MgB_2 низкое, J_c быстро подавляется внешним магнитным полем из-за отсутствия центров пиннинга. Легирование значительно усиливает H_{c2} из-за возрастания количества центров пиннинга вихрей за счет измельчения зерна и образования мел-

ких частиц на основе легирующих добавок, которые также могут служить дополнительными центрами пиннинга. Кроме того, в обзоре говорится о влиянии различных легирующих добавок на критическую плотность тока.

Отмечен значительный прогресс в технологиях получения проводов MgB_2 с улучшенными электрическими характеристиками. В работе описываются методы производства проводов и кабельных проводников на основе MgB_2 и их потенциал для дальнейшего применения. Первое практическое применение проводники на основе ленты MgB_2 нашли в системах МРТ, работающих по всему миру. Показана перспектива использования проводников MgB_2 для передачи больших потоков энергии на дальние расстояния с помощью “гибридных” водородных энергетических магистралей.

Разрабатываемые в ЦЕРН сверхпроводящие линии высокого тока для питания сверхпроводящих магнитов сверхмощного большого адронного коллайдера высокой яркости в настоящее время являются самым привлекательным прикладным проектом сверхпроводника MgB_2 в мире. Заслуживает особого внимания проект FP7 BESTPATHS, по которому в настоящее время ведется разработка полномасштабной сети по передаче высоких энергий. Среди будущих приложений отмечено потенциальное использование MgB_2 для токамака IGNITOR. Успешное продвижение MgB_2 в этих направлениях может привести к замене им Nb–Ti проводников.

В обзоре рассмотрены различные методы получения пленок MgB_2 . Они включают отжиг пленок прекурсоров бора или Mg–B в парах Mg, как *ex-situ*, так и *in-situ*, физическое осаждение паров и гибридное физико-химическое осаждение паров. Для осаждения наиболее чистых эпитаксиальных пленок MgB_2 успешным является метод НРСVD, поскольку он эффективно удовлетворяет всем ключевым требованиям. Проведен краткий обзор условий осаждения: достаточно высокое давление паров Mg, обеспечивающее термодинамическую стабильность фазы MgB_2 при температурах осаждения, бескислородная среда и чистые источники магния и бора.

В области приложений для сильных полей, исследование причин значительно более высокого H_{c2} в пленках НРСVD, легированных углеродом, по сравнению с объемными образцами, остается в центре внимания исследований. На очереди стоит разработка и испытание в лабораторных условиях проводника с покрытием MgB_2 . Чистые эпитаксиальные пленки MgB_2 и пленки с хорошо контролируемым беспорядком будут по-прежнему являться предметом фундаментальных исследований в физике конденсированных сред. Недавние открытия в области джозефсоновских туннельных переходов $MgB_2/MgO/MgB_2$ откры-

вают возможность работать над использованием этих переходов в многослойных схемах, например, в схемах перекидного переключателя.

Подводя итог, хочется процитировать автора работы [162]: “ MgB_2 — прекрасный подарок природы физике конденсированных сред”.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема “Давление”, № АААА-А18-118020190104-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nagamatsu J., Nakagawa N., Muranaka T., Zenitani Y., Akimitsu J. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride // *Nature*. 2001. V. 410. P. 63–64.
2. Canfield P.C., Crabtree G. Magnesium diboride: better late than never // *Physics Today*. 2003. V. 56. P. 34–40.
3. Cava R.J. Genie in a bottle // *Nature*. 2001. V. 410. P. 23–24.
4. Day C. New conventional superconductor found with a surprisingly high T_c // *Physics Today*. 2001. V. 54. № 4. P. 17–18.
5. Buzea C., Yamashita T. Review of the superconducting properties of MgB_2 // *Supercond. Sci. Techn.* 2001. V. 14. № 11. P. R115–R146.
6. Bud'ko S.L., Lapertot G., Petrovic C., Cunningham C.E., Anderson N., Canfield P.C. Boron isotope effect in superconducting MgB_2 // *Phys. Rev. Letters*. 2001. V. 86. № 9. P. 1877–1880.
7. Finnemore D.K., Ostenson J.E., Bud'ko S.L., Lapertot G., Canfield P.C. Thermodynamic and transport properties of superconducting Mg^{10}B_2 // *Phys. Rev. Letters*. 2001. V. 86. № 11. P. 2420–2422.
8. An J.M., Pickett W.E. Superconductivity of MgB_2 : covalent bonds driven metallic // *Phys. Rev. Letters*. 2001. V. 86. № 19. P. 4366–4369.
9. Kortus J., Mazin I.I., Belashchenko K.D., Antropov V.P., Boyer L.L. 2001. Superconductivity of metallic boron in MgB_2 // *Phys. Rev. Letters*. V. 86. № 20. P. 4656–4659.
10. Larbalestier D.C., Cooley L.D., Rikel M.O., Polyanski 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 MgB_2 // *Nature*. 2001. V. 410. P. 186–189.
11. Bugoslavsky Y., Perkins G.K., Qi X., Cohen L.F., Caplin A.D. Vortex dynamics in superconducting MgB_2 and prospects for applications // *Nature*. 2001. V. 410. P. 563–565.
12. Slusky J.S., Rogado N., Regan K.A., Hayward M.A., Khalifah P., He T., Inumaru K., Loureiro S.M., Haas M.K., Zandbergen H.W., Cava R.J. Loss of superconductivity with the addition of Al to MgB_2 and a structural transition in $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ // *Nature*. 2001. V. 410. P. 343–345.
13. Monteverde M.N., Munez-Regueiro M., Rogado N., Regan K.A., Hayward M.A., He T., Loureiro S.M., Cava R.J. Pressure dependence of the superconducting transition temperature of magnesium diboride // *Science*. 2001. V. 292. P. 75–77.
14. Xi X.X. Two-band superconductor magnesium diboride // *Reports on Progress in Physics*. 2008. V. 71. P. 116501(26).
15. Takahashi T., Sato T., Souma S., Muranaka T., Akimitsu J. High-resolution photoemission study of MgB_2 // *Phys. Rev. Letters*. 2001. V. 86. № 21. P. 4915–4918.
16. Karapetrov G., Iavarone M., Kwok W.K., Crabtree G.W., Hinks D.G. Scanning tunneling spectroscopy in MgB_2 // *Phys. Rev. Letters*. 2001. V. 86. № 19. P. 4374–4377.
17. Osborn R., Goremychkin E.A., Kolesnikov A.I., Hinks D.G. Phonon density of states in MgB_2 // *Phys. Rev. Letters*. 2001. V. 87. № 1. P. 017005(4).
18. Choi H.J., Roundy D., Sun H., Cohen M.L., Louie S.G. The origin of the anomalous superconducting properties of MgB_2 // *Nature*. 2002. V. 418. P. 758–760.
19. Pickett W. Mind the double gap // *Nature*. 2002. V. 418. P. 733–734.
20. Mazin I.I., Andersen O.K., Jepsen O., Dolgov O.V., Kortus J., Golubov A.A., Kuz'menko A.B., van der Marel D. Superconductivity in MgB_2 : clean or dirty? // *Phys. Rev. Letters*. 2002. V. 89. № 10. P. 107002(4).
21. Wang Y.X., Plackowski T., Junod A. Specific heat in the superconducting and normal state (2–300 K, 0–16 T), and magnetic susceptibility of the 38 K superconductor MgB_2 : evidence for a multicomponent gap *Physica C*. 2001. V. 355 P. 179–193.
22. Bouquet F., Fisher R.A., Phillips N.E., Hinks D.G., Jorgensen J.D. Specific heat of Mg^{11}B_2 : evidence for a second energy gap // *Phys. Rev. Letters*. 2001. V. 87. № 4. P. 047001(4).
23. Szabo P., Samuely P., Kacmarcik J., Marcus J.T.K., Fruchart D., Miraglia S., Marcenat C., Jansen A.G.M. Evidence for two superconducting energy gaps in MgB_2 by point-contact spectroscopy // *Phys. Rev. Letters*. 2001. V. 87. № 13. P. 137005(4).
24. Tsuda S., Yokoyama T., Kiss T., Takano Y., Togano K., Kito H., Ihara H., Shin S. Evidence for a multiple superconducting gap in MgB_2 from high-resolution photoemission spectroscopy // *Phys. Rev. Letters*. 2001. V. 87. № 17. P. 177006(4).
25. Giubileo F., Rodichev D., Sacks W., Lamy R., Thanh D.X., Klein J., Miraglia S., Fruchart D., Marcus J., Monod P. Two-gap state density in MgB_2 : a true bulk property or a proximity effect? // *Phys. Rev. Letters*. 2001. V. 87. № 17. P. 177008(4).
26. Kang W.N., Kim H.J., Choi E.M., Jung C.U., Lee S.I. Superconducting MgB_2 thin films with a transition temperature of 39 K // *Science*. 2001. V. 292. P. 1521–1523.
27. Iavarone M., Karapetrov G., Menzel A., Komanicky V., You H., Kwok W.K., Orgiani P., Ferrando V., Xi X.X. Characterization of off-axis MgB_2 epitaxial thin films for planar junctions // *Appl. Phys. Letters*. 2005. V. 87. P. 242506(3).
28. Gurevich A., Vinokur V. Interband phase modes and nonequilibrium soliton structures in two-gap superconductors // *Phys. Rev. Letters*. 2003. V. 90. № 4. P. 047004(4).
29. Ponomarev Ya.G., Kuzmichev S.A., Mikheev M.G., Sudakova M.V., Tchesnokov S.N., Timergaleev N.Z., Yargin A.V., Maksimov E.G., Krasnosvobodtsev S.I., Varlashkin A.V., Hein M.A., Muller, G., Piel H., Sevastyanova L.G., Kravchenko O.V., Burdina, K.P., Bulychev B.M. Evidence for a two-band behavior of

- MgB₂ from point-contact and tunneling spectroscopy // Solid State Communications. 2004. V. 129. P. 85–89.
30. *Agterberg D.F., Demler E., Janko B.* Josephson effects between multigap and single-gap superconductors // Physical Review. 2002. V. 66. P. 214507(5).
 31. *Anishchanka A., Volkov A.F., Efetov K.B.* Collective modes in two-band superconductors in the dirty limit // Physical Review. 2007. V. 76. P. 104504(9).
 32. *Suhl H., Matthias B.T., Walker L.R.* Bardeen–Cooper–Schrieffer theory of superconductivity in the case of overlapping bands // Phys. Rev. Letters. 1959. V. 3. P. 552–554.
 33. *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.
 34. *Akimitsu J., Akutagawa S., Kawashima K., Muranaka T.* Superconductivity in MgB₂ and Its Related Materials // Progress Theoretical Phys. Suppl. 2005. V. 159. P. 326–337.
 35. *Ranot M., Duong P.V., Bhardwaj A., Kang W.N.* A review on the understanding and fabrication advancement of MgB₂ thin and thick films by HPCVD // Progress Supercond. Cryogenics. 2015. V. 17. № 2. P. 1–17.
 36. *Шиков А.* Российские сверхпроводники // Национальная металлургия. 2004. № 2. С. 83–91.
 37. *Kayikci R., Kurtulus O., Gurbuz R.* The formation and growth behavior of aluminum boride crystals in an Al–B alloy // Solid State Phenomena. 2009. V. 144. P. 140–144.
 38. *Xi X.X., Zeng X.H., Soukiassian A., Jones J.* Thermodynamics and thin film deposition of MgB₂ superconductors // Supercond. Sci. Techn. 2002. V. 15. P. 451–457.
 39. *Ивановский А.Л.* Зонная структура и свойства сверхпроводящего MgB₂ и родственных соединений // ФТТ. 2003. Т. 45. № 10. С. 1742–1769.
 40. *Ивановский А.Л., Шеин И.Р., Медведева Н.И.* Не-стехиометрические дибориды s, p, d металлов: синтез, свойства и моделирование // Успехи химии. 2008. Т. 77. С. 491–501.
 41. *Feng Q., Chen C., Xu J., Kong L., Chen X., Wang Y., Gao Z.* Study on the formation of MgB₂ phase // Physica C. 2004. V. 411. P. 41–46.
 42. *Vovone G., Matera D., Bernini C., Bellingeri E., Siri A.S., Malagoli A., Vignolo M.* Synthesis temperature effects on ex-situ manufactured MgB₂ wires useful for power applications // J. Alloys Compounds. 2016. V. 660. P. 342–346.
 43. *Кузнецова Е.И., Сударева С.В., Криницина Т.П., Блинова Ю.В., Романов Е.П., Акшенцев Ю.Н., Дежтярев М.В., Тихоновский М.А., Кисляк И.Ф.* Механизм образования и особенности структуры массивных образцов соединения MgB₂ // ФММ. 2014. Т. 115. С. 186–197.
 44. *Кузнецова Е.И., Акшенцев Ю.Н., Есин В.О., Сударева С.В., Блинова Ю.В., Дежтярев М.В., Новожинов В.И., Романов Е.П.* Механизмы образования массивной сверхпроводящей фазы MgB₂ при высоких температурах // ФТТ. 2015. Т. 57. С. 859–865.
 45. *Ma Z.Q., Liu Y.C.* Low-temperature synthesis of MgB₂ superconductors // Intern. Mater. Rev. 2011. V. 56. № 5–6. P. 267–286.
 46. *Ishiwata J., Muralidhar M., Koshizuka N., Inoue K., Murakami M.* Effect of sintering time on the optimal synthesis condition in MgB₂ // Phys. Procedia. 2014. V. 58. P. 102–105.
 47. *Giunchi G.* High density MgB₂ obtained by reactive liquid Mg infiltration // Int. J. Mod. Phys. B. 2003. V. 17. № 1. P. 453–460.
 48. *Giunchi G.* The Superconducting Properties of High Density Bulk MgB₂ Obtained by Reactive Liquid Mg Infiltration // AIP Conference Proceedings. 2006. V. 824. № 1. P. 813–819.
 49. *Bhagurkar A.G., Yamamoto A., Hari Babu N., Durrell J.H., Dennis A.R., Cardwell D.A.* Synthesis of dense bulk MgB₂ by an infiltration and growth process // Supercond. Sci. Techn. 2015. V. 28. № 1. P. 015012.
 50. *Prikhna T.A.* Modern superconductive materials for electrical machines and devices working on the principle of levitation // Fizika Nizkikh Temperatur. 2006. V. 32. № 4–5. P. 661–676.
 51. *Prikhna T.A., Gawalek W., Savchuk Ya.M., Habisreuther T., Wendt M., Sergienko N.V., Moshchil V.E., Nagorny P., Schmidt Ch., Dellith J., Dittrich U., Litzkendorf D., Melnikov V.S., Sverdun V.B.* The inclusions of Mg–B (MgB₁₂?) as potential pinning centres in high-pressure–high-temperature-synthesized or sintered magnesium diboride // Supercond. Sci. Techn. 2007. V. 20. № 9. P. 257–263.
 52. *Prikhna T.A., Gawalek W., Savchuk Ya.M., Tkach V.M., Danilenko N.I., Wendt M., Dellith J., Weber H., Eisterer M., Moshchil V.E., Sergienko N.V., Kozыrev A.V., Nagorny P.A., Shapovalov A.P., Melnikov V.S., Dub S.N., Litzkendorf D., Habisreuther T., Schmidt Ch., Mamilis A., Sokolovsky V., Sverdun V.B., Karau F., Starostina A.V.* Higher borides and oxygen-enriched Mg–B–O inclusions as possible pinning centers in nanostructural magnesium diboride and the influence of additives on their formation // Physica C. 2010. V. 470. P. 935–938.
 53. *Потанин А.Ю., Левашов Е.А., Ковалев Д.Ю.* Динамика фазообразования при синтезе диборида магния из элементов в режиме теплового взрыва // Изв. Вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2016. № 3. С. 2–22.
 54. *Kovalev D.Yu., Potanin A.Yu., Levashov E.A., Shkodich N.F.* Phase formation dynamics upon thermal explosion synthesis of magnesium diboride // Ceramics International. 2016. V. 42. № 2. Part B. P. 2951–2959.
 55. *Xiujuan Chen, Tiandong Xia, Mingjing Wang, Wenjun Zhao, Tianzuo Liu.* Microstructural transformation during combustion synthesis of MgB₂ superconductor // Physica C. 2007. V. 454. Iss. 1–2. P. 38–42.
 56. *Zhou S., Pan A.V., Horvat J., Qin M.J., Liu H.K.* Effects of precursor powders and sintering processes on the superconducting properties of MgB₂ // Supercond. Sci. Techn. 2004. V. 17. P. 528–532.
 57. *Lomovsky O.I., Golubkova G.V., Dovlitova L.S., Zaikovskii V.I., Maly V.I.* Mechanochemical synthesis of amorphous and crystalline magnesium diboride // Inorganic Materials. 2010. V. 46. P. 22–27.
 58. *Przybylski K., Chmista J., Zalecki R., Kolodziejczyk A.* Effect of microstructure on properties of MgB₂ synthesized by SHS method // Physica C. 2004. V. 408–410. P. 117–119.
 59. *Zhu J., Zhang Y.B., Niu X.L., Lu C.C., Zhu H.M., Cai C.B.* Improvement of Current-Carrying Capacity

- and In Situ Control of the Superconducting Fraction of $\text{MgB}_2\text{-MgO}$ Composites // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2014. V. 27. P. 2205–2209.
60. Козырев А.В., Прихна Т.А., Барвицкий П.П., Шатерник А.В., Шатерник В.Е. Высшие бориды и кислородсодержащие включения как возможные центры пиннинга в сверхпроводящих материалах на основе MgB_2 // *Metallophysics Advanced Techn.* 2019. V. 41. № 7. P. 863–871.
 61. Durrell J.H., Dancer C.E.J., Dennis A., Shi Y., Xu Z., Campbell A.M., Babu N.H., Todd R.I., Grovenor C.R.M., Cardwell D.A. A trapped field of >3T in bulk MgB_2 fabricated by uniaxial hot pressing // *Supercond. Sci. Techn.* 2012. V. 25. P. 112002.
 62. Kulich M., Flukiger R.L., Senatore C., Tropeano M., Piccardo R. Effect of cold high pressure deformation on the properties of ex situ MgB_2 wires // *Supercond. Sci. Techn.* 2013. V. 26. P. 105019.
 63. Дегтярев М.В., Пилюгин В.П., Акишнев Ю.Н., Кузнецова Е.И., Криницина Т.П., Блинова Ю.В., Сударева С.В., Романов Е.П. Влияние деформации под высоким давлением и отжига на структуру и свойства массивного сверхпроводника MgB_2 // *ФММ.* 2016. Т. 117. № 8. С. 800–810.
 64. Кузнецова Е.И., Криницина Т.П., Блинова Ю.В., Дегтярев М.В., Сударева С.В. Тонкая структура массивного сверхпроводника MgB_2 после деформации и термической обработки // *ФММ.* 2017. Т. 118. № 4. С. 364–371.
 65. Кузнецова Е.И., Криницина Т.П., Сударева С.В., Блинова Ю.В., Дегтярев М.В., Акишнев Ю.Н. Механизмы холодной деформации под высоким давлением сверхпроводящей керамики MgB_2 // *ФММ.* 2018. Т. 119. № 8. С. 850–857.
 66. Rakov D.N., Vorobieva A.E., Konovalov P.V., Kotova E.V., Belotelova Yu.N., Polikarpova M.V. Influence of Carbon Doping on MgB_2 Superconducting Properties // *Phys. Procedia.* 2012. V. 36. P. 1480–1485.
 67. Zhang X., Wang D., Gao Z., Wang L., Ma Y., Qi Z., Watanabe K. The doping effect of activated carbon on the superconducting properties of MgB_2 tapes // *Supercond. Sci. Techn.* 2008. V. 21. № 7. P. 075008.
 68. Longji Dadiel J., Muralidhar M., Murakami M. Improved superconducting performance of Ag-added nano-diamond doped MgB_2 // *Superconductivity and Particle Accelerators.* 2018. P. 1105401.
 69. Dyson J., Rinaldi D., Barucca G., Albertini G., Sprio S., Tampieri A. Flux Pinning in Y- and Ag-Doped MgB_2 // *Advan. Mater. Phys. Chem.* 2015. V. 5. № 10. P. 426–438.
 70. Hörhager N., Eisterer M., Weber H.W., Prikhna T., Tajima T., Nesterenko V.F. Ti and Zr doped MgB_2 bulk superconductors // 7th European Conference on Applied Superconductivity J. Physics: Conference Series. 2006. V. 43. P. 500–504.
 71. Bhagurkar A.G., Yamamoto A., Wang L., Xia M., Dennis A.R., Durrell J.H., Aljohani T.A., Babu N.H., Cardwell D.A. High Trapped Fields in C-doped MgB_2 Bulk Superconductors Fabricated by Infiltration and Growth Process // *Sci Rep.* 2018. V. 8. P. 13320.
 72. Kim J.H., Choi S. Carbon doping induced imperfections on MgB_2 superconducting wire // *J. Analytical Sci. Techn.* 2015. V. 6. P. 11. <https://doi.org/10.1186/s40543-015-0048-3>
 73. Zhao Y., Feng Y., Huang D.X., Machi T., Hheng C., Nakao K., Chikumoto N., Fudamoto Y., Koshizuka N., Murakami M. Doping effect of Zr and Ti on the critical current density of MgB_2 bulk superconductors prepared under ambient pressure // *Physica C.* 2002. V. 378–381. Part 1. P. 122–126.
 74. Goto D., Machi T., Zhao Y., Koshizuka N., Murakami M., Arai S. Improvement of critical current density in MgB_2 by Ti, Zr and Hf doping // *Physica C.* 2003. V. 392–396. Part 1. P. 272–275.
 75. Cheng C., Zhao Y. Enhancement of critical current density of MgB_2 by doping Ho_2O_3 // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. P. 252501.
 76. Pan X.F., Cheng C.H., Zhao Y. Effect of Rare-Earth Oxides Doping on the Superconductivity and Flux Pinning of MgB_2 Superconductor // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2011. V. 24. P. 1611–1616.
 77. Sudesh, Das S., Bernhard C., Varma G.D. Enhanced superconducting properties of rare-earth oxides and graphene oxide added MgB_2 // *Physica C.* 2014. V. 505. P. 32–38.
 78. Li W., Kang J., Fu S., Hu Y., Hu P., Zhu M., Li Y. Rare earth doping effects on superconducting properties of MgB_2 : A review // *J. Rare Earth.* 2019. V. 37. P. 124–133.
 79. Karpinski J., Kazakov S.M., Jun J., Zhigadlo N.D., Angst M., Puzniak R., Wisniewski A. MgB_2 and $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ single crystals: high-pressure growth and physical properties // *Physica C.* 2004. V. 81. P. 408–410.
 80. Magnusson N., Eliassen J.C., Abrahamsen A.B., Helles S.M., Runde M., Nysveen A., Moslatti L.-E., Bjerkli J., King P. Fabrication of a Scaled MgB_2 Racetrack Demonstrator Pole for a 10-MW Direct-Drive Wind Turbine Generator // *IEEE Transactions Applied Supercond.* 2018. V. 28. № 4. P. 5207105.
 81. Абдюханов И., Потапенко М., Алексеев М., Карасев Ю., Дробышев В., Цаплева А., Дергунова Е. Инновационные нанотехнологии для получения современных технических сверхпроводников // *Нано индустрия.* 2015. Т. 7. № 61. С. 62–71.
 82. Ballarino A., Flukiger R. Status of MgB_2 wire and cable applications in Europe // *J. Physics: IOP Conference Series.* 2017. S. 871. P. 1–8.
 83. Iwasa Y. Towards liquid-helium-free, persistent-mode MgB_2 MRI magnets: FBML experience // *Supercond. Sci. Techn.* 2017. V. 30. P. 0530001(13).
 84. Minervini J.V., Parizh M., Schipper M. Recent advances in superconducting magnets for MRI and hadron radiotherapy: an introduction to “Focus on superconducting magnets for hadron therapy and MRI” // *Supercond. Sci. Techn.* 2018. V. 31. P. 030301(3).
 85. Maekawa K., Takeda M., Hamaura T., Suzuki K., Matsuno Y., Fujikawa S., Kumakura H. Dynamic level-detecting characteristics of external-heating-type MgB_2 liquid hydrogen level sensors under liquid level oscillation and its application to sloshing measurement // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2016. V. 27. № 4. P. 1–4.
 86. Maekawa K., Takeda M., Hamaura T., Suzuki K., Miyake Y., Matsuno Y., Fujikawa S., Kumakura H. First experiment on liquid hydrogen transportation by ship inside Osaka bay // 2017. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2017. V. 278. 012066. P. 1–8.

87. Костюк В.В., Антюхов И.В., Благов Е.В., Высоцкий В.С., Каторгин Б.И., Носов А.А., Фетисов С.С., Фирсов В.П. Экспериментальная гибридная энергетическая магистраль с жидким водородом и сверхпроводящим кабелем на основе диборида магния (MgB₂) // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. № 6. С. 52–60.
88. Musenich R., Calvelli V., Farinon S., Burger W.J., Battiston R. Space Radiation Superconducting Shields // IOP Publishing J. Physics: Conference Series. 2014. V. 507. P. 032033.
89. Bruce R., Baudouy B. Cryogenic design of a large superconducting magnet for astroparticle shielding on deep space travel missions // Physics Procedia. 2015. V. 67. P. 264–269.
90. Wang D., Xi D., Wang Q., Feng J., Pan X., Chen C., Yan G., Zhang P., Li J. Fabrication of (6 + 1)-Structure Superconducting Cable Based on 30-Core MgB₂ Superconducting Wire // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2020. V. 30. № 4. P. 6200205.
91. Konstantopoulou K., Ballarino A., Gharib A., Stimac A., Garcia Gonzalez M., Perez Fontenla A.T., Sugano M. Electro-mechanical characterization of MgB₂ wires for the Superconducting Link Project at CERN. Supercond. Sci. Techn. 2016. V. 29. P. 084005(8).
92. Ballarino A. Development of superconducting links for the Large Hadron Collider machine // Supercond. Sci. Techn. 2014. V. 27. P. 044024(7).
93. Bruzek C. E., Ballarino A., Escamez G., Giannelli S., Grilli F., Lesur F., Marian A., Tropeano M. Cable conductor design for the high-power MgB₂ DC superconducting cable project within BEST PATHS // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2017. V. 30. № 4. P. 1–5.
94. Ballarino A., Bruzek C.E., Dittmar N., Giannelli S., Goldacker W., Grasso G., Grilli F., Haberstroh C., Hole S., Lesur F., Marian A., Martinez-Val J.M., Martini L., Rubbia C., Salmieri D., Schmidt F., Tropeano M. The BEST PATHS Project on MgB₂ Superconducting Cables for Very High Power Transmission// IEEE Trans. Appl. Supercond. 2016. V. 26. № 3. P. 5401705.
95. Abdyukhanov I.M., Tsapleva A.S., Borisov A.V., Krymskaya O.A., Isaenkova M.G., Figurovskii D.K. Effect of Synthesis Conditions on the Structure and Phase Composition of Magnesium Diboride // Inorganic Materials: Applied Research. 2019. № 1. P. 162–167.
96. Park E.C., Shim J.H., Hwang K.S., Sung S.M., Lim J.H., Joo J., Kang W.N., Kim C.-J. Fabrication of C doped MgB₂ wire using mixture of *in-situ* and *ex-situ* powders // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2009. V. 19. № 3. P. 2702–2705.
97. Nakane T., Takahashi K., Kitaguchi H., Kumakura H. Fabrication of Cu-sheated MgB₂ wire with high J_c-B performance using a mixture of *in-situ* and *ex-situ* PIT techniques// Physica C. 2009. V. 469. P. 1531–1535.
98. Shimada Y., Kubota Y., Hata S., Ikeda K., Nakashima H., Matsumoto A., Togano K., Hur J., Kumakura H. Microstructure in high-density MgB₂ wires prepared by an internal Mg diffusion method // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2011. V. 21. № 3. P. 2668–2671.
99. Li G.Z., Sumption M.D., Susner M.A., Yang Y., Reddy K.M., Rindfleisch M.A., Tomsic M.J., Thong C.J., Collings E.W. Critical current density of advanced internal – Mg – diffusion – processed MgB₂ wires // Supercond. Sci. Techn. 2012. V. 25. № 11. P. 115023.
100. Alknes P., Hagner M., Bjoerstad R., Scheuerlein C., Bordini B., Sugano M., Hudspeth J., Ballarino A. Mechanical properties and strain induced filament degradation of *ex-situ* and *in-situ* MgB₂ wires // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2016. V. 26. № 3. P. 1–5.
101. Susner M.A., Daniels T.W., Sumption M.D., Rindfleisch M.A., Thong C.J., Collings E.W. Drawing induced texture and the evolution of superconductive properties with heat treatment time in powder-in-tube *in-situ* processed MgB₂ strands // Supercond. Sci. Techn. 2012. V. 25. № 6. P. 115002.
102. Bonura M., Senatore C. Thermal conductivity and stability of commercial MgB₂ conductors // Supercond. Sci. Techn. 2015. V. 28. P. 115014(9).
103. Schlachter S.I., Frank A., Ringsdorf B., Orschulko H., Obst B., Liu B., Goldacker W. Suitability of sheath materials for MgB₂ powder-in-tube superconductors // Physica C. 2006. V. 445–448. P. 777–783.
104. Ahmad I., Sarun P.M. Temperature-Dependent Current Transfer Behavior of Cu- and Fe-Sheathed MgB₂ Superconducting Wires with Vanadium Barrier // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2020. V. 30. № 8. P. 6200307.
105. Stenvall A., Korpela A., Lehtonen J., Mikkonen R. Current transfer length revisited // Supercond. Sci. Techn. 2007. V. 20. P. 92–99.
106. Hossain M.S.A., Motaman A., Barua S., Patel D., Mustapic M., Kim J.H., Maeda M., Rindfleisch M., Tomsic M., Cicek O., Melisek T., Kopera L., Kario A., Ringsdorf B., Runtsch B., Jung A., Dou S.X., Goldacker W., Kovac P. The roles of CHPD: superior critical current density and n-value obtained in binary in situ MgB₂ cables // Supercond. Sci. Techn. 2014. V. 27. P. 095016.
107. Криницина 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 сердцевины одножильного трубчатого композита MgB₂/Cu,Nb с высоким критическим током // ФММ. 2014. Т. 115. № 6. С. 573–582.
108. Sugano M., Ballarino A., Bartova B., Bjoerstad R., Scheuerlein, Grasso G. Characterization of Mechanical Properties of MgB₂ Conductor for the Superconducting Link C. Project at CERN // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2015. V. 25. № 3. P. 4801004.
109. Xi X.X. MgB₂ thin films // Supercond. Sci. Techn. 2009. V. 22 P. 043001(15).
110. Прихна Т.А., Шаповалов А.П., Шатерник А.В., Эйстерер М., Шатерник В.Е., Ковыляев В.В. Структура и свойства кислородосодержащих пленок диборида магния (MgB₂) // Металлофизика и новейшие технологии. 2015. Т. 37. № 3. С. 327–345.
111. Liu Z.K., Schlom D.G., Li Q., Xi X.X. Thermodynamics of the Mg–B system: implications for the deposition of MgB₂ thin films // Appl. Phys. Letters. 2001. V. 78. № 23. P. 3678–3679.
112. Zeng X.H., Sukiasyan A., Xi X.X., Hu Y.F., Wertz E., Qi Li, Tian W., Sun H.P., Pan X.Q., Lettieri J., Schlom D.G., Brubaker C.O., Zi-Kui Liu, Qiang Li. Superconducting properties of nanocrystalline MgB₂ thin films made by an in situ annealing process // Appl. Phys. Letters. 2001. V. 79. № 12. P. 1840–1842.
113. Dai W., Ferrando V., Pogrebnyakov A.V., Wilke R.H.T., Chen K., Weng X., Wung Joan Redwing Chung Bark,

- Chang-Beom Eom, Zhu Y., Voyles P.M., Rickel D., Betts J.B., Mielke C.H., Gurevich A., Larbalestier D.C., Li Qi, Xi X.X.* High-field properties of carbon-doped MgB₂ thin films by hybrid physical-chemical vapor deposition using different carbon sources // *Supercond. Sci. Techn.* 2011. V. 24 P. 125014(12).
114. *Silva K.S.B. De, Xu X., Li W.X., Zhang Y., Rindfleisch M., Tomsic M.* Improving Superconducting Properties of MgB₂ by Graphene Doping // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2011. V. 21. № 3. P. 2686–2689.
115. *Saito A., Shimakage H., Kawakami A., Wang Z., Kuroda K., Abe H., Naito M., Moon W.J., Kaneko K., Mukaida M., Ohshima S.* XRD and TEM studies of as-grown MgB₂ thin films deposited on r- and c-plane sapphire substrates // *Physica C.* 2004. V. 412–414. P. 1366–1370.
116. *Paranthaman M., Cantoni C., Zhai H.Y., Christen H.M., Aytug T., Sathyamurthy S., Specht E.D., Thompson J.R., Lowndes D.H., Kerchner H.R., Christen D.K.* Superconducting MgB₂ films via precursor postprocessing approach 2001 // *Appl. Phys. Letters.* V. 78. № 23. P. 3669–3671.
117. *Plečenič A., Satrapinsky L., Ktis P., Gazi S., Běfiacká S., Vavra I., Kostic I.* MgB₂ superconducting thin films on Si and Al₂O₃ substrates // *Physica C.* 2001. V. 363 P. 224–230.
118. *Wang S.F., Zhu Y.B., Liu Z., Zhou Y.L., Zhang Q., Chen Z.H., Lu H.B., Yang G.Z.* Growth of MgB₂ thin films by chemical vapour deposition using B₂H₆ as a boron source // *Chines. Physics Letters.* 2003. V. 20. № 20. P. 1356–1358.
119. *Kuhberger M., Gritzner G., Soppl K.R., Weber H.W., Olsén A.F., Johansen T.H.* Preparation and characterization of superconducting MgB₂ films on alumina // *Supercond. Sci. Techn.* 2004. V. 17. P. 764–769.
120. *Berenov A., Lockman Z., Qi X., MacManus-Driscoll J.L., Bugoslavsky Y., Cohen L.F., Jo M.-H., Stelmashenko N.A., Tsaneva V.N., Kambara M., Hari Babu N., Cardwell D.A., Blamire M.G.* Growth of strongly biaxially aligned MgB₂ thin films on sapphire by postannealing of amorphous precursors // *Appl. Phys. Letters.* 2001. V. 79. № 24. P. 4001–4003.
121. *Moon S.H., Yun J.H., Lee H.N., Kye J.I., Kim H.G., Chung W., Oh B.* High critical current densities in superconducting MgB₂ thin films // *Appl. Phys. Letters.* 2001. V. 78. № 15. P. 2429–2431.
122. *Hanna M., Wang S., Eck A.D., Wilke R.H.T., Chen K., Soukiassian A., Lee C.-H., Dai W., Li Q., Redwing J.M., Schlom D.G., Xi X.X., Salama K.* Clean epitaxial MgB₂ films fabricated by the ex situ annealing of chemical vapour deposition-grown B films in Mg vapour // *Supercond. Sci. Techn.* 2008. V. 21. P. 045005(40).
123. *Kim J., Singh R.K., Newman N., Rowell J.M.* Thermochemistry of MgB₂ thin film synthesis // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2003. V. 13. № 2. P. 3238–3241.
124. *Ermolov S.N., Indenbom M.V., Rossolenko A.N., Bdiikin I.K., Uspenskaya L.S., Stepanov N.S., Glebovskii V.G.* Superconducting MgB₂ films obtained by magnetron sputtering // *JETP Letters.* 2001. V. 73. № 1. P. 557–561.
125. *Kus P., Plečenič A., Satrapinsky L., Xu Y., Sobolewski R.* Superconducting properties of MgB₂ thin films prepared on flexible plastic substrates // *Appl. Phys. Letters.* 2002. V. 81. № 12. P. 2199–2001.
126. *Grassano G., Ramadan W., Ferrando V., Bellingeri E., Marr'e D., Ferdeghini C., Grasso G., Putti M., Manfredi P., Palenzona A., Chincarini A.* As-grown magnesium diboride superconducting thin films grown by pulsed laser deposition // *Supercond. Sci. Techn.* 2001. V. 14. P. 762–764.
127. *Van Erven A.J.M., Kim T.H., Muenzenberg M., Moodera J.S.* Highly crystallized as-grown smooth and superconducting MgB₂ films by molecular-beam epitaxy // *Appl. Phys. Letters.* 2002. V. 81. № 26. P. 4982–4984.
128. *Ueda K., Naito M.* As-grown superconducting MgB₂ thin films prepared by molecular beam epitaxy // *Appl. Phys. Letters.* 2001. V. 79. № 13. P. 2046–2048.
129. *Ueda K., Naito M.* In situ growth of superconducting MgB₂ thin films by molecular beam epitaxy // *J. Applied Physics* 2003. V. 93. № 4. P. 2113–2120.
130. *Jo W., Beasley M.R., Hammond R.H.* Anisotropy and critical current density of MgB₂ thin films grown in situ by molecular beam epitaxy // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2003. V. 13. № 2. P. 3257–3259.
131. *Schneider R., Geerk J., Ratzel F., Linker G., Zaitsev A.* In situ synthesis of MgB₂ thin films for tunnel junctions // *Appl. Phys. Letters.* 2004. V. 85. № 22. P. 5290–5092.
132. *Moeckly B.H., Ruby W.S.* Growth of high-quality large-area MgB₂ thin films by reactive evaporation // *Supercond. Sci. Techn.* 2006. V. 19. P. L21–24.
133. *Zeng X., Pogrebnyakov A.V., Kotcharov A., Jones J.E., Xi X.X., Ysczeke M.L., Redwing J.M., Xu S., Li Q., Lettieri J., Schlom D.G., Tian W., Pan X., Liu Z.-K.* In situ epitaxial MgB₂ thin films for superconducting electronics // *Nature materials.* 2002. V. 1. № 1. P. 35–38.
134. *Naito M., Ueda K.* MgB₂ thin films for superconducting electronics // *Supercond. Sci. Techn.* 2004. V. 17. P. R1–R18.
135. *Zeng X.H., Pogrebnyakov A.V., Zhu M.H., Jones J.E., Xi X.X., Xu S.Y., Wertz E., Li Qi, Redwing J.M., Lettieri J., Vaithyanathan V., Schlom D.G., Liu Zi-Kui, Trithaveesak O., Schubert J.* Superconducting MgB₂ thin films on silicon carbide substrates by hybrid physical-chemical vapor deposition // *Appl. Phys. Letters.* 2003. V. 82. № 3. P. 2097–2100.
136. *Seong W.K., Kang W.N., Oh S.J., Jung J.K., Kim C.J., Joo J.* Superconducting property of single-crystal like MgB₂ thin film // *Physica C.* 2010. V. 470 P. 1465–1467.
137. *Lee S.* Crystal growth of MgB₂ // *Physica C.* 2003. V. 385. P. 31–41.
138. *Pogrebnyakov A.V., Redwing J.M., Raghavan S., Vaithyanathan V., Schlom D.G., Xu S.Y., Li Qi, Tenne D.A., Soukiassian A., Xi X.X., Johannes M.D., Kasinathan D., Pickett W.E., Wu J.S., Spence J.C.H.* Enhancement of superconducting transition temperature in MgB₂ by strain-induced bond-stretching mode softening // *Phys. Rev. Letters.* 2004. V. 93. P. 147006(3).
139. *Lamborn D.R., Wilke R.H.T., Li Q., Xi X.X., Snyder D.W., Redwing J.M.* Growth of thick MgB₂ films by impinging-jet hybrid physical-chemical vapor deposition // *Advanced Materials.* 2008. V. 20. P. 319–323.
140. *Chen K., Veldhorst M., Lee C.H., Lamborn D.R., DeFrain R., Redwing J.M., Li Q., Xi X.X.* Properties of MgB₂ films grown at various temperatures by hybrid physical chemical vapour deposition // *Supercond. Sci. Techn.* 2008. V. 21. P. 095015(5).

141. Jung S.G., Lee N.H., Seong W.K., Kang W.N., Choi E.M., Lee S.I. Growth of MgB₂ thin films by using a novel laser-assisted chemical vapor deposition technique // *Supercond. Sci. Techn.* 2008. V. 21. P. 085017.
142. Zhang C., Wang Y., Wang D., Zhang Y., Feng Q.R., Gan Z.Z. Hybrid Physical-Chemical Vapor Deposition of Ultrathin MgB₂ Films on MgO Substrate With High TC and J_C // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2013. V. 23. № 3. P. 7500204(4).
143. Zhuang C.G., Meng S., Zhang C.Y., Feng Q.R., Gan Z.Z., Yang H., Jia Y., Wen H.H., Xi X.X. Ultrahigh current-carrying capability in clean MgB₂ film // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 104. P. 013924.
144. Onar K., Balci Y., Yakinci M.E. Effect of grain size on the electrical and magnetic properties of MgB₂ thick films deposited on the Al₂O₃ single crystal substrates // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2014. V. 25. P. 2104–2110.
145. Chen J., Ferrando V., Orgiani P., Pogrebnyakov A.V., Wilke R.H.T., Betts J.B., Mielke C.H., Redwing J.M., Xi X.X., Li Q. Enhancement of flux pinning and high-field critical current density in carbon alloyed MgB₂ thin films // *Physical Review*. 2006. V. 74. P. 174511(5).
146. Zhu Y., Larbalestier D.C., Voyles P.M., Pogrebnyakov A.V., Xi X.X., Redwing J.M. Nanoscale disorder in high critical field, carbon-doped MgB₂ hybrid physicalchemical vapor deposition thin films // *Appl. Phys. Letters*. 2007. V. 91. P. 082513.
147. Xi X.X., Pogrebnyakov A.V., Zeng X.H., Redwing J.M., Xu S.Y., Li Qi, Liu Zi-Kui, Lettieri J., Vaithyanathan V., Schlom D.G., Christen H.M., Zhai H.Y., Goyal A. Progress in the deposition of MgB₂ thin films // *Supercond. Sci. Techn.* 2004. V. 17. P. S196–S201.
148. Carapella G., Martucciello N., Costabile G., Ferdeghini C., Ferrando V., Grassano G. Josephson effect in Nb/Al₂O₃/Al/MgB₂ large-area thin-film heterostructures // *Appl. Phys. Letters*. 2002. V. 80. № 16. P. 2949–2951.
149. Saito A., Kawakami A., Shimakage H., Terai H., Wang Z. Fabrication of Josephson junctions with as-grown MgB₂ thin films // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2003. V. 13 P. 1067–1070.
150. Kim T.H., Moodera J.S. Demonstration of all *in situ* magnesium diboride superconductor thin-film tunnel junctions // *Appl. Phys. Letters*. 2004. V. 85. № 3. P. 434–436.
151. Geerk J., Schneider R., Linker G., Zaitsev A.G., Heid R., Bohnen K.P., Lohneysen H.V. Observation of interband pairing interaction in a two-band superconductor: MgB₂ // *Phys. Rev. Letters*. 2005. V. 94. P. 227005(4).
152. Brinkman A., Veldhuis D., Mijatovic D., Rijnders G., Blank D.H.A., Hilgenkamp H., Rogalla H. Superconducting quantum interference devices (SQUIDs) based on MgB₂ nanobridges // *Appl. Phys. Letters*. 2001. V. 79. № 15. P. 2420–2422.
153. Mijatovic D., Brinkman A., Veldhuis D., Hilgenkamp H., Rogalla H., Rijnders G., Blank D.H.A., Pogrebnyakov A.V., Redwing J.M., Xu S.Y., Li Q., Xi X.X. SQUID magnetometer operating at 37 K based on nanobridges in epitaxial MgB₂ thin films // *Appl. Phys. Letters*. 2005. V. 87. P. 192505(3).
154. Sosiati H., Hata S., Doi T., Matsumoto A., Kitaguchi H., Nakashima H. Nanostructure characterization of Ni and B layers as artificial pinning centers in multilayered MgB₂/Ni and MgB₂/B superconducting thin films // *Physica C*. 2013. V. 488 P. 1–8.
155. Russo R. Quality measurement of niobium thin films for Nb/Cu superconducting RF cavities // *Meas. Sci. Technol.* 2007. V. 18. P. 2299–2313.
156. Tajima T., Canabal A., Zhao Y., Romanenko A., Moeckly B.H., Nantista C.D., Tantawi S., Phillips L., Iwashita Y., Campisi I.E. MgB₂ for application to RF cavities for accelerators // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2007. V. 17. № 2. P. 1330–1333.
157. Zhuang C., Tan T., Krick A., Lei Q., Chen K. Xi X.X. MgB₂ Thin Films on Metal Substrates for Superconducting RF Cavity Applications // *Superconductor Nov Magn.* 2013. V. 26. P. 1563–1568.
158. Shimakage H., Tatsumi M., Wang Z. Ultrathin MgB₂ films fabricated by the coevaporation method at high Mg evaporation rates // *Supercond. Sci. Techn.* 2008. V. 21. P. 095009(4).
159. Zhang Y., Lin Z., Dai Q., Li D., Wang Y., Zhang Y., Wang Y., Feng Q. Ultrathin MgB₂ films fabricated on Al₂O₃ substrate by hybrid physical–chemical vapor deposition with high T_c and J_c // *Supercond. Sci. Techn.* 2011. V. 24. P. 015013(4).
160. Shimakage H., Wang Z. Fabrication of Superconducting Nanowires Using MgB₂ Thin Films // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2013. V. 23. № 3. P. 2200104.
161. Zhang C., Wang D., Liu Z.H., Zhang Y., Ma P., Feng Q.R., Wang Y., Gan Z.Z. Fabrication of superconducting nanowires from ultrathin MgB₂ films via focused ion beam milling // *AIP ADVANCES*. 2015. V. 5. P. 027139(8).
162. Fabretti S., Thomas P., Meinert M., Imort I.M., Thomas A. Fabrication of Superconducting MgB₂ Thin Films by Magnetron co-Sputtering on (001) MgO Substrates // *J. Supercond Nov. Magn.* 2013. V. 26. P. 1879–1882.

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 538.913

КРАУДИОН В ДЕФОРМИРУЕМОМ ГЦК-МЕТАЛЛЕ.
АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2021 г. С. А. Стариков^а, А. Р. Кузнецов^{а, *}, В. В. Сагарадзе^а

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

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

Поступила в редакцию 19.05.2021 г.

После доработки 04.08.2021 г.

Принята к публикации 09.08.2021 г.

Краудионы в металлах являются очень подвижными (обеспечивая массоперенос) по сравнению с другими точечными дефектами, что особенно важно при комнатной и более низких температурах. В данной работе теоретически исследовано поведение краудиона в ГЦК-металле (на примере никеля и меди), подвергнутом интенсивной деформации. Показано, что при определенной деформации краудионная конфигурация типа $\langle 110 \rangle$ собственного междоузельного атома становится предпочтительной по сравнению с гантельной в широком диапазоне температур. Поля атомных смещений краудиона описаны в модели Френкеля–Конторовой. Методом молекулярной динамики с использованием функций Грина найдена плотность состояний фононов. Найдена средняя скорость движения краудиона в зависимости от скорости деформации. Показано, что скорость движения краудиона существенно меньше скорости, соответствующей максимальной частоте в плотности состояний фононов, и снижается при снижении скорости деформации, что позволяет выявить характер движения краудиона.

Ключевые слова: молекулярная динамика, деформация, краудион, модель Френкеля–Конторовой

DOI: 10.31857/S0015323021120111

ВВЕДЕНИЕ

Массоперенос точечными дефектами в кристаллических твердых телах, в частности, междоузельными атомами ответствен за многие физические процессы, происходящие во время пластической деформации [1–11] и облучения [12–18]. Роль междоузельных атомов значительно возрастает в неравновесных процессах. Расположенные в плотноупакованных атомных рядах междоузельные атомы называют краудионами. При экспериментальном изучении процесса низкотемпературного деформационно-индуцированного наноструктурирования (в том числе, при криогенных температурах до 77 К) при сдвиге под давлением была показана возможность аномального растворения частиц интерметаллида Ni_3Al в матрице аустенитного сплава Fe–Ni–Al [19, 20]. Оценка подвижности различных дефектов, проведенная в данных работах и атомистическое моделирование деформационно-индуцированного растворения частицы [21] указывают на то, что важную роль в процессе растворения может играть краудионный механизм.

Краудионы в металлах изучали довольно интенсивно (см., напр., монографии и обзоры [2, 5, 11, 16, 22–24]) ввиду их важности, однако их пове-

дение в условиях интенсивной деформации прямым атомистическим моделированием изучено недостаточно. Известно [23, 25], что неподвижный краудион нестабилен в ГЦК-металле при конечной температуре, существует временно, пока энергия междоузельного атома не понизится, например, энергия выбитого атома при облучении. Затем междоузельный атом переходит в гантельную конфигурацию или на стоки. По-видимому, учитывая это, а также условия образования краудионов при облучении, моделирование методом молекулярной динамики (МД) движения краудиона в ГЦК-металле при деформации авторы проводили, задавая сравнительно высокие начальные скорости краудиона, близкие к скорости звука или сверхзвуковые [5, 11]. Изучение движения краудиона в интенсивно деформируемом ГЦК-металле практически не проводили.

В данной работе изучается поведение краудиона в ГЦК-металле, в качестве которого взяты никель и медь, в процессе интенсивной деформации. Показано, что при интенсивной деформации краудионная конфигурация оказывается предпочтительной даже при неподвижном краудионе, а средняя скорость движения краудиона существенно ниже скорости звука. При наличии внешнего облучения оно должно способствовать

образованию дополнительного количества междоузельных атомов и краудионов.

МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ

МД-моделирование проведено с использованием пакета LAMMPS [26] и программы визуализации OVITO [27]. Используются межатомные потенциалы Ni из работы [28] и Cu [29], построенные в рамках многочастичного метода погруженного атома (embedded atom method, EAM) и доступные к использованию с указанным пакетом. Дополнительно, для расчета фононного спектра и фононной плотности состояний на основе МД-моделирования с использованием метода функций Грина (ФГМД) применена программа FixPhonon [30]. Данные потенциалы для Ni использованы ранее [21], показав свою адекватность для сходных условий моделирования, а потенциалы для Cu брали для расчета фононного спектра Cu методом ФГМД в [30] и хорошо описали экспериментальный фононный спектр. Некоторые расчеты проведены также с использованием других EAM-потенциалов: [31] – для Ni и [32] – для Cu. Результаты оказались близкими к результатам, полученным с помощью основных потенциалов.

Моделирование проводили при постоянной температуре (NVT ансамбль), использован термостат Нозе–Гувера [33, 34]. Для МД-моделирования брали кристаллит в виде куба (с гранями $\{100\}$) ~50000 атомов, а для ФГМД-расчета фононного спектра Cu – триклинная ячейка, содержащая $8 \times 8 \times 8$ примитивных ячеек (512 атомов). Шаг по времени составил 1 фс для МД-моделирования и 2 фс для ФГМД-расчета фононного спектра. В работе [30] показано, что для данного ФГМД-расчета этот шаг является оптимальным). В обоих случаях накладывали периодические граничные условия. Также в обоих случаях проводили предварительный отжиг для получения равновесной структуры.

При МД-моделировании, как и в [21], после предварительного релаксационного отжига кристаллит с частицей подвергали деформации сжатием на 20% (инженерная деформация) вдоль одной из осей (направление $\langle 100 \rangle$ в кристаллите) с сохранением объема. Используются различные температуры (0–1200 К) и скорости деформации (2×10^7 – 8×10^8 с⁻¹). Нижняя граница интервала скорости деформации обусловлена существенным увеличением времени моделирования и компьютерных ресурсов при дальнейшем понижении скорости деформации. Скорость краудиона определяли путем деления пройденного им некоторого расстояния (определяется как разность координат центра краудиона) в кристаллите на время прохождения. Среднюю скорость определяли усреднением

скорости по возможно большему числу пройденных краудионом участков в кристаллите.

При МД-моделировании полей атомных смещений краудиона при конечных температурах проводили усреднение по параллельным расчетам деформируемого кристаллита до тех пор (до 12 параллельных расчетов), пока доверительные интервалы полей атомных смещений не переставали изменяться.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В работах [15, 16, 22, 24, 35–37] изложены подходы к описанию краудионов (кинков) в кристаллах на основе использования модели Френкеля–Конторовой. Отмечается, что в металлах даже при отсутствии внешнего воздействия экспериментально наблюдается термически активируемое движение нанокластеров внедренных атомов, которые можно представить как ансамбли краудионов. Рассмотрим описание краудиона в модели Френкеля–Конторовой на основе указанных работ. Описывающие краудион уравнения движения можно записать в следующем виде:

$$m \frac{d^2 u_n}{dt^2} = \alpha (u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) - \frac{m\omega_0^2}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi u_n}{a}\right), \quad (1)$$

где $u_n = z_n - an$ – смещение атома n из его равновесной позиции в цепочке атомов; t – время; a – равновесное расстояние между атомами в цепочке; z_n – равновесные позиции атомов в цепочке;

m – масса атома; α и ω_0^2 – параметры, описывающие силу взаимодействия между атомами в данной цепочке и атомами данной цепочки и соседних цепочек, соответственно. В случае медленного изменения поля смещения u_n дискретные уравнения движения (1) могут быть приближенно представлены уравнением синус-Гордона. Солитонное (краудионное) решение уравнения синус-Гордона можно записать в следующем виде:

$$u[n - z(t)/a] = \frac{2a}{\pi} \arctg \left\{ \exp \left[\frac{na - z(t)}{Na} \right] \right\}, \quad (2)$$

где $N = c/(\omega_0 a)$ – безразмерная ширина солитонного решения; c – скорость звука.

Обычно неподвижный краудион нестабилен в ГЦК-металле при конечной температуре, временно существует только движущийся краудион, пока его энергия не понизится, и затем междоузельный атом переходит в гантельную конфигурацию или на стоки [23, 25]. В нашем МД-моделировании после введения междоузельного атома в краудионной конфигурации вдоль направления $\langle 110 \rangle$ цепочка атомов в краудионе релаксировала при конечной температуре, а затем междоузель-

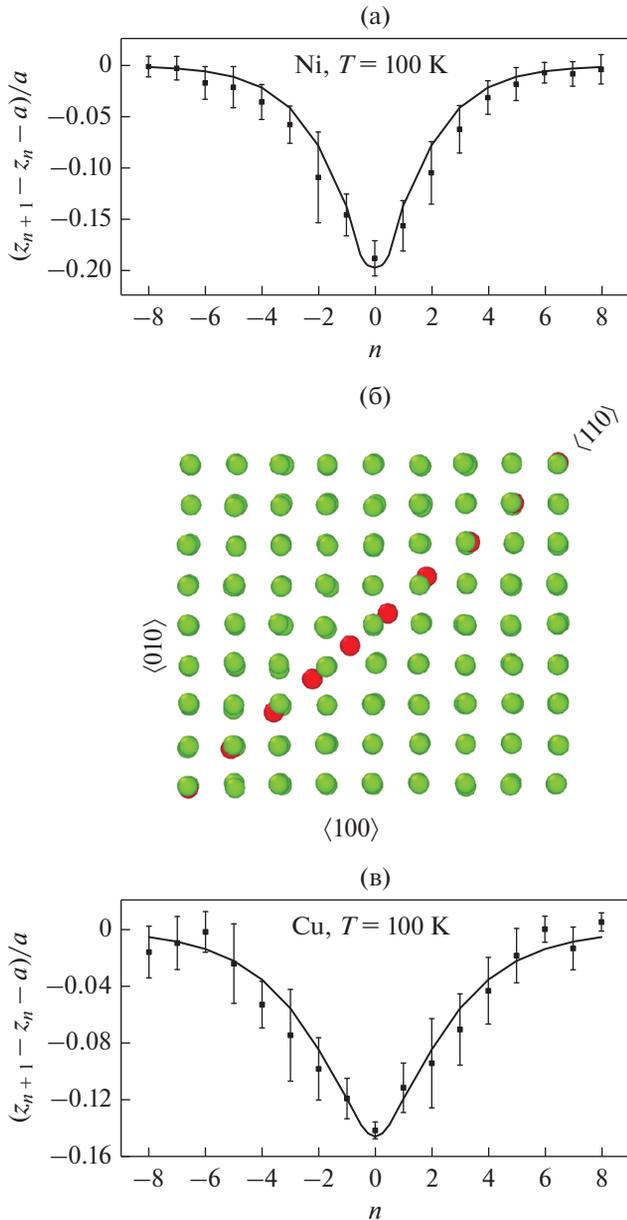


Рис. 1. Сравнение полей атомных смещений в движущемся краудионе, полученных в МД-моделировании и по формуле (2), при $T = 100$ К в Ni (а) с кристаллической структурой краудиона в проекции на плоскость $\{100\}$ (б) и в Cu (в) (скорость деформации 4×10^7 с $^{-1}$).

ный атом так же переходил в гантельную конфигурацию вдоль направления $\langle 100 \rangle$. Однако при деформации кристаллита вдоль $\langle 100 \rangle$ около 10% для исследованных скоростей деформации в диапазоне $2 \times 10^7 - 8 \times 10^8$ с $^{-1}$ и температур, начиная от криогенных до 900 К для меди и до 1200 К для никеля, междоузельный атом спонтанно переходил в краудионную конфигурацию вдоль направления $\langle 110 \rangle$, что говорит об энергетической выгоде

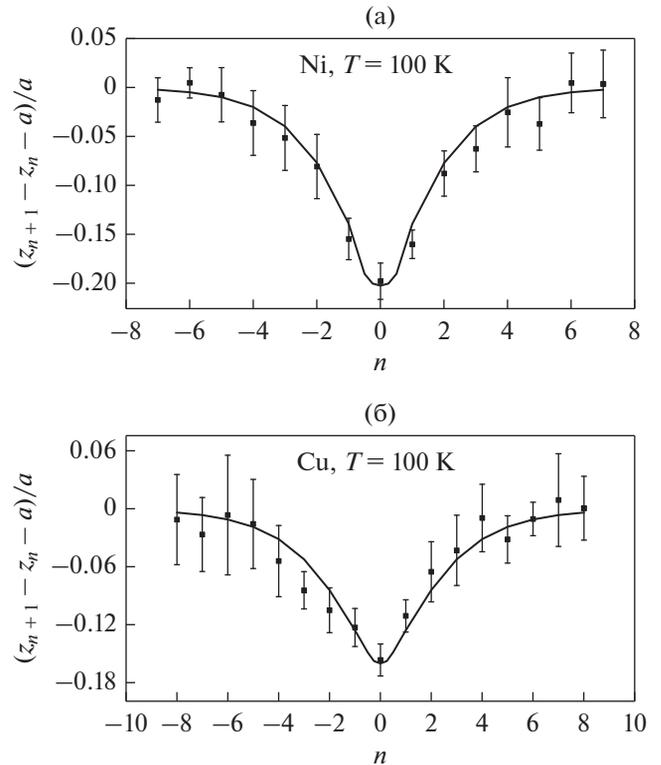


Рис. 2. Сравнение полей атомных смещений в движущемся краудионе, полученных в МД-моделировании и по формуле (2), при $T = 300$ К в Ni (а) и в Cu (б) (скорость деформации 4×10^7 с $^{-1}$).

ности краудионной конфигурации. Затем наблюдалось движение краудиона в направлении $\langle 110 \rangle$ в плоскости $\{100\}$, параллельной направлению деформирования.

По-видимому, такая величина деформации может достигаться при интенсивной деформации, в частности, наноматериалов, когда генерация дислокаций затруднена.

На рис. 1, 2 приведено сравнение полей атомных смещений краудиона, рассчитанных в МД для никеля и меди и описанных аналитическим решением (2). Показаны поля атомных смещений движущегося краудиона в процессе деформации при различных температурах. Видно, что получено удовлетворительное совпадение результатов МД-расчетов и аналитических кривых (2). На рис. 1 для примера приведена кристаллическая структура краудиона вдоль направления $\langle 110 \rangle$ в никеле при $T = 100$ К.

На рис. 3 приведена зависимость параметра N в уравнении (2) от температуры. Видно, что данный параметр остается приблизительно постоянным в широком диапазоне температур с тенденцией к понижению при сравнительно высоких температурах, что, возможно, связано с “размяг-

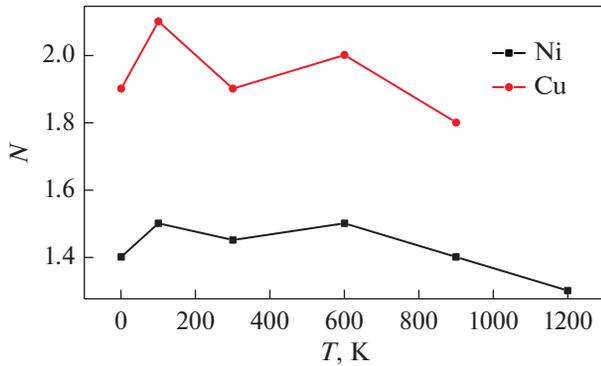


Рис. 3. Зависимость параметра N в (2) от температуры для Ni, Cu.

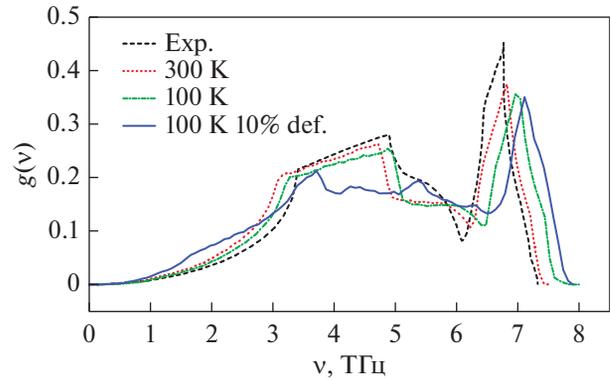


Рис. 4. Плотность состояний фононов в Cu: эксперимент при комнатной температуре и без деформации (Exp.) [30, 38]; расчет методом ФГМД при $T = 300$ K и 100 K без деформации и при деформации 10%.

чением” решетки при высоких температурах. Если принять за средние значения N при не очень высоких температурах величины 1.95 и 1.45 для Cu и Ni соответственно, то их отношение составит 1.35. Величины α и $m\omega_0^2/a$ можно рассматривать (следуя [39]) как имеющие смысл модуля нормальной упругости межатомной связи между атомами в данной цепочке и атомами данной цепочки и соседних цепочек соответственно, а величины α/a и $m\omega_0^2/a^2$ – как пропорциональные модулю нормальной упругости вещества (модулю Юнга). Тогда отношение параметров N для отожженных Cu и Ni, рассчитанных с учетом скорости звука и модуля Юнга в данных металлах [40], составит 1.1, что качественно согласуется с величиной данного отношения 1.35, полученной из данных рис. 3. В данном случае не учитывали близкие m и a данных металлов; для Cu имеем пропорциональность $N \propto c/E^{1/2} = (3800 \text{ м/с})/(120 \times 10^9 \text{ Па})^{1/2}$, для Ni $N \propto (4800 \text{ м/с})/(210 \times 10^9 \text{ Па})^{1/2}$. Представляет интерес проверить оценку для соотношения параметров N для других металлов.

Следует отметить, что во всех исследованных нами случаях минимальное расстояние между двумя атомами, нормированное на a , удовлетворяло условию самофокусировки $(z_{n+1} - z_n)/a > 1/2$ [8, 11]. В этом случае краудион может перемещаться на сравнительно большие расстояния.

На рис. 4 приведены кривые плотности состояний фононов для недеформированной и деформированной на 10% меди при 300 и 100 K. Видно, что плотность состояний, как и максимальная частота ν , меняются незначительно. Средняя скорость движения краудиона составила около 400 м/с для Ni и Cu при скорости деформации $8 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$ с ее понижением приблизительно на порядок при понижении скорости деформации до величины $2 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$ (при $T = 100$ K).

Оценим скорость краудиона v_{max} , соответствующую максимальному значению частоты фоно-

нов $\nu_{\text{max}} = 8$ ТГц (рис. 4) для деформированной меди с помощью соотношения $v_{\text{max}} = av_{\text{max}}$, учитывая, что движение краудиона сопровождается периодическим “столкновением” (возмущением) атомов. Получается величина $v_{\text{max}} \approx 2000$ м/с. По-видимому, и для никеля скорость краудиона ν , соответствующая максимальному значению частоты ν_{max} , близка к значению 2000 м/с. Исходя из этой оценки, можно сказать, что движение краудиона в условиях нашего моделирования (деформация до 20%, скорости деформации $2 \times 10^7 - 8 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$) для меди и никеля происходит при скоростях $\nu < \nu_{\text{max}}$, когда имеются радиационные потери при движении краудиона. Отметим, что, если частота атомных “столкновений” при движении краудиона превысит максимальную частоту фононного спектра, то излучение фонона движущимся краудионом будет минимально, и энергетические потери будут, в основном, из-за образования ударных волн [41]. МД-моделирование показало, что краудион обычно проходит расстояние порядка десяти a , а затем останавливается, по-видимому, в результате радиационных потерь. Такое движение краудиона повторяется.

Сходную картина движения краудионов (похожее на броуновское движение) наблюдали при конечных температурах в облученных металлах без деформации (см., напр., [16, 36, 37]), что объясняется взаимодействием краудионов с фоновыми возбуждениями. В [37] показано, что возникающая при движении краудиона сила торможения не зависит от температуры, т.к. колебания решетки в дискретном кристалле не являются независимыми от движения дефекта. Представляет интерес описать движение краудиона в рамках теории взаимодействия краудиона с фононными возбуждениями [37]. Возможность применения данной теории в случае деформируемого металла,

по-видимому, потребует, по крайней мере, некоторой ее адаптации.

Теоретически исследовано поведение краудиона в деформируемом ГЦК-металле на примере никеля и меди. Показано, что при деформации около 10% в условиях моделирования краудионная конфигурация типа $\langle 110 \rangle$ собственного междоузельного атома становится предпочтительной по сравнению с гантельной в широком диапазоне температур. Поля атомных смещений краудиона описаны в модели Френкеля—Конторовой. Получена зависимость безразмерной ширины краудиона (параметра N модели) от температуры, относительное изменение параметра N для никеля и меди оценено, исходя из физических свойств металлов. Методом молекулярной динамики с использованием функций Грина найдена плотность состояний фононов в недеформированной и деформированной на 10% меди, показано, что максимальная частота меняется несущественно. Найдена средняя скорость движения краудиона в зависимости от скорости деформации в диапазоне $2 \times 10^7 - 8 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$. Показано, что скорость движения краудиона существенно меньше скорости, соответствующей максимальной частоте в плотности состояний фононов, и снижается при снижении скорости деформации, что позволяет выявить характер движения краудиона. Характер движения краудиона соответствует генерации излучения фононов. Найдено, что при движении краудиона в широком диапазоне температур удовлетворяется условие самофокусировки, что позволяет перемещаться краудиону на значительные по сравнению с параметром решетки расстояния. Таким образом повышается возможность массопереноса.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБНАУКИ России (тема “Структура”, № АААА-А18-118020190116-6). Расчеты проведены с использованием суперкомпьютера “Уран” ИММ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Инденбом В.Л.* Междоузельный (краудионный) механизм пластической деформации и разрушения // Письма в ЖЭТФ. 1970. Т. 12. Вып. 11. С. 526–528.
2. *Головин Ю.И.* Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикророботах, тонких приповерхностных слоях и пленках // ФТТ. 2008. Т. 50. Вып. 12. С. 2113–2142.
3. *Нацик В.Д., Смирнов С.Н.* Дислокации и краудионы в двумерных кристаллах. Часть III: Пластическая деформация кристалла как результат перемещения дефектов и их взаимодействие с полем упругих напряжений // ФНТ. 2016. Т. 42. № 3. С. 268–282.
4. *Нацик В.Д., Смирнов С.Н., Белан В.И.,* Компьютерное моделирование и аналитическое описание дефектов структуры в двумерных кристаллах ограниченных размеров: свободная граница, дислокации, краудионы // ФНТ. 2018. Т. 44. № 7. С. 877–886.
5. *Маркидонов А.В., Захаров П.В., Старостенков М.Д., Медведев Н.Н.* Механизмы кооперативного поведения атомов в кристаллах. Новокузнецк: Филиал КузГТУ, 2016. 219 с.
6. *Salehinia I., Bahr D.F.* The impact of a variety of point defects on the inception of plastic deformation in dislocation-free metals // Scripta Mater. 2012. V. 66. P. 339–342.
7. *Korbel A., Bochniak W.* Stratified plastic flow in metals // International Journal of Mechanical Sciences. 2017. V. 128–129. P. 269–276.
8. *Dmitriev S.V., Medvedev N.N., Chetverikov A.P., Zhou K., Velarde M.G.* Highly Enhanced Transport by Supersonic N-Crowdions // Phys. Status Solidi RRL 2017, 1700298.
9. *Дмитриев С.В., Корзникова Е.А., Четвериков А.П.* Сверхзвуковые n -краудионы в двумерном кристалле морзе // ЖЭТФ. 2018. Т. 153. Вып. 3. С. 417–423.
10. *Moradi Marjaneh A., Saadatmand D., Evazzade I., Babicheva R.I., Soboleva E.G., Srikanth N., Kun Zhou, Korznikova E.A., Dmitriev S.V.* Mass transfer in the Frenkel–Kontorova chain initiated by molecule impact // Phys. Rev. E. 2018. V. 98. P. 023003.
11. *Bayazitov A.M., Korznikova E.A., Shepelev I.A., Chetverikov A.P., Khadiullin S.Kh., Sharapov E.A., Zakharov P.V., Dmitriev S.V.* Scenarios of mass transfer in fcc copper: the role of point defects // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. 2018. V. 447. 012040.
12. *Арбузов В.Л., Гощицкий Б.Н., Сагарадзе В.В., Данилов С.Е., Карькин А.Е.* Накопление и отжиг радиационных дефектов при электронном и нейтронном низкотемпературных облучениях в дуо-стали и сплавах Fe–Cr // ФММ. 2010. Т. 110. № 4. С. 384–395.
13. *Арбузов В.Л., Гощицкий Б.Н., Сагарадзе В.В., Данилов С.Е., Зуев Ю.Н., Карькин А.Е., Пархоменко В.Д., Козлов А.В., Чернов В.М.* Накопление и отжиг радиационных дефектов и влияние водорода на физико-механические свойства ванадиевых сплавов V_4Ti_4Cr и $V_{10}Ti_5Cr$ при низкотемпературном (77 К) нейтронном облучении // ФММ. 2016. Т. 117. № 3. С. 311–317.
14. *Данилов С.Е., Арбузов В.Л., Печеркина Н.Л., Сагарадзе В.В.* Сепарация радиационных дефектов в деформированном никеле // ФММ. 2015. Т. 116. № 7. С. 750–756.
15. *Dudarev S.L.* Coherent motion of interstitial defects in a crystalline material // Phil. Mag. 2003. V. 83. Nos. 31–34. P. 3577–3597.
16. *Derlet P. M., Nguyen-Manh D., Dudarev S.L.* Multiscale modeling of crowdion and vacancy defects in body-centered-cubic transition metals // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 054107.
17. *Swinburne T.D., Ma P.-W., Dudarev S.L.* Low temperature diffusivity of self-interstitial defects in tungsten // New J. Phys. 2017. V. 19. P. 073024.
18. *Toijer E., Messina L., Domain C., Vidal J., Becquart C.S., Olsson P.* Solute-point defect interactions, coupled diffu-

- sion, and radiation-induced segregation in fcc nickel // *Phys. Rev. Mater.* 2021. V. 5. P. 013602.
19. *Sagaradze V.V., Shabashov V.A., Kataeva N.V., Zavalishin V.A., Kozlov K.A., Kuznetsov A.R., Litvinov A.V., Pilyugin V.P.* Deformation-induced dissolution of the intermetallics Ni₃Ti and Ni₃Al in austenitic steels at cryogenic temperatures // *Phil. Mag.* 2016. V. 96. № 17. P. 1724–1742.
 20. *Sagaradze V.V., Shabashov V.A., Kataeva N.V., Kozlov K.A., Kuznetsov A.R., Litvinov A.V.* Anomalous diffusion processes “dissolution-precipitation” of γ Phase Ni₃Al in Fe–Ni–Al alloy during low temperature deformation // *Mater. Lett.* 2016. V. 172. P. 207–210.
 21. *Кузнецов А.Р., Стариков С.А., Сагарадзе В.В., Карькина Л.Е.* Деформационно-индуцированное растворение частицы Ni₃Al в никеле. атомистическое моделирование // *ФММ.* 2019. Т. 120. № 12. С. 1286–1291.
 22. *Браун О.М., Кившарь Ю.С.* Модель Френкеля-Конторовой. Концепции, методы, приложения. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 536 с.
 23. *Курсанов В. В., Орлов А. Н.* Моделирование на ЭВМ атомных конфигураций дефектов в металлах // *УФН.* 1984. Т. 142. Вып. 2. С. 219–264.
 24. *Kosevich A.M.* The crystal lattice: phonons, solitons, dislocations, superlattices. Berlin: Wiley-VCH, 2005. 345 p.
 25. *Was G.S.* Fundamentals of Radiation Materials Science. Metals and Alloys. Berlin, Heidelberg, N.Y.: Springer, 2007. 827 p.
 26. *Plimpton S.* Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics // *J. Comp. Phys.* 1995. V. 117. P. 1–19.
 27. *Stukowski A.* Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the Open Visualization Tool // *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 2010. V. 18. P. 015012.
 28. *Purja Pun G.P., Mishin Y.* Development of an interatomic potential for the Ni–Al system // *Phil. Mag.* 2009. V. 89. № 34–36. P. 3245–3267.
 29. *Foiles S.M., Baskes M.I., Daw M.S.* Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 33. P. 7983.
 30. *Kong L.T.* Phonon dispersion measured directly from molecular dynamics simulations // *Computer Physics Communications.* 2011. V.182. P. 2201–2207.
 31. *Baskes M.I., Shaz X., Angelox J.E., Moody N.R.* Trapping of hydrogen to lattice defects in nickel // *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 1997. V. 5. P. 651–652.
 32. *Mishin Y., Mehl M.J., Papaconstantopoulos D.A., Voter A.F., Kress J.D.* Structural stability and lattice defects in copper: *Ab initio*, tight-binding, and embedded-atom calculations // *Phys. Rev. B.* 2001. V. 63. P. 224106.
 33. *Nosé S.* A unified formulation of the constant temperature molecular-dynamics methods // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81(1). P. 511–519.
 34. *Hoover W.G.* Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions // *Phys. Rev. A.* 1985. V. 31(3). P. 1695–1697.
 35. *Gornostyrev Yu.N., Katsnelson M.I., Kravtsov A.V., Trefilov A.V.* Fluctuation-induced nucleation and dynamics of kinks on dislocation: Soliton and oscillation regimes in the two-dimensional Frenkel–Kontorova model // *Phys. Rev. B.* 1999. V. 60. P. 1013.
 36. *Dudarev S.L.* The non-Arrhenius migration of interstitial defects in bcc transition metals // *C. R. Physique.* 2008. V. 9. P. 409–417.
 37. *Swinburne T.D., Dudarev S.L.* Phonon drag force acting on a mobile crystal defect: Full treatment of discreteness and nonlinearity // *Phys. Rev. B.* 2015. V. 92. P. 134302.
 38. *Nicklow R.M., Gilat G., Smith H.G., Raubenheimer L.J., Wilkinson M.K.* Phonon frequencies in copper at 49 and 298 K // *Phys. Rev.* 1967. V. 164. P. 922.
 39. *Орлов А.Н.* Введение в теорию дефектов в кристаллах. М.: Высшая школа, 1983. 144 с.
 40. *Физические величины: Справочник, Под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Мейлихова, М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.*
 41. *Korzniikova E.A., Sunagatova I.R., Bayazitov A.M., Semenov A.S., Dmitriev S.V.* Effect of interatomic potentials on mass transfer by supersonic 2-crowdions // *Letters on Mater.* 2019. V. 9(4). P. 386–390.

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 691.714.018.8,669.295

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ
НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ И ТИТАНОВОГО СПЛАВА
ИМПЛАНТАЦИЕЙ ИОНОВ N⁺

© 2021 г. В. Л. Воробьев^а, *, П. В. Быков^а, А. А. Колотов^а, Ф. З. Гильмутдинов^а,
И. К. Аверкиев^а, В. Я. Баянкин^а

^а Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН,
ул. им. Т. Барамзиной, 34, Ижевск, 426067 Россия

*e-mail: vasily_1.84@mail.ru

Поступила в редакцию 28.05.2021 г.

После доработки 13.08.2021 г.

Принята к публикации 18.08.2021 г.

Исследовано влияние имплантации ионов N⁺ на морфологию поверхности, накопление азота, формирование химических соединений и структурно-фазовое состояние поверхностных слоев нержавеющей стали 03X17H12M2T и титанового сплава ВТ6. Облучение ионами N⁺ приводит к накоплению азота в нержавеющей стали до 17 ат. %, формированию химических соединений CrN, Cr₂N, MoN, TiN и Fe₄N в виде кластеров небольших размеров и кратерообразной морфологии поверхности. В случае титанового сплава накопление азота осуществляется до 32 ат. % и сопровождается образованием нитридов титана, в частности, TiN в виде фазовых включений по всей поверхности. Показано, что формирование морфологии поверхности нержавеющей стали определяется процессами распыления, а титанового сплава – образованием множества включений из нитридов титана.

Ключевые слова: поверхностные слои, имплантация ионов N⁺, элементный и химический состав, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, нержавеющая сталь, титановый сплав

DOI: 10.31857/S0015323021120135

ВВЕДЕНИЕ

Формирование поверхностных слоев металлических материалов с улучшенными механическими и эксплуатационными свойствами посредством внедрения в них ускоренных ионов относится к одному из перспективных направлений современной науки и техники [1–4]. Несмотря на исследования в этом направлении, до сих пор остается невыясненным влияние компонентов металлических сплавов на формирование морфологии поверхности, элементного и структурно-фазового состава поверхностных слоев в результате ионного облучения. Поэтому целью данной работы является исследование морфологии поверхности, накопления азота, формирования химических соединений и структурно-фазового состояния поверхностных слоев нержавеющей стали 03X17H12M2T и титанового сплава ВТ6 при имплантации ионов N⁺. Выбор данных металлических материалов обусловлен разной химической активностью их компонентов к азоту. Химическая активность компонентов возрастает от железа к титану. Кроме того, данные сплавы находят широкое применение в качестве конструкционных материалов в химической промышленности, авиа- и судостроении. Сталь 03X17H12M2T является незакаливаемой, поэтому азотирование та-

кого типа сталей является одним из способов повышения твердости, износостойкости и коррозионной стойкости [5].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы нержавеющей стали 03X17H12M2T и титанового сплава ВТ6 представляли собой пластины длиной 30 мм, сечением 8 × 2 мм², вырезанные электроискровой резкой из листа в состоянии поставки. Состав образцов в исходном состоянии: нержавеющая сталь – Fe – основа, С – 0.03%, Cr – 17%, Ni – 12%, Mo – 2%, Ti – 0.6%; титановый сплав ВТ6 – Ti – основа, Al – 6%, V – 4%. Образцы подвергали механической шлифовке, полировке и очистке в органических растворителях. После этого осуществляли их рекристаллизационный отжиг в вакууме ~10⁻⁴ Па (безмасленная атмосфера) при температуре 750°C для нержавеющей стали, 800°C для титанового сплава, время выдержки 30 мин. После отжига производили финишную полировку поверхности на войлоке с использованием полирующих паст. Ее цель – очистка от адсорбированных примесей, осаждаемых на поверхность из остаточной атмосферы вакуума в процессе отжига.

Имплантацию ионов N^+ проводили с использованием источника на основе импульсной вакуумной дуги в импульсно-периодическом режиме ($f = 100$ Гц, $t = 1$ мс) при энергии ионов 30 кэВ, дозе облучения 10^{18} ион/см² и средней плотности тока ионного пучка 100 мкА/см². Вакуум в камере имплантера в процессе облучения составлял $\sim 10^{-2}$ Па. Температура образцов контролировалась с помощью термопары и не превышала 300°C.

Исследования морфологии поверхности и элементный анализ проводили на сканирующем электронном микроскопе Termo Fisher Scientific Quattro S, оснащенный системой энергодисперсионного микроанализа на основе спектрометра EDAX "Oxane Elect Plus EDS System". Съемки проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе пучка 64 пА. Глубина анализа – 2 мкм.

Исследования состава и химического состояния элементов на поверхности образцов выполнены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометрах SPECS и ЭС-2401 с Mg K_{α} -возбуждением спектра фотоэлектронов ($E = 1253.6$ эВ). Разрешение энергетической шкалы спектрометра 0.1 эВ. Относительная погрешность определения концентрации элементов 3 ат. %. Послойный РФЭС-анализ проведен с помощью распыления поверхности ионами аргона со скоростью травления ~ 1 нм/мин. Разложение спектра Cr $2p_{3/2}$ проводили с использованием параметров FWHM (≈ 1.8 эВ), функции Гаусс–Лоренц и асимметрии спектра, полученных для спектра Cr $2p_{3/2}$ с поверхности исходного образца. Для разложения спектра N 1s использовали параметры FWHM ($\approx 1-1.2$ эВ) и симметричную функцию Гаусс–Лоренц для спектра N 1s с поверхности эталонного нитрида титана TiN. Положения максимумов линий N 1s и Ti $2p_{3/2}$ в TiN соответствуют значениям энергий 397.2 и 455 эВ соответственно.

Рентгеновские дифрактограммы снимали в CoK α -излучении на дифрактометре MINIFLEX-600. Рентгенофазовый анализ проводили в пакете программ, предложенном авторами [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Растровое электронно-микроскопическое изображение поверхности образца нержавеющей стали в исходном состоянии и после имплантации ионов N^+ представлено на рис. 1. Исходная поверхность представляет собой типичный пример металлической поверхности после шлифовки и полировки. Обращает на себя внимание наличие темных точек, распределенных по поверхности образца. Энергодисперсионный анализ этих участков показывает, что они состоят из титана и углерода. По всей видимости, эти частицы представляют собой карбиды титана. Известно, что в хромоникелевые стали целенаправленно вводится титан

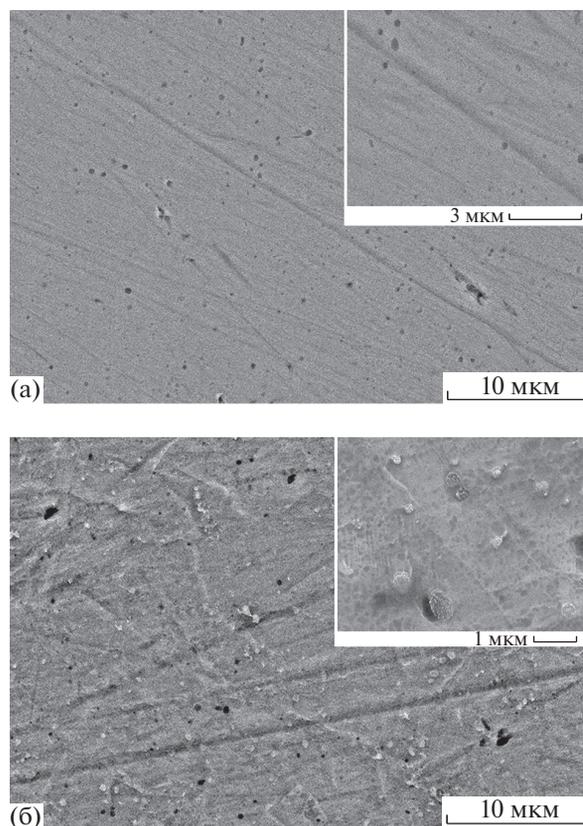


Рис. 1. РЭМ-изображение поверхности нержавеющей стали в исходном состоянии (а) и после имплантации ионов N^+ (б).

для связывания углерода в карбиды титана, с целью уменьшения склонности стали к межкристаллитной коррозии [5]. После имплантации ионов N^+ микрорельеф поверхности становится более развитым (рис. 1б). Более выраженными становятся микротрещины и различные особенности микрорельефа. Кроме того, на облученной поверхности имеются небольшие частички с более выраженными границами раздела. Следует отметить, что это не частички, сформировавшиеся в процессе ионной имплантации, а те, что имелись на исходной поверхности (рис. 1а). Это следует из того, что они состоят из титана и углерода, но из-за имплантации добавляется азот, а морфология их поверхности имеет кратерообразный характер (рис. 1б – изображение с меньшим масштабом). В принципе, по всей поверхности в большей или меньшей степени проявляются подобные кратеры (рис. 1б). Предполагается, что это обусловлено распылением поверхности в ходе ионного облучения. Одной из особенностей этого процесса является преимущественное распыление атомов вдоль плотноупакованных направлений [7].

Энергодисперсионный анализ показывает, что элементный состав нержавеющей стали в исходном состоянии представлен железом 67 ат. %, хромом 19 ат. %, никелем 10 ат. % и с концентра-

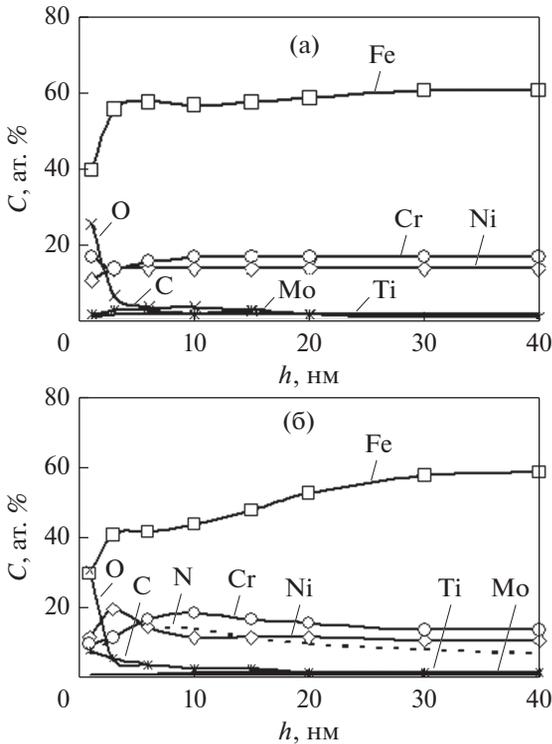


Рис. 2. Профили распределения элементов нержавеющей стали в исходном состоянии (а) и после имплантации ионов N^+ (б).

цией менее 1 ат. % титаном и молибденом (табл. 1). После имплантации ионов N^+ элементный состав дополняется азотом 17 ат. %. Проникновение азота в поверхностные слои происходит непосредственно при ионной имплантации.

Исследования, проведенные методом РФЭС, позволили выявить элементный состав тонких поверхностных слоев глубиной ~40 нм (рис. 2). Исходная поверхность характеризуется адсорбированным слоем глубиной ~5 нм, после которого концентрация железа, хрома и никеля возрастает до значений 60, 17 и 14 ат. % соответственно и с глубиной не изменяется. Концентрация молибдена и титана не превышает 2 ат. %. После имплантации ионов N^+ наблюдаются изменения в распределении элементов нержавеющей стали. Добавляется

Таблица 1. Элементный состав нержавеющей стали

Элемент	В исходном состоянии		После имплантации ионов N^+	
	вес. %	ат. %	вес. %	ат. %
Fe	68	67	60	57
Cr	18	19	17	16
Ni	11	10	11	9
Ti	менее 1	менее 1	менее 1	менее 1
Mo	менее 2	менее 1	менее 2	менее 1
N	—	—	5	17

профиль распределения азота, уменьшается приповерхностная концентрация железа, а вблизи поверхности сегрегирует никель (рис. 2б). Концентрация как титана, так и молибдена остается неизменной и не превышает 2 ат. %.

Сравнительный анализ наиболее информативных РФЭС спектров компонентов нержавеющей стали до (спектры 1) и после облучения (спектры 2) показывает, что фактически для всех, за исключением $Ni\ 2p_{3/2}$, после облучения наблюдается сдвиг положений их максимумов в сторону больших энергий связи и уширение (увеличение параметра FWHM) (рис. 3). Наиболее явно это проявляется для спектров $Ti\ 2p$, $Mo\ 3d$ и в меньшей степени для $Cr\ 2p_{3/2}$ и $Fe\ 2p_{3/2}$. Химический сдвиг спектра $Fe\ 2p_{3/2}$ составляет примерно 0.1 эВ, что соответствует экспериментальной точности определения положения пиков, но наблюдается уширение спектра (рис. 3). РФЭС-спектры $Ni\ 2p_{3/2}$ как для исходной поверхности, так и после облучения повторяют друг друга (рис. 3). Это свидетельствует о том, что химическое состояние атомов никеля после имплантации ионов N^+ не изменяется. Положение максимума спектров $Ni\ 2p_{3/2}$ приходится на 853 эВ и соответствует металлическому состоянию никеля в узлах кристаллической решетки твердого раствора [8]. Наблюдаемый химический сдвиг спектров остальных элементов и их уширение свидетельствует об образовании химических соединений. Анализируя как литературные данные [8–12], так и распределение элементов (рис. 2) можно сделать предположение о формировании химических соединений с азотом. Например, возможно образование нитридов CrN [9], Cr_2N [10], MoN [11], TiN и Fe_4N [12]. По всей видимости, ионы азота, внедряясь в приповерхностные слои, вступают во взаимодействие с компонентами сплава с образованием химических соединений, что приводит к сегрегации никеля вблизи поверхности.

Далее более подробно был проанализирован спектр $Cr\ 2p_{3/2}$ ввиду того, что хром является одним из основных компонентов сплава и обладает большей химической активностью к азоту, чем железо и никель. Проведенный анализ позволяет предположить, что хром находится в основном либо в металлическом состоянии в узлах кристаллической решетки твердого раствора Cr^0 ($E_{св} = 574$ эВ), либо в виде нитридов Cr_2N ($E_{св} = 574.4$ эВ) и CrN ($E_{св} = 575.6$ эВ) (рис. 4а). Присутствует также соединения со связями $Cr-O$ ($E_{св} = 576.8$ эВ), но их концентрация не превышает 1–2 ат. % (рис. 4а).

Более детально также был разобран спектр $N\ 1s$ (рис. 4б). Он является многокомпонентным, поскольку многокомпонентной является сама сталь и, как было показано выше, каждый компонент стали, кроме Ni , взаимодействует с азотом. Для разложения спектра $N\ 1s$ использовали параметры спектра $N\ 1s$ от эталонного нитрида титана

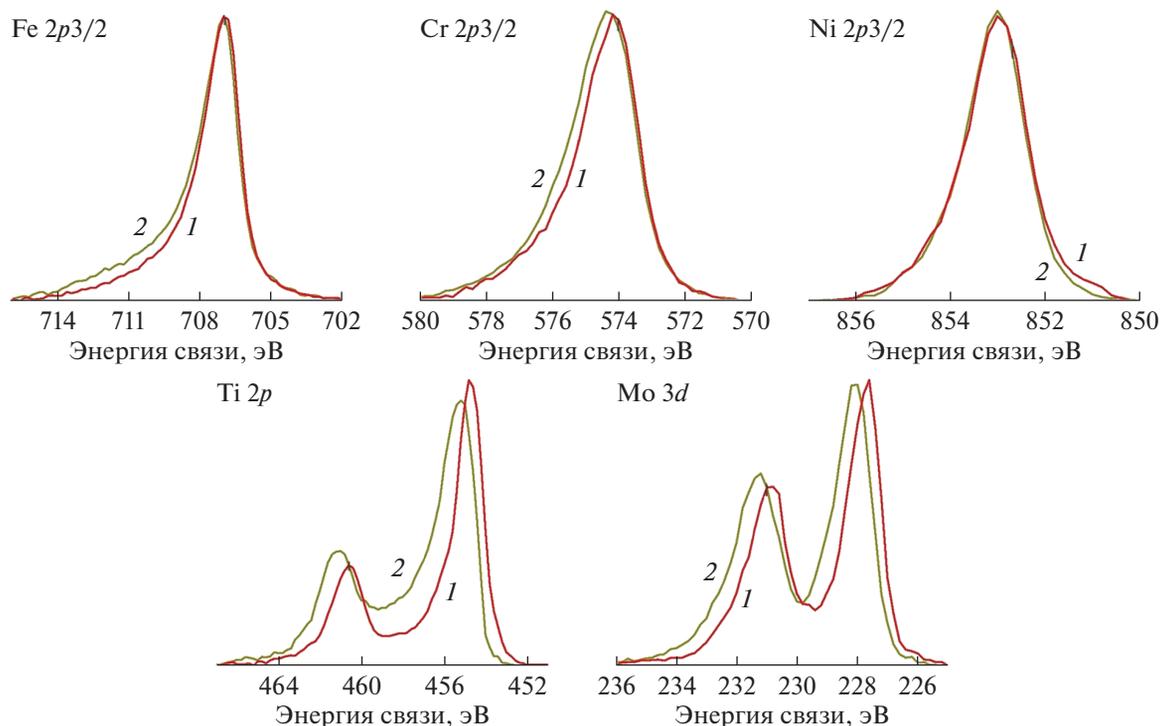


Рис. 3. РФЭ-спектры Fe $2p_{3/2}$, Cr $2p_{3/2}$, Ni $2p_{3/2}$, Ti $2p$ и Mo $3d$, полученные на поверхности нержавеющей стали с глубины ~ 10 нм, исходного образца (1) и после облучения ионами N^+ (2).

TiN. Положение максимума линии N $1s$ в TiN составляет 397.2 эВ, что позволяет зафиксировать положение составляющей для TiN на N $1s$ -спектре исследуемой стали. Кроме этого, интенсивность составляющих от TiN и MoN на спектре N $1s$ задавали с учетом концентрации молибдена и титана в сплаве. Поскольку их концентрации не превышают 1–2 ат. %, а соединения TiN и MoN имеют близкие соотношения компонентов, то интенсивности линий для TiN и MoN должны соответствовать концентрации азота 1–2 ат. %. Таким образом, задавали их интенсивность. Положения составляющих для Cr_2N , CrN, MoN и Fe_4N были выбраны из литературных источников [8–12]. Возникли сомнения в интерпретации составляющей Fe–N, без которой результирующий спектр N $1s$ не удавалось описать. Однако сравнение со спектром N $1s$ для армко-железа, облученного ионами N^+ , позволило выявить, что данное состояние соответствует связи железа с азотом – Fe–N [13]. Возможно, это вклад от атомов азота из междоузельного пространства (октаэдрических пор) ГЦК кристаллической структуры аустенита исследуемой стали – твердый раствор внедрения.

Таким образом, данные РФЭС дают основание позволяют предположить, что имплантация ионов N^+ в нержавеющую сталь приводит к накоплению азота до 17 ат. %, формированию химических соединений азота с компонентами сплава, за исклю-

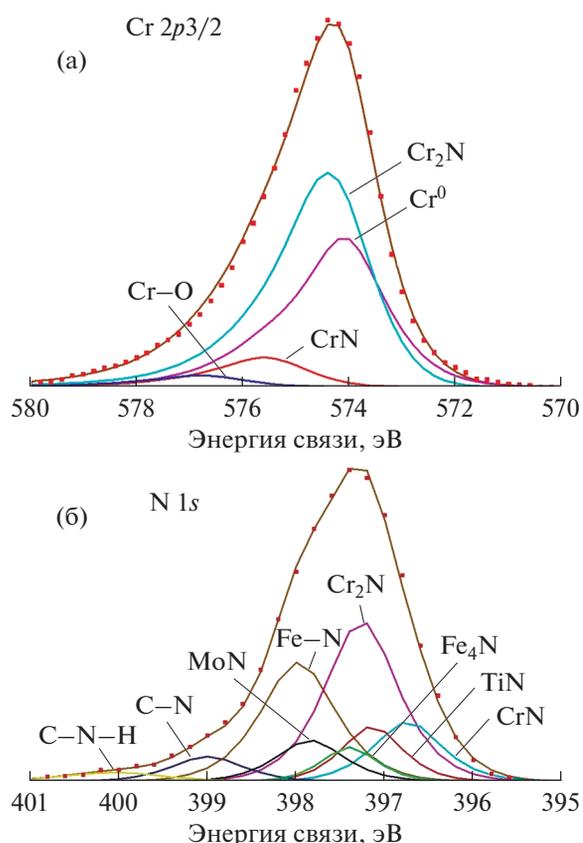


Рис. 4. РФЭ-спектры Cr $2p_{3/2}$ (а) и N $1s$ (б) с поверхности нержавеющей стали после имплантации ионов N^+ .

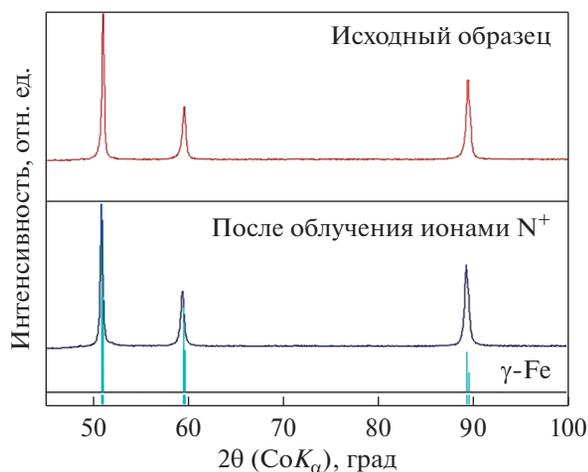


Рис. 5. Дифрактограммы нержавеющей стали в исходном состоянии и после имплантации ионов N^+ .

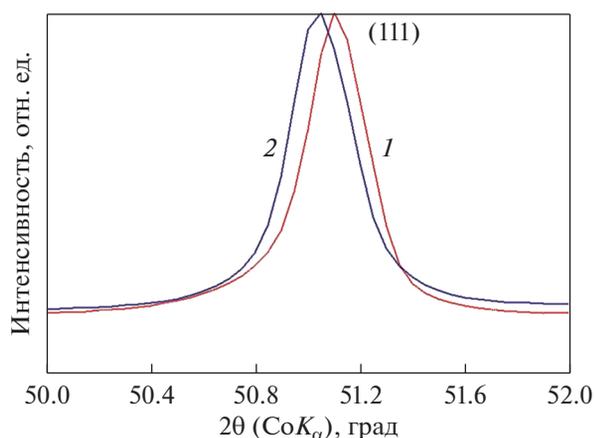


Рис. 6. Фрагмент дифрактограмм нержавеющей стали в исходном состоянии (1) и после облучения ионами N^+ (2).

чением никеля и, возможно, образованию твердого раствора внедрения.

Рентгеноструктурный анализ облученного образца не выявляет линий большого числа составляющих, регистрируемых методом спектроскопии (рис. 5). Дифрактограммы как исходного, так и облученного образца представлены альфа-линиями аустенита. Вероятнее всего, формируемые химические соединения находятся в микроструктуре сплава в виде кластеров или наноразмерных частиц, размеры которых недостаточны для формирования областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей. Тем не менее, сравнивая положение отдельных пиков дифрактограмм, можно видеть, что, например, положение линии (111) после имплантации ионов N^+ оказывается сдвинутой в сторону больших углов (рис. 6). Это свидетельствует об увеличении параметра кристаллической решетки аустенита. Предполагается, что это связано с формированием указанных выше химиче-

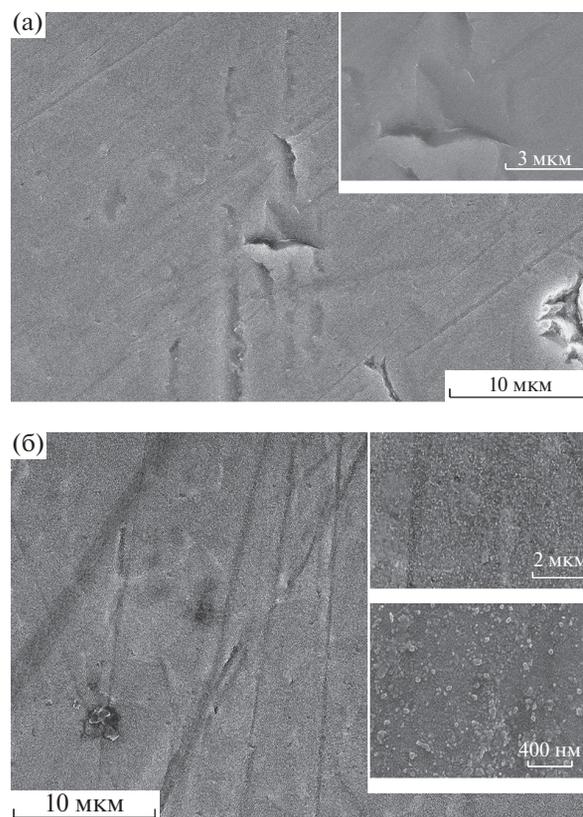


Рис. 7. РЭМ-изображение образца ВТ6 в исходном состоянии (а) и после облучения ионами N^+ (б).

ских соединений, а также твердого раствора внедрения азота в решетке аустенита.

Далее аналогичным образом был проанализирован титановый сплав ВТ6. Морфология поверхности титанового сплава в исходном состоянии подобно нержавеющей стали не имеет каких-то особенностей и представляет собой следы предшествующей механической обработки (рис. 7а). После имплантации ионов N^+ поверхность образца становится более развитой (рис. 7б). Однако это связано не с особенностями микрорельефа из-за распыления, как в случае нержавеющей стали, а с формированием множества наноразмерных включений по всей поверхности. Это особенно отчетливо проявляется на изображениях меньшего масштаба. Как будет показано ниже, данные включения представляют собой нитриды титана, в частности, нитрид титана TiN . Это позволяет предположить, что формирование морфологии поверхности титанового сплава при имплантации ионов N^+ определяется не столько процессами распыления, сколько образованием наноразмерных включений из нитридов титана.

Элементный анализ, проведенный энергодисперсионным способом, выявляет, что в исходном состоянии титановый сплав ВТ6 представлен титаном, алюминием и ванадием — 86, 10 и 4 ат. %

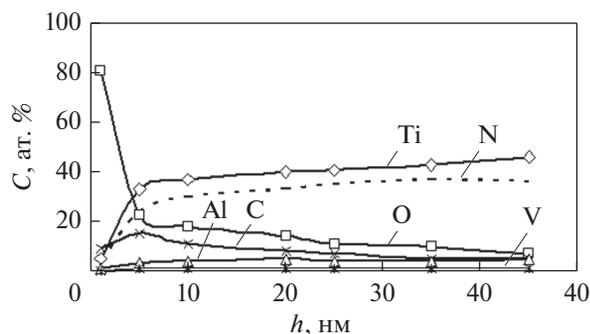


Рис. 8. Распределение элементов в титановом сплаве после имплантации ионов N^+ .

соответственно (табл. 2). После облучения ионами N^+ добавляется азот, причем существенно, до 32 ат. %.

Значительное накопление азота на поверхности титанового сплава после облучения ионами N^+ подтверждается исследованиями методом РФЭС (рис. 8). Накопление азота в тонких поверхностных слоях осуществляется до концентраций более 30 ат. % (рис. 8б), что примерно в 2 раза выше, чем в случае нержавеющей стали. При этом ход распределения титана и азота по глубине образца совпадает. Это свидетельствует о том, что накопление азота и формирование профиля его распределения определяется взаимодействием с атомами титана.

Анализ РФЭС-спектров, в частности, $N 1s$ и $Ti 2p$ подтверждает данное предположение: в основном, весь азот расходуется на образование нитрида титана TiN (рис. 9). Об этом свидетельствует пик с наибольшей интенсивностью на $N 1s$ -спектре с энергией связи 397.2 эВ (рис. 9а). Кроме того, проявляется химическое состояние азота с энергией связи 397.5 эВ, которое, вероятно всего, также, связано со связями титана с азотом — $Ti-N$ -связями [8] (рис. 9а). Возможно, это соединения с нестехиометрическим соотношением азота и титана. На спектре $Ti 2p$ образование нитридов проявляется в виде химического сдвига на 1 эВ в сторону больших энергий связи максимумов линий спектра (рис. 9б). Например, энергия связи линий $Ti 2p_{3/2}$ для образца в исходном состоянии составляет 454 эВ, а после облучения 455 эВ.

Исследования, проведенные методом РСА, позволяют предположить, что химические соединения азота с титаном на поверхности образца ВТ6 после имплантации ионов N^+ выделяются в виде фазовых включений. Об этом свидетельствует слабоинтенсивный пик на дифрактограмме образца после облучения от фазы TiN (рис. 10, обведен красным овалом). Основное же структурное состояние сплава как в исходном состоянии, так и после облучения представляется α - Ti с ГПУ-кристаллической решеткой.

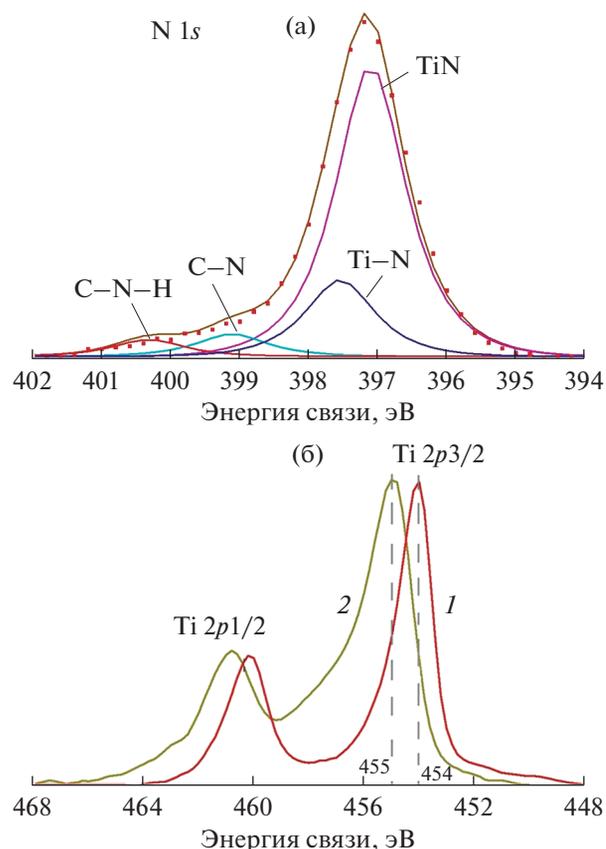


Рис. 9. РФЭС-спектр $N 1s$ (а) с поверхности облученного титанового сплава и РФЭС спектры $Ti 2p$ (б) с поверхности исходного титанового сплава (1) и после облучения (2). Спектры получены с глубины ~ 10 нм.

Таким образом, имплантация ионов N^+ в титановый сплав ВТ6 приводит к накоплению азота до концентраций ~ 32 ат. % и образованию на поверхности множества включений, представляющих собой нитриды титана и, в частности, нитрид титана TiN . По всей видимости, азот, внедряясь в структуру сплава, из-за высокой химической активности к титану вступает во взаимодействие с ближайшими атомами титана, и образуются соединения с прочной химической связью. Это сопровождается накоплением азота, перестраиванием атомной структуры сплава и формированием включений со структурами, характерными для

Таблица 2. Элементный состав титанового сплава ВТ6

Элемент	В исходном состоянии		После имплантации ионов N^+	
	вес. %	ат. %	вес. %	ат. %
Ti	90	86	73	53
Al	6	10	4	5
V	4	4	9	6
C	—	—	3	8
N	—	—	11	28

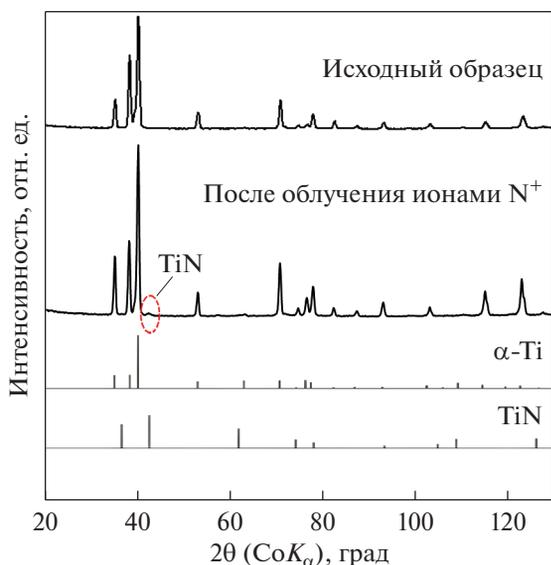


Рис. 10. Дифрактограммы титанового сплава ВТ6 в исходном состоянии и после облучения ионами N^+ .

нитридов титана. Процесс формирования нитридных включений преобладает над процессами распыления, сопровождающимися облучением, и определяет формирование морфологии поверхности.

ВЫВОДЫ

Имплантация ионов N^+ в нержавеющую сталь приводит к накоплению азота до 17 ат. %, образованию химических соединений азота с компонентами сплава, за исключением никеля, в виде кластеров или наноразмерных частиц и формированию кратерообразной морфологии поверхности.

Предполагается, что формирование морфологии поверхности определяют процессы распыления, сопровождающие облучение.

Накопление азота до 32 ат. % в поверхностных слоях титанового сплава ВТ6 при имплантации ионов N^+ сопровождается одновременным образованием множества включений на поверхности сплава из нитридов титана, в частности, TiN.

Показано, что формирование морфологии поверхности в этом случае определяется процессами образования нитридов титана в виде включений по всей поверхности.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ ГЗ N 121030100002-0.

Исследования выполнялись с использованием оборудования ЦКП «Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования

свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий» УдмФИЦ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлов Д.А., Крит Б.А., Столяров В.В., Овчинников В.В. Ионно-лучевое модифицирование трибологических свойств хромистой стали // ФизХОМ. 2010. № 1. С. 50–53.
2. Сунзатулин А.Р., Сергеев В.П., Федорищева М.В., Сергеев О.В. Влияние обработки пучками ионов (Cr + V) поверхностного слоя стали 38ХНЗМФА на износостойкость // Изв. Томского политехнического ун-та. 2009. Т. 315. № 2. С. 134–137.
3. Братушка С.Н., Маликов Л.В. Ионно-плазменная модификация титановых сплавов // Вопросы атомной науки и техники. 2011. № 6. С. 126–140.
4. Овчинников В.В., Макаров Е.В., Гущина Н.В. Образование аустенита в α -сплаве Fe–Mn после холодной пластической деформации в условиях быстрого нагрева пучком ионов Ar^+ до 299°C // ФММ. 2019. Т. 120. № 12. С. 1307–1313.
5. Гуляев А.П. Материаловедение. М.: Металлургия, 1986. 544 с.
6. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов // Металловедение и термическая обр. металлов. 2000. № 8. С. 16–19.
7. Берииш Р. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. М.: Мир, 1984. 336 с.
8. <https://srdata.nist.gov/xps/EnergyTypeValSrch.aspx>
9. Yongjing Shi, Siyuan Long, Liang Fang, Fusheng Pan, Huimin Liao Effects of N2 content and thickness on CrNx coatings on Mg alloy by the planar DC reactive magnetron sputtering // Applied Surface Science. 2009. V. 255. P. 6515–6524.
10. Hongming Dong, Shuai He, Xinzhu Wang, Caizhi Zhang, Deen Sun. Study on conductivity and corrosion resistance of N-doped and Cr/N co-doped DLC films on bipolar plates for PEMFC // Diamond & Related Materials. 2020. V. 110. P. 108156(9).
11. Zainab N. Jaf, Zhong-Tao Jiang, Hussein A. Miran, Mohammednoor Altarawneh, Jean-Pierre Veder, Manickam Minakshi, Zhi-feng Zhou, H.N. Lim, N.M. Huang, Bogdan Z. Dlugogorski Physico-chemical properties of CrMoN coatings—combined experimental and computational studies // Thin Solid Films. 2020. V. 693. P. 137671(14).
12. Yanfeng Jiang, Xiaowei Zhang, Aminul Al Mehedi, Meiyin Yang and Jian-Ping Wang A method to evaluate α' -Fe₁₆N₂ volume ratio in FeN bulk material by XPS // Mater. Res. Express. 2015. V. 2. Article 116103. P. 1–8.
13. Решетников С.М., Бакиева О.Р., Борисова Е.М., Воробьев В.Л., Гильмутдинов Ф.З., Картапова Т.С., Байкин В.Я. Влияние имплантации ионов азота на коррозионно-электрохимические и другие свойства армо-железа. Ч. II. Коррозионно-электрохимическое поведение образцов армо-железа, подвергнутых имплантации ионами азота // Коррозия: материалы, защита. 2018. № 4. С. 1–8.

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.715:539.25

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Al–Cu–Mg–Si,
ПОЛУЧЕННОГО СЕЛЕКТИВНЫМ ЛАЗЕРНЫМ СПЛАВЛЕНИЕМ

© 2021 г. И. Г. Бродова^{а, *}, А. Н. Кленов^б, И. Г. Ширинкина^а, Е. Б. Смирнов^б, Н. Ю. Орлова^с

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

^бФГУП “РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина”, ул. Васильева, 13, а/я 245, Снежинск, 456770 Россия

^сСФТИ НИЯУ МИФИ, ул. Комсомольская, 8, Снежинск, 456776 Россия

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

Поступила в редакцию 06.07.2021 г.

После доработки 23.08.2021 г.

Принята к публикации 24.08.2021 г.

Рассмотрено влияние физических и технологических характеристик 3D-печати на структуру и твердость монолитных и сетчатых деталей из Al–Cu–Mg–Si-сплава, полученных методом селективного лазерного сплавления. Сравнивали структуру и твердость монолитных образцов, синтезированных при мощности лазера ($P = 100–200$ Вт) и скорости сканирования ($V = 400–950$ мм/с) при постоянных диаметре пучка лазера (60 и 75 мкм) и толщине слоя порошка (0.05 мм). Установлено, что твердость 50HV10/250 имели образцы, синтезированные при $P = 200$ Вт и $V = 750–900$ мм/с, а наименьшей твердостью (менее 28HV10/250) обладали образцы, полученные при $V = 400$ мм/с и $P = 100$ Вт. Металлографические исследования структуры образцов выявили наличие дефектов, таких, как усачные пустоты, горячие трещины и нерасплавленные частицы порошка. Получены экспериментальные данные, показывающие взаимосвязь геометрии построения сетчатых образцов с разным уровнем заполнения (количеством и конфигурацией отверстий) с их динамическими свойствами, измеренными при сжатии методом Гопкинсона–Кольского. Установлено, что уменьшение плотности ($\rho = 2.44 – 1.19$ г/см³) и повышение суммарной доли площади отверстий в плоскости построения и в перпендикулярной ей плоскости от 4 до 86% приводит к снижению динамических механических свойств: предела текучести в 3 раза, а предела прочности в 4.7 раза.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, структура, селективное лазерное сплавление, механические свойства

DOI: 10.31857/S0015323021120032

ВВЕДЕНИЕ

Разработки аддитивных способов получения Al сплавов являются приоритетными направлениями исследований в России и за рубежом [1–4]. Изготовления по компьютерным моделям деталей сложной формы, обладающих высокими механическими свойствами, имеют хорошие перспективы для развития современных технологий в аэрокосмической и машиностроительной отрасли.

Среди материалов, для которых разрабатываются аддитивные технологии, Al сплавы занимают одно из первых мест. Наиболее известны и доведены до практического использования способы селективного лазерного сплавления (СЛС) Al–Si-сплавов с применением 3D принтеров [5–9]. Полученные результаты доказали, что СЛС технология имеет большие преимущества перед традиционными способами производства отливок из силуминов, позволяя не только экономить материал, но и за счет высоких скоростей охлаждения расплава получать изделия с

дисперсной структурой и повышенными эксплуатационными характеристиками.

Сплавы системы Al–Cu–Mg, относящиеся к классу 2xxx-сплавов, являются широко распространенными легкими сплавами, обладающими высокими свойствами, такими как прочность, коррозионная стойкость, пластичность, хорошая свариваемость. Сплавы относятся к термически упрочняемым сплавам, поэтому их свойства можно регулировать в широких пределах за счет подбора режимов термической обработки. Все это явилось причиной для быстрого развития новых аддитивных технологий получения этих сплавов, включая селективное лазерное сплавление [10–12]. Большинство исследований посвящено описанию особенностей структурообразования при подборе параметров принтера для получения качественных деталей и аттестации их свойств. В частности, в [10] предложены режимы 3D-печати, позволяющие получить качественные образцы из Al–Cu–Mg-сплава типа AA2024 с плотностью 99.8%. Авторы [10] описывают влияние режимов термической обработки на свойства СЛС

Таблица 1. Химический состав сплава АК6

Элемент, мас. %	Mg	Cu	Mn	Si	Al
Порошок	0.64	2.25	0.51	0.99	Основа
СЛС сплав	0.61	2.25	0.50	0.98	Основа
ГОСТ 4784–97	0.4–0.8	1.8–2.6	0.4–0.8	0.7–1.2	Основа

Al–Cu–Mg-сплава и доказывают, что оптимальным режимом гомогенизации является нагрев до температуры 540°C с выдержкой 1 ч, а высокие механические свойства $\sigma_B = 532$ МПа, $\sigma_{0.2} = 338$ МПа, $\delta = 13\%$ – обусловлены выделением вторичной AlCuMg фазы.

Недостатком Al–Mg композиций является их склонность к образованию трещин при горячей пластической деформации, для устранения этого дефекта в сплавы добавляют скандий [11, 12]. К более стойким к трещинообразованию сплавам относятся сплавы системы Al–Mg–Si–Cu типа АК6 (AA1360), которые применяются для изготовления сложных штамповок для нагруженных деталей, работающих в том числе и в условиях криогенных температур.

Метод СЛС позволяет создавать детали сложной формы с внутренними отверстиями и перегородками из конструкционных материалов, подвергающихся экстремальным нагрузкам [13, 14]. Такие объекты, сочетающие низкую массу и высокие удельные механические характеристики, имеют преимущества перед монолитными аналогами и находят применение в оборонной и космической технике. Использование сплава АК6 для изготовления деталей сложной формы является перспективным, а применение метода 3D печати позволит значительно сократить затраты на их производство. Целью данной работы является изучение структуры монолитных и сетчатых образцов из сплава АК6, полученных СЛС, и определение их динамических свойств.

Отсутствие таких данных в научной литературе делает эти исследования интересными и актуальными, а полученные результаты будут использованы для совершенствования практики 3D-печати деталей из алюминиевых сплавов.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования служили монолитные и сетчатые образцы из Al сплава АК6, синтезированные на 3D-принтере по металлу Realizer SLM100. Образцы получены селективным лазерным сплавлением порошка, изготовленного на

предприятии ФГУН ВИАМ. Гранулометрический состав порошка удовлетворял стандартным условиям синтеза – половина частиц имела размеры от 20 до 60 мкм, а доля частиц размером 80 мкм не превышала 5%.

Содержание основных компонентов в алюминиевой матрице порошка и сплава после СЛС проверяли на спектрометре ICPE-9000 SHIMADZU с индуктивно-связанной плазмой (погрешность ± 0.01 мас. %).

Результаты анализа показали хорошее совпадение химических составов порошка и синтезированного сплава со стандартным составом сплава АК6 (табл. 1).

Режимы работы принтера при синтезе монолитных деталей указаны в таблице 2. Варьировали такие параметры, как мощность лазера (P), скорость сканирования (V), диаметр пучка (d) и межтрековое расстояние (S) при толщине слоя порошка $t = 0.05$ мм.

СЛС-детали имели форму дисков толщиной 9 мм и диаметром 80 мм. Сетчатые детали специального назначения были синтезированы при одинаковых СЛС параметрах: $P = 200$ Вт, $V = 500$ мм/с, $d = 60$ мкм, $S = 12$ мм, и разделены на 4 группы в зависимости от их плотности и топологии внутреннего строения (размера, количества и формы отверстий).

Образцы для анализа структуры изготавливали с использованием механического полирования на алмазной суспензии. Финишную полировку проводили на суспензии коллоидного диоксида кремния. Для выявления макро и микроструктуры применяли электрохимическую полировку в электролите (430 мл H_3PO_4 , 50 г CrO_3) и химическое травление в реактиве Келлера (0.5 мл HF, 2.5 мл HNO_3 , 1.5 мл HCl, 100 мл H_2O).

Структуру изучали на поперечных и продольных шлифах, соответствующих плоскости построения образцов и перпендикулярной ей плоскости, с помощью световых оптических микроскопов (ОМ) Neophot-32 и Микромед MC2 Zoom 2CR и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) “Quanta-200” с приставкой для автоматического индексирования карт дифракции обратно-отраженных электронов (EBSD анализ). На основании этих данных построены гистограммы распределения зерен-субзерен по размерам и по углам разориентировки. Твердость образцов измеряли на приборе Бринелль (диаметр шарика 10 мм, нагрузка 250 кг) согласно ГОСТ 9012–59. Значения твердости усредняли по 3–5 отпечаткам, из-

Таблица 2. Режимы работы 3D-принтера

P , Вт	V , мм/с	S , мм	d , мкм
100–200	450–950	0.12–0.15	60, 75

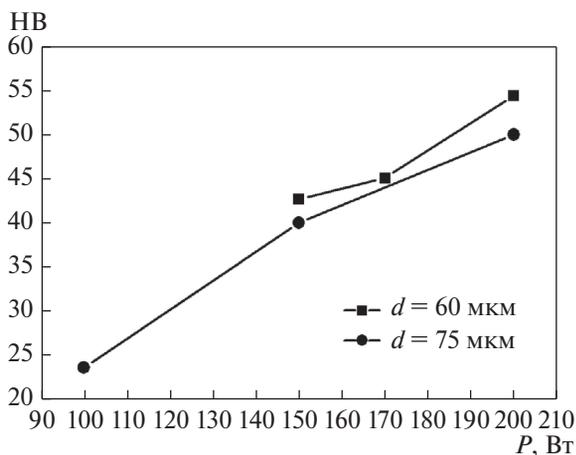


Рис. 1. Влияние мощности лазерного излучения на твердость образцов при $V = 700$ мм/с.

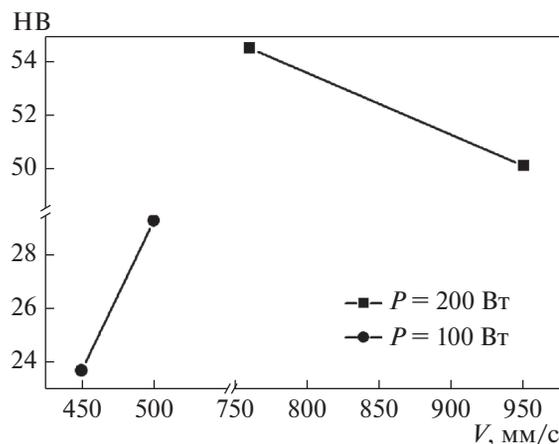


Рис. 2. Зависимость твердости от скорости сканирования при $P = 200$ и 100 Вт ($d = 60$ мкм).

меренным с погрешностью $\pm 0.25\%$. (погрешность определения экспериментальных значений твердости не превышала $\pm 1.5\%$). Микротвердость структурных составляющих определяли на приборе ПМТ-3 (нагрузка 20 г). Усреднение результатов проводили по 10 измерениям. Погрешности измерений микротвердости рассчитывали методом Стюдента. При доверительной вероятности 0.95 относительная погрешность среднего значения микротвердости составила 5%.

Динамические механические свойства на сжатие сетчатых образцов определяли по методу Гопкинсона–Кольского. Размеры образцов до сжатия: $\varnothing - 14-16$ мм; толщина 7–8 мм. В каждой группе было испытано 6 образцов. Скорость деформации варьировали в интервале $(8-31) \times 10^2 \text{ с}^{-1}$ путем изменения скорости ударника от 9.61 до 22.72 м/с. Относительная деформация ϵ образцов не превышала 43%. По результатам динамических испытаний построены графики зависимостей напряжения и скорости деформации от относительной деформации ($\sigma(\epsilon)$ и $\dot{\epsilon}(\epsilon)$), и установлены значения условных пределов текучести и прочности в зависимости от скорости деформации. Далее в каждой группе определяли средние значения механических характеристик шести образцов, нагруженных во всем интервале скоростей деформации $(8-31) \times 10^2 \text{ с}^{-1}$. Подробно построение графиков и обработка результатов эксперимента описаны в [15, 16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура и твердость монолитных образцов.

Для определения оптимальных параметров для 3D-печати монолитных образцов проведено сравнение их структуры и свойств при варьировании параметров синтеза согласно табл. 2. В частности, сравнивали образцы, синтезированные при диаметре лазерного пучка ($d = 60$ и 75 мкм) и одина-

ковой толщине слоя порошка ($t = 0.05$ мм) и разных мощности лазера ($P = 100-200$ Вт) и скорости сканирования ($V = 400-950$ мм/с). В качестве характеристики свойств материала использовали твердость СЛС образцов. Полученные зависимости твердости от мощности лазера при $d = 60$ мм и 75 мм и $V = 700$ мм/с показаны на рис. 1. Рисунок 2 иллюстрирует зависимость твердости от скорости сканирования при $P = 200$ и 100 Вт и $d = 60$ мкм.

Из приведенных зависимостей видно, что твердость меняется при варьировании технологических параметров синтеза. Наибольшую твердость более 50 НВ10/250 имели образцы, полученные при $P = 200$ Вт и $V = 750-950$ мм/с. Наименьшую твердость менее 29 НВ10/250 имели образцы, синтезированные при $P = 100$ Вт и $V = 450$ мм/с. Для объяснения такой разницы твердости представляло интерес проанализировать эволюцию структуры СЛС образцов и оценить их качество. На рис. 3а показана структура в поперечном сечении СЛС образца с типичной эллиптической формой ванны расплава (треками). Внутри треков выявляется неравномерная структура, образованная столбчатыми и равноосными зернами.

С увеличением мощности лазера глубина зоны проплавления увеличивается, а количество столбчатых зерен, растущих по направлению теплоотода, сокращается, появляются области равноосных зерен. Подавление роста столбчатых зерен связано с уменьшением температурного градиента в объеме ванны расплава.

Смешанная структура, присущая технологии получения СЛС образцов, четко прослеживается при EBSD-анализе (рис. 4). Сопоставляя ориентационную карту (рис. 4а) с картой распределения границ зерен-субзерен по углам разориентировки (рис. 4б) и с гистограммами распределения зерен-субзерен по размерам (рис. 4в) и по углам разориентировки (рис. 4г), видно, что в данной области структуры доля большеугловых границ

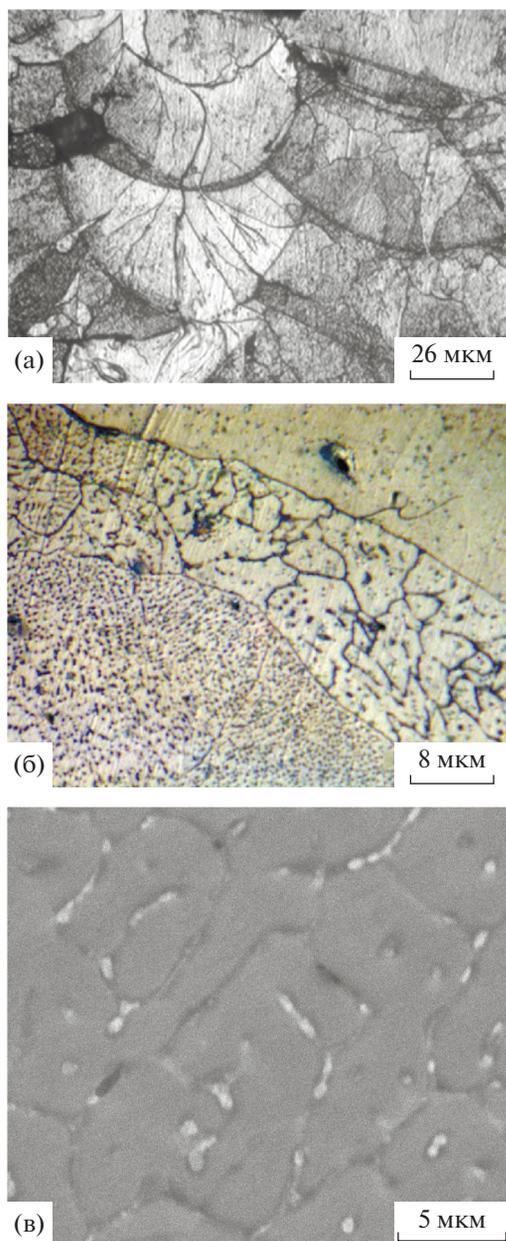


Рис. 3. Структура СЛС-образцов в поперечном сечении: а – зерна внутри трека; б – ячеистая субструктура (ОМ); в – эвтектические алюминиды Al (Cu, Mg) по границам ячеек (СЭМ).

зерен с разориентировкой $>15^\circ$ (БУГ) составляет 25%, а преобладающую долю ($\sim 70\%$) имеют малоугловые границы (МУГ) субзерен с углом разориентировки менее 5° . Наличие таких границ дислокационного происхождения свидетельствует о неравновесной кристаллизации сплава с образованием внутренней ячеистой субструктуры внутри зерен. Средний размер зерен-субзерен равен 22 мкм, а размер зерен не превышает 100 мкм. Для сравнения размер зерна в слитках из сплава АК6 составляет не менее 500 мкм, что указывает на измельчение структуры при СЛС.

На рис. 3б показана область равноосных зерен с ячеистой субструктурой. В центральной части трека ячейки меньше ~ 2 мкм, а по границам, вследствие переплава при повторном прохождении лазерного пучка, они крупнее в 2–2.5 раза. Ячеистый тип кристаллизации часто наблюдается при быстрой закалке Al сплавов из расплава и свидетельствует о высоком значении параметра G/R (где G – температурный градиент на межфазной границе кристалл–расплав, а R – скорость кристаллизации) [17].

На рис. 3в дано изображение структуры трека, полученное во вторичных электронах (СЭМ), на котором видно, что эвтектические алюминиды Al (Cu, Mg), элементный состав которых подтвержден EDS-анализом, образуют дискретную тонкую сетку по границам ячеек, толщина которой составляет 150–900 нм. Смена формы роста эвтектики с пластинчатой в литом сплаве на глобулярную в СЛС сплаве также обусловлена высокими скоростями охлаждения расплава при синтезе. Микротвердость СЛС сплава $H_V = 650–750$ МПа. Все вышперечисленные факты подтверждают идентичность структурообразования Al сплавов при СЛС и быстрой закалке из расплава, что неоднократно отмечалось ранее [9, 17, 18].

При анализе качества СЛС образцов, независимо от режима их синтеза, было обнаружено большое количество дефектов – усадочных пустот (рис. 5а), не растворившихся частиц исходного порошка и кристаллизационных трещин (рис. 5б), что не могло не сказаться на результатах измерения твердости.

Известно, что [4, 19, 20] при использовании низкой мощности лазерного излучения совместно с высокой скоростью сканирования не происходит полного расплавления порошка из-за недостатка энергии, что не позволяет получить хорошую зону перекрытия между слоями и приводит к пористости. При использовании режимов с высокой мощностью лазерного излучения и низкой скоростью сканирования создаются температурные условия, достаточные для испарения материала, что также приводит к высокой пористости. Газовая пористость является одним из наиболее распространенных дефектов в СЛС-алюминиевых сплавах и может оказывать сильное влияние на усталостную прочность. Установлено, что газовые поры, объемная доля которой составляет 0.2–1.6%, и средний размер – 20–55 мкм, инициируют разрушение образцов при испытании на усталость [20].

Наличие кристаллизационных трещин в СЛС-образцах в первую очередь [21–23] связано с большими термическими напряжениями, возникающими вследствие цикличности быстрых процессов нагрева и охлаждения. Так, в [22, 23] путем измерения внутренних напряжений в Ti и Co сплавах установлено, что при СЛС возникают упругие напряжения растяжения, снижающие пластич-

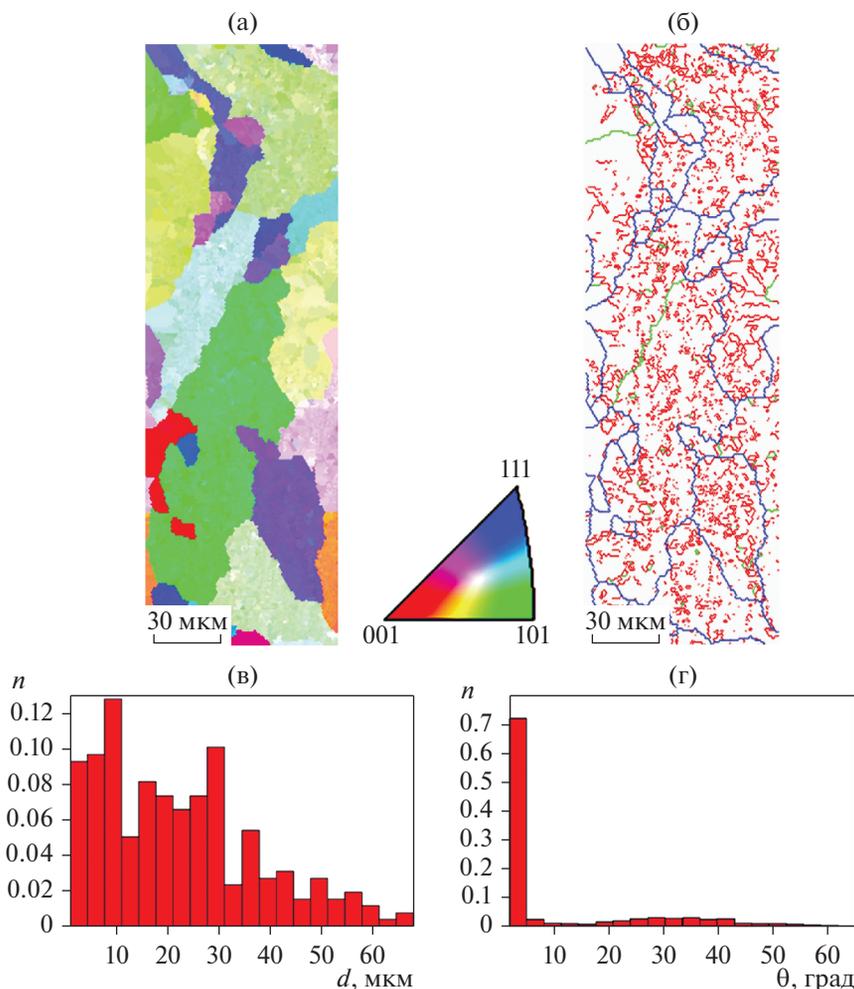


Рис. 4. EBSD-анализ: а – ориентационная карта; б – карта распределения границ зерен-субзерен по углам разориентировки (БУГ обозначены черным цветом, МУГ-серым цветом); в – гистограмма распределения зерен–субзерен по размерам; г – спектр углов разориентировок зерен–субзерен.

ность материала и приводящие к его разрушению. В Al сплавах причиной кристаллизационных трещин является также широкий эффективный интервал кристаллизации [24].

Можно заключить, что все исследованные образцы, содержат макродефекты, и для их устранения требуется корректировка режимов синтеза. В целях дальнейшей оптимизации технологии синтеза образцов из сплава АК6, были проанализированы результаты качественной 3D печати Al сплавов других составов. Согласно [7, 25], основным параметром синтеза, влияющим на теплофизические условия на межфазной границе расплав-кристалл и, тем самым, контролирующим структуру и дефектность СЛС сплавов, является плотность энергии Ψ , которую можно рассчитать по формуле:

$$\Psi = P/(VSt).$$

Практика получения качественных бездефектных образцов из Al-сплавов показала, что плотность энергии должна быть не менее 180–

340 Вт с/мм³ [7, 25]. Из этих результатов следует, что при предельной мощности лазера 200 Вт и заданных параметрах S и t (см. табл. 2), скорость сканирования, для случая получения качественных образцов из сплава АК6, должна быть снижена до 200 мм/с. Данные рекомендации требуют практической проверки в дальнейших экспериментах.

Структура и динамические свойства сетчатых образцов. Сетчатые образцы из сплава АК6, отличающиеся плотностью, разным уровнем заполнения, конфигурацией и количеством внутренних отверстий, были разделены на 4 группы по 6 штук в каждой (группы 1–4). На рис. 6а, 6б в качестве примера представлены фотографии двух сечений образцов, входящих в первую группу. Тонкая структура каркаса из сплава АК6 идентична описанной выше структуре монолитных образцов.

В задачу эксперимента входило определение связи топологии внутреннего строения образцов с их динамическими свойствами.

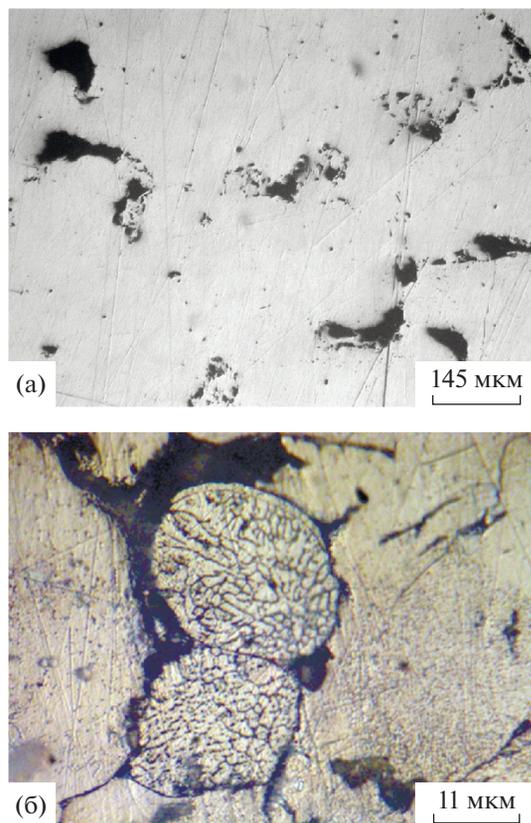


Рис. 5. Дефекты в СЛС-образцах: а – усадочные пустоты; б – кристаллизационные трещины.

В качестве условной характеристики, описывающей топологию внутреннего строения сетчатых образцов каждой группы, была выбрана суммарная доля площади, занятой отверстиями в плоскости построения и перпендикулярной ей плоскости ($\Sigma S_1 + S_2$), где S_1 – отношение суммы площадей всех отверстий в поперечном сечении к его площади, а S_2 – отношение суммы площадей всех отверстий в продольном сечении к его площади.

Для расчета этой характеристики использовали программный комплекс “FIJI” – расширенную версию программы ImageJ, позволяющий

обрабатывать оптические изображения объектов любой формы и определять их количество, размеры, площади и т.д. [26]. Оптические изображения поперечных и продольных сечений сетчатых образцов, на которых проводили расчеты площади отверстий, были получены на микроскопе “Микромед MC2 Zoom 2CR” при одном увеличении (погрешность измерения $\pm 5\%$).

В табл. 3 приведены результаты этих расчетов для образцов, входящих в разные группы. Образцы каждой группы подвергались динамическому сжатию при одинаковых режимах нагружения $\dot{\epsilon} = (8-31) \times 10^2 \text{ с}^{-1}$. Для сравнения свойств сетчатых образцов в зависимости от уровня их заполнения были посчитаны средние значения механических характеристик в пределах каждой группы.

В табл. 4 представлены средние значения механических характеристик четырех групп образцов (по 6 образцов в каждой группе), определенные при динамическом сжатии во всем интервале $\dot{\epsilon} = (8-31) \times 10^2 \text{ с}^{-1}$. Исходя из приведенных данных, видно, как изменяются динамические свойства в зависимости от топологии внутреннего строения сетчатых образцов. Эти данные позволяют ориентировочно оценить потерю прочностных характеристик деталей с ростом объема, занятого отверстиями.

После испытаний внешняя форма отверстий и их площади меняются (рис. 6в, 6г). Например, $\Sigma S_1 + S_2$ в образце первой группы, деформированном на 43% с $\dot{\epsilon} = 24 \times 10^2 \text{ с}^{-1}$, уменьшается с 86 до 58% ($S_1 = 32\%$, а $S_2 = 26\%$). В результате динамического сжатия алюминиевый каркас сетчатых образцов дополнительно упрочняется, его микротвердость возрастает с 750 до 1050 МПа. Дополнительное упрочнение материала достигается за счет увеличения плотности дислокаций, что неоднократно доказано при анализе деформированной структуры Al-сплавов [16, 27], а также стали [28] после динамического сжатия по методу Гопкинсона–Кольского.

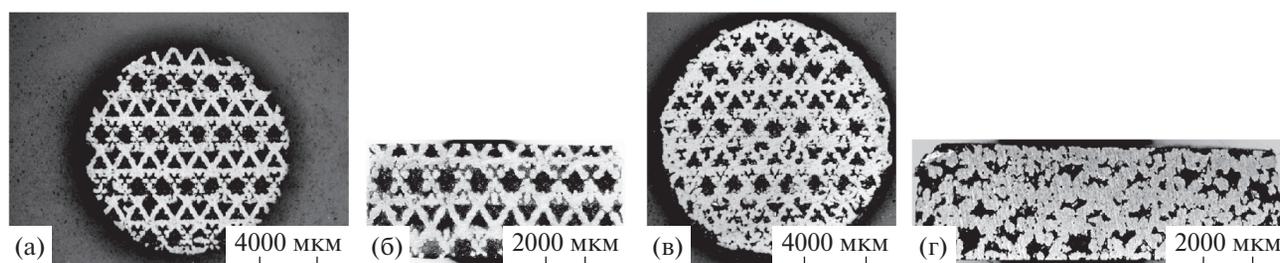


Рис. 6. Фотографии образцов первой группы: а, б – до испытаний; в, г – после испытаний методом Гопкинсона–Кольского; (а, в – поперечное, б, г – продольное сечения).

Таблица 3. Характеристика сетчатых образцов до испытаний

№№ группы	Плотность, г/см ³	Доля площади, занятой отверстиями в поперечном сечении, S_1 , %	Доля площади, занятой отверстиями в продольном сечении, S_2 , %	$\Sigma S_1 + S_2$
1	1.24	44	42	86
2	1.19	32	46	78
3	1.79	17	11	28
4	2.44	3	1	4

Таблица 4. Динамические свойства СЛС образцов с разным уровнем заполнения ($\dot{\epsilon} = (8-31) \times 10^2 \text{ c}^{-1}$)

№№ группы	$\Sigma S_1 + S_2$, %	Средние значения, МПа	
		σ_T	σ_B
1	86	28	52
2	78	30	52
3	28	42	110
4	4	87	244

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом СЛС получены монолитные и сетчатые детали из Al–Mg–Cu–Si-сплава. Изучено влияние режимов 3D-печати на структуру, твердость и дефектность деталей. Показано, что при мощности лазера $P = 100-200$ Вт и скорости сканирования более 400 мм/с в структуре сохраняются не проплавленные частицы порошка и присутствуют горячие трещины и поры. Для устранения этих дефектов и повышения качества деталей предложено изменение режима печати за счет снижения скорости сканирования лазерного пучка. Установлено, что СЛС-образцы из сплава АК6 имеют смешанную структуру, состоящую из столбчатых и равноосных зерен, средний размер которых на порядок ниже, чем в сплаве, полученном традиционными методами литья. Определено, что многократный нагрев и высокая скорость охлаждения расплава вызывают формирование дисперсной ячеистой структуры Al-твердого раствора и интерметаллидных фаз эвтектического происхождения субмикронных размеров. Исследована структура и динамические свойства сетчатых деталей с разным уровнем заполнения. Показано, что снижение суммарной доли площади отверстий в плоскости построения и перпендикулярной ей плоскости от 86 до 4% приводит к трехкратному повышению динамического предела текучести и к росту предела прочности в 4.7 раза.

Авторы выражают благодарность за участие в проведении металлографических исследований Т.И. Яблонских и В.В. Астафьеву.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема “Структура”, № АААА-А18-118020190116-6. Электронно-микроскопические исследования проведены в ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов Е.Н. Аддитивные технологии – доминанта национальной технологической инициативы // Интеллект и технологии. 2015. № 2(11). С. 52–55.
2. Попкова И.С., Золоторевский В.С., Солонин А.Н. Производство изделий из алюминия и его сплавов методом селективного лазерного плавления // Технология легких сплавов. 2014. № 4. С. 14–24.
3. Louvis E., Fox P., Sutcliffe C.J. Selective laser melting of aluminium components. // J. Mater. Proces. Techn. 2011. V. 211. P. 275–84.
4. DebRoy T., Wei H.L., Zuback J.S., Mukherjee T., Elmer J.W., Milewski J.O., Beese A.M., Wilson-Heid A., Ded A., Zhang W. Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties // Progress in Mater. Sci. 2018. V. 92. P. 112–224.
5. Рябов Д.К., Антипов В.В., Королев В.А., Медведев П.Н. Влияние технологических факторов на структуру и свойства силумина, полученного с использованием технологии селективного лазерного синтеза // Авиационные материалы и технологии. 2016. № S1. С. 44–51.
6. Olakanmi E.O. Selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of pure Al, Al–Mg, and Al–Si powders: effect of processing conditions and powder properties // J. Mater. Proces. Techn. 2013. V. 213. P. 1387–1405.
7. Read N., Wang W., Essa K., Attallah M.M. Selective laser melting of AlSi₁₀Mg alloy: Process optimization and mechanical properties development. // Mater. Design. 2015. V. 64. P. 417–424.
8. Zhao J., Easton M., Qian M., Leary M., Brandt M. Effect of building direction on porosity and fatigue life of selective laser melted AlSi₁₂Mg alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2018. V. 729. P. 76–85.
9. Бродова И.Г., Чикова О.А., Петрова А.Н., Меркушев А.Г. Структурообразование и свойства эвтектического силумина, полученного селективным лазерным сплавлением // ФММ. 2019. Т. 120. № 11. С. 1204–1209.
10. Zhang H., Zhu H., Qi T., Hu Z., Zeng X. Selective laser melting of high strength Al–Cu–Mg alloys: Processing, microstructure and mechanical properties // Mater. Sci. Eng. A. 2016. V. 656. P. 47–54.

11. *Spierings A.B., Dawson K., Voegtlin M., Palm F., Uggowitzer P.J.* Microstructure and mechanical properties of as-processed scandium modified aluminium using selective laser melting // *Manufacturing Technology*. 2016. V. 65. P. 213–216.
12. *Spierings A.B., Dawson K., Heeling T., Uggowitzer P.J., Schäublin R., Palme F., Wegener K.* Microstructural features of Sc- and Zr-modified Al–Mg alloys processed by selective laser melting // *Mater. Design*. 2017. V. 115. P. 52–63.
13. *Savio G., Rosso S., Meneghello R., Concheri G.* Geometric modeling of cellular materials for additive manufacturing in biomedical field: a review // *Applied Bionics and Biomechanics*. 2018. № 3. P. 1–14.
14. *Дьяченко С.В., Лебедев Л.А., Сычев М.М., Нефедова Л.А.* Физико-механические свойства модельного материала с топологией трижды периодических поверхностей минимальной энергии типа гироид в форме куба // *Журн. техн. физики*. 2018. Т. 88. В. 7. С. 1014–1017.
15. *Петрова А.Н., Бродова И.Г., Разоренов С.В., Шорохов, Е.В., Акоюн Т.К.* Механические свойства Al–Zn–Mg–Fe–Ni сплава эвтектического типа при разных скоростях деформации // *ФММ*. 2019. Т. 120. № 12. С. 1322–1328
16. *Ширинкина И.Г., Бродова И.Г., Распосиенко Д.Ю., Мурадымов Р.В., Елишина Л.А., Шорохов Е.В., Разоренов С.В., Гаркушин Г.В.* Влияние добавки графена на структуру и свойства алюминия // *ФММ*. 2020. Т. 121. № 12. С. 1297–1306.
17. *Бродова И.Г., Попель П.С., Барбин Н.М., Ватолин Н.А.* Расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 369 с.
18. *Aboulkhai N.T., Maskery I., Tuck C.* The microstructure and mechanical properties of selectively laser melted AlSi10Mg: The effect of a conventional T6-like heat treatment // *Mater. Sci. Eng.: A*. 2016. V. 667. P. 139–146.
19. *Carter L.N., Martin C., Withers P.J., Attallah M.M.* The influence of the laser scan strategy on grain structure and cracking behaviour in SLM powder-bed fabricated nickel superalloy // *J. Alloy Comp.* 2014. V. 615. P. 338–47.
20. *Galy C., Le Guen E., Lacoste E., Arvieu C.* Main defects observed in aluminum alloy parts produced by SLM: From causes to consequences // *Additive Manufacturing*. 2018. V. 22. P. 165–175.
21. *Khairallah S.A., Anderson A.T., Rubenchik A., King W.E.* Laser powder-bed fusion additive manufacturing: Physics of complex melt flow and formation mechanisms of pores, spatter, and denudation zones // *Acta Mater.* 2016. V. 108. P. 36–45.
22. *Казанцева Н.В., Ежов И.В., Виноградова Н.И., Ильиных М.В., Фефелов А.С., Давыдов Д.И., Оленева О.А., Карабаналов М.С.* Влияние геометрии построения образца в методе селективного лазерного сплавления на микроструктуру и прочностные характеристики сплава Ti–6Al–4V // *ФММ*. 2018. Т. 119. № 11. С. 1138–1164.
23. *Казанцева Н.В., Ежов И.В., Давыдов Д.И., Меркушев А.Г.* Анализ структуры и механических свойств сплава CoCrMo, полученного методом 3D печати // *ФММ*. 2019. Т. 120. С. 1271–1278.
24. *Maskery I., Aboulkhair N.T., Aretni A.O., Tuck C.J., Ashcroft I.A., Wildman R.D., Hague R.J.M.* A mechanical property evaluation of graded density Al–Si₁₀–Mg lattice structures manufactured by selective laser melting // *Mater. Sci. Eng. A*. 2016. V. 670. P. 264–274.
25. Патент № 272/2728450. Способ получения деталей из алюминиевых сплавов методом селективного лазерного сплавления.
26. *Abramoff M.D., Magalhaes P.J., Ram S.J.* Image Processing with ImageJ // *Biophotonics International*. 2004. V. 11. № 7. P. 36–42.
27. *Петрова А.Н., Бродова И.Г., Разоренов С.В.* Особенности разрушения субмикроструктурного Al–Mg–Mn-сплава в условиях ударного сжатия // *Письма в ЖТФ*. 2017. Т. 43. № 10. С. 34–41.
28. *Зельдович В.И., Хомская И.В., Фролова Н.Ю., Хейфец А.Э., Абдуллина Д.Н., Петухов Е.А., Смирнов Е.Б., Шорохов Е.В., Кленов А.И., Пильщиков А.А.* Структура и механические свойства аустенитной нержавеющей стали, полученной методом селективного лазерного сплавления // *ФММ*. 2021. Т. 122. № 5. С. 527–534.

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.295

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ И ИСХОДНОЙ ОБРАБОТКИ
НА ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ
В ЗАКАЛЕННЫХ СПЛАВАХ Ti–10% Al

© 2021 г. А. А. Попов^{a, b, *}, Е. Н. Попова^{a, b}, М. С. Карбаналов^a,
Н. А. Попов^{a, b, *}, К. И. Луговая^a, Д. И. Давыдов^{a, b}

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

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

*e-mail: n.a.popov@urfu.ru

Поступила в редакцию 11.08.2021 г.

После доработки 18.08.2021 г.

Принята к публикации 23.08.2021 г.

Изучено влияние дополнительного легирования сплавов титана с 10 мас. % алюминия молибденом, ниобием, цирконием и оловом на формирование структуры при закалке от температур, соответствующих однофазной β - и двухфазной ($\alpha + \beta$)-областям, и значения периодов кристаллических решеток фаз, присутствующих в закаленном состоянии. Показано, что после закалки из β -области формируется α' -мартенсит пакетной морфологии. Легирование цирконием способствует увеличению дисперсности структуры. В сплавах, закаленных из двухфазной области, формируется $\alpha + \alpha'$ -структура с небольшим количеством α_2 -фазы. Проанализировано влияние легирования на периоды решетки $\alpha(\alpha')$ -фаз.

Ключевые слова: титановые сплавы, электронная микроскопия, интерметаллиды, фазовые превращения

DOI: 10.31857/S001532302112007X

ВВЕДЕНИЕ

Титановые сплавы благодаря высоким характеристикам удельной прочности и удельной жаропрочности, являются одними из наиболее используемых материалов в авиационном двигателестроении [1]. Из них изготавливают детали вентилятора и компрессора низкого давления, которые работают при температурах не выше 600°C. На данный момент считается, что эта температура является предельной для жаропрочных сплавов титана, причем длительность эксплуатации при этой температуре ограничена. В тоже время сплавы на основе алюминидов титана могут работать и при более высоких температурах (650–700°C), однако их применение сдерживается низкими характеристиками пластичности и вязкости при комнатных температурах.

Хорошо известно [2–5], что для получения повышенных характеристик жаропрочности предпочтительно иметь в сплавах пластинчатую структуру при небольших содержаниях β -фазы в пределах 5–7%, которую получают за счет деформации или термической обработки в β -области. Возможными способами увеличения длительности использования сплавов при повышенных температурах являются как дополнительное легирование сплавов

тугоплавкими элементами, так и создание двухфазных $\alpha + \alpha_2$ -структур. Оба этих подхода имеют существенные проблемы. Так, все тугоплавкие элементы, применяемые в титановой промышленности, а именно: молибден, вольфрам, ниобий и тантал, являются β -стабилизаторами, и их введение увеличивает количество термически нестабильной β -фазы, что в свою очередь будет увеличивать деформацию при ползучести. В случае создания $\alpha + \alpha_2$ -структуры при используемых в настоящее время режимах термической обработки наблюдается эффект охрупчивания сплавов вследствие образования высокодисперсных частиц, которые достаточно равномерно распределяются как по телу зерен, так и по их границам. В этой связи в промышленных сплавах минимизируют количество выделяющейся α_2 -фазы для сохранения комплекса вязко-пластических свойств.

Известно [6, 7], что процесс формирования двухфазной $\alpha + \alpha_2$ -структуры может проходить как путем образования дисперсных частиц по механизму зарождения и роста, так и по реакции упорядочения с образованием областей с дальним порядком. В последнем случае при относительно крупных размерах упорядоченных областей можно избежать эффекта охрупчивания и,

Таблица 1. Химический состав исследуемых сплавов

Обозначение сплава	Химический состав, мас. %						
	Al	Mo	Nb	Zr	Sn	O	Ti
Ti10Al	9.60	—	—	—	—	0.18	Остальное
Ti10Al1Mo1Nb	9.58	1.20	1.41	—	—	0.18	Остальное
Ti10Al1Mo1Nb4Zr	9.60	1.21	1.39	4.34	—	0.18	Остальное
Ti10Al1Mo1Nb3Sn	9.62	1.20	1.40	—	3.20	0.18	Остальное
Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn	9.61	1.19	1.42	4.35	3.22	0.18	Остальное

Таблица 2. Химический состав сплава Ti10Al1Mo1Nb4Zr по данным МРСА (участки анализа, обозначены на рис. 1г)

Спектры	Al	Ti	Zr	Nb	Mo	Total
Спектр 1 ($\alpha + \alpha'$)	9.10	84.00	4.30	1.40	1.20	100.00
Спектр 2 (α)	10.40	84.90	4.20	0.50	0.00	100.00
Спектр 3 (α')	7.60	81.60	4.40	2.40	4.00	100.00

тем самым, создать сплав с термически стабильной двухфазной $\alpha + \alpha_2$ -структурой. Для реализации различных механизмов формирования $\alpha + \alpha_2$ -структуры необходимо сформировать разные исходные структурные состояния и оценить процессы, которые обеспечивают распад пересыщенного α -твердого раствора с образованием упорядоченной фазы. Как было показано в работе [8], различные структурные состояния, полученные закалкой с разных температур, способствуют активации разных механизмов распада метастабильного α -твердого раствора. Кроме того, на наш взгляд, дополнительный вклад в получение термически стабильной двухфазной структуры можно реализовать, выполнив оценку влияния легирования на несоответствие решеток α и α_2 -фаз. Создание сплава с их минимальным несоответствием позволит обеспечить пониженную удельную поверхностную энергию и, следовательно, дополнительно повысить термическую стабильность структуры.

В связи с этим целью данной работы является изучение закономерностей процессов формирования структуры в модельных сплавах системы Ti–10%Al, дополнительно легированных как β -стабилизаторами (молибден, ниобий), так и “нейтральными” элементами (цирконий, олово), при закалке от температур, соответствующих однофазной β - и двухфазной ($\alpha + \beta$)-областям, и установление влияния структуры на комплекс механических свойств.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалом исследования служили слитки из титановых сплавов, массой по 40 г, полученные в дуговой электрической печи Heraeus L200d. Химический состав сплавов представлен в табл. 1. Слитки гомогенизировали в вакуумной печи при

температуре 1200°C в течение 3-х ч с последующим медленным охлаждением.

Термическую обработку осуществляли закалкой в воде. Основными методами исследования служили растровая (РЭМ) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), выполненные на микроскопах AURIGA CrossBeam и JEM2100 соответственно, и рентгеноструктурный анализ, проведенный на дифрактометре Bruker D8-Advance в $\text{CuK}\alpha$ -излучении в диапазоне углов $2\theta = 20^\circ - 75^\circ$. Погрешность в определении периода фаз не превышала ± 0.0001 нм. Микродюрметрические измерения проводили с помощью прибора MHTXCSM INSTRUMENTS по методике Оливера и Фарра [9]. При этом использовали следующие условия эксперимента: индентор – алмазная пирамидка, скорость нагружения 18 Н/мин, максимальная нагрузка 9 Н, время выдержки 15 с, скорость снятия нагрузки 18 Н/мин. Твердость образца определяли по глубине отпечатка, модуль упругости – по кривой разгрузки. Измерение твердости по Роквеллу (по пяти замерам) проводили на твердомере “Zwick Roell 6187.5 LKV” при нагрузке 150 кг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве температур нагрева под закалку были выбраны 1200 и 950°C для реализации различных структурных состояний. В первом случае ($T_{\text{зак}} = 1200^\circ\text{C}$, закалка из β -области) по данным РЭМ в результате закалки формировался α' -мартенсит (рис. 1а, 1б), а в случае закалки с 950°C (двухфазная $\alpha + \beta$ – область) фиксировали крупные пластины α -фазы, разделенные прослойками α' -мартенсита (рис. 1в, 1г). Микрорентгено-спектральный анализ (МРСА) показал, что в процессе обработки в двухфазной области наблюдается перераспределение легирующих элементов между фазами: α -фаза обогащается алюминием до 10.0–10.5 мас. % и обедняется молибденом и ниобием (табл. 2, спектр 2). При этом, если молибден полностью переходит в α' -мартенсит, который образовался из β -фазы при закалке (спектр 3), то ниобий сохраняется в некотором количестве в α -фазе. Олово и цирконий распределяются между фазами практически равномерно. Содержание алюминия в α' -мартенсите, составляет 7.0–7.5 мас. %, а суммарное содержание

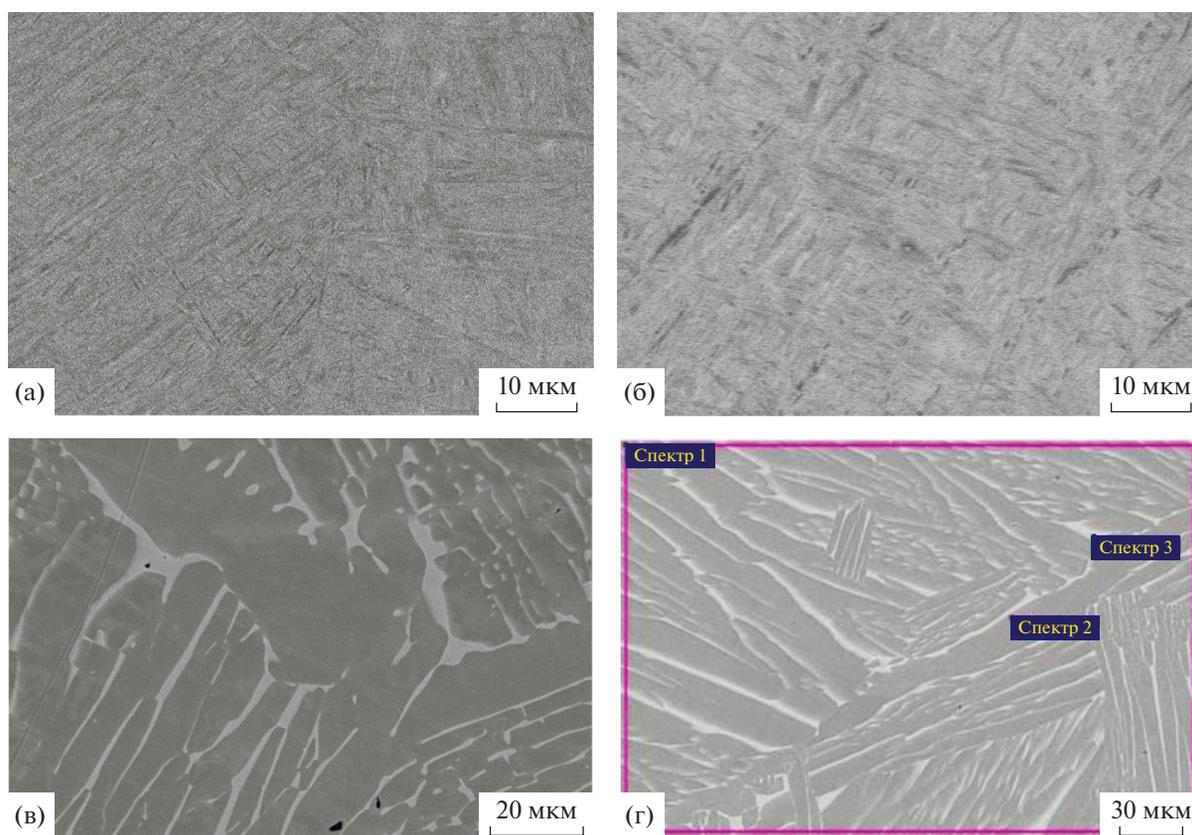


Рис. 1. Типичные РЭМ-изображения микроструктуры сплавов, закаленных из β - (а, б) и из $(\alpha + \beta)$ -области (в, г); а, в – сплав Ti10Al1Mo1Nb; б, г – сплав Ti10Al1Mo1Nb4Zr.

молибдена и ниобия соответствует молибденовому эквиваленту около 5 (спектр 3).

При исследовании структуры методами ПЭМ установлено, что преимущественно образуется мартенсит пакетной морфологии (рис. 2а, 2б), но иногда встречаются отдельно расположенные и различно ориентированные пластины. Внутри мартенситных игл наблюдаются скопления дислокаций и иногда микродвойники.

Наибольшее количество двойников обнаружено в сплаве Ti10Al1Mo1Nb, а дополнительное введение олова и циркония существенно уменьшает количество образовавшихся двойников, что может косвенно свидетельствовать о повышении энергии дефектов упаковки вследствие такого ле-

гирования. Введение в химический состав сплавов циркония несколько повышает дисперсность структуры. На ряде микро-электронограмм наблюдаются сверхструктурные отражения от α_2 -фазы, однако сами частицы обнаружить не удалось, что обусловлено их крайне малым размером, и найти их в высоко дефектной матрице оказалось затруднительным. Судя по интенсивности сверхструктурных отражений количество α_2 -фазы увеличивается при введении в состав сплавов олова.

Рентгеновские дифрактограммы, полученные с закаленных из β -области образцов, свидетельствуют об однофазной структуре сплавов (рис. 3). В табл. 3 представлены периоды решетки мартен-

Таблица 3. Периоды решетки α' -мартенсита в сплавах, закаленных из β -области

Сплав	Закалка 1200°C			
	a , нм	c , нм	c/a	Уд. объем, нм ³ × 10 ³
Ti10Al	0.2918	0.4665	1.598	17.199
Ti10Al1Mo1Nb	0.2920	0.4657	1.595	17.193
Ti10Al1Mo1Nb4Zr	0.2923	0.4650	1.591	17.203
Ti10Al1Mo1Nb3Sn	0.2924	0.4647	1.587	17.204
Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn	0.2930	0.4634	1.582	17.225

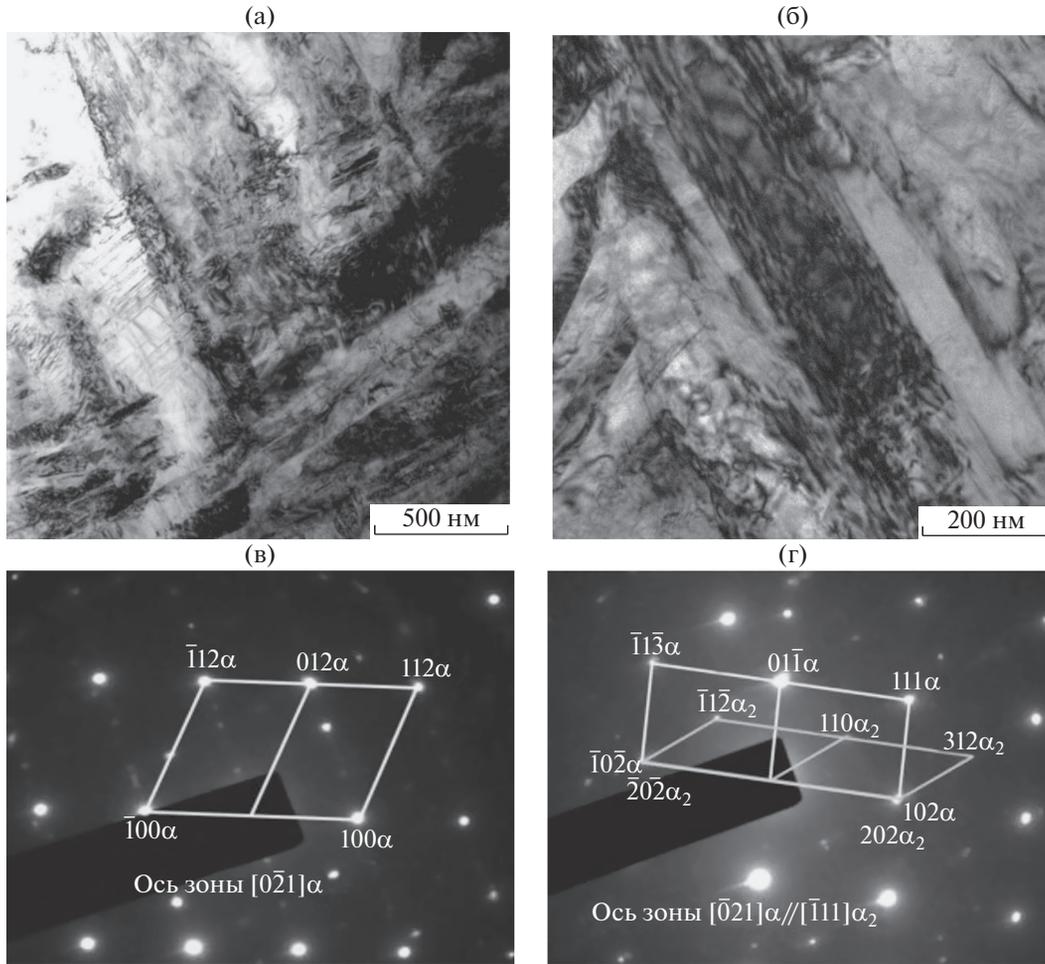


Рис. 2. Светлопольные ПЭМ-изображения микроструктуры (а, б) и соответствующие микроэлектронogramмы (в, г) сплавов Ti10Al1Mo1Nb (а, в) и Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn (б, г), закаленных из β-области.

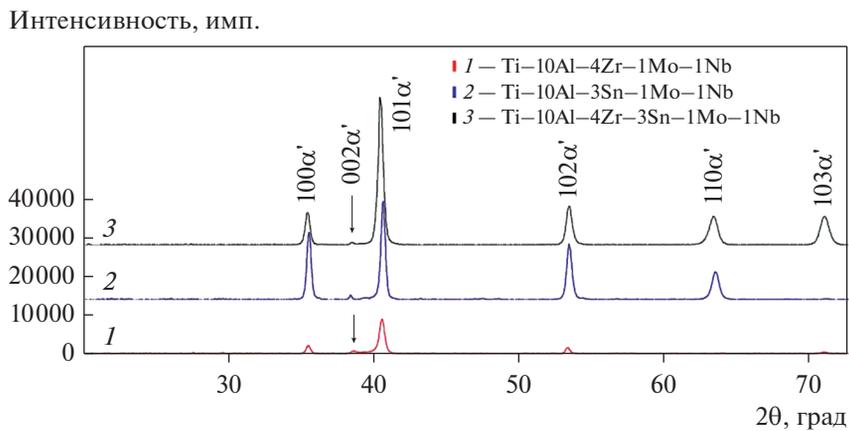


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы исследуемых сплавов, закаленных из β-области.

ситной фазы, образовавшейся при закалке сплавов. Как следует из представленных результатов легирование способствует увеличению периода

“а” и уменьшению периода “с” мартенситной фазы, что обуславливает уменьшение отношения c/a и, тем самым, увеличивает возможное количе-

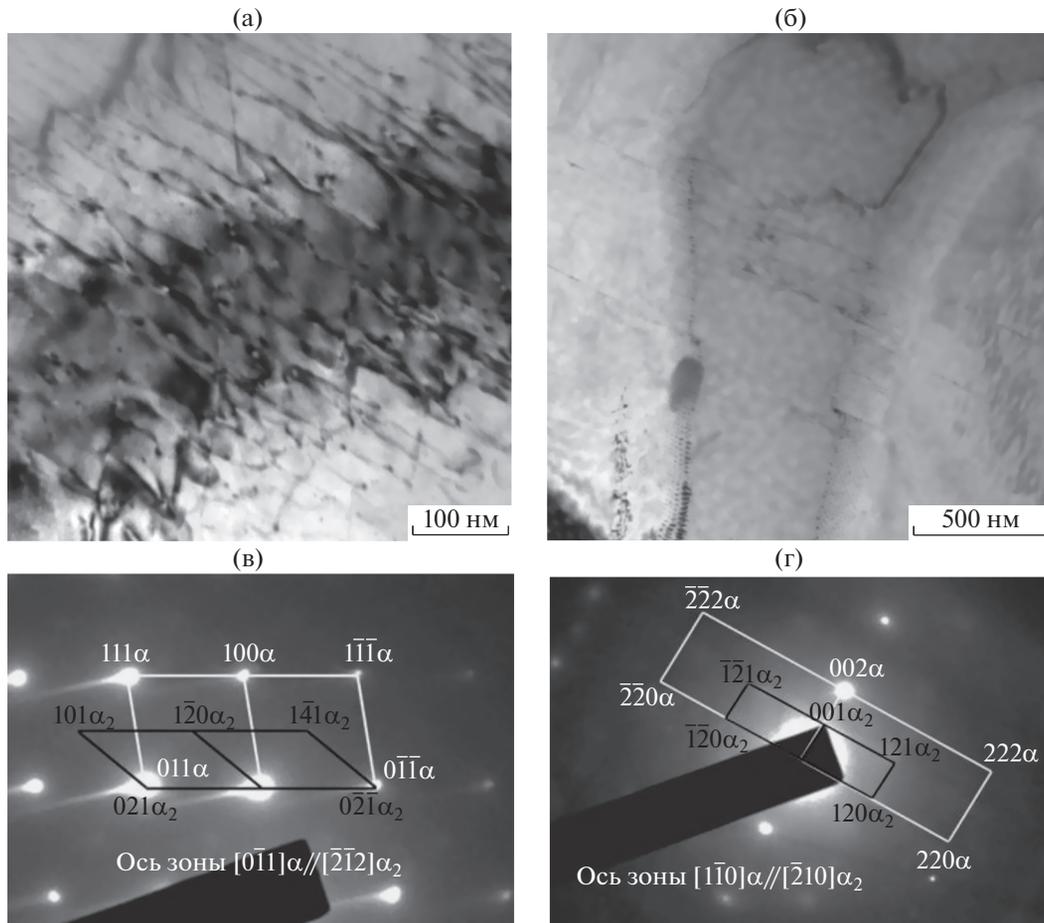


Рис. 4. Светлопольные ПЭМ-изображения микроструктуры (а, б) и соответствующие микроэлектронграммы (в, г) сплавов Ti10Al1Mo1Nb (а, в) и Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn (б, г), закаленных из $(\alpha + \beta)$ -области.

ство систем скольжения, которые могут реализоваться при деформации. Поскольку размеры атомов циркония и олова больше, чем атомов титана, а при их введении возрастает период “а”, можно предположить, что они преимущественно оккупируют базисные плоскости, в то время как атомы алюминия и молибдена меньших размеров располагаются по направлениям оси “с”.

При легировании молибденом и ниобием удельный объем решетки, приходящийся на один атом, уменьшается, а при введении циркония и олова наблюдается его закономерный рост. В структуре сплавов, закаленных с 950°C , внутри пластин α -фазы наблюдается характерный контраст (рис. 4а), который обусловлен параллельным расположением дислокаций, вследствие их торможения различными препятствиями. На электронограммах при этом наблюдаются слабые диффузные рефлексы в положениях, соответствующих α_2 -фазе, однако самих частиц выявить не удалось. Это может быть следствием как высокой дисперсности и малой

объемной доли выделений, так и формированием областей, обогащенных по алюминию, но еще не имеющих своей кристаллической решетки, т.е. предвыделений.

Однако такие области могут являться барьерами для движения дислокаций и приводить к образованию такой планарной структуры. По данным рентгеноструктурного анализа в закаленном состоянии в сплавах Ti10Al1Mo1Nb и Ti10Al1Mo1Nb4Zr, присутствуют только α и α' фазы, а при введении олова в сплавах Ti10Al1Mo1Nb3Sn и Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn (рис. 4б) дополнительно фиксируются отражения от α_2 -фазы. Разделить линии α и α' -фаз после такой обработки практически невозможно и поэтому в табл. 4 периоды этих фаз представлены как единое целое.

Сравнивая данные, представленные в табл. 3 и 4 видно, что для $(\alpha + \alpha')$ структуры характерны меньшие значения периода “а” и большие значения “с”, чем для однофазного мартенситного состояния. Это приводит к возрастанию отношения

Таблица 4. Периоды решетки α (α')-фаз в сплавах после закалки с 950°C

Сплав	Закалка 950°C			
	a , нм	c , нм	c/a	Уд. объем, нм ³ × 10 ³
Ti10Al	0.2909	0.4677	1.607	17.139
Ti10Al1Mo1Nb	0.2917	0.4660	1.597	17.169
Ti10Al1Mo1Nb4Zr	0.2917	0.4664	1.599	17.183
Ti10Al1Mo1Nb3Sn	0.2917	0.4664	1.599	17.183
Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn	0.2918	0.4675	1.602	17.234

Таблица 5. Влияние легирования и температуры закалки на твердость сплавов

Сплав	<i>HRC</i>		<i>HV</i>		<i>E</i> , ГПа	
	$T_{\text{зак}} = 1200^\circ\text{C}$	$T_{\text{зак}} = 950^\circ\text{C}$	$T_{\text{зак}} = 1200^\circ\text{C}$	$T_{\text{зак}} = 950^\circ\text{C}$	$T_{\text{зак}} = 1200^\circ\text{C}$	$T_{\text{зак}} = 950^\circ\text{C}$
Ti10Al	31	27	367	378	131	119
Ti10Al1Mo1Nb	39	33	467	371	117	103
Ti10Al1Mo1Nb4Zr	40	34	516	387	127	122
Ti10Al1Mo1Nb3Sn	41	32	474	380	128	99
Ti10Al1Mo1Nb4Zr3Sn	44	35	542	403	118	100

“ c/a ”, что должно несколько затруднять пластическую деформацию по призматическим и пирамидальным плоскостям скольжения. Следует отметить, что хотя по данным МРСА [Mo]_{экв} для β -фазы при такой обработке близок к 5-ти, линий, соответствующих образованию ромбического α' -мартенсита, зафиксировано не было.

Проведение дюрOMETрического исследования показало, что легирование приводит к увеличению твердости и снижению модуля упругости E (табл. 5). При этом наибольший вклад в упрочнение наблюдается за счет введения в состав сплавов β -стабилизаторов – молибдена и ниобия. Легирование оловом и цирконием способствует дополнительному упрочнению. Как и следовало ожидать, твердость сплавов, закаленных из двухфазной области, несколько ниже, чем сплавов, обработанных на α' -мартенсит.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе установлено влияние легирования на формирование структуры, в сплавах системы титан – 10 мас. % алюминия, при за-

калке с температур, соответствующих однофазной β - и двухфазной ($\alpha + \beta$)-областям. Показано, что после закалки из β -области формируется α' -мартенсит пакетной морфологии. Легирование способствует увеличению дисперсности структуры. В сплавах, закаленных из двухфазной области, формируется $\alpha + \alpha'$ -структура с небольшим количеством α_2 -фазы. Проанализировано влияние легирования на периоды решетки α (α')-фаз. Установлено, что введение циркония и олова приводит к увеличению периода “ a ” и уменьшению “ c ” после закалки как из однофазной, так и двухфазной областей, что способствует лучшей деформируемости сплавов. В сплавах, содержащих олово, при закалке из двухфазной области обнаружена α_2 -фаза.

“Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90222”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колачев Б.А. Титановые сплавы в конструкциях и производстве авиадвигателей и авиационно-кос-

- мической технике / Под ред. А.Г. Братухина. М.: Изд-во МАИ, 2001. 416 с.
2. *Ильин А.А., Колачев Б.А., Польшкин И.С.* Титановые сплавы. Состав, структура, свойства: справочник. М.: ВИЛС – МАТИ, 2009. 520 с.
 3. *Борисова Е.А.* Металлография титановых сплавов. М.: Metallurgy, 1980. 464 с.
 4. *Белов С.П.* Металловедение титана и его сплавов. М.: Metallurgy, 1992. 352 с.
 5. *Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А.* Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М.: МИСиС, 2005. 432 с.
 6. *Белов С.П., Ильин А.А., Мамонов А.М., Александрова А.В.* Теоретический анализ процессов упорядочения в сплавах на основе Ti_3Al . 1. О механизме упорядочения в сплавах на основе соединения Ti_3Al // *Металлы*. 1994. № 1. С. 134–138.
 7. *Popov A., Rossina N., Popova M.* The effect of alloying on the ordering processes in near-alpha titanium alloys // *Mater. Sci. Eng. A*. 2013. V. 564. P. 284–287.
 8. *Popov A.A., Lugovaya K.I., Popova E.N., Makarov V.V., Zhilyakova M.A.* Features of the Two-Phase ($\alpha + \alpha_2$) Structure Formation in the Ti–17 at % Al alloy // *Phys. Met. Metal*. 2020. V. 121. P. 791–796.
 9. *Oliver W.S.* An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // *J. Materials Research*. V. 7. № 6. 1992. P. 1564–1583.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 620.178.152.341.4

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ВЫРАЩИВАНИЮ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ И ИХ МИКРОТВЕРДОСТИ

© 2021 г. Б. Шримаси^а *, Й. Кумар^б

^аВсеиндийский институт ручной ткацкой технологии, Салем, шт. Тамилнад, Индия

^бЦентр выращивания кристаллов, Университет Анны, Ченнаи, шт. Тамилнад, Индия

*e-mail: bsrmathy@gmail.com

Поступила в редакцию 04.01.2021 г.

После доработки 29.04.2021 г.

Принята к публикации 05.08.2021 г.

Монокристаллы феррита галлия $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.8, 1$ и 1.2) выращены методом оптических плавающих зон. Рентгеноструктурный анализ ясно показал проявление закона Вегарда. Было установлено, что микротвердость для конкретной нагрузки не зависит от времени нагружения. Изменение нагрузки демонстрирует нелинейное явление, которое подробно обсуждается в тексте. Микротвердость уменьшается с содержанием Fe из-за расширения решетки. Трансформацию от трещин Палмквиста к срединным трещинам наблюдали во всех композициях монокристаллов с увеличением нагрузки. Были рассчитаны механические параметры, такие как длина трещины, вязкость разрушения, индекс хрупкости и предел текучести, обсуждается их влияние на концентрацию Fe.

Ключевые слова: ферриты, механические свойства, микротвердость, механизм разрушения, рост кристаллов

DOI: 10.31857/S001532302112010X

1. ВВЕДЕНИЕ

Феррит галлия (GaFeO_3 или для краткости GFO) при комнатной температуре является пьезоэлектрическим и ферромагнитным материалом [1, 2], обладающим нецентральносимметричной орторомбической кристаллической структурой [3]. GFO находит применение в качестве магнитных датчиков, хранилищ данных, высокочастотных фильтров, оперативной памяти и т.д. [4]. Обычно ферриты являются хрупкими материалами, и поэтому качеству и прочности материала следует придавать первостепенное значение, прежде чем использовать для практических применений. Что касается прочности материала, то механические свойства, такие как анизотропия твердости, предел текучести, хрупкость и механизмы разрушения, можно спрогнозировать из экспериментов по испытанию на микротвердость. В общем случае твердость является мерой сопротивления пластической деформации. Испытание на микротвердость является одним из лучших методов для понимания механических свойств материалов, таких как упругие постоянные [5], предел текучести [6], анизотропия пластичности и твердости [7], поведение при ползучести [8] и поведение при разрушении [9]. Различными факторами, приводящими к анизотропии твердости, являются искажение рельефа поверхности вблизи следа от индентора, внутренняя геометрия и ориентация, упругое восстановление следов индентиро-

вания, которое происходит после разгрузки, распределение напряжения сдвига в материале под индентором и локальная ориентация системы скольжения в окрестности следа от индентора [10].

Качество ферритов определяется их твердостью по отношению к разрушению, поскольку они являются нерасщепляемыми хрупкими материалами [11]. Анизотропное поведение твердости различных кристаллов показывает периодическое изменение микротвердости при изменении ориентации кристалла. Многие исследователи сообщали об исследованиях микротвердости монокристаллов ортоферрита [12]. Авторы работы [13] сообщили, что значения твердости различаются для разных плоскостей кристалла HoFeO_3 . Исследования показали, что вязкость разрушения обеспечивает пластической деформации не последнюю роль в образовании трещин в хрупких ортоферритах [14]. Проблема снижения прочности и необходимости замены материалов из-за роста трещин должна быть тщательно исследована для такого рода материалов. Несмотря на то, что ферриты являются хрупкими материалами, очень важно изучить их механические свойства, чтобы иметь представление о том, насколько они могут сохранять свою прочность при использовании в жестких условиях. Насколько нам известно, сообщения о микротвердости монокристаллов феррита галлия отсутствуют. Таким образом, был проведен подробный и систематический анализ микротвер-

дости по Виккерсу монокристаллов $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ с целью исследования зависимости микротвердости от продолжительности приложения нагрузки, величины приложенной нагрузки, механизма разрушения и факторов хрупкости материала в зависимости от концентрации Fe.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

2.1. Выращивание монокристаллов

Исходные материалы Ga_2O_3 и Fe_2O_3 взвешивали и смешивали в течение 5 ч в шаровой мельнице. Смесь предварительно прокаливали при 1373 К, и наличие орторомбической фазы поликристаллического феррита галлия $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ было подтверждено рентгеноструктурным анализом порошкового материала. Подающий стержень для выращивания монокристалла готовили путем компактирования и холодного прессования в гидравлическом прессе при давлении 70 МПа в течение 15 мин. Затем, в верхней части стержня было просверлено отверстие, в которое была вставлена петля из платиновой проволоки. Окончательное уплотнение стержня осуществляли путем спекания при температуре 1573 К в вертикальной печи Молисили со скоростью 10 мм/ч при скорости вращения 10 об./мин в течение 24 ч. В итоге был получен подающий стержень длиной 6 см и диаметром 5 мм. Аналогичным способом изготовлен затравочный стержень длиной 2 см и диаметром 3 мм, который используется для начального роста кристаллов $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

Подающий стержень и затравочный стержень были подвешены внутри печи. Выращивание кристаллов осуществляли при избыточном давлении газа кислорода в 10 атм. Верхний и нижний подвешенные стержни вращали со скоростью от 30 до 50 об./мин во взаимно противоположных направлениях. Были включены галогенные лампы, и свет от галогенных ламп фокусировали с помощью эллипсоидальных зеркал, создавая в месте фокуса область высокой температуры. Когда направленные навстречу друг другу кончики подающего и затравочного стержней плавилась, в этот момент они соединялись вместе, образуя зону расплава. Затем оба стержня опускали таким образом, что длина подающего стержня, преобразовавшаяся из поликристаллического в расплавленное состояние, затем трансформировалась в монокристалл при медленном охлаждении. Скорость роста составляла около 2–5 мм/ч. На рис. 1 приведено изображение выращенного кристалла $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 1$).

Выращенные кристаллы были аттестованы на фазовый состав кристаллическую структуру методами порошковой рентгеновской дифракции. Для проверки элементного состава кристаллов был проведен энергодисперсионный рентгеновский анализ.



Рис. 1. Изображение выращенного монокристалла $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 1$).

2.2. Индентационные тесты

Отпечатки индентора были сделаны на плоскости (001) с помощью тестера микротвердости Виккерса (mhp-100). Индентирование производили при комнатной температуре. Длину диагонали отпечатка и длину трещины измеряли с помощью микрометрического окуляра с увеличением $\times 500$. Микротвердость H_V монокристаллов рассчитывали по формуле [15]:

$$H_V = (2 \sin 68^\circ) \frac{P}{d^2} = 1.8544 \times \frac{P}{d^2}, \quad (1)$$

где P – величина приложенной нагрузки, d – средняя длина диагонали индентационного отпечатка.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Анализ структуры и состава

Наличие орторомбической фазы было подтверждено методом порошковой рентгеновской дифракции, а пики были проиндексированы, как показано на рис. 2. Рентгеновские данные были уточнены методом анализа Ритвельда с использованием программного обеспечения FULLPROF. Результаты показывают, что наблюдается линейное увеличение параметров кристаллической решетки с содержанием железа, что обеспечивает надежный контроль за элементным составом, как показано в табл. 1. Линейное изменение параметров решетки показало, что $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ следует закону Vegарда.

Для установления стехиометрии выращенных кристаллов был проведен энергодисперсионный рентгеновский (ЭДР) анализ. Наличие Ga, Fe и O близко к стехиометрическому составу, было подтверждено ЭДР исследованиями, как показано в табл. 2.

Таблица 1. Параметры решетки $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Концентрация Fe, x	a (Å)	b (Å)	c (Å)
0.8	8.7215	9.4671	5.0534
0.9	8.7367	9.4805	5.0628
1.0	8.7482	9.4914	5.0789

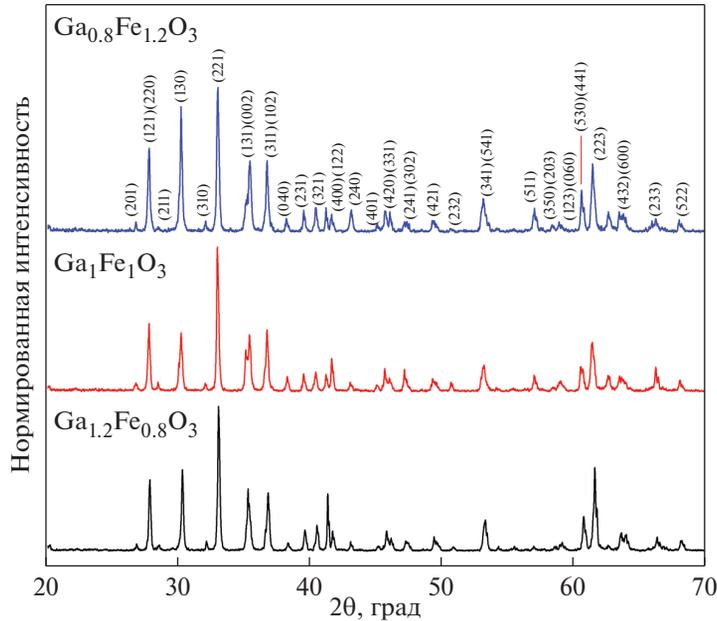


Рис. 2. Рентгенограмма кристаллов $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

3.2. Механические свойства

3.2.1. Влияние продолжительности индентирования на твердость

Значение микротвердости (H_v) материалов может зависеть [16] или не зависеть [17] от продолжительности вдавливания при индентировании. Для изучения влияния продолжительности вдавливания на твердость, индентирование монокристаллов $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ проводили при постоянной нагрузке 50 г в течение 10 с и 10 мин. Наблюдения показали, что H_v остается неизменным (1224 кг/мм² для $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, $x = 1.0$) как в течение 10 с, так и в течение 10 мин и, следовательно, не зависит от продолжительности вдавливания индентора. Аналогичные результаты наблюдали также и для других составов ($x = 0.8, 1.2$). Приведенные выше результаты свидетельствуют о возникновении пластической деформации, которая не зависит от продолжительности воздействия. Ползучесть также не оказывает заметного эффекта на эти кристаллы.

3.2.2. Влияние величины нагрузки на твердость

До сих пор сообщали о большом количестве исследований зависимости микротвердости от нагрузки на различные материалы. Результаты

измерений микротвердости могут быть независимыми от нагрузки [18], увеличиваться с нагрузкой [19], уменьшаться с нагрузкой [20] и демонстрировать сложные изменения с изменением нагрузки [21]. В настоящем исследовании зависимость H_v от нагрузки была исследована путем приложения нагрузок, варьирующихся от 10 до 100 г. Было замечено, что изначально значение H_v нелинейно уменьшается с приложенной нагрузкой и медленно стремится к насыщению, когда она достигает 100 г, как показано на рис. 3. Та же тенденция была замечена для всех концентраций Fe. Уменьшение значения H_v может быть связано с расширением решетки, о чем свидетельствуют рентгеновские спектры. В зонах с низкой нагрузкой индентор проникает только в поверхностные слои, и, следовательно, сопротивление, оказываемое материалом, меньше. Это приводит к высоким значениям твердости в зонах с низкой нагрузкой.

Однако по мере увеличения глубины проникновения в игру вступают внутренние слои кристалла, и поэтому пластическая текучесть материала становится выше. Поэтому сопротивление, оказываемое материалом, является высоким, что снижает твердость. Такого рода нелинейное поведение твердости при нагрузке наблюдается во мно-

Таблица 2. Состав $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, по данным ЭДР (EDX)

Элемент	Ga		Fe		O	
	ат. %	вес. %	ат. %	вес. %	ат. %	вес. %
$x = 0.8$	23.90	46.92	16.76	26.35	59.34	26.73
$x = 1.0$	20.11	40.07	20.56	32.82	59.32	27.13
$x = 1.2$	15.97	33.25	24.55	39.84	59.48	26.91

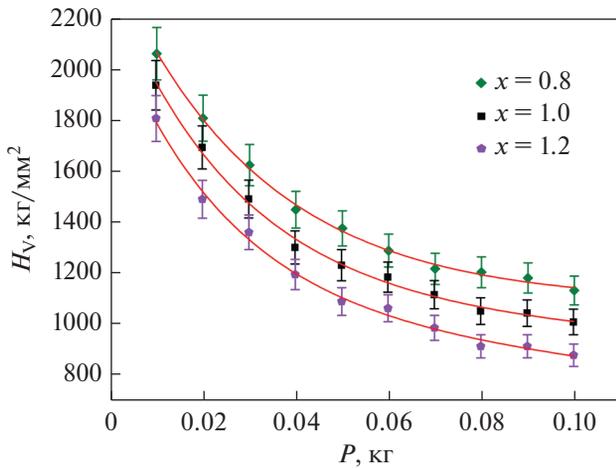


Рис. 3. Зависимость твердости H_V от нагрузки.

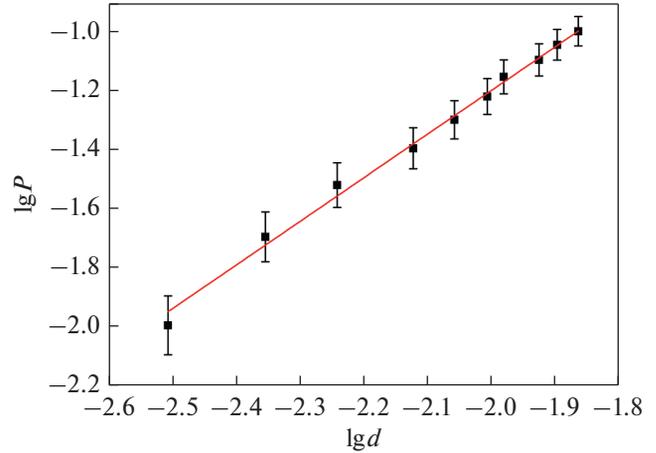


Рис. 4. График зависимости логарифма P от логарифма d для GaFeO_3 .

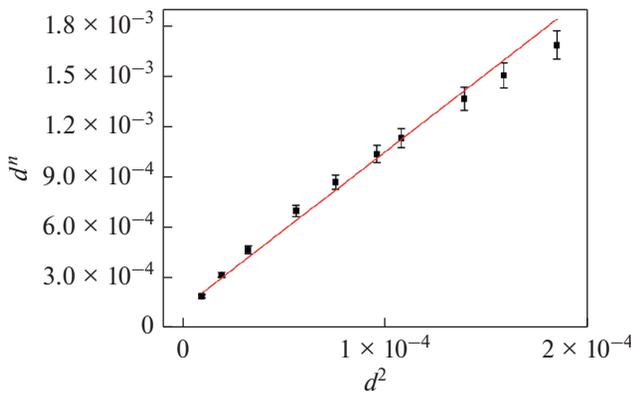


Рис. 5. График зависимости $d^n - d^2$ для GaFeO_3 .

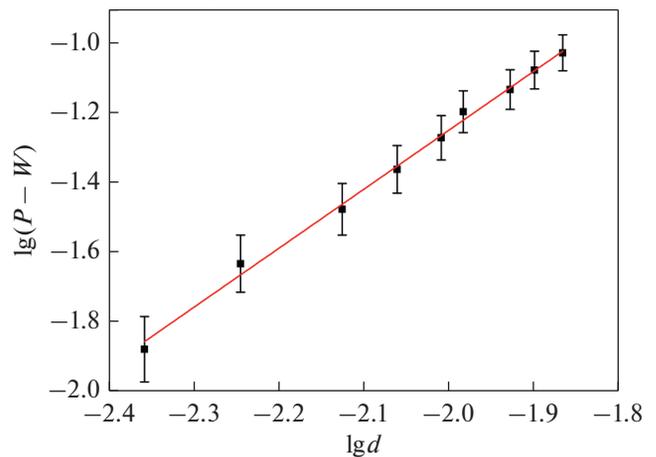


Рис. 6. График зависимости $\lg(P - W)$ от $\lg d$ для GaFeO_3 .

гих других ортоферритах [22] и может быть математически описано законом Хейса и Кендалла [23], который является модифицированной формой закона Кика. Закон Кика [24] задается уравнением:

$$P = K_1 d^n \tag{2}$$

или

$$\lg P = \lg K_1 + n \lg d, \tag{3}$$

где K_1 – стандартная константа твердости, n – индекс Мейера, который равен 2 для всех инденторов.

Из рис. 4 видно, что тангенс угла наклона был рассчитан по графику, $\lg P - \lg d$, и оказался равным $n = 1.48$, что меньше 2. Следовательно, закон Кика становится недействительным, и поэтому закон Хейса и Кендалла был использован для объяснения отмеченного расхождения, используя следующее уравнение:

$$P - W = K_2 d^2, \tag{4}$$

где W – малое давление сопротивления, K_2 – постоянный по величине коэффициент пропорцио-

нальности, $n = 2$ – логарифмический индекс. W воздействует на материал при приложении нагрузки, и это считается функцией испытываемого материала.

Подставляя значение P в уравнение (4), получаем:

$$W = K_1 d^n - K_2 d^2 \tag{5}$$

или

$$d^n = \left(\frac{K_2}{K_1} \right) d^2 + \frac{W}{K_1}. \tag{6}$$

Наклон графика $\lg P$ от $\lg d$ дает значение n . Аналогично значения K_1 , K_2 и W могут быть вычислены из графика зависимости d^n от d^2 , как показано на рис. 5.

Для определения этих констант использована подгоночная программа. График зависимости $\lg(P - W)$ от $\lg d$, как показано на рис. 6, дает значение $n \approx 2$ для $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, где $x = 1.0$, (в дальнейшем будет записывать GaFeO_3), что свидетельствует о справедливости теории, включающей концепцию давления сопротивления (W). Аналогичные графи-

Таблица 3. Результаты анализа микротвердости кристаллов $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Концентрация Fe	n	K_1 , кг/мм ²	K_2 , кг/мм ²	W , $\times 10^{-3}$ кг	H_V , кг/мм ²
$x = 0.8$	1.527	67.933	623.512	8.293	1156
$x = 1.0$	1.485	59.444	554.498	6.842	1028
$x = 1.2$	1.468	46.981	494.861	6.398	917

ки были построены для других составов ($x = 0.8, 1.2$), и данные по n, K_1, K_2 и W , определенные таким образом для $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, приведены в табл. 3.

Применение закона Хейса и Кендалла дает независимое от нагрузки значение H_V из уравнения:

$$H_V = 1.8544 \frac{P-W}{d^2} \quad (7)$$

или

$$H_V = 1.8544 K_2. \quad (8)$$

Независимые от нагрузки значения H_V , рассчитанные для кристаллов $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, также приведены в табл. 3.

3.2.3. Механика разрушения

На вязкость разрушения K_c материала влияют трещины, возникающие в кристалле. В результате вдавливания в материал индентора могут образовываться два типа систем трещин. Это системы медианных трещин и трещин Палмквиста. Переход от вторых к первым реализуется при конкретной величине c/a , где c — это длина трещины, замеренной от центра индентационного отпечатка (ИО) до ее конца, a — это половина диагонали ИО. Вязкость разрушения K_c , рассчитывается из соотношения

$$K_c = \frac{P}{\beta_0 c^{3/2}}, \quad (9)$$

где для виккерсовского индентора β_0 взято как 7. Приведенное выше уравнение. (9) основано на

том факте, что зарождение трещин может быть результатом поля упругих напряжений, возникающего под индентором во время его вдавливания [25]. Когда $c/a < 2.5$, трещины идентифицируются как трещины Палмквиста, и K_c был рассчитан из соотношения

$$K_c = \frac{P}{\beta_0 a l^{1/2}}, \quad (10)$$

где $l = c - a$ представляет средняя длина трещины Палмквиста. В случае $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ трещины начинают появляться при нагрузке 30 г для всех концентраций x , и постепенно длина трещины увеличивается и становится более заметной по мере увеличения нагрузки. Первоначально образовавшиеся трещины являлись трещинами Палмквиста, и поэтому для расчета вязкости разрушения K_c было использовано уравнение (10). Затем, по мере увеличения нагрузки, трещины становились трещинами срединного типа и для расчета K_c , следовательно, было использовано уравнение (9). Было замечено, что K_c сильно зависит от длины поверхностной трещины, что может быть связано с наличием остаточного поверхностного напряжения [26]. Изображение индентационной трещины на поверхности монокристалла GaFeO_3 представлено на рис. 7.

Также было замечено, что по мере увеличения концентрации Fe трансформация от трещин Палмквиста к срединным трещинам происходит очень постепенно, как показано на рис. 8. Это означает, что присутствие большего

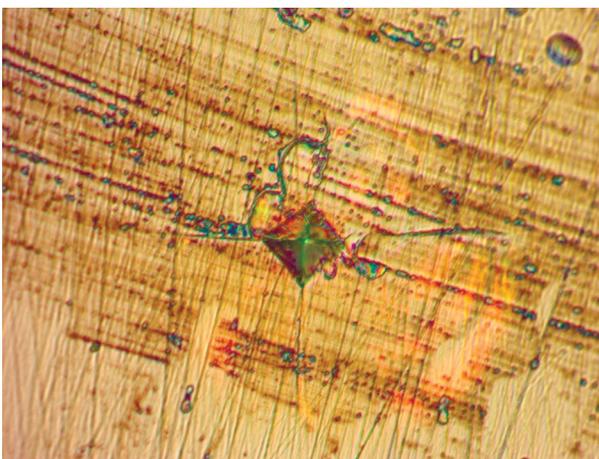


Рис. 7. Изображение индентационной трещины на поверхности кристалла GaFeO_3 .

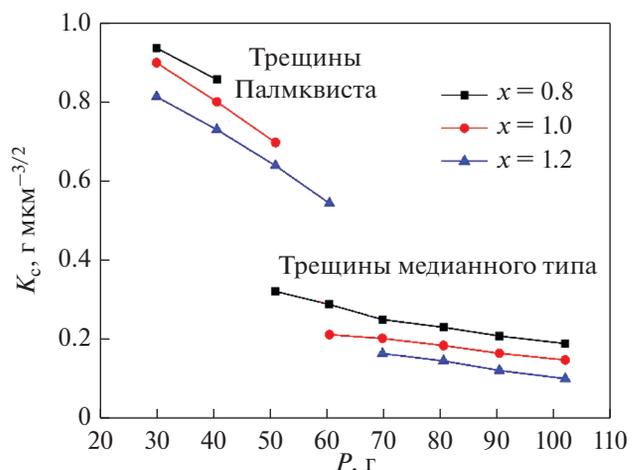


Рис. 8. Изменение вязкости разрушения K_c при нагрузке P .

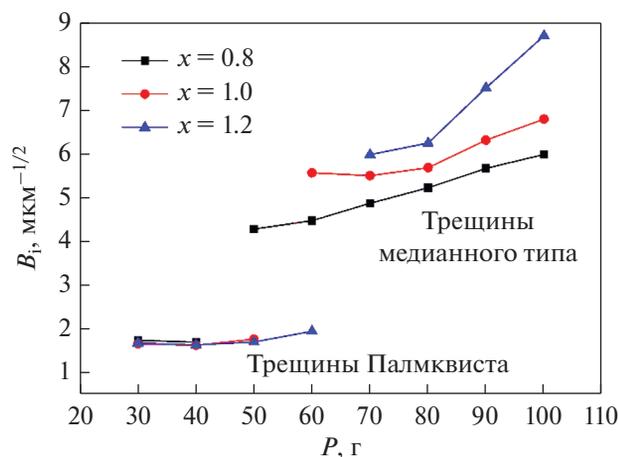


Рис. 9. Изменение показателя хрупкости при нагрузке.

количества атомов Fe в решетке пытается противостоять разрушению, но, тем не менее, преобладает образование трещин.

3.2.4. Индекс хрупкости и предел текучести

Хрупкость – это важное свойство, которое дает представление о разрушении, произошедшем в материале. Индекс хрупкости B_i рассчитывается из соотношения

$$B_i = \frac{H_V}{K_c}. \quad (11)$$

Зависимость индекса хрупкости от нагрузки для кристаллов $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ представлена на рис. 9.

Происходит внезапный скачок индекса хрупкости, когда характер трещин меняется от типа Палмквиста на медианный тип. Очевидно, что индекс хрупкости для трещин срединного типа выше, чем у

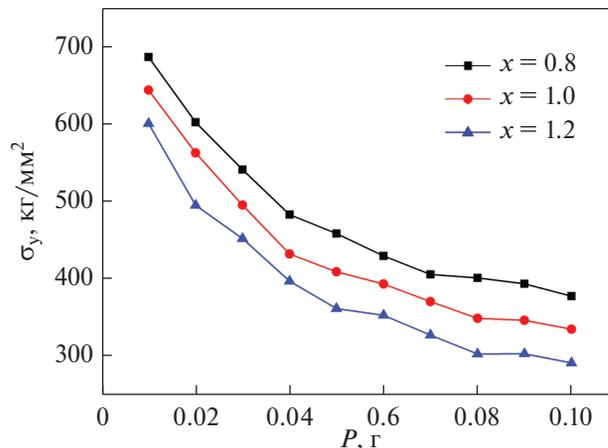


Рис. 10. График зависимости предела текучести от нагрузки.

трещин Палмквиста. Можно видеть, что для всех концентраций x в $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ индекс хрупкости остается почти одинаковым при появлении трещин Палмквиста, но после перехода к трещинам срединного типа значения B_i различаются для разных составов. Таким образом, содержание Fe в значительной степени влияет на трещины срединного типа.

Предел текучести σ_y можно рассчитать по значению твердости [27]. Поскольку индекс Мейера n меньше 2 для кристаллов $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, приведенная ниже формула [28] используется для вычисления σ_y :

$$\sigma_y = \frac{H_V}{3}. \quad (12)$$

Различные механические параметры, полученные в результате вышеуказанных исследований для монокристаллов GaFeO_3 , приведены в табл. 4.

Таблица 4. Микротвердость (H_V), вязкость разрушения (K_c), индекс хрупкости (B_i), предел текучести (σ_y) и тип трещин для кристаллов GaFeO_3

P , г	H_V , кг/мм ²	K_c , г мкм ^{-3/2}	B_i , мкм ^{1/2}	σ_y , кг/мм ²	c/a	Тип трещин
10	192	–	–	643	–	–
20	1686	–	–	562	–	–
30	1483	0.898	1.650	494	2.035	Палмквиста
40	1294	0.799	1.618	431	2.189	Палмквиста
50	1224	0.697	1.756	408	2.418	Палмквиста
60	1178	0.211	5.572	392	2.612	Срединный
70	1109	0.201	5.504	369	2.730	Срединный
80	1044	0.183	5.687	348	2.830	Срединный
90	1037	0.164	6.317	345	3.063	Срединный
100	1002	0.147	6.802	334	3.25	Срединный

Поскольку σ_y прямо пропорционально H_V , очевидно, что зависимость σ_y от нагрузки аналогична поведению H_V от нагрузки P , как показано на рис. 10. Таким образом, предел текучести уменьшается с увеличением нагрузки.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Монокристаллы феррита галлия $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ ($x = 0.8, 1$ и 1.2) выращены методом зонной плавки, обеспечиваемой фокусировкой лучей от галогеновых источников света. Состав кристаллов был подтвержден ЭДР анализом. Линейное увеличение параметров решетки с увеличением содержания железа отражает проявление закона Вегарда. Значения микротвердости кристаллов $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ не зависели от продолжительности индентирования, что свидетельствует о несущественности влияния ползучести (крипа). Закон Хейса—Кендалла был использован для объяснения нелинейности микротвердости при приложенной нагрузке. H_V уменьшается с содержанием Fe из-за расширения решетки. Зарождение трещин происходило при нагрузке 30 г, и довольно интенсивно при нагрузке около 70 г и выше — почти для всех композиций Fe. Изменение типа трещин от Палмквиста до срединного происходило в $GaFeO_3$ при нагрузке 60 г. Вместе с тем, это превращение происходило очень постепенно с увеличением концентрации Fe, что свидетельствует о том, что $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ пытался противостоять разрушению, но трещины преобладали.

Авторы очень благодарны за любезную поддержку и ценные предложения, данные доктором S. Ganesamoorthy из Индийского Центра атомных исследований им. Индиры Ганди, г. Калпаккам, шт. Тамилнад, при выполнении данной работы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в связи с публикацией данной работы. Это исследование не получило какого-либо конкретного гранта от финансирующих агентств в государственном, коммерческом или некоммерческом секторах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Remeika J.P.* $GaFeO_3$: A Ferromagnetic-Piezoelectric Compound // *J. Appl. Phys.* 1960. V. 31. S263.
2. *Frankel R.B., Blum N.A., Foner S., Freeman A.J., Schieber M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1965. 15. P. 958.
3. *Srimathy B., Bhaumik Indranil, Ganesamoorthy S., Bhatt R., Karnal A.K., Kumar J.* On the Neel temperature and magnetic domain wall movements of $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ single crystals grown by floating-zone technique // *J. Alloys. Compd.* 2014. V. 590. P. 459–464.
4. *Scott J.F.* Multiferroic memories // *Nat. Mater.* 2007. V. 6. P. 256–257.
5. *O. Badr Hussein, Champagne Aurélie, Ouisse Thierry, Charlier Jean-Christophe, Barsoum Michel W.* Elastic properties and hardness values of V_2AlC and Cr_2AlC single crystals // *Phys. Rev. Mater.* 2020. V. 4. P. 083605.
6. *Mahendra K., Udayashankar N.K.* Investigation on mechanical and temperature dependent electrical properties of potassium hydrogen oxalate oxalic acid dihydrate single crystal // *Phys. Lett. A.* 2020. V. 384. P. 126475.
7. *Bagheripoor Mahdi, Klassen Robert.* The effect of crystal anisotropy and pre-existing defects on the incipient plasticity of FCC single crystals during nanoindentation // *Mech. Mater.* 2020. V. 143. P. 103311.
8. *Zhang Zhongkui, Wen Zhixun, Yue Zhufeng.* Nanoindentation study and mechanical property analysis of nickel-based single crystal superalloys // *Mater. Res. Express.* 2020. V. 7. P. 096509.
9. *Iwase Kenji, Mori Kazuhiro.* Crystal Structure, Microhardness, and Toughness of Biomineral $CaCO_3$ // *Cryst. Growth. Des.* 2020. V. 20. P. 2091–2098.
10. *Zhou Dengshan, Chen Zhenghao, Ehara Kazuki, Nitsu Kodai, Tanaka Katsushi, Inui Haruyuki.* Effects of annealing on hardness, yield strength and dislocation structure in single crystals of the equiatomic Cr–Mn–Fe–Co–Ni high entropy alloy // *Scr. Mater.* 2021. V. 191. P. 173.
11. *Yin Chao, Bonny Giovanni, Terentyev Dmitry.* Anisotropy in the hardness of single crystal tungsten before and after neutron irradiation // *J. Nucl. Mater.* 2021. V. 546. P. 152759.
12. *Kotru P.N., Raina K.K., Kachroo S.K.* Characterization and thermal behaviour of praseodymium tartrate crystals grown by the silica gel technique // *J. Mater. Sci.* 1984. V. 19. P. 2582.
13. *Bhat Monita, Kaur Balwinder, Bamzai K.K., Kotru P.N., Wanklyn B.M.* Mechanical behaviour and fracture mechanism of flux grown holmium orthoferrite single crystals // *J. Phys. Chem. Solids.* 2004. V. 65. P. 1359–1365.
14. *Townsend D., Field J.E.* Fracture toughness and hardness of zinc sulphide as a function of grain size // *J. Mater. Sci.* 190. V. 25. P. 1347.
15. *Mott B.W.* Microindentation Hardness Testing, Butterworths, London, 1966. P. 9.
16. *Ramy Abdallah Abdel Rahim, Eman M. S. Elbahrawy.* The indentation size effect and its role in microhardness measurements of two viscoelastic materials under different loads and times // *Al-Azhar J. Dental Science.* 2017. V. 20. P. 45–51.
17. *Lal B., Bamzai K.K., Kotru P.N.* Mechanical characteristics of melt grown doped $KMgF_3$ crystals // *Mater. Chem. Phys.* 2002. V. 78. P. 202–207.
18. *Borc Jarosław, Sangwa Keshral, Świetlicki Michał, Chocyk Dariusz, Gładyszewski Grzegorz.* Vickers microindentation deformation of different cleavage faces of potassium bichromate single crystals: Anisotropy in microhardness and crack formation // *Mater. Sci. Eng. A.* 2020. V. 790. P. 139642.
19. *Kandhan S., Tamil Arasan B., Jagan R., Aravindhan S., Srinivasan S., Anbalagan G.* Structural, linear and non linear optical, electrical, piezoelectric and thermal investigation on new semi-organic single crystal for microelectronics and high power laser applications: A bromium di-hydrogen borate hydrate // *Opt. Mater.* 2020. V. 109. P. 110261.
20. *Palani Geetha, Chithambaram V.* A study on structural, microhardness, dielectric and antimicrobial properties

- of TSMnAc crystal // Mater. Res. Innov. 2020. V. 24. P. 1772448.
21. *Dhar P.R., Bamzai K., Kotru P.N.* Deformation and microhardness studies on natural apophyllite crystals // Cryst. Res. Technol. 1997. V. 32. P. 537–544.
 22. *Sharma K.K., Kotru P.N., Wanklyn B.M.* Microindentation studies of flux-grown ErFeO_3 single crystals // Appl. Surf. Sci. 1994. V. 81. P. 251–258.
 23. *Hays C., Kendall E.G.* An analysis of Knoop microhardness // Metallography. 1973. V. 6. P. 275.
 24. *Kick F.* Das Gesetz der proportionalen Widerstände und seine Anwendung, Felix, Leipzig, 1885.
 25. *Lawn B.R., Evans A.G., Marshall D.B.* Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics: The Median/Radial Crack System // J. Am. Ceram. Soc. 1980. V. 63. P. 574–581.
 26. *Tickoo R., Tandon R.P., Bamzai K.K., Kotru P.N.* Microindentation studies on samarium-modified lead titanate ceramics // Mater. Chem. Phys. 2003. V. 80. P. 446–451.
 27. *Cahoon J.P., Broughton W.H., Katzuk A.R.* The determination of yield strength from hardness measurements // Metall. Trans. 1971. V. 2. P. 1979–1983.
 28. *Daniels F.W., Dunn C.G.* The effect of orientation on Knoop hardness of single crystals of zinc and silicon ferrite // T. Am. Soc. Metal. 1949. V. 41. P. 419–442.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 620.197.539.538

ВЛИЯНИЕ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ, ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ И АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ Cr–Ni–Al–C–N, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО КАТОДНО-ДУГОВОГО ИСПАРЕНИЯ

© 2021 г. Ф. В. Кирюханцев-Корнеев^{a, *}, А. Д. Сытченко^a,
А. Н. Шевейко^a, В. А. Горшков^b, Е. А. Левашов^a

^aНациональный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия

^bИнститут структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН,
ул. Академика Осипьяна, 8, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.04.2021 г.

После доработки 04.08.2021 г.

Принята к публикации 05.08.2021 г.

Покрытия Cr–Ni–Al–C–N наносили методом импульсного катодно-дугового испарения (РСАЕ) в среде аргона, азота и этилена с использованием катода Cr₃C₂–NiAl, полученного с помощью самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Структура покрытий исследована методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда и рамановской спектроскопии. Механические и трибологические свойства были исследованы методами наноиндентирования и трибологического тестирования по схеме “pin-on-disk”. Антикоррозионные свойства оценивали методом вольтамперометрии в среде 1 N H₂SO₄. Нереакционное покрытие, осажденное в инертной среде Ar, содержало ГЦК-фазу Cr₃C₂ с размером кристаллитов <20 нм. Осаждение в реакционных средах C₂H₄ и N₂ привело к аморфизации покрытий. Образцы, осажденные в аргоне и азоте, показали высокую твердость 24–25 ГПа. Осаждение покрытий в C₂H₄ привело к снижению твердости на 40%. Однако углеродсодержащий образец характеризовался относительно низким коэффициентом трения на уровне 0.28, а также лучшей износо- и коррозионной стойкостью, благодаря положительному влиянию фазы DLC.

Ключевые слова: импульсное катодно-дуговое испарение, покрытия, Cr₃C₂, NiAl, механические, трибологические и антикоррозионные свойства

DOI: 10.31857/S0015323021120044

ВВЕДЕНИЕ

Для нанесения защитных покрытий различного назначения (износо-, жаро- и коррозионно-стойких) в настоящее время активно применяют высокоточные технологии, такие как высокоэнергетическое импульсное магнетронное напыление [1], электроискровое легирование (electrospark alloying, ESA) и импульсное катодно-дуговое испарение (pulsed cathodic arc evaporation, РСАЕ) [2] с использованием керамических или композитных электродных материалов, изготовленных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Применение импульсного питания позволяет предотвратить интенсивное разрушение керамики вследствие термоудара [2–4]. Нанесение тонкого поверхностного слоя позволяет модифицировать широкий спектр подложек и придать им повышенные твердость, износо-

стойкость и коррозионную стойкость, характерные для объемных керамических, металлокерамических и композитных материалов [5–7]. К основным преимуществам данных технологий следует отнести высокую производительность и высокую адгезионную прочность получаемых покрытий [8]. Высокая прочность сцепления покрытия с подложкой обусловлена либо протеканием металлургических реакций на межфазной границе (ESA) [9], либо бомбардировкой подложки высокоэнергетическими ионами и образованием протяженных псевдодиффузионных слоев между подложкой и растущим покрытием (РСАЕ) [10]. Ключевыми параметрами процесса осаждения для управления свойствами покрытий являются частота и длительность импульсов, средняя и пиковая мощность, энергия разряда и другие электрические характеристики [11, 12]. Дополнительный контроль структу-

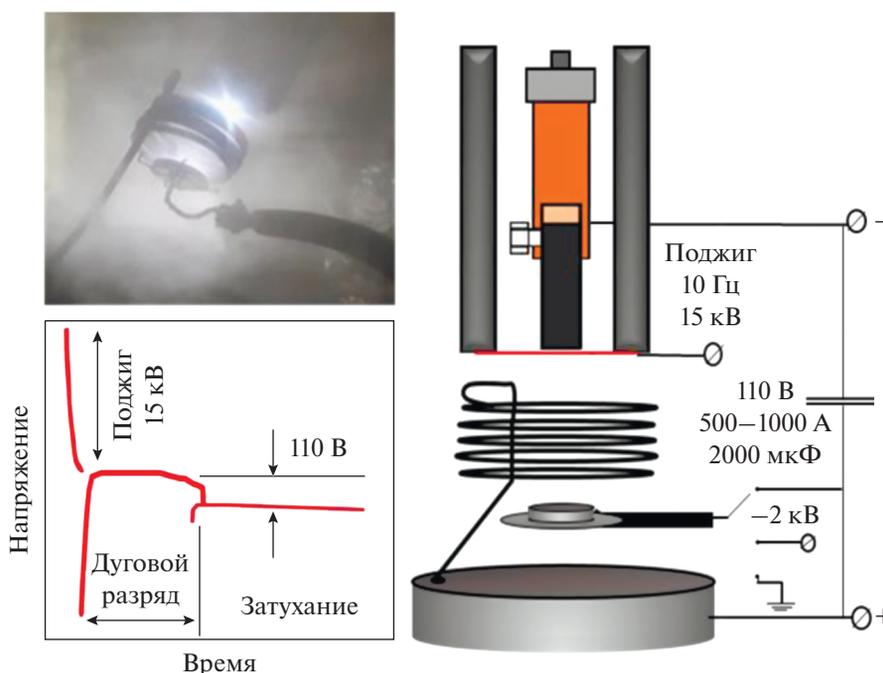


Рис. 1. Фото, схема и зависимость напряжения от времени для блока PCAE.

ры и свойств достигается за счет использования различных газовых сред при нанесении покрытий [13, 14].

Одним из перспективных материалов для нанесения защитных покрытий является карбид хрома. Широко известны покрытия в системе $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ [15–17], также разрабатываются новые составы с улучшенными характеристиками: $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-ZrO}_2$ [18], $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr-CeO}_2$ [19], $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiMo}$ [20], $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCrCoMo}$ [21]. Ранее нами были исследованы покрытия на основе системы $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiAl}$, осажденные методом ESA в токе аргона или воздуха при нормальных условиях [22]. Проведены работы по осаждению покрытий методами магнетронного напыления и электроискрового легирования в вакууме [23]. Было показано, что покрытия, полученные по оптимальным режимам, обладают высокой износостойкостью и низким коэффициентом трения на уровне 0.18. Образцы, нанесенные ионно-плазменными методами при распылении катодов $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiAl}$ в аргоне, характеризуются высокой плотностью и сплошностью [22]. Известно, что улучшить технологические характеристики покрытий можно путем введения дополнительных компонентов посредством осаждения в реакционной атмосфере. Отметим, что покрытия Cr-Ni-Al-C-N , полученные методом PCAE в реакционной среде, ранее изучены не были.

Настоящая работа посвящена получению покрытий методом PCAE при испарении катода $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiAl}$ в различных газовых средах, таких

как аргон, азот и этилен, а также исследованию влияния рабочей среды на свойства получаемых покрытий.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В данной работе для испарения использовали катод $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiAl}$, полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). По сравнению с традиционными методами порошковой металлургии СВС обладает лучшими технико-экономическими показателями, такими как высокая производительность, относительная дешевизна, достигаемая за счет использования более дешевого сырья, и чистота получаемых продуктов. В качестве подложек использовали диски из стали 5140 (40X, состав, вес. %: Fe – 97.0, C – 0.36–0.44, Si – 0.17–0.37, Mn – 0.5–0.8, Cr – 0.8–1.1, Cu – 0.3) размером $\varnothing 30 \times 5$ мм. Покрытия синтезировали на установке на базе откачивающей системы УВМ-2М, в камере которой установлен узел PCAE, оснащенный катодом из наносимого материала, анодами в форме металлического кольца и спирали, а также электродом поджига (рис. 1).

Катод помещают в специальный держатель, изолированный от электрических пробоев с помощью тефлоновой трубки и кварцевой колбы. Поджиг осуществляется через металлическую проволоку. Анодное напряжение подается на водоохлаждаемые спираль и диск, изготовленные из меди. Подложка закрепляется на удерживающем кольце и располагается в пространстве меж-

ду спиралью и диском на расстоянии 20 мм от катода. Энергия дугового разряда накапливается в батарее конденсаторов емкостью 2000 мкФ. Для реализации этой энергии в дуговом разряде используется высоковольтный иницирующий импульс напряжения, подводимый вблизи катода. Напряжение и частота поджига составляли 15 кВ и 10 Гц соответственно. Напряжение, подаваемое на анод, находилось вблизи значения 110 В, ток при этом достигал 1 кА. Давление рабочих газов, Ar (99.9995%), N₂ (99.999%) и C₂H₄ (99.95%) составляло 0.4 Па, остаточное давление 4×10^{-3} Па. Подложки подвергали ультразвуковой очистке в изопропиловом спирте. Затем после помещения в вакуумную камеру, на подложку в первые 2–3 мин подавали анодное напряжение для нагрева за счет электронной бомбардировки. Далее в течение 5 мин проводили формирование псевдодиффузионного слоя при плавном понижении от –2 до 0 кВ отрицательного напряжения смещения, подаваемого на подложку. Перед осаждением покрытий в реакционных средах проводили нанесение подслоя при испарении катода в аргоне в течение 1–2 мин.

Для структурного анализа использовали сканирующий электронный микроскоп Hitachi S-3400N с системой энергодисперсионного анализа NORAN System 7. Профили распределения элементов получали с помощью оптического эмиссионного спектрометра тлеющего разряда Profiler-2 HORIBA-JY согласно методике [24]. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре D8 ADVANCE компании Bruker с использованием CuK α -излучения. Расчет размера кристаллитов проводили с использованием формулы Дебая–Шеррера. Исследования методом Рамановской спектроскопии проводили на приборе NTEGRA NT-MDT с использованием красного лазера (длина волны 633 нм). Механические характеристики, такие как твердость (H), модуль упругости (E), упругое восстановление (I), исследовали на нанотвердомере Nanohardness Tester (CSM Instruments) при нагрузке 4 мН. Расчет параметров проводили по методу Оливера–Фарра. Значения твердости рассчитывали как отношение максимальной нагрузки к площади проекции восстановленного отпечатка, модуль упругости определяли исходя из площади проекции отпечатка, контактной жесткости, рассчитываемой по наклону верхней трети кривой разгрузки, коэффициента Пуассона и параметров индентора. Трибологические испытания проводили на автоматизированной машине трения Tribometer (CSM Instruments) по схеме “pin-on-disk” с помощью контртела из Al₂O₃ при линейной скорости 10 см/с и нагрузке 1 Н. Фрактографические исследования канавок износа с последующим вычислением величины приведенного износа проводили на оптическом профилометре Veeco

WYKO NT1100. Для экспериментов по определению коррозионной стойкости использовали трехэлектродную ячейку с потенциостатом “Voltalab PST050”. Испытания проводили в 1 N H₂SO₄ при температуре 25°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Состав покрытий, определенный методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР), может быть записан следующим образом: Cr_{47.0}Ni_{5.2}Al_{1.3}C_{46.5} (покрытие 1), Cr_{37.8}Ni_{7.8}Al_{1.4}C_{10.3}N_{42.7} (покрытие 2), и Cr_{20.8}Ni_{6.0}Al_{3.0}C_{70.2} (покрытие 3). На поверхности всех покрытий наблюдаются выраженные включения конденсированной капельной фазы, появившейся в результате плавления и испарения катодного материала (рис. 2а). Данный поверхностный дефект является особенностью катодно-дуговых покрытий [25]. Для всех покрытий концентрация капель преимущественно сферической формы находилась в пределах 13–15% от площади покрытий.

Отметим, что толщина покрытий 1, 2 и 3, определенная из профилей ОЭСТР, составила 1.0, 0.6 и 2.3 мкм соответственно.

Согласно СЭМ-изображениям поперечных изломов, все покрытия показали схожую плотную однородную структуру. На поверхности покрытий заметна капельная фаза; дефектов внутри покрытий не наблюдали. Для реакционных покрытий четко прослеживается подслоя, осажденный в среде Ar (рис. 2б).

Согласно данным РФА, на дифрактограммах всех покрытий были выявлены пики подложки Fe (JCPDS 06-0696) и твердого раствора Ni(Al,Cr) (JCPDS 16-17228) (рис. 2в). Для покрытий, полученных в Ar и N₂, были найдены пики, связанные с отражениями от плоскостей (201), (211) и (121) ГЦК-фазы на основе Cr₃C₂ (JCPDS 89-2723). Размер кристаллитов Cr₃C₂ не превышал 25 нм для образцов 1 и 2. Осаждение в реакционной среде N₂ дополнительно привело к образованию фазы Cr₂N (JCPDS 35-0803). При переходе к распылению в среде C₂H₄ выявлялись пики от фазы Cr₇C₃ (JCPDS 071-3789), при этом размер кристаллитов составлял 30–50 нм. В диапазоне 2 θ = 35°–50° наблюдали уширенный пик, который, вероятно, связан с образованием аморфного углерода.

Спектры комбинационного рассеяния покрытий Cr–Ni–Al–C–N, полученных в атмосфере Ar, N₂ и C₂H₄, показаны на рис. 2г. Для покрытий, нанесенных в Ar и N₂, не было выявлено характерных пиков. В то время как на спектрах комбинационного рассеяния покрытия, полученного в среде C₂H₄, наблюдаются пики 1330 и 1520 см⁻¹,

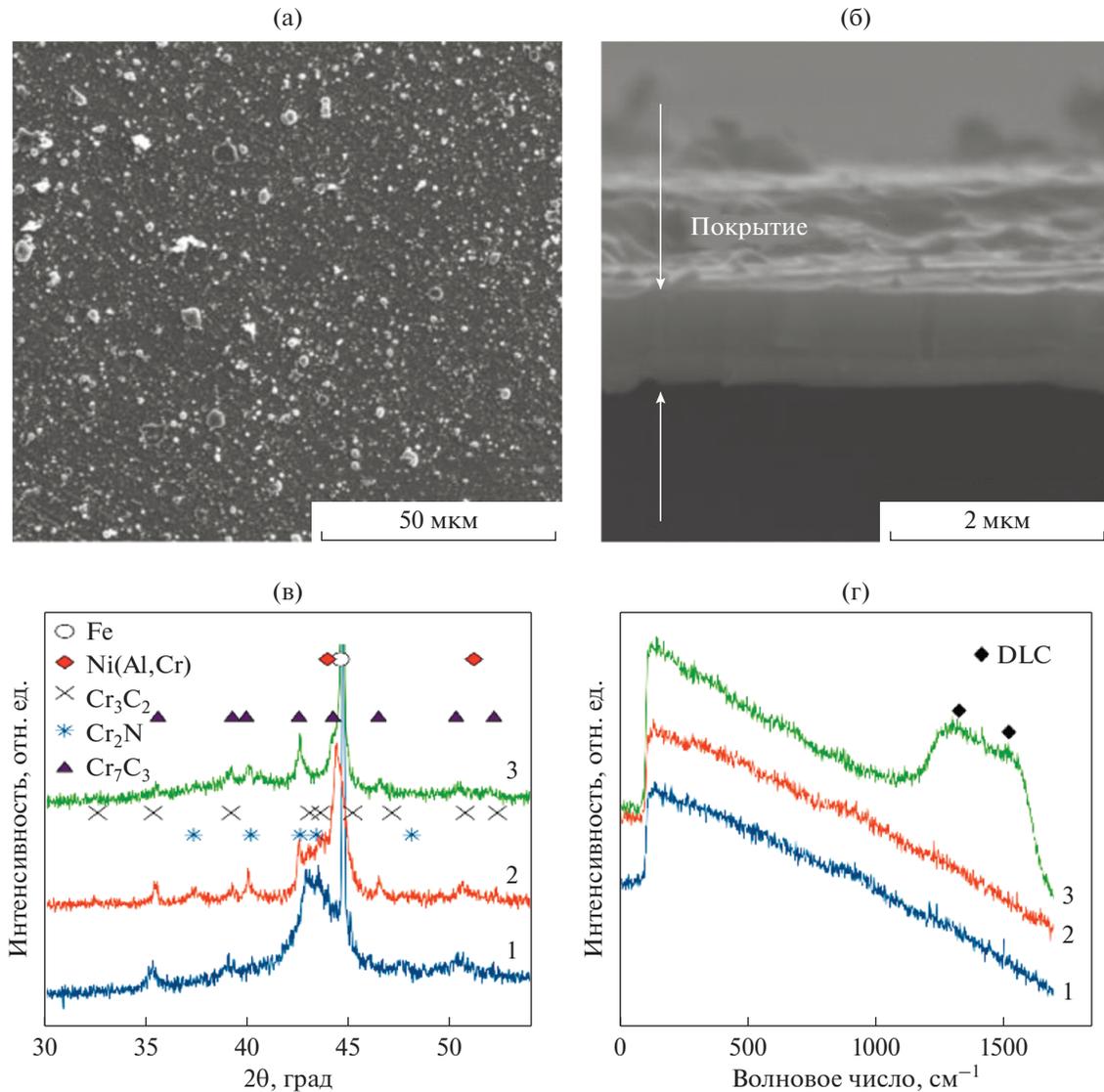


Рис. 2. Типичные СЭМ-изображения поверхности (а) и поперечного сечения (б) покрытия 3, рентгенограммы (в) и спектры комбинационного рассеяния (г) покрытий 1–3.

форма и положение которых аналогичны фазе алмазоподобного углерода DLC [26].

Исследование механических характеристик показало, что покрытие, осажденное в аргоне, обладает твердостью $H = 24 \pm 5$ ГПа, максимальным модулем упругости $E = 305 \pm 37$ ГПа и упругим восстановлением $W = 59\%$ (табл. 1).

При осаждении покрытий в среде N_2 значение твердости практически не изменилось и составило 25 ± 5 ГПа, однако наблюдалось снижение модуля упругости на 8%. При этом образец 2 обладал максимальным упругим восстановлением $W = 70\%$. Похожие результаты, такие как незначительный рост твердости и снижение модуля упругости при увеличении концентрации азота, были получены

Таблица 1. Механические свойства покрытий и подложки

№	Атмосфера	H , ГПа	E , ГПа	W , %	H/E	H^3/E^2 , ГПа
1	Ar	24 ± 5	305 ± 37	59	0.079	0.149
2	N_2	25 ± 5	281 ± 24	70	0.089	0.198
3	C_2H_4	15 ± 3	185 ± 36	66	0.081	0.099
Подложка	—	4	223	12	0.018	0.001

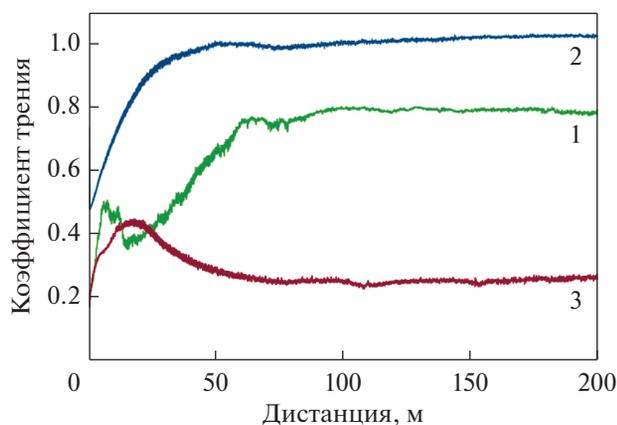
Таблица 2. Трибологические характеристики и коррозионная стойкость покрытий

№	f	$V_w \times 10^{-5}$, мм ³ Н ⁻¹ м ⁻¹	ϕ , мВ	$i_{\text{кор}}$, мкА/см ²
1	0.71	19.9	-198	88
2	0.97	4.8	-203	189
3	0.28	1.5	-210	35

для катодно-дуговых покрытий Al–Cr–B–N в работе [27]. Осаждение в среде этилена привело к снижению твердости на ~40% и модуля упругости на ~35–40%. В то же время упругое восстановление покрытия 3 составило 66%, что на 12% выше значений, полученных для нереакционного покрытия. Снижение твердости при осаждении покрытий в углеродсодержащей среде может быть связано с образованием фазы графита. Подобное явление наблюдали в работах [28, 29]. На основании результатов наноиндентирования были также определены характеристики H/E и H^3/E^2 (табл. 2), которые могут служить показателями износостойкости и характера разрушения покрытий [30].

График зависимости коэффициента трения f от дистанции и средние значения f покрытий 1–3 показаны на рис. 3 и в табл. 2. Характерным для покрытия 1 является наличие этапа приработки на пробеге 0–14 м, после которого f плавно возрастает до значений 0.70–0.76 и сохраняется постоянным до конца испытания. Коэффициент трения азотсодержащего покрытия за 40 м испытания возрос до ~1 и сохранился постоянным на оставшейся дистанции испытания.

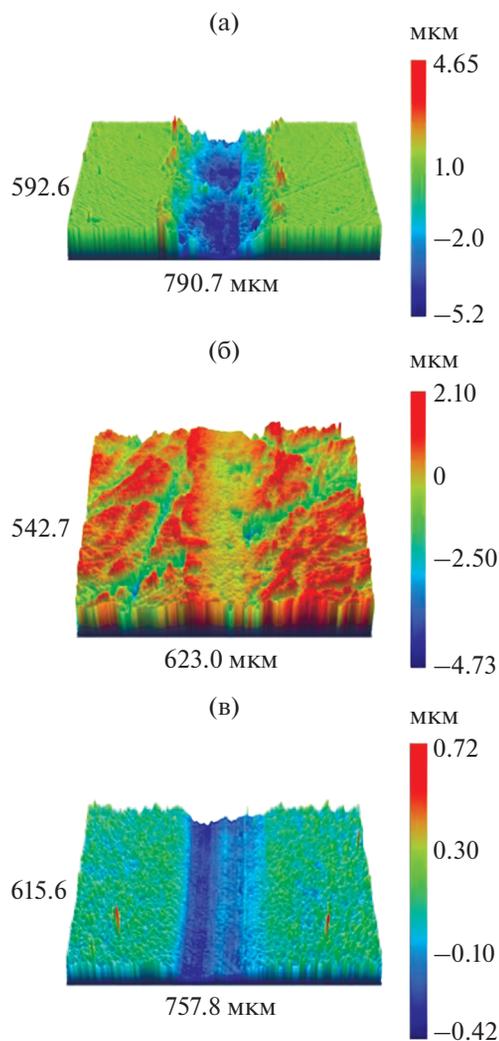
В случае покрытия 3 наблюдали скачок f до 0.44 на пробеге 0–25 м, связанный с этапом приработки покрытия. Углеродсодержащее покрытие показало низкий и стабильный коэффициент трения на уровне ~0.28. Снижение коэффициента трения при осаждении в этилене может быть связано с образо-

**Рис. 3.** Зависимость коэффициента трения от дистанции для покрытий 1–3.

ванием графита на поверхности покрытия, что подтверждается данными спектроскопии комбинационного рассеяния (рис. 2г). В работах [31, 32] показано, что графит в зоне трибоконтакта на изношенной поверхности способствует снижению коэффициента трения за счет смазывающего эффекта.

Согласно 2D- и 3D-профилям, глубина дорожки износа (h_w) покрытия 1, полученного в Ar, составила 5 мкм при толщине 1 мкм, что говорит о полном износе образца 1. Для образца 2 $h_w = 1.5$ мкм, что превышает толщину покрытия и свидетельствует о его износе. Покрытие, полученное в C_2H_4 , характеризовалось $h_w = 0.3$ мкм при толщине 2.3 мкм. Можно сделать вывод, что образец 3 не изнашивался до подложки.

Отметим, что скорость износа покрытий (V_w), определенная по 3D-профилям дорожек трения (рис. 4), снижалась в ~13 и ~3 раза при переходе от Ag и N_2 к распылению в среде C_2H_4 (табл. 2).

**Рис. 4.** 3D-профили дорожек износа покрытий 1 (а), 2 (б), 3 (в).

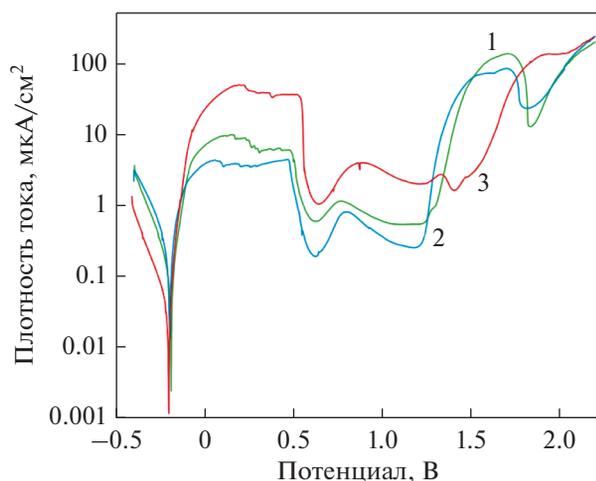


Рис. 5. Поляризационные кривые для покрытий 1–3.

Поляризационные кривые покрытий 1–3 представлены на рис. 5.

Потенциал свободной коррозии (φ) и плотность тока коррозии ($i_{\text{кор}}$), рассчитанная с использованием уравнения Тафеля, сведены в табл. 2. Близкие значения потенциалов коррозии всех испытанных образцов указывают на то, что плотности тока покрытий в основном определяются растворением материала подложки (железа). Для нереакционного покрытия значение плотности тока коррозии составило 88 мкА/см². При переходе к реакционному распылению в среде N₂ для покрытия 2 плотность тока коррозии возросла в ~2 раза и составила 189 мкА/см². Минимальной плотностью тока коррозии 35 мкА/см² характеризовался образец, осажденный в среде C₂H₄. Таким образом, покрытие, полученное в C₂H₄, показало стойкость к коррозионному воздействию в 2.5 и 5.4 раза выше, чем образцы, осажденные в среде Ar и N₂.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом импульсного катодно-дугового испарения электрода Cr₃C₂–NiAl были получены покрытия в атмосфере Ar, N₂ и C₂H₄. Покрытие, осажденное в Ar, содержало фазы Cr₃C₂ и Ni(Al,Cr). Переход к распылению в реакционной среде N₂ способствовал образованию в покрытии дополнительной фазы Cr₂N. Осаждение в C₂H₄ привело к изменению доминирующей фазы Cr₃C₂ на Cr₇C₃; тогда как избыточный углерод выделялся в виде фазы DLC. Образцы, полученные в Ar и N₂, показали близкие значения твердости 24 и 25 ГПа соответственно. При осаждении в углеродсодержащей среде твердость покрытия снизилась на 40% в результате образования относительно мягкой фазы графита. Однако образование свободного

углерода привело к снижению коэффициента трения и росту износостойкости покрытия по сравнению с образцами, осажденными в аргоне и азоте. Покрытие, осажденное в C₂H₄, характеризовалось низкой плотностью тока коррозии на уровне 35 мкА/см², что в 2.5 и 5.4 раза меньше данных, полученных для образцов, осажденных в Ar и N₂, соответственно.

Таким образом, покрытия, осажденные в Ar и N₂, показали лучшие механические характеристики. В то же время углеродсодержащий образец обладал низким коэффициентом трения, высокой износ- и коррозионной стойкостью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (договор № 20-79-10104) в части электрохимических исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kiryukhantsev-Korneev Ph. V., Sheveyko A. N., Vorotilo S. A., Levashov E. A.* Wear-resistant Ti–Al–Ni–C–N coatings produced by magnetron sputtering of SHS-targets in the DC and HIPIMS modes // *Ceramics International*. 2019. V. 46(2). P. 1775–1783.
2. *Kiryukhantsev-Korneev Ph., Sytchenko A., Sheveyko A., Moskovskikh D., Vorotylo S.* Two-Layer Nanocomposite TiC-Based Coatings Produced by a Combination of Pulsed Cathodic Arc Evaporation and Vacuum Electro-Spark Alloying // *Materials*. 2020. V. 13. № 547.
3. *Zhao X., Chen Z., Wang H., Zhang Z., Shao G., Zhang R., Fan B., Lu H., Xu H., Chen D.* The influence of additive and temperature on thermal shock resistance of ZrB₂ based composites fabricated by Spark Plasma Sintering // *Materials Chemistry and Physics*. 2020. V. 240. № 122061.
4. *Antonov M., Hussainova I.* Thermophysical properties and thermal shock resistance of chromium carbide based cermets // *Proc. Estonian Acad. Sci. Eng.* 2006. V. 12. P. 358–367.
5. *Almandoz E., Fernández de Ara J., Martínez de Bujanda J., Fernández Palacio J., José Rodríguez R., Zhang Z., Dong H., Qin Y. García Fuentes G.* CrAlON CAE-PVD coatings for oxidation and wear protection of TZM alloys in FAST sintering applications // *Mater. Chem. Phys.* 2018. V. 208. P. 189–197.
6. *Goncharov V. S., Vasil'ev E. V., Goncharov M. V.* Effect of technological parameters of applying yttrium-containing coatings on their structure and properties // *Phys. Metals. Metallogr.* 2014. V. 115. P. 169–174.
7. *Krause-Rehberg R., Pogrebnyyak A. D., Borisyuk V. N., Kaverin M. V., Ponomarev A. G., Bilokur M. A., Oyoshi K., Takeda Y., Beresnev V. M., Sobol' O. V.* Analysis of local regions near interfaces in nanostructured multicomponent (Ti–Zr–Hf–V–Nb)N coatings produced by the cathodic-arc-vapor-deposition from an arc of an evaporating cathode // *Phys. Metals Metallogr.* 2013. V. 114. P. 672–680.
8. *Kiryukhantsev-Korneev Ph. V., Kuptsov K. A.* Impact wear-resistance of Ti–Cr–B–N coatings produced by pulsed CAE of ceramic target // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1238. № 012003.

9. *Shafyei H., Salehi M., Bahrami A.* Fabrication, microstructural characterization and mechanical properties evaluation of Ti/TiB/TiB₂ composite coatings deposited on Ti₆Al₄V alloy by electro-spark deposition method // *Ceramics International*. 2020. V. 46. P. 15276–15284.
10. *Hovsepian P.E., Ehiasian A.P.* Six strategies to produce application tailored nanoscale multilayer structured PVD coatings by conventional and High Power Impulse Magnetron Sputtering (HIPIMS) // *Thin Solid Films*. 2019. V. 688. № 137409.
11. *Mei H., Ding J.C., Xiao X., Luo Q., Wang R., Zhang Q., Gong W., Wang Q.* Influence of pulse frequency on microstructure and mechanical properties of Al–Ti–V–Cu–N coatings deposited by HIPIMS // *Surface and Coatings Technology*. 2021. V. 405. № 126514.
12. *Ferreira F., Serra R., Oliveira J.C., Cavaleiro A.* Effect of peak target power on the properties of Cr thin films sputtered by HiPIMS in deep oscillation magnetron sputtering (DOMS) mode // *Surface and Coatings Technology*. 2014. V. 258. P. 249–256.
13. *Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Pierson J.F., Kuptsov K.A. and Shtansky D.V.* Hard Cr–Al–Si–B–(N) coatings deposited by reactive and non-reactive magnetron sputtering of CrAlSiB target // *Appl. Surface Sci.* 2014. V. 314. P. 104–111.
14. *Shtansky D.V., Gloushankova N.A., Sheveiko A.N., Kiryukhantsev-Korneev P.V., Bashkova I.A., Mavrín B.N., Ignatov S.G., Filippovich S.Y., Rojas C.* Si-doped multifunctional bioactive nanostructured films // *Surf. Coat Technol.* 2010. V. 205. P. 728–739.
15. *Shi M., Xue Z., Liang H., Yan Z., Liu X., Zhang S.* High velocity oxygen fuel sprayed Cr₃C₂–NiCr coatings against Na₂SO₄ hot corrosion at different temperatures // *Ceramics International*. 2020. V. 46. P. 23629–23635.
16. *Zhang Y., Chong K., Liu Q., Bai Y., Zhang Z., Wu D., Zou Y.* High-temperature tribological behavior of thermally-treated supersonic plasma sprayed Cr₃C₂–NiCr coatings // *Intern. J. Refractory Metals Hard Mater.* 2021. V. 95. № 105456.
17. *Lu H., Shang J., Jia X., Li Y., Li F., Li J., Nie Y.* Erosion and corrosion behavior of shrouded plasma sprayed Cr₃C₂–NiCr coating // *Surface and Coatings Technology*. 2020. V. 388. № 125534.
18. *Suresh V., Jegan A., Kumar S.L.* Microstructure, mechanical and tribological characteristics of plasma and HVOF sprayed Cr₃C₂–PS.ZrO₂ coatings // *Mater. Today: Proceedings*. 2020. V. 33. P. 1137–1143.
19. *Kumar S., Mudgal D., Singh S., Prakash S.* Effect of CeO₂ in Cr₃C₂–NiCr Coating on Superni 600 at High Temperature // *Procedia Mater. Sci.* 2014. V. 6. P. 939–949.
20. *Zhai W., Pu B., Sun L., Wang Y., Dong H., Gao Q., He L., Gao Y.* Influence of molybdenum content and load on the tribological behaviors of in-situ Cr₃C₂–20 wt % Ni composites // *J. Alloys and Compounds*. 2020. V. 826. P. 154180.
21. *Du J.-Y., Li Y.-L., Li F.-Y., Ran X.-J., Zhang X.-Y., Qi X.-X.* Research on the high temperature oxidation mechanism of Cr₃C₂–NiCrCoMo coating for surface remanufacturing // *J. Materials Research and Technology*. 2021. V. 10. P. 565–579.
22. *Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sytchenko A.D., Gorshkov V.A., Levashov E.A.* Mass-transfer kinetics, structure, and tribological properties of coatings deposited on steel in Ar or N₂ + O₂ by electro-spark alloying using Cr₃C₂–NiAl electrodes // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2020. V. 848. № 012087.
23. *Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Shvyndina N.V., Sytchenko A.D., Shtansky D.V., Gorshkov V.A., Levashov E.A.* Healing effect in coatings deposited by hybrid technology of vacuum electro-spark alloying, pulsed cathodic arc evaporation, and magnetron sputtering using Cr₃C₂–NiAl electrodes // *J. Physics: Conference Series*. 2020. V. 1431. № 012027.
24. *Kiryukhantsev-Korneev F.V.* Possibilities of glow discharge optical emission spectroscopy in the investigation of coatings // *Russian J. Non-Ferrous Metals*. 2014. V. 55. P. 494–504.
25. *Martin P.J., Bendavid A.* Review of the filtered vacuum arc process and materials deposition // *Thin Solid Films*. 2001. V. 394. P. 1–14.
26. *Laumer J., Schmidt K., O’Leary S.K.* The relationship between the Raman spectral form and the location of the corresponding sample within the overall thin-film carbon genome // *Solid State Comm.* 2020. V. 322. № 114059.
27. *Warcholinski B., Gilewicz A., Myslinski P., Dobruchowska E., Murzynski D., Kochmanski P., Rokosz K., Raaen S.* Effect of nitrogen pressure and substrate bias voltage on the properties of Al–Cr–B–N coatings deposited using cathodic arc evaporation // *Tribology International*. 2021. V. 154. № 106744.
28. *Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Бондарев А.В.* Структура и свойства антифрикционных покрытий Cu, Cu–C и DLC // *ФММ*. 2019. V. 120. P. 764–770.
29. *Хрущев М.М., Марченко Е.А., Левин И.С., Авдюхина В.М., Рэйяну М.Д., Образцова Е.А., Атаманов М.В.* Особенности структуры и трибологическое поведение хромуглеродных покрытий, полученных магнетронным распылением // *Физика металлов и металловедение*. 2019. V. 120. P. 219–224.
30. *Musil J., Kunc F., Zeman H., Polakova H.* Relationships between hardness, Young’s modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings // *Surface and Coatings Technology*. 2002. V. 154. P. 304–313.
31. *Guo Z., Zhang A., Han J., Meng J.* Microstructure, mechanical and tribological properties of CoCrFeNiMn high entropy alloy matrix composites with addition of Cr₃C₂ // *Tribology International*. 2020. V. 151. № 106436.
32. *Staia M.H., Valente T., Bartuli C., Lewis D.B., Constable C.P., Roman A., Lesage J., Chicot D., Mesmacque G.* Part II: tribological performance of Cr₃C₂–25% NiCr reactive plasma sprayed coatings deposited at different pressures // *Surface and Coatings Technology*. 2001. V. 146–147. P. 563–570.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.018.24;620.178.162.42

МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ Al–Sn, УПРОЧНЕННЫХ ЧАСТИЦАМИ Al₃Fe

© 2021 г. Н. М. Русин^а, А. Л. Скоренцев^{а, *}

^аИнститут физики прочности и материаловедения СО РАН, пр. Академический, 4/2, Томск, 634055 Россия

*e-mail: skoralexan@mail.ru

Поступила в редакцию 04.06.2021 г.

После доработки 03.08.2021 г.

Принята к публикации 18.08.2021 г.

Исследованы триботехнические свойства композитов Al–Fe–Sn при сухом трении по стальному диску при скорости скольжения 0.6 м/с и давлении 1–5 МПа. Образцы для исследований получали методом жидкофазного спекания смеси элементарных порошков. Установлено, что с повышением температуры спекания образцов сопротивление их изнашиванию улучшается и повышается дополнительно при устранении остаточной пористости материала допрессовкой в закрытом штампе. Прочность композитов после допрессовки достигала постоянного высокого значения, величина которого практически не зависела от температуры спекания.

Ключевые слова: композиционный материал, спекание, прочность, износостойкость, сухое трение

DOI: 10.31857/S0015323021120081

ВВЕДЕНИЕ

Существенным недостатком подшипников скольжения из алюминия является их склонность к схватыванию со стальным валом в случае дефицита жидкой смазки на поверхности трения. Вероятность зарождения очага схватывания снижается, а давление схватывания повышается, если в состав Al матрицы вводят вещества типа олова, способные размазываться по поверхности трения в виде тонких разделительных пленок [1–3]. Композиционные материалы (КМ) с большой долей мягких фаз используются обычно в виде антифрикционных покрытий твердых подшипниковых вкладышей (ГОСТ 14113–78).

Для повышения твердости Al-сплавов в них вводят твердые керамические частицы [4–6]. Однако их поверхность плохо смачивается оловом, и при кристаллизации расплава образуются слабые межфазные границы. С целью сохранения высокой прочности антифрикционного КМ площадь таких границ стремятся минимизировать путем снижения объемной доли олова или его замены частицами материала типа графита [7–9].

С целью увеличения прочности межфазных границ твердые керамические частицы в композитах Al–Sn можно заместить алюминидом, хорошо смачиваемыми и жидким Sn, и Al. Причем, твердые частицы необязательно вводить в расплав готовыми, они могут быть получены “*in situ*” вследствие реакции между алюминиевой основой

и железом [10]. Во избежание проблемы однородного перемешивания расплава с большим содержанием частиц твердой фазы, такие КМ можно получать методами порошковой металлургии. Например, в ходе спекания прессовок из элементарных порошков были получены двухфазные КМ “Al–Al₃Fe”, обладающие повышенной износостойкостью по сравнению с обычными алюминиевыми сплавами и не уступающие по триботехническим свойствам оловянистым бронзам [11].

Поскольку алюминид Al₃Fe частично растворим в жидком алюминии [12], он хорошо им смачивается и образует с матрицей прочную адгезионную границу при кристаллизации расплава. Растворимость железа в жидком олове также растет с температурой [13]. Отсюда следует, что можно не опасаться формирования в композите Al–Fe–Sn слабых адгезионных границ между добавками и смело увеличивать содержание олова до высокой оптимальной концентрации 35–40 мас. %, определенной в работе [14]. Однако ранее такие композиционные материалы спеканием не получали и не исследовали. Поэтому основной целью настоящей работы является исследование триботехнических свойств указанных КМ при сухом трении, с тем чтобы установить целесообразность введения большого количества олова в алюмоматричный КМ, упрочненный частицами интерметаллидов.

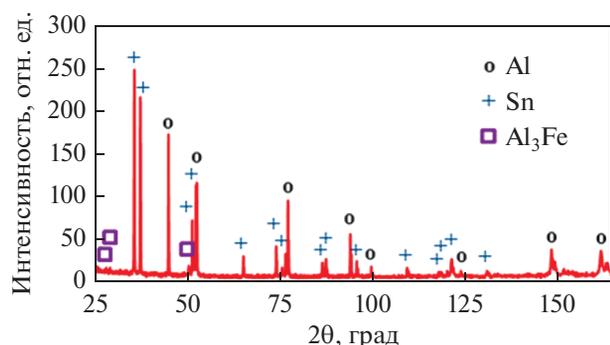


Рис. 1. Дифрактограмма спеченного при 490°C композита KM40.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для формирования композитов со сложным фазовым составом использовали смеси порошков алюминия марки АСД-4, железа марки ПЖ-4 и олова марки ПО 2. Так в смесь, обозначаемую далее KM20, помимо алюминия входили 8 мас. % (5 ат. %) Fe и 21 мас. % (6 ат. %) Sn, а в смесь, обозначаемую KM40, входили 7 мас. % (5 ат. %) железа и 38 мас. % (13 ат. %) олова. После смешивания порошки прессовали в плотные брикеты с пористостью ~5% и подвергали спеканию в вакуумной печи марки СНВЭ, при остаточном давлении атмосферных газов не выше 10^{-2} Па. Спекание проводили при температурах ниже и выше точки плавления алюминия с выдержкой 1 ч. Спеченные брикеты подвергали дополнительному уплотнению при 250°C в закрытой пресс-форме под давлением, трехкратно превышающем предел текучести Al. Плотность образцов определяли по методу Архимеда, путем гидростатического взвешивания.

Шлифы для металлографических исследований готовили по следующей методике: поверхность образца шлифовали на наждачных бумагах с убывающим размером абразивных частиц, а затем на сукне с нанесенной на него алмазной пастой, содержащей частицы менее 1 мкм. Полированные поверхности дополнительно протравливали в 4%-ном растворе азотной кислоты в этиловом спирте. Для анализа структуры и состава поверхности шлифов использовали оптический и сканирующий электронный LEO EVO 50 (Zeiss, Германия) микроскопы, предоставленные ЦКП “НАНОТЕХ” ИФПМ СО РАН (ЦКП ТНЦ СО РАН).

Данные для рентгенофазового анализа были получены с помощью дифрактометра ДРОН-7, с использованием CoK_α -излучения без монохроматора при симметричной схеме отражения. Съемку проводили в интервале углов $25^\circ \leq 2\theta \leq 165^\circ$ с шагом 0.05° . Для обработки результатов использовали

программный комплекс PDWin (Буревестник, Россия).

Триботехнические свойства композитов определяли при сухом трении по стальному контртелу по схеме “палец–диск” на установке фирмы “Tribotechnic” (Франция). Коэффициент трения μ рассчитывался автоматически встроенным компьютером. Линейную интенсивность изнашивания I_h образцов сечением 2×2 мм определяли по формуле: $I_h = \Delta/L$ [мкм/м], где Δ – толщина изношенного слоя при прохождении пути трения длиной L , измеренная с помощью микрометра. Точность значения I_h составила ± 0.02 [мкм/м]. Поверхности контртел перед началом трибологических испытаний готовили по методике, используемой для приготовления шлифов. Давление на поверхность трения P составляло 1–5 МПа, скорость скольжения V – 0.6 м/с, путь трения L – 1000 м. Механические характеристики материалов определяли при сжатии прямоугольных образцов на универсальной испытательной машине Instron-1185 при скорости осаживания 0.5 мм/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В спекаемых двухкомпонентных порошковых смесях твердое соединение Al_3Fe интенсивно образуется при температуре $\sim 650^\circ\text{C}$, близкой к плавлению эвтектики Al–Fe [15]. Однако олово плавится при 231°C . Его расплав проникает по границам зерен алюминиевых порошинок и насыщается алюминием. Достигнув порошинок железа, он хорошо их смачивает и фрагментирует на отдельные зерна, в которые диффундирует растворенный в олове алюминий, образуя интерметаллид Al_3Fe . Увеличение площади поверхности реакции приводит к быстрому сплавообразованию, и свободное железо в образцах полностью замещается указанным соединением уже при 490°C спекания (рис. 1). Данные результаты согласуются с [13], где сообщается, что равновесный фазовый состав сплавов Al–Fe–Sn в алюминиевом углу диаграммы при 320 и 700°C образуют олово, алюминий и соединение Al_3Fe .

За счет растворения атомов Al в порошках железа объем последних возрастает почти в 4 раза, и на их месте формируются кластеры, состоящие из тугоплавких частиц Al_3Fe , разделенных тонкими прослойками Sn. Ввиду завершения реакции сплавообразования при низкой температуре спекания ($T_{\text{сп}}$), дальнейший ее подъем на фазовый состав KM40 и KM20 не влияет, хотя частицы Al_3Fe при этом укрупняются, а среднее расстояние между ними увеличивается (рис. 2).

Условный предел текучести композитов $\sigma_{0.2}$ также не зависел от температуры спекания и имел практически постоянную величину ~ 60 МПа (табл. 1). Низкое ее значение указывает, что по-

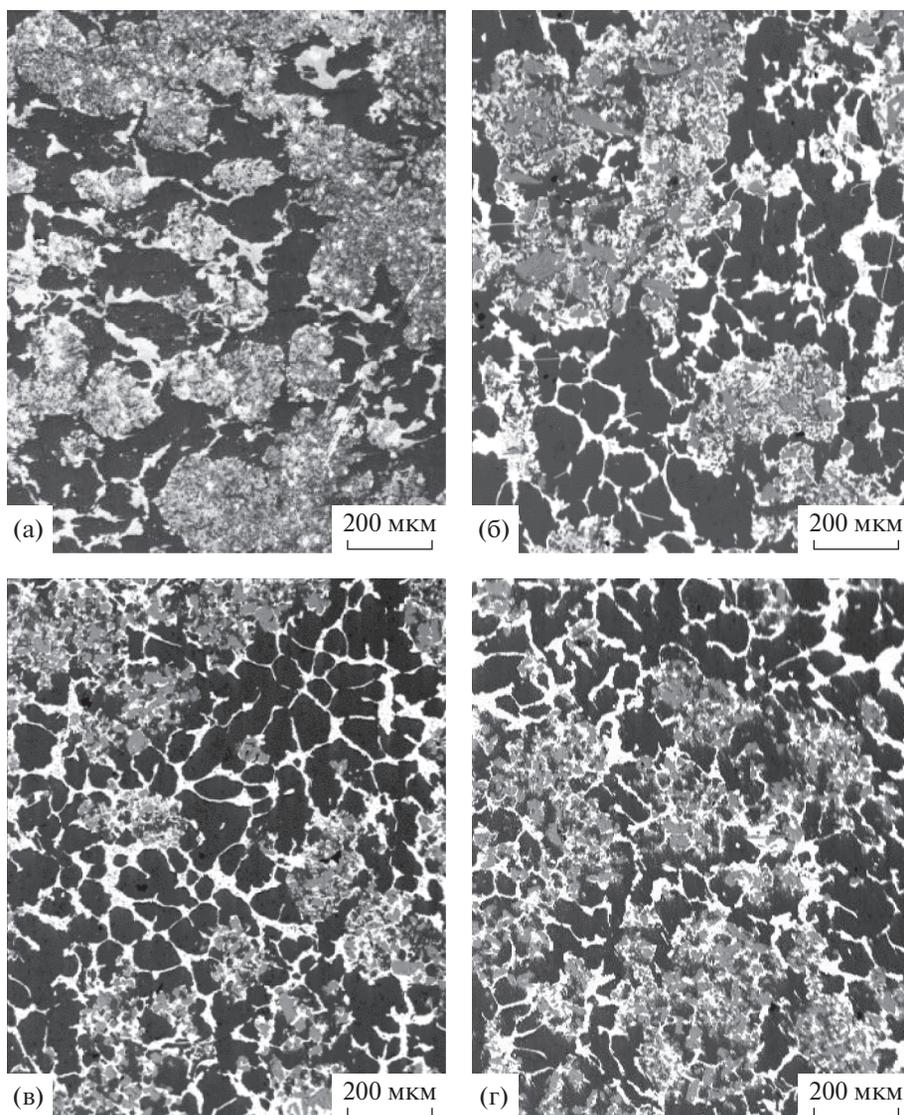


Рис. 2. Структура спеченного композита KM40. $T_{\text{сп}}$, °C: 620 (а); 650 (б); 680 (в); 710 (г). Темные области – алюминиевая матрица, светлые – оловянные включения, серые – частицы Al_3Fe .

ры, как неперенные элементы структуры спеченных материалов, также вносят свой вклад в их прочность. Двустороннее обжатие спеченных образцов при 250°C в закрытой пресс-форме с целью их доуплотнения привело к заметному уменьшению объемной доли пор и росту $\sigma_{0.2}$ композитов KM40 и KM20 от 60 до ~ 100 МПа и до ~ 122 – 130 МПа предела прочности (σ_B). Полученные значения указанных величин практически не зависели от температуры спекания КМ (табл. 1), что также указывает на постоянство их фазового состава.

Включения олова, в отличие от пор, являются несжимаемыми элементами структуры КМ с пределом упругости немного ниже, чем у Al и, значит, поддерживают уровень действующего гидро-

статического давления в деформируемом образце. Поэтому при изменении концентрации олова аддитивная величина $\sigma_{0.2}$ у доуплотненных двухфазных композитов Al–Sn меняется мало. Алюминиды же гораздо тверже Al-матрицы, и при их добавлении в композит величина $\sigma_{0.2}$ растет. В нашем случае объемная доля твердых частиц Al_3Fe , образующихся при спекании смесей Al–Fe–Sn, составляла 14–17%, в результате чего предел текучести КМ после их допрессовки имел такую же величину, как $\sigma_{0.2}$ у упрочненных методом равноканального углового прессования (РКУП) соответствующих двухфазных композитов Al–Sn [14]. При сжатии на 30% прочность дисперсно-упрочненных KM20 и KM40 дополнительно возрастала на 25–30 МПа (табл. 1).

Таблица 1. Влияние температуры спекания $T_{\text{сп}}$ и последующего доуплотнения на механические свойства (предел текучести $\sigma_{0,2}$, предел прочности σ_B , относительное укорочение δ) КМ Al–Fe–Sn при сжатии

Состав	Фазовый состав	$T_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{0,2}, \text{МПа}$	$\sigma_B, \text{МПа}$	$\delta, \%$
КМ40	Al, Sn, Al ₃ Fe	570	101/61*	126/81*	18/9.4*
	Al, Sn, Al ₃ Fe	595	100	128	18.5
	Al, Sn, Al ₃ Fe	620	97/61*	123/95*	>30/>30*
	Al, Sn, Al ₃ Fe	680	90	123	>30
	Al, Sn, Al ₃ Fe	710	98	122	>30
КМ20	Al, Sn, Al ₃ Fe	620	97	129	>30
**Al–40Sn [14]	Al, Sn	600	102/43*	110/80*	>30
**Al–20Sn [14]	Al, Sn	600	103/45*	119/91*	>30

* Спеченные образцы (перед деформационной обработкой); ** спеченные образцы при 600°C и подвергнутые последующему однократному РКУП при 200°C.

Таблица 2. Зависимость интенсивности изнашивания I_h и коэффициента трения μ композитов Al–Fe–Sn в спеченном и доуплотненном (ГП) состоянии от давления при сухом трении по стали. $V = 0.6 \text{ м/с}$

Состав	$T_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$	$I_h, \text{мкм/м}$				μ			
		1 МПа	3 МПа	4 МПа	5 МПа	1 МПа	3 МПа	4 МПа	5 МПа
Al–10Fe	680 + ГП	0.21	0.51	0.66	0.97	0.42	0.29	0.27	0.26
КМ20	570	0.16	0.35	0.52	0.59	0.47	0.40	0.39	0.32
	570 + ГП	0.16	0.28	0.40	0.46	–	–	–	–
	620 + ГП	0.13	0.22	0.33	0.36	–	–	–	–
КМ40	570	0.14	0.33	0.42	0.55	0.45	0.39	0.38	0.29
	570 + ГП	0.13	0.22	0.25	0.28	0.43	0.37	0.38	0.30
	620	0.15	0.26	0.28	0.33	–	–	–	–
	620 + ГП	0.13	0.19	0.23	0.25	–	–	–	–
	680 + ГП	0.14	0.20	0.26	0.28	–	–	–	–
	710	0.17	0.24	0.25	0.28	–	–	–	–
	710 + ГП	0.12	0.17	0.21	0.22	0.45	0.36	0.34	0.32
Al–20Sn	600 + ГП	0.13	0.24	–	0.36	–	–	–	–
Al–40Sn	600 + ГП	0.13	0.20	0.23	0.25	–	–	–	0.31
АВЧ	Литой	0.10	0.23	0.30	0.32	0.34	–	0.30	0.29
АСД-4	640 + 2 РКУП	0.08	0.23	0.37	0.40	0.56	–	0.32	0.31

Сравнительные испытания спеченных пар композитов с малым (Al–20Sn и КМ20) и большим (КМ40 и Al–40Sn) содержанием олова показали, что интенсивность изнашивания спеченных при низкой температуре (570°C) легированных железом КМ была выше, чем у двухфазных КМ, и стала сравнимой только при повышении температуры спекания до 620°C (табл. 2). Т.е. повышение износостойкости композитов Al–Sn за счет легирования их железом было незначительным.

Максимальная температура спекания двухфазных композитов Al–Sn ограничивается из-за потери порошковыми прессовками формы вследствие растворения алюминия в олове и образования большого количества жидкой фазы. Однако образцы КМ40 и КМ20 благодаря присутствию в них тугоплавких частиц Al₃Fe можно было нагре-

вать до температуры выше точки плавления Al-матрицы. В результате после спекания при 710°C и допрессовки интенсивность изнашивания композита КМ40 при сухом трении по стальному диску стала на 10–15% ниже, чем у базового КМ Al–40Sn (табл. 2). Износостойкость КМ20 с меньшим содержанием олова была заметно хуже, а спеченный при 680°C безоловянистый композит Al–10Fe (5 ат. % Fe) истирался еще быстрее, несмотря на более высокое содержание в нем твердых алюминидов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из представленных в табл. 2 данных следует, что при сухом трении по стальному контртелу износостойкость литого (АВЧ) алюминия выше, чем у мелкозернистого спеченного алюминиевого

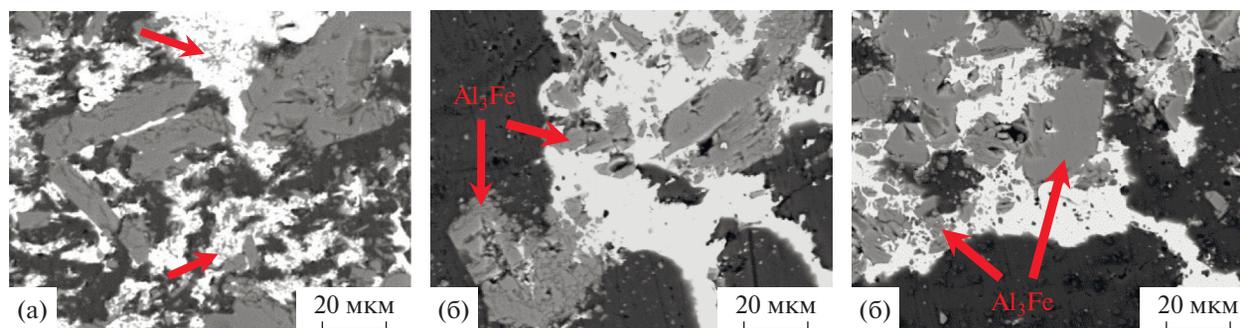


Рис. 3. Структура железосодержащих кластеров KM40. $T_{\text{сп}}$, °C: 650 (а), 680 (б) и 710 (в).

образца. Объяснить слабое сопротивление спеченных образцов истиранию только отрицательным влиянием остаточной пористости нельзя, поскольку даже после уплотнения и упрочнения спеченных образцов двукратным РКУП износостойкость их при повышенных давлениях оставалась ниже, чем у литого сплава. Т.е. при сухом трении интенсивность изнашивания алюминиевого образца зависит в основном от величины приложенной нагрузки, и в малой степени от его прочности.

Однако величину I_h у спеченного алюминия можно существенно снизить, если в его состав добавить около 40 мас. % (20 об. %) мягкого олова. Указанная концентрация Sn вдвое больше, чем в стандартных литых сплавах марки АО, но при меньших его концентрациях эффект олова на износостойкость спеченного Al незначителен [14].

Исследования структуры подповерхностного слоя трущихся по стали образцов Al–Sn показали [10, 14], что улучшение износостойкости алюминия при добавлении в него большого количества олова обусловлено не смазыванием им поверхности трения, а облегчением относительного смещения соседних зерен, которое имеет место при наличии на разделяющей их границе тонкой прослойки из мягкого пластичного материала. Проскальзывание Al-зерен вдоль Sn прослойки позволяет подвергнуть материал большим деформациям, не повышая существенно плотность дислокаций внутри зерен [16]. Весовая концентрация олова 35–45% является оптимальной, поскольку позволяет сохранить мостики спекания между Al-зернами и в то же время существенно облегчает их относительное смещение. Поскольку при сухом трении деформирующему воздействию в первую очередь подлежит верхний слой зерен, то при наличии прочных связей между зернами деформация не локализуется только в верхнем их слое, а распространяется и на нижележащие слои. Рост толщины вовлеченного в деформацию слоя материала приводит к снижению ее градиента, и расположенные в деформируемом слое зерна могут испытывать большие деформации до отслоения, которое происходит вследствие истощения ре-

сурса пластичности разделяющих их тонких оловянных прослоек.

Сдерживать взаимное проскальзывание деформируемых зерен могут и присутствующие на границах твердые частицы, и тем самым способствовать вовлечению в пластическое течение подповерхностные слои зерен, т.е. увеличивать толщину вовлеченного в деформацию силами трения слоя и снижать интенсивность образования частиц износа в виде отслоившихся зерен матрицы. Однако если частицы хрупкие и слабо связаны с окружающим их оловом, то их присутствие ускорит разрушение оловянных прослоек, и влияние частиц на износостойкость композиционного материала будет обратным.

Межзеренные поры также способствуют локализации пластического течения и ускоренному изнашиванию спеченных образцов при сухом трении. При повышении температуры спекания их объемная доля убывает, а износостойкость KM растет. Однако устранить поры полностью удастся лишь посредством горячей допрессовки спеченных образцов, что способствует дальнейшему улучшению их износостойкости (табл. 2). Устранение пор привело к росту у допрессованных образцов $\sigma_{0,2}$ на 30–40 МПа, но примерно на эту же величину вырос и предел их прочности σ_B . Т.е. прочность исследуемых композитов является величиной аддитивной концентрации составляющих их фаз, объемное соотношение которых постоянно и не зависит от $T_{\text{сп}}$ композита.

Во время непосредственно спекания объемное соотношение фаз не является величиной постоянной и зависит от температуры процесса, влияющей на растворимость атомов алюминия в олове и атомов железа в расплаве Sn–Al. Их растворимость растет при повышении $T_{\text{сп}}$ и таким образом влияет на размеры частиц фаз и образуемую ими структуру KM. В результате ускоренной растворимости мелкие частицы алюминидов исчезали, а крупные подрастали, и удельная поверхность частиц фазы Al_3Fe снижалась. Часть защемленного между частицами олова высвобождалась

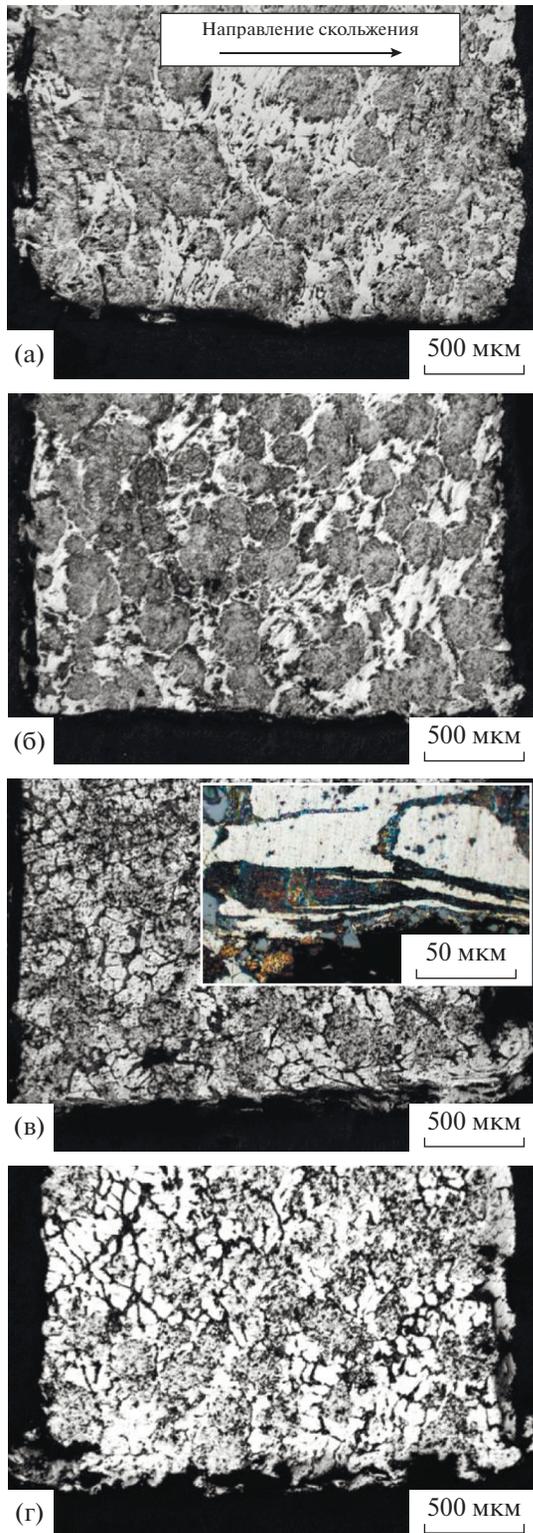


Рис. 4. Структура доуплотненных образцов KM40 под поверхностью трения. $V = 0.6$ м/с, $P = 5$ МПа. Температура спекания, °С: 570 (а), 620 (б), 710 (в, г). Образец (г) не доуплотнялся.

и расходовалась на фрагментацию матрицы и утолщение прослоек между ее зернами (рис. 1). С ростом толщины прослоек ресурс их пластичности увеличивался, и это способствовало повышению износостойкости композитов (табл. 2).

Растворимость олова в жидком алюминии неограниченна, и при расплавлении матрицы КМ образуется расплав Al–Sn. При его кристаллизации растворенное в нем олово выпадает на границах растущих алюминиевых зерен в виде прослоек (рис. 2в, 2г). Ввиду высокой скорости кристаллизации расплава размер новых Al зерен становится меньше, чем до расплавления матрицы, и это благоприятно сказывается на пластичности КМ [14]. При расплавлении матрицы значительная часть олова продолжает удерживаться в кластерах капиллярными силами и высвобождается только при укрупнении частиц алюминидов. С уходом избыточного олова в расплав размеры кластеров снижаются (рис. 2). В результате указанных структурных изменений износостойкость композитов возросла, величина I_h у KM40 стала на 10–15% ниже, чем у базового двухфазного композита Al–40Sn при прочих равных условиях.

Эволюцию размеров и формы частиц Al_3Fe при температуре выше плавления Al-матрицы можно видеть на рис. 3. До расплавления матрицы в оловянных прослойках оставалось много мелких частиц алюминидов (показаны стрелками на рис. 3а), которые снижали их пластичность. Крупные частицы имели неравновесную форму и содержали поры и трещины, что также плохо сказывалось на износостойкости КМ. При расплавлении Al начинает действовать как поверхностно-активная жидкость, проникает на границы зерен больших частиц алюминидов железа и фрагментирует их (рис. 3б). Увеличение площади межфазной поверхности способствует интенсификации процессов растворения–осаждения и приводит к практическому исчезновению мелких частиц Al_3Fe . Размер оставшихся алюминидов выравнивается, а количество в них трещин и других дефектов снижается (рис. 3в). Снижение числа частиц приводит к утолщению прослоек олова, ресурс их пластичности повышается, и они могут выдержать большие деформации до его исчерпания.

Таким образом, из рассмотренного выше материала следует, что основным фактором, способствующим повышению износостойкости КМ Al–Fe–Sn, является улучшение их пластичности за счет снижения пористости и утолщения оловянных прослоек, при условии сохранения связанности зерен матрицы. Об улучшении пластичности КМ с ростом температуры спекания свидетельствуют не только данные испытаний

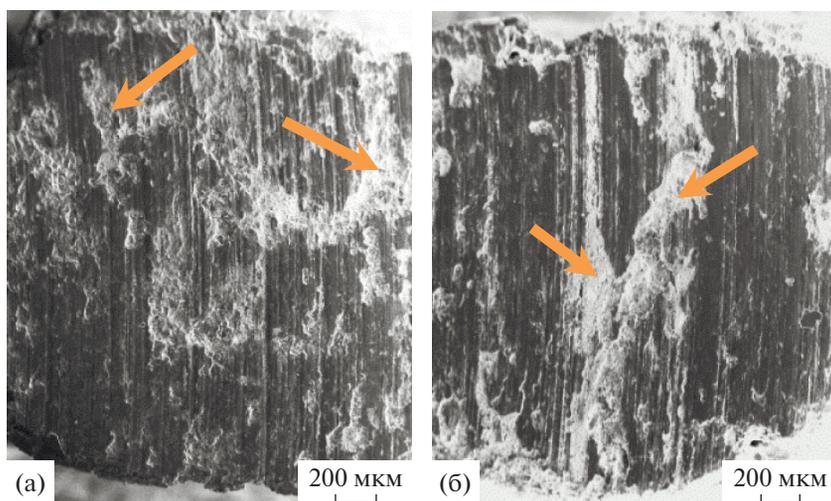


Рис. 5. Поверхность трения спеченного при 710°C (а) и допрессованного образца (б) KM40 после пути трения $L = 1000$ м. $V = 0.6$ м/с, $P = 5$ МПа. Стрелками указаны углубления, образовавшиеся на месте частиц износа.

на сжатие (табл. 1), но и характер структуры материала под поверхностью трения (рис. 4).

На представленных фотографиях видно, что в случае низкой пластичности спеченного при 570 С KM40 зерна матрицы под поверхностью трения практически не деформированы. Т.е. частицы износа образуются вследствие разрушения кластеров с мелкими частицами алюминидов и абразивного истирания больших зерен матрицы поверхностными неровностями твердого стального контртела.

Однако, как только пластичность материала повышалась за счет утолщения прослоек Sn, высвободившегося вследствие укрупнения интерметаллических частиц, так под поверхностью трения стали наблюдаться сильнодеформированные Al-зерна, а износостойкость KM возросла (табл. 2). Явными признаками возросшей пластичности спеченного при 710°C KM40 является появление заусенца с задней стороны трущегося образца (рис. 4в).

Отметим важность такой операции как допрессовка спеченных образцов. В результате ее применения устраняются охрупчивающие материал межчастичные поры. В противном случае они облегчают распространение подповерхностных трещин и преждевременное образование частиц износа. На месте таких частиц образуются большие углубления (рис. 4г), которые хорошо видны и на фотографиях поверхности трения образца (рис. 5а). На поверхности трения допрессованного образца также присутствуют углубления на месте отслоившихся зерен (рис. 5б), но из сравнения рис. 4в и 4г следует, что они гораздо мельче, чем у спеченных образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из полученных результатов следует, что посредством спекания смеси элементарных порошков Al, Fe и Sn можно получать композиты на основе алюминия с большим содержанием мягкого олова и твердой интерметаллидной фазы Al_3Fe , объединенной в кластеры из мелких частиц, разделенных тонкими оловянными прослойками. С повышением температуры спекания размер частиц увеличивается, прочность композитов несколько снижается, но заметно возрастает их пластичность и становится сравнимой с пластичностью двухфазных KM Al–Sn. Спекание при температуре выше точки плавления Al матрицы огрубляет структуру частиц в железосодержащих кластерах, что приводит к увеличению толщины разделяющих их оловянных прослоек и повышению износостойкости KM. Горячая допрессовка спеченных KM Al–Fe–Sn эффективно способствует улучшению их механических и триботехнических свойств. Увеличение содержания олова с 20 до 40 мас. % также способствует существенному повышению износостойкости исследуемых KM тройного состава.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема № FWRW-2021-0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stolyarova O.O., Muravyeva T.I., Zagorskiy D.L., Gubenko M.M. Investigation of the surface of antifriction Al–Cu–Si–Sn–Pb aluminum alloys // J. Synch. Investig. 2017. V. 11. P. 832–839.
2. Bushe N.A., Goryacheva I.G., Makhovskaya Yu.Yu. Effect of aluminum alloy composition on self-lubrication

- of frictional surfaces // *Wear*. 2003. V. 254. P. 1276–1280.
3. *Миронов А.Е., Белов Н.А., Столярова О.О.* Алюминиевые сплавы антифрикционного назначения. М.: Изд. дом МИСиС, 2016, 222 с.
 4. *Cree D., Pugh M.* Dry wear and friction properties of an A356/SiC foam interpenetrating phase composite // *Wear*. 2011. V. 272 P. 88–96.
 5. *Марукович Е.И., Кукареко В.А., Стеценко В.Ю., Чекулаев В., Сухоцкий П.Г.* Исследование триботехнических свойств литейного силумина АК15М3 // *Литье и металлургия*. 2018. Т. 1. № 90. С. 7–11.
 6. *Vencl A., Bobic I., Jovanovic M.T., Bobic M., Mitrovic S.* Microstructural and tribological properties of A356 Al–Si alloy reinforced with Al₂O₃ particles // *Tribol. Lett.* 2008. V. 32. P. 159–170.
 7. *Goudar D.M., Srivastava V.C., Rudrakshi G.B., Raju K., Ojha S.N.* Effect of tin on the wear properties of spray formed Al–17Si alloy // *Trans. Indian Inst. Met.* 2015. V. 68. P. 3–7.
 8. *Ayyanar S., Gnanavelbabu A., Rajkumar K., Loganathan P.* Studies on high temperature wear and friction behaviour of AA6061/B₄C/hBN hybrid composites // *Met. Mater. Int.* 2020. <https://doi.org/10.1007/s12540-020-00710-z>
 9. *Basavarsjappa S., Chandramohan G., Mukund K., Ashwin M., Prabu M.* Dry sliding wear behavior of Al 2219/SiC–Gr hybrid metal matrix composites // *J. Mater. Eng. Perf.* 2006. V. 15(6). P. 668–674.
 10. *Щербакова О.О., Муравьева Т.И., Загорский Д.Л.* Исследование антифрикционных алюминиевых сплавов, содержащих железо, до и после трибологических испытаний // *Письма о материалах*. 2018. Т. 8. № 2. С. 123–128.
 11. *Русин Н.М.* Триботехнические свойства спеченных композиционных материалов с алюминиевой матрицей // *Трение и смазка в машинах и механизмах*. 2010. № 9. С. 7–15.
 12. *Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: Справ. изд./Банных О.А., Будберг П.Б., Алисова С.П. и др. М: Металлургия, 1986. 440 с.*
 13. *Liu Y., Yin F., Hu J., Li Z., Cheng S.* Phase equilibria of Al–Fe–Sn ternary system // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2018. V. 28. P. 282–289.
 14. *Rusin N.M., Skorentsev A.L., Kolubaev E.A.* Effect of severe plastic deformation on wear resistance of sintered Al–Sn alloys under dry friction against steel // *J. Frict. Wear*. 2020. V. 41(3). P. 259–266.
 15. *Русин Н.М., Савицкий А.П.* Жидкофазное реакционное спекание порошковых смесей в системе алюминий–железо // *Порошковая металлургия*. 1993. № 1. С. 28–32.
 16. *Иванов К.В., Найденкин Е.В.* Особенности структуры и механических свойств чистого алюминия и сплава 1420 после воздействия интенсивной пластической деформации // *Изв. Томского политехнического ун-та*. 2009. Т. 315. № 2. С. 118–122.