_

-

Том 122, номер 2, 2021

_

Теория металлов

Влияние фокусировки фононов на термоэдс увлечения в монокристаллических нанопроводах калия при низких температурах	
И. И. Кулеев, И. Г. Кулеев	83
Электрические и магнитные своиства	
Рентгеновская спектроскопия кобальтитов	
В. Р. Галахов	91
Изменение магнитной структуры при варьировании толщины магнитных слоев в пленках [Tb–Co/Si] _n	
А. В. Свалов, И. А. Макарочкин, Е. В. Кудюков, Е. А. Степанова, В. О. Васьковский, А. Larrañaga, Г. В. Курляндская	125
Структура фазорые превращения и лиффузия	
Структура, фазовые превращения и диффузия	
Эволюция полос сдвига в структуре аморфного сплава на основе циркония при прокатке при различных температурах	
А. Г. Игревская, А. И. Базлов	131
Мартенситное превращение в сильных магнитных полях в сплавах Fe–Ni, легированных хромом, марганцем и углеродом	
И. В. Золотаревский, М. О. Щетинина, А. И. Золотаревский	138
К теории формирования диффузионной зоны при поверхностной модификации материалов. Учет термодиффузионных эффектов	
А. Г. Кесарев, В. В. Кондратьев, И. Л. Ломаев	145
Влияние электронно-лучевой сварки на микроструктуру и микротвердость 3D-напечатанных изделий из титанового сплава Ti–6Al–4V	
Е. Н. Боянгин, О. Б. Перевалова, А. В. Панин, С. А. Мартынов	152
Влияние лазерного УФ излучения наносекундной длительности на структуру и адгезионные свойства металлов и сплавов	
С. И. Миколуцкий, Ю. В. Хомич	159
Прочность и пластичность	
Исследование влияния углерода на деформационное поведение и микроструктуру сплава Ti-10V-2Fe-3Al	

А. В. Желнина, М. С. Калиенко, Н. В. Щетников	166
Влияние малых добавок Zr и Er на фазовый состав и механические свойства сплава Al—5Si—1.3Cu—0.5Mg	
Р. Ю. Барков, А. Г. Мочуговский, М. Г. Хомутов, А. В. Поздняков	173

ТЕОРИЯ МЕТАЛЛОВ

УДК 538.931

ВЛИЯНИЕ ФОКУСИРОВКИ ФОНОНОВ НА ТЕРМОЭДС УВЛЕЧЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОПРОВОДАХ КАЛИЯ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2021 г. И. И. Кулеев^{*a*, *}, И. Г. Кулеев^{*a*}

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

*e-mail: kuleev@imp.uran.ru Поступила в редакцию 21.08.2020 г. После доработки 30.09.2020 г. Принята к публикации 02.10.2020 г.

Проанализирована роль сдвиговых волн и влияние фокусировки фононов на анизотропию термоэдс электрон-фононного увлечения в монокристаллических нанопроводах калия при низких температурах. Для продольных компонент упругих мод использована теория деформационного потенциала. Для сдвиговых компонент колебательных мод использована константа электрон-фононного взаимодействия, определенная ранее из сопоставления результатов расчета термоэдс с экспериментальными данными для объемных кристаллов калия. Показано, что сдвиговые волны вносят значительный вклад в термоэдс увлечения нанопроводов. В режиме кнудсеновского течения фононного газа для нанопроводов со стороной сечения $D = 5 \times 10^{-6}$ см вклад медленной поперечной моды t_2 при учете только продольной компоненты в направлениях [111] оказался на 32% меньше, а при учете сдвиговой компоненты моды t_2 он – на 12% больше, чем вклад продольных фононов. Определены направления, соответствующие максимальным и минимальным значениям термоэдс увлечения нанопроводов. Показано, что в условиях конкуренции граничного и объемных механизмов релаксации фононов с увеличением поперечного сечения нанопроводов анизотропия термоэдс увлечения изменяется немонотонным образом Она превышает 30%, не только в режиме кнудсеновского течения фононного газа, но и при толщине образцов на два порядка большей. Это делает анизотропию термоэдс доступной для экспериментальных исследований.

Ключевые слова: термоэдс, фононы, нанопровода, электрон-фононное увлечение, кнудсеновское течение фононного газа

DOI: 10.31857/S0015323021020078

1.ВВЕДЕНИЕ

В работах [1-4] было проанализировано влияние фокусировки фононов на термоэдс увлечения и решеточную теплопроводность объемных кристаллов калия и наноструктур на его основе, а также определен спектр и вектора поляризации фононов. В этих работах при анализе термоэдс и решеточной теплопроводности предполагали, что квазипоперечные фононы в кристаллах калия могут взаимодействовать с электронами только благодаря их продольной компоненте, а константа деформационного потенциала Е₀, одинакова для всех колебательных мод. Согласно [5–7], $E_{0\lambda} \approx$ $\approx (n/N(\varepsilon_{\rm F})) = (2/3)\varepsilon_{\rm F} \approx 1.41$ эВ, n – концентрация электронов, $N(\varepsilon_{\rm F})$ — плотность состояний на уровне Ферми. Было показано, что при низких температурах вклад медленных квазипоперечных мод в термоэдс увлечения в кристаллах калия, который ранее не учитывали (см. [8-12]), на порядок величины превышал вклад продольных фононов. Однако оказалось, что этого приближения

недостаточно для объяснения экспериментальных данных [11]. Расчет термоэдс увлечения объемных кристаллов калия в работе [4] интервале T = 1-3 К дал значения, почти в два раза меньшие данных работы [11].

В работе [13] впервые учтено влияние слвиговых волн на электрон-фононную релаксацию и термоэдс увлечения в металлах при низких температурах. Из сопоставления результатов расчета термоэдс и решеточной теплопроводности в объемных кристаллах калия с экспериментальными данными [11] в работе [13] определена константа электрон-фононного взаимодействия для сдвиговых компонент колебательных мод $E_{0t} = 0.11$ эВ. Она оказалась на порядок величины меньше, чем следует из теории деформационного потенциала для продольных компонент [5–7]: $E_{0L} \approx (n/N(\varepsilon_{\rm F})) =$ $= (2/3)\varepsilon_{\rm F} \approx 1.41$ эВ, *n* – концентрация электронов, $N(\epsilon_{\rm F})$ — плотность состояний на уровне Ферми. На необходимость учета влияния сдвиговых волн на электрон-фононную релаксацию в щелочных металлах указывал Займан в [5, 14]. Поскольку

Таблица 1. Средние значения продольных и поперечных компонент колебательных мод, а также их безразмерных скоростей релаксации на электронах, согласно формуле (6)

Переменная	L	T1	T2	
$\left\langle \left(e^{\lambda} n \right)^2 \right\rangle$	0.9649	0.0028	0.0323	
$\left< \left[\mathbf{e}^{\lambda} \mathbf{n} \right]^2 \right>$	0.0351	0.9972	0.9677	
$\left< \left[e^{\lambda} n \right] (e^{\lambda} n) \right>$	2.8591×10^{-6}	6.91×10^{-9}	1.18×10^{-8}	
$\left< v_{\textit{pe}_{-}L}^{*\lambda}(\theta, \phi) \right>$	9.969×10^{4}	287	3.33×10^{3}	
$\left< v_{\textit{pe}_{-}T}^{*\lambda}(\theta, \phi) \right>$		627	608	
$\left< \nu_{\it pe}^{*\lambda}(\theta,\phi) \right>$	9.969×10^{4}	914	3.94×10^{3}	

сфера Ферми в шелочных металлах подходит достаточно близко к границе зоны Бриллюэна, то должна деформироваться в соответствии с симметрией решетки. Благодаря анизотропии спектра фермиевские электроны получают возможность взаимодействовать со сдвиговыми деформациями, т.е. с поперечной компонентой колебательных мод (см. [5, 15]). Однако отклонение поверхности Ферми от сферической в кристаллах калия мало, оно составляет 7%. Поэтому полученное в [13] соотношение констант E_{0L} и E_{0t} не является удивительным. Оно существенно отличается от полупроводниковых кристаллов, где благодаря значительно большей анизотропии спектра носителей тока константа E_{0t} на два порядка больше, и, как правило, превышает значение E_{0L} для продоль-ных фононов мод (см., напр., [15, 16]).

Основной целью настоящей работы является анализ влияния сдвиговых волн на анизотропию термоэдс увлечения в монокристаллических нанопроводах калия при низких температурах. Полученные в работе результаты открывают новые перспективы для экспериментальных исследований электрон-фононной релаксации в щелочных и благородных металлах, а также влияния фокусировки фононов на термоэдс увлечения в наноструктурах на их основе.

2. ЭЛЕКТРОН-ФОНОННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В УПРУГО-АНИЗОТРОПНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Ранее при исследовании электрон-фононного увлечения в металлах для фононов использовали модель изотропной среды (см., напр., [8-12, 17-19]). В этой модели электроны могут взаимодействовать только с продольными фононами. В упругоанизотропных кристаллах распространяются квазипродольные и квазипоперечные колебания, которые не являются ни чисто продольными, ни чи-

сто поперечными: их вектора поляризации $e^{\lambda}(q)$ не совпалают ни с направлением волнового вектора **д**. ни с нормалью к нему [20-22]. Индекс поляризации L соответствует продольным фононам, t_1 и t_2 – соответственно "быстрой" и "медленной" поперечным модам. Значения модулей упругости второго порядка при T = 4.2 К взяты из работы [21]. В упруго-анизотропных металлах квазипоперечные фононы могут взаимодействовать с электронами и вносить вклад в термоэдс увлечения за счет продольной компоненты, которая определяется скалярным произведением $(\mathbf{e}^{\lambda}\mathbf{n})$, $\mathbf{n} = (\mathbf{q}/q)$ – единичный волновой вектор фонона. В работе [13] сформулирован феноменологический метод, который позволяет учесть влияние сдвиговых волн на электрон-фононную релаксацию и термоэдс увлечения в металлах. Он основан на том, что поле смещений в упругой среде $\mathbf{u} = A \mathbf{e}^{\lambda}(\mathbf{q})\exp(i(\omega t - \mathbf{qr}))$ можно представить в виде суммы двух слагаемых: первое из них характеризует потенциальное поле, обусловленное деформациями сжатия и растяжения, - поле смещений для продольных волн, а второевихревое поле, обусловленное сдвиговыми деформациями, для поперечных волн (см. подробнее [21], раздел 3):

$$\mathbf{u} = \nabla \boldsymbol{\psi} + [\nabla \times \boldsymbol{\chi}] \Rightarrow \mathbf{n}(\mathbf{e}^{\lambda} \mathbf{n}) + [\mathbf{e}^{\lambda} \mathbf{n}]. \tag{1}$$

Поэтому согласно [13] фурье-образ матричного элемента электрон-фононного взаимодействия при выделении продольных и поперечных компонент векторов поляризации колебательных мод можно представить в виде:

$$\begin{aligned} \left| C_{q}^{\lambda}(\theta, \phi) \right|^{2} &= \left(C_{0}^{\lambda}(\theta, \phi) \right)^{2} q, \quad \left(C_{0}^{\lambda}(\theta, \phi) \right)^{2} \cong \\ &\cong \left(E_{\text{eff}}^{\lambda} \right)^{2} \hbar / S^{\lambda}(\theta, \phi) \rho, \qquad (2) \\ \left(E_{\text{eff}}^{\lambda} \right)^{2} &= \left(E_{0L}^{2} \left(\mathbf{e}^{\lambda} \mathbf{n} \right)^{2} + E_{0t}^{2} \left(\left[\mathbf{e}^{\lambda} \mathbf{n} \right]^{2} \right) \right). \end{aligned}$$

Фазовые скорости фононов $S^{\lambda}(\theta, \phi)$ определены в работах [1-3].

Отметим, что в отличие от модели изотропной

среды, эффективная константа связи $\left(E_{\text{eff}}^{\lambda}(\theta,\phi)\right)^{2}$ является функцией углов θ и φ, которые определяются квадратами продольных и поперечных компонент векторов поляризаций (см. табл. 1). Для продольных фононов отклонение от изотропного распределения малы, они не превышает 10% (см. [13], рис. 1). Однако для медленной поперечной моды величина $\left(E_{\mathrm{eff}}^{\prime 2}(\theta,\phi)\right)^2$ меняется достаточно резко за счет вклада продольной компоненты, тогда как вклад сдвиговой компоненты остается практически изотропным (см. [13], рис. 1, кривая *3*).

ВЛИЯНИЕ ФОКУСИРОВКИ ФОНОНОВ НА ТЕРМОЭДС УВЛЕЧЕНИЯ



Рис. 1. Угловые зависимости средних длин пробега $\Lambda_{[I(\psi)]}^{\{J\}}$ (кривые 4), а также длин пробега продольных (кривые 3), быстрых (кривые 2) и медленных квазипоперечных фононов (кривые 1), рассчитанных в режиме граничного рассеяния, для образцов калия с квадратным сечением $D = 5 \times 10^{-6}$ см и длиной L = 50 D в случаях, когда градиент температуры вращается в плоскости грани куба (а), в диагональной плоскости (б).

3. РОЛЬ СДВИГОВЫХ ВОЛН В ТЕРМОЭДС УВЛЕЧЕНИЯ НАНОПРОВОДОВ ИЗ КРИСТАЛЛОВ КАЛИЯ

Детали расчета термоэдс увлечения приведены в работах [2–4], поэтому их здесь мы не воспроизводим, а ограничимся конечными выражениями:

$$\begin{aligned} \alpha_{\rm drag} &= \frac{k_{\rm B}}{e} \sum_{\lambda} 3 \left\langle \int_{0}^{\infty} \left(Z_{q}^{\lambda} \right)^{3} \operatorname{th} \left(Z_{q}^{\lambda} / 2 \right) dZ_{q}^{\lambda} \times \right. \\ & \left. \times \left(\frac{\nu_{eph0}^{\lambda} \left(k_{\rm F}, q_{T}^{\lambda} \right)}{\nu_{ph}^{\lambda} \left(q \right)} \right) \left(\frac{T_{\delta}^{\lambda}}{T} \right) \left\{ \tilde{V}_{g3}^{\lambda} n_{q3} \right\} \right\rangle, \\ T_{\delta}^{\lambda} &= 2m_{F} \left(S^{\lambda}(\theta, \varphi) \right)^{2} / k_{\rm B}, \quad q_{T}^{\lambda} = \frac{k_{\rm B}T}{\hbar S^{\lambda}(\theta, \varphi)}, \\ \left. \left\langle A(\theta, \varphi) \right\rangle &= \frac{1}{4\pi} \int d\Omega_{q} A(\theta, \varphi), \quad Z_{q}^{\lambda} = \frac{\hbar \omega_{q}^{\lambda}}{k_{\rm B}T}. \end{aligned}$$
(3)

Здесь $k_{\rm B}$ — постоянная Больцмана, T — температура, \tilde{V}_{g3}^{λ} и n_{q3} — проекции групповой скорости и единичного волнового вектора фонона на направление градиента температур.

$$\nu_{eph0}^{\lambda}\left(k_{\mathrm{F}},q_{\mathrm{T}}^{\lambda}\right) = \frac{m(\varepsilon_{\mathrm{F}})\left(C_{0}^{\lambda}\right)^{2}}{2\pi\hbar^{3}k_{\mathrm{F}}^{3}}\left(q_{\mathrm{T}}^{\lambda}\right)^{5}N_{q\lambda}^{0}\left(N_{q\lambda}^{0}+1\right).$$
 (4)

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 2 2021

Здесь $N_{q\lambda}^0$ — функция Планка, фурье-компонента $(C_0^{\lambda}(\theta, \phi))^2$ определена выражением (2). В работах [8–11] исследования термоэдс и решеточной теплопроводности проводили на кристаллах калия с концентрацией электронов $n_e = 1.4 \times 10^{22}$ см⁻³, $k_F = 0.75 \times 10^8$ см⁻¹, эффективной массой $m_F =$ = 1.1 m_0 (m_0 — масса свободного электрона), $\varepsilon_F \approx$ ≈ 2.12 эВ, $\rho \approx 0.91 \times 10^8$ г см⁻³. Для актуальных механизмов рассеяния скорость релаксации фононов может быть представлена в виде [1–4]:

$$\mathbf{v}_{ph}^{\lambda}(q,\theta,\phi) = \mathbf{v}_{phB}^{\lambda}(\theta,\phi) + \frac{k_{B}T}{\hbar} Z_{q}^{\lambda} \Big[\mathbf{v}_{pde}^{*\lambda}(\theta,\phi) \Big] + \mathbf{v}_{phi}^{\lambda}(q,\theta,\phi), \quad \mathbf{v}_{pde}^{\bullet\lambda} = \Big[\mathbf{v}_{pd}^{*\lambda}(\theta,\phi) + \mathbf{v}_{pe}^{*\lambda}(\theta,\phi) \Big].$$

$$(5)$$

Здесь $v_{pB}^{\lambda}(\theta, \phi)$ и $v_{pi}^{\lambda}(q, \theta, \phi)$ — скорости релаксации фононов на границах и изотопическом беспорядке (см. [1–4]). Согласно оценкам [1, 2, 11], вклад изотопического рассеяния в теплосопротивление кристаллов калия при T = 2 К мал, составляет менее 1.5%. Параметры $v_{pe}^{*\lambda}(\theta, \phi)$ и $v_{pd}^{*\lambda}(\theta, \phi)$ являются безразмерными скоростями релаксации фононов на электронах и дислокациях [1, 4]. Согласно [1, 2], $v_{pd}^{*\lambda}(\theta, \phi) \cong 2.03 \times 10^{-4} \tilde{N}_d$, $N_d = 10^{11}$ см⁻² × \tilde{N}_d — концентрация дислокаций, параметр \tilde{N}_d для об-

разцов с различной степенью деформации определен в [13] (см. табл. 1). Скорость релаксации фононов с поляризацией λ на электронах можно представить в виде:

$$v_{pe}^{*\lambda}(\theta,\phi) = m_{\rm F}^2 \left(C_0^{\lambda}(\theta,\phi)\right)^2 / 2\pi\hbar^4 \,. \tag{6}$$

Как видно из табл. 2, скорость релаксации продольных фононов на электронах в 25 раз больше, чем для моды t_2 . Из (5) видно, при понижении температуры роль рассеяния на дислокациях и электронах уменьшается.

Рассмотрим влияние фокусировки фононов на анизотропию термоэдс увлечения в нанопроводах с квадратным сечением $D = 5 \times 10^{-6}$ см и длиной L = 50 D в режиме граничного рассеяния. В этом случае размерное квантование электронного спектра можно не учитывать, поскольку поперечные размеры нанопровода *D* гораздо больше длины волны электрона:энергия Ферми $\varepsilon_{\rm F} \cong 2.12 \ {\rm эB}$, длина волны фермиевского электрона ~ $(10^{-8}-10^{-7})$ см, что гораздо меньше поперечного размера нанопровода. Анализ, проведенный в работе [23] (см. также [24]) показал, что для нанопроводов с диаметрами большими 50 нм в интервале температур от 20 до 50 К теплопроводность следовала зависимости $\kappa(T) \sim T^3$, как и теплоемкость объемных образцов в теории Дебая. Поэтому при указанных ограничениях влиянием пространственного конфаймента на спектр акустических мод можно пренебречь и использовать модель анизотропного континуума для анализа фононного транспорта в нанопроводах.

В этом случае термоэдс увлечения нанопроводов может быть представлена в виде:

$$\alpha_{\rm drag} = J_4 \frac{k_{\rm B}}{e} \sum_{\lambda} \left(\frac{\left(m_{\rm F}\right)^2 \left(k_{\rm B}T\right)^4}{n_e^3 \hbar^8} \right) \left(\frac{1}{4\pi}\right) \int d\Omega_q \times \\ \times \left(\frac{\left(C_0^{\lambda}(\theta, \varphi)\right)^2 \tilde{V}_{g3}^{\lambda} n_{q3}}{\nu_{phB}^{\lambda}(q) \left(S^{\lambda}(\theta, \varphi)\right)^3} \right), \quad J_4 = (1/4) \times \\ \times \int_0^{\infty} \left(Z_q^{\lambda}\right)^4 \operatorname{th}\left(Z_q^{\lambda}/2\right) / \left(\operatorname{sh}(Z_q/2)\right)^2 dZ_q^{\lambda} \equiv 24.1.$$
(7)

В этом пределе термоэдс увлечения в нанопроводах будет анизотропной и следовать зависимости $\alpha_{drag} \approx B_2 T^4$ ([2, 3]). Однако при доминирую-щей роли объемных механизмов релаксации фононов на электронах и дислокациях термоэдс увлечения в калии будет изотропной и следовать асимптотики $\alpha_{drag}(T) \approx AT^3$ [4–13]. Скорости релаксации фононов на границах определяются кусочно-гладкими функциями для различных интервалов углов, определяемых соотношениями между компонентами групповой скорости и геометрическим параметром $k_0 = L/2D$ [2, 24]. При выполнении неравенств $\left|V_{g1}^{\lambda}\right| > \left|V_{g2}^{\lambda}\right|$ и $\left|V_{g3}^{\lambda}/V_{g1}^{\lambda}\right| \ge k_0$: или $\left|V_{g1}^{\lambda}\right| < \left|V_{g2}^{\lambda}\right|$ и $\left|V_{g3}^{\lambda}\right/V_{g2}^{\lambda}\right| \ge k_0$: $v_{B[I(ab)]}^{\lambda\{J\}}(\theta,\phi) =$ $= \frac{\left|V_{g3}^{\lambda}\right|}{k_0 D} \left\{ 1 - \frac{k_0}{2} \frac{\left(\left|V_{g2}^{\lambda}\right| + \left|V_{g1}^{\lambda}\right|\right)}{\left|V_{g3}^{\lambda}\right|} + \frac{(k_0)^2}{3} \frac{\left|V_{g1}^{\lambda}\right| \left|V_{g2}^{\lambda}\right|}{\left(V_{g2}^{\lambda}\right)^2} \right\}^{-1}.$ (8)

При выполнении противоположных неравенств они имеют вид:

$$\mathbf{v}_{B[I]}^{\lambda\{J\}}(\theta,\phi) = \begin{cases} \frac{6}{D} \frac{\left(V_{g_1}^{\lambda}\right)^2}{\left(3\left|V_{g_1}^{\lambda}\right| - \left|V_{g_2}^{\lambda}\right|\right)}, & \text{если } |V_{g_2}| < |V_{g_1}| & \mu \left|V_{g_3}^{\lambda} / V_{g_1}^{\lambda}\right| < k_0; \\ \frac{6}{D} \frac{\left(V_{g_2}^{\lambda}\right)^2}{\left(3\left|V_{g_2}^{\lambda}\right| - \left|V_{g_1}^{\lambda}\right|\right)}, & \text{если } |V_{g_2}| > |V_{g_1}| & \mu \left|V_{g_3}^{\lambda} / V_{g_2}^{\lambda}\right| < k_0. \end{cases}$$
(9)

Как видно из формул (8) и (9), с уменьшением D скорости релаксации на границах возрастают. Поэтому для реализации кнудсеновского течения фононного газа в кристаллах калия необходимо уменьшить поперечные размеры нанопроводов до $D < 10^{-5}$ см, чтобы диффузное рассеяние фононов на границах образца было более эффективно, чем в объемных механизмах релаксации.

Мы зафиксировали температуру 2 К и рассчитали угловые зависимости термоэдс увлечения и вклады в нее от различных ветвей фононного спектра при вращении градиента температуры в плоскостях {100} и {110} (см. рис. 1). Из сравнения рис. 1 и 2 видно, что для всех мод угловые зависимости термоэдс увлечения качественно согласуются с зависимостями длин свободного пробега. Длины свободного пробега достигают максимальных и минимальных значений в направлениях фокусировки и дефокусировки фононов: для медленной квазипоперечной моды – это направ-



Рис. 2. Угловые зависимости термоэдс α_{drag} (мкВ/К) (кривые 4), вкладов продольных α_{drag}^L (кривые 3), квазипоперечных фононов α_{drag}^{l2} (кривые 2) и α_{drag}^{l1} (кривые l), а также вкладов от продольной (кривые 2a) и сдвиговой (кривые 2b) компоненты моды t_2 , рассчитанные в режиме кнудсеновского течения фононного газа, для нанопроводов калия с квадратным сечением $D = 5 \times 10^{-6}$ см и длиной L = 50D в случаях, когда градиент температуры вращается в плоскости грани куба (а), в диагональной плоскости (б). Штриховая кривая 4c – полная термоэдс с учетом объемных механизмов релаксации для образца К5 с $\varepsilon \approx 0.053$.

ления $\theta_{\text{max}} = 0.58 \pm (\pi/2)n$, соответствующих групповым скоростям в точках нулевой кривизны на изоэнергетических поверхностях и направлениях дефокусировки – [111], соответственно (см. работы [1–3]). Для продольных фононов – наоборот: направления фокусировки – [111], а минимумы – в направлениях дефокусировки – [001]. Из рис. 2 следует, что величины термоэдс колебательных мод также достигают максимальных и минимальных значений в направлениях фокусировки и дефокусировки фононов. Это неудивительно, так как, чем больше длина свободного пробега относительно рассеяния фононов на границах образца, тем больше вероятность электрона столкнуться с неравновесным фононом и получить дополнительный импульс от градиента температуры.

Как видно из рис. 2, преобладающий вклад в термоэдс увлечения нанопроводов вносят медленные квазипоперечные фононы: их вклады в симметричных направлениях [001], [011] и [111] составляют 78, 65 и 57% соответственно (см. рис. 1). Это связано с аномально большим вкладом моды t_2 в решеточную теплоемкость, которая в дебаевском приближении в 21 раз больше, чем для продольных фононов [4]:

$$C_V^{t^2}: C_V^{t^1}: C_V^L: C_V = 0.78: 0.184: 0.0366: 1.$$
 (10)

Анизотропия вкладов в термоэдс для моды t₂ достаточно велика - отношения вкладов имеет вид: $\alpha_{\theta_{max}}^{\prime_2\{100\}}$: $\alpha_{[100]}^{\prime_2\{100\}}$: $\alpha_{[110]}^{\prime_2\{110\}}$: $\alpha_{[111]}^{\prime_2\{110\}} = 2:1.5:1.4:1.$ Вклады продольных фононов в термоэдс увлечения также являются сильно анизотропными, они достигают максимумов в направлениях фокусировки – [111], а минимумов – в направлениях дефокусировки [001]: $\alpha_{[110]}^{L\{100\}}$: $\alpha_{[100]}^{L\{100\}}$: $\alpha_{[100]}^{L\{100\}}$ = 2.5 : 1.9 : 1. Поскольку направления дефокусировки и минимумы вклада моды t₂ соответствуют направлениям фокусировки и максимумам вклада продольных фононов, то в значительной степени они компенсируют друг друга. Поэтому анизотропия полной термоэдс значительно уменьшается: $\alpha_{\theta_{max}}^{\{100\}}: \alpha_{[110]}^{\{110\}}: \alpha_{[100]}^{\{100\}}: \alpha_{[111]}^{\{110\}} = 1.32: 1.1: 1.01: 1.$ Заметим, что при измерении термоэдс в симметричных направлениях ее анизотропия будет значительно меньше: $\alpha_{[110]}^{\{110\}}$: $\alpha_{[100]}^{\{100\}}$: $\alpha_{[111]}^{\{110\}} = 1.1$: 1.01 : 1. Вклад сдвиговой компоненты моды t_2 в термоэдс увлечения по порядку величины совпадает с вкладом продольных фононов (см. рис. 2, кривая 2b). Сдвиговые волны оказывают значительное влияние на соотношение вкладов моды t₂ и продольных фононов, а также на анизотропию термоэдс увлечения. В направлениях фокусировки про-

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 2 2021



Рис. 3. Зависимости максимальных значений полной термоэдс увлечения от толщины *D* нанопроводов калия с концентрацией дислокаций: $\varepsilon = 0$, $\varepsilon \approx 0.053$ (K5) и $\varepsilon \approx 0.1$ (K4) кривые *1*, *2* и *3* соответственно. Кривая *За* дает зависимость минимальных значений полной термоэдс увлечения $\alpha_{drag}^{[111]}$; кривые (*4*, *4a*), (*5*, *5a*) и (*6*, *6a*) – зависимости максимальных и минимальных значений вкладов продольных α_{drag}^L , медленных и быстрых квазипоперечных фононов, соответственно; кривая *5b* – вклад сдвиговых волн калия K4 с концентрацией дислокаций с $\varepsilon \approx 0.1$.

дольных фононов [111] вклад моды $t_2 \alpha_{[111]}^{t_2\{110\}}$ без учета сдвиговой компоненты оказался на 32% меньше, чем вклад $\alpha_{[111]}^{L(110)}$. Однако при учете сдвиговой компоненты моды t_2 вклад $\alpha_{[111]}^{t_2\{110\}}$ стал на 12% больше, чем вклад $\alpha_{[111]}^{L(110)}$. Для нанопроводов с $D = 5 \times 10^{-6}$ см граничное рассеяние вносит доминирующий вклад в релаксацию фононов. Роль объемных механизмов мала: они обеспечивают уменьшение термоэдс увлечения от 1.5 до 5% для нанопроводов калия с $\varepsilon = 0$, и от 2 до 7% для нанопроводов на основе K5 с $\varepsilon \approx 0.053$.

4. АНИЗОТРОПИИ ТЕРМОЭДС УВЛЕЧЕНИЯ В УСЛОВИЯХ КОНКУРЕНЦИИ ГРАНИЧНОГО И ОБЪЕМНЫХ МЕХАНИЗМОВ РЕЛАКСАЦИИ ФОНОНОВ

Рассмотрим изменение анизотропии термоэдс увлечения в условиях конкуренции граничного и объемных механизмов релаксации фононов. С увеличением поперечного сечения нанопроводов скорость релаксации фононов на границах ослабляется, а роль объемных механизмов возрастает. В результате этого анизотропия вкладов продоль-

ной и квазипоперечных мод в термоэдс увлечения монотонно уменьшается (см. рис. 3). Из рис. З видно, что кривые З и За соответствуют зависимостям максимальных и минимальных величин термоэдс увлечения для образца K4 с $\epsilon \approx 0.1$ от *D*. При $D \ge 0.1 \times 10^{-2}$ см они выходят на насыщение и сливаются в одну линию. В этом пределе доминируют объемные механизмы релаксации, и значения термоэдс слабо зависят от геометрических параметров образцов. Поэтому для образцов с различной концентрацией дислокаций при D = 0.1 см рассчитанные значения термоэдс увлечения совпадают с полученными в [11] для образцов с прямоугольным сечением $D \times W = 0.15 \times 0.5$ см². Как видно из рис. 3, во всем исследованном интервале *D* вклад сдвиговой компоненты значительно превышает вклад быстрой поперечной моды. При $D = 5 \times 10^{-6}$ см он на 32% больше минимального значения вклада $\alpha_{\rm drag}^L$ (см. рис. 1а), а при D> > 4 × 10⁻⁵ см он становится больше максимального значения вклада α_{drag}^{L} (см. рис. 3 кривая 4). При переходе к объемным образцам ($D \ge 1 \times 10^{-1}$ см) вклад сдвиговой компоненты для образца К4 с є ≈ 0.1 превышает α_{drag}^{L} в 4 раза (см. рис. 3 кривые 2b и 3).

В области малых значений *D* поперечного сечения $D \le 10^{-4}$ см доминирует граничное рассеяние, и кривые, соответствующие различным концентрациям дислокаций, для каждого направления теплового потока сливаются в одну (см. рис. 3 кривые *1*, *2*, *3*). А для больших значений поперечного сечения $D \ge 1 \times 10^{-3}$ см кривые, соответствующие образцам с различными концентрациями дислокаций, расходятся, и при $D \ge 1 \times 10^{-1}$ см они выходят на насыщение, соответствующее значениям для объемных образцов (см. рис. 3).

Следует отметить, что с увеличением поперечного сечения нанопроводов максимальная анизотропия термоэдс увлечения, пропорциональная отношению $\alpha_{drag}(\theta_{max})/\alpha_{drag}^{[111]}$, изменяется немонотонным образом (см. рис. 4). При переходе от режима кнудсеновского течения фононного газа ($D < 10^{-5}$ см) к режиму объемных механизмов релаксации ($D \ge 0.1$ см) она сначала возрастает от 32% при $D \approx 10^{-6}$ см, достигая максимума 36% при $D \approx 3 \times 10^{-5}$ см. затем уменьшается и при $D \ge 0.1$ см исчезает (см. рис. 4). Этот эффект обусловлен тем, что продольные фононы значительно сильнее рассеиваются на электронах, чем медленные поперечные и их относительный вклад уменьшается и изотропизируется значительно быстрее, чем α_{drag}^{t2} . Поэтому минимум термоэдс, в



Рис. 4. Зависимости отношения термоэдс $\alpha_{drag}(\theta_{max})/\alpha_{drag}^{[111]}$ в образцах с квадратным сечением от толщины D, рассчитанные для кристаллов калия: $\varepsilon = 0$ (кривая *I*), К5 для $\varepsilon \approx 0.053$ (кривая *2*), для $\varepsilon \approx 0.1$ (кривая *3*).

который значительный вклад вносят *L*-фононы, убывает быстрее, чем максимум термоэдс, определяемый главным образом вкладом *t*₂-моды (см. рис. 2 и 3). В результате анизотропия термоэдс увлечения изменяется немонотонным образом. Причем чем меньше концентрация дислокаций, тем анизотропия – больше (см. рис. 4). Такие величины анизотропии термоэдс вполне доступны экспериментальному определению. Из рис. 4 следует, что анизотропия термоэдс в 30% достигается не только в режиме кнудсеновского течения фононного газа $D < 10^{-5}$ см, но и при толщинах образцов, на два порядка больших: $D \approx (0.4-2) \times$ $\times 10^{-3}$ см. Отметим, что эта особенность анизотропии термоэдс существенно упрощает проблему экспериментальной проверки рассчитанных в настоящей работе эффектов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализирована роль сдвиговых волн в термоэдс увлечения нанопроводов калия при низких температурах. Основные результаты работы можно сформулировать следующим образом.

1. Анализ термоэдс увлечения показал, что сдвиговые волны вносят значительный вклад в термоэдс увлечения нанопроводов. По порядку величины он совпадает с вкладом продольных фононов, а в некоторых направлениях превосходит его. Вклад моды t_2 при учете только продольной компоненты в направлениях [111] оказался на 32% меньше, а при учете сдвиговой компоненты моды t_2 он — на 12% больше, чем вклад продольных фононов. 2. Определены направления, соответствующие максимальным и минимальным значениям термоэдс увлечения нанопроводов. Установлено, что вклады колебательных мод в термоэдс достигают максимальных и минимальных значений в направлениях фокусировки и дефокусировки фононов.

3. Показано, что в условиях конкуренции граничного и объемных механизмов релаксации фононов с увеличением поперечного сечения нанопроводов анизотропии термоэдс увлечения изменяется немонотонным образом. Этот эффект обусловлен конкуренцией вкладов t_2 -моды и L-фононов в термоэдс увлечения в направлениях [111] и существенно более сильной релаксацией L-фононов на электронах при увеличении поперечных размеров нанопроводов. Причем величины анизотропии термоэдс, достаточные для экспериментальной проверки, достигаются не только в режиме кнудсеновского течения фононного газа, но и при толщинах образцов на два порядка больших.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема "Функция", № АААА-А19-119012990095-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кулеев И.И., Кулеев И.Г. Фокусировка фононов и анизотропия решеточной теплопроводности кристаллов калия при низких температурах // ФММ. 2018. Т. 119. С. 1203–1209.
- Кулеев И.И., Кулеев И.Г. Роль квазипродольных и квазипоперечных фононов в термоэдс увлечения кристаллов калия при низких температурах // ЖЭТФ. 2019. Т. 156. С. 56–70.
- Kuleyev I.I., Kuleyev I.G. Drag thermopower in nanowires and bulk potassium crystals under the conditions of competition between the boundary and bulk mechanisms of phonon relaxation // J. Phys.: Cond. Matt. 2019. V. 31. 375701(13 pp).
- Кулеев И.И., Кулеев И.Г. Влияние анизотропии упругой энергии на электрон-фононное увлечение и температурные зависимости термоэдс в кристаллах калия при низких температура // ФММ. 2019. Т. 120. С. 1129–1135.
- 5. *Займан Дж*. Электроны и фононы. М.: ИИЛ, 1962. 488 с.
- 6. *Блатт* Ф. Физика электронной проводимости в твердых телах. М.: ИИЛ, 1971. 470 с.
- 7. *Anselm A.I.* Introduction to Semiconductor Theory, Prentice-Hall, New Jersey (1981).
- MacDonald D.K.C., Pearson W.B. and Templeton I.M. Thermo-Electricity at Low Temperatures. VIII. Thermo-Electricity of the Alkali Metals Below 2 K // Proc. R. Soc. Lond. A 1960. V. 256. P. 334–358.
- Guenault A.M., MacDonald D.K.C. Electron and phonon scattering thermoelectricity in potassium and alloys at very low temperatures // Proc. R. Soc. Lond. A 1961. V. 264. P. 41–59.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 2 2021

- Stinson M.R., Fletcher R., Leavens C.R. Thermomagnetic and thermoelectric properties of potassium // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. P. 3970–3990.
- 11. *Fletcher R*. Scattering of phonons by dislocations in potassium // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. P. 3042–3051.
- 12. *Blatt F.J., Schroeder P.A., Foiles C.L., Greig D.* Thermoelectric power of metals. New York and London: Plenum press, 1976.
- Кулеев И.И., Кулеев И.Г. Влияние анизотропии упругой энергии на электрон-фононное увлечение и температурные зависимости термоэдс в кристаллах калия при низких температура // ФММ. 2020. Т. 121. № 10. С. 1–8.
- 14. Zyman J.M. The thermoelectric power of the alkali metals at low temperatures // Phil. Mag. 1959. V. 4. P. 371–379.
- 15. *Herring C., Vogt E.* Transport and Deformation-Potential Theory for Many-Valley Semiconductors with Anisotropic Scattering // Phys. Rev. 1956. V. 101. P. 944–961.
- Кардона П.Ю.М. Основы физики полупроводников, М.: Физматлит, 2002. 560 с.
- Гуревич Л.Э. Термоэлектрические свойства проводников. I // ЖЭТФ. 1946. Т.16. С.193.

- Kuleyev I.G., Kuleyev I.I., Taldenkov A.N., Inyushkin A.V., Ozhogin V.I., Itoh K.M., Haller E.E. Normal processes of phonon-phonon scattering and the drag thermal EMF in germanium crystals with isotopic disorder // JETP. 2003. V. 96. P. 1078.
- Mahan G.D., Lindsay L., Broido D.A. The Seebeck coefficient and phonon drag in silicon // J. Appl. Phys. 2014. V. 116. P. 245102.
- 20. *Федоров Ф.И*. Теория упругих волн в кристаллах. М.: Наука, 1965. 386 с.
- Truel B., Elbaum C., Chick B.B. Ultrasonic methods in solid state physics. Academic Press, N.Y.-London. 1969. 307 c.
- Кулеев И.Г., Кулеев И.И. Упругие волны в кубических кристаллах с положительной и отрицательной анизотропией модулей упругости второго порядка // ФТТ. 2007. Т. 49. № 3. С. 422–429.
- 23. *Li D., Wu Y., Kim P., Shi L., Yang P., Majumdar A.* Thermal conductivity of individual silicon nanowires // Applied Physics Letters. 2003. V. 83. P. 2934–2936.
- 24. Кулеев И.Г., Кулеев И.И., Бахарев С.М., Устинов В.В. Фокусировка фононов и фононный транспорт в монокристаллических наноструктурах. Екатеринбург: Изд-во УМЦ УПИ, 2018. 256 с.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 535-34:546.733:546.733+537.622

РЕНТГЕНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КОБАЛЬТИТОВ

© 2021 г. В. Р. Галахов*

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

*e-mail: galakhov@ifmlrs.uran.ru Поступила в редакцию 29.04.2020 г. После доработки 17.09.2020 г. Принята к публикации 22.09.2020 г.

Способность кобальта реализовать различные зарядовые и спиновые состояния в оксидных соединениях в зависимости от температуры, давления, легирования периодически становится темой научной полемики и является частой причиной неоднозначности в интерпретации результатов экспериментов. В настоящей работе будут рассмотрены кобальтиты: оксидные соединения кобальта, в которых кобальт находится в степени окисления (в зарядовом состоянии) 3+. В этих соединениях ионы Co³⁺ могут находиться в следующих спиновых конфигурациях: высокоспиновой, низкоспиновой и промежуточно-спиновой. На основе диаграмм Танабе-Сугано приведены условия формирования различных спиновых состояний. Показано каким образом рентгеноспектральные методы – рентгеновская фотоэлектронная, эмиссионная и абсорбционная спектроскопия, а также рентгеновский магнитный дихроизм – могут быть использованы для исследования кобальтитов. С помощью рентгеновских абсорбционных Со L_{2 3}-спектров, проявляющих богатую структуру, можно определять зарядовые и спиновые состояния ионов кобальта. Эти спектры могут быть воспроизведены атомоподобными мультиплетными расчетами, которые являются многоэлектронными и используют энергетическое расщепление атомных орбиталей полем лиганда в качестве свободного параметра. Абсорбционные К-спектры кислорода имеют зонный характер; за счет примешивания 3d-состояний кобальта к 2*p*-состояниям кислород с помощью этих спектров можно оценивать спиновое состояние ионов кобальта и проводить фазовый анализ кобальтитов после внешних воздействий. Показана возможность определения спиновых состояний ионов кобальта по рентгеновским эмиссионным Со $K\beta$ -спектрам (электронный переход $3p \rightarrow 1s$), чувствительным к спиновому состоянию 3*d*-электронов благодаря сильному обменному взаимодействию между 3*p*-дыркой и 3*d*-орбиталями в конечном состоянии эмиссионного процесса. Классическим примером кобальтитов с низкоспиновой конфигурацией ионов кобальта $3d^6$ является кобальтит лития LiCoO₂: широко известный материал для катодов источников тока. Рассмотрена природа дырок в дефектных кобальтитах типа Li_vCoO₂ (x < 1). Показано, что дырки, возникающие из-за дефектов по литиевой подрешетке, имеют кислородную природу. В кобальтите LaCoO₃, который также содержит трехвалентные ионы кобальта, при температуре выше 90 К происходит переход из низкоспинового в высокоспиновое со-

стояние; рассмотрена возможность реализации в этом соединении промежуточно-спинового состояния. Приведены результаты рентгеноспектральных исследований перовскитов двойного замещения $\text{Ln}_{1-x} B_x \text{Co}_{1-y} M_y O_3$ (Ln – лантаноид, B – Ca или Sr, M – переходный элемент), показаны изменения зарядовых состояний ионов кобальта при легировании перовскитов. Систематизированы результаты экспериментального определения спиновых состояний в октаэдрах и пирамидах кобальтитов $\text{LnBaCo}_2O_{6-\delta}$ (Ln – редкоземельный элемент, $0 \le \delta \le 1$) при температурах ниже и выше перехода металл – изолятор. Рассмотрены способы определения спиновых состояний на основе рентгеноспектральных данных. В последнем разделе статьи показано, как можно определить зарядовое состояние и содержание ионов кобальта в легированных слоистых кобальтитах LnBaCo₄O₇ с помощью рентгеновской абсорбционной спектроскопии. В этих соединениях ионы кобальта находятся в тетраэдрах и, следовательно, трехвалентные ионы кобальта должны быть исключительно в высокоспиновом состоянии.

Ключевые слова: кобальтиты, легирование, зарядовые состояния, спин, рентгеновские абсорбционные спектры, рентгеновский магнитный циркулярный дихроизм, рентгеновская фотоэмиссия

DOI: 10.31857/S0015323021020042

02

DDETEILIJE

СОДЕРЖАНИЕ

обедение	92
1. СПИНОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ИОНОВ КОБАЛЬТА	92
2 МЕТОЛЫ РЕНТГЕНОВСКОЙ	
СПЕКТРОСКОПИИ	93
3. КОБАЛЬТИТЫ ЛИТИЯ LiCoO ₂	96
3.1. Общие представления	96
3.2. Электронная конфигурация ионов	
кобальта в кобальтите лития	96
3.3. Дефектный кобальтит лития	
и природа допирующих дырок	98
3.4. Кобальтит лития после	
пластической деформации	99
4. ЗАРЯДОВЫЕ И СПИНОВЫЕ	
СОСТОЯНИЯ ИОНОВ КОБАЛЬТА	
В СИСТЕМЕ LnCoO ₃ ПО ДАННЫМ	
РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	100
4.1. Проблема спиновых состояний	
ионов кобальта в системе $LnCoO_3$	100
4.2. Зарядовые состояния ионов	
кобальта в системах LaMn _{1 – y} Co _y O ₃	103
4.3. Твердые растворы двойного	
замещения Sr _{1-x} Ce _x Mn _{1-y} Co _y O _{3-δ}	105
5. СЛОИСТЫЕ КОБАЛЬТИТЫ	
$LnBaCo_2O_{6-\delta}$	107
5.1. Общие сведения	107
5.2. Спиновые состояния ионов	
кобальта в пирамидах и октаэдрах	
кобальтитов LnBaCo ₂ O _{6-б}	107
5.3. Стабильность слоистых	
кобальтитов LnBaCo ₂ O _{6 – δ}	111
6. СЛОИСТЫЕ КОБАЛЬТИТЫ	
$ABaM_4O_{7+\delta}$	113
6.1. Общие представления	113
6.2. Рентгеновские абсорбционные	
$CoL_{2,3}$ -спектры кобальтитов $ABaM_4O_{7+\delta}$	113
6.3. Рентгеновские абсорбционные	
Со <i>К</i> -спектры ABa $M_4O_{7+\delta}$	114
6.4. Оценка содержания ионов	
переходных элементов из рентгеновских	
абсорбционных Со $L_{2,3}$ -спектров	
на примере кобальтитов ${ m ABaM_4O_7}_+{}_\delta$	115
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	117
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	117

ВВЕДЕНИЕ

Уже на протяжении довольно значительного времени внимание исследователей привлекают оксидные соединения кобальта, поскольку ионы кобальта в них способны реализовать различные зарядовые и спиновые состояния в зависимости от температуры, кислородной нестехиометрии, легирования и пр. В данном обзоре мы обратимся к кобальтитам (*cobaltites*): оксидным соединениям кобальта, в которых кобальт находится в степени окисления (в зарядовом состоянии) 3+. Оксидные соединения четырехвалентных ионов кобальта с высшей степенью окисления) обычно называют кобальтатами (*cobaltates*).

Кобальтиты проявляют необычайно широкий спектр физических свойств: сверхпроводимость, переход металл — изолятор, магнитные переходы и т.д. Богатый набор физико-химических свойств делает кобальтиты перспективными материалами для электродов, термоэлементов, кислородных мембран, сенсоров и пр.

Трехвалентные ионы кобальта могут находиться в трех спиновых конфигурациях: высокоспиновой, низкоспиновой и промежуточно-спиновой. Состояния окисления (зарядовые состояния) и спиновые состояния ионов переходных элементов определяют физические, в том числе и магнитные свойства материалов. Рентгеновская спектроскопия — абсорбция мягкого и жесткого рентгеновского излучения, эмиссия, рентгеновский магнитный дихроизм, фотоэмиссия — позволяет определять как зарядовые, так и спиновые состояния *d*-ионов.

1. СПИНОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ИОНОВ КОБАЛЬТА

Следующие спиновые конфигурации возможны для трехвалентного иона кобальта в октаэдрическом поле лиганда: высокоспиновая (high-spin – HS: S = 2, $t_{2g}^3 t_{2g}^1 l_g^2$), низкоспиновая (low-spin – LS: S = 0, $t_{2g}^3 t_{2g}^3 l_g^2$), промежуточно-спиновая (intermediate-spin – IS: S = 1, $t_{2g}^3 t_{2g}^2 l_g^1$). Переход от одного спинового состояния к другому достигается за счет изменения температуры, давления или фотовозбуждения. Реализация конкретного спинового состояния зависит от величины и симметрии кристаллического поля. Расщепление 3*d*уровней в октаэдрическом кристаллическом поле определяется параметром 10*Dq*.

Для предварительной оценки спинового состояния системы ионов кобальта обычно используют диаграммы Танабе—Сугано [1], показывающие зависимость энергетического положения электронных уровней от величины кристаллического поля, определяемого параметром 10*Dq*. В соответствии с правилом Хунда электронная кон-

фигурация $3d^6$ должна соответствовать HS-состоянию. При определенных значениях 10Dq происходит кроссовер HS–LS, т.е. пересечение уровней, соответствующих минимуму энергии. Например, для LnCoO₃ в чисто ионной модели Танабе–Сугано критическое значение $10Dq \approx 2$ эВ [2–4]. Однако

результаты расчета диаграмм сильно зависит от используемых параметров.

Промежуточно-спиновое (IS) состояние является результатом ян-теллеровских искажений кислородного октаэдра вокруг иона кобальта; это состояние стабилизируется при достаточно большой энергетической разнице между двумя e_g орбиталями (d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$) [5]. Проблема спиновых состояний в кобальтитах достаточно полно изложена в работах [4, 6–8].

Наличие нескольких возможных спиновых состояний ионов кобальта, заряд которых также может меняться, приводит к появлению особенности на температурных зависимостях электропроводности. В частности в кобальтитах со структурой двойного перовскита HoBaCo₂O_{5.5} комбинация спинов Co³⁺ (LS) и Co²⁺ (HS) может ограничивать перескок электрона, что в литературе называют спиновой блокадой [9]. Такое явление также наблюдается в LaCoO₃ [10] и La_{2-x}Sr_xCoO₄ [11].

Обычно HS-кобальтиты являются антиферромагнитными изоляторами, LS-кобальтиты — немагнитные изоляторы, IS-кобальтиты проявляют ферромагнитные металлические свойства или являются полуметаллическими магнетиками [12–14].

Для кроссовера HS–LS в тетраэдрах (T_d) требуется значительно большее по величине поле, чем в октаэдрах (O_h) [15]. Однако при одинаковой длине связи между ионами металла и лиганда величина расщепления в T_d -поле, как правило, меньше, чем в O_h . Для точечного заряда выполняется соотношение [16]: $Dq(T_d) = -\frac{4}{9}Dq(O_h)$. Поэтому в тетраэдрах реализуется HS-состояние.

2. МЕТОДЫ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Начиная с конца 80-х годов прошлого века рентгеновская спектроскопия приобрела колоссальное значение в исследовании материалов, что обусловлено развитием источников синхротронного излучения [17, 18]. Методы рентгеновских исследований очень хорошо изложены в литературе [19–26]. Поэтому здесь будут приведены лишь основные сведения, необходимые для понимания настоящей статьи.

Взаимодействующее с материалами рентгеновское излучение может поглощаться и рассеиваться. Схематично некоторые рентгеновские процессы показаны на рис. 1.

В основе метода фотоэлектронной спектроскопии (XPS – X-ray photoelectron spectrosopy) лежит найденное Генрихом Герцем явление фотоэффекта. Суть метода фотоэлектронной спектроскопии изложена в работах [23, 24, 27–30].



Рис. 1. Процессы, происходящие при взаимодействии рентгеновского излучения с веществом (на примере кобальтитов): (а) фотоэлектронная эмиссия Со 2p-электронов внутренних уровней (XPS); (б) рентгеновская Со $L_{\alpha,\beta}$ -эмиссия (XES); (в) Со $L_{2,3}$ и (г) О *К*-рентгеновское поглощение (XAS); (д) Со $L_{2,3}$ -поглощение в режиме полного выхода флуоресценции (TFY); (е) Со $L_{2,3}$ -поглощение в режиме полного выхода фотоэлектронов (TEY). Прямоугольники означают занятые (затемненные) и вакантные (открытые) электронные состояния полосы.

Фотоны, поглощенные атомом, передают свою энергию электронам, находящимся на внутренней оболочке или в валентной полосе – рис. 1а. Эти электроны (далее – фотоэлектроны) перемещаются к поверхности материала, вылетают в вакуум и попадают в анализатор импульсов, в котором происходит разделение их по величине кинетической энергии и регистрация. Фотоэлектронный спектр представляет собой зависимость интенсивности выхода фотоэффекта от энергии связи электронов при фиксированной энергии возбуждающего излучения. Энергия связи электрона на уровне і определяется уравнением Эйнштейна: $E_b^i = hv - E_{kin} - \phi$. Здесь $E_b^i - энер$ гия связи электрона, hv – энергия фотона, $E_{\rm kin}$ – кинетическая энергия выбитого электрона, ф – работа выхода материала спектрометра.

Создатель метода фотоэлектронной спектроскопии, лауреат Нобелевской премии Кай Зигбан назвал его "электронной спектроскопией для химического анализа" — "Electron Spectroscopy for Chemical Analysis" (ESCA) [23]. Фотоэлектронная спектроскопия — поверхностно-чувствительный метод, позволяющий определить элементный состав материалов, химическое состояние элементов и установить, с какими другими элементами они находятся в химической связи, а также выявить электронную структуру и плотность электронных состояний в материале.

По спектрам внутренних уровней 3*d*-переходных элементов (2p, 3s, 3p), характеризуемым сателлитной структурой из-за взаимодействия между дыркой на внутренней оболочке и валентными электронами, получают сведения об энергиях Хаббарда и зарядового переноса, о степени ковалентности и пр. [31–33]. С помощью спектров валентной полосы можно получить представление об электронной плотности состояний в валентной полосе, а в сочетании со спектрами *обращенной фотоэмиссии* (*inverse photoemission spectroscopy*) — оценить энергетическую щель между валентной полосой и полосой проводимости [29, 34]. Часто последний метод называют спектроскопией *изохромаm* (*bremsstrahlung isochromate spectroscopy*).

Дырка на внутреннем уровне атома, возникшая вследствие воздействия рентгеновского излучения или электронного пучка на материал, заполняется электроном, находящимся на одном из более высоких уровней. Переход электрона из внешней оболочки на внутреннюю, подчиняющийся правилам отбора, сопровождается эмиссией фотона. В частности, рентгеновские эмиссионные Lα, β-спектры кобальта возникают при электронном переходе Со $3d \rightarrow 2p$ (рис. 1б), *K*-спектры кислорода — при переходе $O 2p \rightarrow 1s$. Метод рентгеновской эмиссионной спектроскопии предполагает измерение интенсивности испускаемого рентгеновского излучения в зависимости от энергии фотонов. Эта интенсивность пропорциональна парциальной плотности соответствующих электронных состояний (для рассматриваемых примеров — Со 3d и О 2p). Рентгеновские спектры разных серий и разных элементов хорошо разделены по энергии и отображают вклады в формирование валентной полосы различных состояний. Для приведения рентгеновских спектров эмиссии разных элементов и разных серий в единую энергетическую шкалу (в шкалу энергий связи) используют измеренные с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии энергии электронов соответствующих внутренних уровней (в нашем случае — Со 2*p* и О ls).

Если электрон, находящийся в основном состоянии атомной системы, возбуждается в высокоэнергетической континуум, то возникающая при этом рентгеновская эмиссия называется нормальной (нерезонансной), как и показано на рис. 16. В случае резонансной эмиссии фотон резонансно поглощается – возбужденный электрон переходит на один из вакантных уровней ниже континуума. Далее происходит "реэмиссия" фотона – процесс второго порядка. Разность между энергиями возбуждающего и реэмиссионного фотонов равна энергии рассеянного фотона. Резонансную эмиссию часто называют спектроскопией резонансного неупругого рентгеновского рассеяния (RIXS - resonant inelastic X-ray scattering). Резонансные спектры эмиссии сильно зависят от энергии возбуждения. Метод применяют для исследования эффектов зарядового переноса, межзонных переходов, дисперсии энергетических зон и т.д. Более подробные сведения о рентгеновской эмиссии, как резонансной, так и нерезонансной, можно найти в работах [35-39].

Для определения спиновых состояний ионов кобальта весьма эффективны рентгеновские эмиссионные КВ₁₃-спектры, возникающие благодаря электронному переходу $3p \rightarrow 1s$. Вследствие обменного взаимодействия между Зр-дыркой и 3*d*-электроном в конечном состоянии эмиссионного процесса в спектре появляется сателлит $K\beta'$, энергетическое отщепление которого от основной КВ_{1,3}-линии определяется формулой Ван-Флека: $\Delta E = J(2S + 1)$ [40, 41]. Здесь J – слэтеровский обменный интеграл. S – полный спин 3*d*-электронов в основном состоянии системы. Это уравнение справедливо для $S \neq 0$. Если S = 0, то $\Delta E = 0$; следовательно, сателлит отсутствует. Отношение интенсивности сателлита I' к интенсивности основной линии I выражается уравнением I'/I = S/(S+1). Примеры использования КВ13-спектров для оценки спинового состояния 3d-электронов можно найти в работах [42 - 44].

Рентгеновская абсорбционная спектроскопия (XAS – X-гау absorption spectroscopy) основана на выбивании электрона из остовного (внутреннего) уровня в вакантные состояния (в полосу проводимости). Схематично процесс рентгеновского Со $L_{2,3}$ - и О *К*-поглощения показан на рис. 1в и 1г. Подробно методы рентгеновской абсорбционной спектроскопии изложены в работах [45–48].

В традиционной схеме измерения коэффициента рентгеновского поглощения интенсивность I прошедшего через материал излучения определяется законом Бугера—Ламберта—Бера: $I = I_0 \exp[-\mu(E)x]$, где I_0 – интенсивность излучения, попадающего на исследуемый материалпоглотитель, $\mu(E)$ – зависящий от энергии излучения коэффициент поглощения (в общем случае – ослабления), x – толщина поглотителя.

Рентгеновская абсорбционная спектроскопия, основанная на прохождении рентгеновского излучения — наиболее прямой метод измерения поглощения. Однако этот метод обычно не используют в области мягкого рентгеновского излучения, поскольку быстрое затухание рентгеновских лучей в материалах ограничивает измерения пропускания ультратонкими образцами (около 100 нм), что невозможно осуществить для большинства исследований.

Заполнение вакансии на внутренней оболочке может происходить по одному их двух каналов: (1) с испусканием рентгеновского фотона меньшей энергии (рентгеновская флуоресценция (рис. 1д); (2) за счет безызлучательного двухэлектронного (оже) процесса, что предполагает переход одного электрона с верхней орбитали на внутреннюю вакансию с одновременным вылетом другого электрона (рис. 1е). Выход рентгеновской флуоресценции более вероятен для *K*-спектров сравнительно тяжелых атомов (с порядковыми номерами Z > 20), а для *L*-спектров – Z > 90. Для *L*-спектров кобальта и *K*-спектров кислорода, являющихся предметом настоящего исследования, более вероятен выход фотоэлектронов.

Таким образом, имеются два способа измерения спектров поглощения на массивных образцах: (1) регистрацией выхода флуоресценции [49]; (2) регистрацией выхода фотоэлектронов [50]. Выходы флуоресценции и фотоэлектронов пропорциональны коэффициентам поглощения рентгеновского излучения, поэтому с их помощью можно изучать вакантные электронные состояния. Эти способы различаются также по глубине зондирования материалов. По сравнению с выходом фотоэлектронов выход флуоресценции является более объемно-чувствительным методом. Информационная глубина составляет примерно 100 нм и зависит от угла между падающим лучом и поверхностью образца [51, 52]. Если регистрируют все фотоны, независимо от их энергий, то это полный выход флуоресценции (TFY). В парциальном выходе флуоресценции (PFY) регистрируют фотоны определенной энергии.

В поверхностно-чувствительном выходе фотоэлектронов информационная глубина определяется длиной свободного пробега фотоэлектронов, которая зависит от их кинетической энергии и может быть оценена с помощью так называемой *универсальной кривой* (см., например, [29]). Обычно информационную глубину принимают равной трем длинам свободного пробега. По литературным данным эта величина составляет 2–20 нм [45, 52–57].

Спектры в режиме выхода фотоэлектронов получают, варьируя энергию рентгеновского излучения, либо измеряя ток утечки с образца, возникающего вследствие выхода фотоэлектронов в вакуум, либо регистрируя фотоэлектроны энергетическим анализатором. Как правило, регистрируют фотоэлектроны всех энергий. Такой метод получения спектров поглощения называется *полным выходом фотоэлектронов* (TEY – total electron yield). В парциальном выходе фотоэлектронов (PEY – partial electron yield) регистрируют электроны определенной кинетической энергии. Информационная глубина в этом случае составляет 1–2 нм.

Рентгеновские абсорбционные О К-спектры возникают вследствие электронного перехода $O ls \rightarrow 2p$. За счет смешивания 3*d*-состояний переходного элемента и 2*p*-состояний кислорода в абсорбционном О К-спектре отображаются вакантные 3d-состояния. Рентгеновские K-спектры поглощения 3d-элемента интерпретируют как результат перехода $1s \rightarrow 4p$. Положение К-края можно использовать для оценки зарядового состояния 3*d*-иона в соединении (предполагается наличие некого эталонного соединения с известным зарядовым состоянием ионов переходного элемента). Область вблизи края поглошения (10-12 эВ) определяется квадрупольным переходом $1s \rightarrow 3d$ [58, 59]. Этот переход для оксидных соединений кобальта возникает вследствие смешивания Со 3*d*- и О 2*p*-состояний. Таким образом, K-спектры как кислорода, так и кобальта характеризуют Со 3d-состояния в полосе проводимости и могут быть рассчитаны с помощью одноэлектронных зонных методов [60]. Одноэлектронное приближение не подходит для описания спектров рентгеновского *L*-поглощения, так как на структуру спектра влияет волновая функция дырки в 2*p*-оболочке 3*d*-атома. Популярными методами теоретического воспроизведения L_{2.3}-спектров 3d-элементов являются атомные мультиплетные расчеты с учетом кристаллического поля с использованием формализма теории групп [61–63]. Варьирование параметров расчетов позволяет добиться подобия вычисленных спектров экспериментальным и, таким образом, установить зарядовое состояние ионов переходного элемента, а по величине используемого параметра кристаллического поля 10*Dq* – и спиновое состояние.

Рентгеновский магнитный круговой дихроизм (X-ray magnetic circular dichroism – XMCD) и рентгеновский магнитный линейный дихроизм (X-ray magnetic linear dichroism – XMLD) представляют собой признанные спектроскопические рентгеновские методы, которые широко используются для исследования соответственно ферромагнитных и антиферромагнитных материалов [64–68]. Оба метода исследуют изменение электронной структуры материала с магнитным порядком, что приводит к изменению интенсивности тонкой структуры поглощения вблизи края рентгеновского излучения. Спектр XMCD является разно-



Рис. 2. Структура кобальтита LiCoO₂.

стью спектров поглощения для левой и правой круговых поляризаций падающего излучения. На практике используют перемагничивание образца за счет инверсии магнитного поля. Спектр XMLD представляет собой также разность спектров поглощения с векторами электрической напряженности поляризованного синхротронного луча, ориентированными параллельно и перпендикулярно магнитному моменту атома. Спектры XMCD и XLCD измеряют на избранных краях поглощения, за счет чего методы дихроизма являются элементно-селективными. Применение *правила сумм* [69–72] позволяет оценить раздельно спиновые и орбитальные магнитные моменты.

3. КОБАЛЬТИТЫ ЛИТИЯ LiCoO₂

3.1. Общие представления

Классическим примером оксидных соединений, в которых ионы кобальта находятся в низкоспиновом состоянии $t_{2g}^3 t_{2g}^4$, является кобальтит лития LiCoO₂, немагнитный характер ионов кобальта в котором показан Бонгерсом [73]. Кобальтит лития LiCoO₂ – соединение с ромбоэдрической решеткой, обладающее слоистой структурой, в которой ионы Li и Co упорядочены в чередующихся плоскостях (рис. 2). Наличие плоскостей, занятых исключительно ионами лития, обеспечивает возможность полной деинтеркаляции щелочного металла и, тем самым, применимость данного соединения в качестве катодного материала в литий-ионных аккумуляторах [74].

3.2. Электронная конфигурация ионов кобальта в кобальтите лития

В соединении LiNiO₂, родственном кобальтиту лития, ионы никеля имеют электронную кон-

фигурацию $3d^8 \underline{L}$ [75, 76]; \underline{L} означает дырку в 2*p*-состояниях кислорода за счет переноса электрона от кислорода к 3d-элементу. В легированном ли-

тием монооксиде никеля, $Li_x^+Ni_{1-x}O$, ниже *K*-края поглощения кислорода исходного NiO, т. е. внутри энергетической щели, для NiO равной примерно 4.0 эВ [32], появляется дополнительный рентгеновский абсорбционный *K*-пик кислорода. Это означает возникновение акцепторных O 2p-состояний. Подобные процессы компенсации заряда с образованием дырок кислородной природы наблюдали в легированных купратах, являющихся высокотемпературными сверхпроводниками [77, 78]. Следовательно, дырки, обеспечи-

вающие электронейтральность в $\text{Li}_x^+ \text{Ni}_{1-x} O$, имеют преимущественно O 2*p*-характер. Нужно отметить, что в работе [79] с помощью измерения спектров кислорода как в поверхностно-чувствительном режиме полного электронного выхода, так и в режиме полного выхода флуоресценции, являющегося объемно-чувствительным, было показано, что электронная конфигурация $3d^8 \underline{L}$ ионов никеля в $\text{Li}_x^+ \text{Ni}_{1-x} O$ имеет место лишь в тонком приповерх-

ностном слое, а в объеме находятся ионы Ni^{3+} (электронная конфигурация $3d^7$).

В легированном литием оксиде кобальта,

Li⁺_xNi_{1-x}O, новые состояния O 2*p*-природы не образуются. Рост содержания лития приводит к возрастанию интенсивности O *K*-полосы выше края поглощения, т.е. в низкоэнергетической области полосы проводимости [80, 81]. Поскольку в абсорбционных O *K*-спектрах оксидных соединений переходных элементов отображаются вакантные 3*d*-состояния, то рост интенсивности *K*-полосы кислорода с увеличением содержания лития в Li_xCo_{1-x}O свидетельствует об уменьшении заполнения Co 3*d*-состояний, т.е., о появлении ионов Co³⁺ (электронная конфигурация 3*d*⁶). Для x = 0.5 (LiCoO₂) состояния t_{2g} опустошаются; первый пик поглощения соответствует e_g -состояния.

Фотоэлектронные исследования валентной полосы стехиометрического $LiCoO_2$ были проведены в работах [80, 82–84]. В работе [81] выполнены измерения рентгеновских О *К*-спектров поглощения, а в работе [83] для стехиометрического

LiCoO₂ наряду с рентгеновскими фотоэлектронными спектрами измерены рентгеновские эмиссионные Ο *К*α- и Co *L*α-спектры.

Получить представление о валентной полосе и полосе проводимости LiCoO₂ можно из рис. 3, на котором показаны рентгеновский фотоэлектронный спектр валентной полосы (XPS), рентгеновские эмиссионные (XES) О *К* α - и Со *L* α -спектры, а также рентгеновский абсорбционный (XAS) О *К*-спектр. Спектры построены в единой шкале – шкале энергий связи. Для этой цели использованы полученные из рентгеновских фотоэлектронных спектров энергии связи О *Is*- и Со *2*_{*3*/2}-электронов, равные соответственно 529.4 и 779.7 эВ.

Интенсивности XPS и O K XAS максимумов приведены в соотношении 6 : 4 что соответствует плотности занятых t_{2g} - и вакантных e_g -состояний в ионном приближении. Рентгеновские эмиссионные и абсорбционные спектры даны в шкале энергий фотонов. На рисунке не показан Со L_3 спектр поглощения, поскольку его мультиплетная структура, определяемая взаимодействием 2p-дырки и 3d-электронов в конечном состоянии процесса рентгеновского поглощения, не воспроизводится в одноэлектронном подходе.

Рентгеновский эмиссионный О $K\alpha$ -спектр измерен при энергии возбуждения 530.5 эВ [85]. Эта энергия меньше значения, необходимого для возникновения дырочной пары 1s, 2s в атоме кислорода (около 550 эВ). Поэтому высокоэнергетический сателлит кратной ионизации ($K^{-1}L^{-1}$, $K^{-1}L^{-2}$, ...), затрудняющий интерпретацию эмиссионной полосы в зонном приближении, отсутствует.

В фотоэлектронном спектре LiCoO₂ наиболее интенсивный пик отображает Со 3dt_{2g}-состояния, что согласуется с расчетом [86]. В упрощенной схеме молекулярных орбиталей для октаэдрического поля, когда рассматриваются только р-орбитали лиганда и d-орбитали металла, t_{2g} -уровень остается несвязывающим. Однако при учете других состояний кислорода и состояний лития возникает вклад от t_{2g}-орбиталей в химическую связь с существенной степенью ковалентности [86]. Полоса t_{1u} сформирована главным образом О 2р-состояниями с небольшой примесью Со 4р-состояний. Следующая полоса образована смешанными О 2*p* – Со 3*de*_g состояниями (отмечена как e_g). Последняя полоса, a_{lg} , отображает смешанные О 2p – Со 4s, p-состояния (орбитали a_{lg} и t_{lu}). Сателлит в фотоэлектронном спектре возникает из-за плохо экранированной Со 3*d*-дырки в конечном состоянии процесса фотоэмиссии. В рентгеновском абсорбционном спектре кислорода LiCoO₂ первый пик отображает вакантные О 2р-состояния, смешан-



Рис. 3. Рентгеновские фотоэлектронный спектр валентной полосы (XPS), абсорбционный (XAS) О *К*-спектр и эмиссионные (XES) О *К* α - и Со $L\alpha$ -спектры LiCoO₂. Нуль общей энергетической шкалы (шкалы энергий связи) соответствует энергиям связи электронов О *Is*- и Со $2p_{3/2}$ -уровней. На вставке показано определение энергетической шели методом касательных $\left(E_{g}^{(1)}\right)$ и методом вторых производных $\left(E_{g}^{(2)}\right)$.

ные с Со 3*de*_g-состояниями. Вакантные *e*_g-состояния на рисунке помечены звездочкой.

Величина энергетической щели $LiCoO_2(E_a)$ по оптическим измерениям находится в пределах 1.4-1.7 эВ [87-89]. В работе [80] из комбинации фотоэлектронного спектра и спектра обращенной фотоэмиссии получено $E_g = 2.7 \pm 0.3$ эВ. Следует отметить, что довольно большой разброс величины экспериментальной щели связан со способом ее оценки: за величину щели принимают расстояние между максимумами спектров, расстояние между полосами на половине их высот, расстояние между касательными к полосам на уровне фона спектров и т.д. В работе [80] определяли расстояние между точками, взятыми на половине интенсивности фотоэлектронного спектра и на 10% интенсивности спектра обращенной фотоэмиссии. Авторы работы [90] предложили измерять величину щели как расстояние между пика-



Рис. 4. Рентгеновские абсорбционные спектры Со $L_{2,3}$ (а) и О K (б) оксидных соединений кобальта LiCoO₂, Li_{0.96}CoO₂, Li_{0.6}CoO₂ и Li_xNa_yCoO₂ (x = 0.41; y = 0.36). Спектры Li_xNa_yCoO₂ измерены как в поверхностно-чувствительном режиме полного выхода электронов (TEY), так и в объемночувствительном режиме полного выхода флуоресценции (TFY). Приведен результат мультиплетного расчета спектра Co3+-ионов в октаэдрическом окружении. Стрелками показаны О 2*p*-состояния, обусловленные деинтеркаляцией щелочного элемента. Звездочками отмечены сигналы от карбонатов лития и натрия. По данным работ [85, 100].

ми вторых производных интенсивностей спектров *К*α-эмиссии и *К*-поглощения кислорода по энергии фотонов.

На вставке к рис. 3 величина щели определена как методом касательных ($E_g^{(1)} = 1.0 \pm 0.3 \Rightarrow B$), так и методом вторых производных, примененным к спектрам фотоэмиссии и О *К*-поглощения ($E_g^{(2)} = 1.2 \pm 0.3 \Rightarrow B$). Величина щели, оцененная методом касательных, должна быть увеличена примерно на 0.4 $\Rightarrow B$, что соответствует аппаратурному уширению спектров фотоэмиссии и поглощения.

3.3. Дефектный кобальтит лития и природа допирующих дырок

Отсутствие неспаренных *d*-электронов у ионов Co^{3+} LiCoO₂ обусловливает их нулевой магнитный момент. В результате деинтеркаляции лития в нестехиометрических кобальтитах Li_xCoO₂ (*x* < 1) возникают формально четырехвалентные ионы кобальта, являющиеся парамагнитными центрами.

Дефектные по литию кобальтиты $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ при содержании лития $x \le 0.75$ проявляют металлические свойства [91]. Предполагается, что электропроводность в $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ происходит не в зоне проводимости Co $3de_g$, а в валентной зоне Co $3dt_{2g}$ за счет прыжков Co 3d-электронов между локализованными состояниями вблизи уровня Ферми [92].

Приходящиеся на один парамагнитный центр Li_xCoO₂ эффективные магнитные моменты, полученные из измерений температурных зависимостей магнитных восприимчивости $\chi_{g}(T)$, приблизительно равны 0.9µ_в [93]. Это значение меньше ожидаемого для ионов Co⁴⁺ в низкоспиновом состоянии $t_{2g}^5 e_g^0$ (1.73µ_B). Можно предположить, что зарядовая компенсация в LiLi⁺_xCoO₂ осуществляется не за счет повышения степени окисления кобальта от 3+ до 4+, а благодаря дыркам в 2р-полосе кислорода, как и в системах с формально трехвалентными ионами меди [77, 78] и никеля [75, 76]. Отсутствие изменений в Со L_{2,3}-спектрах деинтеркалированных кобальтитов по сравнению с исходным и появление дополнительных особенностей в О К-спектрах, по мнению авторов работ [85, 93-96], означает, что ионы кобальта в дефектных кобальтитах находятся в конфигура-

ции $d^6 \underline{L}$, а допирующие дырки имеют О 2*p*-характер. С другой стороны, авторы работ [97–99] предположили, что компенсация заряда в процессе деинтеркаляции иона лития может иметь место как в кислородных центрах, так и в центрах кобальта.

Покажем, каким образом был сделан вывод о кислородной природе допирующих дырок в деинтеркалированных кобальтитах лития. На рис. 4а показаны рентгеновские абсорбционные Со $L_{2,3}$ -спектры керамических образцов LiCoO₂, Li_{0.96}CoO₂ и Li_{0.6}CoO₂ (см. наши работы [85, 93, 96]). Здесь же приведен результат мультиплетного расчета спектра для Co³⁺-ионов в низкоспиновом состоянии в октаэдрах. Параметр 10*Dq* (энергетическая разность между t_{2g} - и e_g -состояниями) взят равным 2.4 эВ в соответствии с данными работы [101]. Со $L_{2,3}$ -спектры дефектных кобальтитов практически не отличаются от спектров исходного LiCoO₂ и достаточно хорошо согласуются с теоретическим спектром.

В рентгеновских абсорбционных О *К*-спектрах дефектных кобальтитов, показанных на рис. 46, имеются дополнительные особенности ниже порога поглощения (отмечены стрелками) что означает появление примесных состояний О 2*p*-природы в запрещенной полосе. Таким образом, низкоэнергетические особенности спектров обусловлены изменениями О 2*p*-состояний.

Пик при 533.8 эВ в спектре LiCoO₂ – сигнал от примеси карбоната Li₂CO₃, возникшего в процессе синтеза. Этот пик практически не искажает низкоэнергетическую область спектра LiCoO₂. Карбонат растворяется в серной кислоте, применяемой для экстракции лития из кобальтитов [79, 93].

В спектрах дефектных кобальтитов проявляется дополнительная широкая особенность при энергии около 532 эВ. По мнению авторов работы [97] эта особенность определяется изменениями в O 1*s*-состояниях. В деинтеркалированных кобальтитах за счет возрастания эффективного заряда на лиганде (O^{1–} вместо O^{2–}) имеет место химический сдвиг O 1*s*-уровня в сторону более высоких энергий фотонов. В фотоэлектронных O 1*s*-спектрах деинтеркалированных кобальтитов также проявляется второй пик при энергии связи электронов 530.9 эВ, в то время как главный максимум соответствует энергии 529.4 эВ.

Следовательно, зарядовая компенсация в дефектных кобальтитах Li_xCoO₂ осуществляется за счет формирования дырок в О 2*p*-состояниях, а электронная конфигурация ионов кобальта мо-

жет быть записана как $3d^6 \underline{L}$.

На этом же рисунке приведены спектры нестехиометрического керамического кобальтита $Li_xNa_yCoO_2$ (x = 0.41; y = 0.36) [100]. Несоответствие кристаллических решеток оксидных соединений Na_xCoO_2 и LiCoO₂ приводит к технологическим проблемам синтеза стехиометрических образцов, содержащих одновременно ионы лития и натрия. Если спектры кобальтитов лития измерены исключительно в поверхностно-чувствительном режиме полного выхода электронов (TEY), то спектры $Li_xNa_yCoO_2$ зарегистрированы также в объемно-чувствительном режиме полного выхода флуоресценции (TFY).

Как можно видеть из рис. 4а, рентгеновские абсорбционные Со $L_{2,3}$ -спектры $\text{Li}_x \text{Na}_y \text{CoO}_2$, измеренные в режимах полного электронного выхода и выхода флуоресценции, одинаковы и совпадают со спектрами LiCoO₂. Это означает, что ионы кобальта находятся в электронной конфигурации 3d⁶ <u>L</u>. Однако О *K*-спектр, полученный в ТFУ-режиме, отличается от ТЕУ-спектра (см. рис. 4б). Спектр, измеренный в ТFY-режиме, характеризуется структурой ниже края поглощения; то же имеет место в спектрах дефектных кобальтитов лития, но измеренных в ТЕУ-режиме. Этой структуры нет в ТЕУ-спектре Li_vNa_vCoO₂: ТЕУ-спектры Li_rNa_vCoO₂ и LiCoO₂ практически подобны. Как показано ранее, особенности вблизи края О К-поглощения обусловлены дефектностью по щелочному элементу. Отсутствие таких особенностей означает, что вблизи поверхности, определяемой информационной глубиной ТЕҮметода (5-10 нм), $x + y \simeq 1.0$. Значения x = 0.41 и v = 0.36 характеризуют средний состав образца. Небольшой пик в абсорбционном О К-спектре при 534 эВ, отмеченный звездочкой, – проявление загрязнений образца карбонатами Na₂CO₃ и Li₂CO₃, причем в спектре ТЕҮ, являющемся поверхностно-чувствительном, пик от карбонатов интенсивнее, чем в спектре TFY, характеризующем объем. Таким образом, применение двух режимов регистрации спектров рентгеновского поглощения позволило сделать вывод о различной стехиометрии в объеме и на поверхности керамики Li_xNa_vCoO₂ [100].

3.4. Кобальтит лития после пластической деформации

Развитие литий-ионных аккумуляторов нового поколения зависит от решения задачи оптимизации размера кристаллитов катодного материала, в частности, получения наноструктурированного кобальтита лития. Уменьшение размеров кристаллитов до наноразмеров способствует сокращению диффузионных путей для ионов лития по сравнению с материалами микронных размеров и увеличению поверхности контакта между электродом и электролитом, что в результате приводит к ускорению ионного транспорта и процессов заряда/разряда в аккумуляторах. Одним из способов получения наноструктурированного состояния являются интенсивные квазистатические деформации. В данном разделе будут показано, что происходит с кобальтитом лития при такого рода наноструктурировании и как методы рентгеновской спектроскопии могут быть использованы для анализа материалов.

В работе [102] кобальтит лития был подвергнут одноосному сжатию между наковальнями при давлении от 3 до 8 ГПа, после чего была осуществлена деформация сдвига под давлением поворотом наковален относительно друг друга на углы $\varphi = 0^\circ$, $\varphi = 15^\circ$ и $\varphi = 30^\circ$. Рентгенофазовый анализ не показал никаких новых фаз в образцах после деформационного воздействия. Изменения в параметрах кристаллической решетки кобальтита лития после деформации также не замечены.



Рис. 5. Рентгеновские абсорбционные Со $L_{2,3}$ -спектры LiCoO₂ в исходном состоянии и после деформационного воздействия — кручения под давлением — при величинах давления 3–8 ГПа и углах относительного поворота наковален $\varphi = 0^{\circ}-30^{\circ}$. Для сравнения приведены спектры Со₃O₄ и СоО. Спектр образца после деформации 8 ГПа и $\varphi = 30^{\circ}$ воспроизведен суммированием спектров Со₃O₄, СоО и LiCoO₂, взятых в соотношении 0.55 : 0.20 : 0.25 (sum). По данным нашей работы [102].

Размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния), оцененный по уширению рентгеновских дифракционных линий, в кобальтитах после деформации равен примерно 10 нм. Таким образом, деформация привела к наноструктурированию образцов.

Несмотря на то, что рентгенофазовый анализ не показал существенных различий в составе и структуре кобальтитов до и после воздействия на них деформации (за исключением наноструктурирования), рентгеновские абсорбционные и фотоэлектронные спектры кобальтитов заметно изменились. На рис. 5 показаны рентгеновские абсорбционные Со $L_{2,3}$ -спектры кобальтитов лития после пластической деформации, приводящей к наноструктуированию материалов. Вплоть до давления 5 ГПа и угла $\varphi = 30^{\circ}$ изменения в спектрах незначительные. Однако спектр образца после деформации, определяемой давлением 8 ГПа и углом $\phi = 30^{\circ}$, сильно изменен по сравнению со спектром исходного кобальтита лития. Можно предположить, что деформация привела к разложению материала; возможные продукты распада, содержащие кобальт – Со₃О₄ и СоО. Звездочками на спектре отмечены особенности, характерные для ионов Co²⁺ в октаэдрическом окружении. Для локазательства правильности прелположений о фазовом составе материала после деформации спектр вышеупомянутого образца воспроизведен суммированием спектров Co_3O_4 , CoO и LiCoO₂, взятых в соотношении 0.55 : 0.20 : 0.25. Для ланного спектрального эксперимента в качестве Со₃О₄ был использован дефектный по литию кобальтит Li_xCoO₂ после отжига в высоком вакууме при 200°С.

Представленные здесь результаты показывают, что рентгеновская абсорбционная спектроскопия позволяет проводить не только элементный, но и фазовый анализ материалов. Использование разных способов регистрации спектров (TEY и TFY) дает возможность анализировать области как вблизи поверхности, так и в объеме материалов. Кроме того, в отличие от дифракции, на спектры не влияют искажения, вызванные малыми размерами анализируемых частиц и микронапряжениями.

4. ЗАРЯДОВЫЕ И СПИНОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ИОНОВ КОБАЛЬТА В СИСТЕМЕ LnCoO₃ ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

4.1. Проблема спиновых состояний ионов кобальта в системе LnCoO₃

В кобальтите LaCoO₃ ионы Co³⁺ находятся в кислородных октаэдрах (см., например, [4, 103]). LaCoO₃ при низких температурах является диамагнитным изолятором с ионами кобальта Со³⁺ в низкоспиновом состоянии $(t_{2g\uparrow}^3 t_{2g\downarrow}^2 e_g^0, S = 0);$ это соединение переходит в парамагнитное состояние при температуре выше 90 К и в металлическое состояние при температуре выше 500 К [103-105]. В работе [106] предположено, что с повышением температуры осуществляется переход LS \rightarrow IS. Систематизация результатов экспериментальных и теоретических исследований LaCoO₃ в свете существования промежуточно-спиновых состояний проведена в работе [107]. Мы дополнили эту информацию некоторыми данными.

Сценарий LS \rightarrow IS поддержан теоретическими расчетами в приближениях LDA + U [106, 108], GGA + U [109], а также экспериментальными работами: измерением инфракрасных спектров [110], нейтронной дифракции [111], рентге-



Рис. 6. Экспериментальные рентгеновские абсорбционные Со $L_{2,3}$ -спектры LaCoO₃, измеренные при температурах 20–650 К, сопоставлены с соответствующими теоретическими спектрами, рассчитанными для кластера CoO₆ в предположении сценария LS-HS. Воспроизведено из работы [3].

новской дифракции [112], Со *L*-спектров резонансного неупругого рентгеновского рассеяния [39], спектров неупругого рассеяния нейтронов [113], рентгеновских эмисионных Со $K\beta$ -спектров [114], спектров электронных энергетических потерь (EELS) вблизи О *K*-края [115].

Сценарий LS \rightarrow IS отвергнут в пользу перехода LS \rightarrow HS расчетами по методу Хартри–Фока [116], в приближении GGA + U [117, 118], в приближении динамической теории среднего поля [119]. Переход LS \rightarrow HS подтвержден также экспериментальными работами по изучению электронного спинового резонанса (ESR) [120], неупругого рассеяния нейтронов [121], рентгеновского магнитного циркулярного дихроизма на Со $L_{2,3}$ -краях [3], рентгеновских абсорбционных Со *К*-спектров [59], EXAFS и парных функции распределения нейтронного рассеяния [122].

В работе [3] выполнен уникальный эксперимент: измерены рентгеновские абсорбционные Со $L_{2,3}$ -спектры LaCoO₃ при температурах 20–650 К. Экспериментальные результаты сопоставлены с мультиплетными расчетами спектров для кластера CoO₆. Экспериментальные и теоретические спектры показаны на рис. 6. Спектр, измеренный при 20 К, характеризует низкоспиновое состояние ионов Co³⁺. В расчетах использовали параметры 10Dq = 0.7 эВ для LS-состояния и 10Dq = 0.5 эВ для HS-состояния. Согласно измерениям Со $L_{2,3}$ -спектров в LaCoO₃ при 650 К примерно 50% ионов Co³⁺ находятся в высокоспиновом состоянии и 50% – в низкоспиновом [3].



Рис. 7. Диаграмма энергетических уровней кластера CoO_6 как функция величины расщепления кристаллическим полем 10Dq; здесь \tilde{J} – псевдополный момент количества движения электрона. Воспроизведено из работы [3].

На рис. 7 показана диаграмма энергетических уровней кластера CoO_6 как функция величины расщепления кристаллическим полем 10Dq. Из этой диаграммы следует, что для кластера CoO_6 основное состояние спиновой системы LS или HS с кроссовером при 10Dq = 0.58 эВ. Промежуточно-спиновое состояние исключено. В чисто ионной модели кроссовер LS–HS происходит при 10Dq = 2.2 эВ [3]. При комнатной температуре LaCoO₃ является системой со смешанными спиновыми состояниями.

Следует отметить, что теоретическое описание спектров поглощения, проведенное в работе [3], подвергнуто довольно серьезной критике [4]. Основное замечание относится к слишком большой величине ковалентной составляющей химической связи.

Низкоспиновое состояние ионов кобальта в кобальтитах достигается не только понижением температуры, но и повышением давления. Например, при давлении 150 ГПа ионы Со³⁺ в LaCoO₃ находятся в LS-состоянии [123]. На рис. 8 показаны чувствительные к спиновому состоянию ионов кобальта рентгеновские эмиссионные Со КВ-спектры LaCoO₃, Sr₂CoO₃F и Sr₂Co_{0.5}Ir_{0.5}O₄. Спектры LaCoO₃ измерены при температурах 17 и 803 К. Кобальтит Sr₂CoO₃F измерен при давлении 1 ГПа и 17 ГПа, а кобальтит $Sr_2Co_0 {}_5Ir_0 {}_5O_4$ – при атмосферном давлении (ambient pressure – AP) и при давлении 40 ГПа. В сложном оксидном соединении $Sr_2Ir_{1-x}Co_xO_4$ ионы кобальта трехвалентны [124]. Соединения Sr₂CoO₃F и Sr₂CoO₃Cl имеют структуру Руддлесдена-Поппера [125-127]. В этих



Рис. 8. Рентгеновские эмиссионные Со $K\beta$ -спектры LaCoO₃ при температурах 17 К (LS-состояние) и 803 К (главным образом HS-состояние); Sr₂CoO₃F при давлении 1 ГПа (HS) и 17 ГПа (LS); Sr₂Co_{0.5}Ir_{0.5}O₄ при атмосферном давлении (ambient pressure — AP) и при давлении 40 ГПа. Спектры LaCoO₃ измерены в работе [114], а спектры Sr₂CoO₃F — в работе [128]. Рисунок воспроизведен из работы [129].

соединениях искаженные октаэдры CoO_5Cl и CoO_5F из-за сравнительно больших расстояний Co-Cl и Co-F (по сравнению с расстоянием Co-O) могут быть отнесены к квадратным пирамидам CoO_5 [127–129].

При нормальных условиях ионы Co^{3+} в этих соединениях, в соответствии с измерениями рентгеновских абсорбционных Со $L_{2,3}$ -спектров, находятся в HS-состоянии [130]. Эксперименты по Со $K\beta$ -эмиссии показали при 12 ГПа переход HS—LS без появления IS-состояния [128]. Однако первопринципные расчеты предсказали HS-состояние при атмосферном давлении и IS-состояние при высоком давлении [14].

Пирамидальное окружение ионов кобальта наблюдается и в кобальтитах $BiCoO_3$ [131]. Согласно нейтронным исследованиям при высоком давлении ионы кобальта в $BiCoO_3$ находятся в LS-состоянии, однако, по рентгеноспектральным данным (Со *К* β -спектры), они должны быть



Рис. 9. (а) Рентгеновские абсорбционные Со $L_{2,3}$ спектры Sr₂CoO₃Cl и EuCoO₃. (б) Сравнение экспериментального спектра с теоретическим для Co³⁺ионов в HS-состоянии в CoO₅-пирамидах Sr₂CoO₃Cl. (в) Сравнение экспериментального спектра с теоретическим для Co³⁺-ионов в LS-состоянии в CoO₆-октаэдрах EuCoO₃. Воспроизведено из работы [133].

в IS-состоянии [132]. Поэтому существование IS-состояний Co³⁺-ионов в вышеупомянутых кобальтитах все еще остается предметом дискуссии.

Уменьшение относительной интенсивности $K\beta$ '-сателлита в спектрах кобальтитов, представленных на рис. 8, с понижением температуры или повышением давления свидетельствует о переходе ионов Co³⁺ в низкоспиновое состояние. Сателлиты в спектрах Sr₂CoO₃F и Sr₂Co_{0.5}Ir_{0.5}O₄ примерно равны по интенсивности, что означает полный переход HS \rightarrow LS с ростом давления. Для LaCoO₃ понижение интенсивности сателлита с уменьшением температуры от 803 до 17 К значительно слабее, поскольку в этой температурной области переход неполный.

Чувствительными к спиновому состоянию ионов кобальта являются рентгеновские абсорбционные спектры мягкого рентгеновского излучения. На рис. 9 показаны рентгеновские абсорбционные Со $L_{2,3}$ -спектры Sr₂CoO₃Cl и EuCoO₃, измеренные при комнатной температуре [133]. В соединении Sr₂CoO₃Cl ионы HS-Co³⁺ находятся в кислородных пирамидах. В кобальтите EuCoO₃ ионы Co³⁺ остаются преимущественно в LS-состоянии до 400 К [134]. LS-состояние Со³⁺-ионов в EuCoO₃ подтверждено измерениями рентгеновских абсорбционных Со L2.3- и О К-спектров [133]. Из рис. 9а ясно видно, что спектры Sr₂CoO₃Cl и EuCoO₃ различаются как по форме линий, так и по и отношению L₃- и L₂-интегральных интенсивностей. Со L₂-полоса для EuCoO₃ более интенсивная, чем для Sr₂CoO₃Cl, что означает различие спиновых состояний в этих системах [135–137]: LS-состояние в EuCoO₃ и HS-состояние в Sr₂CoO₃Cl. Кластерные расчеты конфигурационного взаимодействия для Со³⁺-ионов подтверждают соответственно HS- и LS-состояния в CoO_5 -пирамидах (Sr_2CoO_3Cl) и в октаэдрах СоО₆ (EuCoO₃) (см. рис. 9 (б) и (в)). IS-состояние для $Sr_2CoO_3Cl LDA + U$ -расчетами не воспроизводится [133].

Высокоспиновые состояния Со³⁺-ионов в пирамидах Sr₂CoO₃Cl подтверждаются также измерениями рентгеновских абсорбционных О Кспектров (рис. 10). Структура спектра от 528 до 533 эВ обусловлена переходом электронов с внутреннего O 1s-уровня на O 2p-орбитали, смешанные с незанятыми Со 3dt_{2g} - и Со 3de_g - орбиталями. Структура выше 533 эВ сформирована Sr 3d-, Со 4s- и Cl 3p-состояниями. Рассчитанная плотность электронных состояний в предположении HS-конфигурации электронов хорошо согласуется с экспериментом, в то время как результат расчета для IS-конфигурации отличается от экспериментального спектра. В спектре $EuCoO_3$ с $3dt_{2g}^6$ электронной конфигурацией максимум (энергия около 529.5 эВ) сформирован незанятыми Со 3de_gсостояния.

4.2. Зарядовые состояния ионов кобальта в системах LaMn_{1-v}Co_vO₃

В соединениях LaMnO₃ и LaCoO₃ ионы марганца и кобальта трехвалентны. Однако в твердых растворах LaMn_{1-x}Co_xO₃ имеет место тенденция к зарядовому диспропорционированию (т.е. образуется комбинация ионов Mn⁴⁺ и Co²⁺). В твердых растворах системы LaMn_{1-x}Co_xO₃ при промежуточных значениях *x* проявляются ферромагнитные взаимодействия [138–143]. Магнитные свойства LaMn_{1-y}Co_yO₃ обсуждают в рамках конкуренции между ферромагнитным взаимодействием Mn³⁺– O–Mn⁴⁺, Mn³⁺–O–Mn³⁺, Co²⁺–O–Mn⁴⁺ и антиферромагнитным взаимодействием Mn⁴⁺–O–Mn⁴⁺, Co²⁺–O–Co²⁺, Mn³⁺–O–Co²⁺ с учетом тенденции упорядочения ионов Co²⁺/Mn⁴⁺ по типу NaCl [138–143].



Рис. 10. Рентгеновские абсорбционные О *K*-спектры Sr_2CoO_3Cl и EuCoO₃, измеренные в поверхностночувствительном режиме полного выхода электронов (ТЕҮ) и в объемно-чувствительном режиме выхода флуоресценции (FY) при разных температурах. Экспериментальные спектры Sr2CoO3Cl сопоставлены с вычисленными методом LDA + *U* парциальными незанятыми плотностями О 2*p*-состояний для HS- и ISсостояний. Воспроизведено из работы [133].

В работе [144] изучены рентгеновские абсорбционные $L_{2,3}$ -спектры марганца и кобальта, фотоэлектронные спектры валентной полосы и резонансные фотоэлектронные спектры на Mn L₃крае поглощения соединений LaMn_{0.85}Co_{0.15}O₃ и La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.8}Co_{0.2}O₃. Найдено, что появляются двухвалентные ионы кобальта, что индуцирует смешанные валентные состояния Mn³⁺-Mn⁴⁺. Это означает, что природа ферромагнитного состояния в LaMn_{1-x}Co_xO₃ согласуется с механизмом двойного обмена Mn³⁺-Mn⁴⁺. Из измерений рентгеновских абсорбционных *К*-спектров 3*d*-элементов авторы работы [145] также пришли к заключению о существовании двухвалентных ионов кобальта в соединениях $Ln_{0.5}Ca_{0.5}Mn_{1-x}Co_xO_3$. Однако Ван Элп утверждает, что в этих оксидных соединениях ионы кобальта должны находиться не в высокоспиновом двухвалентном, а в промежуточно-спиновомтрехвалентном состоянии [146].



Рис. 11. Рентгеновские абсорбционные Со *К*-спектры образцов LaMn_{1 – x}Co_xO₃. В качестве эталонов использованы образцы Co(NO₃)₂ и LaCoO₃ (x = 1). На вставке показана припороговая область после исправления на функцию края поглощения. Воспроизведено из работы [147].

В работе [147] изучены рентгеновские абсорбционные *K*-спектры Mn и Co в LaMn_{1-x}Co_xO₃ для области концентраций кобальта x = 0-1. На рис. 11 показаны Co *K*-спектры LaMn_{1-x}Co_xO₃. Рост концентрации кобальта приводит к химическому сдвигу как *K*-спектров кобальта, так и *K*спектров марганца (рисунок не приведен), а также к изменению особенностей вблизи края поглощения. Сдвиг спектров в сторону высоких энергий фотонов при легировании материалов кобальтом означает постепенное увеличение зарядового состояния ионов как Mn, так и Co. Таким образом, во всем диапазоне твердых растворов LaMn_{1-x}Co_xO₃ образуются смешанные валентные состояния Co²⁺/Co³⁺ и Mn³⁺/Mn⁴⁺.

Дальнейшая дискуссия о зарядовых состояниях в системе LaMn_{1 – y}Co_yO₃ разгорелась после появления работ [140, 141], авторы которых синтезировали два различных по магнитным свойствам однофазных образца LaMn_{0.5}Co_{0.5}O₃. Из измерений магнитной восприимчивости в зависимости от температуры и из рентгеновских фотоэлектронных спектров показано, что в фазе с высокой температурой Кюри ($T_{\rm C} = 225$ K) имеются высокоспиновые ионы Mn³⁺ и низкоспиновые ионы Co³⁺, в то время как фаза с низкой температурой Кюри ($T_{\rm C} = 150$ K) содержит ионы Co²⁺ и Mn⁴⁺.

В работе [148] исследованы рентгеновские абсорбционные Со $L_{2,3}$ - и Мп $L_{2,3}$ -спектры для об-



Рис. 12. Рентгеновские абсорбционные Со $L_{2,3}$ -спектры образцов LaCoO₃ (a); LaMn_{0.5}Co_{0.5}O₃ с $T_{\rm C}$ = = 150 K (б); $T_{\rm C}$ = 225 K (в); CoO (г). Спектр LaCoO₃ измерен при температуре 20 K [3]. Из работы [148].

разцов LaMn_{0.5}Co_{0.5}O₃ как с высокой, так и с низкой температурой Кюри, а также спектры рентгеновского магнитного циркулярного дихроизма для фазы с высокой температурой Кюри, измеренные при 135 К на Co $L_{2,3}$ - и Mn $L_{2,3}$ -краях поглощения. Рентгеновские абсорбционные Co $L_{2,3}$ -спектры образцов LaMn_{0.5}Co_{0.5}O₃ с $T_{\rm C} = 150$ К и $T_{\rm C} = 225$ К показаны на рис. 12. Для сравнения приведены спектры эталонных оксидных соединений: CoO (Co²⁺) и LaCoO₃ (LS-Co³⁺).

Спектр фазы с $T_{\rm C} = 225$ К подобен спектру оксида СоО. Спектральная особенность при 780 эВ, более интенсивная в спектре фазы с $T_{\rm C} = 150$ К, должна быть связана с наличием Со³⁺-ионов. Этот же пик характерен для LaCoO₃. Для определения зарядовых состояний ионов кобальта авторы работы [148] использовали процедуру вычитания спектров, как показано на рис. 13. Интенсивность спектра образца с $T_{\rm C} = 225$ К умножена на 0.8. С учетом корректировки интенсивностей получен разностный спектр, по форме близкий к спектру LaCoO₃ с ионами кобальта в зарядовом состоянии 3+. Использование множителя 0.8 означает, что в фазе с $T_{\rm C}$ = 150 K имеется примерно 20% LS-Co³⁺-ионов.

Этот результат противоречит выводам работ [140, 141], которые предполагают существование трехвалентных ионов кобальта в образце с более высокой температурой Кюри. Это расхождение в выводах, по мнению авторов работы [148], определяется различием между рентгеновскими фотоэлектронными и абсорбционными спектрами. Рентгеновские абсорбционные Со $L_{2,3}$ -спектры за счет мультиплетного характера хорошо характеризуют зарядовое состояние ионов кобальта. В работе [141] выводы о зарядовых состояниях ионов кобальта получены на основе измерений фотоэлектронных Со 2p-спектров, в которых Со²⁺- и Со³⁺-сигналы не всегда четко различаются.

Следует отметить, что в разностном спектре, приведенном на рис. 13, сигнал при энергии 778.5 эВ является характеристикой высокоспинового состояния Со³⁺-ионов. Поэтому выводы о низкоспиновом состоянии Со³⁺-ионов вызывают некоторые сомнения.

Из спектров рентгеновского магнитного циркулярного дихроизма (XMCD) в работе [148] для фазы с высокой температурой Кюри найдены большие значения орбитального момента ионов Co²⁺: отношение орбитального и спинового моментов $\mu_{orb}/\mu_{spin} \approx 0.47$. Применительно к Mn $L_{2,3}$ -спектрам подобное отношение равно 0.09. Это означает, что орбитальный момент Mn⁴⁺ионов заморожен. По мнению авторов работы [148], использование отношений моментов надежнее, чем извлечение отдельных их значений, поскольку не требует внесения поправок на неполное намагничивание, например, из-за возможной сильной анизотропии в поликристаллическом материале.

4.3. Твердые растворы двойного замещения $Sr_{1-x}Ce_xMn_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$

Твердые растворы двойного замещения $Sr_{1-x}Ce_xMn_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ имеют тетрагональную структуру с пространственной группой *I4/mcm* [149], как и у манганита $Sr_{1-x}Ce_xMnO_3$ [150]. По данным рентгеновской дифракции тетрагональные параметры ячейки твердого раствора $Sr_{0.8}Ce_{0.2}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ (образец S1) равны: a = 5.3962(1) Å, c = 7.6674(1) Å [151]. Содержание кислорода оценено по изменению параметров кристаллической решетки. По сравнению с манганитом $Sr_{0.8}Ce_{0.2}MnO_3$ (a = 5.4013 Å, c = 7.7448 Å [152]) параметры легированного кобальтом образца S1 меньше, что означает меньшее содержания кис-



Рис. 13. Рентгеновские абсорбционные Co $L_{2,3}$ -спектры LaMn_{0.5}Co_{0.5}O₃ с $T_{\rm C}$ = 150 K, $T_{\rm C}$ = 225 K и их разность. В качестве эталона приведен спектр LaCoO₃ (LS-Co³⁺-ионы), измеренный при температуре 20 K [3]. Воспроизведено из работы [148].

лорода. Поэтому химическая формула образца S1 может быть записана в виде $Sr_{0.8}Ce_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.8}O_{2.96}$. Твердый раствор $Sr_{0.9}Ce_{0.1}Mn_{0.6}Co_{0.4}O_{3-\delta}$ (образец S2) при 290 К имеет пространственную группу *Рm3m*, подобно $Sr_{0.9}Ce_{0.1}MnO_3$ при 350 К [153]. Его кубическая ячейка имеет параметр *a* = 3.8328(2) Å. Образец S2 характеризуется более высокой дефектностью по кислороду ($\delta = 0.15$).

Согласно исследованиям температурной зависимости магнитной восприимчивости, проведенным в работе [151], замещение 40% ионов Мп ионами кобальта в Sr_{0.9}Ce_{0.1}MnO₃ приводит к уменьшению температуры перехода из парамагнитного в антиферромагнитное состояние от 290 [154] до 225 К. Выше 225 К магнитная восприимчивость подчиняется модифицированному закону Кюри–Вейсса. Температура Нееля для твердого раствора S1 равна 138 К. Для сравнения, для Sr_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃ T_N = 210 К [154]. В образце S1 ниже 35 К обнаружено спин-стекольное состояние. Оба твердых раствора характеризуются преимущественно антиферромагнитными взаимодействиями. Средние эффективные магнитные моменты для образцов S1 и S2 равны соответственно: 4.76 µ_в и 4.18 µ_в [151]. Из одних лишь магнитных данных затруднительно правильно установить зарядовые состояния ионов церия, марганца и кобальта.

Известно, что при x < 0.2 в манганитах Sr_{1-x}Ce_xMnO₃ ионы церия четырехвалентны, в то время как при $x \ge 0.2$ ионы церия находятся в состоянии 3+ [155]. Четырехвалентное состояние ионов церия в твердых растворах Sr_{0.8}Ce_{0.2}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_{2.96} (образец S1) и Sr_{0.9}Ce_{0.1}Mn_{0.6}Co_{0.4}O_{2.85} (образец S2) установлено



Рис. 14. Рентгеновские абсорбционные Со L_3 -спектры твердых растворов двойного замещения Sr_{0.8}Ce_{0.2}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_{2.96} (S1) и Sr_{0.9}Ce_{0.1}Mn_{0.6}Co_{0.4}O_{2.85} (S2), СоО и LaCoO₃. Спектры нормированы на максимум Со L_3 -поглощения. Экспериментальные спектры, измеренные при комнатной температуре, сравнены с теоретическими, рассчитанными с помощью атомоподобных мультиплетов для Co²⁺- и Co³⁺-ионов. Разностный ("difference") спектр получен вычитанием спектра образца S1 из спектра образца S2. Интенсивности спектров при вычитании взяты в соотношении 1 : 4. Из работы [151].

из рентгеновских абсорбционных Се $M_{4,5}$ -спектров [151].

Для определения зарядового состояния ионов 3*d*элементов в твердых растворах $Sr_{1-x}Ce_xMn_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ использованы рентгеновские абсорбционные $L_{2,3}$ спектры. Максимумы Mn $L_{2,3}$ -спектров образцов S1 и S2 сдвинуты в область более высоких энергий относительно спектра $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ — манганита, в котором ионы марганца находятся в среднем зарядовом состоянии 3.5+ [156]. Учитывая линейную зависимость энергии Mn L_3 -линии от зарядового состояния ионов марганца, получаем, что зарядовое состояние ионов марганца в исследованных здесь твердых растворах 4+. По форме спектры образцов S1 и S2 близки к спектрам манганитов с ионами Mn⁴⁺ [148, 157]. Следует, тем не менее, отметить, что есть некоторое расхождение между магнитными и спектральными результатами. Магнитные измерения показывают, что около 10% ионов марганца в твердом растворе S1 трехвалентны.

На рис. 14 приведены рентгеновские абсорбционные Со $L_{2,3}$ -спектры твердых растворов Sr_{0.8}Ce_{0.2}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_{2.96} (S1) и Sr_{0.9}Ce_{0.1}Mn_{0.6}Co_{0.4}O_{2.85} (S2), а также эталонных соединений: CoO и LaCoO₃ в монокристаллическом состоянии. Представлены также теоретические Со $L_{2,3}$ -спектры: мультиплетный расчет для высокоспиновой и низкоспиновой электронных конфигураций ионов Co³⁺ и для Co²⁺ионов в кислородных октаэдрах. Для HS-Co³⁺ионов в расчетах использовали 10Dq = 2.0 эВ, а для LS-Co³⁺-ионов – 10Dq = 2.4 эВ. Дополнительные пики при 784.4 и 799.2 эВ соответствуют M_5 - и M_4 - линиям бария, по-видимому, частично замещающего стронций.

Для определения содержания примеси бария в вышеупомянутых оксидах использованы спектры стехиометрических образцов GdBaCo₂O_{5.5}, EuBaCo₂O_{5.5} и CaBaCo₄O₇. По относительным интенсивностям Ва M₅/Co L₃-максимумов найдено, что в образцах Sr_{0.8}Ce_{0.2}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_{2.96} и Sr_{0.9}Ce_{0.1}Mn_{0.6}Co_{0.4}O_{2.85} содержание бария по отношению к кобальту, c(Ba)/c(Co), составляет соответственно 0.055-0.065 и 0.020-0.025. Следовательно, индексы бария в химических формулах для образцов Sr_{0.8}Ce_{0.2}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_{2.96} и Sr_{0.9}Ce_{0.1}Mn_{0.6}Co_{0.4}O_{2.85} можно оценить примерно в 0.010—0.015. Несмотря на то что Ва $M_{4,5}$ -сигналы довольно интенсивные, содержание бария мало, и с учетом погрешности определения индексов химические формулы образцов S1 и S2 можно оставить без изменений.

Для образца S1 спектр Со $L_{2,3}$ очень похож на спектр СоО и теоретический спектр, рассчитанный для ионов Co²⁺, т.е. ионы кобальта в твердом растворе S1 находятся в зарядовом состоянии 2+. С другой стороны, спектр образца S2 показывает особенности, характерные для ионов как Co²⁺, так и Со³⁺. Чтобы выделить спектральный вклад, обусловленный исключительно ионами Со³⁺, из спектра образца S2 вычли спектр образца S1. Вычитание выполнено при следующих предположениях: (1) образец S2 содержит 25% ионов Co²⁺ и 75% ионов Со³⁺; (2) интегральные интенсивности Со L₂₃-спектров пропорциональны количеству 3d -дырок: соответственно 3 и 4 для ионов Co²⁺ и Со³⁺. Первое предположение основано на результатах магнитных измерений. С учетом перечисленных требований проведена нормировка интенсивностей спектров и выполнено вычитание. Раз-



Рис. 15. Структура кобальтитов LnBaCo₂O_{6.0 – δ}; слева направо: LnBaCo₂O_{5.0}, LnBaCo₂O_{5.5}, LnBaCo₂O_{6.0}. Воспроизведено из работы [163].

ностный спектр, сформированный лишь ионами Co^{3+} , хорошо совпадает со спектром $LaCoO_3$ и теоретическим спектром для HS-Co³⁺-ионов. Следовательно, в твердом растворе S2 ионы Co³⁺ находятся в HS-состоянии.

5. СЛОИСТЫЕ КОБАЛЬТИТЫ LnBaCo₂O_{6-б}

5.1. Общие сведения

Кобальтиты с общей формулой LnBaCo₂O_{6 – δ}, где Ln — редкоземельный элемент, характеризуются рядом магнитных и структурных переходов, переходом металл — изолятор и проявляют эффект магнетосопротивления [158—160]. Значительное воздействие на магнитные, транспортные и другие свойства кобальтитов оказывает спин ионов кобальта [161, 162].

Структура соединений LnBaCo₂O_{6 – δ} представляет собой слои октаэдров CoO₆ и квадратных пирамид CoO₅ (рис. 15). Среднее зарядовое состояние ионов кобальта меняется от 2.5+ для LnBaCo₂O_{5.0} (пирамидальное окружение ионов кобальта) до 3.5+ для LnBaCo₂O₆ (октаэдрическое окружение ионов кобальта). В кобальтитах LnBaCo₂O_{5.5} внутри чередующихся пирамид и октаэдров имеются лишь ионы Co³⁺.

Особенностью кристаллической структуры кобальтитов LnBaCo₂O_{6 – δ} является большое количество кислородных вакансий в слоях, содержащих ионы лантаноида. Кислородная стехиометрия зависит от природы лантаноида, а также от дефектности катионных подрешеток. Для кобальтитов LnBaCo₂O_{6 – δ} характерна широкая область гомогенности по кислороду (0 < δ < 1). Содержание кислорода и, следовательно, степень окисления ионов кобальта, а также проводимость материалов можно регулировать в процессе синтеза изменением температуры и парциального давления кислорода в газовой фазе.

5.2. Спиновые состояния ионов кобальта в пирамидах и октаэдрах кобальтитов LnBaCo₂O₆₋₈

В работе [9] предполагается, что при температуре ниже перехода металл—изолятор трехвалентные ионы кобальта в октаэдрах находятся в LS-, в пирамидах — в IS-состояниях, а при температуре выше перехода — соответственно HS- и IS-состояниях. Из результатов магнитных измерений следует рост намагниченности с ростом температуры вблизи перехода металл—изолятор благодаря изменению спинового состояния ионов кобальта от LS (IS) к HS в октаэдрах, в то время как в пирамидах спиновые состояния не меняются (IS либо HS) [133, 164–166].

Известно, что размеры ионов Co^{3+} уменьшаются с понижением спина [167]. Это должно привести для системы LnBaCo₂O_{5.5} к уменьшению среднего расстояния Co–O с понижением температуры при переходе металл – изолятор как воктаэдрах, так и в пирамидах. Однако дифракционные данные сверхвысокого разрешения кобальтитов на основе Gd, Pr, Tb противоречат ожидаемым изменениям спинового состояния ионов Co³⁺. С понижением температуры среднее расстояние Co–O в октаэдрах уменьшается, а в пирамидах возрастает [165, 168, 169]. Изменение спинового состояния в кобальтитах LnBaCo₂O_{6 – δ} при переходе металл–изолятор подтверждают и результаты нейтронографических измерений [159, 170, 171].

В табл. 1 систематизированы литературные данные о спиновых состояниях трехвалентных ионов кобальта в октаэдрах и пирамидах LnBaCo₂O_{5.5} при температурах ниже и выше перехода металл изолятор ($T_{\rm MI}$). Здесь приведены лишь те работы, в которых есть выводы о спиновых состояниях ионов кобальта при температурах как ниже, так и выше $T_{\rm MI}$.

Сравнительно большое число работ посвящено изучению структурных и магнитных свойств кобальтитов $LnBaCo_2O_{6-\delta}$, однако лишь единичные рентгеноспектральные исследования выпол-

ГАЛАХОВ

2 5:5	1 11 1	*	
Температура	В октаэдрах	В пирамидах	Кобальтит
$T < T_{\rm MI}$	LS	IS	HoBaCo ₂ O _{5.5} [9],
$T > T_{\rm MI}$	HS	IS	EuBaCo ₂ O _{5.5} , GdBaCo ₂ O _{5.5} [172]
$T < T_{\rm MI}$	LS & HS	HS	
$T > T_{\rm MI}$	LS & HS	HS	GdBaCo ₂ O _{5.5} [173]
$T < T_{\rm MI}$	IS	IS	
$T > T_{\rm MI}$	LS	IS	DyBaCo ₂ O _{5.5} [174]
$T < T_{\rm MI}$	LS или IS	IS или HS	
$T > T_{\rm MI}$	HS	IS или HS	GdBaCo ₂ O _{5.5} [164–166, 175]
$T < T_{\rm MI}$	LS & IS	IS	TbBaCo ₂ O _{5.5} [159],
$T > T_{\rm MI}$	HS	IS	EuBaCo ₂ O _{5.47} [176]
$T < T_{\rm MI}$	IS	IS	
$T > T_{\rm MI}$	HS	IS	TbBaCo ₂ O _{5.5} [177]
$T < T_{\rm MI}$	IS	IS	
$T > T_{\rm MI}$	HS	LS	GdBaCo ₂ O _{5.5} [178]

Таблица 1. Литературные данные о спиновом состоянии трехвалентных ионов кобальта в октаэдрах и пирамидах LnBaCo₂O_{5.5} ниже и выше температуры перехода металл—изолятор

нены для этих соединений [173, 174, 179–187]. В работе [173] измерены рентгеновские абсорбционные О *К*- и Со $L_{2,3}$ -спектры двойникового монокристаллического образца GdBaCo₂O_{5.5} при температурах от 78 до 400 К. На рис. 16 (а) приведены рентгеновские абсорбционные О *К*-спектры GdBaCo₂O_{5.5}, полученные при температурах 78, 285 и 400 К. Образцы Sr₂CoO₃Cl и LaCoO₃, спектры которых показаны на рис. 166–16г, использованы в качестве эталонов.

В пирамидах Sr₂CoO₃Cl, как установлено в работе [188], ионы кобальта Co³⁺ находятся в HSсостоянии. При низких температурах $3dt_{2g}$ -оболочка Co³⁺-ионов в октаэдрах LaCoO₃ полностью заполнена [3]. Возможны переходы электронов только в вакантные e_g -состояния. При высоких температурах часть ионов Co³⁺ находится в HSсостоянии, что отображается в появлении незанятых t_{2g} -состояний.

Авторы работы [173] рассмотрели два варианта формирования спиновых состояний ионов кобальта $GdBaCo_2O_{5.5}$ при температуре 78 K: (1) в пирамидах ионы Co^{3+} находятся в HS-состояниях, как и в Sr_2CoO_3Cl , а в октаэдрах – в LS-состоянии; (2) в пирамидах Co^{3+} -ионы находятся в HS-состояниях, в октаэдрах половина ионов находятся в HS-, половина – в LS-состояниях.

Сумма О K-спектров Sr₂CoO₃Cl и LaCoO₃ (при 20 K) не воспроизводит спектр GdBaCo₂O_{5.5}, как показано на рис. 16 (в). Таким образом, предположение о LS-состояниях Co^{3+} -ионов в октаэдрах GdBaCo₂O_{5.5} следует исключить. Второй вариант лучше подходит для описания экспериментального спектра GdBaCo₂O_{5.5}, как можно видеть из рис. 16а.

Подтвердить отмеченные выше результаты можно с помощью Со $L_{2,3}$ -спектров. На рис. 17а показаны Со $L_{2,3}$ -спектры GdBaCo₂O_{5.5}, измеренные при температурах 400, 285 и 78 К. По сравнению с кобальтитом LaCoO₃ [3] изменения Со $L_{2,3}$ -спектров GdBaCo₂O_{5.5} с температурой очень слабые [173].

Интерпретацию рентгеновских абсорбционных Со $L_{2,3}$ -спектров, как правило, проводят на основе мультиплетных расчетов. Однако доступный программный пакет СТМ4ХАЅ [62, 63] не позволяет расчет мультиплетов для пирамид. Теоретические спектры для ионов кобальта в пирамидах GdBaCo₂O_{5.5} рассчитаны помощью программного пакета XTLS 8.3 (см. [173, 189]).

На рис. 17д приведены результаты мультиплетных расчетов спектров HS-Co³⁺-ионов в октаэдрах, LS-Co³⁺-ионов в октаэдрах и HS-Co³⁺-ионов в пирамидах. Как видно из рис. 176, экспериментальный Co $L_{2,3}$ -спектр, измеренный при 78 K, идеально воспроизводится суммой теоретических спектров осt-HS + осt-LS + руг-HS, взятых в соотношении соответственно 1 : 1 : 2 с учетом корректи-



Рис. 16. (а) Рентгеновские абсорбционные О *K*-спектры GdBaCo₂O_{5.5}, измеренные при 78, 285 и 400 K; (б) спектры Sr_2CoO_3Cl при 77 K и LaCoO₃ при 650 K и их сумма (sum); (в) спектры Sr_2CoO_3Cl при 77 K и LaCoO₃ при 20 K и их сумма (sum); (г) спектры LaCoO₃, измеренные при 20, 300 и 650 K. Суммарный спектр, показанный на рисунке (б), приведен для сравнения также и на рисунке (а). Воспроизведено из работы [173].

ровки на фон. Это полностью согласуется с результатами измерения О K-спектров. Однако воспроизвести спектр при температуре 400 К вкладами oct-HS + oct-LS + руг-HS в соотношении 2 : 0 : 2, как показано на рис. 17г, не удалось.

С помощью фотоэлектронных спектров валентной полосы авторы работы [173] оценили изменение энергетической щели с температурой при переходе металл—изолятор. С ростом температуры от 285 до 400 К щель уменьшается на 130 мэВ, однако не закрывается.

В работе [180] представлены ХМСD-спектры вблизи Со $L_{2,3}$ -краев поглощения для GdBaCo₂O_{5.5} при температуре 200 К; на основании ХМСD-исследований получена кривая гистерезиса (зависимость ХМСD-интенсивности от напряженности магнитного поля) и найден большой орбитальный магнитный вклад в моменты кобальта: отношение орбитального и спинового моментов равно примерно 0.6. В этой же работе [180] предложено HS-состояние для Co³⁺-ионов в пирамидах и LS-состояние для Co³⁺-ионов в октаэдрах для фазы изолятора GdBaCo₂O_{5.5}.



Рис. 17. Рентгеновские абсорбционные Со $L_{2,3}$ -спектры: (а) GdBaCo₂O_{5.5} после вычитания Ва $M_{4,5}$ спектра (BaFeO₃), измеренные при 78 (черная кривая), 285 (синяя кривая) и 400 К (красная кривая); (д) теоретическое моделирование спектров для HS-Co³⁺-ионов в октаэдрах (oct-HS, оранжевая кривая), LS-Co³⁺-ионов в октаэдрах (oct-LS, черная кривая) и HS-Co³⁺-ионов в пирамидах (руг-HS, голубая кривая). Пунктирная кривая — скачок края поглощения. (б), (в) и (г) — воспроизведение экспериментального спектра, измеренного при 78 К, при разных соотношениях вычисленных вкладов осt-HS, осt-LS и руг-HS. Из работы [173].

В работе [174] выполнены исследования кобальтита DyBaCo₂O_{5.5} методом рентгеновского магнитного циркулярного дихроизма. На рис. 18 приведены XMCD-спектры DyBaCo₂O_{5.5}, измеренные вдоль осей *а* и *с*, для ферромагнитной фазы (245 K), изолятора в парамагнитном состоянии (315 K), металлической парамагнитной фазы (345 K). Показано, что вблизи перехода металл – изолятор (MIT) в кобальтовых октаэдрах следует исключить переход от низкоспинового (LS) к высокоспиновому (HS) состоянию. При температуре ниже MIT, как в пирамидах, так и в октаэдрах, предполагается IS-состояние.

Еще более сложной становится система слоистых кобальтитов при наличии дефектов по катионам и кислороду. В работе [187] выполнены ис-



Рис. 18. Спектры рентгеновского магнитного дихроизма вблизи Со $L_{2,3}$ -краев поглощения монокристалла DyBaCo₂O_{5.5} вдоль осей а (а) и с (б) при 245 К для ферромагнитной фазы (черные линии), ниже температуры перехода металл–изолятор (315 К, красные) и выше температуры перехода металл–изолятор (345 К, синий); (в) рентгеновский абсорбционный спектр вдоль оси *а*. Для сравнения приведен Ва $M_{4,5}$ -спектр, взятый из [190]. Воспроизведено из работы [174].

следования нестехиометрических кобальтитов $Tb_{1-y}Ba_{1+y}Co_{2-x}O_{5.5-\delta}$ с помощью рентгенографии и абсорбционной спектроскопии мягкого рентгеновского излучения. Трехвалентное состояние ионов тербия в этих соединениях (Tb³⁺) подтверждено с помощью Tb $M_{4,5}$ -спектров, отображающих электронный переход $3d^{10}4f^n \rightarrow 3d^94f^{n+1}$, и их мультиплетных расчетов [187]. На рис. 19а показаны рентгеновские абсорбционные Со L₃спектры EuBaCo₂O_{5.5}, GdBaCo₂O_{5.5}, TbBaCo₂O_{5.38}, Tb_{0.96}Ba_{1.05}Co_{1.9}O_{5.21}, а также результаты мультиплетных расчетов спектров HS Co³⁺-, LS Co³⁺- и Со²⁺-ионов в октаэдрическом поле (O_h). Для LS-Co³⁺-ионов в октаэдрическом окружении параметр 10*Dq* = 1.6 эВ, для HS-Co³⁺-ионов 10*Dq* = $= 0.6 \ \Im B$, а для Co²⁺-ионов использован параметр 10Dq = 1.2 эВ. Результаты воспроизведены из работ [184, 186, 187]. Интенсивный пик рентгеновского поглощения при 784.5 эВ соответствует Ва M_5 -линии. Ва $M_{4.5}$ -спектры определяются элек-



Рис. 19. Рентгеновские абсорбционные Со L_{3^-} (а) и O *K*-спектры (б) EuBaCo₂O_{5.5} (EBCO-5.5); GdBaCo₂O_{5.5} (GBCO-5.5); TbBaCo₂O_{5.38} (TBCO-5.38); Tb_{0.95}Ba_{1.05}Co_{1.90}O_{5.21} (TBCO-5.21). Для сравнения приведены результаты мультиплетных расчетов спектров ионов HS-Co³⁺, LS-Co³⁺ и Co²⁺ в октаэдрическом поле (O_h). По данным работ [184, 186, 187].

тронными переходами $3d^{10}4f^0 \rightarrow 3d^94f^1$, соответствуют ионам Ba²⁺ и в кобальтитах LnBaCo₂O_{5.5} не меняются.

В Со L_3 -спектрах кобальтитов EuBaCo₂O_{5.5} и GdBaCo₂O_{5.5}, в которых ионы кобальта находятся в зарядовом состоянии 3+, кроме основного пика *С* можно выделить особенности *A*, *B* и *D*. Подобные особенности в Со L_3 -спектре GdBaCo₂O_{5.5} найдены в работе [180]; их можно использовать для

выявления зарядовых и спиновых состояний ионов кобальта. Особенность A сформирована небольшой примесью ионов Co²⁺ в образцах либо за счет кислородной нестехиометрии, либо за счет эффекта восстановления кобальта на поверхности образцов [180]. В область B дают вклад ионы Co²⁺ и HS-Co³⁺. Особенность D, как следует из сравнения рентгеноспектральных исследований Sr₂CoO₃Cl (HS Co³⁺) и EuCoO₃ (LS Co³⁺) [191] и сопоставления экспериментальных спектров с показанными на рис. 19а вычисленными, отражает LS-состояния Co³⁺-ионов.

Изменения в Со L_3 -спектрах кобальтитов Tb_{1-y}Ba_{1+y}Co_{2-x}O_{5.5-δ} по сравнению со спектрами EuBaCo₂O_{5.5} и GdBaCo₂O_{5.5} связаны с дефектами по кислороду и по катионам. Номинальное зарядовое состояние ионов кобальта в кобальтитах TbBaCo₂O_{5.38} Tb_{0.96}Ba_{1.05}Co_{1.9}O_{5.21} равно 2.88+. Это означает наличие, кроме ионов Co³⁺, также ионов Co²⁺.

Для оценки зарядовых и спиновых состояний ионов кобальта воспользуемся также рентгеновскими абсорбционными *K*-спектрами кислорода, показанными на рис. 196. За счет смешивания Со 3*d* - и О 2*p*-орбиталей эти спектры, как показано ранее, позволяют оценить заполнение Со 3*d*-состояний. Высокая интенсивность особенности *a* в *K*-спектрах кислорода дефектных кобальтитов $Tb_{1-y}Ba_{1+y}Co_{2-x}O_{5.5-\delta}$, по сравнению с достаточно низкой интенсивностью аналогичной особенности в спектрах EuBaCo₂O_{5.5} и GdBaCo₂O_{5.5}, свидетельствует об уменьшении заполнения t_{2g} -состояний. Поэтому можно предположить высокое содержание ионов HS-Co³⁺ в этих соединениях.

Предварительная оценка спиновых состояний ионов кобальта в $Tb_{1-y}Ba_{1+y}Co_{2-x}O_{5.5-\delta}$ подтверждена нейтронографией [187]. Показано, что кислородные дефекты формируются главным образом в плоскости и, вменьшей степени, в вершине искаженного октаэдра. Эти результаты позволили установить высокоспиновый характер трехвалентных ионов кобальта в октаэдрах. Промежуточно-спиновый характер Co^{3+} -ионов в пирамидах дефектных по катионам и кислороду кобальтитов $Tb_{1-y}Ba_{1+y}Co_{2-x}O_{5.5-\delta}$, согласно результатам нейтронографических исследований, маловероятен [187].

5.3. Стабильность слоистых кобальтитов LnBaCo₂O_{6-δ}

В последнее время особое внимание уделяется изучению стабильности кобальтитов, определяющей их функциональные свойства [192, 193]. Температурные эффекты разложения кобальтитов



Рис. 20. Рентгеновские абсорбционные Со *L*3-спектры EuBaCo₂O_{5.5} до (EBCO-5.5) и после размола в течение 9 ч (EBCO, 9 h). Показаны результаты расчеты мультиплетов ионов Co²⁺ в тетраэдрах (T_d) и LS-Co³⁺ в октаэдрах (O_h). По работам [185, 186].

LnBaCo₂O_{5.5} отмечены в работах [194–196]. Электрохимические характеристики и стабильность микроструктуры $PrBaCo_2O_{5.5}$ в атмосфере воздух– CO_2 проанализированы в работе [196]. Показано, что на поверхности $PrBaCo_2O_{5.5}$ при 800°C образуются наночастицы $BaCO_3$ [196]. Разложение LnBaCo₂O_{5.5} приводит к ухудшению электрохимических характеристик электродов твердооксидных топливных элементов, изготовленных на основе кобальтитов.

Механическое воздействие, как будет показано ниже, аналогично по результатам термическому воздействию. Исследования абсорбционных спектров мягкого рентгеновского излучения порошков EuBaCo₂O_{5.5}, подвергнутых размолу в шаровой мельнице, выполнены в работе [185], а в работе [184] — кобальтита GdBaCo₂O_{5.5} после наноструктурирования кручением под давлением.

На рис. 20 показаны рентгеновские абсорбционные Со L_3 -спектры EuBaCo₂O_{5.5} в исходном состоянии и после размола в мельнице в течение 9 ч. На основном рисунке интенсивности спектров взяты в соотношении 2 : 1, используемого для получения "разностного" спектра. Разностный спектр, полученный вычитанием из спектра образца после размола в течение 9 ч спектра исходного образца EuBaCo₂O_{5.5}, сопоставлен со спектром Co₃O₄. На вставке спектры приведены при одинаковой ин-



Рис. 21. Рентгеновские абсорбционные О *К* спектры EuBaCo₂O_{5,5} в исходном состоянии и после размола в течение 1-9 ч. По данным работ [185, 186].

тенсивности Со L₃-максимумов. Интенсивность области спектра при 778.5 эВ образца после размола возрастает. Как отмечено ранее, эта область спектра сформирована благодаря ионам Co²⁺ и HS-Co³⁺. Можно предположить, что в результате размола кобальтит распадется. Разложение кобальтита GdBaCo₂O_{5.5} при воздействии на него температуры найдено в работе [194]: ромбический GdBaCo₂O_{5.5} в атмосфере CO₂-O₂ при температуре 500-700°С распадается на тетрагональную фазу GdBaCo₂O_{5.5}, GdCoO₃, BaCO₃, и, возможно, Со₃О₄. Вероятно, аналогичные продукты распада возникают и при механическом воздействии на порошок EuBaCo₂O₅₅. Подтвердить формирование фазы Co₃O₄ при распаде EuBaCo₂O_{5 5} после механического воздействия можно с помощью процедуры вычитания спектров. Предположим, что в состав кобальтита после механического воздействия входят EuBaCo₂O_{5 5} и Co₃O₄. Разностный спектр, т.е. спектр, полученный вычитанием спектра исходного EuBaCo2O5.5 из спектра кобальтита после механического воздействия, должен быть подобен спектру Со₃О₄: особенности при 778.5 эВ разностного спектра и спектра Со₃О₄ должны совпадать по интенсивности. Подобие спектров достигнуто, если относительные интенсивности Со L₃-спектров исходного образца и образца после размола находятся в соотношении 1:1.7. Масштабированные таким образом спектры приведены на рис. 20. Разностный спектр хорошо совпадает со спектром Со₃О₄, который хорошо воспроизводится суммой теоретических спектров, рассчитанных для ионов Co²⁺ и Co³⁺

соответственно в тетраэдре и в октаэдре, взятых в соотношении 1 : 2. В расчетах для ионов Co²⁺ в тетраэдре использован параметр 10Dq = -0.75 эВ, для LS-ионов Co³⁺ – 10Dq = 1.2 эВ. Энергия зарядового переноса в обоих случая $\Delta = 2.0$ эВ.

Распад кобальтита EuBaCo2O5.5 после механического воздействия также подтверждается измерениями рентгеновских абсорбшионных О Кспектров, показанных на рис. 21. Увеличение времени размола приводит к понижению интенсивности особенности *а* (заполнение *t*_{2g}-состояний) и повышению интенсивности особенности b (опустошение е_«-состояний). Этот эффект нельзя объяснить за счет изменения спиновых состояний ионов кобальта в EuBaCo₂O_{5.5}. Следует предположить распад кобальтита. Одним из продуктов распада должен быть кобальтит с низкоспиновым состоянием ионов кобальта. Таковым кобальтитом является EuCoO₃. Учитывая химический состав вещества, можно считать, что механическое воздействие на образец ЕиВаСо₂О_{5 5} приводит к его распаду на Co_3O_4 , Eu CoO_3 и Ba CO_3 .

Следует отметить, что эффект распада EuBaCo₂O_{5.5} не был зафиксирован с помощью рентгеновской дифракции. Хотя оцененный из дифракционных данных размер частиц после размола уменьшился с 320 нм (для исходного образца) до 140 нм (у образца после размола в течение 9 ч), параметры кристаллической решетки практически не изменились [185]. Учитывая, что измерения спектров проведены в поверхностночувствительном режиме полного выхода фотоэлектронов, можно считать, что распад кобальтита происходит в поверхностной области частиц (5–10 нм).

Более интенсивная деформация - кручение под давлением – применена к кобальтиту GdBa-Со₂О_{5,5} [184]. Давление составляло 7 ГПа, а степень деформации определялась углом поворота наковален, между которыми находился образец. Этот эксперимент уже подробно описан в разделе 3.4 данной статьи. Деформация привела к формированию наночастиц размером 50-70 нм. Новые фазы не зафиксированы с помощью рентгенофазового анализа. Однако рентгеновские абсорбционные Со L3-спектры значительно меняются, показывая появление ионов Со²⁺ в октаэдрическом окружении. Как следует из рентгеноспектральных данных, в этих кобальтитах кручение под давлением сопровождается понижением состояния окисления от Co³⁺ до Co²⁺ части ионов кобальта [184], что предполагает распад GdBaCo₂O₅₅ с выделением фазы СоО.

6. СЛОИСТЫЕ КОБАЛЬТИТЫ *А*Ва*M*₄O_{7+δ}

6.1. Общие представления

Одним из интересных объектов, где достаточно ярко могут проявиться возможности рентгеновской абсорбционной спектроскопии для характеризации зарядовых состояний и координационного окружения ионов переходных элементов, являются сложные кобальтиты типа $ABaM_4O_7$, где A = Y, Ca; M = Co, Fe и т.д. B этих сложных оксидных соединениях своеобразная топология подрешетки переходного металла, включающая геометрически фрустрированный кагоме-мотив (рис. 22), в условиях антиферромагнитного обменного взаимодействия и тетраэдрической анионной координации всех позиций магнитной подсистемы обеспечивает богатое многообразие физических явлений [197-201]. Кислородная нестехиометрия может изменяться в интервале $-0.5 \le \delta \le 1.58$ [202]. При комнатной температуре эти кобальтиты имеют гексагональную симметрию. Ионы Со расположены в кислородных тетраэдрах, ионы А – октаэдрах, барий – в кубооктаэдрах. Катионы Со²⁺ и Со³⁺ находятся в различных кристаллографических позициях. В тетраэдрах Со³⁺-ионы находятся в высокоспиновом состоянии; низкоспиновое состояние исключено.

Кобальтит УВаСо₄О₇ демонстрирует дальний магнитный порядок ниже $T_{\rm N} = 110$ К и спин-стекольное поведение ниже 66 К [204]; CaBaCo₄O₇ является магнитоэлектриком II типа. Легирование железом разрушает ферромагнитный порядок и индуцирует антиферромагнитный порядок [205]. Найдено, что легирование Fe в диапазоне $0.25 \le x \le 1$ в Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{3 – x}Fe_xO₇ не изменяет температуру спинового стеклования 51 К. Ионы Fe находятся в зарядовом состоянии 3+, что приводит к восстановлению ионов кобальта: от 3+ до 2+ [203]. Соединения данного типа относятся к числу нестехиометрических и обладают уникальной способностью обратимо поглощать/выделять кислород в довольно широких пределах [206, 207]. Однако, несмотря на необычные способности к поглощению кислорода и высокую электрохимическую активность, возможность практического использования кобальтитов этой серии ограничена из-за неустойчивости гексагональной фазы в кислородсодержащих атмосферах в интервале температур 650-1050°C [208]. Химические формулы двух стехиометрических кобальтитов можно записать следующим образом: YBaCo₃²⁺Co₁³⁺O₇ и CaBaCo₂²⁺Co₂³⁺O₇.



Рис. 22. Эскиз тригональной (P31c) ячейки соединений $ABaM_4O_7$. Тетраэдры MO_4 тригонального (Т-плоскость) и кагоме (kagomé — К-плоскость) слоев показаны разными цветами. Воспроизведено из работы [203].

6.2. Рентгеновские абсорбционные Со L_{2,3}-спектры кобальтитов АВаМ₄O_{7+δ}

Зарядовые состояния 3d -ионов можно надежно определить из рентгеновских абсорбционных $L_{2,3}$ -спектров. В работе [15] исследованы рентгеновские абсорбционные Со L23-спектры кобальтитов YBaCo₄O₇ с замещением ионов кобальта на Al и Fe (см. рис. 23). Учитывая, что ионы алюминия находятся в состоянии 3+, ионы кобальта в YBaCo₃AlO₇ должны быть в состоянии 2+. Спектр этого соединения существенно отличается от спектра СоО, в котором кобальт также находится в состоянии 2+. Это связано с различием в локальных координациях ионов кобальта: октаэдрическая в CoO и тетраэдрическая в YBaCo₃AlO₇. Мультиплетный расчет спектра для ионов Со²⁺ в тетраэдрическом поле с параметром $10Dq = -0.15 \Rightarrow B$ хорошо согласуется с экспериментальным спектром YBaCo₃AlO₇. Сходство между спектрами YBaCo₃FeO₇ и YBaCo₃AlO₇ доказывает, что все ионы кобальта в YBaCo₃FeO7 также двухвалентны. Для выполнения условия зарядового баланса ионы железа должны быть трехвалентны, что подтверждено в работе [15] измерениями Fe L2.3спектров. Спектр YBaCo₄O₇ хорошо воспроизводится суммой рассчитанных спектров для Co²⁺- и Со³⁺-ионов в тетраэдрической координации в соотношении 3:1.

На вставке к рис. 23 показан рентгеновский абсорбционный K-спектр кислорода YBaCo₄O₇, измеренный в поверхностно-чувствительном режиме полного выхода электронов (TEY) и объемночувствительном режиме выхода флуоресценции (FY). Практически полное совпадение спектров,



Рис. 23. Рентгеновские абсорбционные Со $L_{2,3}$ спектры YBaCo₃AlO₇, YBaCo₃FeO₇ и YBaCo₄O₇. Спектр YBaZn₃AlO₇ использован как эталон для выделения Ва $M_{4,5}$ -пика. На вставке показан *К*-спектр кислорода YBaCo₄O₇, измеренный в режимах полного выхода фотоэлектронов (TEY) и флуоресценции (FY). Воспроизведено из работы [15].

полученных этими двумя методами, подтверждает, что измерения в ТЕУ-режиме хорошо воспроизводят состояния в объеме материала.

Подобные результаты получены в работах [203, 209] для кобальтитов с замещением части трехвалентных ионов иттрия на двухвалентные ионы кальция. На рис. 24 приведены рентгеновские абсорбционные Со L_3 -спектры кобальтитов СаВаСо₄O₇, Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo₄O₇ и Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo₃FeO₇ и Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{2.6}Zn_{1.4}O₇,построенные для одинаковой интенсивности Со L_3 -максимумов. Экспериментальные результаты подкреплены мультиплетными расчетами спектров ионов Co²⁺ и Co³⁺ с учетом кристаллического поля как для октаэдрической (O_h), так и для тетраэдрической (T_d) координаций. Из рисунка видно, что замещение двухвалентного кальция трехвалентными иттрием сопровождается понижением зарядового со-

стояния ионов кобальта. В твердом растворе $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-x}Fe_xO_7$, концентрация ионов трехвалентного кобальта становится ниже, чем в кобальтите $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$.

Разностный ("difference") Co²⁺-спектр получен с использованием спектров образцов CaBaCo₄O₇ и $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-x}Fe_xO_7$, интенсивности которых были взяты в соотношении 4 : 1, что соответствует содержанию разновалентных ионов кобальта в соответствии с химическими формулами. Полученный таким образом разностный спектр хорошо совпадает с рассчитанным спектром для Co²⁺-ионов в тетраэдрическом окружении (10*Dq* = -0.6 эВ) и существенно отличается от спектра для Co²⁺-ионов в октаэдрах (10*Dq* = 0.8 эВ).

При вычислении разностного спектра, соответствующего Co^{3+} -ионам исходили из предположения, что в CaBaCo₄O₇ ионы Co^{2+} и Co^{3+} находятся в равном соотношении, а в $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$ отношение числа ионов Co^{2+}/Co^{3+} равно 2.5 : 1.5. Рассчитанный спектр поглощения для Co^{3+} ионов в тетраэдрах характеризуется низкоэнергетическим плечом вблизи L_3 -пика. В спектре HS-Co³⁺-ионов в октаэдрах подобное плечо простирается значительно ниже по энергии. Из сопоставления этих особенностей в рассчитанных спектрах с разностным следует, что расчет для тетраэдрического окружения ионов кобальта лучше соответствует эксперименту, т.е. Co^{3+} -ионы находятся в тетраэдрах.

6.3. Рентгеновские абсорбционные Со К-спектры ABaM₄O_{7+δ}

Изменение зарядовых состояний ионов кобальта в кобальтитах системы "114" при замещении кобальта железом и цинком подтверждается абсорбционными спектрами жесткого рентгеновского излучения (Со *K*, Fe *K*, Zn *K*) кобальтитов СаВаСо_{4 – x} M_4 O₇ (M = Fe, Zn) [210]. На рис. 25, воспроизведенном из [210], показаны Со *K*-спектры этих кобальтитов.

По мере уменьшения содержания Fe для кобальтитов серии CaBaCo_{4-x}Fe_xO₇ наблюдаются сдвиги как Co *K*-края поглощения, так и пика (белой линии) в сторону высоких энергий фотонов. Это согласуется с повышением зарядового состояния ионов кобальта от 2+ до формально 2.5+ в кобальтите CaBaCo₄O₇. Дальнейший сдвиг спектров проявляется при замещении кобальта цинком (CaBaCoZn₃O₇), что связано с образованием ионов Co³⁺. С ростом зарядового состояния ионов кобальта интенсивность белой линии уменьшается, а интенсивность предпика увеличивается (см. вставку к



Рис. 24. Рентгеновские абсорбционные Со L₃-спектры кобальтитов $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-x}Fe_{x}O_{7}$, Y₀ ₅Ca₀ ₅BaCo₄O₇ $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4 - _zZn_zO_7$, и $Y_{0.5}$ Ca_{0.5}BaCo_{4 – x}Fe_xO₇. Спектры построены для одинаковой спектральной интенсивности Со L₃-полос. Разностные ("difference") спектры получены комбинацией спектров кобальтитов, легированных цинком и железом, и соответствуют вкладам Со²⁺-ионов и Со³⁺-ионов. Приведены также результаты мультиплетных расчетов спектров Со²⁺- и Со³⁺-ионов с учетом кристаллического поля для октаэдров и тетраэдров. По данным работ [203, 209].

этому же рисунку) в соответствии с ростом плотности незанятых Со 3*d* -состояний.

6.4. Оценка содержания ионов переходных элементов из рентгеновских абсорбционных Со L_{2,3}-спектров на примере кобальтитов ABaM₄O_{7+δ}

Особенностью Со $L_{2,3}$ -спектров барийсодержащих кобальтитов является наложение на них Ва $M_{4,5}$ -линий. Однако, в отличие от фотоэлектронных спектров, перекрывания линий нет и наличие Ва $M_{4,5}$ -линий не препятствует проведению



Рис. 25. Рентгеновские абсорбционные (XANES) Со *K*-спектры CaBaCo₄O₇, CaBaCo_{4-x}Fe_xO₇ (x = 1, 2), CaBaCo₃ZnO₇ и CaBaCo₂ZnFeO₇. Стрелками показаны спектры образцов, являющиеся эталонами: CaBa-Co₂ZnFe₂O₇ (Co²⁺) и CaBaCoZn₃O₇ (Co³⁺). На вставке в увеличенном виде показана область спектров вблизи Со *K*-края поглощения. Воспроизведено из работы [210].

анализа Со $L_{2,3}$ -спектров. Поэтому Ва $M_{4,5}$ -линии могут служить внутренним стандартом как для точного определения энергетического положения спектров, так и для оценки относительных интенсивностей сигналов от кобальта и бария. Покажем, как можно их использовать для независимой оценки содержания разновалентных ионов кобальта.

На рис. 26 приведены рентгеновские абсорбционные Со L_3 - и Ва M_5 -спектры кобальтитов СаВаСо₄O₇, Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo₄O₇, Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-x}Fe_xO₇ и Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-z}Zn_zO₇. Сигналы Со L_3 - и Ва M_5 располагаются близко к друг к другу по энергии, но, тем не менее, не перекрываются. Спектры, приведенные на этом рисунке, нормированы на интенсивность Ва M_5 -линии, т.е. в предположении одинакового содержания бария во всех представленных здесь кобальтитах.

Для определения относительного содержания ионов Co²⁺ и Co³⁺ в кобальтитах предложено использовать три взаимодополняющих фактора: (1) форму Co *L*-спектров, (2) энергетическое положение максимумов спектров, (3) относительные интенсивности Co L_3 /Ba M_5 -линий [209].

Энергетический сдвиг Со $L_{2,3}$ -полос определяется при фиксированном положении Ва M_5 -линии с довольно высокой точностью: 0.05 эВ. Анализ зарядового состояния по форме спектра предполагает воспроизведение экспериментальных



Рис. 26. Ренттеновские абсорбционные Со L_{3^-} и Ва M_5 -спектры CaBaCo₄O₇ (затемненная область), Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo₄O₇, Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo₄- $_x$ Fe_xO₇ и Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo₄- $_x$ Zn_zO₇. Спектры нормированы на интенсивность Ва M_5 -линии. Из работы [209].

спектров теоретическими с учетом кристаллического поля для ионов Co²⁺ и Co³⁺, или сравнение их со спектрами эталонных кобальтитов.

Интенсивности сигналов от двух- и трехвалентных ионов кобальта при одинаковом их содержании в материале должны быть в соотношении 3 : 4. Это отвечает в чисто ионном приближении числу вакантных 3d-состояний в электронных конфигурациях $3d^7$ и $3d^6$.

Для использования относительных интенсивностей спектральных полос воспользуемся следующим уравнением:

$$3c(\text{Co}^{2+}) + 4c(\text{Co}^{3+}) = k \frac{I(\text{Co}L)}{I(\text{Ba}M)}.$$

Здесь $c(C_0^{2^+})$ и $c(C_0^{3^+})$ – содержание ионов Co^{2^+} и Co^{3^+} в химической формуле, I(CoL)/I(BaM) – относительные интенсивности Co L_3 и Ba M_5 -линий, k – коэффициент пропорциональности. Множители "3" и "4" соответствуют относительному числу дырок в Co 3d-оболочке, в данном случае – для $3d^7$ - и $3d^6$ -конфигураций. В этих рассуждениях предполагается, что содержание кобальта в химической формуле CaBaCo₄O₇ соответствует "4". Относительное количество замещающих кобальт элементов – цинка и железа определено по относительной интенсивности полос кобальта и бария.

Согласно номинальному составу в кобальтите СаВаСо₄O₇ ионы кобальта Со³⁺ и Со²⁺ находятся в равном соотношении: $c(C_0^{2+}) = c(C_0^{3+}) = 2$. Спектр кобальтита $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$, по сравнению со спектром СаВаСо₄O₇, характеризуется

большей интенсивностью низкоэнергетической особенности при энергии 778.5 эВ и его максимум несколько сдвинут в сторону низких энергий фотонов, что свидетельствует о понижении среднего зарядового состояния, т.е. о превращении части ионов Со³⁺ в ионы Со²⁺. Увеличение доли двухвалентных ионов, кроме изменения формы и энергетического сдвига максимума Со L3-спектра, приводит также к уменьшению его интегральной интенсивности. Использование интенсивностейспектральных линий позволяет записать химическую формулу соединения в следующем виде: $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{2.6}^{2+}Co_{1.4}^{3+}O_7$, что довольно хорошо согласуется с предполагаемым составом Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo²⁺_{2.5}Co³⁺_{1.5}O₇. Следует отметить, что рентгеновские абсорбционные спектры измерены в поверхностно-чувствительном режиме полного выхода электронов. Поэтому содержание элементов в образцах, оцененное по рентгеновским спектрам, может отличаться от заложенного при химическом синтезе и оцененного с помощью рентгеновского дифракционного анализа за счет градиента концентрации по толщине керамического образца.

Для образца с замещением части ионов кобальта ионами Zn^{2+} , т.е. для соединения $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{4-2}Zn_{2}O_{7}$, максимум спектра сдвинут в высокоэнергетическую сторону: форма спектра изменена, что свидетельствует о значительной доле трехвалентных ионов кобальта. Понижение интенсивности спектра, кроме того, отражает уменьшение содержания кобальта в образце. Принимая во внимание относительные интенсивности линий и учитывая электронейтральность, приходим к следующей химической формуле: $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{1.2}^{2+}Co_{1.5}^{3+}Zn_{1.3}^{2+}O_7$. Содержание ионов двухвалентного цинка по закладке составляло несколько большую величину: $c(\mathbb{Z}n^{2^+}) = 1.4$. В соответствии с результатами измерений магнитных свойств кобальтита Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo₃Zn₁O₇ [211], близкого по составу к исследуемому в настоящей работе, ионы кобальта Co³⁺ находятся в высокоспиновом состоянии.

Замещение кобальта железом приводит к существенной трансформации Со L_3 -спектра: изменению его формы, понижению относительной интенсивности, сдвигу спектра в низкоэнергетическую область. Все это свидетельствует о превращении части трехвалентных ионов кобальта в двухвалентные. В соответствии с результатами рентгеноспектральных исследований химическую формулу образца кобальтита с частичным замещением кобальта железом можно записать в виде $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_{2.5}^{2+}Co_{0.5}^{0.5}Fe_{1.0}O_7$.
По форме $L_{2,3}$ -спектров зачастую трудно отделить эффекты, связанные со спином, от зарядовых эффектов. Поэтому способ оценки зарядового состояния ионов и их концентрации по относительным интенсивностям Со L/Ва M-линий, не зависящий от спина ионов, может быть использован как дополнительный.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данная статья не охватывает всего многообразия исследования обширного класса кобальтитов. Следует отметить, что многие проблемы, отмеченные в обзоре, в настоящее время не решены. В первую очередь, это касается спиновых состояний в сложных кобальтитах. Автор обзор надеется, что на примере ряда оксидных соединений кобальта ему удалось показать богатые возможности методов рентгеновской спектроскопии, которая в настоящее время интенсивно развивается благодаря применению синхротронного излучения.

Автор благодарит за помощь в проведении экспериментов, изложенных в настоящей работе, соавторов публикаций, сотрудников Института физики металлов УрО РАН: Б.А. Гижевского, В.В. Месилова, С.Н. Шамина, Н.А. Овечкину, Л.В. Елохину, С.В. Наумова, М.С. Удинцеву, В.И. Воронина, Э.З. Курмаева; сотрудников Института химии твердого тела: Д.Г. Келлерман, А.С. Семенову, Г.В. Базуева, Д.И. Туркина, Т.И. Чупахину. Особая благодарность представителям Оснабрюкского университета (Universität Osnabrück): Dr. K. Kuepper, Prof. M. Neumann.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема "Электрон", АААА-А18-118020190098-5) при частичной поддержке РФФИ, проект 20-02-00461. Измерения рентгеновских спектров выполнены при частичной финансовой поддержке двухсторонней программы "Российско-Германская лаборатория на BESSY".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Tanabe Y., Sugano S. On the Absorption Spectra of Complex Ions. I // J. Phys. Soc. Jpn. 1954. V. 9. P. 753–766.
- Ropka Z. Radwanski R.J. The Jahn–Teller-effect formation of the non-magnetic state of the Co³⁺ ion in LaCoO₃ // Physica B. 2002. V. 312–313. P. 777–779.
- Haverkort M.W., Hu Z., Cezar J.C., Burnus T., Hartmann H., Reuther M., Zobel C., Lorenz T., Tanaka A., Brookes N.B., Hsieh H.H., Lin H.-J., Chen C.T., Tjeng L.H. Spin state transition in LaCoO₃ studied using soft X-ray absorption spectroscopy and magnetic circular dichroism // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 176405.
- 4. Иванова Н.Б., Овчинников С.Г., Коршунов М.М., Ерёмин И.М., Казак Н.В. Особенности спинового,

зарядового и орбитального упорядочений в кобальтитах // Успехи физ. наук. 2009. Т. 52. С. 837— 860.

- Hollmann N., Haverkort M.W., Benomar M., Cwik M., Braden M., Lorenz T. Evidence for a temperature-induced spin-state transition of Co³⁺ in La_{2-x}Sr_xCoO₄ // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. P. 174435.
- Овчинников С.Г., Орлов Ю.С. Стабилизация состояния с промежуточным спином за счет ковалентности и особенности магнитной восприимчивости в LaCoO₃ // ЖЭТФ. 2007. Т. 104. С. 485–493.
- Дудников В.А., Орлов Ю.С., Казак Н.В., Платунов М.С., Овчинников С. Г. Аномалии электронной структуры и физических свойств кобальтитов в окрестности спинового кроссовера // Письма в ЖЭТФ. 2016. Т. 104. С. 604–616.
- Троянчук И.О., Бушинский М.В., Хомченко В.А., Сиколенко В.В., Риттер К., Шорре С. Причины возникновения ферромагнитного состояния и колоссального магнитосопротивления в кобальтитах // ФММ. 2019. Т. 120. С. 352–359.
- Maignan A., Caignaert V., Raveau B., Khomskii D., Sawatzky G. Thermoelectric power of HoBaCo₂O_{5.5}: Possible evidence of the spin blockade in cobaltites // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 026401.
- Tomiyasu K., Koyama S. I., Watahiki M., Sato M., Nishihara K., Onodera M., Iwasa K., Nojima T., Yamasaki Y., Nakao H., Murakami Y. Spin-blockade activation in electron-doped LaCoO₃ // arXiv:1503.02139 [cond-mat.str-el].
- 11. Chang C.F., Hu Z., Wu H., Burnus T., Hollmann N., Benomar M., Lorenz T., Tanaka A., Lin H.-J., Hsieh H.H., Chen C.T., Tjeng L.H. // Spin blockade, orbital occupation, and charge ordering in La_{1.5}Sr_{0.5}CoO₄ // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. P. 116401.
- Matsuno J., Okimoto Y., Fang Z., Yu X. Z., Matsui Y., Nagaosa N., Kawasaki M., Tokura Y. Metallic ferromagnet with square-lattice CoO₂ sheets // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 167202.
- Wu J. Metal-insulator transition in Sr_{2-x}La_xCoO₄ driven by spin-state transition // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 075120.
- Ou X., Fan F., Li Z., Wang H., Wu H. Spin-state transition induced half metallicity in a cobaltate from first principles // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 108. P. 092402.
- 15. Hollmann N., Hu Z., Valldor M., Maignan A., Tanaka A., Hsieh H.H., Lin H.-J., Chen C.T., Tjeng L.H. // Electronic and magnetic properties of the kagome systems YBaCo₄O₇ and YBaCo₃MO₇ (M = Al, Fe) // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 085111.
- 16. *Ballhausen C.J.* Introduction to Ligand Field Theory: McGraw-Hill. 1962. 305 p.
- Hulbert S.L., Williams G.P. 1. Synchrotron radiation sources // Vacuum Ultraviolet Spectroscopy (J.A.R. Samson and D.L. Ederer, eds.). P. 1–25, Burlington: Academic Press. 2000.
- Зубавичус Я.В., Словохотов Ю.Л. Рентгеновское синхротронное излучение в физико-химических исследованиях // Успехи химии. 2001. Т. 70. С. 429–463.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 2 2021

- 19. *Блохин М.А.* Физика рентгеновских лучей. М.: Гос. изд-во тех.-теор. лит., 1957. 518 с.
- 20. Зимкина Т.М., Фомичев В.А. Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия. Л.: Изд. ЛГУ, 1971. 123 с.
- Немошкаленко В.В. Рентгеновская эмиссионная спектроскопия металлов и сплавов. Киев: Наукова Думка, 1972. 318 с.
- 22. *Немошкаленко В.В., Алёшин В.Г.* Теоретические основы рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Киев: Наукова Думка, 1974. 376 с.
- 23. Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А., Нордберг Р., Хамрин К., Хедман Я., Йоханссон Г., Бергмарк Т., Карлссон С., Линдгрен И., Линдберг Б. Электронная спектроскопия. М.: Мир, 1971. 494 с.
- 24. Немошкаленко В.В., Алешин В.Г. Электронная спектроскопия кристаллов. Киев: Наукова Думка. 1976. 286 с.
- 25. *Мазалов Л.Н.* Рентгеновские спектры. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2003. 239 с.
- 26. Курмаев Э.З., Черкашенко В.М., Финкельштейн Л.Д. Рентгеновские спектры твердых тел. М.: Наука, 1988. 175 с.
- Nefedov V.I., Cherepin V.T. X-ray photoelectron spectroscopy of solid surfaces. Utrecht: The Netherlands, 1988. 191 p.
- Mazalov L.N., Asanov I., Varnek V. Study of electronic structure of spin-transition complexes by XPS and Mössbauer spectroscopy // J. Electron Spectr. Relat. Phen. 1998. V. 96. P. 209–214.
- 29. *Hüfner S.* Photoelectron Spectroscopy. Principles and Applications. Springer Verlag, 1995. 670 p.
- 30. Фриккель Д.П., Кузнецов М.В., Шалаева Е.В. Реконструктивная хемсорбция кислорода на Ті(0001): РФЭС и РФД исследование // ФММ. 1998. Т. 85. С. 107–120.
- Van der Laan G., Westra C., Haas C., Sawatzky G.A. Satellite structure in photoelectron and Auger spectra of copper dihalides // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. P. 4369–4380.
- Hüfner S., Osterwalder J., Riesterer T., Hulliger F. Photoemission and inverse photoemission spectroscopy of NiO //Solid State Commun. 1984. V. 52. P. 793–796.
- Okada K., Kotani A. Complementary roles of Co 2p X-ray absorption and photoemission spectra in CoO // J. Phys. Soc. Jpn. 1992. V. 61. P. 449–453.
- Himpsel F., Fauster T. Probing valence states with photoemission and inverse photoemission // J. Vac. Sci. Technol. A. 1984. V. 2. P. 815–821.
- Ma Y. X-ray absorption, emission, and resonant inelastic scattering in solids // Phys. Rev. B, 1994. V. 49. P. 5799–5805.
- Butorin S. M., Guo J.-H., Magnuson M., Nordgren J. Resonant inelastic soft-x-ray scattering from valenceband excitations in 3d⁰ compounds // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. P. 4242–4249.
- 37. Kuiper P., Guo J.-H., Såthe, Duda L.-C., Nordgren J., Pothuizen J.J. M., de Groot F.M.F., Sawatzky G.A. Resonant X-ray Raman spectra of Cu dd excitations in Sr₂CuO₂Cl₂ // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 5204– 5207.

- Kurmaev E.Z., Korotin M.A., Galakhov V.R., Finkelstein L.D., Zabolotzky E.I., Efremova N.N., Lobachevskaya N.I., Stadler S., Ederer D.L., Callcott T.A., Zhou L., Moewes A., Bartkowski S., Neumann M., Matsuno J., Mizokawa T., Fujimori A., Mitchell J. X-ray emission and photoelectron spectra of Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃// Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 12799–12806.
- Magnuson M., Butorin S. M., Såthe S., Nordgren J., Ravindran P. Spin transition in LaCoO₃ investigated by resonant soft X-ray emission spectroscopy // Europhys. Lett. 2004. V. 68. P. 285–295.
- 40. Van Vleck J.N. The Dirac vector model in complex spectra // Phys. Rev. 1934. V. 45. P. 405–419.
- Tsutsumi K., Nakamori H., Ichikawa K. X-ray Mn Kβ emission spectra of manganese oxides and manganates // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. P. 929–933.
- 42. Rueff J.-P., Kao C.-C., Struzhkin V.V., Badro J., Shu J., Hemley R.J., Mao H.K. Pressure-induced high-spin to low-spin transition in FeS evidenced by X-ray emission spectroscopy // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. P. 3284–3287.
- 43. Vankó G., Neisius T., Molnár G., Renz F., Kárpáti S., Shukla A., de Groot F.M.F. Probing the 3d spin momentum with X-ray emission spectroscopy: The case of molecular-spin transitions // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 11647–11653.
- 44. Chen J.-M., Chin Y.-Y., Valldor M., Hu Z., Lee J.-M., Haw S.-C., Hiraoka N., Ishii H., Pao C.-W., Tsuei K.-D., Lee J.-F., Lin H.-J., Jang L.-Y., Tanaka A., Chen C.-T., Tjeng L.H. A complete high-to-low spin state transition of trivalent cobalt ion in octahedral symmetry in SrCo_{0.5}Ru_{0.5}O_{3-δ}// J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 1514–1519.
- 45. *Stöhr J.* NEXAFS Spectroscopy. V. 25. Springer: N.Y. 1992. 403 p.
- 46. Chen C.T. Recent advances in soft-X-ray absorption spectroscopy // Jpn. J. Appl. Phys. 1993. V. 32. P. 155–159.
- 47. *Glatzel P., Bergmann U.* High resolution 1s core hole Xray spectroscopy in 3d transition metal complexes – electronic and structural information // Coordination Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 65–95.
- Moewes A. Recent Developments in Soft X-Ray Absorption Spectroscopy // Handbook of Solid State Chemistry. 2017. V. 4. Ch. 11. P. 361–391.
- 49. Jaklevic J., Kirby J.A., Klein M.P., Robertson A.S., Brown G.S., Eisenberger P. Fluorescence detection of EXAFS: Sensitivity enhancement for dilute species and thin films // Solid State Commun. 1977. V. 23. P. 679–682.
- Gudat W., Kunz C. Close similarity between photoelectric yield and photoabsorption spectra in the soft-X-ray range // Phys. Rev. Lett. 1972. V. 29. P. 169–172.
- Achkar A.J., Regier T.Z., Wadati H., Kim Y.-J., Zhang H., Hawthorn D.G. Bulk sensitive x-ray absorption spectroscopy free of self-absorption effects // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. P. 081106.
- Niibe M., Kotaka T., Mitamura T. Investigation of analyzing depth of N-K absorption spectra measured using TEY and TFY methods // J. Physics: Conference Series. 2013. V. 425. P. 132008.

- 53. Abbate M., Goedkoop J., De Groot F., Grioni M., Fuggle J.C., Hofmann S., Petersen H., Sacchi M. Probing depth of soft X-ray absorption spectroscopy measured in total-electron-yield mode // Surf. Interface Anal. 1992. V. 18. P. 65–69.
- 54. Schroeder S.L.M., Moggridge G.D., Ormerod R.M., Rayment T., Lambert R.M. What determines the probing depth of electron yield XAS? // Surf. Sci. 1995. V. 324. P. L371–L377.
- 55. Frazer B.H., Gilbert B., Sonderegger B.R., Stasio G.D. The probing depth of total electron yield in the subkeV range: TEY-XAS and X-PEEM // Surf. Sci. 2003. V. 537. P. 161–167.
- 56. Isomura N., Murai T., Nomoto T., Kimoto Y. Surface EXAFS via differential electron yield // J. Synch. Rad. 2017. V. 24. P. 445–448.
- 57. *De Groot F., Kotani A*. Core level spectroscopy of solids. CRC Press: Boca Raton, 2008. 512 p.
- 58. Shulman G.R., Yafet Y., Eisenberger P., Blumberg W.E. Observations and interpretation of X-ray absorption edges in iron compounds and proteins // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1976. V. 73. P. 1384–1388.
- 59. Medarde M., Dallera C., Grioni M., Voigt J., Podlesnyak A., Pomjakushina E., Conder K., Neisius T., Tjernberg O., Barilo S.N. Low-temperature spin-state transition in LaCoO₃ investigated using resonant x-ray absorption at the Co K edge // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 054424.
- De Groot F.M.F. High-resolution X-ray emission and X-ray absorption spectroscopy // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 1779–1808.
- Cowan R.D. The theory of atomic structure and spectra. Los Alamos series in basic and Applied Sciences, 1981. 650 p.
- 62. *Stavitski E., de Groot F.M.F.* The CTM4XAS program for EELS and XAS spectral shape analysis of transition metal L edges // Micron. 2010. V. 41. P. 687–694.
- 63. Stavitski E., de Groot F.M.F. CTM4XAS 3.1 Charge Transfer Multiplet Calculations for X-Ray Absorption Spectroscopy: Simulations of XAS, XPS and XES, Spectra of Transition Metal Systems Utrecht University (2010).
- 64. Thole B.T., van der Laan G., Sawatzky G.A. Strong magnetic dichroism predicted in the M_{4,5} X-ray absorption spectra of magnetic rare-earth materials // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. P. 2086–2088.
- 65. Van der Laan G., Thole B.T., Sawatzky G.A., Goedkoop J.B., Fuggle J.C., Esteva J.-M., Karnatak R., Remeika J.P., Dabkowska H.A. Experimental proof of magnetic x-ray dichroism // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. P. 6529–6531.
- 66. Schütz G., Frahm R., Mautner P., Wienke R., Wagner W., Wilhelm W., Kienle P. Spin-dependent extended X-ray-absorption fine structure: Probing magnetic short-range order // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. P. 2620–2623.
- Rogalev A., Wilhelm F., Jaouen N., Goulon J., Kappler J. X-ray Magnetic Circular Dichroism: Historical Perspective and Recent Highlights, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2006. P. 71–93.

- *Гребенников В.И.* Магнитный дихроизм в рентгеновской фотоэмиссии // ΦΜΜ. 2009. V. 107. P. 563–573.
- Starace A.F. Potential-barrier effects in photoabsortion. I. General theory // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. P. 1773–1784.
- Van der Laan G., Thole B.T. Local probe for spin-orbit interaction // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. P. 1977– 1980.
- Carra P. Sum rules for X-ray absorption and dichroism // J. Electron Spectr. Relat. Phen. 1997. V. 86. P. 139–142.
- 72. Kuepper K., Raekers M., Taubitz C., Uhlarz M., Piamonteze C., de Groot F.M.F., Arenholz E., Galakhov V.R., Mukovskii Y.M., Neumann M. The x-ray magnetic circular dichroism spin sum rule for 3d⁴ systems: Mn³⁺ ions in colossal magnetoresistance manganites // J. Phys.: Condens. Matter. 2012. V. 24. P. 435602.
- 73. *Bongers P.F.* Structuur en magnetische eigenschappen van Enkele complexe oxyden der overgangselmenten. PhD thesis, University of Leiden: The Netherlands, 1957.
- Tarascon J.-M., Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries // J. Power Sources. 2001. V. 414. P. 359–367.
- Kuiper P., Kruizinga G., Ghijsen J., Sawatzky G.A., Verweij H. Character of holes in Li_{1-x}Ni_{1-x}O and their magnetic behavior // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. P. 221–224.
- Van Elp J., Eskes H., Kuiper P., Sawatzky G.A. Electronic structure of Li-doped NiO // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. P. 1612–1622.
- 77. Nücker N., Fink J., Fuggle J.C., Durham P.J., Temmerman W.M. Evidence for holes on oxygen sites in the high-T_c superconductors La_{2-x}Sr_xCuO₄ and YBa₂Cu₃O_{7-y} // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 5158–5163.
- Kaindl G., Sarma D., Strebel O., Simmons C., Neukirch U., Hoppe R., Moller H. On the 3d -configuration of copper in high-T_c superconductors // Physica C: Supercond. 1988. V. 153–155. P. 139–140.
- Yoon W.-S., Chung K.Y., McBreen J., Fischer D.A., Yang X.-Q. Changes in electronic structure of the electrochemically Li-ion deintercalated LiNiO₂ system investigated by soft X-ray absorption spectroscopy // J. Power Sources. 2006. V. 163. P. 234–237.
- 80. Van Elp J., Wieland J. L., Eskes H., Kuiper P., Sawatzky G.A., de Groot F.M.F., Turner T.S. Electronic structure of CoO, Li-doped CoO, and LiCoO₂ // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. P. 6090–6103.
- De Groot F.M.F., Abbate M., van Elp J., Sawatzky G.A., Ma Y.J., Chen C.T., Sette F. Oxygen 1s and cobalt 2p X-ray absorption of cobalt oxides // J. Phys.: Condens. Matter. 1993. V. 5. P. 2277–2288.
- Kemp J.P., Cox P.A. Electronic structure of LiCoO₂ and related materials; photoemission studies // J. Phys.: Condens. Matter. 1990. V. 2. P. 9653–9667.
- Galakhov V.R., Kurmaev E.Z., Uhlenbrock S., Neumann M., Kellerman D.G., Gorshkov V.S. Degree of covalency of LiCoO₂: X-ray emission and photoelectron study // Solid State Commun. 1996. V. 99. P. 221– 224.

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 2 2021

- Ensling D., Thissen A., Laubach S., Schmidt P.C., Jaegermann W. Electronic structure of LiCoO₂ thin films: A combined photoemission spectroscopy and density functional theory study // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 195431.
- 85. Galakhov V.R., Ovechkina N.A., Shkvarin A.S., Kurmaev E.Z., Shamin S.N., Kuepper K., Takács A., Raekers M., Robin S., Neumann M., Gavril? G.-N., Semenova A.S., Kellerman D.G., Käämbre T., Nordgren J. Electronic structure and X-ray spectra of defective oxides Li_xCoO₂ // Phys. Rev. B. 2006. V. 46. P. 045120.
- Czyżyk M.T., Potze R., Sawatzky G.A. Band-theory description of high-energy spectroscopy and the electronic structure of LiCoO₂ // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. P. 3729–3735.
- 87. Kosova N.V., Kaichev V.V., Bukhtiyarov V.I., Kellerman D.G. Devyatkina E.T., Larina T.V. Electronic state of cobalt and oxygen ions in stoichiometric and nonstoichiometric Li_{1 + x}CoO₂ before and after delithiation according to XPS and DRS // J. Power Sources. 2003. V. 119–121. P. 669–673.
- Ghosh P., Mahanty S., Raja M.W., Basu R.N., Maiti H.S. Structure and optical absorption of combustion-synthesized nanocrystalline LiCoO₂ // J. Mater. Res. 2007. V. 22. P. 1162–1167.
- Freitas B.G.A., Siqueira J.M.Jr., da Costa L.M., Ferreira G.B., Resende J.A.L.C. Synthesis and characterization of LiCoO₂ from different precursors by sol-gel method // J. Brazil. Chem. Soc. 2017. V. 28. P. 2254– 2266.
- 90. Kurmaev E.Z., Wilks R.G., Moewes A., Finkelstein L.D., Shamin S.N., Kuneš J. Oxygen X-ray emission and absorption spectra as a probe of the electronic structure of strongly correlated oxides // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 165127.
- 91. *Molenda J., Stoklosa A., Bek T.* Modification in the electronic structure of cobalt bronze Li_xCoO_2 and the resulting electrochemical properties // Solid State Ionics. 1989. V. 36. P. 53–58.
- Kushida K., Kuriyama K. Mott-type hopping conduction in the ordered and disordered phases of LiCoO₂// Solid State Commun. 2004. V. 129. P. 525–528.
- 93. Келлерман Д.Г., Галахов В.Р., Семенова А.С., Блиновсков Я.Н., Леонидова О.Н. Переход полупроводник-металл в дефектном кобальтите лития // Физика тв. тела. 2006. Т. 48. С. 510–517.
- 94. Montoro L.A., Abbate M., Rosolen J.M. Changes in the electronic structure of chemically deintercalated LiCoO₂. Electrochem. Solid State Lett. 2000. V. 3. P. 410–412.
- 95. Matsushita T., Mizumaki M., Ikeda N., Nakazawa M., Agui A., Saitoh Y., Nakatani T., Yoshigoe A., Nakamura S. X-ray absorption spectroscopy in NaCo₂O₄, LaCoO₃, SrCoO₃ // Surf. Rev. Lett. 2002. V.9. P. 1327–1331.
- Galakhov V.R., Neumann M., Kellerman D.G. Electronic structure of defective lithium cobaltites Li_xCoO₂ // Appl. Phys. A. 2009. V. 94. P. 497–500.
- 97. Yoon W.-S., Kim K.-B., Kim M.-G., Lee M.-K., Shin H.-J. Oxygen contribution on Li-ion intercalation-deintercalation in LiAl_vCo_{1 - v}O₂ investigated by o K-edge

and Co *L*-edge X-ray absorption spectroscopy // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 2526–2532.

- 98. Mizokawa T., Wakisaka Y., Sudayama T., Iwai C., Miyoshi K., Takeuchi J., Wadati H., Hawthorn D. G., Regier T. Z., Sawatzky G. A. Role of oxygen holes in Li_xCoO₂ revealed by soft X-ray spectroscopy // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 111. P. 056404.
- 99. Ensling D., Cherkashinin G., Schmid S., Bhuvaneswari S., Thissen A., Jaegermann W. Nonrigid band behavior of the electronic structure of LiCoO₂ thin film during electrochemical Li deintercalation // Chem. Mater. 2014. V. 26. P. 3948–3956.
- 100. Месилов В.В., Галахов В.Р., Семенова А.С., Келлерман Д.Г., Елохина Л.В. Рентгеновские спектры и особенности строения литий-натриевого кобальтита Li_xNa_yCoO₂ // Физика тв. тела. 2011. Т. 53. С. 234–238.
- 101. De Groot F.M.F., Fuggle J.C., Thole B.T., Sawatzky G.A. 2p X-ray absorption of 3d transition-metal compounds: An atomic multiplet description including the crystal field // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. P. 5459– 5468.
- 102. Месилов В.В., Галахов В.Р., Гижевский Б.А., Семенова А.С., Келлерман Д.Г., Raekers М., Neumann М. Зарядовые состояния ионов кобальта в наноструктурированном кобальтите лития: рентгеновские абсорбционные и фотоэлектронные спектры // Физика тв. тела. 2013. Т. 55. С. 866–871.
- Raccah P.M., Goodenough J.B. First-order localizedelectron collective-electron transition in LaCoO₃ // Phys. Rev. 1967. V. 155. P. 932–943.
- 104. Jonker G., Santen J.V Magnetic compounds with perovskite structure III. Ferromagnetic compounds of cobalt // Physica. 1953. V. 19. P. 120–130.
- Thornton G., Tofield B., Williams D. Spin state equilibria and the semiconductor to metal transition of La-CoO₃ // Solid State Commun. 1982. V. 44. P. 1213–1216.
- 106. Korotin M.A., Ezhov S.Y, Solovyev I.V., Anisimov V.I., Khomskii D.I., Sawatzky G.A. Intermediate-spin state and properties of LaCoO₃ // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 5309–5316.
- 107. *Padilla-Pantoja J.* Spin-lattice coupling in strongly correlated cobalt oxides investigated by synchrotron and neutron techniques. PhD thesis, Universitat Autònoma de Barcelona, 2015.
- 108. Nekrasov I.A., Streltsov S.V., Korotin M.A., Anisimov V.I. The influence of the rare earth ions radii on the low spin to intermediate spin state transition in lanthanide cobaltite perovskites: LaCoO₃ vs. HoCoO₃ // Phys. Rev. B. 2003. V. 63. P. 235113.
- 109. Knížek K., Novák P., Jirák Z. Spin state of LaCoO₃: Dependence on CoO₆ octahedra geometry // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 054420.
- Yamaguchi S., Okimoto Y., Tokura Y. Local lattice distortion during the spin-state transition in LaCoO₃ // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. P. R8666–R8669.
- Radaelli P.G., Cheong S.-W. Structural phenomena associated with the spin-state transition in LaCoO₃ // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 094408.

- Maris G., Ren Y., Volotchaev V., Zobel C., Lorenz T., Palstra T.T.M. // Evidence for orbital ordering in LaCoO₃ // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 224423.
- 113. Phelan D., Louca S., Rosenkranz S., Lee S.-H., Qiu Y., Chupas P.J., Osborn R., Zheng H., Mitchell J.F., Copley J.R.D., Sarrao J.L., Moritomo Y. Nanomagnetic droplets and implications to orbital ordering in La_{1-x}Sr_xCoO₃ // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. P. 027201.
- 114. Vankó G., Rueff J.-P., Mattila A., Németh Z., Shukla A. Temperature- and pressure-induced spin-state transitions in LaCoO₃ // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 024424.
- 115. Klie R.F., Zheng J.C., Zhu Y., Varela M., Wu J., Leighton C. Direct measurement of the low-temperature spin-state transition in LaCoO₃ // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 047203.
- 116. Zhuang M., Zhang W., Ming N. Competition of various spin states of LaCoO₃ // Phys. Rev. B. 1995. V. 57. P. 10705.
- Knížek K., Hejtmánek J., Novák P. Character of the excited state state of the Co³⁺ ion in LaCoO₃ // J. Phys. Condens. Matter. 2006. V. 18. P. 3285–3297.
- 118. Knížek K., Hejtmánek J., Jirák Z., Tomeš P., Henry P., André A. Neutron diffraction and heat capacity studies of PrCoO₃ and NdCoO₃ // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 134103.
- Křápek V., Novák P., Kuneš J., Novoselov D., Korotin D.M., Anisimov V.I. // Spin state transition and covalent bonding in LaCoO₃ // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 195104.
- 120. Noguchi S., Kawamata S., Okuda K., Nojiri H., Motokawa M. Evidence for the excited triplet of Co³⁺ in LaCoO₃ // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 094404.
- 121. Podlesnyak A., Streule S., Mesot J., Medarde M., Pomjakushina E., Conder K., Tanaka A., Haverkort M.W., Khomskii D.I. Spin-state transition in LaCoO₃: Direct neutron spectroscopic evidence of excited magnetic states // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 247208.
- 122. Sundaram N., Jiang Y., Anderson I.E., Belanger D.P., Booth C.H., Bridges F., Mitchell J.F., Proffen T., Zheng H. Local structure of La_{1 – x}Sr_xCoO₃ determined from EXAFS and neutron pair distribution function studies // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. P. 026401.
- 123. Vogt T., Hriljac J.A., Hyatt N.C., Woodward P. Pressure-induced intermediate-to-low spin state transition in LaCoO₃ // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 140401.
- 124. Tsujimoto Y., Nakano S., Ishimatsu N., Mizumaki M., Kawamura N., Kawakami T., Matsushita Y., Yamaura K. Pressure-driven spin crossover involving polyhedral transformation in layered perovskite cobalt oxyfluoride // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 36253.
- 125. Chin Y.-Y., Lin H.-J., Hu Z., Kuo C., Mikhailova D., Lee J.-M., Haw S.-C., Chen S.-A., Schnelle W., Ishii H., Hiraoka N., Liao Y.-F., Tsuei K.-D., Tanaka A., Tjeng L.H., Chen C.-T., Chen J.M. Relation between the Co–O bond lengths and the spin state of Co in layered cobaltates: A high-pressure study // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 3656.
- 126. Mikhailova D., Hu Z., Kuo C.-Y., Oswald S., Mogare K.M., Agrestini S., Lee J.-F., Pao C.-W., Chen S.-A., Lee J.-M., Haw S.-C., Chen J.-M., Liao, Y.-F. Ishii H., Tsuei K.-D.,

Senyshyn A., Ehrenberg H. Charge transfer and structural anomaly in stoichiometric layered perovskite $Sr_2Co_{0.5}Ir_{0.5}O_4$ // Europ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 2017. P. 587–595.

- 127. Tsujimoto Y., Li J.J., Yamaura K., Matsushita Y., Katsuya Y., Tanaka M., Shirako Y., Akaogi M., Takayama-Muromachi E. New layered cobalt oxyfluoride, Sr₂CoO₃F // Chem. Commun. 2011. V. 47. P. 3263– 3265.
- 128. Tsujimoto Y., Sathish C., Hong K., Oka K., Azuma M., Guo Y., Matsushita Y., Yamaura K., Takayama-Muromachi E. Crystal structural, magnetic, and transport properties of layered cobalt oxyfluorides, $Sr_2CoO_{3+x}F_{1-x}$ ($0 \le x \le 0.15$) // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 4802.
- 129. McGlothlin N., Ho D., Cava R.J. Sr₃Co₂O₅Cl₂ and Sr₂CoO₃Cl: two layered cobalt oxychlorides // Mater. Res. Bull. 2000. V. 35. P. 1035–1043.
- 130. Chin Y.-Y., Hu Z., Su Y., Tsujimoto Y., Tanaka A., Chen C.-T. Experimental and theoretical soft X-ray absorption study on Co³⁺ ion spin states in Sr_{2-x}Ca_xCoO₃F // Physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters. 2012. V. 12. P. 1800147.
- Belik A.A., Iikubo S., Kodama K., Igawa N., Shamoto S., Niitaka S., Azuma M., Shimakawa Y., Takano M., Izumi F., Takayama-Muromachi E. Neutron powder diffraction study on the crystal and magnetic structures of BiCoO₃ // Chem. Mater. 2006. V. 18. P. 798–803.
- 132. Oka K., Azuma M., Chen W., Yusa H., Belik A.A., Takayama-Muromachi E., Mizumaki M., Ishimatsu N., Hiraoka N., Tsujimoto M., Tucker M.G., Attfield J.P., Shimakawa Y. Pressure-induced spin-state transition in BiCoO₃ // J. Amer. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 9438–9443.
- 133. Hu Z., Wu H., Haverkort M.W., Hsieh H.H., Lin H.J., Lorenz T., Baier J., Reichl A., Bonn I., Felser C., Tanaka A., Chen C. T., Tjeng L.H. Different look at the spin state of Co³⁺ ions in a CoO₅ pyramidal coordination // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 92. P. 207402.
- 134. Baier J., Jodlauk S., Kriener M., Reichl A., Zobel C., Kierspel H., Freimuth A., Lorenz T. Spin-state transition and metal-insulator transition in La_{1-x}Eu_xCoO₃ // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 014443.
- 135. Van der Laan G., Thole B.T., Sawatzky G.A., Verdaguer M. Multiplet structure in the L_{2,3} X-ray-absorption spectra: A fingerprint for high- and low-spin Ni²⁺ compound // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 6587–6589.
- 136. Thole B.T., van der Laan G. Branching ratio in x-ray absorption spectroscopy // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. P. 3158–3171.
- Cartier dit Moulin C., Rudolf P., Flank A.M., Chen C.T. Spin transition evidenced by soft X-ray absorption spectroscopy // J. Physi. Chem. 1992. V. 96. P. 6196– 6198.
- 138. Goodenough J.B., Wold A., Arnott R.J., Menyuk N. Relationship between crystal symmetry and magnetic properties of ionic compounds containing Mn³⁺ // Phys. Rev. 1961. V. 124. P. 373–384.
- 139. Troyanchuk I.O., Lobanovsky L.S., Khalyavin D.D., Pastushonok S.N., Szymczak H. Magnetic and magnetotransport properties of Co-doped manganites with

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 2 2021

perovskite structure // J. Magn. Magn. Mater. 2000. V. 210. P. 63–72.

- 140. Joy P.A., Khollam Y.B., Date S.K. Spin states of Mn and Co in LaMn_{0.5}Co_{0.5}O₃ // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 8608–8610.
- 141. Joly V.L.J., Joy P.A., Date S.K., Gopinath C.S. The origin of ferromagnetism in the two different phases of LaMn_{0.5}Co_{0.5}O₃: evidence from x-ray photoelectron spectroscopic studies // J. Phys.: Condens. Matter. 2001. V. 13. P. 649–656.
- 142. Mahendiran R., BrŬrd Y., Hervieu M., Raveau B., Schiffer P. Giant frequency dependence of dynamic freezing in nanocrystalline ferromagnetic LaCo_{0.5}Mn_{0.5}O₃ // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 104402.
- 143. Dass R.I., Goodenough J.B. Multiple magnetic phases of La₂CoMnO_{6 δ} (0 $\leq \delta \leq$ 0.05) // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 014401.
- 144. Park J.-H., Cheong S.-W., Chen C.T. Double-exchange ferromagnetism in $Ln(Mn_1 _xCo_x)O_3$ Phys. Rev. B. 1997. V. 55. P. 11072–11075.
- 145. Toulemonde O., Studer F., Barnabé A.M.A., Martin C., Raveau B. Charge states of transition metal in "Cr, Co and Ni" doped Ln_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ CMR manganites // Eur. Phys. J. B. 1998. V. 4. P. 159–167.
- 146. Van Elp J. Comment on "Double-exchange ferromagnetism in La(Mn_{1 x}Co_x)O₃" // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. P. 7649–7650.
- 147. Sikora M., Kapusta C., Knížek K., Jirák Z., Autret C., Borowiec M., Oates C. J., Procházka V., Rybicki D., Zajac D. X-ray absorption near-edge spectroscopy study of Mn and Co valence states in $LaMn_{1-x}Co_xO_3$ (x = = 0-1) // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 094426.
- 148. Burnus T., Hu Z., Hsieh H.H., Joly V.L.J., Joy P.A., Haverkort M.W., Wu H., Tanaka A., Lin H.-J., Chen C.T., Tjeng L.H. Local electronic structure and magnetic properties of LaMn_{0.5}Co_{0.5}O₃ studied by X-ray absorption and magnetic circular dichroism spectroscopy // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 125124.
- 149. Чупахина Т.И., Базуев Г.В. Синтез, структура и магнитные свойства Sr_{0.8}Ce_{0.2}Mn_{1−y}Co_yO_{3−δ} (y = = 0.3, 0.4) // Неорг. матер. 2011. Т. 47. С. 1491– 1496.
- 150. Wu H., Zhu K., Xu G., Wang H. Magnetic inhomogeneities in electron-doped manganites $Sr_{1-x}Ce_xMnO_3$ (0.10 $\leq x \leq$ 0.30) // Physica B. 2012. V. 407. P. 770– 773.
- 151. Shamin S.N., Mesilov V.V., Udintseva M.S., Korolev A.V., Chupakhina T.I., Bazuev G.V., Galakhov V.R. 'X-ray absorption spectroscopy of Sr_{1-x}Ce_xMn_{1-y}Co_yO_{3-δ} solid solutions // Current App. Phys. 2016. V. 16. P. 1597– 1602.
- 152. Lu W.J., Zhao B.C., Ang R., Song W.H., Du J.J., Sun Y.P. Internal friction evidence of uncorrelated magnetic clusters in electron-doped manganite Sr_{0.8}Ce_{0.2}MnO₃ // Phys. Lett. 2005. V. 346. P. 321–326.
- 153. Sundaresan A., Tholence J.L., Maignan A., Martin C., Hervieu M., Raveau B., Suard E. Jahn-Teller distortion and magnetoresistance in electron doped $Sr_{1-x}Ce_xMnO_3$ (x = 0.1, 0.2, 0.3 and 0.4) // Eur. Phys. J. B. 2000. V. 14. P. 431–438.

- 154. Mandal P., Hassen A., Loidl A. Effect of Ce doping on structural, magnetic, and transport properties of SrMnO₃ perovskite // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 224418.
- 155. Zhang Z., Kennedy B.J., Howard C.J., Jang L.Y., Knight K.S, Matsuda M., Miyake M. X-ray absorption and neutron diffraction studies of (Sr_{1-x}Ce_x)MnO₃: transition from coherent to incoherent static Jahn–Teller distortions // J. Phys.: Condens. Matter. 2010. V. 22. P. 445401.
- 156. Galakhov V.R., Mesilov V.V., Shamin S.N., Gizhevskii B.A., Skorikov N.A., Naumov S.V., Vilkov O.Y. X-ray spectra and valence states of cations in nanostructured halfdoped La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ manganite // Appl. Phys. A. 2015. V. 118. P. 649–654.
- 157. Sánchez M. C., García J., Blasco J., Subías G., Perez-Cacho J. Local electronic and geometrical structure of LaNi_{1 – x}Mn_xO_{3 + δ} perovskites determined by x-rayabsorption spectroscopy // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 144409.
- 158. Maignan A., Martin C., Pelloquin D., Nguyen N., Raveau B. Structural and magnetic studies of ordered oxygen-deficient perovskites LnBaCo₂O_{5 + δ}, closely related to the "112" structure // J. Solid State Chem. 1999. V. 142. P. 247–260.
- 159. Plakhty V.P., Chernenkov Y.P., Barilo S.N., Podlesnyak A., Pomjakushina E., Moskvin E.V., Gavrilov S.V. Spin structure and magnetic phase transitions in TbBa-Co₂O_{5.5} // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 214407.
- 160. Roy S., Dubenko I.S., Khan M., Condon E.M., Craig J., Ali N., Liu W., Mitchell B.S. Magnetic properties of perovskite-derived air-synthesized RBaCo₂O_{5+δ} (R = = La-Ho) compounds // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 024419.
- 161. Rautama E.-L., Karppinen M. R-site varied series of RBaCo₂O_{5.5} (R₂Ba₂Co₄O₁₁) compounds with precisely controlled oxygen content // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. P. 1102–1107.
- 162. Телегин С.В., Наумов С.В., Резницких О.Г., Патраков Е.И. Влияние дефицита кобальта на структурный фазовый переход в EuBaCo_{2-x}O_{6-δ}// Физика тв. тела. 2015. Т. 57. С. 2222–2227.
- 163. Conder K., Podlesnyak A., Pomjakushina E., Stingaciu M. Layered cobaltites: Synthesis, oxygen nonstoichiometry, transport and magnetic properties // Acta Physica Polonica A. 2007. V. 111. P. 7–14.
- 164. *Taskin A.A., Lavrov A.N., Ando Y.* Transport and magnetic properties of GdBaCo₂O_{5 + x} single crystals: A cobalt oxide with square-lattice CoO₂ planes over a wide range of electron and hole doping // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 134414.
- 165. Frontera C., García-Mu noz J.L., Llobet A., Aranda M.A.G. Selective spin-state switch and metal—insulator transition in GdBaCo₂O_{5.5} // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 180405(R).
- 166. Khalyavin D.D., Barilo S.N., Shiryaev S.V., Bychkov G.L., Troyanchuk I.O., Furrer A., Allenspach P., Szymczak H., Szymczak R. Anisotropic magnetic, magnetoresistance, and electrotransport properties of GdBaCo₂O_{5.5} single crystals // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 214421.
- 167. *Shannon R.D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and

chalcogenides // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. P. 751-767.

- 168. Frontera C., García-Mu noz J.L., Carrillo A.E., Aranda M.A.G., Margiolaki I., Caneiro A. Spin state of Co³⁺ and magnetic transitions in RBaCo₂O_{5.50} (R = Pr, Gd): Dependence on rare-earth size // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 054406.
- 169. Kusuya H., Machida A., Moritomo Y., Kato K., Nishibori E., Takata M., Sakata M., Nakamura A. Structural change at metal—insulator transition of Tb₂Ba₂Co₄O₁₁ // J. Phys. Soc. Jpn. 2001. V. 70. P. 3577–3580.
- 170. Жданов К.Р., Каменева М.Ю., Козеева Л.П., Лавров А.Н. Спиновый переход и тепловое расширение в слоистом кобальтате GdBaCo₂O_{5.5} // Физика тв. тела. 2010. Т. 52. С. 1570–1575.
- Mitchell J.F., Burley J., Short S. Crystal and magnetic structure of NdBaCo₂O_{5 + δ}: Spin states in a perovskite-derived, mixed-valent cobaltite // J. Appl. Physics. 2003. V. 93. P. 7364–7366.
- 172. Martin C., Maignan A., Pelloquin D., Nguyen N., Raveau B. Magnetoresistance in the oxygen deficient LnBaCo₂O_{5,4} (Ln = Eu, Gd) phases // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71. P. 1421–1423.
- 173. Hu Z., Wu H., Koethe T.C., Barilo S.N., Shiryaev S.V., Bychkov G.L., Schüssler-Langeheine C., Lorenz T., Tanaka A., Hsieh H.H, Lin H.-J., Chen C.T., Brookes N.B., Agrestini S., Chin Y.-Y., Rotter M., Tjeng L.H. Spinstate order/disorder and metal–insulator transition in GdBaCo₂O_{5.5}: experimental determination of the underlying electronic structure // New J. Physics. 2012. V. 14. P. 123025.
- 174. Lafkioti M., Goering E., Gold S., Schütz G., BariloS. N., Shiryaev S.V., Bychkov G.L., Lemmens P., Hinkov V., Deisenhofer J., Loidl A. Spin state and orbital moments across the metal–insulator-transition of REBaCo₂O_{5.5} investigated by XMCD // New J. Physics. 2008. V. 10. P. 123030.
- 175. Taskin A.A., Ando Y. Electron-hole asymmetry in GdBaCo₂O_{5 + x}: Evidence for spin blockade of electron transport in a correlated electron system // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. P. 176603.
- 176. *Kumari A., Dhanasekhar C., Das A.* Spin state transitions associated with magnetic phase separation in Eu-BaCo₂O_{5 + δ} (δ = 0.47) cobaltite // J. Alloys Compd. 2019. V. 802. P. 409–414.
- 177. Moritomo Y., Akimoto T., Takeo M., Machida A., Nishibori E., Takata M., Sakata M., Ohoyama K., Nakamura A. Metal–insulator transition induced by a spin-state transition in TbBaCo₂O_{5+ δ} (δ = 0.5) // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. R13325–R13328.
- 178. Солин Н.И., Наумов С.В., Телегин С.В. Спиновое состояние ионов Со³⁺ в слоистом кобальтите GdBaCo₂O_{5.5} в парамагнитной области температур // Письма в ЖЭТФ. 2018. V. 107. Р. 206–212.
- 179. Padilla-Pantoja J., Frontera C., Herrero-Martun J., García-Mu noz J.L. // Spin state and structural changes at the metal-insulator transition in YBaCo₂O_{5.5} by synchrotron X-rays // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. P. 07D710.
- 180. García-Fernández M., Scagnoli V., Staub U., Mulders A.M., Janousch M., Bodenthin Y., Meister D., Patterson B.D., Mirone A., Tanaka Y., Nakamura T., Gre-

nier S., Huang Y., Conder K. Magnetic and electronic Co states in the layered cobaltate $GdBaCo_2O_{5.5-x}$ // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 054424.

- 181. Aurelio G., Bardelli F., Prado R.J., Sánchez R.D., Saleta M.E., Garbarino G. On the location of host Ca atoms responsible for ferrimagnetism in the layered cobaltites YBaCo₂O_{5.5} // Chem. Mater. 2013. V. 25. P. 3307– 3314.
- 182. Ganorkar S., Priolkar K.R, Sarode P.R., Emura S. X-ray spectroscopic and magnetic studies of RBaCo₂O_{5.5}, R = = Pr, Nd, Sm, Gd and Y // AIP Conf. Proc. 2016. V. 1728. P. 020050.
- 183. Miao P., Lin X., Lee S., Ishikawa Y., Torii S., Yonemura M., Ueno T., Inami N., Ono K., Wang Y., Kamiyama T. Hole-doping-induced melting of spinstate ordering in PrBaCo₂O_{5.5+x}// Phys. Rev. B. 2017. V. 95. P. 125123.
- 184. Месилов В.В., Удинцева М.С., Шамин С.Н., Наумов С.В., Телегин С.В., Гижевский Б.А., Галахов В.Р. Определение зарядовых состояний ионов кобальта в наноструктурированных кобальтитах GdBaCo₂O_{5.5} с помощью рентгеновской абсорбционной спектроскопии // Физика тв. тела. 2017. V. 59. P. 810–815.
- 185. Galakhov V.R., Udintseva M.S, Mesilov V.V., Gizhevskii B.A., Naumov S.V., Telegin S.V., Smirnov D.A. Milling-induced chemical decomposition of the surface of EuBaCo₂O_{5.5} powders studied by means of soft X-ray absorption spectroscopy // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 493. P. 1048–1054.
- 186. Galakhov V.R., Gizhevskii B.A., Naumov S.V., Udintseva M.S., Mesilov V.V. Effects of nonstoichiometry and plastic deformation on charge and spin states of cobalt ions in LnBaCo₂O_{5.5- δ} (Ln = Tb, Eu): Soft X-ray absorption spectroscopy studies // Phys. Met. Metallogr. 2019. V. 120. P. 112–116.
- 187. Naumov S.V., Voronin V.I., Berger I.F., Udintseva M.S., Mesilov V.V., Gizhevskii B.A., Telegin S.V., Galakhov V.R. Effect of nonstoichiometry on crystal structure, charge and spin states of cobalt ions in Tb_{1-y}Ba_{1+y}Co_{2-x}O_{5.5-δ}: Neutron diffraction and soft X-ray absorption spectroscopy studies // J. Alloys Compd. 2020. V. 817. P. 152775.
- 188. Knee C.S., Price D.J., Lees M.R., Weller M.T. Two- and three-dimensional magnetic order in the layered cobalt oxychloride Sr₂CoO₃Cl // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 174407.
- 189. Tanaka A., Jo T. Resonant 3d, 3p and 3s photoemission in transition metal oxides predicted at 2p threshold // J. Phys. Soc. Jpn. 1994. V. 63. P. 2788–2807.
- 190. Eberhardt W., Colbow K.M., Gao Y., Rogers D., Tiedje T. Photon-stimulated desorption from CaF₂ and BaF₂ thin films grown epitaxially on GaAs(100) surfaces // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. P. 12388–12393.
- 191. Istomin S.Y., Tyablikov O.A., Kazakov S.M., Antipov E.V., Kurbakov A.I., Tsirlin A.A., Hollmann N., Chin Y.Y., Lin H.-J., Chen C.T., Tanaka A., Tjeng L.H., Hu Z. An unusual high-spin ground state of Co³⁺ in octahedral coordination in brownmillerite-type cobalt oxide // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 10708–10713.
- 192. Tong Y., Guo Y., Chen P., Liu H., Zhang M., Zhang L., Yan W., Chu W., Wu C., Xie X. Spin-state regulation of

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 2 2021

perovskite cobaltite to realize enhanced oxygen evolution activity // Chem. 2017. V. 3. P. 812–821.

- 193. Lu Y., Ma A., Yu Y., Tan R., Liu C., Zhang P., Liu D., Gui J. Engineering oxygen vacancies into LaCoO₃ perovskite for efficient electrocatalytic oxygen evolution // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2019. V. 7. P. 2906–2910.
- 194. Tarancón A., Pe na-Martínez J., Marrero-López D., Morata A., Ruiz-Morales J.C., Nú nez P. Stability, chemical compatibility and electrochemical performance of Gd-BaCo₂O_{5+x} layered perovskite as a cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 2372–2378.
- 195. Druce J., Téllez H., Burriel M., Sharp M.D., Fawcett L.J., Cook S.N., McPhail D. S., Ishihara T., Brongersma H.H., Kilner J.A. Surface termination and subsurface restructuring of perovskite-based solid oxide electrode materials // Energy Environ. Sci. 2014. V. 7. P. 3593– 3599.
- 196. Zhu L., Wei B., Lü Z., Feng J., Xu L., Gao H., Zhang Y., Huang X. Performance degradation of double-perovskite $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ oxygen electrode in CO_2 containing atmospheres // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 416. P. 649–655.
- 197. Manuel P., Chapon L.C., Radaelli P.G., Zheng H., Mitchell J.F. Magnetic correlations in the extended Kagome YBaCo₄O₇ probed by single-crystal neutron scattering // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. P. 037202.
- 198. Soda M., Yasui Y., Moyoshi T., Sato M., Igawa N., Kakurai K. Magnetic measurements and neutron studies on YBaCo₄O₇ and LuBaCo₄O₇ // J. Magn. Magn. Mater. 2007. V. 310. P. e441–e442.
- 199. *Schweika W., Valldor M., Lemmens P.* Approaching the ground state of the Kagomé antiferromagnet // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. P. 067201.
- 200. Caignaert V., Pralong V., Hardy V., Ritter C., Raveau B. Magnetic structure of CaBaCo₄O₇: Lifting of geometrical frustration towards ferrimagnetism // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 094417.
- 201. Singh K., Caignaert V., Chapon L.C., Pralong V., Raveau B., Maignan A. Spin-assisted ferroelectricity in ferrimagnetic CaBaCo₄O₇ // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 024410.

- Tsipis E.V., Khalyavin D.D., Shiryaev S.V., Redkina K.S., Nú nez P. Electrical and magnetic properties of YBaCo₄O_{7 - δ} // Mater. Chem. Phys. 2005. V. 92. P. 33-38.
- 203. Galakhov V.R., Turkin D.I., Mesilov V.V., Shamin S.N., Bazuev G.V., Kuepper K. Effect of transition metal oxidation state on crystal structure and magnetic ordering in frustrated ABaM₄O₇ systems (A = Y, Ca; M = Co, Fe): X-ray diffraction, soft X-ray absorption, and magnetization studies // Current Appl. Phys. 2018. V. 18. P. 155–162.
- 204. *Valldor M.* Disordered magnetism in the homologue series $YBaCo_{4-x}Zn_xO_7$ (x = 0, 1, 2, 3) // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. P. 9209–9225.
- 205. Turkin D.I., Bazuev G.V., Korolev A.V. Structural and magnetic investigations of CaBaCo_{4-x}Fe_xO₇ solid solutions // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 422. P. 66–72.
- 206. Karppinen M., Yamauchi H., Otani S., Fujita T., Motohashi T., HuangY.-H., Valkeapää M., Fjellvåg H. Oxygen nonstoichiometry in YBaCo₄O₇₊₈: Large low-temperature oxygen absorption/desorption capability // Chem. Mater. 2006. V. 18. P. 490–494.
- 207. *Hao H., Zhao L., Hu J., Hu X., Hou H.* Oxygen adsorption/desorption behavior of $YBaCo_4O_{7+\delta}$ and its application to oxygen removal from nitrogen // J. Rare Earths. 2009. V. 27. P. 815–818.
- 208. Kadota S., Karppinen M., Motohashi T., Yamauchi H. R-site substitution effect on the oxygen-storage capability of RBaCo₄O_{7 + δ} // Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 6378–6381.
- 209. Галахов В.Р., Шамин С.Н., Месилов В.В. Мягкая рентгеновская абсорбционная спектроскопия как способ исследования кобальтитов Y_{1−y}Ca_yBaCo_{4−x}M_xO₇ (M = Fe, Zn) // Письма в ЖЭТФ. 2018. Т. 107. С. 610-614.
- 210. Cuartero V., Blasco J., Subías G., García J., Rodríguez-Velamazán J.A., Ritter C. Structural, magnetic, and electronic properties of CaBaCo_{4 – x}M_xO₇ (M = Fe, Zn) // Inorg. Chem. 2018. V. 57. P. 3360–3370.
- Туркин Д.И., Базуев Г.В. Синтез и магнитные свойства твердых растворов Y_{0.5}Ca_{0.5}Co_{4 - x}Zn_xO₇ // Неорг. матер. 2013. Т. 49. С. 777–783.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.216.2:537.624

ИЗМЕНЕНИЕ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ ПРИ ВАРЬИРОВАНИИ ТОЛЩИНЫ МАГНИТНЫХ СЛОЕВ В ПЛЕНКАХ [Tb-Co/Si]"

© 2021 г. А. В. Свалов^{*a*, *}, И. А. Макарочкин^{*a*}, Е. В. Кудюков^{*a*}, Е. А. Степанова^{*a*}, В. О. Васьковский^{*a*, *b*}, А. Larrañaga^{*c*}, Г. В. Курляндская^{*a*, *d*}

^aУральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия ^bИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620990 Россия ^cSGIker, Servicios Generales de Investigación, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Bilbao, 48080 Spain ^dDepartamento de Electricidad y Electrónica, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Bilbao, 48080 Spain *e-mail: andrev.svalov@urfu.ru

> Поступила в редакцию 22.09.2020 г. После доработки 02.10.2020 г. Принята к публикации 06.10.2020 г.

Исследованы магнитные свойства пленок [Tb–Co/Si]_n в температурном интервале 5–300 К. Установлены закономерности изменения эффективного магнитного момента тербия и среднего магнитного момента кобальта при уменьшении толщины магнитных слоев. Показано, что активную роль в этом играют межслойные интерфейсы. Уменьшение толщины слоев Tb–Co сопровождается увеличением угла раствора конуса сперимагнетизма и переходом от сперимагнитной к сперомагнитной структуре.

Ключевые слова: многослойные пленки, сперимагнетизм, спиновое стекло **DOI:** 10.31857/S0015323021020091

введение

Многослойные тонкопленочные структуры, содержащие редкоземельные и переходные металлы, продолжают оставаться предметом пристального внимания исследователей как материалы для создания устройств памяти и магнитных сенсоров типа спиновых клапанов [1-4]. С этой точки зрения аморфные тонкие пленки сплавов редкоземельных и переходных металлов (RE-TM) вызывают особый интерес, связанный с открытым сравнительно недавно явлением сверхбыстрого перемагничивания под действием фемтосекундных лазерных импульсов, а также возможностью реализации скирмионных магнитных состояний [5-9]. Отличительной особенностью пленок Тb-Со является сперимагнитная структура, обусловленная сильной локальной анизотропией атомов Ть, приводящей к случайному распределению моментов Ть в пределах некоторого пространственного конуса [10]. Величина угла раствора сперимагнитного конуса Tb является важным параметром, который может воздействовать на рабочие характеристики устройств спинтроники [8, 11]. Влияние состава пленок на сперимагнитные свойства пленок Tb-Co исследовалось ранее [12, 13]. Однако данные, относящиеся к зависимости магнитных свойств пленок Тb-Со от толщины, все еще очень ограничены [14, 15]. Многослойные пленки с чередующимися магнитными слоями и немагнитными прослойками являются удобным объектом для исследования влияния толщины на магнитные свойства тонких пленок [16]. Наличие многократно повторяющихся периодов слоев позволяет сохранять удобную для измерения величину магнитного сигнала образца при уменьшении толщины слоев до нанометровых величин. Кроме того, это дает возможность оценить воздействие на свойства магнитных слоев материала прилегающих немагнитных слоев, а такое сочетание слоев является обычной практикой в реальных устройствах спинтроники. В данной работе представлены результаты исследования влияния толшины наноразмерных ферримагнитных слоев Tb–Co на особенности магнитной структуры многослойных пленок $[Tb-Co/Si]_n$.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Многослойные пленки $[Tb-Co/Si]_n$ были осаждены на стеклянные подложи методом высокочастотного ионно-плазменного распыления мишеней Tb-Co и Si. Толщина слоев Tb-Co (L_{Tb-Co}) варьировалась в интервале 0.8–200 нм. Толщина



Рис. 1. Малоугловые дифрактограммы для образцов $[Tb-Co(6 \text{ нм})/Si(2 \text{ нм})]_{20}$ (а) и $[Tb-Co(0.8 \text{ нм})/Si(2 \text{ нм})]_{60}$ (б).

кремниевых прослоек была зафиксирована и составляла 2 нм. Химический состав слоев Tb₂₇Co₇₃ был определен с помощью рентгеновской флуоресцентной спектроскопии. Осаждение пленок проводилось в присутствии магнитного поля величиной 200 Э, ориентированного параллельно плоскости подложки. Структура многослойных пленок была определена с помощью метода рентгеновской дифракции (XRD), используя дифрактометр PHILIPS X'PERT PRO, работающий с Cu-Ka излучением. Режим малоугловой дифракции рентгеновских лучей использовался для подтверждения слоистого характера исследованных образцов и оценки толщины слоев. Магнитные измерения проводились с помощью СКВИД-магнитометра Quantum Design (MPMS XL7).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Стандартный рентгенографический анализ выявил отсутствие рефлексов от атомных плоскостей на рентгенограммах всех пленок, подтвердив аморфное состояние слоев Tb—Co. На рис. 1 показаны примеры малоугловых XRD дифрактограмм для образцов с $L_{\rm Tb-Co}$ равной 6 и 0.8 нм. Наличие ярко выраженных пиков свидетельствует о хорошо оформленной слоистой структуре образцов, а их положение позволяет определить периоды многослойных структур, величины которых согласуются с заданными при напылении толщинами слоев.



Рис. 2. Петли гистерезиса пленок $[Tb-Co/Si]_n$ с разной толщиной магнитных слоев, измеренные при T = 5 K.

Для всех $L_{\text{Tb-Co}}$ петли гистерезиса, измеренные на образцах при T = 5 K и ориентации поля вдоль направления присутствовавшего в процессе напыления технологического магнитного поля, обладают общими чертами: нисходящие ветви петель демонстрируют заметное изменение намагниченности М во всем лиапазоне внешнего магнитного поля Н, а состояние полного насыщения не достигается даже при $H = 70 \text{ к} \Theta$ (рис. 2). Для образцов с $L_{Tb-Co} > 3$ нм на нисходящих ветвях в области больших полей можно выделить участки линейного изменения *М*. Наиболее вероятной причиной такого поведения является сперимагнитный характер магнитной структуры слоев Тb-Со, величина угла раствора конуса моментов Ть которой изменяется под действием внешнего магнитного поля. Состав Tb₂₇Co₇₃ ферримагнитных слоев задает преобладание суммарного магнитного момента магнитной подрешетки тербия при T = 5 К и его ориентацию вдоль внешнего магнитного поля. Поэтому увеличение поля приводит к уменьшению раствора конуса и увеличению магнитного момента пленки.

Используя методику, предложенную в работе [12], была сделана оценка параметров сперимагнитной структуры слоев Тb-Со. Полагая, что нелинейные участки на зависимостях *М*(*H*) обусловлены в основном изменениями намагниченности в рамках стохастической магнитной структуры, характерной для магнитоупорядоченных сред с флуктуирующей анизотропией, а высокополевое намагничивание является следствием деформации конуса локальных магнитных моментов тербия, спонтанная намагниченность *М*_s образцов может быть определена путем линейной экстраполяции их кривых размагничивания из области больших полей на H = 0 (штриховые линии на рис. 2). С учетом преобладания магнитного момента магнитной подрешетки тербия спонтанная намагниченность образца определяется соотношением

$$M_{\rm s} = M_{\rm Tb} - M_{\rm Co},\tag{1}$$

где $M_{\rm Tb}$ и $M_{\rm Co}$ — спонтанные намагниченности подрешеток тербия и кобальта соответственно. Тогда выражение для определения эффективного магнитного момента атомов Tb можно записать в виде:

$$m_{\rm Tb} = \frac{M_{\rm s} + M_{\rm Co}}{N_{\rm Tb}\mu_{\rm B}},\tag{2}$$

где $\mu_{\rm B}$ — магнетон Бора, $N_{\rm Tb}$ — количество атомов тербия в единице объема. Величина $N_{\rm Tb}$ была рассчитана с учетом химического состава слоев Tb₂₇Co₇₃ по формуле

$$N_{\rm Tb} = \frac{73\rho_{\rm Co} + 27\rho_{\rm Tb}}{100\left(A_{\rm Tb} + \frac{100 - 27}{27}A_{\rm Co}\right)}N_{\rm A},\tag{3}$$

где ρ_{Co} — плотность кобальта (8.9 г/см³), ρ_{Tb} — плотность тербия (8.23 г/см³), A_{Co} — атомная масса кобальта (58.9 г/моль), A_{Tb} — атомная мас-са тербия (158.9 г/моль), N_A — число Авогадро (6.022 × 10²³ моль⁻¹). Хорошо известно, что для аморфных пленок RE-TM магнитный момент атома кобальта зависит от состава пленки. Это происходит из-за так называемого эффекта переноса заряда, а именно перехода *s*-электронов RE атомов в незаполненную 3d-оболочку TM атомов [17]. Следствием этого перехода является уменьшение магнитного момента атома Со (m_{Co}) при увеличении содержания Тb. Для нашего расчета мы использовали $m_{\rm Co} = 1.16 \,\mu_{\rm B}$, определенный из композиционной зависимости, представленной в работе [12]. Это дает значение $M_{\rm Co} = 470$ Гс, которое использовалось в уравнении (1). На рис. За показана зависимость эффективного магнитного момента Tb от L_{Tb-Co} . Видно, что для всех образцов он меньше магнитного момента свободного атома тербия μ_{Tb} (9.74 μ_B). Это можно рассматривать как следствие дисперсии локальных магнитных моментов подрешетки Тb. При равномерном



Рис. 3. Зависимости атомных магнитных моментов Tb (а), Co (б) и угла сперимагнитного конуса (в) от толщины слоев Tb—Co, полученные на основе кривых размагничивания (1, 4) и расчета температурных зависимостей намагниченности насыщения (2, 3, 5). Пунктирная линия показывает значение m_{Co} , использованное для оценки m_{Tb} по кривым размагничивания.

распределение магнитных моментов тербия внутри конуса, его угол определяется уравнением [18]:

$$m_{\rm Tb} = \mu_{\rm Tb} (1 + \cos \theta) / 2, \qquad (4)$$

где θ — угол полувершины конуса. На рис. Зв показана зависимость угла сперимагнитного конуса 2 θ от толщины слоев Tb—Co, которая не имеет ярко выраженного характера, проявляя тенденцию к уменьшению угла при уменьшении L_{Tb-Co} . Противоположная тенденция наблюдалась для однослойных пленок Tb—Fe с близким к нашим образцам содержанием тербия (25 ат. %), обладающих перпендикулярной магнитной анизотропией, а именно сжатие конуса сперимагнетизма при уменьшении толщины пленки, которое авторы исследования связывали с изменением ближнего атомного порядка [19].

Использованный нами метод оценки угла сперимагнитного конуса невозможно применить к образцам, для которых $L_{\rm Tb-Co} < 3$ нм, так как для них на кривых размагничивания отсутствуют участки линейного изменения M (рис. 2д, 2е). Возможно, это связано со сделанным нами допущением, что $m_{\rm Co}$ одинаков для всех образцов и обусловлен только составом. Однако в случае многослойных образцов нельзя исключать возможное влияние и материала прослойки на магнитные свойства слоев Tb—Co через уже упомянутый процесс переноса заряда от атомов прослойки Si к атомам Co и уменьшение магнитного момента последнего.



Рис. 4. Экспериментальные и расчетные температурные зависимости намагниченности для образцов с различной толщиной слоев Tb–Co. *H* = 10 кЭ.

Аналогичное снижение $m_{\rm Co}$ наблюдалось в бинарных сплавах Со с металлами, кремнием [20, 21] и в легированных пленках RE—TM [22]. Поэтому мы применили еще один способ анализа магнитной структуры исследованных образцов, а именно расчет температурной зависимости намагниченности насыщения. Известно, что зависимость $M_{\rm s}(T)$ пленок RE—TM хорошо описывается с помощью феноменологической теории коллинеарного ферримагнетизма Нееля, основанной на теории молекулярного поля [22, 23].

На рис. 4а показаны экспериментальная и расчетная зависимости M(T) для образца с $L_{Tb-Co} =$ = 200 нм. Наилучшее совпадение этих двух зависимостей получилось при значениях $m_{Co} = 1.2 \mu_{B}$ и $m_{Tb} = 6.7 \mu_{B}$, которые близки к аналогичным величинам, найденным с помощью первой методики, что свидетельствует об адекватности этих методик для анализа свойств исследованных образцов.

При уменьшении $L_{\text{Tb-Co}}$ изменяется ход экспериментальной зависимости M(T), на ней появляется участок резкого роста намагниченности при T < 50 K, относительный вклад которого постоянно увеличивается (рис. 4). Вполне вероятно, что при уменьшении $L_{\text{Tb-Co}}$ все большую роль в определении магнитных свойств многослойных пленок

начинают играть межслойные интерфейсы. Известно, что в многослойных металлических пленках с прослойками Si, полученных методом ионноплазменного напыления, приграничная межслойная диффузия может приводить к проникновению атомов кремния в металлический слой на глубину до 1.5 нм [21]. Таким образом, именно межслойные интерфейсы могут быть ответственны за низкотемпературные участки зависимостей M(T). Представление о свойствах интерфейсов можно получить, исследовав пленки $[Tb-Co/Si]_n$ с $L_{Tb-Co} < 3$ нм. Принимая во внимание упомянутую выше возможную интенсивность межслойной диффузии, можно предположить, что слои в таких пленках представляют собой тройной аморфный сплав Tb-Co-Si переменного состава. Формальная оценка с учетом номинальных толщин и состава слоев и прослоек дает усредненную долю Со 34.8 ат. % и 24.1 ат. % для L_{тb-Co} равных 1.5 нм и 0.8 нм, соответственно. Для таких составов атомы кобальта должны обладать нулевым магнитным моментом [21], поэтому данные образцы можно рассматривать как раствор атомов Tb, погруженных в немагнитную матрицу Co-Si. С магнитной точки зрения такие объекты могут обладать свойствами спинового стекла. Безгистерезисные S-образные петли M(H), измеренные при T = 5 K (рис. 2д, 2е),

являются одним из аргументов в пользу данного предположения. На рис. 5 показаны температурные зависимости намагниченности, измеренные по протоколу ZFC-FC (охлаждение образца в отсутствии/присутствии внешнего магнитного поля), поле измерения 100 Э, для образцов с L_{Tb-Co} равной 1.5 и 0.8 нм. Вид зависимостей характеризуется резким ростом намагниченности при T << 30 К и является типичным для спиновых стекол. Совпадение ZFC и FC кривых во всем исследованном температурном интервале говорит о том, что температура "замерзания" этого спинового стекла находится ниже 5 К. Здесь же на вставках показаны температурные зависимости обратной величины магнитной восприимчивости $1/\chi$, измеренные при H = 1 кЭ. Они хорошо аппроксимируется прямой линией, что позволяет интерпретировать их в рамках закона Кюри–Вейса:

$$\chi = C/(T - \theta), \tag{5}$$

где *C* – константа Кюри, θ – температура Кюри. Используя выражение для константы Кюри:

$$C = n\mu^2/3k, \qquad (6)$$

где *n* — плотность носителей магнитных моментов, µ — магнитный момент, k — константа Больцмана, и полагая, что носителями магнитных моментов в этих многослойных пленках могут быть только атомы Tb, были определены величины эффективного магнитного момента тербия (9.8µ_в для $L_{\text{Tb-Co}} = 1.5$ нм и 9.9 μ_{B} для $L_{\text{Tb-Co}} = 0.8$ нм), что в пределах ошибки измерений совпадает с магнитным моментом трехвалентного Tb (9.72µ_в). Это является еще одним подтверждением того, что для пленок [Tb-Co(1.5 нм)/Si(2 нм)]₅₀ и [Tb-Co(0.8 нм)/Si(2 нм)]₆₀ характерно состояние спинового стекла. Следовательно, и межслойные интерфейсы в пленках с $L_{\rm Tb-Co} > 1.5$ нм также обладают свойствами спинового стекла и могут вносить заметный вклад в формирование магнитного момента пленок при $T \le 30$ K (рис. 4).

Для многослойных пленок при T > 30 К температурная зависимость намагниченности в основном определяется внутренними областями слоев Тb–Со. При с *L*_{Тb–Со} равной 12 и 6 нм эти участки зависимостей M(T) также удается описать в рамках теории молекулярного поля, подбирая физически обоснованные подгоночные параметры (рис. 4б, 4в). При этом использованные величины $m_{\rm Co}$ и эффективного магнитного момента Tb заметно снижаются (рис. 36, 3в). Уменьшение толщины слоев Tb-Co повышает относительную долю атомов Со, контактирующих с прослойками кремния и имеющими высокую вероятность переноса на них заряда от атомов Si. Поэтому снижение величины m_{Co} при уменьшении L_{Tb-Co} представляется закономерным. Уменьшение толщины магнитных слоев приводит к снижению эффек-



Рис. 5. Температурные зависимости намагниченности, измеренные по ZFC–FC протоколу при H = 100 Э, и обратной величины магнитной восприимчивости, измеренные при H = 1 кЭ (вставки), для образцов [Tb–Co(1.5 нм)/Si(2 нм)]₅₀ (а) и [Tb–Co(0.8 нм)/ Si(2 нм)]₆₀ (б).

тивности обменного взаимодействия, аналогичный эффект имеет и уменьшение $m_{\rm Co}$. Оба этих фактора усиливают относительную роль локальной анизотропии тербия, что способствует увеличению угла сперимагнитного конуса, поэтому уменьшение эффективного магнитного момента Тb также выглядит логичным.

Вид зависимости M(T) при $L_{Tb-Co} = 3$ нм свидетельствует о том, что интерфейсы занимают значительную часть объема образца, поэтому попытка описания части этой зависимости при T > 30 К с помощью феноменологической теории коллинеарного ферримагнетизма Нееля без знания истинного объема слоев Tb–Co представляется неоправданной. Тем не менее, можно констатировать, что второй использованный метод оценки угла раствора конуса сперимагнетизма дает более радикальное изменение этого параметра при уменьшении толщины слоев Tb–Co. Заключение о справедливости данного вывода могут дать нейтроннографические исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Особенности магнитной структуры пленок $[Tb-Co/Si]_n$ определяются не только толщиной магнитных слоев, но и влиянием на их свойства прослоек кремния. Уменьшение L_{Tb-Co} приводит к снижению эффективного магнитного момента тербия или, другими словами, увеличению угла раствора конуса сперимагнетизма. Кроме того,

происходит уменьшение среднего магнитного момента кобальта вследствие эффекта переноса заряда. При $L_{\rm Tb-Co} < 3$ нм пленки обладают свойствами спинового стекла. Таким образом, при уменьшении $L_{\rm Tb-Co}$ в пленках [Tb–Co/Si]_n происходит переход от сперимагнитной к сперомагнитной структуре.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 18-72-10044.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Wang L., van Hees Y.L.W., Lavrijsen R., Zhao W., Koopmans B. Enhanced all-optical switching and domain wall velocity in annealed synthetic-ferrimagnetic multilayers // Appl. Phys. Lett. 2020. V. 117. P. 022408–5.
- Заворницын Р.С., Наумова Л.И., Миляев М.А., Макарова М.В., Криницина Т.П., Проглядо В.В., Устинов В.В. Неколлинеарное магнитное упорядочение в слое диспрозия и магнитотранспортные свойства спинового клапана, содержащего структуру CoFe/ Dy/CoFe // ФММ. 2020. Т. 121. № 7. С. 688–695.
- 3. Наумова Л.И., Миляев М.А., Заворницын Р.С., Криницина Т.П., Чернышова Т.А., Проглядо В.В., Устинов В.В. Магниторезистивные свойства псевдо спиновых клапанов СоFe/Си/СоFe/Dy в условиях интердиффузии слоев диспрозия и ферромагнитного сплава СоFe // ФММ. 2019. Т. 120. № 5. С. 464–470.
- 4. Дровосеков А.Б., Холин Д.И., Крейнес Н.М. Магнитные свойства слоистых ферримагнитных структур на основе Gd и переходных 3d-металлов // ЖЭТФ. 2020. Т. 158. № 1. С. 151–163.
- Свалов А.В., Курляндская Г.В., Балымов К.Г., Васьковский В.О. Спиновые клапаны на основе аморфных ферримагнитных пленок Gd–Co // ФММ. 2016. Т. 117. № 9. С. 907–913.
- Stanciu C.D., Hansteen F., Kimel A.V., Kirilyuk A., Tsukamoto A., Itoh A., Rasing Th. All-optical magnetic recording with circularly polarized light // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 047601-3.
- Yurlov V.V., Zvezdin K.A., Kichin G.A., et al. Magnetization switching by nanosecond pulse of electric current in thin ferrimagnetic film near compensation temperature // Appl. Phys. Lett. 2020. V. 116. P. 222401-5.
- Zhang R.Q., Liao L.Y., Chen X.Z. et al. Current-induced magnetization switching in a CoTb amorphous single layer // Phys. Rev. B 2020. V. 101. P. 214418-6.
- Zhang J., Zhang X., Chen H. et al. Formation and magnetic-field stability of magnetic dipole skyrmions and bubbles in a ferrimagnet // Appl. Phys. Lett. 2020. V. 116. P. 142404-5.
- Coey J.M.D., Chappert J., Rebouillat J.P., Wang T.S. Magnetic structure of an amorphous rare-earth transition-metal alloy // Phys. Rev. Lett. 1976. V. 36. P. 1061–1064.

- Gottwald M., Hehn M., Montaigne F., Lacour D., Lengaigne G., Suire S., Mangin S. Magnetoresistive effects in perpendicularly magnetized Tb-Co alloy based thin films and spin valves // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. P. 083904-4.
- Васьковский В.О., Аданакова О.А., Балымов К.Г., Кулеш Н.А., Свалов А.В., Степанова Е.А. Особенности формирования атомных магнитных моментов в аморфных пленках RE-Co (RE = La, Gd, Tb) // ФТТ. 2015. Т. 57. № 6. С. 1125–1130.
- Yu J., Liu L., Deng J., Zhou C., Liu H., Poh F., Chen J. Topological Hall effect in ferrimagnetic CoTb single layer // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 487. P. 165316-7.
- Ueda K., Mann M., Pai C.-F., Tan A.-J., Beach G.S.D. Spin-orbit torques in Ta/Tb_xCo_{100 - x} ferrimagnetic alloy films with bulk perpendicular magnetic anisotropy // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 109. P. 232403–5.
- Svalov A.V., Kudyukov E.V., Balymov K.G., Stepanova E.A., Vas'kovskiy V.O., Larrañaga A., Kurlyandskaya G.V. Thickness dependence of magnetic properties of Tb– Co/Ti and Tb–Co/Si multilayers // Phys. Met. Metallogr. 2019. V. 120. № 13. P. 1260–1265.
- 16. Svalov A.V., Vas'kovskiy V.O., Kurlyandskaya G.V. Influence of the size and structural factors on the magnetism of multilayer films based on 3d and 4f metals // Phys. Met. Metallogr. 2017. V. 118. № 13. P. 1263–1299.
- Tao L.J., Kirkpatrick S., Gambino R.J., Cuomo J.J. Charge transfer and the magnetic properties of amorphous Gd_{0.33}Co_{0.67} // Solid State Comm. 1973. V. 13. № 9. P. 1491–1494.
- Wildes A.R., Cowlam N. Sperimagnetism in Fe₇₈Er₅B₁₇ and Fe₆₄Er₁₉B₁₇ metallic glasses: I. Moment values and non-collinear components // J. Phys.: Condens. Matter. 2011. V. 23. P. 496004-9.
- Hebler B., Hassdenteufel A., Reinhardt P., Karl H., Albrecht M. Ferrimagnetic Tb–Fe alloy thin films: composition and thickness dependence of magnetic properties and all-optical switching // J. Front. Mater. 2016. V. 3. P. 8.
- Mader S., Nowick A.S. Metastable Co–Au alloys: example of an amorphous ferromagnet // Appl. Phys. Lett. 1965. V. 7. P. 57–59.
- Васьковский В.О., Патрин Г.С., Великанов Д.А., Савин П.А., Свалов А.В., Ювченко А.А., Щеголева Н.Н. Магнитный гистерезис мультислоев Co/Si с варьируемыми толщинными параметрами // ФММ. 2007. Т. 103. № 3. С. 288–293.
- Hasegawa R., Argyle B.E., Tao L.-J. Temperature dependence of magnetization in amorphous Gd–Co– Mo films // AIP Conf. Proc. 1975. V. 24. P. 110–112.
- Svalov A.V., Adanakova O.A., Vas'kovskiy V.O., Balymov K.G., Larrañaga A., Kurlyandskaya G.V., Domingues Della Pace R., Plá Cid C.C. Thickness dependence of magnetic properties of thin amorphous ferrimagnetic rare earth—transition metal multilayers // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 459. P. 57–60.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.153.2

ЭВОЛЮЦИЯ ПОЛОС СДВИГА В СТРУКТУРЕ АМОРФНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ ПРИ ПРОКАТКЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2021 г. А. Г. Игревская^{а, *}, А. И. Базлов^b

^аНациональный исследовательский технологический университет "МИСиС", Москва, Россия ^bСанкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: a.igrevskaya@gmail.com Поступила в редакцию 17.04.2020 г. После доработки 17.08.2020 г. Принята к публикации 23.09.2020 г.

Исследовано влияние прокатки с разной величиной относительной деформации при комнатной температуре, температуре 300° С и температуре кипения жидкого азота на структуру поверхности сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_5Al_{10}$, эволюцию полос сдвига, а также на микротвердость данного сплава. Для изучения изменений, происходящих в структуре в результате механической обработки, использовались методы сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, а также рентгеноструктурного анализа. Для исследования влияния прокатки на механические свойства лент была измерена микротвердость по Виккерсу. На основании полученных результатов сделаны выводы об изменении твердости в зависимости от режима прокатки лент сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_5Al_{10}$. Установлено, что с повышением степени деформации микротвердость лент уменьшается в результате прокатки как при комнатной, так и при повышенных и пониженных температурах, что связано с образованием полос сдвига в структуре и увеличением количества свободного объема тем больше, чем больше степень деформации. Наибольшее снижение микротвердости сплава достигается в результате прокатки при температурех.

Ключевые слова: аморфные сплавы, цирконий, прокатка, полосы сдвига, микротвердость **DOI:** 10.31857/S0015323021020054

введение

Металлические стекла на основе циркония обладают привлекательными механическими свойствами: высокой прочностью и твердостью. Однако они имеют достаточно низкую пластичность, с чем и связано их неширокое распространение в промышленности [1–8]. На сегодняшний день существуют разные способы повышения пластичности металлических стекол [5, 6], одним из наиболее эффективных является пластическая деформация [9–13] и криогенное воздействие [14–17].

Механические свойства аморфных металлов в значительной степени определяются их структурой, а именно отсутствием дефектов кристаллического строения, таких как дислокации и границы зерен. Известно, что для повышения пластичности металлического стекла необходимо добиться образования большого количества полос сдвига [18, 19], их равномерного распределения по поперечному сечению материала и предотвращения развития одной главной полосы сдвига [20–24].

Максимальное зарегистрированное уменьшение толщины металлических стекол после холодной деформации составляет 92% [25]. В металлические стеклах, подвергнутых холодной деформации [26, 27], неизбежно образуются внутренние напряжения. Эти напряжения могут быть использованы для повышения пластичности образцов из металлического стекла [28, 29] и оказывают заметное влияние на такие свойства, как твердость и пластичность [21]. Из литературных данных известно, что при деформации происходит увеличение "беспорядка" или "омоложение" в металлических стеклах, что связано с уменьшением координационного числа атомов и увеличением «свободного объема» [30]. Данный эффект может достигаться за счет различных внешних воздействий на металлическое стекло. В том числе известно, что полоса сдвига является областью с повышенной относительно матрицы величиной свободного объема [31], при этом область с увеличенным свободном объемом локализуется не строго в полосе сдвига, а распространяется на некоторое расстояние вокруг полосы сдвига.



Рис. 1. Дифрактограммы лент до и после прокатки при различных температурах (а). Микроструктура лент (ПЭМ) в исходном состоянии (б) и после прокатки при повышенной температуре со степенью деформации 30%. Вставки на (б) и (в) – дифракционная картина от выбранной области.

Таким образом, холодная деформация может являться одним из способов повышения пластичности металлических стекол, равно как и криогенная обработка. При этом основным фактором, определяющим величину свободного объема в материале, является удельное число полос сдвига. Данная работа посвящена исследованию влияния степени и температуры деформации на эволюцию полос сдвига в сплаве $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_5Al_{10}$, а также на его механические свойства.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Приготовление сплава Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe₅Al₁₀ (ат. %) осуществляли в индукционной вакуумной печи в атмосфере аргона (давление10⁻³ Па) путем сплавления циркония, алюминия и меди (чистотой 99.99%), железа (99.9%). Ленты толщиной 40 мкм получали в результате быстрого охлаждения (закалки) расплава (БЗР) на вращающемся со скоростью 42 м/с (тангенциальная скорость поверхности) медном диске. Толщину лент измеряли цифровым микрометром с точностью ±1 мкм. Структуру образцов исследовали методами рентгеновской дифрактометрии в монохроматическом СиК_α-излучении на дифрактометре Bruker D8 Advance, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Tescan Vega LMH и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEOL JEM 2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ. Образцы для ПЭМ готовили методом ионного утонения. Деформацию образцов сплава Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe₅Al₁₀ проводили методом многопроходной прокатки, предварительно зажав ленты межлу двумя стальными листами толшиной 1 мм. При деформации при повышенной (~300°С) и криогенной температуре (температуре кипения жидкого азота), нагревали и охлаждали только пакет, состоящий из обкладок и образцов. Микротвердость лент измеряли на микротвердомере марки Wilson & Wolpert 402 MVD с использованием нагрузки, равной 245 мН. Линейную плотность полос сдвига определяли как количество пересечений со ступенями сдвига на единицу длины: в направлении, параллельном прокатке, выбирали единый масштаб, и определяли количество пересечений со следами выхода полос сдвига.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На рис. 1а представлены дифрактограммы лент сплава $Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe_5Al_{10}$ в БЗР и прокатанном состояниях. На всех дифрактограммах наблюдается широкий диффузный максимум, свидетельствующий об образовании аморфной структуры. Формирование такой структуры при БЗР подтверждается электронно-микроскопическим исследованием микроструктуры (рис. 16), в которой наблюдается равномерный контраст, характерный



Рис. 2. Поверхность лент после прокатки с разной степенью деформации: при комнатной температуре (a - 5% деформации; 6 - 15% деформации; B - 30% деформации), при температуре 300°С (r - 5% деформации; g - 15% деформации; e - 30% деформации), при температуре жидкого азота (m - 5% деформации; 3 - 20% деформации).

для аморфного состояния, а на дифракционной картине — широкое аморфное гало.

После прокатки при различных температурах структура лент остается полностью аморфной, что подтверждается наличием широких диффузных максимумов на дифрактограммах (рис. 1а) и микроструктурой после прокатки при 300°С (рис. 1в). Образование кристаллических фаз при прокатке не наблюдается.

Для анализа влияния степени и температуры деформации на структуру полос сдвига, поверхность лент была исследована с использованием сканирующей электронной микроскопии. На рис. 2 представлены микрофотографии поверхностей лент после прокатки. На поверхности лент наблюдается большое число ступенек, образованных полосами сдвига при выходе на поверхность. Данные ступеньки расположены под углом около 45° относительно плоскости ленты и перпендикулярны направлению прокатки. Схема, иллюстрирующая распространение полос сдвига, приведена на рис. 3.

При этом вне зависимости от температуры прокатки при увеличении относительной деформации наблюдается увеличение числа полос сдвига и изменение их морфологии с преимущественно линейной на искривленную, с большим количеством мелких ступенек. При малой относительной деформации выходы полос сдвига распределены гомогенно по длине ленты, однако расстояние между ними достаточно велико. С увеличением степени деформации наблюдается образование большого числа мелких выходов полос сдвига между ступеньками, образованными на начальных стадиях деформации.



Направление прокатки

Рис. 3. Схема, иллюстрирующая распространение полос сдвига при прокатке с разной степенью деформации.

Деформация при комнатной и повышенной температурах не приводит к изменению направления полос сдвига в независимости от степени деформации, в то время как при прокатке при температуре кипения жидкого азота с увеличением степени деформации наблюдаются не только локальные изгибы полос сдвига, но и изменение кардинального направления их распространения относительно направления прокатки. Формируются полосы сдвига под различным углом к направлению прокатки, наблюдается формирование "узлов" из ступенек на поверхности ленты.

Для оценки влияния деформации на количество полос сдвига, была измерена линейная плотность полос сдвига. На рис. 4 представлены результаты измерения линейной плотности полос сдвига и микротвердости лент в зависимости от вида обработки.

Плотность полос сдвига в материале после прокатки при комнатной и повышенной температурах примерно равна. Наблюдается близкий к линейному рост плотности полос сдвига с увеличением величины деформации. В тоже время после прокатки при криогенной температуре плотность полос сдвига уже после 5% деформации сопоставима с плотностью полос сдвига при деформации 15% при комнатной температуре. При дальнейшем увеличении величины деформации, наблюдается сильный рост числа полос сдвига в материале.

Можно выделить критическую плотность полос сдвига, после достижения которой наблюдается искривление ступенек полос сдвига на поверхности. При всех вариантах обработки она составила около 1 мкм⁻¹. С увеличением относительной деформации при прокатке при криогенной температуре наблюдается не только увеличение числа параллельных полос сдвига и их локальное искривление, но и их разветвление и изменение направления движения. Это означает, что при достижении определенной плотности полос сдвига величина свободного объема увеличивается настолько, что становится возможным формирование полос сдвига не только в направлении максимальных касательных напряжений, но и в других направлениях. Такое возможно только при существенном облегчении зарождения и продвижения полос.

После деформации в материале наблюдается снижение микротвердости сплава при всех исследованных режимах прокатки (рис. 4б). При этом вне зависимости от режима величина снижения микротвердости пропорциональна степени деформации и, соответственно, плотности полос сдвига (рис. 5).

Снижение микротвердости сплава в результате деформации, объясняется формированием в его структуре большого числа полос сдвига и сопутствующим повышением величины свободного объема [32]. Так как плотность полос сдвига достаточно большая, а свободный объем распространяется на расстояние вплоть до нескольких микрометров [33], то можно утверждать, что прокатка лент сплава Zr_{62 5}Cu_{22 5}Fe₅Al₁₀ приводит к его макроскопическому омоложению [34]. Под омоложением подразумевается процесс обратный структурной релаксации, т.е. восстановление "утраченного" в процессе нагрева металлического стекла свободного объема. Так как ленты прокатывались в БЗР состоянии при комнатной температуре, то можно утверждать, что деформированное состояние является более неравновесным, относительно величины свободного объема, по сравнению с исходным состоянием. Этот процесс, в свою очередь, облегчает зарождение и продвижение новых полос сдвига при индентировании материала.

Наблюдаемые зависимости микротвердости от степени деформации при различных температурах позволяют предположить, что при деформации при повышенных температурах происходит не только процесс омоложения металлического стекла, посредством образования полос сдвига,



Рис. 4. Зависимость линейной плотности полос сдвига от величины относительной деформации (а), зави-

симость микротвердости лент от величины относительной деформации (б).

но и параллельный процесс структурной релаксации при термическом нагреве [35]. При этом данные процессы оказывают противоположное влияние на величину свободного объема. Однако, судя по снижению микротвердости при увеличении величины деформации, эффект, вносимый полосами сдвига, сильнее, чем от структурной релаксации. Вероятно, это объясняется сравнительно низкой температурой деформации ($T_g = -80^{\circ}$ С), в то время как активные процессы структурной релаксации наблюдаются при температурах примерно на 20°С ниже температуры расстеклования (T_g) [16].

Наблюдаемое значительное снижение микротвердости после прокатки при температуре жидкого азота, объясняется крайне высокой плотностью полос сдвига после деформации, и соответственно сильнейшим эффектом омоложения металлического стекла. Такое сильное снижение микротвердости сплава, и соответствующее ему облегчение зарождения и продвижения полос сдвига объясняет формирование в структуре ленты полос сдвига не только в направлении максимальных касательных напряжений, что и приводит к их искривлению. И в свою очередь, большое число по-



Рис. 5. Зависимость микротвердости от линейной плотности полос сдвига.

лос сдвига оказывает не только омолаживающий эффект на материал, но и является препятствием для развития одной доминантной полосы сдвига способствующей разрушению материала [36].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проанализировано влияние степени деформации при прокатке аморфных лент сплава Zr_{62.5}Cu_{22.5}Fe₅Al₁₀ при различной температуре на структуру и развитие полос сдвига, проведен анализ влияния плотности полос слвига на микротвердость сплава. Показано, что плотность полос сдвига зависит не только от величины, но и от температуры деформации, причем наибольшая плотность полос сдвига наблюдается после деформации при температуре кипения жидкого азота. После достижения значений линейной плотности полос сдвига ~1 мкм⁻¹ наблюдается локальное искривление ступенек, образованных полосами сдвига, при этом дальнейшее повышение плотности полос сдвига приводит к изменению кардинального направления их продвижения и образованию на поверхности ленты "узлов" из выходов полос сдвига. С увеличением плотности полос сдвига и величины деформации наблюдается сильное снижение микротвердости сплава вплоть до 20% от микротвердости БЗР сплава, что говорит о значительном эффекте омоложения сплава после деформации, связанного с формированием большого количества свободного объема, как в полосе сдвига, так и вокруг нее. Таким образом, деформационная обработка является одним из эффективных способов омоложения металлических стекол и, возможно, способна дать положительный эффект для снижения хрупкости данных материалов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90224.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Ma E., Ding J.* Tailoring structural inhomogeneities in metallic glasses to enable tensile ductility at room temperature // Mater. Today. 2016. V. 19. P. 568–579.
- Wang W.H. The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses // Prog. Mater. Sci. 2012. V. 57. P. 487–656.
- Sun Y., Concustell A., Greer A.L. Thermomechanical processing of metallic glasses: extending the range of the glassy state // Nat. Rev. Mater. 2016. V. 1. P. 16–39.
- 4. Sun B.A., Wang W.H. The fracture of bulk metallic glasses // Prog. Mater. Sci. 2015. V. 74. P. 211–307.
- Kosilov A.T., Ozherelyev V.V., Kalinin R.B. Plastic Properties of a Metallic Iron Glass Model under Uniaxial Tension // Phys. Met. Metall. 2019. V. 120. P. 95–100.
- Zhang A., Chen D., Chen Z. Long Y., Li Y., Wang S., Ma L., Zhang J. Effect of Chemical Bonding on the Thermal Stability of Cu–Zr–Rich Cu–Zr–Al Bulk Metallic Glasses // Phys. Metals Metallogr. 2019. V. 120. P. 667–671.
- Churyumov A.Yu., Bazlov A.I., Solonin A.N. Zadorozhnyi V.Yu., Louzguine-Luzgin D.V., Xie G.Q., Li S. Structure and mechanical properties of Ni-Cu-Ti-Zr composite materials with amorphous phase // Phys. Metals Metallogr. 2013. V. 114. P. 773–778.
- Korshunov L.G., Chernenko N.L. & Goikhenberg Y.N. Structural transformations and tribological properties of amorphous alloys upon wear at room and cryogenic temperatures // Phys. Met. Metal. 2009. V. 108. P. 310–320.
- Qiao J., Ji H., Liaw P.K. Metallic glass matrix composites // Mater. Sci. Eng. R. Rep. 2016. V. 100. P. 1–69.
- Grell D., Dabrock F., Kerscher E. Cyclic cryogenic pretreatments influencing the mechanical properties of a bulk glassy Zr-based alloy Fatigue Fract // Eng. Mater. Struct. 2018. V. 41. P. 1330–1343.
- Lee J.I., Kim J.W., Oh H.S., Park J.S., Park E.S. Abnormal devitrification behavior and mechanical response of cold-rolled Mg-rich Mg–Cu–Gd metallic glasses // Acta Mater. 2016. V. 116. P. 238–249.
- Stolpe M., Kruzic J.J., Busch R. Evolution of shear bands, free volume and hardness during cold rolling of a Zr-based bulk metallic glass // Acta. Mater. 2014. V. 64. P. 231–240.
- Pan J., Wang Y.X., Guo Q., Zhang D., Greer A.L., Li Y. Extreme rejuvenation and softening in a bulk metallic glass // Nat. Commun. 2018. V. 9. P. 560.
- Denis P., Meylan C.M., Ebner C., Greer A.L., Zehetbauer M., Fecht H.-J. Rejuvenation decreases shear band sliding velocity in Pt-based metallic glasses // Mater. Sci. Eng. A. 2017. V. 684. P. 517–523.
- Yu J., Wang M., Lin S. Slower icosahedral cluster rejuvenation drives the brittle-to-ductile transition in nanoscale metallic glasses // Comput. Mater. Sci. 2017. V. 140. P. 235–243.

- Ketov S.V., Sun Y.H., Nachum S., Lu Z., Checchi A., Beraldin A.R., Bai H.Y., Wan W.H., Louzguine D.V., Carpenter M.A., Greer A.L. Rejuvenation of metallic glasses by non-affine thermal strain // Nature. 2015. V. 524. P. 200–203.
- Hufnagel T.C. Metallic glasses: cryogenic rejuvenation // Nat. Mater. 2015. V. 14. P. 867–868.
- Ketov S.V., Trifonov A.S., Ivanov Y.P., Churyumov A.Y., Lubenchenko A.V., Batrakov A.A., Jiang J., Louzguine-Luzgin D.V., Eckert J., Orava J., Greer A.L. On cryothermal cycling as a method for inducing structural changes in metallic glasses // NPG Asia Mater. 2018. V. 10. P. 137–145.
- Guo W., Yamada R., Saida J. Rejuvenation and plasticization of metallic glass by deep cryogenic cycling treatment // Intermetallics. 2018. V. 93. P. 141–147.
- Das J., Tang M.B., Kim K.B., Theissmann R., Baier F., Wang W.H., Jürgen Eckert. "Work-Hardenable" Ductile Bulk Metallic Glass // Phys Rev Lett. 2005. V.94. 205501.
- Scudino S., Jerliu B., Pauly S., Surreddi K.B., Kuhn U., Eckert J., Liu G. Ductile bulk metallic glass by controlling structural heterogeneities // Scripta Mater. 2011. V. 65. P. 815.
- Conner R.D., Dandliker R.B., Johnson W.L. Mechanical properties of tungsten and steel fiber reinforced Zr_{41.25}Ti1_{3.75}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} metallic glass matrix composites // Acta Mater. 1998. V. 46. P. 6089.
- Choi-Yim H., Busch R., Köster U., Johnson W.L. Synthesis and characterization of particulate reinforced Zr₅₇Nb₅Al₁₀Cu_{15.4}Ni_{12.6} bulk metallic glass composites // Acta Mater. 1999. V. 47. P. 2455.
- 24. Hays C.C., Kim C.P., Johnson W.L. Microstructure Controlled Shear Band Pattern Formation and Enhanced Plasticity of Bulk Metallic Glasses Containing in situ Formed Ductile Phase Dendrite Dispersions // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 2901.
- Hofmann D.C., Suh J.Y., Wiest A., Duan G., Lind M.L., Demetriou M.D., Johnson W.L. Designing metallic glass matrix composites with high toughness and tensile ductility // Nature. 2008. V. 451. P. 1085.
- 26. *Wu F.F., Zhang Z.F., Mao S.X.* Compressive properties of bulk metallic glass with small aspect ratio // Acta Mater. 2009. V. 57. P. 257.
- 27. Cao Q.P., Liu J., Yang K., Xu F., Yao Z., Minkow A., Fecht H., Ivanisenko J., Chen L., Wang X., Qu S., Jiang Jiangsong Effect of pre-existing shear bands on the tensile mechanical properties of a bulk metallic glass. // Acta Mater. 2010. V. 58. P. 1276–1292.
- Song K.K., Pauly S., Zhang Y., Scudino S., Gargarella P., Surreddi K.B., Kuhn U., Eckert J. Significant tensile ductility induced by cold rolling in Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al₅ bulk metallic glass // Intermetallics. 2011. V. 19. P. 1394– 1398.
- Lee M.H., Das J., Lee K.S., Kuhn U., Eckert J. Effect of prestraining on the deformation and fracture behavior of Zr₄₄Ti₁₁Cu_{9.8}Ni_{10.2}Be₂₅ // Phys. Stat. Solidi RRL. 2009. V. 3. P. 46–48.

- Zhang Y., Wang W.H. & Greer A.L. Making metallic glasses plastic by control of residual stress // Nat. Mater. 2006. V. 5. P.857–860.
- Liu J.W., Cao Q.P., Chen L.Y., Wang X.D., Jiang J.Z. Shear band evolution and hardness change in coldrolled bulk metallic glasses // Acta Mater. 2010. V. 58. P. 4827–4840.
- Rösner H., Peterlechner M., Kübel C., Schmidt V., Wilde G. Density changes in shear bands of a metallic glass determinedby correlative analytical transmission electron microscopy // Ultramicroscopy. 2014. V. 142. P. 1–9.
- Lee M.H., Lee K.S., Das J., Thomasd J., Kühnd U., Eckert J. Improved plasticity of bulk metallic glasses upon cold rolling // Scripta Mater. 2010. V. 62. P. 678–681.
- Scudino S. Mechanism of shear banding during cold rolling of a bulk metallic glass // J. Alloys Compounds. 2019. V. 773. P. 883–889.
- Greer A.L., Cheng Y.Q., Ma E. Shear bands in metallic glasses // Mater. Sci. Eng.: R: Reports. 2013. V. 74. P. 71–132.
- Pan J., Chen Q., Liu L., Li Y. Softening and dilatation in a single shear band // Acta Mater. 2011. V. 59. P. 5146–5158.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.1'24:537.636

МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ В СИЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ В СПЛАВАХ Fe–Ni, ЛЕГИРОВАННЫХ ХРОМОМ, МАРГАНЦЕМ И УГЛЕРОДОМ

© 2021 г. И. В. Золотаревский^{а,} *, М. О. Щетинина^а, А. И. Золотаревский^а

^аНациональный университет "Запорожская политехника", ул. Жуковского, 64, Запорожье, 69063 Украина

*e-mail: zolotarevsky.i@gmail.com Поступила в редакцию 08.05.2020 г. После доработки 30.09.2020 г. Принята к публикации 01.10.2020 г.

Обосновывается точка зрения, согласно которой мартенситное превращение в сплавах железа в сильном импульсном магнитном поле осуществляется двумя различными путями. В первом случае оно соответствует уравнению Клапейрона-Клаузиуса и его можно считать "типично структурным фазовым переходом". Второй путь обусловлен перераспределением сил обменного взаимодействия электронов в решетке ГЦК-фазы под воздействием внешних факторов, увеличивающих межатомное расстояние (магнитострикция парапроцесса). Такой путь превращения можно отнести к "магнитным фазовым переходам первого рода". В ряде сплавов в магнитном поле может наблюдаться смена "структурного фазового перехода" на "магнитный фазовый переход первого рода". Высказана гипотеза о том, что мартенситное превращение в некоторых сталях и сплавах железа может происходить по типу "магнитного фазового перехода первого рода" и в отсутствие магнитных полей (при растяжении решетки спонтанной магнитострикцией, легировании углеродом и др.).

Ключевые слова: структурный фазовый переход, магнитные переходы второго и первого рода, сильное импульсное магнитное поле, отрицательное давление, антиферромагнетизм γ-железа **DOI:** 10.31857/S001532302102011X

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы железа с никелем обладают аномалиями многих физических свойств. Наиболее известной особенностью этих сплавов является свойственное им аномально малое термическое расширение при нагреве. Причина этого явления кроется в том, что высокотемпературная γ-фаза (ГЦК) ниже точки Кюри имеет большую спонтанную магнитострикцию. Изотропное магнитострикционное изменение объема при нагреве или охлаждении компенсирует нормальное термическое изменение объема, и оно становится аномально малым [1].

Второй важной особенностью сплавов железа с никелем является наличие границы стабильности их γ -фазы. При большом содержании железа наблюдается мартенситный $\gamma \rightarrow \alpha$ -переход (ГЦК $\rightarrow \rightarrow$ ОЦК). Этот переход в определенных пределах обратим, но его температурный гистерезис имеет аномально большую величину (~400–500 K) [2, 3].

Сильное импульсное магнитное поле приводит к смещению температуры $\gamma \rightarrow \alpha$ -перехода в сплавах Fe–Ni [4, 5]. Еще большее смещение мартенситной точки наблюдается в сплавах Fe–Ni с добавкой переходных элементов, таких как марганец и хром [6–11], которые вместе с γ-Fe в решетке ГЦК могут взаимодействовать антиферромагнитно [1]. Особенно сильно это проявляется при низких температурах.

Сплавы Fe-Ni в ү-фазе также обладают высокой сжимаемостью при всестороннем сжатии и сильной зависимостью обменного интеграла от межатомного расстояния [1, 2, 12]. Учитывая аномально большую спонтанную магнитострикцию. можно утверждать, что они имеют полный набор свойств, характерных для фазовых переходов первого рода, которые именуют "магнитными" [13]. Однако, как правило, магнитные фазовые переходы первого рода имеют малый температурный гистерезис превращения (десятки Кельвинов). Вместе с тем, как было показано в [14, 15], магнитные фазовые переходы первого рода типа антиферромагнетик ↔ ферромагнетик могут иметь большой гистерезис (более ста Кельвинов). При этом температурный гистерезис значительно уменьшается под давлением или в сильном магнитном поле.

В настоящей работе анализируются известные результаты экспериментальных исследований зависимости критического магнитного поля, приводящего к появлению первых порций мартенси-



Рис. 1. Зависимость критического магнитного поля от температуры в хромоникелевых сталях [24]: 1 - 67X2H22; 2 - 52X2H20; 3 - 36X2H22; 4 - 52X2H15; 5 - 24X2H22 ($M_{\rm S}$ – мартенситные точки при охлаждении без поля).

та, от величины смещения мартенситной точки. Выяснение причин большой восприимчивости $\gamma \rightarrow \alpha$ -перехода некоторых сплавов на железо-никелевой основе к сильному магнитному полю, кроме самостоятельного интереса, важно также для решения проблемы двойной кинетики мартенситного превращения в этих сплавах – "изотермической" и "атермической" [16–19].

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Влияние сильных импульсных магнитных полей на мартенситное $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение (МП) в сталях было обнаружено в работе [20]. Смещение мартенситной точки M_s было объяснено обобщением уравнения Клапейрона-Клаузиуса, учитывая, что изменение термодинамического потенциала в сильном внешнем поле напряженностью Н определяется разностью магнитных моментов фаз [21] и изменением упругой энергии вследствие магнитострикционной деформации фаз при парапроцессе [22, 23]. Опыт показывает, что во многих случаях смещение мартенситной точки в магнитном поле пропорционально напряженности критического магнитного поля $H_{\rm K}$, как это видно на рис. 1 (кривые 2 и 3), заимствованном из обзорной работы [24]. Это качественно согласуется с теоретическими оценками [21, 23]. Однако приведенные на этом же рисунке экспериментальные кривые 1, 4 и 5, существенно отклоняющиеся от прямой линии в области сравнительно более слабых полей, не находят объяснений в рамках предложенных моделей. Кроме того, эффективность воздействия сильного магнитного поля на смещение мартенситной точки в хромоникелевых сталях во много раз превышает рас-



Рис. 2. Зависимость критического магнитного поля $H_{\rm K}$ от величины смещения мартенситной точки $(T - M_{\rm S})$ в сплавах Fe–Ni [30].

считанное значение по уравнению Клапейрона– Клаузиуса [25, 26].

В работах [25–28] предполагается, что мартенситное превращение в сплавах железа в сильном магнитном поле может происходить по двум различным механизмам: типично "структурному фазовому переходу" и "магнитному фазовому переходу первого рода". Как будет показано ниже, нельзя исключить возможность $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения в некоторых сплавах железа по типу "магнитного фазового перехода первого рода" и в отсутствие магнитных полей.

На рис. 2 и 3 приведены результаты экспериментального исследования смещения мартенситной точки в сильном магнитном поле в сплавах Fe–Ni и малоуглеродистых сталях Fe–Ni–C, выполненные в работах [29, 30]. Как видно из рисунков, большинство кривых имеют такой же вид, как кривые 4 и 5 на рис. 1. Они имеют излом в одной точке и состоят из двух прямолинейных отрезков. Из приведенных зависимостей критического магнитного поля H_K от ($T-M_S$) лишь один сплав не имеет излома (см. рис. 3, сплав C), как и некоторые хромоникелевые стали на рис. 1, кривые 2 и 3.

Авторы [29, 30] объяснили существование двух видов зависимости $H_{\rm K}$ ($T - M_{\rm S}$) двумя состояниями γ -фазы сплавов: "инварного" и "неинварного". В [30] приведено схематическое объяснение влияния магнитного поля напряженностью H на смещение мартенситной точки $\Delta T = T - M_{\rm S}$ в "инварных" и "неинварных" сплавах (рис. 4). В



Рис. 3. Зависимость критического магнитного поля $H_{\rm K}$ от величины смещения мартенситной точки $(T - M_{\rm S})$ в никелевых сталях [29].

"неинварных" сплавах влияние сильного магнитного поля обусловлено преимущественно фактором Z.E. (эффектом Зеемана — разностью магнитных моментов фаз). В этом случае смещение мартенситной точки пропорционально напряженности магнитного поля, что соответствует сплаву С (рис. 3) и линейным зависимостям 2 и 3 (рис. 1).

В "инварных" сплавах авторы теории учитывают фактор H.F.E. — эффект магнитной восприимчивости при парапроцессе

$$\Delta M_{\rm S}^{\chi} = -M_{\rm S} \,\chi_{\gamma} \,H^2 / 2q \,, \tag{1}$$

где χ_{γ} — магнитная восприимчивость парапроцесса γ -фазы, $M_{\rm S}$ — мартенситная точка, q — удельная теплота превращения, H — напряженность магнитного поля, приводящая к появлению первых порций мартенсита и фактор F.M.E. — эффект магнитострикции парапроцесса в виде

$$\Delta M_{\rm S} = M_{\rm S} \varepsilon_0 \left(\partial \omega / \partial H \right) H B / q, \qquad (2)$$

где ε_0 – дилатация при превращении, B – модуль всестороннего сжатия исходной фазы, $(\partial \omega / \partial H) H = \Delta V / V$ – магнитострикционное увеличение объема в сильном магнитном поле. Как следует из схемы рис. 4, в результате совместного действия отмеченных выше факторов, получается кривая, похожая на экспериментальные зависимости $H_K (T - M_S)$ рис. 2 и 3 (см. рис. 4, штриховая линия).

В [27] подробно рассмотрены возможные механизмы влияния сильного магнитного поля на МП в сплавах железа. Показано, что реальное значение имеют два основных фактора: магнитного момента и объемной магнитострикции. Та-



Рис. 4. Схематичное объяснение влияния магнитного поля напряженностью H на смещение мартенситной точки в "инварных" и "неинварных" сплавах [30]. Z.E. – эффект намагниченности (Зеемана); H.F.E. – эффект магнитной восприимчивости при парапроцессе; F.M.E. – эффект магнитострикции парапроцесса. Штриховая кривая – результирующий эффект по трем слагаемым для "инварных" сплавов. $H_{\rm B}$, $T_{\rm B}$ – координаты точки излома кривой $H_{\rm K}(\Delta T)$.

кие факторы как магнетокалорический эффект, магнитная восприимчивость, изменение модулей упругости фаз в сильном магнитном поле, компенсируют друг друга, так как имеют противоположные знаки, и не могут существенно влиять на сдвиг мартенситной точки и характер превращения. В то же время основные факторы приводят к линейной зависимости смещения мартенситной точки от напряженности магнитного поля.

Возвращаясь к схеме на рис. 4, отметим следующее. Фактор Н.F.E. уменьшает разность магнитных моментов фаз в сильном поле и согласно формуле (1) имеет параболическую зависимость от напряженности магнитного поля *H*, как это изображено на рисунке. Фактор F.M.E. – результат влияния магнитострикции, – на схеме рис. 4 кривая также изображена в виде параболы, отклоняющейся в область более высоких температур. Однако эта кривая описывается формулой (2), в которой все величины выше технического намагничивания образцов, практически не зависят от *H*. Следовательно, зависимость (2) в координатах напряженность – температура – прямая линия.

На рис. 5 приведены измеренные нами ранее тензометрическим методом [31] полевые зависимости объемной магнитострикции $\partial \omega / \partial H$ в сплавах Fe-29.8Ni (кривая *I*) и Fe-28.7Ni (*2*) при температуре 295 К. Определенные методом термодинамических коэффициентов [12] точки Кюри их γ -фазы составили соответственно 324 и 283 К. Из рисунка видно, что величина $\partial \omega / \partial H$ весьма сильно изменяется в сравнительно слабых магнитных



Рис. 5. Зависимость магнитострикции парапроцесса $\partial \omega / \partial H$ от напряженности магнитного поля *H* при температуре 295 К в ферромагнитном (*1*) и парамагнитном (*2*) аустените [31]. *1* – Fe–29.8Ni ($T_{\rm C}$ = 324 K); *2* – Fe–28.7Ni ($T_{\rm C}$ = 283 K).

полях от нуля до 0.5 МА/м в "парамагнитном" сплаве (2) и до \approx 1 МА/м в ферромагнитном сплаве (1). Однако уже в полях напряженностью 1– 2 МА/м достигается насыщение, и далее в обоих сплавах $\partial \omega / \partial H = \text{const}$, т.е. $\Delta V / V$ изменяется пропорционально напряженности магнитного поля *H*. Переход нелинейной зависимости $\Delta V / V(H)$ в линейную при H > 0.5 МА/м наблюдается и в сплаве Fe–24Ni–3.5Mn (рис. 6), в котором смещение мартенситной точки в магнитном поле также пропорционально *H* и имеет аномально большую величину [4, 6, 7].

В [32] приведены результаты исследования продольной магнитострикции $\Delta l/l$ сплавов Fe—Ni в импульсных магнитных полях выносным пьезодатчиком с амплитудным значением напряженности поля в соленоиде порядка 10 МА/м при длительности импульса ≈ 5 мс (период собственных колебаний датчика 0.11 мс). Результаты измерений $\Delta l/l$ в пересчете на $3(\Delta l/l) \approx \Delta V/V$ в сплаве Fe—29.8Ni показаны на рис. 7. В магнитных полях напряженностью до ~ 2 МА/м наблюдается уменьшение величины $\partial \omega/\partial H$. В полях напряженностью 5—10 МА/м зависимость $\Delta V/V(H)$ практически линейна.

Таким образом, экспериментальные исследования магнитострикции γ -фазы сплавов Fe—Ni в магнитных полях, превышающих техническое намагничивание, свидетельствуют о пропорциональности приращения объема образца к приращению напряженности магнитного поля. Можно предполагать, что в более сильных магнитных полях (выше 10–20 MA/м) величина $\partial \omega/\partial H$ немного уменьшится вследствие снижения интенсив-



Рис. 6. Изменение объема аустенита $\Delta V/V$ в сплаве Fe-24Ni-3.5Mn в магнитном поле напряженностью до 1.5 MA/м при температурах: *1* – 295 K; *2* – 77 K (точка Кюри *T*_C < 77 K) [31].

ности парапроцесса, но сомнительно ожидать ее параболического увеличения, как это изображено на представленной авторами [30] схеме (см. рис. 4, кривая F.M.E.).



Рис. 7. Изменение трехкратной величины продольной магнитострикции аустенита $3(\Delta l/l) \approx \Delta V/V$ сплава Fe-29.8Ni ($T_{\rm C}$ = 324 K) в импульсном магнитном поле напряженностью до 10 MA/м (о) и постоянном поле (+) при температуре 295 K [32].

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 2 2021



Рис. 8. Схематичное объяснение зависимости критического магнитного поля $H_{\rm K}$ от температуры T выше мартенситной точки $M_{\rm S}$ в сплавах железа. $H_{\rm B}$; $T_{\rm B}$ – координаты точки на кривой при критическом межатомном расстоянии $d_{\rm K}$, отделяющей структурный фазовый переход (1) от магнитного фазового перехода первого рода (2).

Необходимо отметить, что параболическая зависимость магнитострикции от напряженности в сильных полях возможна при условии, если образец находится в парамагнитном состоянии. В сплавах Fe-Ni закон Кюри-Вейсса не выполняется [1], и, по-видимому, такая зависимость может быть лишь при достаточно большом удалении от точки Кюри, например, в сплаве Fe-24Ni-3.5Мп при T = 295 К (см. рис. 6, кривая 1; $T_{\rm C} < 77$ К). Однако все "инварные" сплавы, обладающие изломом на зависимостях $H_{\rm K}$ ($T - M_{\rm S}$), приведенных на рис. 2 и рис. 3, являются ферромагнетиками. Следовательно зависимость $\frac{\Delta V}{V}(H)$ у них в полях выше технического намагничивания должна быть линейной. Это подтверждает теория (см. [12], с. 80) и эксперимент (см. рис. 5–7).

ТРАНСФОРМАЦИЯ СТРУКТУРНОГО ПЕРЕХОДА В МАГНИТНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ПЕРВОГО РОДА

По нашему мнению, резкое увеличение эффективности влияния сильного магнитного поля при некоторой величине $H_{\rm K}$ на смещение мартенситной точки (см. рис. 2 и 3) вызвано сменою механизма фазового перехода с "типично структурного" на "магнитный фазовый переход первого рода". В области магнитных полей напряженностью от 0 до точки излома (рис. 8, координаты $H_{\rm B}$, $T_{\rm B}$), смещение мартенситной точки происходит линейно, в соответствии с обобщенными уравнениями Клапейрона—Клаузиуса, предложенными в [21, 23]. В точке излома, вследствие магнитострикционного расширения ГЦК-фазы, межатомное расстояние *d* может стать критическим $d_{\rm K}$. Если теперь увеличить температуру смещения мартенситной точки на величину ΔT_1 , то прирост критического магнитного поля уменьшится с предполагаемой $\Delta H_{\rm Kl}$, соответствующей обычному структурному фазовому переходу, до $\Delta H_{\rm K2}$ (см. рис. 8). Переход решетки ГЦК в ОЦК может быть осуществлен силами обменного взаимодействия внутри ГЦК-фазы. Эти силы по своей природе изотропны и во многих случаях их можно не учитывать. Но стоит отметить, что энергия обменного взаимодействия в 10³-10⁵ раз больше энергии магнитной анизотропии [33], которая играет важную роль при техническом намагничивании ферромагнетиков.

Это явление можно объяснить, опираясь на хорошо известные модели, дополняющие друг друга. В [27] привлечена модель Зинера (см. [1] с. 162—163), которая объясняет магнитные свойства всех переходных металлов группы железа конкуренцией двух механизмов обмена: ферромагнитного взаимодействия 3*d*-электронов, локализованных в разных узлах кристаллической решетки (косвенный обмен через электроны проводимости) и прямого антиферромагнитного взаимодействия между 3*d*-электронами, находящимися в соседних узлах кристаллической решетки.

Более конкретной является модель Кондорского и Седова [1]. В ней интерпретация особенностей сплавов Fe—Ni основывается на антиферромагнетизме γ-Fe, экспериментально обнаруженного в работе [34]. Модель предполагает, что в сплавах Fe—Ni интеграл обмена между соседними атомами железа является отрицательной величиной. Обменное взаимодействие между парами соседних атомов типа никель—никель и никель железо считается положительным.

Данная модель допускает возможность возникновения значительных изменений спонтанной намагниченности сплава при низких температурах под действием магнитного поля или давления (см. [1], с. 162). В частности, аустенит сплава Fe-30Ni (ат. %) при температуре 100 К и давлении 70 кбар является антиферромагнетиком [35], тогда как при нулевом давлении он ферромагнетик с неколлинеарной магнитной структурой. В сильном магнитном поле, вследствие парапроцесса, объем, намагниченность и степень коллинеарности аустенита увеличиваются и приближаются к соответствующим значениям α-фазы. Однако при достижении критического межатомного расстояния d_к в локальных объемах сплава, антиферромагнитная составляющая очевидно "теряет устойчивость", как это представлено, например, в [13], и возникает коллинеарное магнитное состояние, сопровождающееся сменой кристаллической решетки по типу деформации Бейна [3].

Обращает на себя внимание тот факт, что наклон зависимостей $H_{\rm K}$ $(T-M_{\rm S})$ в сильных магнитных полях (рис. 3) в сплавах A и B практически совпадает с наклоном в сплаве C, в котором излома графика вовсе не наблюдается (смещение $M_{\rm S}$ на единицу поля во всех сплавах $\Delta M_{\rm S}/\Delta H \approx 3.2$ K/(MA/м)). Это позволяет предположить, что в сплаве C критическое межатомное расстояние $d_{\rm K}$ достигается и в отсутствие магнитного поля, при охлаждении сплава до мартенситной точки $M_{\rm S}$. Подобное также можно наблюдать в сталях 52Х2Н20 и 36Х2Н22 (рис. 1, кривые 2 и 3), в которых смещение $M_{\rm S}$ в магнитном поле составляет соответственно 4.78 и 4.31 K/(MA/м), больше, чем в сплаве C, рис. 3.

Сравнивая вид кривых на рис. 2 и 3 с химическим составом приведенных сплавов, можно также предположить, что количество углерода в решетке аустенита оказывает весьма заметную роль на положение критической точки, отделяющей "структурный фазовый переход" от "магнитного перехода первого рода". Для сплавов, не содержащих углерода (рис. 2), все кривые обладают сильным изломом на зависимости $H_{\rm K}(T - M_{\rm S})$ при $H_{\rm K} \approx 19.2, 18.9$ и 13 МА/м для разных составов. На рис. 3 наиболее заметный излом графика для сплава В, содержащего в своем составе 0.3% углерода ($H_{\rm K} \approx 17$ МА/м). Сплавы А и С содержат больше углерода – 0.4%. При этом сплав А имеет излом графика при заметно меньшей напряженности критического магнитного поля $H_{\rm K}$ \approx ≈ 7 MA/м, а кривая для сплава С излома не имеет вовсе ($H_{\rm K} = 0$), что можно объяснить большим содержанием атомов железа в нем, в сравнении со сплавом А [27].

Влияние углерода на предполагаемое расширение области существования магнитного фазового перехода, можно также видеть на рис. 1, в хромоникелевых сталях. Графики 1. 3 и 5 соответствуют сталям с одним и тем же содержанием хрома ($\approx 2\%$) и никеля ($\approx 22\%$), но они содержат разное количество атомов углерода, соответственно 0.67, 0.36 и 0.24% (по массе). Все графики имеют различный вид. При содержании 0.24% С (график 5), превращение в магнитном поле начинается как обычный структурный фазовый переход с дальнейшей трансформацией в магнитный переход первого рода при напряженности поля H_{K} pprox≈ 13 MA/м. При содержании 0.36% С (график 3) магнитный фазовый переход первого рода происходит во всем интервале магнитных полей от 0 до 30 МА/м (как и в сплаве С, рис. 3), т.е. и при обычном охлаждении в мартенситной точке. В стали с содержанием углерода 0.67% (график 1), в отсутствие магнитных полей мартенситное превращение вплоть до гелиевых температур не реализуется. Это связано с рядом последовательных (или параллельных) магнитных фазовых превращений второго рода в неоднородном аустените [9]: парамагнетизм \rightarrow суперпарамагнетизм \rightarrow ферромагнетизм ($T_{\rm C} = 70$ K) \rightarrow антиферромагнетизм (точка Нееля $T_{\rm N} = 28$ K). При этом температурная зависимость критического магнитного поля имеет *U*-образный вид (см. кривая *1*, рис. 1), как и подобная зависимость в арсениде марганца, легированном 3% кобальта при магнитном фазовом переходе первого рода "антиферромагнетизм—ферромагнетизм" в магнитном поле [14, 15].

Таким образом, мартенситное превращение в сталях и сплавах железа в импульсном магнитном поле (и, возможно, в его отсутствие) может протекать двумя различными путями: как "типично структурный фазовый переход" и как "магнитный фазовый переход первого рода". Реализация того или иного пути превращения зависит от магнитного состояния γ -фазы и внешних факторов (температуры, давления, спонтанной и парапроцессной магнитострикций, степени легирования углеродом и др.). Поскольку длительность импульсов магнитного поля мала (0.05–1 мс), естественно считать оба эти превращения атермическими.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Седов В.Л. Антиферромагнетизм гамма-железа. Проблема инвара. М.: Наука, 1987. 288 с.
- 2. *Белов К.П.* Магнитные превращения. М.: ГИФМЛ, 1959. 260 с.
- Лысак Л.И, Николин Б.И. Физические основы термической обработки стали. Киев: Техніка, 1975. 304 с.
- Кривоглаз М.А., Садовский В.Д., Смирнов Л.В., Фокина Е.А. Закалка стали в магнитном поле. М.: Наука, 1977. 120 с.
- Поволоцкий В.Д., Журавлев Л.Г., Штейнберг М.М. Мартенситное превращение в сплавах железо-никель в импульсном магнитном поле // ФММ. 1973. Т. 35. № 3. С. 567–571.
- Счастливцев В.М., Калетина Ю.В., Фокина Е.А., Королев А.В., Марченков В.В. Особенности влияния постоянного магнитного поля на изотермическое мартенситное превращение в сплаве Fe-24Ni-4Mn // ФММ. 2001. Т. 91. С. 165–172.
- 7. Садовский В.Д., Малинен П.А., Мельников Л.А. Влияние высокого давления и импульсного магнитного поля на мартенситное превращение в Fe–Ni и Fe–Ni–Mn сплавах // MиTOM. 1972. № 9. С. 30–37.
- Sun E., Yang D., Xu Z., Yang F., Zhao R. Effect of Magnetic Field on Martensitic Transformation in Fe– 21Ni–4Mn Alloy // Acta metallurgica sinica (engl.). Series A. 1991. V. 4. № 1. P. 8–12.
- 9. Ромашев Л.Н., Леонтьев А.А., Садовский В.Д. Мартенситное превращение в хромоникелевой стали под действием магнитного поля при температурах ниже 77 К // ФММ. 1988. Т. 66. № 5. С. 936–942.

- Ромашев Л.Н., Леонтьев А.А., Счастливцев В.М., Садовский В.Д. Влияние импульсного магнитного поля на мартенситное превращение в низкоуглеродистой хромо-никелевой стали //ФММ. 1984. Т. 57. № 4. С. 768–775.
- Счастливцев В.М., Ромашев Л.Н., Садовский В.Д. Структура и кристаллогеометрия мартенсита, образующегося под действием магнитного поля // ФММ. 1989. Т. 67. № 4. С. 629–648.
- 12. Белов К.П. Упругие, тепловые и электрические явления в ферромагнитных металлах. М.–Л.: ГИТТЛ, 1951. 256 с.
- Гражданкина Н.П. Магнитные фазовые переходы І рода // Успехи физических наук. 1968. Т. 96. № 2. С. 291–325.
- 14. Завадский Э.А., Вальков В.И. Магнитные фазовые переходы. Киев: Наукова думка, 1980. 196 с.
- Кузьмин Е.В., Петраковский Г.А., Завадский Э.А. Физика магнитоупорядоченных веществ. Новосибирск: Наука, 1976. 288 с.
- 16. Курдюмов Г.В., Максимова О.П. Превращение аустенита в мартенсит при низких температурах // Проблемы металловедения и физики металлов. М.: Металлургиздат, 1951. Вып. 2. С. 64–97.
- Георгиева И.Я., Максимова О.П. О взаимосвязи между кинетикой и структурой при мартенситных превращениях // ФММ. 1971. Т. 32. Вып. 2. С. 364–376.
- Ворончихин Л.Д., Георгиева И.Я. Две кинетики мартенситного γ→α-превращения в сплавах Fe-Ni-Mn // ФММ. 1977. Т. 44. С. 207-208.
- Золотаревский И.В., Снежной В.Л., Георгиева И.Я., Матюшенко Л.А. Магнитострикция аустенита железо-никель-марганцевых сплавов, обладающих двойной кинетикой мартенситных превращений // ФММ. 1981. Т. 51. Вып. 3. С. 669–672.
- Садовский В.Д., Родигин Н.М., Смирнов Л.В., Филончик Г.М., Факидов И.Г. К вопросу о влиянии магнитного поля на мартенситное превращение в стали // ФММ. 1961. Т. 12. № 2. С. 302–304.
- Кривоглаз М.А., Садовский В.Д. О влиянии сильных магнитных полей на фазовые переходы // ФММ. 1964. Т. 18. Вып. 4. С. 502–505.
- 22. Золотаревский И.В., Снежной В.Л., Шейко Л.М. О магнитострикции парапроцесса аустенитных сплавов вблизи мартенситной точки // ФММ. 1979. Т. 47. Вып. 6. С. 1312–1313.
- 23. Золотаревский И.В., Косенко Н.С., Кривоглаз М.А. Влияние магнитострикции на сдвиг точки мартен-

ситного превращения в сильном магнитном поле // Металлофизика. 1979. Т. 1. № 2. С. 17–22.

- 24. Счастливцев В.М., Ромашев Л.Н., Садовский В.Д. Структура и кристаллогеометрия мартенсита, образующегося под действием магнитного поля // ФММ. 1989. Т. 67. № 4. С. 629–648.
- 25. Золотаревский И.В. Влияние объемной магнитострикции на мартенситное превращение в сплавах железа. Магнитный фазовый переход первого рода // Металлофизика и новейшие технологии. 2015. Т. 37. № 5. С. 625–636.
- 26. Золотаревский И.В., Лоскутов С.В., Щетинина М.О. Влияние магнитного состояния аустенита на мартенситное превращение в сплавах Fe–Ni в сильном магнитном поле и без него // ФММ. 2018. Т. 119. № 8. С. 794–801.
- Золотаревский И.В. Мартенситное превращение в системах на основе инварных сплавов Fe–Ni в сильных магнитных полях // ΦMM. 2021. Т. 122 (в печати).
- 28. Zolotarevsky I.V., Schetinina M.O. Invar anomalies in Fe–Ni alloys and $\gamma \rightarrow \alpha$ -transformation in a high magnetic field in some alloys on their basis // Proceedings of the XV International conference "Electronics and applied physics". October 22–26, 2019, Kyiv, Ukraine, National University of Kyiv. P. 49–50.
- Kakeshita T., Shimizu K., Kijima S., Yu Z., Date M. Magnetic field-induced martensitic transformations in Fe-Ni-C invar and non-invar alloys // Trans. Jpn. Inst. Met. 1985. V. 26. P. 630–637.
- Kakeshita T., Shimizu K., Funada S., Date M. Composition dependence of magnetic field-induced martensitic transformations in Fe–Ni alloys // Acta Metal. 1985. V. 33/ No 8. P. 1381–1389.
- 31. Золотаревский И.В., Снежной В.Л., Шейко Л.М. Магнитострикция аустенита железо-никель-марганцевых сплавов и мартенситное превращение под действием сильного магнитного поля // ФММ. 1983. Т. 55. Вып. 3. С. 548–553.
- Куценко Ю.Н., Каниболоцкий В.Г., Золотаревский И.В. Магнитострикция гетерогенных структур. Днепропетровск: Лира ЛТД, 2006. 200 с.
- Боровик Е.С., Мильнер А.С. Лекции по магнетизму. Харьков: ХГУ, 1966. 260 с.
- Кондорский Е.И., Седов В.Л. Об антиферромагнетизме ү-фазы железа // ЖЭТФ. 1958. Т. 35. С. 1579.
- 35. *Rhiger D.R., Ingalls R.* Evidence for Antiferromagnetism in Invar at High Pressures // Physical Review Letters. 1972. V. 28. № 12. P. 749–753.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 539.219.3.001

К ТЕОРИИ ФОРМИРОВАНИЯ ДИФФУЗИОННОЙ ЗОНЫ ПРИ ПОВЕРХНОСТНОЙ МОДИФИКАЦИИ МАТЕРИАЛОВ. УЧЕТ ТЕРМОДИФФУЗИОННЫХ ЭФФЕКТОВ

© 2021 г. А. Г. Кесарев^{*a*}, В. В. Кондратьев^{*a*}, И. Л. Ломаев^{*a*}, *

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

*e-mail: ilya.lomaev@imp.uran.ru Поступила в редакцию 28.05.2020 г. После доработки 30.09.2020 г. Принята к публикации 05.10.2020 г.

Используя асимптотические методы в теории дифференциальных уравнений, получено аналитическое приближенное решение задачи диффузии атомов внедрения в ограниченной среде при условии постоянного градиента температуры. Как следует из проведенного анализа, это решение применимо для пластинчатых образцов, испытывающих тепловую и ионную модификацию одной из поверхностей, толщина которых не превышает глубину диффузионного проникновения примесей при условии установления стационарного распределения температуры по толщине. Для аттестации предложенного метода проведено сравнение приближенного решения с численным расчетом задачи термодиффузии. Получены условия, при которых вклад термодиффузионных эффектов в общий диффузионный массоперенос примеси является существенным.

Ключевые слова: атомная диффузия, термодиффузия, эффект Соре, поверхностная модификация материалов

DOI: 10.31857/S0015323021020066

введение

Проблема описания атомной диффузии в приграничной области твердых тел, характеризующейся неоднородностью структуры, а также изменяющимися в ней условиями диффузионного процесса, тесно увязана с многочисленными методами поверхностной модификации материалов, направленными на получение необходимых физико-механических свойств. Современные методы модификации поверхности преимущественно основаны на создании неоднородных температурных условий (лазерный нагрев, сварка трением, использование магнитных, электрических полей и потоков заряженных частиц [1-3]), при которых вклад от термодиффузионных эффектов в общий массоперенос становится значительным. Множество практических исследований в этом направлении можно найти в журнале "Упрочняющие Технологии и Покрытия" (см., напр., статьи [4] и [5])

Кроме того, термодиффузионные модели могут успешно применяться к анализу процессов деградации защитных и упрочняющих покрытий на деталях с модифицированной поверхностью, работающих в высокотемпературных условиях, где градиент температур возникает естественным образом в процессе эксплуатации изделий. Развитие этих новых технологий обуславливает теоретический интерес к описанию приграничной диффузии в условиях неоднородной температуры, которое для реальных процессов поверхностной обработки материалов оказывается весьма сложным даже для численного моделирования. Поэтому развитие аналитических подходов в этом направлении представляет несомненный интерес.

Линеаризованные решения задачи массопереноса с учетом термодиффузии (эффекта Соре) были получены недавно в работах Князевой с сотр. [6-8]. Следует отметить, что такие решения, при которых не учитывается зависимость коэффициента диффузии от градиента теплового поля, пригодны при кратковременном воздействии на границу материала. При достаточно больших временах процесса (длительная обработка поверхности или деградация поверхностного слоя в условиях эксплуатации изделий) может быть реализован режим, когда диффузионный фронт уже достигает области, в которой температура заметно меняется с расстоянием. Получение аналитических решений именно для этих диффузионных задач представляется на сегодня актуальным.

Ранее, используя асимптотические методы в теории дифференциальных уравнений [9], нами

были получены аналитические решения задачи диффузии в полубесконечной неоднородной среде, когда коэффициент диффузии D(x) характеризуется координатной зависимостью от расстояния до границы x, для постоянного [10] и истощаемого [11] источников диффузанта. В работе [12] этот подход был обобщен при учете дрейфа диффузанта, вызванного неоднородным распределением неравновесных вакансий, и использован для интерпретации работ [1–3].

Как следует из проведенного анализа, во всех случаях полученные решения оказались удачными при условии, что диффузионная длина $l_d = 2\sqrt{D(x)t}$ не превосходит $L = |D(x)/D'(x)|_{x=0}$ — характерного масштаба изменения D(x). Это выполняется для широкой области времен диффузионного процесса

~ /

$$t < L^2/4D(0).$$
 (1)

Цель данной работы состоит в применении разработанного нами ранее аналитического подхода к решению диффузионной задаче, учитывающей дрейф атомов в поле градиента температуры (эффект Соре) и влияние этого градиента на координатную зависимость коэффициента диффузии D(x).

РЕШЕНИЕ ДИФФУЗИОННОЙ ЗАДАЧИ ДЛЯ СТАЦИОНАРНОГО ПОЛЯ ТЕМПЕРАТУРЫ

Ввиду сложности общей задачи возникает необходимость в максимальном ее упрощении. Ограничимся здесь рассмотрением диффузии атомов внедрения, что позволяет пренебречь вакансиями. Эффект сопутствующих диффузии внутренних напряжений можно учесть, вводя соответствующие поправки в термодинамический множитель в D(x, t) [13]. Пренебрежем также диффузионной теплопроводностью, вклад которой незначителен [8]. При однородных граничных условиях на поверхности материала приходим к одномерной задаче, в которой выражение для потока примеси J и потока тепла J_T в разбавленных растворах можно записать в следующем виде [14]:

$$J(x,t) = -D(x,t)\frac{\partial C}{\partial x} + Q^* \frac{D(x,t)C}{RT^2} \frac{\partial T}{\partial x},$$
 (2)

$$J_T(x,t) = -\lambda(T) \frac{\partial T}{\partial x}$$
, (b). (3)

Здесь C(x, t) — объемная концентрация, Q^* — тепло переноса (тепло, переносимое единичным потоком примеси в отсутствии градиента температуры [14]), R — газовая постоянная, λ — коэффициент теплопроводности, который, строго говоря, зависит от температуры T(x, t). Отсюда видно, что задачу для распространения тепла можно решать независимо от диффузионной задачи. Рассмотрим, как пример, случай поверхностной обработки металлической пластины. Подобный выбор геометрии связан, с одной стороны, с простотой математического анализа, с другой стороны — он позволяет качественно оценить характерные времена процессов и выявить условия, в которых нужно учитывать термодиффузионные явления. Локальный поверхностный нагрев, как отмечалось во введении, может быть осуществлен трением, различными потоками энергии или частиц (лазерный, индукционный нагрев, имплантация, плазменная обработка и т.п.).

Предположим, что толщина *h* пластины намного больше, чем характерная глубина диффузионного проникновения примеси ($h \ge 2\sqrt{Dt}$), но достаточно мала, чтобы в ней за короткое время устанавливался стационарный температурный режим. Это выполняется в большинстве материалов, так как скорость распространения тепла значительно превосходит скорость диффузии атомов. Тогда диффузионную часть задачи можно решать как для полубесконечного пространства с независящим от времени коэффициентом D(x), а распределение температуры считать по линейному закону:

$$T(x) = T_0 - (T_0 - T_h)(x/h),$$

$$T_0 = T(0), \quad T_h = T(h).$$
(4)

Далее будем считать, что на границе пластины с координатой h выполняется условие теплового равновесия, т.е. T_h — температура окружающей среды.

В данной работе мы предполагаем, что примесь проникает через одну из внешних поверхностей пластины. Источником диффузанта может быть слой, нанесенный на поверхность (при цементации), или атмосфера (при азотировании). Рассмотрим область x > 0, начальную концентрацию в которой положим равной нулю. Для постоянного источника при $t \ge 0$ концентрация поддерживается равной C_0 на поверхности пластины (x = 0). С учетом вышесказанного от выражения для потока (2) приходим к уравнению диффузии при некотором стационарном распределении температуры

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(x) \frac{\partial C}{\partial x} - Q^* D(x) \frac{C(x)}{RT^2} \frac{\partial T}{\partial x} \right], \quad (5)$$

которое нужно решать при следующих начальных и граничных условиях:

$$C(x,0) = 0, \ C(0,t) = C_0, \ C(x \to \infty, t) \to 0.$$
 (6)

Решение диффузионной задачи (5), (6) подобно приведенному в работе [10] решению задачи для постоянного источника. Следуя ему, введем безразмерные переменные:

$$\xi = \frac{x}{L}, \quad \tau = \frac{D(0)t}{\left(\beta L\right)^2}, \quad \tilde{D} = D/D(0),$$

$$f = Q^*/RT, \quad n = C/C_0$$
(7)

и параметр β , причем величина βL имеет смысл диффузионной длины для атомов диффузанта. В рамках асимптотического метода полагается, что $\beta L \ll L$, т.е. $\beta \ll 1$ — малый параметр. Применим к уравнению (5) и условиям (6) преобразование Лапласа по времени [15]. В результате приходим к следующей краевой задаче:

$$p\overline{n} = \beta^2 \frac{d}{d\xi} \tilde{D}(\xi) \left[\frac{d\overline{n}}{d\xi} + \overline{n} \frac{df}{d\xi} \right]; \tag{8}$$

$$\overline{n}(\xi=0) = 1/p; \quad \overline{n}(\xi\to\infty)\to 0. \tag{9}$$

Решение уравнения (8) ищем в виде

$$\overline{n}(\xi) = K \exp[G(\xi, p)/\beta], \qquad (10)$$

где искомую функцию $G(\xi, p)$ представим в виде разложения по малому параметру β :

$$G(\xi, p) = G_0(\xi, p) + \beta G_1(\xi, p) + \dots$$
(11)

Подставляя (10) и (11) в выражение (8), приравнивая члены разложения при одинаковых степенях β и ограничиваясь двумя первыми членами разложения, находим уравнения для главного члена и первой поправки. С учетом условий (9), получаем приближенное решение задачи:

$$\overline{n}(\xi, p) = \frac{1}{p\sqrt[4]{\tilde{D}(\xi)}} \exp\left[\frac{f(0) - f(\xi)}{2}\right] \times \\ \times \exp\left[-\frac{1}{\beta}\int_{0}^{\xi} \sqrt{\frac{p}{\tilde{D}(\xi')}} d\xi'\right].$$
(12)

Наконец, используя формулу для обратного преобразования Лапласа [15]

$$\frac{e^{-\alpha\sqrt{p}}}{p} = \operatorname{erfc}\left(\frac{\alpha}{2\sqrt{\tau}}\right), \qquad (13)$$

возвращаемся к оригиналу изображения концентрации (12):

$$n(\xi) = \frac{1}{\sqrt[4]{\tilde{D}(\xi)}} \exp\left[\frac{f(0) - f(\xi)}{2}\right] \times \\ \times \operatorname{erfc}\left[\int_{0}^{\xi} \frac{d\xi'}{2\beta\sqrt{\tilde{D}(\xi')\tau}}\right].$$
(14)

После перехода к исходным переменным приходим к окончательному выражению для распределения концентрации:

$$C(x,t) = C_0 \exp\left[-\frac{(2Q^* - Q)}{4R}\left(\frac{1}{T(x)} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \times \\ \times \operatorname{erfc}\left[\int_{0}^{x} \exp\left[\frac{Q}{2RT(x')}\right]\frac{dx'}{2\sqrt{D_0t}}\right],$$
(15)

в котором была использована аррениусовская зависимость $D(x) = D_0 \exp(-Q/RT(x))$, где Q – энергия активации диффузии. Выражение (15) можно записать в компактном виде:

$$n(x,u) = \exp\{-q[\eta(x) - \eta_0]\}\operatorname{erfc}(u), \quad (16)$$

где

$$q = \left(\frac{Q^*}{Q} - \frac{1}{2}\right), \quad \eta(x) = \frac{Q}{2RT(x)}, \quad \eta_0 = \eta(0),$$
$$u = \int_0^x \exp\left[\frac{Q}{2RT(x')}\right] \frac{dx'}{(2\sqrt{D_0 t})}.$$
(17)

Из выражения (16) видно, что за эффект Соре (дрейф атомов примеси) отвечает только экспоненциальный множитель. Зависимость коэффициента диффузии от координаты вследствие убывающей с расстоянием до границы температуры приводит к усилению крутизны концентрационного профиля. Более детальный анализ условий применимости выражения (15) и проявления термодиффузионных эффектов будет дан ниже.

УСЛОВИЯ ПРИМЕНИМОСТИ ПОЛУЧЕННОГО РЕШЕНИЯ

Приведем далее качественный анализ решения (15) для случая постоянного градиента температуры в пластине. Как уже отмечалось, выражение (15) было получено при условиях установления стационарной температуры и толщине пластины, значительно превышающей характерную диффузионную длину для примеси. Введем характерные времена t_T и t_L , при которых температура выходит на стационарный режим, и диффузионная длина достигает L – характерного масштаба изменения D(x), соответственно. Тогда при временах теплового и ионного воздействия t на границу материала, удовлетворяющих двойному неравенству

$$t_T < t < t_L, \tag{18}$$

выражение (15) можно использовать для описания концентрации в диффузионной зоне.

Для определения времени *t*_T рассмотрим задачу о распространении тепла в пластине толщиной

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 122 № 2 2021



Рис. 1. Решение задачи (5), (6) для $\overline{Q}^* = -10$ для времен: $t/t_L = 0.25$ (1), 1 (2), 2.5 (3), 5 (4).

h при граничных условиях (4) и начальном условии $T(x, t = 0) = T_h$:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\lambda(T) \frac{\partial T}{\partial x} \right].$$
(19)

Здесь ρ — плотность, *с* — удельная теплоемкость. Далее считаем $\lambda(T(x)) = \text{const}$, и введем $\kappa = \lambda/(c\rho)$ — температуропроводность. Решение этой задачи хорошо известно [16] и для нашего случая имеет вид:

$$T(x,t) = T_0 - (T_0 - T_h) \times \left\{ \frac{x}{h} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin\left(\frac{\pi n x}{h}\right) \exp\left[-\frac{\pi^2 n^2 \kappa t}{h^2}\right] \right\}.$$
 (20)

Определим t_T из условия, что максимальное значение 1-го члена в сумме на порядок меньше 1-го слагаемого в фигурной скобке (20) при x = h/2. В результате получим

$$t_T = \frac{\ln(40/\pi)}{\pi^2} \left(\frac{h^2}{\kappa}\right) = 0.26 \left(\frac{h^2}{\kappa}\right).$$
(21)

В пределе $x \to 0$ для t_T имеем близкое к (21) значение: $t_T = \pi^{-2} \ln(20) (h^2/\kappa) \simeq 0.3 (h^2/\kappa)$. Так как t_T определена нами по порядку величины, то численный коэффициент в (21) для всех x можно считать равным 0.3.

Характерное время t_L определим, заменяя неравенство (1) равенством. В случае постоянного градиента температуры в пластине величина Lравна

$$L = \left(\frac{RT_0}{Q}\right) \left(\frac{T_0}{T_0 - T_h}\right) h.$$
 (22)

Следует заметить, что при обычных значениях энергии активации Q и температур T_0 масштаб L оказывается значительно меньше толщины пластины h. Поэтому при

$$t < t_L = \left(\frac{RT_0}{Q}\right)^2 \left(\frac{T_0}{T_0 - T_h}\right)^2 \frac{h^2}{4D(0)}$$
(23)

диффузионную задачу в пластине можно считать как для полубесконечного пространства.

При выводе выражения для концентрации (15) использовалось разложение в ряд (11). Следуя нашим предыдущим работам [10–12], критерием корректности этого разложения является условие (см. (16)):

$$\left|q\frac{d\eta}{dx}\right| = \left|\frac{d}{dx}\left\{\frac{2Q^* - Q}{4RT(x)}\right\}\right| \ll \left|\frac{d}{dx}\ln\left[\operatorname{erfc}\left(u\right)\right]\right|.$$
(24)

Используя далее представление

$$\operatorname{erfc}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-u^2\right) \left[u + \sqrt{u^2 + \alpha(u)}\right]^{-1}, \quad (25)$$

где $\alpha(u)$ — некоторая функция, удовлетворяющая неравенству: $4/\pi < \alpha(u) < 2$, можно показать, что условие (24) выполняется при достаточно малых временах диффузионного отжига. В частности, для линейного изменения T(x) отсюда получаем неравенство

$$t \ll t_M = \left(\frac{2RT_0}{2Q^* - Q}\right)^2 \left(\frac{T_0}{T_0 - T_h}\right)^2 \frac{h^2}{D(0)}.$$
 (26)

Так как t_L и t_M одного порядка малости (при $|Q^*| \approx Q$ отношение $t_L/t_M \approx 2$), то использование условий (23) и (26) практически эквивалентно.

ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННОГО РЕШЕНИЯ

Для численного анализа полученного решения введем безразмерные координаты следующим образом:

$$\overline{T} \to \frac{T}{1000[K]}, \quad \overline{Q} \to \frac{Q}{1000R}, \quad \overline{Q}^* \to \frac{Q^*}{1000R},$$

$$\overline{x} \to \frac{x}{h}, \quad \overline{D}(x) \to \frac{D(x)}{D_0}, \quad \overline{t} \to t\frac{D_0}{h^2}.$$
(27)

Для типичных примесей внедрения в α -железе $\overline{Q} \approx 10, \ \overline{Q}^* \approx -12...-8$ (для С и N см., например, [14]). Численное решение задачи (5), (6) для случая $\overline{Q} = 10, \ \overline{Q}^* = -10, \ T(0,\overline{t}) = 1, \ T(1,\overline{t}) = 0.8, C(0) = 0$ и dC(1)/dx = 0 приведено на рис. 1 вместе с решением (15). Ошибка аппроксимации точного решения приведена на рис. 2. Видно, что для выбранных значений \overline{Q} и \overline{Q}^* уравнение (15) хорошо аппроксимирует точное решение в области

 $C > 10^{-5}$ практически на всем интервале 0 < x < 1 кроме области вблизи правой границы. Последнее, очевидно, связано с тем, что решение (15) получено для полупространства, в то время при численном решении поток на правой границе полагался равным нулю. Однако из рис. 1 видно, что даже при $t > t_L$ уравнение (15) хорошо аппроксимирует решение уравнения (5) вблизи левой границы.

На рис. 3 и 4 приведено решение задачи (5) для случая $\overline{Q} = 10$, $\overline{Q}^* = 10$. Видно, что в этом случае область применимости решения (15) ограничена временами порядка t_L . В результате серии расчетов было выяснено, что наибольшую область применимости решение (15) имеет для значений $\overline{Q}^* \approx -15...-5$, что обычно соответствует энергии термодиффузии примесей внедрения.

ОЦЕНКА ТЕРМОДИФФУЗИОННЫХ ЭФФЕКТОВ

В рамках полученного нами решения (15), (16) проанализируем теперь условия, при которых можно использовать две часто употребляемые аппроксимации: 1) Эффект Соре, обусловленный дрейфом диффузанта, пренебрежимо мал; 2) эффект Соре учитывается, но коэффициент диффузии считается постоянным. Первое приближение нами обсуждалось в похожей задаче [12], а второе является стандартным при малых временах поверхностной модификации материалов (см. [8]).

В первом случае, следуя обозначениям (17), введем $n^{(0)}$ – относительную концентрацию в отсутствие эффекта Соре ($Q^* = 0$). Тогда условие, когда можно пренебречь этим эффектом, можно записать в виде

$$\left|\frac{n}{n^{(0)}} - 1\right| = \left|\exp\left(-\frac{Q^*}{Q}(\eta - \eta_0)\right) - 1\right| < \delta,$$
(28)

где δ — некоторый малый параметр. Так как $\delta \ll 1$, то неравенство (28) выполняется только, если под знаком экспоненты стоит малая величина. Разлагая экспоненту в ряд и ограничиваясь первым членом разложения, приходим к условию, при котором эффект Соре можно не учитывать:

$$x < x_{\rm C} = \delta \frac{2RT_0}{|Q^*|} \left(\frac{T_0}{T_0 - T_h} \right) h.$$
 (29)

Здесь $x_{\rm C}$ — предельное значение координаты. Обратим внимание, что согласно (16) эффект Соре достигает максимума в области диффузионного фронта, когда $x_{\rm C} \approx 2\sqrt{D(0)t_{\rm C}}$ (здесь при малых *x* пренебрегаем координатной зависимостью D(x)).



Рис. 2. Ошибка аппроксимации точного решения выражением (15) для $\overline{O}^* = -10$ в разные моменты времени.



Рис. 3. Решение задачи (5), (6) для $\overline{Q}^* = 10$ для времен: $t/t_L = 0.1$ (1), 0.25 (2), 0.5 (3), 1 (4).



Рис. 4. Ошибка аппроксимации точного решения выражением (15) для $\overline{Q}^* = 10$ в разные моменты времени.

Диффузионные данные			Характерные времена			
<i>D</i> ₀ [17]	Q [17]	<i>Q</i> * [14]	t_L	t_M	t _C	t_D
$3.94 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{c}$	80.13 кДж/моль	—100.4 кДж/моль	50 ч	65 ч	45 c	0.7 c

Таблица 1. Диффузионные данные для углерода в α-железе и характерные времена процессов

Тогда условие (28) можно переписать для предельного времени $t_{\rm C}$:

$$t < t_{\rm C} = \left(\frac{RT_0}{Q^*}\right)^2 \left(\frac{T_0}{T_0 - T_h}\right)^2 \frac{(\delta h)^2}{D(0)}.$$
 (30)

Рассмотрим теперь случай, когда можно пренебречь координатной зависимостью коэффициента диффузии. Введем $n^{(1)}$ – относительную концентрацию в этом приближении, которое справедливо, если выполняется неравенство

$$\left|\frac{n}{n^{(1)}} - 1\right| < \delta,\tag{31}$$

аналогичное (28). Используя представление функции ошибок в виде (25), после серии преобразований приходим к следующему условию:

$$t \le t_D = \frac{\delta^2}{|\ln \delta|^3} \left(\frac{RT_0}{Q}\right)^2 \left(\frac{T_0}{T_0 - T_h}\right)^2 \frac{h^2}{D(0)},$$
 (32)

где t_D — предельное время, до которого можно не учитывать координатную зависимость D(x).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим в качестве примера диффузию углерода в железной пластине и оценим характерные времена процессов, полученные в работе: t_T – время установления стационарного температурного поля (21); времена t_L (23) и t_M (26), до которых можно считать полученное нами выражение для концентрации удовлетворительным; а также предельных времен $t_{\rm C}$ (30) и t_D (32), когда можно пренебречь эффектом Соре и координатной зависимостью D(x), соответственно. Примем толщину пластины равной 1 см, а значения температур на поверхностях – $T_0 = 800^{\circ}$ С, $T_h = 600^{\circ}$ С. Используем следующие данные для железа [17]: плотность $\rho = 7.87 \times 10^3$ кг/м³ (тепловым расширением пренебрегаем) и средние для данного температурного интервала значения теплопроводности $\overline{\lambda}$ = 34.3 Вт/м/К, теплоемкости \overline{c} = 745 Дж/кг/К и температуропроводности $\overline{\kappa} = 5.85 \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с. Вна$ чале по формуле (21) находим время установления температурного поля $t_T \simeq 5c$. Так как времена отжига, как будет показано ниже, исчисляются часами, то можно утверждать, что диффузионная зона

формируется в условиях стационарного поля распределения температуры.

Диффузионные данные для углерода в ОЦКжелезе приведены в табл. 1. Значение малого параметра примем равным $\delta = 0.1$. Используя эти данные по формулам (23), (26), (30) и (32), находим характерные времена задачи (см. табл. 1).

Поскольку $\overline{Q}^* = -12$, то можно считать, что решение удовлетворительно работает до времен порядка 2.5 t_L (см. рис. 1). Таким образом, решение термодиффузионной задачи (15) для данного конкретного случая должно быть применимым при временах, превосходящих 5 с и не превосходящих 2.5 $t_L = 125$ ч. Из табл. 1 также видно, что время, в течение которого можно пренебречь координатной зависимостью коэффициента диффузии, оказываются значительно меньше, чем время установления температурного поля. Следовательно, использование этого приближения при стационарном тепловом режиме не корректно.

выводы

Используя асимптотические методы в теории решения дифференциальных уравнений, получено приближенное аналитическое решение задачи термодиффузии атомов внедрения в пластине при стационарном распределении температуры.

Найдены условия, при которых приближенное решение задачи термодиффузии (15) применимо. Эти условия проиллюстрированы на конкретном примере диффузии углерода в ОЦК-железе. Показано, что диффузионный процесс практически сразу протекает в стационарном температурном поле. Из проведенных численных расчетов также следует, что аналитическое решение задачи (15) является удачным в широком интервале времен отжига.

Показано, что при стационарном распределении температуры следует учитывать все термодиффузионные эффекты. Если тепло переноса и энергия активации диффузии величины одного порядка, то нельзя пренебрегать эффектом Соре, также нельзя пренебрегать координатной зависимостью коэффициента диффузии.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме Давление № АААА-А18-118020190104-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Iton T., Inada T., Kanekawa K.* Doping of silicon by ion implantation // Appl. Phys. Lett. 1968. V.12. № 8. P. 244–246.
- Iton T., Ohdomari I. Analysis of radiation–enhanced diffusion of aluminium in silikon // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. № 1. P. 434–436.
- 3. *Kurata M., Morikawa Y., Nagami K., Kuroda H.* Remarks on the vacancy mechanisms in ion implantation // Japan J. Appl. Phys. 1973. V. 12. № 3. P. 472–473.
- 4. Белашова И.С., Тарасова Т.В. Исследование кинетики массопереноса при лазерном легировании конструкционных сталей углеродом и кремнием в режиме оплавления поверхности // Упрочняющие технологии и покрытия. 2007. № 4. С. 34–38.
- 5. *Гурка А., Коцаньда Д.* Массоперенос в высокоградиентном тепловом поле при сварке трением и модификации верхнего слоя // Phys. Mechan. Mater. 2011. № 2. Р. 93–98.
- 6. *Князева А.Г., Чепак-Гизбрехт М.В.* Неизотермическая диффузия в бинарной системе // Изв. вузов. Физика. 2011. Т. 54. № 11/3. С. 39–46.
- 7. *Князева А.Г., Чепак-Гизбрехт М.В.* Влияние термодиффузии на перераспределение легирующего элемента между покрытием и подложкой в условиях поверхностного нагрева // Изв. вузов. Физика. 2013. Т. 56. № 12/2. С. 46–51.
- 8. Чепак-Гизбрехт М.В. Моделирование процессов в диффузионной зоне в условиях поверхностной

термообработки с учетом эффекта Соре / Автореферат диссертации на соискание ученой степени к. ф.-м. н., на правах рукописи. Национальный исследовательский Томский политехнический университет. Томск. 2017. 24 с.

- 9. *Найфе А*. Введение в методы возмущений. М.: Мир, 1984. 535 с.
- Кесарев А.Г., Кондратьев В.В. К теории диффузии в неоднородных средах. Малые времена процесса // ФММ. 2008. Т. 106. № 4. С. 341–345.
- Кесарев А.Г., Кондратьев В.В., Ломаев И.Л. К теории диффузии в неоднородных средах. Тонкопленочный источник диффузанта // ФММ. 2017. Т. 118. № 9. С. 917–923.
- Кесарев А.Г., Кондратьев В.В., Ломаев И.Л. К теории атомной диффузии после ионной имплантации // ФММ. 2018. Т. 119. № 11. С. 1160–1165.
- Процессы взаимной диффузии в сплавах / Под редакцией К.П. Гурова М.: Наука, 1974. 360 с.
- 14. Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховицкий А.А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. М.: Металлургия, 1974. 280 с.
- 15. Диткин В.А., Прудников А.П. Справочник по операционному исчислению. М.: Высшая школа, 1965. 466 с.
- Карслоу Т., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964. 488 с.
- 17. Смитлз К.Дж. Металлы. М.: Металлургия, 1980. 446 с.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.295:539.25

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ СВАРКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МИКРОТВЕРДОСТЬ 3D-НАПЕЧАТАННЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ТИТАНОВОГО СПЛАВА Ті—6AI—4V

© 2021 г. Е. Н. Боянгин^{а, *}, О. Б. Перевалова^а, А. В. Панин^{а, b}, С. А. Мартынов^а

^аИнститут физики прочности и материаловедения СО РАН, пр. Академический, 2/4, Томск, 634055 Россия ^bНациональный исследовательский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, 634050 Россия

**e-mail: jeck2000@list.ru* Поступила в редакцию 17.06.2020 г. После доработки 23.09.2020 г. Принята к публикации 12.10.2020 г.

Методами рентгеноструктурного анализа, оптической металлографии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии исследована микроструктура двухсторонних сварных соединений 3D-напечатанных изделий из титанового сплава Ti–6Al–4V, полученных методом EBF³ (Electron-beam freeform fabrication). Обнаружено, что в процессе электронно-лучевой сварки при двухстороннем типе шва происходит эпитаксиальный рост столбчатых первичных β -зерен, поперечные размеры которых близки к размерам первичных β -зерен в основном материале. Внутри первичных β -зерен имеются зерна α -фазы пластинчатой формы, которая наследуется от α' -мартенсита, образовавшегося при превращении $\beta \rightarrow \alpha'$. Как и в напечатанных образцах, в металле шва внутри зерен α фазы и в прослойках β фазы располагается нанокристаллическая α'' фаза. Однако в металле шва плотность частиц этой фазы больше, чем в основном материале. В металле шва также возрастают макронапряжения растяжения и упругая остаточная микродеформация кристаллической решетки. Микротвердость металла шва больше, чем микротвердость основного материала.

Ключевые слова: аддитивные технологии, сварной шов, рентгеноструктурный анализ, растровая просвечивающая электронная микроскопия, микроструктура, микротвердость, Ti–6Al–4V **DOI:** 10.31857/S0015323021020030

введение

В настоящее время все с большей остротой ставится вопрос соединения материалов и деталей, полученных аддитивным способом, т. к. не всегда представляется возможность создания полного изделия методом 3D-печати. Одним из традиционных методов соединения металлов является сварка. Широко известные методы сварки, такие как дуговая, аргонодуговая, очень зависимы от присутствия в атмосфере кислорода, водорода и других атмосферных примесей. Для исключения их влияния прибегают к использованию флюсов, инертной среды и других защитных методов. Эти недостатки отсутствуют в методе сварки электронным пучком в вакууме. Электронно-лучевая сварка (ЭЛС) обеспечивает належную зашиту металла сварного соединения от попадания газов и примесей и позволяет получать сварные соединения с узкой зоной термического влияния и малым уровнем термических деформаций. Этот метод получения сварных соединений очень технологичен с той точки зрения, что, меняя мощность пучка, его ширину, фокусировку, траекторию движения луча в зоне

шва и другие параметры, можно менять глубину и ширину сварочной ванны, добиваться различных уровней физико-механических свойств соединений для заданных условий эксплуатации конструкций.

В настоящий момент достаточно широко исследованы вопросы 3D-печати изделий из различных конструкционных материалов, в том числе титановых сплавов [1-4], и методики применения ЭЛС [5], но практически отсутствуют исследования по сварке аддитивных материалов, тем более электронным пучком в вакууме. Чувствительность к термическому циклу в титановых сплавах выражается в протекании в зоне плавления (FZ – fusion zone) полиморфного превращения $\beta \rightarrow \alpha$. в резком росте зерен β -фазы и перегреве на стадии нагрева, в образовании хрупких фаз при охлаждении и старении, неоднородности свойств сварных соединений, зависящих от химического и фазового состава сплава. Перегрев металла шва и околошовной зоны связан с низкой теплопроводностью титана. Устранить указанные трудности удается применением оптимальных ре-
жимов сварки, которые выражаются в снижении погонной энергии для α- и псевдо-α-сплавов и в увеличении погонной энергии для (α + β)-сплавов титана [6].

На примере прокатанных титановых сплавов показано, что понижение прочности их сварных соединений связано с тем, что микроструктура в сварном соединении претерпевает значительные изменения в результате быстрого охлаждения в процессе ЭЛС [7, 8]. Металл шва в сплаве Ті-6Al-4V имеет структуру α' - и α'' -мартенсита, и структура α' мартенсита формируется в зоне термического влияния (HAZ – heat-affected zone), причем объемная доля α' мартенсита в FZ меньше, чем в HAZ, а твердость в FZ значительно больше, чем в основном материале (BM – base metal) вдали от шва [9, 10]. Очевидно, что поскольку микроструктура 3D-напечатанного изделия из сплава Ti-6Al-4V определяется методом его получения и отличается от структуры после прокатки, то и характер её изменения в процессе ЭЛС также будет отличен. В связи с этим, целью работы является исследование влияния ЭЛС на микроструктуру, фазовый состав и микротвердость изделий из титанового сплава Ti-6Al-4V, полученных методом 3*D*-печати.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Заготовки из сплава Ti-6Al-4V были получены на установке 6Е400 (ООО "НПК ТЭТА") аддитивным методом EBF³ (Electron-beam freeform fabrication – электронно-лучевое изготовление свободной формы) [11]. Размеры 3D-напечатанных заготовок составляли 22 × 30 × 80 мм. В ходе процесса EBF³ использовали проволоку диаметром 1.6 мм, ее плавление осуществляли в вакууме 1.3×10^{-3} Па пушкой с плазменным катодом при ускоряющем напряжении 30 кВ и токе пучка 20 мА. Подачу проволоки осуществляли со скоростью 2 м/мин под углом 35° к поверхности подложки. Стратегия печати выполнялась по траектории меандра с зеркальным наплавлением слоев. Химический состав исходной проволоки соответствовал стандарту ASTM B348.

Электроэрозионным методом из 3D-напечатанных заготовок вырезали пластины 6 × 22 × 80 мм, которые разделяли пополам. Затем проводили их электронно-лучевую сварку на установке 6Е400. Параметры ЭЛС: ускоряющее напряжение – 30 кВ, ток пучка – 60 мА, скорость движения луча – 15 мм/с, диаметр пучка – 6 мм, траектория движения луча – "спираль–к центру". Перед сваркой поверхности сопряжения тщательно очищали. Пластины, состыкованные без разделки кромок, сваривали с двух сторон. Микроструктуру образцов изучали с помощью оптического микроскопа AXIOVERT-200МАТ и электронного микроскопа JEM 2100 в режиме как сканирующей (STEM – scanning transmission electron microscopy), так и просвечивающей электронной микроскопии (TEM – transmission electron microscopy). Элементный состав металла шва и основного материала определяли энергодисперсионным методом.

Фазовый состав образцов определяли с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-7. Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили с использованием съемки в СоК_α-излучении по симметричной геометрии Брэгга-Брентано [12]. Упругие остаточные макронапряжения в металле шва оценивали с использованием симметричной съемки по рентгеновским пикам 112 или 211 относительно соответствующих характеристик основного материала вдали от шва [12]. Микродеформацию кристаллической решетки α-Ті оценивали по уширению пиков по сравнению с пиками, полученными от материала вдали от шва, экстраполяционным методом [12]. Полные среднеквадратичные смещения атомов в кристаллической решетке α-фазы оценивали с учетом интенсивности пиков 002 и 004 [12].

Микротвердость по Виккерсу измеряли с использованием твердомера ПМТ-3 при нагрузке 0.4905 H.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеноструктурные исследования сварных соединений

Основной фазой в 3D-напечатанных заготовках из титанового сплава Ti-6Al-4V, полученных методом EBF^3 , а также в их сварном соединении является фаза α-Ті (рис. 1). На дифрактограмме данного образца в основном материале вдали от шва отсутствует пик β-Ті с межплоскостным расстоянием, равным 0.228 нм, и пики α"-Ті (рис. 1а). Это может быть обусловлено как текстурой в α фазе, так и тем, что объемные доли указанных фаз не превышают 3%. На дифрактограммах других образцов вдали от шва пик 011 В-Ті обнаруживается, хотя и имеет низкую интенсивность. Как будет показано ниже, данные фазы обнаруживаются методами ПЭМ, причем фаза α"-Ті является нанокристаллической. На дифрактограмме, полученной с металла шва, на малых углах дифракции можно наблюдать появление новых пиков. не принадлежащих α фазе, и значительное увеличение интенсивности пика, соответствующего межплоскостному расстоянию, равному 0.228 нм (рис. 1б). Если данный пик рассмотреть в небольшом интервале углов дифракции (рис. 2), то видно, что он является суперпозицией трех пиков, соответствующих d = 0.229 нм (1), d = 0.227 нм (2)



Рис. 1. Дифрактограммы образца сплава Ti–6Al–4V, полученные с разных локальных мест: а – основной материал вдали от шва, б – металл шва.

и d = 0.225 нм (3). Первые два пика могут принадлежать пику 011 фазы В-Ті с разной концентрацией ванадия, третий пик – либо пику 002 фазы α "-Ті либо пику 200 оксида титана TiO₂ (srilankite). Увеличение интенсивности пика, соответствующего межплоскостному расстоянию d == 0.228 нм, на рис. 16 может быть связано как с увеличением объемной доли фазы β-Ті и фаз (α"-Ті или оксида титана), так и с концентрационной неоднородностью ванадия в фазе β-Ті. Пики, проиндицированные нами как 110 α " и 001 α " на рис. 16, могут также принадлежать пикам – 122 и -103, соответственно, оксида Ti_7O_{13} , имеющего триклинную структуру. Как будет показано ниже α" фаза наблюдалась нами методами ТЕМ, тогда как оксиды титана не наблюдались. В связи с этим на рис. 1б пики проиндицированы, как принадлежащие α" фазе.

Фаза α "-Ті также наблюдалась в сплаве Ті– 6Al–4V, полученном методом EBF³ при низкой



Рис. 2. Участок дифрактограммы образца сплава Ті– 6Al–4V, полученной с металла шва, между пиками 002 и 101 α-фазы.

скорости охлаждения без охлаждения подложки водой, как методом PCA так и методом TEM [13]. В сплаве Ti-6Al-4V α "-фаза имеет следующие параметры: a = 0.3683 нм, b = 0.4999 нм, c = 0.4540 нм [13]. Поскольку α "-фаза является промежуточной при фазовом превращении $\beta \rightarrow \alpha$, то увеличение ее объемной доли в металле шва может свидетельствовать о незавершенности этого превращения.

В металле шва значительно изменяется соотношение интенсивностей рентгеновских пиков α -фазы, что свидетельствует об изменениях в его зеренной структуре по сравнению с основным материалом вдали от шва. В металле шва параметр решетки *а* увеличивается по сравнению с параметром решетки вдали от шва (табл. 1). В то же время, параметр решетки *с* и полные среднеквадратичные смещения атомов в направлении 002 ($\sqrt{\langle u^2 \rangle_{002}}$) в металле шва, напротив, уменьшаются по сравнению с основным сплавом вдали от шва (табл. 1). Соответственно, в металле шва умень-

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки α-фазы (*a* и *c*), их отношение (*c*/*a*), полное среднеквадратичное смещение атомов в α-фазе в направлении 002 ($\sqrt{\langle u^2 \rangle_{002}}$), упругая микродеформация кристаллической решетки α фазы (ε) в металле шва по сравнению с основным материалом, объемная доля фазы (δ) с *d* = 0.228 нм в двух образцах (1) и (2)

Место	Параметры ј	решетки, нм	cla	$\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ IIM	c	8 %	
съемки	а	С	c/u	V\ <i>u</i> / ₀₀₂ , HM	C	0, 70	
Вдали(1)	0.29129	0.46964	1.61	0.021	Принята равной 0	4	
Шов (1)	0.29463	0.46560	1.58	0.016	0.006	6	
Вдали(2)	0.29358	0.46412	1.58	—	Принята равной 0	0	
Шов(2)	0.29456	0.46338	1.57	_	0.002	20	



Рис. 3. Оптическое изображение микроструктуры поперечного сечения сварного шва 3D-напечатанного сплава Ti-6Al-4V.

шается отношение параметров решетки с/а. Известно [14], что при легировании металлов элементом, чей атомный размер меньше атомного размера основного элемента, параметр решетки основного металла уменьшается из-за размерного фактора. В связи с этим, увеличение параметра решетки а означает, что концентрация ванадия в твердом растворе на основе α-Ті уменьшается [15], что обусловлено более низкой скоростью охлаждения сварного шва по сравнению со скоростью охлаждения в процессе 3D печати. Уменьшение параметра решетки с, среднеквадратичного смешения атомов в направлении 002 и отношения c/a свидетельствует о том, что концентрация атомов внедрения, расположенных в междоузлиях кристаллической решетки α-Ті, в металле шва уменьшается. Прежде всего, это относится к таким примесям, как кислород и углерод, которые могли появиться в сплаве Ti-6Al-4V в процессе 3D-печати.

Известно [11, 13], что объемная доля β -фазы зависит от скорости охлаждения: чем меньше скорость охлаждения из расплава, тем больше объемная доля β -фазы. В связи с этим, можно полагать, что скорость охлаждения ванны расплава, формирующейся в процессе ЭЛС, оказывается меньше по сравнению со скоростью охлаждения в процессе 3D-печати.

На дифрактограмме образца сплава Ti-6Al-4V в области металла шва наблюдается смещение пиков 112 или 211 в сторону увеличения 20 угла дифракции. Увеличение 20 не превышает 0.7 град, что соответствует увеличению растягивающих макронапряжений в металле шва по сравнению с основным материалом на 0.6 ГПа.

Известно [16], что в образцах Ti-6Al-4V, полученных аддитивными технологиями, как правило, возникают остаточные упругие макронапряжения растяжения. Поэтому можно утверждать, что в металле шва возрастают упругие макронапряжения растяжения.

Микродеформация є кристаллической решетки α -фазы в металле шва, определяемая по уширению рентгеновских пиков, также возрастает (табл. 1), что может быть обусловлено как увеличением объемной доли полукогерентных β - и α "-фаз,



Рис. 4. STEM-изображения микроструктуры 3D-напечатанного сплава Ti–6Al–4V (а) и его сварного соединения (б).

так и увеличением плотности дислокаций, как скалярной так и избыточной [12].

Исследование микроструктуры методами оптической металлографии и STEM

При химическом травлении поперечных сечений образцов со сварными соединениями на оптических изображениях выявляются три зоны: зона плавления, зона термического влияния и зона основного материала вдали от шва (рис. 3). Из рис. 3 видно, что микроструктура как 3D-напечатанного сплава Ti–6Al–4V, так и его сварного соединения состоит из столбчатых первичных β -зерен, поперечные размеры которых имеют близкие значения (рис. 3, табл. 2). Последнее свидетельствует о том, что в процессе кристаллизации ванны расплава, образующейся при первом проходе, имеет место эпитаксиальный рост первичных β -зерен.

Как в основном материале, так и в металле шва 3D-напечатанного сплава Ti–6Al–4V в первичных β -зернах наблюдается пластинчатая структура α -фазы (рис. 4). Пластины α -фазы унаследованы от α '-мартенсита, образовавшегося в процессе фазового превращения $\beta \rightarrow \alpha$ ' вследствие высокой скорости охлаждения ванны расплава, формирующейся как в процессе 3D-печати, так и при электронно-лучевой сварке. В отличие от первичных β -зерен, средние поперечные размеры пластин α -фазы в зоне плавления оказываются несколько меньше по сравнению с основным мате-

Таблица 2. Средние поперечные размеры первичных β -зерен (D_{β}) и мартенситных пластин (d_{α}) в основном материале (BM) и в металле шва (FZ) 3D-напечатанного сплава Ti-6Al-4V

D_{β} ,	МКМ	d_{α} , нм		
BM	FZ	BM	FZ	
900	1000	600	400	

БОЯНГИН и др.



Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения микроструктуры 3D-напечатанного сплава Ti–6Al–4V, полученные методом TEM в основном материале вдали от шва: а – светлопольное изображение, б – микродифракционная картина, в, г – темнопольные изображения в близкорасположенных рефлексах: 021, принадлежащем плоскости обратной решетки ($01\overline{2}$) α + 123, принадлежащем плоскости ($\overline{3}01$) α ", (в) и $\overline{112}$ ($1\overline{10}$) β + 023 α " (г). (ЭК – экстинкционный контур.)

риалом (табл. 2). Кроме того, на электронномикроскопических изображениях, полученных в режиме STEM, видно, что как в 3*D*-напечатанном сплаве так и в его сварном соединении по границам пластин α -фазы выделяются прослойки вторых фаз.

Исследование микроструктуры методом ТЕМ

Летальные исследования микроструктуры 3D-напечатанного сплава Ti-6Al-4V показали. что вдали от шва в основном материале внутри αпластин присутствует нанокристаллическая α"-фаза, по их границам — двухфазные прослойки ($\beta + \alpha''$) (рис. 5). На микродифракционной картине (рис. 5б) наблюдаются рефлексы, принадлежащие плоскостям обратных решеток α -, β - и α "-фаз: (01 $\overline{2}$) α -фазы, $(1\overline{1}0)$ β-фазы и $(\overline{3}01)$ α"-фазы. Это означает, что направления осей зон отражающих плоскостей данных фаз близки к направлению падающего пучка и между собой. В данном примере для α-и β-фаз выполняется следующее ориентационное соотношение: $[01\overline{2}] \alpha // [1\overline{1}0] \beta$. Минимальную энергию имеет межфазная β/α-граница, если выполняется ориентационное соотношение Бюргерса [001]α // [110]β [17].

Отклонение от ориентационного соотношения Бюргерса означает, что представленная на рис. 5 межфазная β/α граница имеет повышенную энергию.

Для межфазных границ α/α " на рис. 56 для осей зон отражающих плоскостей выполняется следующие ориентационное соотношение: $[01\overline{2}]\alpha$ // $[\overline{3}01]\alpha$ ". Близкорасположенные рефлексы фаз α и α " означают, что отражающие плоскости близки к параллельному расположению: $(100)\alpha$ // $(020)\alpha$ ", $(021)\alpha$ // $(123)\alpha$ ", $(\overline{1}21)\alpha$ // $(103)\alpha$ ". На темнопольном изображении в близкорасположенных рефлексах данных фаз видимыми яв-

ляются как тело пластины α фазы в экстинкционном контуре, так и расположенная в строчку нанокристаллическая α " фаза (рис. 5в).

Предположительно α "-фаза образовалась из β -фазы вследствие фазового перехода $\beta \rightarrow \alpha$ " $\rightarrow \alpha$. Однако подтвердить данное предположение ориентационными соотношениями между β - и α "-фазами в данной работе не удалось, т.к. темнопольное изображение зернограничной прослойки получено в близкорасположенных рефлексах: 1 12, принадлежащем плоскости обратной решетки (110) β фазы, и в одиночном рефлексе 023 α " фазы. Известно [18], что между β - и α "-фазами наблюдаются ориентационные соотношения (110) β // (001) α " и [111] β // [101] α ".

Образование α"-фазы при 3D-печати титанового сплава Ti–6Al–4V обнаружено также в [19].

В металле шва нанокристаллические частицы α "-фазы также располагаются как внутри α -зерен, так и в зернограничных прослойках (рис. 6в). На рис. 6в для межфазных границ α/α " выполняются следующие ориентационные соотношения: $[\overline{2}2\overline{1}]\alpha//[12\overline{2}]\alpha$ ", $(110)\alpha//(2\overline{2}\overline{1})\alpha$ ", $(012)\alpha//(201)\alpha$ ". На рис. 6д представлено темнопольное изображение в рефлексе 020, принадлежащем плоскости обратной решетки ($\overline{1}00$) α "-фазы. Частицы α "-фазы являются нанокристаллическими и расположены также в α фазе. Ориентационное соотношение в этом случае следующее: $[\overline{2}2\overline{1}]\alpha//[\overline{1}00]\alpha$ ".

На темнопольном электронно-микроскопическом изображении (рис. 6г), полученном в рефлексе, принадлежащем α - и α "-фазам, но при большем увеличении, чем на рис. 6в, вблизи некоторых нанокристаллических частиц наблюдаются экстинкционные контуры, свидетельствующие о наличии упругих микронапряжений. Известно [20], что упругие поля напряжений в основной фазе, как правило, возникают вблизи ко-



Рис. 6. Электронно-микроскопические изображения микроструктуры металла шва 3D-напечатанного сплава Ti–6Al–4V, полученные методом TEM: а – светлопольное изображение, б – микродифракционная картина, в – темнопольное изображение в близкорасположенных рефлексах: $110(\overline{2}2\overline{1})\alpha$ -фазы + $2\overline{2}\overline{1}(12\overline{2})\alpha$ "-фазы (в), то же изображение при большем увеличении (г) и темнопольное изображение в рефлексе 020 ($\overline{1}00$) α "-фазы (д). (ЭК – экстинкционный контур.)

герентных частиц. Из-за разницы в параметрах решетки α (a = 0.292 нм, b = 0.505 нм, c = 0.462 нм) и α " фаз (a = 0.301 нм, b = 0.491 нм, c = 0.463 нм) [18] в орторомбических координатах частицы α"-фазы могу быть только полукогерентными. Наряду с экстинкционными контурами, источниками которых являются частицы α"-фазы, в образцах 3Dсплава Ti-6Al-4V, а также их сварных соединениях наблюдаются экстинкционные контуры в пластинах α-фазы, простирающиеся от одной границы до противоположной (рис. 5а). Очевидно, что появление последних обусловлено накоплением избыточной плотности дислокаций в α-зернах [21]. Таким образом, в металле шва 3D напечатанного сплава в пластинах α фазы и в прослойках между пластинами в В фазе возрастает плотность частиц нанокристаллической α" фазы. Межфазные α/α" границы наряду с избыточными дислокациями одного знака являются источниками микронапряжений.



Рис. 7. Распределение микротвердости вдоль секущей поперек сварного шва 3D-напечатанного сплава Ti-6Al-4V.

Измерение микротвердости сварного соединения

Распределение микротвердости H_{μ} вдоль секущей, расположенной поперек шва, представлено на рис. 7. Видно, что микротвердость сварного соединения значительно больше микротвердости основного материала.

Высокая плотность нанокристаллических частиц α "-фазы внутри α -зерен обусловливает увеличение микротвердости сварного соединения по механизму дисперсионного упрочнения. Увеличение микротвердости может быть также связано с ростом упругих микронапряжений на межфазных границах α — α ". Известно [22], что аддитивный вклад в предел текучести и, соответственно, в микротвердость дают упругие микронапряжения и напряжения, необходимые для преодоления дислокацией частиц второй фазы по механизму Орована. Увеличение микротвердости при пластической деформации титановых β сплавов авторы [23] также связывали с образованием нанокристаллической α " фазы.

выводы

1. При электронно-лучевой сварке в двухсторонних сварных соединениях изделий из сплава Ti–6Al–4V, полученных методом EBF³, образуются столбчатые первичные β -зерна, размеры которых близки к размерам первичных β -зерен в основном материале. Внутренняя структура столбчатых первичных β -зерен представлена пластинами α -фазы, унаследованными от α '-мартенсита.

2. В металле шва изменяются параметры твердого раствора на основе α-Ті по сравнению с материалом вдали от шва, что свидетельствует об уменьшении концентрации атомов ванадия и элементов внедрения в твердом растворе на основе α-Ті.

3. Фазовый состав металла шва не изменяется по сравнению с материалом вдали от шва. Основной фазой как в металле шва так и в 3D-напечатанном сплаве Ti–6Al–4V является α-фаза, вторыми фазами — β-Ті и α"-Ті, однако объемные доли последних в металле шва увеличиваются по сравнению с основным материалом вдали от шва.

4. Увеличение микротвердости металла шва по сравнению с микротвердостью основного материала обусловлено увеличением плотности частиц нанокристаллической α" фазы.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0010.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rafi H.K., Karthik N.V., Gong H., Starr T.L., Stucker B.E. Microstructures and Mechanical Properties of Ti6Al4V Parts Fabricated by Selective Laser Melting and Electron Beam Melting // J. Mater. Eng. Perform. 2013. V. 22. № 12. P. 3872–3883.
- Zhang D., Sun S., Qiu D., Gibson M.A., Dargusch M.S., Brandt M., Qian M., Easton M. Metal Alloys for Fusion-Based Additive Manufacturing // Adv. Eng. Mater. 2018. V. 20. P. 1700952.
- 3. *Hasan S.F., Casey R.S., Kazunori H.* Metal Additive Manufacturing for Microelectromechanical Systems: Titanium Alloy (Ti–6Al–4V)-based Nanopositioning Flexure Fabricated by Electron Beam Melting // Sens. Actuators. A: Physical. 2016. V. 249. P. 284–293.
- Petrov A.K. Main Directions in the Development of Additive Technologies for Micron-resolution Printing // Inorg. Mater. 2017. V. 53. № 12. P. 1349–1359.
- 5. Башенко В.В. Электронно-лучевые установки. М.: Машиностроение, 1972. 168 с.
- 6. *Илларионов А.Г., Попов А.А.* Технологические и эксплуатационные свойства титановых сплавов. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. 137 с.
- Wang Q., Liu J.H., Lu Z.X., Chen D.L. Cyclic Deformation of Dissimilar Welded Joints Between Ti–6Al– 4V and Ti17 Alloys: Effect of Strain Ratio // Mater. Sci. Eng. A. 2014. V. 598. P. 122–134.
- Liu J., Gao X., Zhang L., Zhang J. Effects of the Heterogeneity in the Electron Beam Welded Joint on Mechanical Properties of Ti6Al4V Alloy // J. Mater. Eng. Perform. 2015. V. 24. P. 319–328.
- Xiaohui Chen, Jia Zhang, Xin Chen, Xu Cheng, Zheng Huang. Electron beam welding of laser additive manufacturing Ti-6.5Al-3.5Mo-1.5Zr-0.3Si titanium alloy thick plate // Vacuum. 2018. V. 151. P. 116–121.
- Hanchen Yu, Fangzhi Li, Jingjing Yang, Jianjun Shao, Zemin Wang, Xiaoyan Zeng. Investigation on laser welding of selective laser melted Ti–6Al–4V parts: Weldability, microstructure and mechanical properties // Mater. Sci. Eng. A. 2018. V. 712. P. 20–27.

- Panin A., Kazachenok M., Perevalova O., Martynov S., Panina A., Sklyarova E. Continuous Electron Beam Post-Treatment of EBF³-Fabricated Ti–6Al–4V Parts // Metals. 2019. V. 9. № 6. P. 699.
- Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Металлургия, 1970. 328 с.
- Perevalova O.B., Panin A.V., Kazachenok M.S. Effect of Substrate Cooling on the Microstructure and Phase Composition of Ti–6Al–4V Titanium Based Alloy Products Obtained Using Additive Technologies // Technical Physics. 2020. V. 65. № 3. P. 392–399.
- 14. Бондар А.А., Великанова Т.Я., Даниленко В.М., Дементьев В.М., Козлов Э.В., Лукашенко Г.М., Сидорко В.Р., Штерн Д.М. Стабильность фаз и фазовые равновесия в сплавах переходных металлов. Киев: Наукова Думка, 1991. 200 с.
- 15. *Прядко Т.В.* Особенности гидрирования сплавов системы Ti–V // Металлофизика. Новейшие технологии. 2015. Т. 37. № 2. С. 243–255.
- 16. 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. T. 119. № 11. С. 1138-1146.
- Мурзинова М.А., Жеребцов С.В., Салищев Г.А. Зависимость удельной энергии межфазной энергии β/α границы в титановом сплаве ВТ6 от температуры нагрева в интервале 600–975°С. // ЖЭТФ. 2016. Т. 149. Вып. 4. С. 815–826.
- Duerig T.W., Albrecht J., Richter D., Fischer P. Formation and reversion of stress induced martensite in Ti– 10V-2Fe-3Al // Acta Metal. 1982. V. 30. P. 2161– 2172.
- Kazantseva N., Krakhmalev P., Thuvander M. Yadroitsev I., Vinogradova N., Ezhov I. Martensitic transformations in Ti-6Al-4V (ELI) alloy manufactured by 3D printing // Materials Characterization. 2018. V. 146. P. 101–112.
- Хирш П., Хови А, Николсон Р., Пэшли Д., Уэлан М. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир, 1968. 574 с.
- Kozlov E.V., Trishkina L.I., Popova N.A., Koneva N.A. Dislocation physics in the multilevel approach to plastic deformation // Phys. Mesomech. 2011. V. 14. № 5–6. P. 283–296.
- 22. Трефилов В.И., Моисеев В.Ф., Печковский Э.П., Горная И.Д., Васильев А.Д. Деформационное упрочнение и разрушение поликристаллических металлов. Киев: Наукова думка, 1989. 256 с.
- Zhang Yacen, Liu Huiqun, Yi Danging, Wang Bin, Jiang Yong, Hu Tao, Xiao Yu, Yang Qi. Stress-induced α" phase in a beta Ti-19Nb-1/5Mo-4Zr-8Sn alloy // Materials Characterization. 2018. V. 140. P. 247-258.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 539.211:539.612

ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОГО УФ ИЗЛУЧЕНИЯ НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ НА СТРУКТУРУ И АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

© 2021 г. С. И. Миколуцкий^{а, *}, Ю. В. Хомич^а

^аИнститут электрофизики и электроэнергетики РАН, Дворцовая наб., 18, Санкт-Петербург, 191186 Россия

*e-mail: mikolserg@mail.ru Поступила в редакцию 26.06.2020 г. После доработки 17.09.2020 г. Принята к публикации 23.09.2020 г.

Экспериментально исследовано влияние лазерного УФ излучения на структуру и адгезионные свойства таких материалов, как хромированная бронза, нержавеющие жаропрочные аустенитные хромоникелевые стали, медь. Показано, что микроструктурирование поверхности элементов диффузионно-сварного соединения позволяет улучшить его механические свойства в виде предела прочности и относительного удлинения. Приведены результаты по лазерной перфорации медной прослойки и лазерному микроструктурированию поверхности керамических заготовок, способствовавшим повышению механических свойств сварного соединения $Si_3N_4/Cu/Si_3N_4$.

Ключевые слова: УФ-излучение, лазерное микроструктурирование, сталь, бронза, металлокерамика, диффузионная сварка, наносекундный импульс

DOI: 10.31857/S001532302102008X

введение

Структурирование поверхности металлов в микронном и субмикронном масштабе приводит к изменению их электрических, адгезионных, тепловых, электронно-эмиссионных и излучательных свойств. Например, можно добиться увеличения прочности совместно с пластичностью в металлах и сплавах [1] или контролируемого изменения электрических свойств поверхности проводников и диэлектриков [2]. За счет микро- и наноструктурирования поверхности заготовок для диффузионной сварки разнородных материалов, широко применяемой в атомной, авиационной, космической и других областях промышленности, науки и техники, возможно улучшение механических свойств сварного шва [3] и качества соединения в нелом.

Учитывая вышесказанное, большой практический интерес представляет разработка физических основ новых производительных методов создания рельефов с характерными микронными и особенно субмикронными периодами на поверхности таких материалов, как широко используемые металлические сплавы и сверхтвердые тугоплавкие керамики. Хорошо зарекомендовавшим себя инструментом для обработки таких материалов в последние десятилетия стало лазерное микро- и наноструктурирование. К его методам относятся: лазерная литография с использованием всевозможных масок и шаблонов [4, 5], интерференция двух или более лазерных пучков на поверхности или в объеме материала [6], создание эффекта ближнего поля при комбинации лазерного луча с иглой атомно-силового микроскопа [7]. Недостатками таких методов являются их многостадийность (оптическая и наносферная литография), низкая производительность (комбинация лазерного луча с зондом микроскопа), использование сложного и дорогостоящего оборудования (структурирование с помощью фемтои пикосекундных лазеров).

Одним из перспективных методов получения микро- и нанорельефов является метод прямого лазерного наноструктурирования [8-10]. Благодаря своей простоте, производительности, возможности обрабатывать с высокой точностью достаточно большие площади поверхностей сложной формы этот метод находит широкое применение в науке и технике. При этом чем короче длина волны и длительность импульсов излучения, тем большая дисперсность структур достигается при лазерной обработке поверхностей [8]. В связи с этим целесообразно использовать лазеры, генерирующие наносекундные импульсы в УФ- и ВУФ-диапазоне [11, 12]. Обладая достаточно высокой мощностью и эффективностью они способны служить перспективным инструментом



Рис. 1. Схема установки для лазерного микроструктурирования: *I* – Nd:YAG-лазер; *2* – затвор; *3* – калиброванный измеритель энергии; *4* – полупрозрачное зеркало; *5* – приемник излучения, *6* – конденсор; *7* – диафрагма; *8* – проекционная линза; *9*, *10* – флюоритовые окна; *11* – облучаемый образец; *12* – газовая камера, *13*, *14* – вентили; *15* – вакуумный насос; *16* – манометр, *17* – вентиль, *18* – газовый баллон, *19* – трехкоординатный подвижный столик.

для совершенствования методов улучшения поверхностных свойств металлов и сплавов.

В настоящей работе исследовано влияние лазерного излучения УФ диапазона на структуру поверхности и адгезионные свойства таких материалов, как медь, хромированная бронза и нержавеюшая сталь, а также на механические свойства соединений, полученных при их диффузионной сварке.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В качестве источника излучения использовали импульсно-периодический Nd:YaG-лазер, генерирующий третью гармонику ($\lambda = 0.355$ мкм). Энергия в импульсе достигала 8 мДж при дли-

тельности $\tau = 10$ нс и частоте повторения f = 100 Гц. Схема установки для микро- и наноструктурирования поверхности исследуемых материалов показана на рис. 1. Излучение от лазера 1 направляется к затвору 2. Калибровка энергии лазерного импульса осуществляется при помощи измерителя энергии 3 NOVA II с пироэлектрическим датчиком. Далее лазерное излучение попадает на полупрозрачное зеркало 4. Около 90% энергии излучения направляется на конденсор 6, а небольшая часть (~10%) поступает на приемник излучения 5. Приемник излучения входит в узел подсчета лазерных импульсов. Далее излучение направляется в формирующую оптическую систему, состоящую из конденсора 6, диафрагмы 7 и проекционной линзы 8. Система 6-8 обеспечивает изменения диаметра поперечного сечения лазерного пучка в плоскости обрабатываемой поверхности в диапазоне от 20 мкм до 500 мкм. После формирующей оптической системы излучение попадает в камеру 12 с флюоритовыми окнами 9 и 10, где закрепляется образец 11. Камера вместе с образцом устанавливается на трехкоординатном столике 19, состоящем из трех моторизованных подвижек. Данная экспериментальная установка позволяла обрабатывать образцы в различных режимах: при неподвижном пятне, при сканировании лазерного пучка по поверхности образца с определенной скоростью, а также в режиме сверления микроотверстий при перемещении пучка от одного пятна к другому.

В основном, для экспериментов использовали образцы цилиндрической формы высотой 10 мм и диаметром 15 мм. Образцы из CuCr-бронзы и нержавеющей стали подвергали только механической обработке, вследствие чего на необлученной поверхности наблюдали борозды шириной до нескольких десятков микрометров и высотой около 10 мкм. на склонах которых можно было различить микроострия и структуры в виде выступов с размерами от 1 до 5 мкм. Дополнительную полировку поверхности не проводили, так как метод прямого лазерного микро- и наноструктурирования при достаточной энергии позволял удалять незначительные дефекты рельефа и обрабатывать поверхность при грубой подготовке "из-под станка", т.е. перепадах высот рельефа около 10 мкм. Медные прокладки для сверления микроотверстий были изготовлены из медной фольги марки М1 толщиной 100 мкм.

Обработанные поверхности образцов исследовали с помощью профилометра NewView 7300 (ZYGO Corp.), сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Phenom Pro и атомно-силового микроскопа (ACM) Alpha 300 (WITec).

Для определения адгезионных свойств исследуемых образцов проводили их диффузионную сварку, осуществляемую либо в условиях горячего изостатического прессования, либо посредством сварочной камеры с пневмоцилиндром, который может развивать усилия до 5500 кH, и нагревом свариваемых деталей токами высокой частоты. После чего проводили механические испытания полученных соединений.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ

Обработку образцов из CuCr-бронзы проводили лазерным пучком диаметром около 200 мкм при сканировании пучка по поверхности со скоростью перемещения по горизонтали от 0.5 до 1 мм/с. Так как частота следования импульсов излучения составляла 100 Гц, то смещение лазерного пятна за время между импульсами составляло величину от 10 до 20 мкм. Смещение пучка по вертикали при движении в обратном направлении также составляло около 15 мкм. При сравнительно малой скорости сканирования на каждый участок облучаемой поверхности приходилось более 100 импульсов. Плотность энергии в импульсе варьировалась от 0.2 до 1.7 Дж/см².

Исследование обработанной наносекундными лазерными импульсами поверхности бронзы выявило образование шарообразных субмикронных структур. На рис. 2 приведено СЭМ-изображение поверхности CuCr-бронзы после сканирования лазерным пучком с плотностью энергии в импульсе 0.85 Дж/см². На рис. 2а видны светлые участки продольных холмообразных структур, расположенных на расстоянии нескольких микрометров друг от друга. На их вершинах наблюдаются шарообразные структуры. При ближайшем рассмотрении (рис. 2б) они напоминают застывшие капли на ножках-подставках. Верхняя часть элемента субмикронной структуры сферическая, ее диаметр составлял около 600 нм. У ножки, на которой расположена капля, длина примерно 1 мкм. Диаметры конической ножки у разных структур отличаются и лежат в диапазоне от 350 нм (почти в 2 раза меньше диаметра вершины) до 600 нм, что примерно равно диаметру верхней части элемента структуры.

При достаточно низких плотностях энергии около 0.3 Дж/см² количество шарообразных структур на единицу площади невелико – несколько структур на 100 мкм². С ростом плотности энергии в импульсе пространственная плотность таких структур увеличивается. Причем наибольшая пространственная плотность новых структур около 20 на 100 мкм² наблюдается при плотностях энергии 0.85 Дж/см² (рис. 2а). При более высоких плотностях энергии количество таких структур уменьшается, и уже выше 2 Дж/см² они практически не заметны. Причем наблюдается некоторая корреляция между количеством шарообразных структур и изменением концентрации хрома в





Рис. 2. СЭМ-изображение поверхности CuCr-бронзы после обработки сканирующим пучком наносекундных импульсов с плотностью энергии 0.85 Дж/см²: (а) общий вид; (б) увеличенное изображение.

приповерхностном слое бронзы, что является темой для дальнейших исследований.

При обработке стали марки 12X18H10T (в % мас. С < 0.12; Si < 0.8; Mn < 2; Ni 9–11; S < 0.02; P < < 0.035; Cr 17–19; Cu < 0.3; Ti 0.4–1) при том же диаметре лазерного пучка, частоте следования импульсов и схожей механической обработке наиболее развитая поверхность наблюдалась при плотностях энергии 1.1 Дж/см² (рис. 3а). При скорости сканирования лазерным пучком 1 мм/с наблюдается сильное оплавление поверхности. Борозды от механической обработки в процессе оплавления начинают разбиваться, образуются круглые холмообразные островки с поперечными размерами от 5 до 10 мкм и высотой приблизительно 500 нм (рис. 3а).

При понижении скорости сканирования до 0.25 мм/с при той же плотности энергии 1.1 Дж/см² наблюдается прежний рельеф в виде борозд шириной около 10 мкм (рис. 3б), однако многочисленных следов оплавления, как на рис. 3а, не за-



Рис. 3. Изображение поверхности стали 12X18H10T после обработки сканирующим пучком Nd:YAG лазера при плотности энергии 1.1 Дж/см²: (а) скорость сканирования 1 мм/с; (б) скорость сканирования 0.25 мм/с.

метно. Это, скорей всего, является следствием дальнейшего оплавления и удаления части материала с поверхности образца.

Таблица 1. Результаты механических испытаний диффузионно-сварных соединений сталей и бронзы

Обработка	Предел прочности, МПа
1	242
2	240
3	263
4	416
5	474

На рис. Зб также видно несколько одиночных структур округлой формы диаметром 1 мкм, которые похожи на шарообразные структуры, возникающие при обработке бронзы. Видно, что образование таких округлых структур происходит вдоль кривых червеобразных борозд, но их пространственная плотность по сравнению со структурами на бронзе не высока.

Далее для сравнения адгезионных свойств обработанных лазерным излучением поверхностей бронзы и нержавеющей стали были получены их диффузионно-сварные соединения в условиях горячего изостатического прессования. Рассматривали три группы заготовок: без обработки (1), с обработанной поверхностью стали (2), обработанными поверхностями стали и бронзы (3). Сварку проводили при одинаковых параметрах в камере высокого давления в течение 3 ч. Из сваренной заготовки вырезали не менее трех аналогичных образцов и испытывали их на статическое растяжение при комнатной температуре. Результаты испытаний представлены в табл. 1.

Как видно, предел прочности сварного соединения необработанных стали и хромированной бронзы в среднем составляет 242 МПа, причем обработка только стальной заготовки (2) не дала приращения предела прочности сварного шва наблюдалось некоторое уменьшение с 242 до 240 МПа, которое, впрочем, можно отнести к погрешностям измерений. При обработке же одновременно двух поверхностей (3) качество сварного соединения улучшается – предел прочности увеличивается на 9% – с 242 до 263 МПа, оставляя место для дальнейших исследований, подборки оптимальных режимов лазерной обработки и диффузионной сварки. Также положительный эффект наблюдается при диффузионной сварке сталей марок 12X18H10T и 09X17H (в % мас. C < 0.09; Si 0.4–0.8; Mn < 0.5; Ni 0.8–1.2; S < 0.025; P < 0.03; Cr 15.6–17.6; Cu < 0.25). В табл. 1 представлены значения предела прочности сварных соединений при необработанных поверхностях сталей (4) и обработанных лазерным излучением с плотностью энергии около 2 Дж/см² (5). Во втором случае предел прочности на 14% выше.

Помимо обработки материалов в режиме сканирования экспериментальная установка позволяет проводить сверление микроотверстий в металлической фольге с определенными диаметром и расстоянием между отверстиями. Такое микроструктурирование приводит к интенсивной деформации металла прокладки, снижает сварочные давления и повышает скорость формирования физического контакта при диффузионной сварке керамик или разнородных материалов с применением металлической прослойки.

Для экспериментов по соединению керамики из нитрида кремния были использованы прокладки, изготовленные из медной фольги марки М1 толщиной 100 мкм. В них просверлили отверстия диаметром около 30 мкм с расстоянием между отверстиями в 125 мкм (рис. 4). Также для улучшения конструкционной прочности соединения установка позволила дополнительно обработать керамические поверхности: по прямоугольной сетке 8 × 8 мм с шагом 1 мм были сформированы углубления диаметром 0.1 мм и глубиной 2 мм.

Для сравнения механических свойств диффузионно-сварных соединений, полученных посредством сварочной камеры с пневмоцилиндром, проводили экспериментальные исследования материалов после различных вариантов обработки: со сплошными медными прокладками (1); с микроструктурированными медными прокладками (2); с микроструктурированными медными прокладками и облученной поверхностью керамики (3). Результаты представлены в табл. 2.

При температуре сварки 1000–1050°С использование сплошной медной прослойки дает предел прочности полученного соединения около 61 МПа, при этом относительное удлинение составляет 22% (табл. 2).

При применении перфорированных прокладок прочностные характеристики составили 77— 82 МПа. Дополнительное нанесение отверстий на керамические поверхности дало увеличение прочности до 85—91 МПа. Относительное удлинение для второй и третьей групп образцов также увеличивается до 32 и 33%, соответственно. Из этого можно сделать вывод, что предварительная лазерная обработка поверхностей элементов соединения существенно улучшает механические свойства шва при диффузионной сварке.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выявленные на поверхности хромированной бронзы при воздействии наносекундного излучения Nd:YaG-лазера структуры в виде субмикронных сферических капель на ножках располагаются на характерном расстоянии между ними 2-3 мкм (рис. 2). Их развитие может быть обусловлено совместным действием плавления и испарения в определенном диапазоне плотностей энергии выше порога плавления. Модуляция рельефа поверхности, к примеру, в виде капиллярных волн с характерными для металлов и сплавов микронными периодами [13] приводит к соответствуюшей модуляции температуры и испарительного давления вдоль поверхности в виде некоторой двумерной квазипериодической решетки. Расплав при таком неоднородном испарении выдавливается вдоль поверхности в места минимумов испарительного давления, где и происходит выброс жидких струй расплава преимущественно в направлении перпендикулярном поверхности.



Рис. 4. Данные профилометрии обработанной поверхности медной фольги.

При этом силы поверхностного натяжения приводят к формированию сферических капель на концах этих струй на заключительной стадии их развития, когда заканчивается действие импульсного испарительного давления и начинается затвердевание расплава [14].

Стоит отметить, что такой микрорельеф похож на микроструктуры, получаемые при облучении поверхности металлов и сплавов фемтосекундными лазерными импульсами [15]. При такой длительности импульсов и мощности энергии образование подобных структур объясняется вспениванием приповерхностного слоя, расширением и его отколом с дальнейшим формированием наноструктур при затвердевании расплава [15]. Для наносекундных длительностей импульсов вопрос о механизмах формирования шарообразных микроструктур остается открытым.

Улучшение механических свойств (увеличение предела прочности, табл. 1) сварного соединения из стали и бронзы, вероятно, вызвано уменьшением среднего размера зерен, сформировавшихся в процессе предварительной лазерной обработки. Это существенным образом влияет на кинетику формирования твердофазного соединения, ускоряя схлопывание микропор [16], и позволяет уменьшить температуру процесса свар-

Таблица 2. Результаты механических испытаний диффузионно-сварных соединений керамики посредством медной прокладки

Обработка	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %
1	61	22
2	80	32
3	88	33

ки. Известно, что коэффициент диффузии по границам зерен может на порядки превышать его значения в объеме зерен [16]. Создание поверхностных наноструктур может улучшить качество соединения как за счет большей плотности сетки границ зерен, обеспечивающих более активную диффузию в материале, так и в результате облегченной пластической деформации ультрамелкозернистого материала. Второй причиной улучшения механических свойств сварного соединения может являться более равномерное распределение деформации в соединениях с предварительной лазерной обработкой поверхности, приводящее к более эффективному диффузионному схлопыванию пор в зоне соединения.

Изменение напряженно-деформированного состояния прокладки и прилегающей к ней области также приводит к улучшению механических свойств сварного соединения керамика—металл керамика при использовании микроструктурированных прокладок по сравнению со сплошными.

Исследования влияния перфорированных прокладок на кинетику формирования физического контакта металл-керамика и прочностные характеристики полученных сварных соединений показали: металл прокладки подвержен деформации по схеме "давление + сдвиг" и деформируется с высокой скоростью $(3.5 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1})$. Такое поведение обусловлено изменением напряженно-леформированного состояния перфорированной прокладки (по сравнению со сплошной) в процессе её деформации [17, 18]. В этом случае более значительные сдвиговые деформации возникают во всём объёме металла прокладки, и распределены они более равномерно по контактной поверхности, чем в случае сплошной прокладки, где эти деформации развиты лишь в краевой области. Выбранные размеры и шаг отверстий обеспечили трансформацию перфорированной прокладки в процессе сварки в сплошную, что увеличивает прочность сварного соединения вследствие снижения послесварочных остаточных напряжений и контактного упрочнения пластичной прокладки [17]. Кроме того, повышение химической активности материала прокладки и его взаимодействие со свариваемым материалом и вышеописанные факторы позволили повысить предел прочности шва на 30% (табл. 2) при использовании перфорированной прокладки.

Еще одна причина повышения прочности сварного соединения по мнению авторов связана с появлением армированных каналов в керамике. Если в контактной поверхности керамики создать систему отверстий, то при сварке металл прокладки начнет затекать в эти отверстия вследствие развития деформаций. Постепенно отверстия заполнятся металлом, и приконтактная зона керамического материала будет представлять собой "композит" – "хрупкая матрица-пластичные волокна".

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены экспериментальные исследования влияния УФ-лазерного излучения на структуру и адгезионные свойства стали, меди и хромированной бронзы. В процессе обработки поверхности бронзы наносекундными импульсами Nd:YaG-лазера выявлены шарообразные структуры диаметром около 500 нм на конических ножках высотой 1 мкм. При этом определен диапазон плотностей энергий ($0.3-2 \text{ Дж/см}^2$), в котором формируются данные структуры, и установлена зависимость их пространственной плотности от энергии излучения. Применение таких структур возможно в области формирования электрогидродинамических потоков, а также изменения гидрофильных свойств поверхностей.

Показано, что микроструктурирование элементов диффузионно-сварного соединения из нержавеющих сталей и хромированной бронзы позволяет улучшить его механические свойства в виде увеличения предела прочности на 15%. Помимо этого лазерная перфорация медных прослоек в соединении керамика-металл-керамика позволяет интенсифицировать пластическую деформацию прокладки, тем самым увеличивая предел прочности соединения до 77-82 МПа, а величину относительного удлинения до 28-38% по сравнению с 53-75 МПа и 18-30% для сплошных прокладок; причем в случае сочетания микроструктурированных и прокладок и поверхности керамики достигается прочность в среднем в 1.45 раза больше, чем прочность соединения со сплошной прокладкой и необработанной поверхностью керамики при одновременном увеличении средних значений относительного удлинения почти на 50%.

Таким образом, лазерное микроструктурирование позволяет снизить основные параметры процесса сварки, при которых формируются высокопрочные соединения, а именно время, давление и температуру, что в целом открывает возможность улучшения качества соединения металлических сплавов при диффузионной сварке за счет лазерной обработки поверхностей заготовок.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках темы № 0057-2019-0005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Matsui I., Kawakatsu T., Takigawa Y., Uesugi T., Higashi K. Fabrication of bulk nanocrystalline Fe–Ni alloys with high strength and high ductility by an electrodeposition // Mater. Let. 2014. V. 116. P. 71–74.

- Lu L., Shen Y., Chen X., Qian L., Lu K. Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper // Science. 2004. V. 304. P. 422–426.
- Хазгалиев Р.Г., Имаев М.Ф., Мулюков Р.Р., Сафин Ф.Ф. Модифицирование поверхности прослойки никеля для делокализации деформации при сварке давлением образцов титанового сплава и нержавеющей стали // Письма о материалах. 2015. Т. 5(2). С. 133–137.
- Сейсян Р.П. Нанолитография в микроэлектронике // ЖТФ. 2011. Т. 81(8). С. 1–14.
- Hong M.H., Wang Z.B., Lukyanchuk B.S., Tan L.S., Chong T.C. From transparent particle light enhancement to laser nanoimprinting // J. Laser Micro/Nanoengin. 2006. V. 1. P. 61–66.
- Marconi M.C., Wachulak P.C. Extreme ultraviolet lithography with table top lasers // Prog. Quantum. Electron. 2010. V. 34. P. 173–190.
- Lu Y.F., Hu B., Mai Z.H., Wang W.J., Chim W.K., Chong T.C. Laser-SPM based nanoprocessing of electronics materials // Jap. J. Appl. Phys. 2001. V. 40. P. 4395–4398.
- Хомич В.Ю., Шмаков В.А. Механизмы и модели прямого лазерного наноструктурирования материалов // УФН. 2015. Т. 185. С. 489–499.
- Ёлкин В.Н., Малинский Т.В., Миколуцкий С.И., Хасая Р.Р., Хомич Ю.В., Ямщиков В.А. Влияние облучения наносекундными лазерными импульсами на структуру поверхности сплавов металлов // ФХОМ. 2016. № 6. С. 5–12.
- Mikolutskiy S.I., Khasaya R.R., Khomich Yu.V., Yamshchikov V.A. Formation of various types of nanostructures on germanium surface by nanosecond laser pulses // J. Phys. Conf. Ser. 2018. V. 987. P. 012007.

- Вартапетов С.К., Жигалкин А.А., Лапшин К.Э., Обидин А.З., Хомич В.Ю., Ямщиков В.А. Исследование электроразрядного ВУФ лазера на молекулярном фторе // Квантовая электроника. 2006. Т. 36. № 5. С. 393–398.
- Хомич В.Ю., Ямщиков В.А. Основы создания систем электроразрядного возбуждения мощных CO₂-, N₂- и F₂-лазеров. М.: Физматлит, 2014. 164 с.
- Ахманов С.А., Емельянов В.И., Коротеев Н.И., Семиногов В.Н. Воздействие мощного лазерного излучения на поверхность полупроводников и металлов: нелинейно-оптические эффекты и нелинейно-оптическая диагностика // УФН. 1985. Т. 147. С. 675–745.
- 14. Вашуков Ю.А., Демичев С.Ф., Еленев В.Д., Малинский Т.В., Миколуцкий С.И., Хомич Ю.В., Ямщиков В.А. Лазерная обработка поверхности металлических сплавов для диффузионной сварки // Прикладная физика. 2019. № 1. С. 82–87.
- Ashitkov S.I., Komarov P.S., Ovchinnikov A.V., Struleva E.V., Zhakhovskii V.V., Inogamov N.A., Agranat M.B. Ablation and nanostructuring of metals by femtosecond laser pulses // Quantum Electron. 2014. V. 44. № 6. P. 535–539.
- 16. Мухаметрахимов М.Х. Твердофазная свариваемость листов титанового сплава ВТ6 при пониженной температуре // Письма о материалах. 2015. Т. 2. № 5. С. 194–197.
- Лямин Я.В. Модель трансформации перфорированной прокладки в сплошную при диффузионной сварке материалов // Вестник ПГТУ. Машиностроение, материаловедение. 2010. Т. 12. С. 25–31.
- Перевезенцев В.Н., Пупынин А.С., Свирина Ю.В. Анализ влияния пластической деформации на диффузионные свойства границ зерен // ФММ. 2005. Т. 100. № 1. С. 17–23.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.295:539.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДА НА ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ И МИКРОСТРУКТУРУ СПЛАВА Ti-10V-2Fe-3Al

© 2021 г. А. В. Желнина^{*a*, *}, М. С. Калиенко^{*a*, *b*}, Н. В. Щетников^{*a*}

^аПАО "Корпорация ВСМПО-АВИСМА", ул. Парковая, 1, Верхняя Салда, 624760 Россия

^bФГАОУ ВО "УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина", ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия *e-mail: avzhelnina@gmail.com

Поступила в редакцию 22.03.2020 г. После доработки 18.09.2020 г. Принята к публикации 22.09.2020 г.

Исследование структуры, фазового состава и деформационного поведения титанового сплава Ti– 10V–2Fe–3Al с различным содержанием углерода проведено методами растровой электронной сканирующей микроскопии (РЭМ), рентгеноструктурного фазового анализа (РФА). Показано, что по мере повышения содержания углерода в сплаве до предела его максимальной растворимости происходит увеличение дисперсности вторичной α -фазы и, как следствие, прочности сплава. После достижения предела растворимости углерода в структуре сплава наблюдаются частицы карбида титана, морфология и размеры которых аналогичны первичной α -фазе. Установлено, что частицы карбида титана не оказывают влияние на характеристики прочности и пластичности сплава при испытании на растяжение и сохраняют после деформации первоначальную форму. На этапе локализации деформации частицы карбида титана служат местами зарождения микропор.

Ключевые слова: титановый сплав Ti-10V-2Fe-3Al, предел прочности, микроструктура, карбид титана

DOI: 10.31857/S0015323021020108

введение

Титановые (α + β)-сплавы переходного класса, к которым относится сплав Ti-10V-2Fe-3Al благодаря комбинации механических свойств (удельной прочности, вязкости разрушения и усталостной прочности) широко используются в авиастроении для изготовления высокопрочных конструкционных элементов планера и узлов шасси [1, 2]. Технические требования к химическому составу сплава строго ограничивают содержание в сплаве легких элементов, а именно: не более 0.13 мас. % кислорода, 0.05 мас. % азота, 0.05 мас. % углерода, 0.015 мас. % водорода [3]. Атомы легких элементов имеют следующие размеры: кислород 60 пм, азот 71 пм, углерод 77 пм, водород 46 пм, и поэтому располагаются в междоузлиях кристаллической решетки титана (радиус октаэдрических пор в α-Ті 61 пм, тетраэдрических 33 пм в α-Ті и 44 пм в β-Ті). Углерод в титановых сплавах, как кислород и азот, является α-стабилизатором и расширяет температурную область стабильности α-фазы [4, 5]. Растворимость углерода в титане существенно меньше, чем азота и кислорода, предел растворимости углерода в

α-фазе порядка 0.48 мас. % (2 ат. %). Растворимость углерода в титановых сплавах зависит от химического и фазового состава сплава [6], так, например, предел растворимости углерода в широко используемом сплаве ТібАІ4V порядка 0.35 мас. %, в β-титановых сплавах предел растворимости существенно меньше, в сплаве Ti15Mo -0.006 мас. %, в сплаве Ti16Nb – 0.023 мас. % [7]. Когда концентрация углерода в кристаллической решетке превышает предел растворимости, углерод с титаном образуют новую фазу – карбид титана [8]. Данная фаза Ti_xC_y может иметь различную стехиометрию и, как следствие, различные физико-механические свойства. Карбид титана TiC имеет высокую температуру плавления (3140°С) и существенно больший модуль упругости (440 ГПа), чем у конструкционных титановых сплавов (115 ГПа).

Одни из первых данных по влиянию углерода на свойства титана были представлены в 1955 г. в работе [4], где было установлено, что углерод оказывает на свойства меньшее влияние, чем кислород и азот, хотя имеет больший атомный радиус. Меньшее упрочняющее действие углерода, по сравне-

Содержание углерода, мас. %	Содержание кислорода, мас. %	Al _{стр.экв}	Мо _{стр.экв}
0.008	0.11	4.3	11.10
0.034	0.10	4.49	11.30
0.063	0.10	4.73	11.27

Таблица 1. Химический состав исследованных сплавов Ti-10V-2Fe-3Al

нию с азотом и кислородом, объясняют меньшими силами связи атомов углерода с дислокациями, по сравнению с системами Ті-О и Ті-N. Прочностные характеристики титана повышаются при увеличении содержания углерода до 0.3 мас. %, после чего практически не зависят от содержания углерода. В области малых концентраций (до 0.3 мас. %) добавка одной сотой доли процента (по массе) углерода повышает временное сопротивление разрыву и предел текучести α-титана примерно на 7 МПа [9]. Аналогичное влияние углерода также наблюдается у легированных титановых сплавов [10]. Олнако повышенное содержание углерода более 0.5 мас. % существенно снижает пластичность, вязкость разрушения и сопротивление усталости. Тем не менее исследования влияния углерода на механические свойства и деформационное поведение титановых сплавов продолжаются [11–17]. В частности, в работе [11] были получены новые ланные по технологической пластичности сплава Ті6Аl4V с 0.77 мас. % С в диапазоне температур 900-1100°С. В работе [12] установлено, что добавка углерода и бора в метастабильных β-сплавах (Ті-15333, Ті-1023, Ті-5553) уменьшает размер β-зерен и дисперсной α-фазы, определили их влияние на прочность и пластичность. В работе [13] было продемонстрировано благоприятное влияние добавления углерода (0.23 мас. %) на прочность и сопротивление ползучести сплава Ті-8АІ-1Мо-1V. В работах [16-20] были представлены данные о влиянии углерода на деформационное поведение сплавов, исследовано изменение микроструктуры в области пластической деформации образцов после испытания на растяжение. Однако работ, в которых было бы исследовано влияние углерода вблизи области максимальной его растворимости на деформационное поведение ($\alpha + \beta$)-титановых сплавов переходного класса, крайне мало. В нашей предыдущей работе [16] было установлено, что с увеличением содержания углерода до предела его растворимости прочность сплава Ti-10V-2Fe-ЗАІ возрастает.

Целью представленной статьи было исследовать деформационное поведение сплава Ti-10V-2Fe-3Al с содержанием углерода до и выше предела его растворимости в сплаве и установить природу изменения механических свойств.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ

Материалом для исследования были прутки диаметром 22 мм из сплава химического состава Ti–10V–2Fe–3Al (мас. %) производства ПАО "Корпорация ВСМПО-АВИСМА". Исследовали три состава с различным содержанием углерода 0.008, 0.034 и 0.063 мас. %, (содержание углерода в сплаве определено атомно-эмиссионным методом) (табл. 1). Механические свойства образцов изучали в термически обработанном состоянии. Первая ступень термообработки включала закалку в воду из ($\alpha + \beta$)-области с температуры ниже температуры полиморфного превращения на 45°C, вторая ступень – старение при температуре 500°C с выдержкой 8 ч.

Испытание образцов на растяжение проводили на разрывной машине Zwick Z600 при комнатной температуре в соответствии со стандартом ASTM E8 [20]. На каждое состояние испытывали по два образца.

Исследование микроструктуры образцов проводили в продольном сечении прутка на микрошлифах с зеркальной поверхностью полученной полировкой коллоидным оксидом кремния. Использовали растровый электронный микроскоп Quanta 3D FEG, оснащенный детектором обратно-отраженных электронов (BSED, Z-контраст), детектором дифракции обратно-отраженных электронов (EBSD) и приставкой для микрорентгеноспектрального анализа EDAX Genesis 2000.

РФА образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance с детектором LynxEye, напряжение 40 кВ, ток 40 мА, шаг 0.01° , выдержка 0.5 секунды на точку.

Программное обеспечение JMatPro было использовано для моделирования структурно-фазовых превращений в исследуемом сплаве.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура образцов сплава Ti–10V– 2Fe–3Al после закалки и старения характеризуется первичной α -фазой (α_I) глобулярной морфологии среднего размера 2–3 мкм и мелкодисперсной вторичной α -фазой (α_{II}) пластинчатой морфологии (рис. 1). Наблюдаются субзерна β -фазы размерами от 2 до 5 мкм, которые сформировались на



Рис. 1. РЭМ-изображение микроструктуры образцов сплава Ti-10V-2Fe-3Al с содержанием углерода (мас. %): а, б -0.008; в -0.034; г -0.063.

этапе деформации прутков в (α + β) области и декорировались вторичной α-фазой при старении.

В результате исследования микроструктуры образцов с различным содержанием углерода в состоянии после старения было обнаружено отличие дисперсности вторичной α -фазы в структуре образцов, что связано с влиянием углерода на интенсификацию распада метастабильной β -фазы. Увеличение дисперсности продуктов распада пересыщенного β -твердого раствора при добавлении углерода наблюдали в ряде других ра-



Рис. 2. Дифрактограммы образцов с профилями линий отдельных фаз (мас. % С): (а) 0.008, (б) 0.034, (в) 0.063.

бот [12, 23]. Методом полнопрофильного анализа дифрактограмм [24] была проведена оценка размеров (толщины пластин) вторичной α-фазы.

Дифрактограммы с профилями подгонки отдельных фаз представлены на рис.2. По полученным данным толшина пластин вторичной α-фазы составила 47, 27 и 33 нм для образцов сплава с содержанием 0.008, 0.034 и 0.063 мас. % углерода. В свою очередь, увеличение дисперсности вторичной α-фазы оказывает влияние на свойства сплава, а именно, приводит к увеличению прочностных характеристик за счет увеличения количества межфазных границ и уменьшения пути движения дислокаций [25, 26]. В табл. 2 представлены результаты РФА-анализа образцов. Повышение содержания элемента внедрения – углерода в сплаве приводит к увеличению параметров кристаллической решетки, прежде всего возрастает параметр с кристаллической решетки α-фазы. Полученные результаты согласуются с литературными данными [9].

После термообработки образцов в теле и по границам β-зерен сплава с содержанием углерода 0.063 мас. % обнаружены глобулярные частицы третьей фазы (с объемной долей менее 5%), по морфологии идентичные первичной α-фазе, но имеющие темный контраст при исследовании в режиме обратно-отраженных электронов и объемное очертание при исследовании в режиме вторичных электронов (рис. 3а, 3в). Как известно, при исследовании структуры в режиме обратноотраженных электронов, чем больше различие в плотности элементов структуры (атомном номере химических элементов), тем больше различие в контрасте структурных элементов. Связано это с большим количеством электронов, отразившихся от участка с большей плотностью (большим атомным номером химических элементов), что приводит к формированию более светлого изображения от данного участка. Плотность β-фазы больше плотности α-фазы, так как β-фаза содержит больше β-стабилизаторов (элементов с большим атомным номером) и меньше алюминия, поэтому на снимках в отраженных электронах β-фаза имеет более светлый контраст, чем α-фаза. Так как

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДА

Содержание С	β-фаза	Первичная α-фаза			Вторичная α-фаза			
	$a_{\beta}, Å$	a, Å	c, Å	c/a	a, Å	c, Å	c/a	<i>d</i> , нм
0.008 мас. %	3.190	2.930	4.675	1.595	2.935	4.662	1.588	46.7
0.034 мас. %	3.190	2.930	4.677	1.596	2.934	4.664	1.590	27.4
0.063 мас. %	3.193	2.932	4.680	1.596	2.934	4.670	1.591	33.3

Таблица 2. Параметры кристаллической решетки исследованных сплавов Ti-10V-2Fe-3Al

карбид титана содержит больше углерода и его плотность меньше, чем α -фазы, то данные частицы имеют более темный контраст в сравнении с α -фазой.

Проведено исследование частии третьей фазы (рис.3а) методом микрорентгеноспектрального анализа химического состава. Интенсивность линии спектра частиц в области энергии, соответствующей углероду, выше, чем в близлежащей области металла (рис. 36). Однако на дифрактограмме образца дополнительных дифракционных линий, помимо линий α- и β-фаз титана, обнаружено не было (рис. 2в). Отсутствие на полученной дифрактограмме линий, характерных для карбида титана, объясняется малой объемной долей частиц третьей фазы в структуре (менее 5%). При исследовании микроструктуры образцов методом EBSD-анализа была получена дифракционная картина с полосами Кикучи, снятая с частиц третьей фазы (рис. 3в), обнаруженные частицы третьей фазы идентифицируются как карбид титана TiC, однако химический состав требует уточнения.

Методом компьютерного моделирования структурно-фазовых превращений с помощью программы JMatPro был произведен расчет предела максимальной растворимости углерода в сплаве Ti–10V–2Fe–3Al, который составил 0.053 мас. %. Таким образом, наличие наблюдаемых частиц карбида титана в структуре сплава с содержанием 0.063 мас. % углерода подтверждается данными компьютерного моделирования.

На рис.4 представлены кривые напряжение – деформация, полученные при испытании на растяжение образцов сплава Ti–10V–2Fe–3Al. На всех кривых можно выделить три характерных участка: участок упругой деформации, участок быстрого роста напряжения при увеличении деформации, участок равномерного удлинения, на котором напряжение изменяется несущественно, и участок, соответствующий образованию шейки на образце, где напряжение начинает стремительно падать.

Характеристики прочности и пластичности сплавов Ti-10V-2Fe-3Al с содержанием углерода в диапазоне от 0.008 до 0.063 мас. % представлены в табл. 3. Полученный диапазон механических свойств является характерным для сплава Ті-10V-2Fe-3Al после указанного выше режима термообработки. Однако следует отметить, что на окончательный комплекс механических свойств сплава, помимо всего прочего, оказывает влияние маршрут деформации полуфабриката [27]. При увеличении содержания углерода от 0.008 до 0.034 мас. % (на 0.026 мас. %) предел текучести сплава увеличивается на 73 МПа (см. табл. 3). Однако при содержании углерода 0.063 мас. % предел текучести становится меньше на 30 МПа, а относительное удлинение больше на 2%, чем при 0.034 мас. % углерода, что, вероятнее всего, связано с выделением частиц карбида титана, образование которых приводит к снижению дисперсности вторичной α-фазы. Анализ данных табл. 2 позволя-



Рис. 3. Области исследования химического состава (а), рентгеновские спектры (б) и картина полос Кикучи, полученная при EBSD анализе частицы карбида титана сплава Ti–10V–2Fe–3Al с содержанием 0.063 мас. % углерода (в).

Содержание углерода	σ _{0.2} , МПа	$\sigma_{_{\rm B}}, M \Pi a$	δ, %
0.008 мас. %	1121	1213	12.6
0.034 мас. %	1194	1280	11.3
0.063 мас. %	1164	1238	13.5

Таблица 3. Механические свойства сплава Ti-10V-2Fe-3Al

ет говорить, что содержание углерода в первичной и вторичной α-фазе сплава с 0.063 мас. % углерода больше, чем в сплаве, содержащем 0.034 мас. % углерода.

Используя уравнение Холла–Петча [28], был рассчитан предел текучести сплава в зависимости от *d*:

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2},\tag{1}$$

где σ_0 — напряжение деформации без упрочняющей вторичной α -фазы (принятое при расчете постоянным); k — константа; d — толщина пластин вторичной α -фазы, оцененная методом РФА.

Расчетное отличие предела текучести получилось 77 и 31 МПа между исследуемыми сплавами



Рис. 4. Кривые напряжение-деформация при растяжении образцов из сплава Ti-10V-2Fe-3Al.

с 0.008 и 0.034, 0.034 и 0.063 мас. % углерода, соответственно. Таким образом, изменение прочности сплава, наблюдаемое при повышении содержания углерода от 0.008 до 0.063 мас. %, связано, прежде всего, с изменением дисперсности вторичной α-фазы.

При фрактографическом исследовании поперечных изломов образцов влияние содержания углерода на изменение поверхности разрушения сплава Ti-10V-2Fe-3AI не обнаружено (рис. 5). Существенных отличий между образцами не наблюдали, изломы всех образцов классические для вязкого разрушения типа конус-чашечка с характерными равноосными ямками разрушения (рис. 5а, 5в, 5г). Частиц карбида в изломе образца с 0.063 мас. % углерода обнаружено не было. На рис. 56 представлена образующая поверхность данного образца в области шейки, на которой видны множественные ступеньки, параллельные линии скольжения на поверхности и очертания вытянутых деформированных элементов структуры, что свидетельствует о высокой пластичности металла, основным механизмом деформации которого является внутризеренное дислокационное скольжение.

На рис. 6 представлена микроструктура в продольном сечении образца с 0.063 мас. % углерода после испытания на растяжение в области равномерной деформации (рис. 6а) и вблизи излома (рис. 66–6г). В области локализации деформации около частиц карбида титана наблюдается образование микропор (рис. 66-6г). Твердые частицы карбида титана имеют существенно большую жесткость в сравнении с матрицей и служат барьером для движения дислокаций, аккумулируют их и, в результате, на границе раздела с матрицей при деформации образуются микропоры. При исследовании частиц карбида титана в области равномерного удлинения образцов (рис. 6а), образования микропор не было обнаружено, что свидетельствует о достаточно большой силе адгезии частиц с матрицей. Образование микропор и их дальнейший рост при деформации зависит от большого числа параметров материала и деформации. Преимущественными местами зарождения микропор явля-



Рис. 5. Излом и образующая поверхность образца (0.063 мас. % углерода) после испытания на растяжение (а, б) и морфология изломов образцов с содержанием углерода 0.008 (в) и 0.063 мас. % (г).



Рис. 6. Микроструктура в продольном сечении образца (0.063 мас. % углерода) после испытания на растяжение: в области равномерного удлинения (а) и в области шейки (б, в, г).

ются границы зерен и субзерен, включения, границы раздела фаз, то есть области с высокой плотностью дислокаций, [29, 30]. После значительного роста пор, при достижении определенной объемной доли, поры начинают соединяться, образуется трешина. приводящая к разрушению образца. Влияние включений и пор на особенности деформационного поведения сплава 10V-2Fe-3Al исследовано в работе [31]. Было установлено, что включения микронного размера не участвуют в процессе разрушения до определенного расстояния между частицами. Т.е. включения и поры только при определенном их распределении в материале могут формировать зародыши, которые становятся местами зарождения магистральной трещины и оказывают влияние на разрушение при деформации. В случае рассмотренного образца сплава 10V-2Fe-3Al с 0.063 мас. % углерода с частицами карбила титана в структуре, сочетание их размера и объемной доли не оказывает существенного влияния на деформационное поведение сплава Ті-10V-2Fe-3Al. Таким образом, полученные данные раскрывают механизмы влияния углерода на микроструктуру и деформационное поведение сплава Ti-10V-2Fe-3Al.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование влияния углерода на механические свойства и структуру высокопрочного титанового сплава Ti-10V-2Fe-3Al. При повышении содержания углерода в сплаве до предела его максимальной растворимости, составившего по результатам компьютерного моделирования 0.053 мас. %, наблюдается рост прочности сплава за счет повышения дисперсности вторичной α-фазы. После исследуемого режима термообработки в структуре сплава с содержанием 0.063 мас. % углерода обнаружены частицы карбида титана по морфологии схожие с частицами первичной α-фазы, при этом дисперсность вторичной α-фазы уменьшается, что приводит к снижению прочности сплава в сравнении со сплавом, содержащим 0.034 мас. % углерода. Установленная взаимосвязь прочности с дисперсностью вторичной α -фазы хорошо описывается уравнением Холла–Петча. При деформации образцов сплава с 0.063 мас. % углерода частицы карбида титана на этапе локализации деформации служат местами зарождения микропор. Объемная доля частиц карбидов титана в структуре сплава сравнительно небольшая, поэтому частицы карбида титана не оказывают влияния на характеристики пластичности и прочности сплава Ti–10V–2Fe–3Al при испытании на растяжение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Boyer R.R., Briggs R.D.* The use of β titanium alloys in the aerospace industry // J. Mater. Eng. Perform. 2005. V. 14. № 6. P. 681–685.
- 2. *Cotton J.D., Briggs R.D., Boyer R.R., Tamirisakandala S., Russo P., Shchetnikov N., Fanning J.C.* State of the art in beta titanium alloys for airframe applications // JOM. 2015. V. 67. № 6. 1281–1303.
- Titanium alloy forgings 10V–2Fe–3Al, Aerospace Material Specification, ASM4984. 1987.
- 4. Ogden H.R., Jaffee R.I. Titanium Metallurgical Laboratory Report No. 20, Ohio 1955.
- Conrad H. Effect of interstitial solutes on the strength and ductility of titanium // Prog. Mater. Sci. 1981. V. 26(2). P.123–403.
- 6. *Cam G., Flower H.M., West D.R.F.* Constitution of Ti– Al–C alloys in temperature range 1250–750°C // Mater. Sci. Technol. 1991. V. 7. № 6. P. 505–511.
- Yan M., Qian M., Kong C., Dargusch M.S. Impacts of trace carbon on the microstructure of as-sintered biomedical Ti–15Mo alloy and reassessment of the maximum carbon limit // Acta Biomater. 2014. V. 10. № 2. P. 1014–1023.
- 8. *Storms E.K.* Refractory Materials, V. 2. The Refractory Carbides. Academic Press, N.Y., 1967, 299 p.
- Колачев Б.А., Ливанов В.А., Буханова А.А. Механические свойства титана и его сплавов. М.: Металлургия, 1974. 544 с.
- 10. Solonina O.P., Ulyakova N.M. Effect of carbon on the mechanical properties and structure of titanium alloys // Met. Sci. Heat Treat. 1974. V. 16. № 4. P. 310–312.
- Szkliniarz A. Deformation of Ti-6Al-4V alloy with carbon // Solid State Phenom. – Trans Tech Publications. 2011. V. 176. P. 149–156.

- Banoth R., Sarkar R., Bhattacharjee A., Nandy T.K., Nageswara Rao G.V.S. Effect of boron and carbon addition on microstructure and mechanical properties of metastable beta titanium alloys // Mater. Des. 2015. V. 67. P. 50–63.
- Szkliniarz A. Effect of heat treatment on the microstructure and properties of Ti-8Al-1Mo-1V alloy with carbon addition // Solid State Phenom. 2015. V. 229. P. 131-136.
- Szkliniarz A. Microstructure and Properties of Beta 21S Alloy with 0.2 wt % of Carbon // Solid State Phenom. 2016. V. 246. P. 19–24.
- Zhelnina, A.V., Illarionov A.G., Trubochkin A.V. Study of interstitial impurities influence on properties of titanium alloy Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr-1Zr // Solid State Phenomena. 2018. V. 284. P. 460–464.
- Zhelnina A.V., Illarionov A.G., Kalienko M.S., Popov A.A., Schetnikov N.V. Effect of Carbon Content on the Structure and Mechanical Properties of TI–10V–2Fe–3Al Alloy // XIX International scientific-technical conference "The Ural school-seminar of metal scientists-young researchers" KnE Engineering. 2019. P. 170–175.
- Zhang S., Zeng W., Gao X., Zhou D., Lai Y. Role of titanium carbides on microstructural evolution of Ti– 35V–15Cr–0.3 Si–0.1 C alloy during hot working // J. Alloys Compd. 2016. V. 684. P. 201–210.
- Chen Z.Q., Hu D., Loretto M.H., Wu X. Influence of 0.2 wt % C on the aging response of Ti-15-3 // Mater. Sci. Technol. 2004. V. 20. № 6. P. 756-764.
- Chen L.-H., Blenkinsop P.A., Jones I.P. Effects of boron, carbon, and silicon additions on microstructure and properties of a Ti–15Mo based beta titanium alloy // Mater. Sci. Technol. 2001. V. 17. № 5. P. 573–580.
- Sarkar R., Ghosal P., Muraleedharan K., Nandy T.K., Ray K.K. Effect of boron and carbon addition on microstructure and mechanical properties of Ti-15-3 alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2011. V. 528. № 13-14. P. 4819-4829.
- 21. ASTM E8/8M-16a. Standard test methods for tension testing of metallic materials. American Society for Test-

ing and Materials, Annual book of ASTM Standards. 2016.

- TOPAS. V3, General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data. User's manual. Karlsruhe, Germany: Bruker AXS, 2005.
- Wain N., Hao X., Ravi G.A., Wu X. The influence of carbon on precipitation of α in Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr // Mater. Sci. Eng. A. 2010. V. 527. № 29–30. P. 7673– 7683.
- 24. Калиенко М.С., Волков А.В., Желнина А.В. Использование полнопрофильного анализа дифрактограмм для оценки дисперсности вторичной альфа фазы титана в высокопрочных титановых сплавах // Кристаллография. 2020. № 3. С. 428–433.
- 25. *Hamajima T., Lütjering G., Weissmann S.* Importance of slip mode for dispersion-hardened β-titanium alloys // Metall. Trans. 1973. V. 4. № 3. P. 847–856.
- Kalienko M.S., Volkov A.V., Kropotov V.A., Konovalov M.A., Dukhtanov V.A. Primary α-Phase VST5553 Alloy with Lamellar Structure Properties Effect // Titanium'2011: Science and technology. Proc. 12-th Int. Conf. of Titanium. Beijing, China, 2011. P. 1303–1311.
- Srinivasu G., Natraj Y., Bhattacharjee A., Nandy T.K., Nageswara Rao G.V.S. Tensile and fracture toughness of high strength b Titanium alloy, Ti–10V–2Fe–3Al, as a function of rolling and solution treatment temperatures // J. Mat. Des. 2013. V. 47. P. 323–330.
- Petch N.J. The cleavage strength of polycrystals // J. Iron Steel Inst. 1953. V. 174. P. 25–28.
- 29. *Terlinde G.T., Duerig T.W., Williams J.C.* Microstructure, tensile deformation, and fracture in aged ti 10V–2Fe–3Al // Metall. Trans. A. 1983. V. 14. № 10. P. 2101–2115.
- Hutchinson J.W., Tvergaard V. Softening due to void nucleation in metals. In: Fracture Mechanics: Perspectives and Directions (Twentieth Symposium). ASTM International. 1989. P. 61–83.
- Moody N.R., Garrison W.M., Costa J.E., Smugeresky J.E. The role of defect size on the fracture toughness of powder processed Ti-10V-2Fe-3Al // Scr. Metall. 1989. V. 23. № 7. P. 1147–1150.

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.715:539.4

ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК Zr И Er НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА AI-5Si-1.3Cu-0.5Mg

© 2021 г. Р. Ю. Барков^{а,} *, А. Г. Мочуговский^а, М. Г. Хомутов^а, А. В. Поздняков^а

^{*а}НИТУ "МИСиС", Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия *e-mail: barkov@misis.ru*</sup>

> Поступила в редакцию 03.08.2020 г. После доработки 22.09.2020 г. Принята к публикации 09.10.2020 г.

Исследовано влияние малых добавок эрбия и циркония на микроструктуру, фазовый состав, кинетику упрочнения при старении и разупрочнения в процессе отжига после прокатки сплава Al–5Si– 1.3Cu–0.5Mg. Эрбий и цирконий образуют с алюминием, кремнием, медью и магнием фазу кристаллизационного происхождения, которая не растворяется и не изменяет своей морфологии в процессе гомогенизации перед закалкой. Эрбий и цирконий увеличивают эффект старения после закалки, особенно при 210°С, повышают предел текучести при повышенной температуре, снижают склонность к разупрочнению в процессе отжига после прокатки, уменьшают размер рекристаллизованного зерна за счет дисперсоидов, сформированных в процессе гомогенизации. Закалка деформированных листов с последующим старением приводит к достижению несколько меньшего предела текучести, чем низкотемпературный отжиг после прокатки. При этом достигается существенно больший предел прочности в 344–375 МПа и пластичность 11.0–14.7%. Сплав с малыми добавками циркония и эрбия имеет более высокие характеристики как прочности, так и пластичности.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, цирконий, эрбий, микроструктура, фазовый состав, старение, механические свойства

DOI: 10.31857/S0015323021020029

введение

Легирование алюминия и сплавов на его основе переходными и редкоземельными металлами позволяет повышать прочностные характеристики как при комнатной, так и при повышенных температурах за счет формирования дисперсоидов в процессе отжига слитков. Цирконий является эффективным упрочнителем и антирекристаллизатором как в чистом алюминии [1-5], так и в деформируемых алюминиевых сплавах в основном на основе системы Al-Mg [6-8]. Наиболее эффективен цирконий совместно со скандием [9-11]. Однако последний является самым дорогим легирующим элементом в алюминиевых сплавах. Одной из альтернативных замен скандию является эрбий [12-31]. Эрбий с цирконием способны образовывать L1₂-дисперсоиды в процессе отжига слитков, повышая прочность и температуру начала рекристаллизации как чистого алюминия [12-17], так и сплавов на основе систем Al-Mg [18-23], Al-Cu [24-27]. Влияние же циркония и эрбия на структуру и свойства литейных алюминиевых сплавов, в частности силуминов, изучено в меньшей степени [28–31]. Малые добавки эрбия и циркония приводят к образованию сложных фаз кристаллизационного происхождения, повышают механические свойства сплава Al–7Si–0.4Mg (A356) как при комнатной, так и при повышенной температурах [28–31].

Настоящее исследование посвящено анализу влияния малых добавок эрбия и циркония на фазовый состав и механические свойства сплава Al–5Si–1.3Cu–0.5Mg (типа AK5M). Силумины с содержание кремния более 4% отличаются хорошей технологичностью при литье [32–35]. При этом невысокое содержание кремния должно обеспечить хорошую технологичность при обработке давлением, а добавки циркония и эрбия – снизить склонность к разупрочнению в процессе отжига после деформации.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Сплавы составов Al-5Si-1.3Cu-0.5Mg (далее AlSi) и Al-5Si-1.3Cu-0.5Mg-0.1Zr-0.1Er (AlSiErZr) выплавлены в печи сопротивления из Al (99.99%), магния (99.9%), лигатур Al-53.5% Cu, Al-12% Si, Al-5% Zr и Al-8% Er (в мас. %). Разливку проводили в графитовую изложницу с внутренней полостью шириной 30 мм, толщиной 15 мм и высо-



Рис. 1. Литая микроструктура (СЭМ) сплавов AlSi (а) и AlSiErZr (б) и распределение легирующих элементов между фазами в выделенной области (белый прямоугольник).

той 150 мм. Скорость охлаждения составила примерно 15 К/с.

Термическую обработку проводили в печах "Nabertherm" и "SNOL" с принудительной циркуляцией воздуха и точностью поддержания температуры 1°С. Слитки после термической обработки подвергнуты горячей прокатке до толщины 8 мм при температуре 460—480°С с последующей прокаткой до 1 мм при при комнатной температуре.

Подготовку шлифов для микроструктурных исследований производили на шлифовально-полировальной установке Struers Labopol-5. Микроструктурные исследования и идентификацию фаз проводили на световом микроскопе (СМ) Neophot 30, на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA 3LMH с использованием энерго-дисперсионного детектора X-Max 80 и рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance. Расчет неравновесной кристаллизации проведен с использованием модели Sheil в программе Thermo-Calc.

Твердость измеряли стандартным методом Виккерса, ошибка в определении не превышала 3 HV. Испытания на растяжение образцов, полученных из листов толщиной 1 мм, проводили на универсальной испытательной машине Zwick/Roll Z250 серии Allround в комплексе с автоматическим датчиком продольной деформации. Испытания на сжатие при комнатной и повышенной температурах проводили на установке Gleeble-3800.

Измерение электропроводности производили при помощи установки INSTEK GOM-802 на образцах размером 1 мм × 70 мм × 5 мм с использованием метода "двойной мост".

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Литая микроструктура сплавов и распределение легирующих элементов между фазами в выделенной области представлено на рис. 1. Литая микроструктура состоит из алюминиевого твердого раствора (Al), эвтектики ((Al) + Si) и светлых включений. Согласно расчету неравновесной кристаллизации (рис. 2a) в литой структуре сплава AlSi так же должны присутствовать включения фаз $\theta(Al_2Cu)$ и Q ($Al_5Cu_2Mg_8Si_6$), что подтверждено результатами анализа структуры в СЭМ (рис. 1a) и рентгенофазовым анализом (РФА) (рис. 2б). Распределение элементов между двумя светлыми фазами показывает, что одна обогащена медью, вторая медью, магнием и кремнием (рис. 1a). По результатам РФА выявлены пики, соответствующие фазам θ и Q (рис. 2б).

В сплаве AlSiErZr присутствуют светлые включения, обогащенные кремнием, магнием, медью и эрбием (рис. 1б), в которых растворяется до 1 ат. % Zr. На рентгенограмме сплава AlSiErZr присутствуют не идентифицированные пики, вероятно, соответствующие этой фазе. Ввиду ее малого количества пики имеют небольшую интенсивность. В процессе гомогенизации перед закалкой при 495°С происходит фрагментация и сфероидизация кремния и растворение неравновесного избытка фаз θ и Q (рентгенограммы на рис. 26, 2в и эволюция микроструктуры на рис. 3), в результате которого концентрация легирующих элементов в твердом растворе увеличивается (табл. 1). Максимальное содержание добавок в твердом растворе достигнуто после трех часов гомогенизации и в дальнейшем не изменяется (табл. 1). Светлые включения в сплаве AlSiErZr, обогащенные эрбием, не изменяют морфологии и не растворяются в процессе гомогенизации (рис. 36, 3г). Концентрация Er и Zr в твердом растворе находится на уровне разрешающей способности СЭМ и составляет около 0.1 мас. %.

После трех часов гомогенизации при 495°С сплавы подвергнуты закалке и старению в течение разного времени при температурах 150, 180 и 210°С. Кинетика старения носит обычный характер: с увеличением температуры уменьшается

время достижения пика твердости, максимальная твердость достигнута после старения при 150 и 180°С (рис. 4).

Некоторые особенности кинетики старения и эффекта упрочнения присутствуют в сплаве AlSiErZr и обусловлены влиянием дисперсоидов фазы Al₃(Er,Zr), образованной в процессе гомогенизации.

Похожие результаты получены в работах [26, 27]. В сплаве AlSiErZr отмечен больший прирост твердости при старении при 210°С и в среднем прирост твердости больше на 3–5 HV. В табл. 2 представлены результаты испытаний на сжатие при комнатной и повышенной температурах. Предел текучести исследуемых сплавов при комнатной температуре примерно одинаков, а при 200°С предел текучести сплава AlSiErZr на 10 МПа выше.

Закаленные сплавы после прокатки отжигали по двум режимам: 1 – сразу после прокатки и 2 – после закалки с 495°С с выдержкой 10 мин. Сразу после прокатки (режим 1) разупрочнение в сплаве AlSiErZr в процессе отжига проходит в меньшей степени (рис. 5а, 5б), что связано с наличием сдерживающего полигонизацию фактора – дисперсоидов.

Рекристаллизация в обоих сплавах начинается в интервале 300–350°С. После одного часа отжига при 300°С сплавы имеют нерекристаллизованную структуру (вставки на рис. 6), а твердость сплава AlSiErZr примерно на 10 HV больше. Рекристаллизация в ходе отжига при 350°С приводит к резкому снижению твердости обоих сплавов (рис. 6).

Отжиг при 495°С в течение 10 мин приводит к рекристаллизации, при этом в сплаве AlSiErZr размер рекристаллизованного зерна существенно меньше и составляет в среднем 12 мкм, в то время как в сплаве AlSi – более 20 мкм (вставки микроструктур на рис. 5в, 5г). Старение же после закалки деформированных листов (рис. 5в, 5г) проходит примерно так же, как и старение после закалки слитков (рис. 4). При этом твердость сплава AlSiErZr несколько выше.

Отжиг деформированных листов при температурах 150–210°С приводит к снижению предела текучести примерно с 330 до 270–300 МПа в обоих сплавах, при этом предел прочности обоих сплавов составляет 308–335 МПа при удлинении в 4.5–6.2% (табл. 3). Существенной разницы в свойствах сплавов не отмечено. Закалка деформированных листов с 495°С с последующим старением приводят к достижению несколько меньшего предела текучести 271–289 МПа, но к существенно большему пределу прочности в 344–375 МПа и пластичности в 11.0–14.7%. При этом сплав с малыми добавками циркония и эрбия имеет более



Рис. 2. Неравновесная кривая охлаждения сплава AlSi (а) (пунктир — равновесная кривая) и рентгенограммы сплавов AlSi (б), AlSiErZr (в) (черная линия — литое состояние, темно-серая — отжиг 495°C, 1 ч и светло-серая — отжиг 495°C, 3 ч).



Рис. 3. Эволюция микроструктуры (СЭМ) сплавов AlSi (а, в), AlSiErZr (б, г) в процессе гомогенизации в течение 1 (а, б) и 3 (в, г) часов выдержки перед закалкой с 495°С.

высокие характеристики как прочности, так и пластичности (табл. 3).

В табл. 4 представлены результаты определения электропроводности в процентах по международному стандарту на отожженную медь (IACS). В деформированном состоянии сплав AlSiErZr имеет большую электропроводность, что связано вероят-

нее всего с меньшей степенью легирования алюминиевой матрицы медью, магнием и кремнием, которые частично идут на образование нерастворимых при гомогенизации фаз кристаллизационного происхождения с эрбием (табл. 1, рис. 1–3).

Отжиг при 180-210°С приводит к увеличению электропроводности, что связано со снижением

Элемент	Равновесное	AlSi				AlSiErZr			
Элемент	в сплаве AlSi	литой	1 час	3 часа	5 часов	литой	1 час	3 часа	5 часов
Cu	1.4	0.5	1.3	1.5	1.5	0.4	1.4	1.5	1.5
Si	0.46	0.6	0.6	0.6	0.6	0.4	0.4	0.4	0.4
Mg	0.77	0.2	0.3	0.4	0.4	0.3	0.3	0.4	0.4
Er	_	_	_	_	_	0.1	0.1	0.1	0.1
Zr	_	_	_	_	_	0.1	0.1	0.1	0.1

Таблица 1. Изменение концентрации легирующих элементов в алюминиевом твердом растворе в зависимости от времени гомогенизации перед закалкой



Рис. 4. Кинетические зависимости твердости сплавов AlSi (а) и AlSiErZr (б) для различных температур старения.



Рис. 5. Кинетические зависимости твердости сплавов AlSi (а, в), AlSiErZr (б, г) после прокатки (а, б) и после прокатки и закалки с 495°C после выдержки 10 мин (в, г).



Рис. 6. Зависимости твердости от температуры отжига сплавов AlSi (черная линия) и AlSiErZr (серая линия) в течение 1 ч и зеренная структура после отжига при 300 и 350°C.

концентрации точечных дефектов и прохождением процессов полигонизации. При этом электропроводность в сплаве AlSi увеличивается на большую величину (с 41.3 до 49.3% IACS) в сравнение

Таблица 2. Предел текучести на сжатие (МПа) при комнатной и повышенной температурах

Сплав	20°C	200°C
AlSi	240 ± 1	178 ± 1
AlSiErZr	238 ± 3	188 ± 2

со сплавом AlSiErZr (с 45.6 до 48.5% IACS), что подтверждает меньшую склонность последнего к разупрочнению в процессе отжига. Более высокая электропроводность сплава с добавками в закаленном состоянии после прокатки также может быть объяснена наличием предположительно когерентных выделений дисперсоидов фазы Al₃(Er,Zr), образованной в процессе гомогенизации еще перед прокаткой (табл. 4). При этом последующее старение приводит к небольшому приросту электропроводности, связанному с обеднением матрицы легирующими элементами.

Таблица 3.	Характеристики	механических с	свойств после	е испытаний на	растяжение в ,	деформированном	И ОТО-
жженном с	остояниях						

Состояние	σ _{0.2} , МПа	$\sigma_{\rm\scriptscriptstyle B},$ МПа	δ, %	σ _{0.2} , МПа	$\sigma_{\rm\scriptscriptstyle B}$, МПа	δ, %	
Cocrossine		AlSi			AlSiErZr		
		После пр	окатки				
Деформированное	331 ± 1	357 ± 2	3.5 ± 0.5	334 ± 1	360 ± 3	3.2 ± 0.6	
Отжиг 150°С, 4 часа	294 ± 2	334 ± 1	5.1 ± 0.8	300 ± 2	335 ± 1	5.5 ± 0.3	
Отжиг 180°С, 2 часа	292 ± 2	328 ± 1	6.0 ± 0.5	293 ± 1	331 ± 1	5.6 ± 0.5	
Отжиг 180°С, 4 часа	280 ± 2	313 ± 1	4.5 ± 0.9	282 ± 2	318 ± 2	6.4 ± 0.2	
Отжиг 210°С, 1 час	272 ± 1	308 ± 1	6.1 ± 0.6	273 ± 1	308 ± 1	6.2 ± 0.8	
		После закал	ки с 495°С				
Отжиг 150°С, 4 часа	243 ± 2	370 ± 4	18.5 ± 1.2	254 ± 2	374 ± 3	16.8 ± 0.4	
Отжиг 180°С, 4 часа	278 ± 1	371 ± 1	13.5 ± 1.5	282 ± 2	375 ± 1	14.7 ± 0.5	
Отжиг 180°С, 8 часов	282 ± 4	365 ± 2	11.0 ± 1.8	289 ± 1	369 ± 2	12.7 ± 1.1	
Отжиг 210°С, 1 час	271 ± 2	344 ± 2	12.0 ± 0.9	275 ± 1	346 ± 4	11.4 ± 0.8	

Contoguus	IACS, %			
Состояние	AlSi	AlSiErZr		
После про	катки			
Деформированное	41.3	45.6		
Отжиг 180°С, 1 час	47.1	46.3		
Отжиг 180°С, 2 часа	47.5	47.0		
Отжиг 180°С, 4 часа	48.2	47.5		
Отжиг 210°С, 1 час	48.8	48.2		
Отжиг 210°С, 2 часа	48.9	48.2		
Отжиг 210°С, 4 часа	49.3	48.5		
После закалк	и с 495°С			
Закаленное	37.6	38.6		
Отжиг 180°С, 1 час	39.9	39.9		
Отжиг 180°С, 2 часа	40.2	40.1		
Отжиг 180°С, 4 часа	40.4	40.4		
Отжиг 210°С, 1 час	41.1	41.3		
Отжиг 210°С, 2 часа	40.9	41.6		
Отжиг 210°С, 4 часа	40.9	41.8		

Таблица 4. Электропроводность сплава в деформированном и отожженном состояниях

выводы

Исследовано влияние малых добавок эрбия (0.1 мас. %) и циркония (0.1 мас. %) на микроструктуру, фазовый состав, кинетику упрочнения при старении и разупрочнения в процессе отжига после прокатки. Часть эрбия и циркония идет на образование фазы кристаллизационного происхождения с алюминием, кремнием, медью и магнием, которая не растворяется и не изменяет своей морфологии в процессе гомогенизации перед закалкой.

Эрбий и цирконий, растворенные в алюминиевой матрице, увеличивают эффект старения после закалки, снижают склонность к разупрочнению в процессе отжига после прокатки, уменьшают размер рекристаллизованного зерна за счет дисперсоидов, сформированных в процессе гомогенизации. При этом отмечено следующее влияние на механические свойства:

 – сплав с добавками в состаренном состоянии обладает пределом текучести на сжатие при 200°С равным 188 МПа, в то время как в сплаве без добавок – 178 МПа;

 твердость сплава с добавками после отжига деформированных листов на 5–10 HV больше;

– закалка деформированных листов с последующим старением приводят к достижению меньшего (с отличием до 10 МПа) предела текучести, чем низкотемпературный отжиг после прокатки.
Однако, при этом достигается существенно боль-

ший предел прочности в 344–375 МПа и пластичность в 11.0–14.7%;

 – сплав с малыми добавками циркония и эрбия имеет более высокие характеристики как прочности, так и пластичности.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания (код проекта 0718-2020-0030).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Zariff A., Chaudhury C., Suryanarayana A. TEM study of decomposition behavior of a melt-quenched A1–Zr alloy // Metallography. 1984. V. 17. P. 231–250.
- Nes E. Precipitation of the metastable cubic Al₃Zrphase in subperitectic Al–Zr alloys // Acta Metall. 1972. V. 20. P. 499–506.
- Xin-yu Ü., Er-jun G., Rometsch P., Li-juan W. Effect of one-step and two-step homogenization treatments on distribution of Al₃Zr dispersoids in commercial AA7150 aluminium alloy // Trans. Nonferrous Metals Soc. China. 2012. V. 22. P. 2645–2651.
- Knipling K.E., Dunand D.C., Seidman D.N. Precipitation evolution in Al–Zr and Al–Zr–Ti alloys during aging at 450–600°C // Acta Mater. 2008. V. 56. P. 1182– 1195.
- Knipling K.E., Dunand D.C., Seidman D.N. Precipitation evolution in Al–Zr and Al–Zr–Ti alloys during isothermal aging at 375–425°C // Acta Mater. 2008. V. 56. P. 114–127.
- Mikhaylovskaya A.V., Portnoy V.K., Mochugovskiy A.G., Zadorozhnyy M.Yu., Tabachkova N.Yu., Golovin I.S. Effect of homogenisation treatment on precipitation, recrystallisation and properties of Al–3%Mg–TM alloys (TM = Mn, Cr, Zr) // Mater. Des. 2016. V. 109. P. 197–208.
- Mikhaylovskaya A.V., Mochugovskiy A.G., Levchenko V.S., Tabachkova N.Yu., Mufalo W., Portnoy V.K. Precipitation behavior of L12 Al3Zr phase in Al-Mg-Zr alloy // Mat. Char. 2018. V. 139. P. 30–37.
- 8. *Ma Y., Mishra R.S.* Development of ultrafine-grained microstructure and low temperature (0.48 Tm) superplasticity in friction stir processed Al–Mg–Zr // Scr. Mater. 2005. V. 53. P. 75–80.
- 9. *Fuller C.B., Seidman D.N.* Temporal evolution of the nanostructure of Al₃(Sc,Zr) alloys: Part II-coarsening of Al₃(Sc_{1 x}Zr_x) precipitates // Acta Mater. 2005. V. 53. № 20. P. 5415–5428.
- 10. Zolotorevskiy V.S., Dobrojinskaja R.I., Cheverikin V.V., Khamnagdaeva E.A., Pozdniakov A.V., Levchenko V.S., Besogonova E.S. Evolution of structure and mechanical properties of Al–4.7Mg–0.32Mn–0.21Sc–0.09Zr alloy sheets after accumulated deformation during rolling // Phys of Met and Metall. 2016. V. 117. № 11. P. 1163– 1169.
- 11. Zolotorevskiy V.S., Dobrojinskaja R.I., Cheverikin V.V., Khamnagdaeva E.A., Pozdniakov A.V., Levchenko V.S., Besogonova E.S. Strength and Substructure of Al– 4.7Mg–0.32Mn–0.21Sc–0.09Zr Alloy Sheets // Phys of Met and Metall. 2017. V. 118. № 4. P. 407–414.

- Zhang Y., Gao K., Wen S., Huang H., Nie Z., Zhou D. The study on the coarsening process and precipitation strengthening of Al3Er precipitate in Al–Er binary alloy // J. Alloys Compd. 2014. V. 610. P. 27–34.
- Wen S.P., Gao K.Y., Li Y., Huang H., Nie Z.R. Synergetic effect of Er and Zr on the precipitation hardening of Al-Er-Zr alloy // Scr. Mater. 2011. V. 65. P. 592–595.
- Wen S.P., Gao K.Y., Huang H., Wang W., Nie Z.R. Precipitation evolution in Al–Er–Zr alloys during aging at elevated temperature // J. Alloys Compd. 2013. V. 574. P. 92–97.
- Pozdniakov A.V., Barkov R.Yu., Prosviryakov A.S., Churyumov A.Yu., Golovin I.S., Zolotorevskiy V.S. Effect of Zr on the microstructure, recrystallization behavior, mechanical properties and electrical conductivity of the novel Al–Er–Y alloy // J. Alloys Compd. 2018. V. 765. P. 1–6.
- Pozdnyakov A.V., Osipenkova A.A., Popov D.A., Makhov S.V., Napalkov V.I. Effect of Low Additions of Y, Sm, Gd, Hf and Er on the Structure and Hardness of Alloy Al 0.2% Zr 0.1% Sc // Met. Sci. Heat Treat. 2017. V. 58. № 9–10. P. 537–542.
- 17. *Pozdnyakov A.V., Barkov R.Yu.* Effect of impurities on the phase composition and properties of a new alloy of the Al–Y–Er–Zr–Sc system // Metallurgist. 2019. V. 63. № 1–2. P. 79–86.
- Song M., Du K., Huang Z.Y., Huang H., Z.R. Nie, Ye H.Q. Deformation-induced dissolution and growth of precipitates in an Al-Mg-Er alloy during high-cycle fatigue // Acta Mater. 2014. V. 81. P. 409–419.
- Hao H.L., Ni D.R., Zhang Z., Wang D., Xiao B.L., Ma Z.Y. Microstructure and mechanical properties of Al–Mg– Er sheets jointed by friction stir welding // Mater. and Des. 2013. V. 52. P. 706–712.
- Wen S.P., Wang W., Zhao W.H., Wu X.L., Gao K.Y., Huang H., Nie Z.R. Precipitation hardening and recrystallization behavior of Al–Mg–Er–Zr alloys // J. Alloys Compd. 2016. V. 687. P. 143–151.
- Yang dongxi, Li xiaoyan, He dingyong, Huang hui. Effect of minor Er and Zr on microstructure and mechanical properties of Al-Mg-Mn alloy (5083) welded joints // Mater. Sci. & Eng. A. 2013. V. 561. P. 226-231.
- Pozdniakov A.V., Yarasu V., Barkov R.Yu., Yakovtseva O.A., Makhov S.V., Napalkov V.I. Microstructure and mechanical properties of novel Al-Mg-Mn-Zr-Sc-Er alloy // Mat. Let. 2017. V. 202. P. 116–119.
- Mochugovskiy A.G., Mikhaylovskaya A.V., Tabachkova N.Yu., Portnoy V.K. The mechanism of L12 phase precipitation, microstructure and tensile properties of Al-Mg-Er-Zr alloy // Mater. Sci. & Eng. A. 2019. V. 744. P. 195–205.

- 24. Pozdnyakov A.V., Barkov R.Yu., Sarsenbaev Zh., Amer S.M., Prosviryakov A.S. Evolution of Microstructure and Mechanical Properties of a New Al–Cu–Er Wrought Alloy // Phys. Met. Metallogr. 2019. V. 120. № 6. P. 614–619.
- 25. *Amer S.M., Barkov R.Yu., Yakovtseva O.A., Pozdniakov A.V.* Comparative analysis of structure and properties of quasi-binary Al–6.5Cu–2.3Y and Al–6Cu–4.05Er alloys // Phys. Met. Metallogr. 2020. V. 121. № 5. P. 476–482.
- 26. Amer S.M., Barkov R.Yu., Yakovtseva O.A., Loginova I.S., Pozdniakov A.V. Effect of Zr on microstructure and mechanical properties of the Al–Cu–Er alloy // Mater. Sci. and Techn. 2020. V.36. № 4. P. 453–459.
- Amer S.M., Yakovtseva O.A., Loginova I.S., Medvedeva S.V., Prosviryakov A.S., Bazlov A.I., Barkov R.Yu., Pozdniakov A.V. Phase composition and mechanical properties of a novel precipitation strengthening Al–Cu–Er– Mn–Zr alloy // Appl. Sci. 2020. V. 10. № 15. P. 5345– 5353.
- Hu X., Jiang F., Ai F., Yan H. Effects of rare earth Er additions on microstructure development and mechanical properties of die-cast ADC12 aluminum alloy // J. Alloys Compd. 2012. V. 538. P. 21–27.
- Shi Z.M., Wang Q., Zhao G., Zhang R.Y. Effects of erbium modification on the microstructure and mechanical properties of A356 aluminum alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2015. V. 626. P. 102–107
- Colombo M., Gariboldi E., Morri A. Er addition to Al– Si–Mg-based casting alloy: effects on microstructure, room and high temperature mechanical properties // J. Alloys Compd. 2017. V. 708. P. 1234–1244.
- Colombo M., Gariboldi E., Morri A. Influences of different Zr additions on the microstructure, room and high temperature mechanical properties of an Al–7Si–0.4Mg alloy modified with 0.25% Er // Mater. Sci. Eng. A. 2018. V. 713. P. 151–160.
- 32. Новиков И.И. Горячеломкость цветных металлов и сплавов. М.: Наука, 1966. 299 с.
- Eskin D.G, Suyitno, Katgerman L. Mechanical properties in the semi-solid state and hot tearing of aluminium alloys // Prog. in Mat. Sci. 2004. V. 49. P. 629–711.
- 34. Zolotorevskiy V.S., Pozdniakov A.V. Determining the hot cracking index of Al–Si–Cu–Mg casting alloys calculated using the effective solidification range // Int. J. of Cast Met. Res. 2014. V. 27. № 4. P. 193–198.
- 35. Zolotorevskiy V.S., Pozdniakov A.V., Churyumov A.Yu. Search for promising compositions for developing new multiphase casting alloys based on Al–Cu–Mg matrix using thermodynamic calculations and mathematic simulation // Phys. of Met. and Metall. 2012. V. 113. № 11. P. 1052–1060.