

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 122, номер 5, 2021

## Теория металлов

- Новые типы трехмерных вихрей в модели Гейзенберга  
*А. Б. Борисов, Д. В. Долгих* 455
- Фазовая диаграмма антиферромагнитной модели Поттса с числом состояний спина  $q = 4$  на гексагональной решетке  
*А. К. Муртазаев, М. К. Мазагаева, М. К. Рамазанов, М. А. Магомедов* 460

## Электрические и магнитные свойства

- Магнитные и транспортные свойства сверхпроводников второго рода: численное моделирование и эксперимент  
*В. А. Кашурников, А. Н. Максимова, И. А. Руднев, А. Н. Мороз* 466
- Влияние размерных эффектов на температуру Кюри в тонких пленках Dy и Ho  
*Д. И. Девятериков, В. В. Проглядо, В. Д. Жакетов, Ю. В. Никитенко, О. А. Кондратьев, Э. М. Пашаев, И. А. Субботин, В. И. Зверев, Е. А. Кравцов, В. В. Устинов* 499
- Эволюция электронной структуры соединений  $GdTi_{0.05}Mn_xFe_{0.95-x}Si$  по данным зонных расчетов и оптических исследований  
*Ю. В. Князев, Л. Н. Граматеева, А. В. Лукоянов, Ю. И. Кузьмин, А. Г. Кучин, С. П. Платонов* 506
- Экспериментальное исследование и моделирование магнитных свойств пленок системы Dy–Co  
*В. О. Васьковский, Е. В. Кудюков, Е. А. Степанова, Е. А. Кравцов, О. А. Аданакова, А. С. Русалина, К. Г. Бальмов, А. В. Свалов* 513
- Анизотропия магнитных свойств и диэлектрическая проницаемость монокристалла  $Nd_{1.9}Ce_{0.1}CuO_{4+\delta}$   
*А. С. Клепикова, Т. Б. Чарикова, М. Р. Попов, А. Б. Ринкевич, Д. В. Перов, Е. А. Кузнецов* 520

## Структура, фазовые превращения и диффузия

- Структура и механические свойства аустенитной нержавеющей стали, полученной методом селективного лазерного плавления  
*В. И. Зельдович, И. В. Хомская, Н. Ю. Фролова, А. Э. Хейфец, Д. Н. Абдуллина, Е. А. Петухов, Е. Б. Смирнов, Е. В. Шорохов, А. И. Клёнов, А. А. Пильщиков* 527
- Влияние Ni и Al на кинетику распада и стабильность обогащенных Cu выделений в сплаве Fe–Cu–Ni–Al. Результаты MD + MC-моделирования  
*И. Н. Карькин, Л. Е. Карькина, Ю. Н. Горностырев, П. А. Коржавый* 535

## Прочность и пластичность

- Влияние многократного гофрирования–распрямления на микроструктуру и механические свойства алюминиево-марганцевого сплава AA3003  
*К. Рейес-Руис, К. Г. Фигероа, Г. Гонзалес, А. Ортис* 541
- Сравнительное исследование стальных образцов H20: аддитивное производство и порошковая металлургия  
*С. Насар, Л. Дж. Барух, С. Дж. Вижай, С. К. Сринавас, Дж. Жозе, В. В. Попов* 553



## НОВЫЕ ТИПЫ ТРЕХМЕРНЫХ ВИХРЕЙ В МОДЕЛИ ГЕЙЗЕНБЕРГА

© 2021 г. А. Б. Борисов<sup>а, \*</sup>, Д. В. Долгих<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

\*e-mail: borisov@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 27.10.2020 г.

После доработки 01.12.2020 г.

Принята к публикации 19.01.2021 г.

Рассматривается модель Гейзенберга для изотропного магнетика. Для соответствующих уравнений применяется подстановка, которая сводит их к уравнениям с более простой геометрической интерпретацией. Одно из решений последних описывает новую магнитную структуру, которая представляет собой две прямолинейные пересекающиеся вихревые нити, меняющие топологический заряд после пересечения.

*Ключевые слова:* вихри, вихревые структуры, модель Гейзенберга, изотропный магнетик

DOI: 10.31857/S0015323021050028

### ВВЕДЕНИЕ

Среди различных структур в исследуемых магнитных средах, в последнее десятилетие наблюдается повышенный интерес к изучению вихревых структур. Важную роль вихрей при описании магнитных топологических фазовых переходов отмечали многие исследователи (см., напр., [1–5]). Такие возбуждения представляют не только академический интерес. Предсказанные два десятилетия назад [6, 7] вихри в киральных магнетиках (киральные скирмионы) могут найти важное применение в беговой памяти [8–10]. К настоящему времени двумерные вихри в ферро- и антиферромагнетиках достаточно подробно изучены [6, 7, 11–15]. Отметим, что, несмотря на многолетнее изучение вихрей в “больших” (bulk) образцах, трехмерные вихревые структуры теоретически и экспериментально мало изучены. Однако в последнее время появилась новая экспериментальная техника — внеосевая электронная голография [16], которая позволяет исследовать трехмерные локализованные структуры. Недавно выяснилось, что предсказанные в [5, 6] двумерные киральные скирмионы имеют трехмерную структуру [17]. К настоящему времени из трехмерных структур теоретически описаны только магнитные капли [10], магнитные “ежи” и спиральные структуры [18]. Поэтому важное значение приобретает изучение трехмерных структур аналитическими методами.

Такие методы применимы, как правило, к моделям с высокой степенью симметрии. Хотя применимость аналитических методов ограничена,

их научная значимость не вызывает сомнений. Они позволяют достаточно полно исследовать структуру ядер нелинейных образований и качественно учесть влияние других взаимодействий, не входящих в первоначальную модель. Кроме того, точные решения являются “затравочными” функциями при компьютерном моделировании минимизации плотности энергии, включающем магнитные поля, энергию анизотропии и т.д. Вихревые структуры в ферромагнетике формируются в основном обменным взаимодействием (модель Гейзенберга), и цель настоящей работы — найти трехмерные вихри в этой модели.

В этой работе мы обсуждаем новые типы трехмерных вихревых структур в модели Гейзенберга. Статья спланирована следующим образом. В первом параграфе в уравнениях изотропного магнетика мы используем подстановку, которая приводит модель к уравнению маятника и четырем уравнениям с простой геометрической интерпретацией. Последние редуцируются к двум уравнениям для комплексной функции  $S(x, y, z)$ . Мы находим общее решение этих уравнений, зависящее от произвольной функции. Простейшее решение этих уравнений мы обсуждаем во втором параграфе. Показано, что оно описывает новую магнитную структуру, которая представляет две прямолинейные пересекающиеся вихревые нити, меняющие топологический заряд после пересечения. В конце параграфа обсуждается экспериментальная реализация найденных структур.

## 1. УПРОЩЕНИЕ УРАВНЕНИЙ МОДЕЛИ ГЕЙЗЕНБЕРГА

Модель Гейзенберга основана на применении гамильтониана  $H$  обменного взаимодействия

$$H = \sum_{i>j} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j,$$

где суммирование ведется по всем парам различных  $\{i, j\}$  узлов кристалла, в которых находятся ионы со спинами  $\mathbf{S}_i$  и  $\mathbf{S}_j$ , константы  $J_{ij}$  характеризуют обменное взаимодействие между этими ионами. С учетом изотропного обменного взаимодействия между ближайшими соседями в континуальном пределе плотность гамильтониана ферромагнетика имеет простой вид:

$$H = J \nabla \mathbf{S} \nabla \mathbf{S}. \quad (1)$$

Для ферромагнитной модели Гейзенберга  $J > 0$  и  $J < 0$  для антиферромагнитной модели [19]. Отметим, что разложение (1) учитывает только квадратичные слагаемые по градиентам спина. В общем случае для описания даже обменного взаимодействия в некоторых системах нужно учитывать в (1) слагаемые более высокого порядка по  $\nabla \mathbf{S}$ , включая биквадратичные для спина  $S \geq 1$ . Кроме того, мы исследуем далее случай нулевого магнитного поля, когда основное состояние модели Гейзенберга есть однородно намагниченный ферромагнетик без каких либо структур.

Тогда трехмерные уравнения Ландау–Лифшица можно записать в виде

$$\left[ \mathbf{n} \times (\partial_x^2 + \partial_y^2 + \partial_z^2) \mathbf{n} \right] = 0, \quad \mathbf{n}^2 = 1, \quad (2)$$

где  $\mathbf{n}$  – единичный вектор намагниченности  $\mathbf{S} = M_0 \mathbf{n}$ ,  $M_0$  – спонтанная намагниченность. Здесь и далее  $\Delta = \partial_x^2 + \partial_y^2 + \partial_z^2$  – трехмерный оператор Лапласа. Вектор  $\mathbf{n}$  параметризуется полями  $\Theta$ ,  $\Phi$ :

$$\mathbf{n} = (\cos \Phi \sin \Theta, \sin \Phi \sin \Theta, \cos \Theta).$$

В этих переменных уравнения (2) переходят в систему нелинейных дифференциальных уравнений:

$$\Delta \Theta = \frac{1}{2} (\nabla \Phi)^2 \sin 2\Theta, \quad \nabla \left[ (\nabla \Phi) \sin^2 \Theta \right] = 0. \quad (3)$$

Уравнение (2) инвариантно относительно группы  $SO(3) \times SO(3n)$  спиновых и пространственных вращений. Такая симметрия позволяет найти широкий класс точных решений. Аналитическое решение уравнения (2) возможно лишь в определенных классах решений. Для выделения одного из них нужно обобщить процедуру, предложенную в [18], и положить поле  $\Theta$  локально зависящим от вспомогательного поля  $\Theta = \Theta(a[x, y, z])$ .

Тогда непосредственными вычислениями нетрудно убедиться, что из уравнений:

$$\Theta''(a) = \frac{1}{2} \sin 2\Theta(a), \quad (4)$$

$$\Delta a = \Delta \Phi = 0, \quad (\nabla a)^2 = (\nabla \Phi)^2, \quad \nabla a \nabla \Phi = 0 \quad (5)$$

следуют уравнения (3). Действительно, после подстановки  $\Theta = \Theta(a[x, y, z])$  первое уравнение в (3) переходит в

$$\Theta''(a) (\nabla a)^2 - \frac{1}{2} \sin 2\Theta(a) (\nabla \Phi)^2 + \Theta'(a) \Delta a = 0,$$

откуда и следует уравнение (4). Второе уравнение в (3) после подстановки приводится к виду

$$2 \cos \Theta \Theta'(a) (\nabla a \nabla \Phi) + \sin \Theta \Delta \Phi = 0.$$

Такие подстановки, как увидим далее, приводят к широкому классу точных решений неинтегрируемой модели (2).

Отметим, что уравнения (5) имеют простую геометрическую интерпретацию. Они описывают две пересекающиеся в каждой точке поверхности  $a(x, y, z) = 0$ ,  $\Phi(x, y, z) = 0$ , нормали к которым,  $\nabla a$  и  $\nabla \Phi$  соответственно, имеют единичную длину, ортогональны и бездивергентны:

$$\nabla \nabla a = 0, \quad \nabla \nabla \Phi = 0.$$

Перейдем к решению уравнений (4), (5). Введем комплексное поле  $S = a + i\Phi$  и распишем (5) в виде системы из двух уравнений для поля  $S$ :

$$(\nabla S)(\nabla S) = 0; \quad (6)$$

$$\Delta S = 0. \quad (7)$$

Эта система обладает замечательным свойством инвариантности к произвольным заменам поля  $S$ , которые мы будем использовать в дальнейшем. Нетрудно проверить, что если поле  $S$  является решением этой системы, то и произвольная функция  $\tilde{S} = F(S)$  также будет ее решением. Для решения системы (6), (7) используем процедуру, предложенную в [18]. Введем новое комплексное поле  $T(x, y, z)$  соотношением

$$S_{,y}(x, y, z) = T(x, y, z) S_{,z}(x, y, z). \quad (8)$$

Здесь подстрочный индекс обозначает дифференцирование по соответствующей переменной

$$S_{,y}(x, y, z) = \frac{\partial S(x, y, z)}{\partial y}$$

и т.д. Подстановка (8) в (6) определяет  $S_{,x}(x, y, z)$ :

$$S_{,x}(x, y, z) = i \sqrt{1 + T^2(x, y, z)} S_{,z}(x, y, z). \quad (9)$$

Условие совместности (8), (9) дает нелинейное уравнение для поля  $T$ :

$$T_{,z} + TT_{,y} + i\sqrt{1+T^2}T_{,x} = 0.$$

Из теории дифференциальных уравнений первого порядка в частных производных следует, что поле  $T$  определяется неявным уравнением

$$G[H_1, H_2, H_3] = 0, \tag{10}$$

где величины  $H_1, H_2, H_3$  суть интегралы характеристической системы уравнений для координат  $x(t), y(t), z(t)$ :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} z[t] &= 1, \quad \frac{d}{dt} y[t] = T[x, y, z], \\ \frac{d}{dt} x[t] &= i\sqrt{1+T^2}[x, y, z], \quad \frac{d}{dt} T[x, y, z] = 0. \end{aligned}$$

Интегралы имеют вид:

$$\begin{aligned} H_1 &= T[x, y, z], \quad H_2 = T[x, y, z]z - y, \\ H_3 &= -i\sqrt{1+T^2}[x, y, z]z + x. \end{aligned} \tag{11}$$

Из этого обширного класса решений (10), (11) выберем одно с функцией  $G$  в виде

$$G = i H_1 H_2 + H_3 \sqrt{1+H_1^2}.$$

Тогда поле  $T$  удовлетворяет уравнению

$$-i(z + yT) + x\sqrt{1+T^2} = 0$$

и, следовательно,

$$T = \frac{-yz + ix\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{x^2 + y^2}. \tag{12}$$

Оказывается, что поле (12) удовлетворяет не только уравнению (6), но и уравнению (7) (с заменой  $S \rightarrow T$ ). Тогда согласно разбиению

$$a + i\Phi = Q \ln T.$$

С параметром  $Q$ , принимающим целочисленные значения, мы находим явный вид полей  $a, \Phi$ :

$$\begin{aligned} \Phi &= Q \arctg \left[ \frac{x\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{-yz} \right]; \\ a &= Q \ln \frac{\sqrt{x^2 + z^2}}{\sqrt{x^2 + y^2}}, \end{aligned} \tag{13}$$

которые, как нетрудно убедиться прямыми вычислениями, удовлетворяют уравнениям (5).

Выберем в качестве  $\Theta(a(x, y, z))$  решение уравнения (4) в виде решетки солитонов:

$$\cos \Theta = \operatorname{sn} \left[ \frac{a}{k}, k \right], \quad 0 < k < 1. \tag{14}$$

При  $k = 1$  выражение (14) упрощается:

$$\Theta = 2 \arctg[\exp(-a)]. \tag{15}$$

Проанализируем далее формулы (13), (15) новой структуры в изотропном магнетике.

## 2. АНАЛИЗ ВИХРЕВОЙ СТРУКТУРЫ

Отметим вначале, что подстановка (4), (5) и система (6), (7) являются обобщением теории инстантонов [20] в двумерном случае для изотропного магнетика. Широкий класс решений, найденных в [20], описывается простой формулой:

$$w = \operatorname{ctg} \frac{\Theta}{2} \exp i\Phi = F[z], \quad z = x + iy$$

с аналитической функцией  $F$ . В двумерном случае уравнения (6), (7) тождественно удовлетворяются при  $S = S(z)$ , и связь с полем  $w$  согласно (15) определяется простым соотношением

$$w = \exp(S).$$

Несмотря на внешнюю простоту, выражение для поля  $\Phi$  (13) имеет богатую трехмерную вихревую структуру. Исследованные ранее [6, 7, 11, 12] двумерные вихри представляли прямолинейную нить с зависимостью  $\Phi = \Phi(\varphi)$  и  $\Theta = \Theta(r)$  в полярной системе координат  $(r, \varphi)$ . Формула (13) описывает две пересекающиеся вихревые нити. Одна – прямолинейная вихревая нить, расположена на оси  $Oz$  и в полярной системе координат  $(x = r \cos \varphi, y = r \sin \varphi)$  в плоскости  $z = \operatorname{const}$  имеет вид

$$\Phi(r, z, \varphi) = Q \arctg \left( \frac{\sqrt{r^2 + z^2} \operatorname{ctg} \varphi}{-z} \right) \tag{16}$$

с топологическим зарядом

$$q = \frac{1}{2\pi} \oint_{\gamma} \nabla \Phi \mathbf{dr},$$

равным  $Q \operatorname{sign}(z)$ . Здесь  $\gamma$  – произвольный замкнутый контур в плоскости  $z = \operatorname{const}$ , охватывающий центр вихря. Интегрирование производится против часовой стрелки. Наиболее простой вид формула (16) имеет вблизи центра вихря ( $r = 0$ ):

$$\Phi(r, z, \varphi) \rightarrow \operatorname{sign}(z) Q \left( \varphi - \frac{\pi}{2} \right)$$

и описывает вихрь при  $z > 0$  и антивихрь при  $z < 0$  с топологическими зарядами  $\pm Q$  соответственно. Из граничных условий:

$$\Phi \rightarrow \pm \frac{Q\pi}{2} \quad (x \rightarrow \pm\infty),$$

$$\Phi \rightarrow \pm \frac{Q}{2} \arctg \left( \frac{x}{-z} \right) \quad (y \rightarrow \pm\infty)$$

и численного эксперимента следует, что (13) описывает две доменные границы с неэкспоненциальным поведением на бесконечности. Центры этих

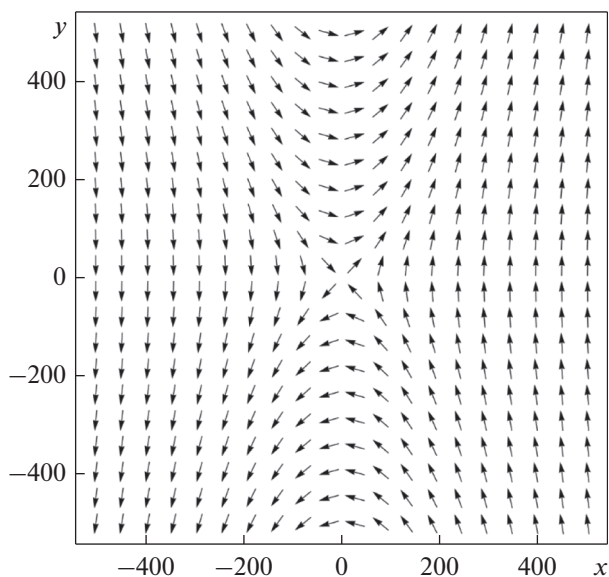


Рис. 1. Распределение вектора  $Z$  в плоскости  $z = -100$ .

доменных границ (геометрическое место точек с максимальным значением производной) совпадает соответственно с осями  $x = 0$  и  $y = 0$ . Такое образование вихрей пересечением доменных границ детально исследовано для модели sin-Gordon в работах [21, 22].

Структура вихрей более наглядна в распределении векторного поля

$$Z = (\cos \Phi, \sin \Phi).$$

Это поле в плоскости  $z = -100$  и  $z = 100$  изображено на рис. 1 и 2 соответственно. Из рис. 1

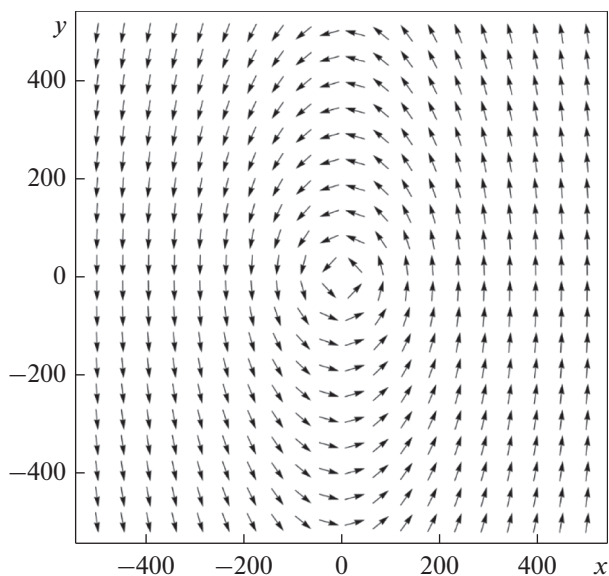


Рис. 2. Распределение вектора  $Z$  в плоскости  $z = 100$ .

видно, что при постоянном значении  $y$  вектор  $Z$  вращается от  $-\pi/2$  до  $\pi/2$  против часовой стрелки при  $y < 0$  и по часовой стрелке при  $y > 0$ , поэтому после пересечения доменных границ они меняют знак. Выражение (13) не определено при  $x = 0, z = 0$ , поэтому в плоскости  $y = \text{const}$  оно описывает вторую прямолинейную вихревую нить. В системе координат  $z = r_1 \sin \varphi, x = r_1 \cos \varphi$  вихревая структура, описываемая выражением

$$\Phi(r_1, y, \varphi) = -Q \text{arctg} \frac{\text{tg} \varphi y}{\sqrt{r_1^2 + y^2}},$$

представляет собой вихрь (при  $y > 0$ ) с топологическим зарядом  $Q$  и антивихрь (при  $y < 0$ ) с тем же зарядом, который также образуется пересечением доменных границ.

Вихревая структура изображена на рис. 3, 4, на которых ясно видны скачки поля  $\Phi$  на  $-2\pi$  (рис. 3,  $y = -100$ ) и  $2\pi$  (рис. 4,  $y = 100$ ).

Структура поля  $\Theta$  при  $k = 1$  в стандартной полярной системе

$$\Theta = 2 \text{arctg} \left( \frac{\sqrt{z^2 + r^2 \cos^2 \varphi}}{r} \right)^Q$$

зависит от трех пространственных переменных.

Хотя при  $z \rightarrow \pm\infty$  поле  $\Theta$  стремится к основному состоянию ( $\Theta \rightarrow 0$ ), при  $r \rightarrow \infty$  азимутальный угол зависит от полярного угла  $\varphi$ :

$$\Theta \rightarrow 2 \text{arctg} \left[ \sec \varphi \right]^Q \text{ при } r \rightarrow \infty.$$

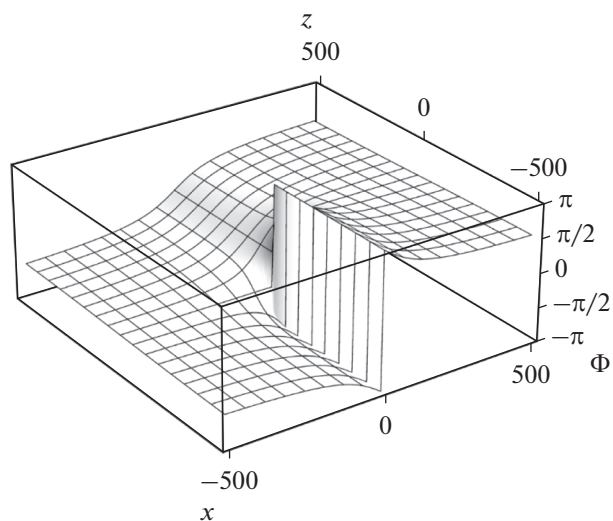


Рис. 3. Вихревая структура поля  $\Phi$  в плоскости  $xOz$  при  $y = -100$ .

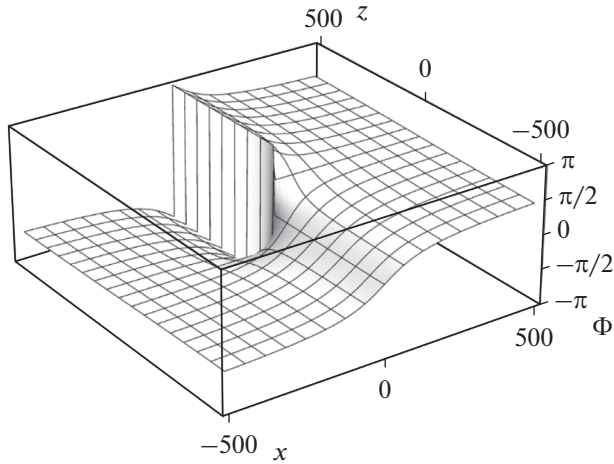


Рис. 4. Вихревая структура поля  $\Phi$  в плоскости  $xOz$  при  $y = 100$ .

Поэтому поле  $\mathbf{n}$  (2) имеет следующие асимптотики: оно не сингулярно в начале координат и

$$\mathbf{n} \rightarrow (0, 0, Q) \text{ при } z \rightarrow \pm\infty,$$

$$\mathbf{n} \rightarrow \left( 0, Q \frac{2 \cos \varphi}{1 + \cos^2 \varphi}, -Q \frac{\sin^2 \varphi}{1 + \cos^2 \varphi} \right) \text{ при } r \rightarrow \infty, (17)$$

$$\mathbf{n} \rightarrow (0, 0, Q) \text{ при } r \rightarrow 0.$$

Плотность энергии модели Гейзенберга

$$e = \frac{1}{2} [(\nabla\theta)^2 + (\nabla\Phi)^2 \sin^2 \theta] JM_0^2$$

при ограничениях (4), (5) имеет простой вид

$$e = ch^{-2} a (\nabla a)^2 JM_0^2$$

и полная энергия  $E$  пропорциональна размеру системы  $L$ :

$$E = \int ed^3\mathbf{r} = 8\pi LJM_0^2.$$

Эта энергия существенно ниже энергии двумерного вихря [11, 12] в легкоплоскостном ферромагнетике, которая на один атомный слой пропорциональна  $\ln[L/r_0]$  ( $r_0$  – порядок постоянной решетки).

Предсказанные вихревые структуры могут зарождаться в цилиндре с поверхностной анизотропией термическими флуктуациями или переменным магнитным полем. При этом на боковых поверхностях намагниченность принимает вид (17).

Авторы благодарны Ф.Н. Рыбакову за обсуждение и полезные замечания.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Квант”, № АААА-А18-118020190095-4).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nonlinearity in condensed matter, edited by *Bishop A.R., Ecke R., Gubernatis S.* Berlin: Springer, 1993. 276 p.

2. Nonlinear coherent structures in physics and biology, edited by *Spatchek K.H., Mertens F.G.* N.Y.: Plenum, 1994. 484 p.

3. *Kosterlitz J.M., Thouless D.J.* Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1973. V. 6. P. 1181–1203.

4. *Kosterlitz J.M.* The critical properties of the two-dimensional XY model. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1974. V. 7. P. 1046–1060.

5. Fluctuation phenomena: Disorder and nonlinearity, edited by *Bishop A.R., Jimenez S., Vazquez L.* Singapore: World Scientific, 1995. 244 p.

6. *Богданов А.Н., Яблонский Д.А.* Термодинамические устойчивые “вихри” в магнитоупорядоченных кристаллах. Смешанное состояние магнетиков // *ЖЭТФ.* 1989. Т. 95. С. 178–182.

7. *Ivanov B.A., Stephanovich V.A., Zhmudskii, A.A.* Magnetic vortices (the microscopic analogs of magnetic bubbles) // *J. Magn. Magn. Mater.* 1990. V. 88. P. 116–120.

8. *Kiselev N.S. Bogdanov A.N., Schäfer R., Röler U.K.* Chiral skyrmions in thin magnetic films: new objects for magnetic storage technologies // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2011. V. 44. № 39. P. 392001.

9. *Parkin S., Yang S.-H.* Memory on the racetrack // *Nat. Nanotech.* 2015. V. 10. P. 195–198.

10. *Fert A., Cros V., Sampaio J.* Skyrmions on the track // *Nat. Nanotech.* 2013. V. 8. P. 152–156.

11. *Косевич А.М., Иванов Б.А., Ковалев А.С.* Нелинейные волны намагниченности. Динамические и топологические солитоны. Киев: Наукова думка, 1983. 192 с.

12. *Kosevich A.M., Ivanov B.A., Kovalev A.S.* Magnetic Solitons // *Physics Reports.* 1990. V. 194. № 3–4. P. 117–238.

13. *Иванов Б.А., Колежук А.К.* Солитоны в низкоразмерных антиферромагнетиках (обзор) // *ФНТ.* 1995. Т. 21. № 4. С. 355–389.

14. *Borisov A.B., Kiselev V.V.* Two-dimensional solution of the Landau–Lifshits equation // *Physics Letters A.* 1985. V. 107. № 4. P. 161–163.

15. *Борисов А.Б., Киселев В.В.* Нелинейные волны, солитоны и локализованные структуры в магнетиках. Т.2. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. 416 с.

16. *Midgley P.A., Dunin-Borkowski R.E.* Electron tomography and holography in materials science // *Nat. Mater.* 2009. V. 4. P. 271–280.

17. *Rybakov F.N., Borisov A.B., Bogdanov A.N.* Three-dimensional skyrmion states in thin films of cubic helimagnets // *Phys. Rev. B.* 2013. V. 87. 094424.

18. *Борисов А.Б.* Трехмерные спиральные структуры в ферромагнетике // *Письма ЖЭТФ.* 2002. Т. 76. № 2.

19. *Муртазаев А.К., Кассан-Оглы Ф.А., Рамазанов М.К., Муртазаев К.Ш.* Исследование фазовых переходов в антиферромагнитной модели Гейзенберга на объемно-центрированной кубической решетке методом Монте-Карло // *ФММ.* 2020. № 4. С. 346–351.

20. *Белавин А.А., Поляков А.М.* Метастабильные состояния двумерного изотропного ферромагнетика // *Письма в ЖЭТФ.* 1975. Т. 22. № 10. С. 500–506.

21. *Borisov A.B., Tankeyev A.P., Shagalov A.G. et al.* Multi-vortex-like solutions of the sine-Gordon equation // *Phys. Lett.A.* 1985. V. 111. № 1–2. P. 15–18.

22. *Борисов А.Б., Танкеев А.П., Шагалов А.Г.* Вихри и двумерные солитоны в легкоплоскостных магнетиках // *ФММ.* 1985. Т. 60. № 3. С. 467–479.

ТЕОРИЯ  
МЕТАЛЛОВ

УДК 537.611.45

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА АНТИФЕРРОМАГНИТНОЙ МОДЕЛИ ПОТТСА  
С ЧИСЛОМ СОСТОЯНИЙ СПИНА  $q = 4$   
НА ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ РЕШЕТКЕ

© 2021 г. А. К. Муртазаев<sup>b, \*</sup>, М. К. Мазгаева<sup>a</sup>, М. К. Рамазанов<sup>a</sup>, М. А. Магомедов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт физики ДНЦ РАН, ул. М. Ярагского, 94, Махачкала, 367003 Россия

<sup>b</sup>Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН, ул. М. Гаджиева, 45, Махачкала, 367000 Россия

\*e-mail: sheikh77@mail.ru

Поступила в редакцию 10.12.2020 г.

После доработки 18.01.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2021 г.

На основе алгоритма Ванга–Ландау метода Монте-Карло выполнены исследования магнитных структур основного состояния, фазовых переходов и термодинамических свойств двумерной антиферромагнитной модели Поттса с числом состояний спина  $q = 4$  на гексагональной решетке с взаимодействиями ближайших  $J_1$  и следующих за ближайшими  $J_2$  соседей. Исследования проведены для соотношений обменных взаимодействий в диапазоне  $0.0 \leq r = |J_2/J_1| \leq 1.0$ . Построена фазовая диаграмма зависимости критической температуры от величины взаимодействия следующих за ближайшими соседей. Проведен анализ характера фазовых переходов. Установлено, что в интервале  $0.1 \leq r \leq 1.0$  наблюдается фазовый переход первого рода, а при значении  $r = 0.0$  в системе отсутствует фазовый переход и наблюдается сильное вырождение основного состояния.

*Ключевые слова:* модель Поттса, метод Монте-Карло, фазовый переход, фазовая диаграмма

DOI: 10.31857/S0015323021050090

ВВЕДЕНИЕ

При количественном описании фазовых переходов (ФП) и критических явлений в современной физике конденсированных сред используются различные решеточные модели. С помощью теоретических методов на простых решеточных моделях удается решить большое количество задач, имеющих широкие перспективы для практического применения [1–3]. Для изучения физических свойств магнитных материалов широко используют модели Изинга, Гейзенберга, Поттса и др. Эти модели также описывают большой класс реальных физических систем: слоистые магнетики, пленки жидкого гелия, сверхпроводящие пленки, адсорбированные пленки и др. [1, 4, 5].

На сегодняшний день, классические модели Изинга и Гейзенберга достаточно хорошо изучены и многие их свойства известны [6–10]. Иначе обстоит дело с моделью Поттса. В последние годы исследованию спиновых систем, описываемых моделью Поттса было посвящено значительное число работ [4, 11–15], в которых были получены ответы на многие вопросы. В работах [11–18] представлены результаты, полученные для двумерной модели Поттса с числом состояний спина  $q = 2$ ,  $q = 3$  и  $q = 4$  на разных типах решеток. Ре-

зультаты, представленные в этих работах, показывают, что многие физические свойства модели Поттса зависят от величины взаимодействия следующих за ближайшими соседей, числа состояний спина  $q$  и от геометрии решетки. В частности, изменение величины взаимодействия следующих за ближайшими соседей в модели Поттса может привести к вырождению основного состояния, к смене ФП и возникновению фрустраций [12, 13, 18].

В данной работе нами проводится исследование двумерной антиферромагнитной модели Поттса с числом состояний спина  $q = 4$  на гексагональной решетке с учетом антиферромагнитных обменных взаимодействий следующих за ближайшими соседей. Интерес к этой модели обусловлен следующими основными причинами.

Во-первых, вопрос связанный с типом ФП для модели Поттса с  $q = 4$  до сих пор является дискуссионным, так как значение  $q = 4$  является граничным значением интервала  $2 \leq q \leq 4$ , где наблюдается ФП второго рода и области значений  $q > 4$ , в котором наблюдается ФП первого рода [14].

Во-вторых, природа ФП и термодинамические свойства для рассматриваемой модели при различных значениях величины взаимодействия



следующих за ближайшими соседями до сих пор не изучены.

В-третьих, учет обменных взаимодействий следующих за ближайшими соседями в исследуемой модели может привести к появлению новых магнитных структур.

В связи с этим, в данной работе нами проводится исследование этой модели в широком интервале значений величины взаимодействия следующих за ближайшими соседями. Исследование рассматриваемой модели на основе современных методов и идей позволит получить ответ на ряд вопросов, связанных с ФП и термодинамическими свойствами низкоразмерных систем с конкурирующими обменными взаимодействиями.

### МОДЕЛЬ И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Гамильтониан модели Поттса с числом состояний спина  $q = 4$  с учетом взаимодействий ближайших и следующих за ближайшими соседями может быть представлен в следующем виде [19, 20]:

$$H = -J_1 \sum_{i,j} \cos \theta_{i,j} - J_2 \sum_{i,k} \cos \theta_{i,k}, \quad (1)$$

где  $J_1$  и  $J_2$  параметры обменных антиферромагнитных ( $J_1 < 0$  и  $J_2 < 0$ ) взаимодействий соответственно для ближайших и следующих за ближайшими соседями,  $\theta_{i,j}$ ,  $\theta_{i,k}$  – углы между взаимодействующими спинами  $S_i - S_j$  и  $S_i - S_k$ . Направления спинов задается таким образом, чтобы выполнялось равенство:

$$\theta_{i,j} = \begin{cases} 0, & \text{если } S_i = S_j \\ 109.47^\circ, & \text{если } S_i \neq S_j \end{cases} \quad (2)$$

$$\cos \theta_{i,j} = \begin{cases} 1, & \text{если } S_i = S_j \\ -1/3, & \text{если } S_i \neq S_j \end{cases}$$

$r = |J_2/J_1|$  – величина взаимодействия следующих за ближайшими соседями. В данной работе рассматривается интервал значений  $0.0 \leq r \leq 1.0$ .

В настоящее время такие системы на основе микроскопических гамильтонианов успешно изучаются на основе метода Монте-Карло (МК) [21–24]. В последнее время разработано много новых вариантов алгоритмов метода МК. Одним из наиболее эффективных для исследования подобных систем является алгоритм Ванга–Ландау метода МК [25], особенно в низкотемпературной области. Поэтому нами, в данном исследовании был использован этот алгоритм.

В стандартный алгоритм Ванга–Ландау нами были внесены дополнения, которые позволяют выяснить магнитную структуру основного состояния системы. Более подробно алгоритм Ванга–Ландау изложен в работе [13]. Данный алгоритм позволяет рассчитать значения термодинамических параметров при любой температуре. В част-

ности, внутреннюю энергию  $U$ , свободную энергию  $F$ , теплоемкость  $C$  и энтропию  $S$  можно вычислить, используя следующие выражения:

$$U(T) = \frac{\sum_E E g(E) e^{-E/k_B T}}{\sum_E g(E) e^{-E/k_B T}} \equiv \langle E \rangle_T, \quad (3)$$

$$F(T) = -k_B T \ln \left( \sum_E g(E) e^{-E/k_B T} \right), \quad (4)$$

$$C = \left( \frac{(|J_1|/k_B T)^2}{N} \right) (\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2), \quad (5)$$

$$S(T) = \frac{U(T) - F(T)}{T}, \quad (6)$$

где  $N$  – число частиц,  $T$  – температура (температура дана в единицах  $|J_1|/k_B$ ), ( $U$  является нормированной величиной).

Для анализа характера ФП нами был использован гистограммный метод анализа данных метода МК [25, 26]. Расчеты проводились для систем с периодическими граничными условиями и линейными размерами  $3/4 \times L \times L = N$ ,  $L = 12-96$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

На рис. 1 и 2 представлены магнитные структуры основного состояния для значений  $r = 0.0$  и  $0.8$ . На этих рисунках спины обозначены кружками разных цветов. Спины, обозначенные кружками одинакового цвета, имеют одинаковое направление. Как видно на рис. 1 при  $r = 0.0$  в данной модели магнитное упорядочение отсутствует.

Для значения  $r = 0.8$  в системе обнаружено частичное упорядочение (рис. 2). Такая же картина наблюдается во всем диапазоне  $0.1 \leq r \leq 1.0$ .

На рис. 3 представлена плотность состояний  $g(E)$  для систем с различными линейными размерами  $L$  для значения  $r = 1.0$  (на этом и последующих графиках статистическая погрешность не превышает размеров символ, использованных для построения зависимостей). Из рисунка видно, что плотность состояний  $g(E)$  в основном состоянии для всех  $L$  стремится к отличному от нуля значению (рис. 3б), которое увеличивается с ростом  $L$ . Аналогичная картина наблюдается для всех рассмотренных значений  $r$ , причем для  $r = 0.0$  такая зависимость наиболее ярко выражена. Такое поведение плотности состояний связано с вырождением основного состояния системы.

Зависимости энтропии  $S$  от температуры представлены на рис. 4. Как видно на рисунке для всего рассмотренного диапазона значений  $r$  с увеличением температуры энтропия стремится к теоретически предсказанному значению  $\ln 4$ . Для значения  $r = 0.0$  в низкотемпературной области

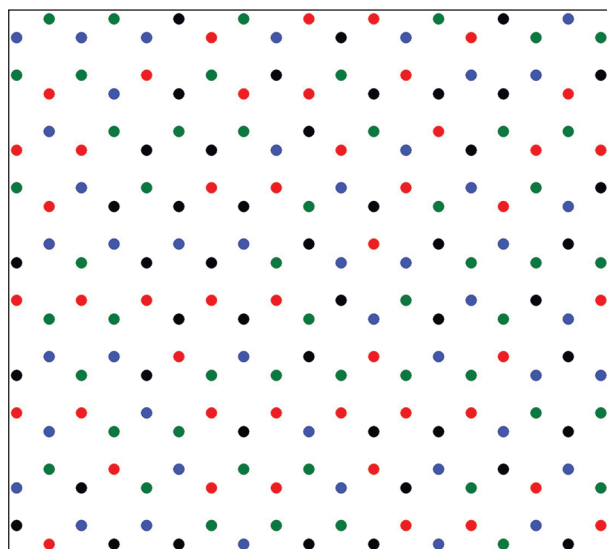


Рис. 1. Магнитная структура основного состояния для значения  $r = 0.0$ .

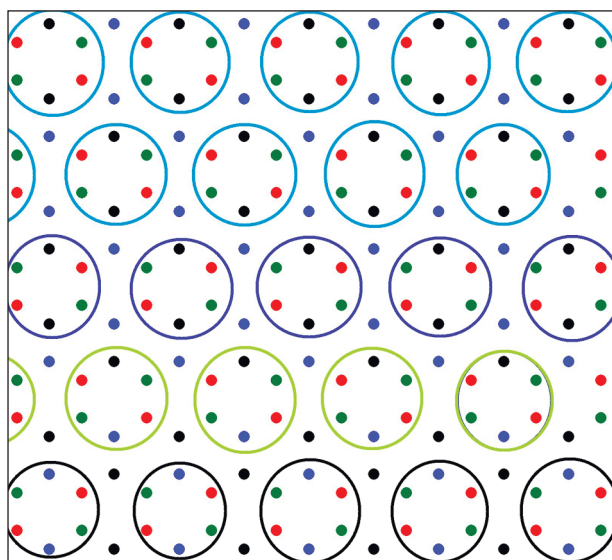


Рис. 2. Магнитная структура основного состояния для значения  $r = 0.8$ .

энтропия стремится к отличному от нуля значению (рис. 4б).

В результате, это значения энтропии сильно отличается от нуля. Такое поведение энтропии свидетельствует о том, что при этом значении  $r$  основное состояние системы сильно вырождено. В диапазоне  $0.1 \leq r \leq 1.0$  энтропия стремится к близкому к нулю значению, но не к нулю. В этом диапазоне основное состояние системы имеет небольшое вырождение. Таким образом, мы видим, что учет антиферромагнитных взаимодействий

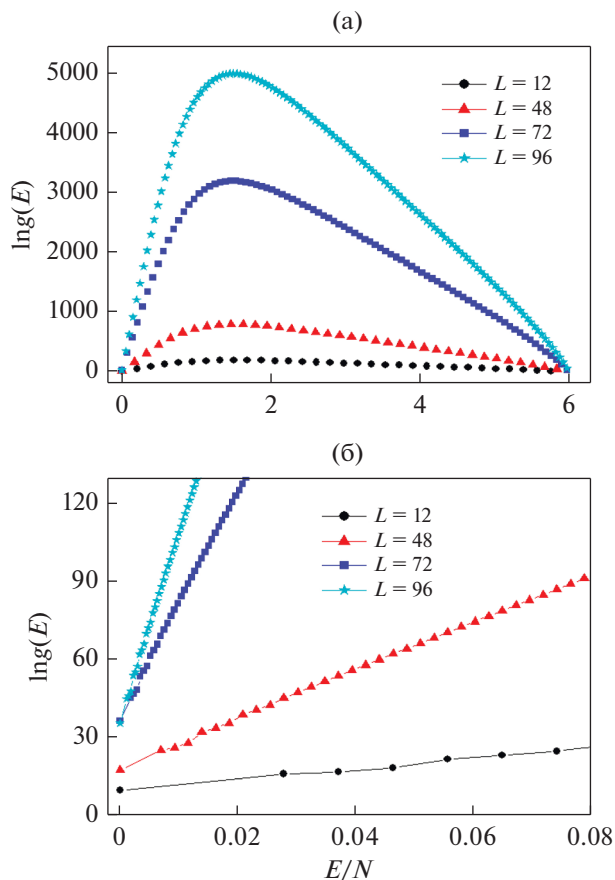


Рис. 3. Плотность состояний  $g(E)$ .

следующих за ближайшими соседями приводит к уменьшению вырождения основного состояния, даже при малых значениях  $r$ .

Температурные зависимости теплоемкости для разных значений  $r$  представлены на рис. 5. Как видно из рис. 5а, для значения  $r = 0.0$  наблюдается необычное поведение, которое характеризуется отсутствием ярко выраженного пика.

Максимум теплоемкости в данном случае имеет сглаженный пик. Такая картина температурной зависимости теплоемкости обычно наблюдается для фрустрированных спиновых систем [27, 28]. Но в данной модели фрустрации отсутствуют, и такое поведение теплоемкости объясняется тем, что при  $r = 0.0$  в данной модели не наблюдается магнитное упорядочение. Для значения  $r = 0.1$  наблюдается расщепление теплоемкости. Такое поведение теплоемкости наблюдается в модели Изинга с фрустрациями на декорированных решетках [29, 30]. Для исследуемой нами модели расщепление теплоемкости связано с тем, что учет обменных взаимодействий следующих за ближайшими соседями приводит к появлению частично упорядоченного магнитного состояния (см. рис. 2). Для значения  $r = 0.0$  отсут-

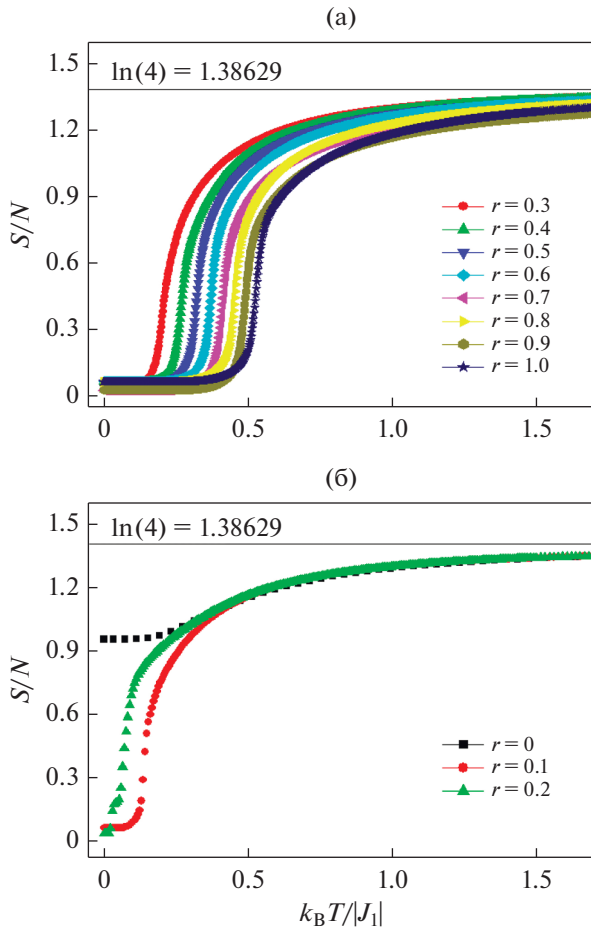


Рис. 4. Температурные зависимости энтропии  $S/N$ .

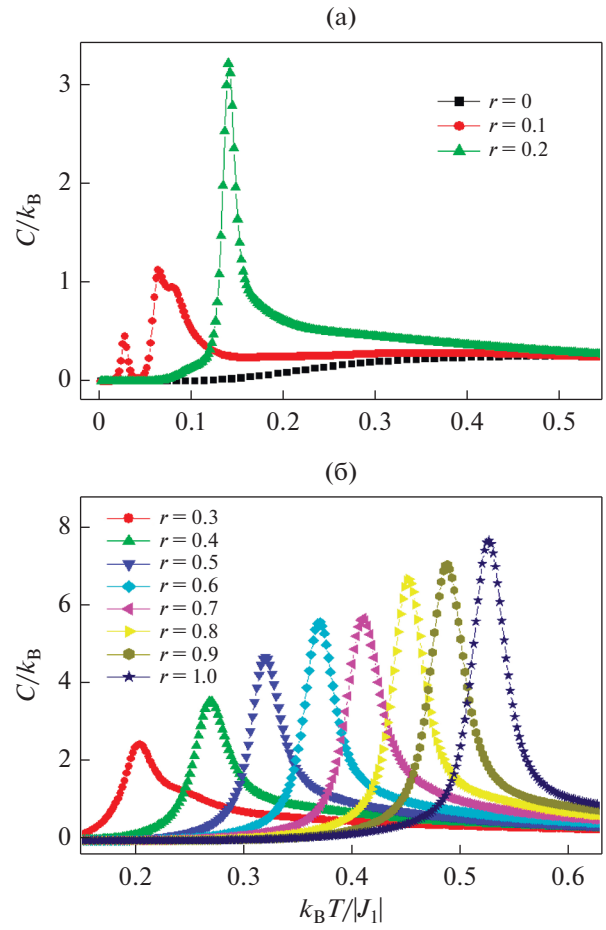


Рис. 5. Температурные зависимости теплоемкости  $C/k_B$ .

ствует острый пик, наблюдается сглаженный максимум, система сильно вырождена и в системе отсутствует порядок. Для всех значений  $r$  в диапазоне  $0.2 \leq r \leq 1.0$  вблизи критической точки наблюдаются отчетливые максимумы. Такое поведение объясняется частичным упорядочением системы. Рост  $r$  сопровождается сдвигом максимумов в сторону высоких температур и увеличению значения максимумов. Увеличение абсолютных значений максимумов теплоемкости происходит за счет роста вклада обменных взаимодействий следующих за ближайшими соседями.

На рис. 6 приведена фазовая диаграмма зависимости критической температуры от величины взаимодействия следующих за ближайшими соседями. На диаграмме наблюдаются две фазы: частично упорядоченная и парамагнитная. Для значения  $r = 0.0$  критическая температура равна нулю и ФП отсутствует. Это объясняется отсутствием магнитного упорядочения в данной модели при  $r = 0.0$ . Увеличение вклада влияния обменного взаимодействия следующих за ближайшими соседями в данной модели приводит к появлению ФП.

Для определения рода ФП в последнее время используют гистограммный анализ данных метода МК [31, 32]. Этот метод позволяет надежно определить род ФП.

Полученные на основе гистограммного анализа данных результаты показывают, что в данной модели наблюдается ФП первого рода. Это продемонстрировано на рис. 7. На этом рисунке представлены гистограммы распределения энергии для системы с линейными размерами  $L = 96$  для  $r = 1.0$ .

Графики построены при различных температурах, близких критической температуре. Из рисунка видно, что в зависимости вероятности  $W$  от энергии  $E$  для всех температур наблюдаются два максимума, которые свидетельствуют о том, что в данной модели наблюдается ФП первого рода. Наличие двойного пика на гистограммах распределения энергии является достаточным условием для ФП первого рода. Отметим, что двойные пики на гистограммах распределения для исследуемой модели наблюдаются для значений  $r$  в интервале  $0.1 \leq r \leq 1.0$ . Это позволяет нам утверждать о

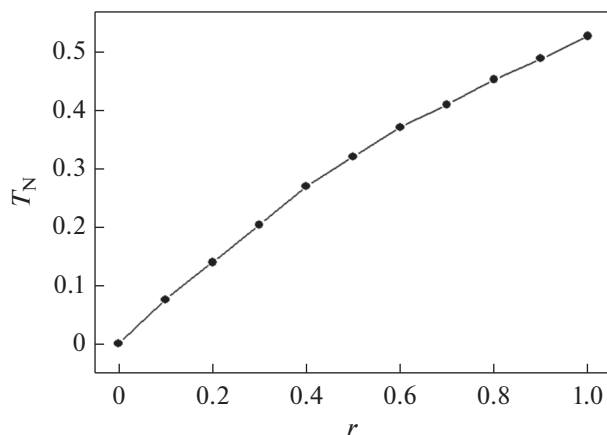


Рис. 6. Фазовая диаграмма зависимости критической температуры от величины взаимодействия следующих за ближайшими соседями.

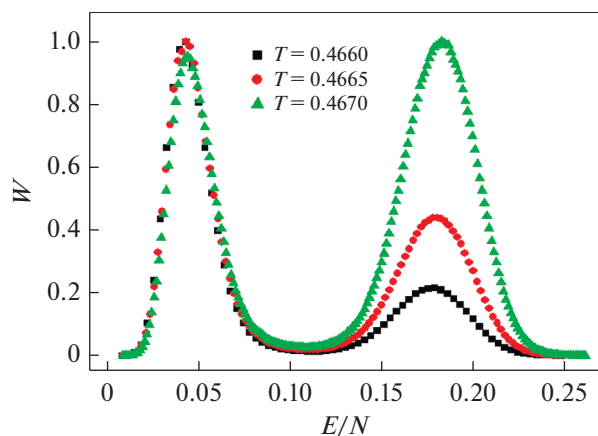


Рис. 7. Гистограммы распределения энергии для  $L = 96$  при различных температурах.

том, что в рассмотренном интервале значений  $r$  наблюдаются ФП первого рода.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование магнитных структур основного состояния, фазовых переходов и термодинамических свойств двумерной антиферромагнитной модели Поттса с числом состояний спина  $q = 4$  на гексагональной решетке с учетом взаимодействий ближайших и следующих за ближайшими соседями выполнено с использованием алгоритма Ванга–Ландау метода Монте-Карло. Получены магнитные структуры основного состояния в широком интервале значений величины взаимодействия следующих за ближайшими соседями. Построена фазовая диаграмма зависимости критической температуры от величины взаимодействия

следующих за ближайшими соседями. Показано, что в интервале  $0.1 \leq r \leq 1.0$  наблюдается фазовый переход первого рода. Для значения  $r = 0.0$  наблюдается сильное вырождение основного состояния, и в системе отсутствует фазовый переход.

Исследование выполнено в рамках госзадания Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119051490043-5) при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-02-00153-а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Diep H.T.* Frustrated Spin Systems. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore. 2004. P. 624.
2. *Baxter R.J.* Exactly Solved Models in Statistical Mechanics. Academic, N.Y., 1982; Mir, M., 1985.
3. *Wu F.Y.* Exactly Solved Models. A Journey in Statistical Mechanics. World Scientific, New Jersey, 2008.
4. *Wu F.Y.* The Potts model // *Rev. Mod. Phys.* 1982. V. 54. P. 235–268.
5. *Zhang W., Deng Y.* Monte Carlo study of the triangular lattice gas with first- and second-neighbor exclusions // *Phys. Rev. E.* 2008. V. 78. P. 031103.
6. *Murtazaev A.K., Ramazanov M.K., Kurbanova D.R., Magomedov M.A., Murtazaev K.Sh.* Phase diagrams and ground-state structures of the antiferromagnetic materials on a body-centered cubic lattice // *Mater. Lett.* 2019. V. 236. P. 669–671.
7. *Рамазанов М.К., Муртазаев А.К.* Фазовая диаграмма антиферромагнитной модели Гейзенберга на кубической решетке // *Письма в ЖЭТФ.* 2019. Т. 109. Вып. 9. С. 610–614.
8. *Муртазаев А.К., Рамазанов М.К., Бадиев М.К.* Фазовые переходы в модели Изинга на треугольной решетке с различными взаимодействиями межслоного обменного взаимодействия // *ФНТ.* 2019. Т. 45. Вып. 12. С. 1493–1497.
9. *Бадиев М.К., Муртазаев А.К., Рамазанов М.К., Магомедов М.А.* Критические свойства модели Изинга в магнитном поле // *ФНТ.* 2020. Т. 46. Вып. 7. С. 824–828.
10. *Муртазаев А.К., Курбанова Д.Р., Рамазанов М.К.* Фазовые переходы и критические свойства антиферромагнитной модели Гейзенберга на объемно-центрированной кубической решетке с взаимодействиями вторых ближайших соседей // *ЖЭТФ.* 2019. Т. 156. Вып. 5. С. 980–988.
11. *Nauenberg M., Scalapino D.J.* Singularities and Scaling Functions at the Potts-Model Multicritical Point // *Phys. Rev. Lett.* V. 44. P. 837–840.
12. *Cardy J.L., Nauenberg M., Scalapino D.J.* Scaling theory of the Potts-model multicritical point // *Phys. Rev. B.* 1980. V. 22. P. 2560–2568.
13. *Ramazanov M.K., Murtazaev A.K., Magomedov M.A.* Phase diagrams and ground-state structures of the Potts model on a triangular lattice // *Physica A.* 2019. V. 521. P. 543–550.
14. *Feldmann H., Guttmann A.J., Jensen I., Shrock R., Tsai S.-H.* Study of the Potts model on the honeycomb and triangular lattices: Low-temperature series

- and partition function zeros // *J. Phys. A*. 1998. V. 31. P. 2287–2310.
15. *Kassan-Ogly F.A., Proshkin A.I.* Frustrations and Ordering in Magnetic Systems of Various Dimensions // *Phys. Solid State*. 2018. V. 60. P. 1090–1097.
  16. *Муртазаев А.К., Рамазанов М.К., Мазагаева М.К., Магомедов М.А.* Фазовые переходы и термодинамические свойства модели Поттса с числом состояний спина  $q = 4$  на гексагональной решетке // *ЖЭТФ*. 2019. Т. 156. Вып. 3. С. 502–506.
  17. *Муртазаев А.К., Курбанова Д.Р., Рамазанов М.К.* Фазовые переходы и термодинамические свойства модели Поттса с числом состояний спина  $q = 4$  на треугольной решетке // *ФТТ*. 2019. Т. 61. Вып. 11. С. 2195–2198.
  18. *Рамазанов М.К., Муртазаев А.К., Магомедов М.А., Мазагаева М.К.* Исследование фазовых переходов и термодинамических свойств модели Поттса с  $q = 4$  на гексагональной решетке с взаимодействиями вторых ближайших соседей // *ФТТ*. 2020. Т. 62. Вып. 3. С. 442–446.
  19. *Townsend M.G., Longworth G., Roudaut E.* Triangular-spin, kagome plane in jarosites // *Phys. Rev. B*. 1986. V. 33. P. 4919–4926.
  20. *Chiaki Y., Yutaka O.* Three-dimensional antiferromagnetic  $q$ -state Potts models: application of the Wang-Landau algorithm // *J. Physics A: Mathematical and General*. 2001. V. 34. P. 8781–8794.
  21. *Masrouf R., Jabbar A.* Magnetic properties of mixed spin-5/2 and spin-2 Ising model on a decorated square lattice: a Monte Carlo simulation // *Physica A*. 2019. V. 515. P. 270–278.
  22. *Муртазаев А.К., Ф.А. Кассан-Оглы, Рамазанов М.К., Муртазаев К.Ш.* Исследование фазовых переходов в антиферромагнитной модели Гейзенберга на объемно-центрированной кубической решетке методом Монте-Карло // *ФММ*. 2020. Т. 121. Вып. 4. С. 346–351.
  23. *Murtazaev A.K., Kurbanova D.R., Ramazanov M.K.* Phase diagram of the antiferromagnetic Heisenberg model on a bcc lattice with competing first and second neighbor interactions // *Physica A*. 2020. V. 545. P. 123548-1–123548-6.
  24. *Masrouf R., Jabbar A.* Magnetic properties in stacked triangular lattice: Monte Carlo approach // *Physica A*. 2018. V. 491. P. 926–934.
  25. *Wang F., Landau D.P.* Determining the density of states for classical statistical models: a random walk algorithm to produce a flat histogram // *Phys. Rev. E*. 2001. V. 64. P. 056101-1–056101-16.
  26. *Wang F., Landau D.P.* Efficient, Multiple-Range Random Walk Algorithm to Calculate the Density of States // *Phys. Rev. Lett.* 2001. V. 86. P. 2050–2053.
  27. *Kassan-Ogly F.A., Filippov B.N., Murtazaev A.K., Ramazanov M.K., Badiev M.K.* Influence of field on frustrations in low-dimensional magnets // *J. Mag. Mag. Mater.* 2012. V. 24. P. 3418–3421.
  28. *Kassan-Ogly F.A., Murtazaev A.K., Zhuravlev A.K., Ramazanov M.K., Proshkin A.I.* Ising model on a square lattice with second-neighbor and third-neighbor interactions // *J. Mag. Mag. Mater.* 2015. V. 384. P. 247–254.
  29. *Proshkin A.I., Kassan-Ogly F.A.* Frustration and Phase Transitions in Ising Model on Decorated Square Lattice // *Physics of Metals and Metallography*. 2019. V. 120. P. 1366–1372.
  30. *Kassan-Ogly F.A., Proshkin A.I.* Ising Model on Planar Decorated Lattices. Frustrations and Their Influence on Phase Transitions // *Physics of Metals and Metallography*. 2019. V. 120. P. 1359–1365.
  31. *Курбанова Д.Р., Муртазаев А.К., Рамазанов М.К., Магомедов М.А., Тааев Т.А.* Фрустрированная модель Поттса с числом состояний спина  $q = 4$  на треугольной решетке // *ЖЭТФ*. 2020. Т. 158. Вып. 6. С. 1095–1100.
  32. *Муртазаев А.К., Ризванова Т.Р., Рамазанов М.К., Магомедов М.А.* Фазовые переходы и термодинамические свойства модели Поттса с числом состояний спина  $q = 4$  на решетке КагOME // *ФТТ*. 2020. Т. 62. Вып. 8. С. 1278–1282.

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ  
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА**

УДК 538.945

**МАГНИТНЫЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА  
СВЕРХПРОВОДНИКОВ ВТОРОГО РОДА:  
ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТ**

© 2021 г. В. А. Кашурников<sup>а</sup>, А. Н. Максимова<sup>а, \*</sup>, И. А. Руднев<sup>а</sup>, А. Н. Мороз<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Каширское шоссе, 31, Москва, 115409 Россия

\*e-mail: nastymaksimova@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.07.2020 г.

После доработки 01.12.2020 г.

Принята к публикации 30.12.2020 г.

Обзор посвящен различным экспериментальным и теоретическим исследованиям магнитных и транспортных свойств сверхпроводников второго рода. Основным интерес представляют исследования особенностей поведения вихревой системы, ее динамики и взаимодействия с центрами пиннинга – дефектами. Подробно рассмотрены два широко используемых метода численного моделирования вихревой системы: Монте-Карло и молекулярной динамики. Описаны эффекты, исследованные данными методами, такие как различные фазовые переходы в решетке вихрей, ее плавление и инверсная кристаллизация. Рассмотрены существующие модели слоистого анизотропного высокотемпературного сверхпроводника в магнитном поле, перпендикулярном и наклонном по отношению к сверхпроводящим слоям. Описаны активно исследуемые и применяемые на практике методы улучшения токонесущих характеристик сверхпроводника путем внедрения различных нано- и микроскопических искусственных дефектов, в том числе имеющих ферромагнитное упорядочение. Рассмотрены различные эффекты, наблюдаемые в композитных (в том числе многослойных) структурах ферромагнетик–сверхпроводник, представляющие интерес по сей день.

*Ключевые слова:* сверхпроводник второго рода, вихри Абрикосова, Монте-Карло, молекулярная динамика

**DOI:** 10.31857/S0015323021050053

<b>ОГЛАВЛЕНИЕ</b>		<b>МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ</b>	482
<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	467	Основные уравнения	482
<b>ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ</b>	468	Результаты расчетов	482
Сверхпроводник второго рода в магнитном поле	468	<b>КОМПОЗИТНЫЕ СТРУКТУРЫ ФЕРРОМАГNETИК–СВЕРХПРОВОДНИК</b>	485
Фазовые переходы в вихревой решетке.		Магнитные наночастицы в качестве центров пиннинга	485
Плавление решетки вихрей	469	Двойные и более слои ферромагнетик–сверхпроводник	487
Инверсная кристаллизация	471	<b>ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ НАНОСТРУКТУР ФЕРРОМАГNETИК–СВЕРХПРОВОДНИК: МЕТОД МОНТЕ-КАРЛО</b>	488
Резистивное состояние сверхпроводника	471	Моделирование ВТСП с магнитными наночастицами в качестве центров пиннинга	488
Трехмерный анизотропный сверхпроводник. Вихревая решетка в магнитном поле, параллельном оси анизотропии	473	ВТСП с цилиндрическими магнитными дефектами	491
Вихревая решетка в слоистом ВТСП в наклонном поле	474	<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>	492
<b>ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ – МЕТОД МОНТЕ-КАРЛО</b>	477	<b>СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ</b>	493
NVT-ансамбль	478	<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b>	493
Двумерная модель с переменным числом вихрей	478		
Расчет транспортных характеристик	480		
Трехмерная модель слоистого ВТСП	480		

## ВВЕДЕНИЕ

Сверхпроводники являются перспективными материалами для различных электротехнических приложений, поскольку обладают более высокими токонесущими характеристиками по сравнению с традиционными резистивными проводниками. Открытие высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), сохраняющих свои сверхпроводящие свойства при азотных температурах (77.4 К), привело к новым возможностям применения данных материалов, что стимулировало интенсивное исследование их магнитных и транспортных свойств. Как известно, все ВТСП являются сверхпроводниками второго рода, отличительная особенность которых — переход в смешанное (вихревое) состояние: уже при не слишком больших полях и токах в объем сверхпроводника начинают проникать так называемые вихри Абрикосова. Поведение вихрей и их взаимодействие с дефектной структурой образца в значительной мере определяют магнитные и транспортные свойства всего материала. Дефекты являются областями с пониженными сверхпроводящими свойствами, поэтому вихрю, обладающему нормальной (несверхпроводящей) сердцевинкой, оказывается энергетически выгодно закрепиться на дефекте (центре пиннинга). Наиболее практически значимым параметром для ВТСП служит критический ток  $j_c$ , при котором вихревая решетка срывается с дефектов и начинает движение, в результате которого происходит диссипация энергии. Природа дефектов, их форма, размеры и способы распределения по образцу оказывают сильное влияние на эффективность пиннинга в ВТСП, поэтому их всестороннему исследованию уделяется большое внимание. Такие факторы, как температура и анизотропия  $\gamma$ , также влияют на процессы проникновения, движения и захвата центрами пиннинга вихрей. Другая практически важная характеристика — значения гистерезисных потерь в режиме  $j < j_c$ , когда транспортный ток течет бездиссипативно, а транспортные потери обусловлены потерями на перемагничивание образца, в котором уже присутствует захваченный магнитный поток.

Одним из наиболее легко достижимых на практике способов повышения критического тока является создание искусственных центров пиннинга [1–10]. Часто используются дефекты, полученные в результате облучения образца нейтронами или высокоэнергетичными ионами, когда в слоистой структуре ВТСП появляются соответственно точечные или протяженные столбчатые дефекты, способные удерживать прямую вихревую нить (одномерные дефекты, [3]). Хорошими центрами пиннинга служат, например, дислокации и другие дефекты кристаллической решетки, а также границы зерен (двумерные дефекты). В ряде случаев

оказываются эффективны трехмерные дефекты, представляющие собой включения в сверхпроводник наночастиц различных веществ. Предполагается, в частности, что включения ферромагнитных наночастиц способны существенно повысить величину критического тока, поскольку к обычной, немагнитной части взаимодействия вихря с дефектом, добавляется энергия магнитного момента примеси в поле вихря. В настоящее время изучаются как ферромагнитные примеси в сверхпроводящих материалах (с целью улучшения токонесущих характеристик), так и взаимодействие ферромагнитных (антиферромагнитных) фаз со сверхпроводящей [11, 12] — для исследования сосуществования ферромагнетизма и сверхпроводимости в смешанном состоянии.

Следует, однако, отметить практическую сложность получения монокристаллов сверхпроводника с включениями в виде наночастиц другого вещества, а также предполагаемую неэффективность таких частиц ввиду существенного подавления сверхпроводимости в окрестности ферромагнитной частицы за счет эффекта близости. Только в последнее время появились технологии создания подобных включений (см., напр., [13]), в результате которых магнитная частица внутри сверхпроводника оказывается покрыта тонким слоем изолятора и на сверхпроводимость влияет только магнитное поле частицы. Тем не менее при определенных условиях была экспериментально продемонстрирована эффективность ферромагнитных дефектов и предпринимались попытки объяснить механизм пиннинга в таких системах. В работах [13, 14] была аналитически рассчитана сила взаимодействия сферической (или эллипсоидальной [14]) ферромагнитной частицы с прямой вихревой нитью, показано усиление пиннинга по сравнению с немагнитными дефектами. Существует также большое число экспериментальных работ [15, 16], показывающих усиление или подавление пиннинга магнитными частицами (в работе [15] использовали взвесь наночастиц железа в сплаве Hg–13% In, в более поздних — непосредственно магнитные частицы, помещенные внутрь сверхпроводника, такого как MgB<sub>2</sub>). Следует отметить, что большинство работ по исследованию влияния ферромагнетизма на магнитные свойства сверхпроводника носит экспериментальный характер. С другой стороны, существуют аналитические решения, но полученные только для некоторых типичных частных случаев и неприменимые в случае произвольных конфигураций магнитных дефектов.

Высокотемпературные сверхпроводники — материалы с ярко выраженной анизотропией. Данная характеристика влияет на жесткость вихревой нити в образце, что влияет на подвижность и взаимодействие вихрей и, следовательно, на

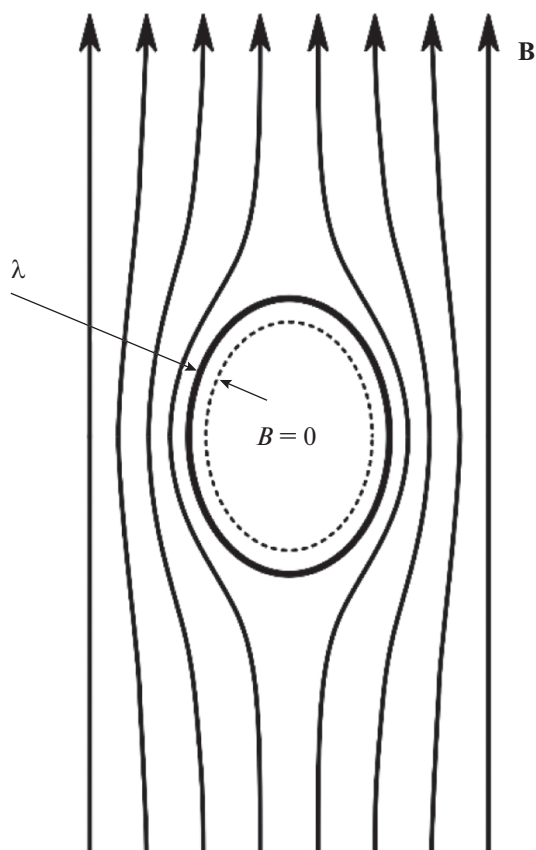


Рис. 1. Проникновение магнитного поля в сверхпроводник.

фазовую диаграмму сверхпроводника. Фактически, ВТСП являются слоистыми структурами, в которых сверхпроводящие слои (отождествляемые с плоскостями  $\text{CuO}_2$ ) чередуются со слоями, обладающими слабой сверхпроводимостью (или практически несверхпроводящими), отождествляемыми с промежуточными интеркалирующими областями.

Важен также случай, когда магнитное поле направлено под некоторым углом к сверхпроводящим плоскостям. Здесь реализуются сложные структуры, состоящие из абрикосовских и джозефсоновских вихрей. В экспериментах наблюдаются немонокотонные зависимости критического тока сверхпроводника от наклона магнитного поля, при этом на данных зависимостях наблюдаются дополнительные максимумы при углах, отличных от  $0$  и  $\pi/2$ , не имеющие удовлетворительного объяснения.

Как уже было упомянуто выше, слоистый высокотемпературный сверхпроводник в смешанном состоянии представляет собой сложную систему с большим числом степеней свободы. Наличие значительного числа взаимодействующих друг с другом и с дефектами вихревых нитей за-

трудняет аналитическое описание системы в условиях (в общем случае) произвольного распределения дефектов и при произвольном изменении внешних параметров. Поэтому особый интерес приобретают методы численного моделирования вихревых состояний в ВТСП, такие как Монте-Карло и молекулярная динамика. Данные методы позволяют рассчитывать физические характеристики системы в широком диапазоне различных параметров и показали свою эффективность при исследовании вихревых структур в ВТСП (фазовые переходы, классическое и квантовое плавление [17–21]), при расчете намагниченности, токнесущих характеристик и структурных переходов в случаях хаотического и периодического распределения дефектов [22–28].

Обзор построен следующим образом. В разд. 2 поясняются основные понятия, связанные с вихревой решеткой. В разд. 3 и 4 описывается реализация методов молекулярной динамики и Монте-Карло в применении к вихревой системе и результаты расчетов в отсутствие магнитных дефектов, разд. 4 и 5 посвящены теоретическим и экспериментальным данным по композитным структурам ферромагнетик-сверхпроводник. В заключении кратко сформулированы основные результаты.

## ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

### Сверхпроводник второго рода в магнитном поле.

Прежде чем переходить к рассмотрению исследований, направленных на улучшение технических характеристик сверхпроводящих образцов, опишем вкратце магнитные свойства сверхпроводников второго рода. Для сверхпроводников характерно наличие эффекта Мейсснера – полного выталкивания магнитного поля из объема сверхпроводника. Магнитное поле проникает в сверхпроводник только на небольшую глубину  $\lambda$  от поверхности – лондоновская глубина проникновения (рис. 1). Согласно теории Гинзбурга–Ландау, для сверхпроводников второго рода характерна отрицательная энергия границы раздела между нормальной и сверхпроводящей фазами, так что в магнитном поле при определенных условиях им выгодно расслоиться на области сверхпроводящей и нормальной фаз. У этих сверхпроводников отсутствует полный эффект Мейсснера: магнитное поле экранируется сверхпроводником, но только до определенного значения, называемого первым критическим полем  $H_{c1}$ . Согласно точному

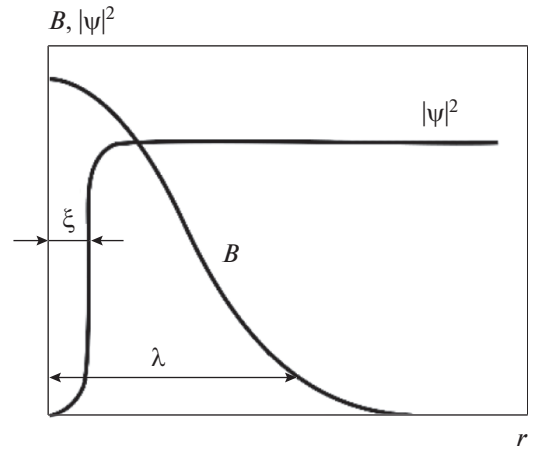
расчету,  $H_{c1} = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda^2} (\ln \kappa + 0.50)$  [29]. Выше этого

значения сверхпроводник переходит в смешанное состояние (см. фазовую диаграмму на рис. 2), и магнитное поле проникает в образец в виде квантов магнитного потока – вихрей Абрикосова, вытя-





**Рис. 2.** Фазовая диаграмма сверхпроводника второго рода. Область между  $H_{c2}$  и  $H_{c3}$  является областью поверхностной сверхпроводимости.



**Рис. 3.** Для изолированного вихря: зависимость магнитного поля  $H$  и параметра порядка  $|\psi|^2$  от расстояния до центра вихря.

нутых вдоль направления внешнего поля. Каждый вихрь имеет нормальную сердцевину, в которой сверхпроводящий параметр порядка  $\psi$  существенно подавлен и в центре вихря равен 0. Структура изолированного вихря показана на рис. 3. Магнитное поле вихря спадает на расстоянии порядка  $\lambda$ ; полный магнитный поток, связанный с отдельным вихрем, равен  $\Phi_0 = \pi\hbar c/e = 2.07 \times 10^{-7} \text{ Г см}^2$ . В области радиусом порядка длины когерентности  $\xi$  от центра вихря сверхпроводящий параметр порядка существенно подавлен (рис. 3). Параметр Гинзбурга–Ландау  $\kappa = \lambda/\xi$  определяет род сверхпроводника. Сверхпроводники второго рода характеризуются параметром  $\kappa > 1/\sqrt{2}$ , первого –  $\kappa < 1/\sqrt{2}$ . Случай  $\kappa = 1/\sqrt{2}$  является граничным; сверхпроводники, для которых  $\kappa$  находится вблизи этого значения, формируют т.н. промежуточное смешанное состояние, при котором области в мейсснеровском состоянии сосуществуют с вихревой решеткой, вихревыми цепочками, кластерами и т.д. Интересно, что вблизи граничного значения  $\kappa$  наблюдается притяжение между абрикосовскими вихрями. Следует отметить работы [30–32], посвященные систематическому экспериментальному и теоретическому изучению подобных сверхпроводников. В частности, в [30] получена фазовая диаграмма на плоскости  $\kappa$ – $H$  ( $H$  – внешнее магнитное поле), включающая гексагональную решетку одноквантовых вихрей, вихревые кластеры, многоквантовые вихри, а также сверхпроводящие островки в нормальной фазе. Ограничимся далее случаем  $\kappa \gg 1/\sqrt{2}$  (этому условию удовлетворяют большинство ВТСП), когда в сверхпроводнике в магнитном поле формируется решетка одноквантовых абрикосовских вихрей.

Потенциал взаимного отталкивания пары вихрей  $i$  и  $j$  имеет вид

$$U(r_{ij}) = d \frac{\Phi_0^2}{8\pi^2 \lambda^2} K_0 \left( \frac{r_{ij}}{\lambda} \right), \quad (1)$$

где  $K_0$  – функция Макдональда,  $r_{ij}$  – расстояние между вихрями,  $d$  – толщина сверхпроводящего слоя. При дальнейшем увеличении внешнего поля вихри начинают перекрываться нормальными сердцевинами, и сверхпроводник полностью переходит в нормальное состояние. Это поле равно  $H_{c2} = \Phi_0/2\pi\xi^2$  и называется вторым критическим. До значений внешнего поля  $H_{c3} = 1.69H_{c2}$  (третье критическое поле) сверхпроводимость сохраняется в тонком поверхностном слое (рис. 2).

В чистом (бездефектном) сверхпроводнике в результате взаимного отталкивания вихри образуют гексагональную решетку Абрикосова (рис. 4). Плотность вихрей  $n$  в чистом сверхпроводнике однородна по всему образцу, при этом магнитное поле внутри образца равно  $B = n\Phi_0$ . Тогда намагниченность сверхпроводника в смешанном состоянии определяется как  $-4\pi M = H - B$ , где  $H$  – внешнее магнитное поле.

**Фазовые переходы в вихревой решетке. Плавление решетки вихрей.** Как показывают теоретические и экспериментальные исследования, гексагональная решетка не является единственным состоянием вихревой системы в ВТСП. При повышении температуры в чистых монокристаллах высокого качества с небольшим числом центров пиннинга наблюдается плавление вихревой решетки и фазовый переход первого рода “вихревая решетка–вихревая жидкость” (vortex liquid). Во многих работах было убедительно показано, что в присут-

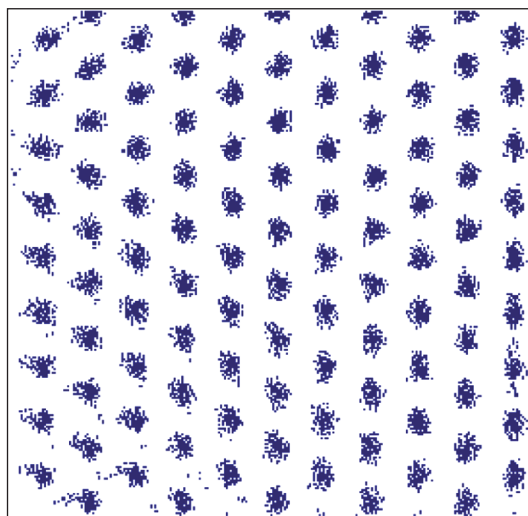


Рис. 4. Гексагональная вихревая решетка (расчет Монте-Карло).

ствии дефектов меняется картина фазовых превращений. При наличии большого количества центров пиннинга плавление происходит через фазу вихревого стекла (vortex glass), плавление которого, в свою очередь, является фазовым переходом второго рода.

Фазовый переход из вихревой жидкости в вихревое стекло в трехмерном случае имеет 2 признака [33]: исчезновение линейного сопротивления и экранировка параллельного ВТСП-слоя магнитного поля. В работе [33] данный фазовый переход исследовали на примере сверхпроводника YBCO в наклонном магнитном поле. При силь-

ном пиннинге, когда дефекты случайно распределены в плоскости сверхпроводящего слоя и вытянуты в направлении, перпендикулярном слоям (колончатые дефекты), наблюдается переход вихревой решетки в фазу Bose glass. В периодической системе центров пиннинга также возможен фазовый переход вихревая жидкость – вихревое стекло [17]. В этом случае при низкой температуре плавление имеет 3 стадии: сначала вдали от центров пиннинга начинает плавиться гексагональная решетка, далее вокруг дефектов образуются островки вращающейся решетки, и наконец происходит полный расплав решетки (фаза вихревой жидкости). Авторы работы [34] разделили твердую фазу под линией плавления вихревой решетки на две: в первой фазе вихри неподвижны (“слаборазупорядоченное брегговское стекло”), во второй вихри начинают двигаться и впоследствии превращаются в вихревую жидкость (“сильноразупорядоченное джозефсоновское стекло”).

Типичные двумерные вихревые конфигурации, рассчитанные в работе [18], показаны на рис. 5. Характер плавления несколько различен при сильном и слабом пиннинге. Сильный пиннинг (в случае [18] глубина потенциальной ямы дефекта в 30 раз превышала глубину для слабого пиннинга, соответствующую реальным экспериментальным данным) приводит к смещению точки перехода из гексагональной решетки во вращающуюся в сторону более низких температур и в целом к расширению температурного диапазона вращающейся фазы. При слабом пиннинге и низкой температуре наблюдается жесткая гексагональная решетка, однако не все дефекты заняты вихрями (полное заполнение наблюдалось бы

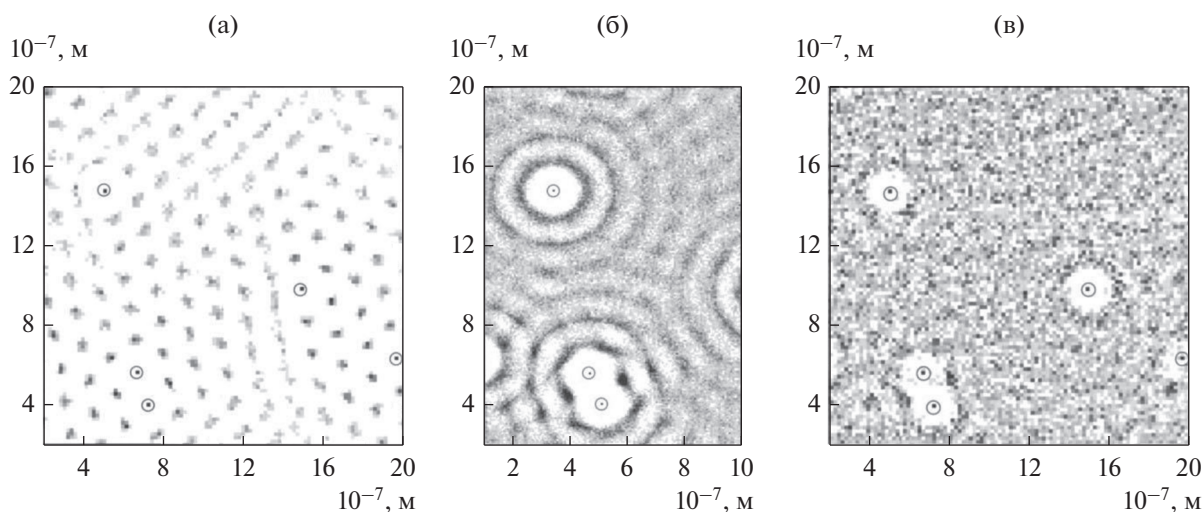
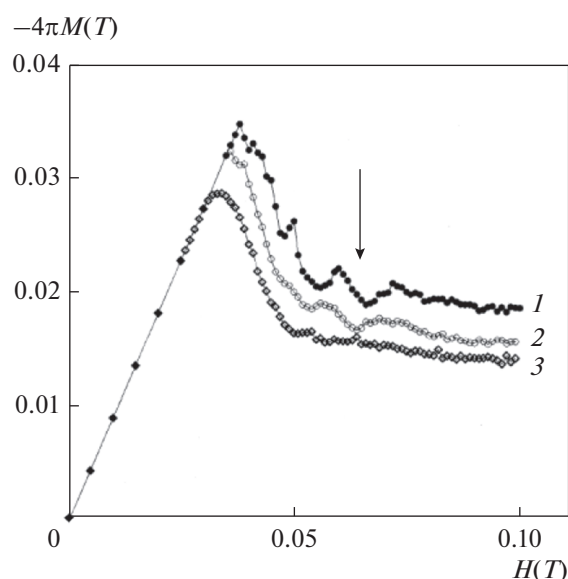


Рис. 5. Динамика плавления вихревой решетки при сильном пиннинге (глубина дефекта 0.115 эВ). (а)  $T = 2$  К; (б)  $T = 15$  К; (в)  $T = 70$  К [18]. Яркость точек соответствует локальной величине магнитного поля. На рис. (а) изображена гексагональная решетка, наблюдаемая при низкой температуре, на рис. (б) – фаза вращающейся решетки, на рис. (в) – вихревая жидкость.

при идеальном соответствии решетки дефектов и гексагональной решетки вихрей). При повышении температуры уже все дефекты оказываются заняты. В случае, если дефекты распределены по образцу нерегулярно, они “растаскивают” вихревую решетку, ломая ее вдали от себя. При дальнейшем повышении температуры островки гексагональной решетки поворачиваются вокруг дефекта как оси вращения, образуя концентрические круги. Затем вихри начинают срывать с дефектов, когерентные области разрушаются и наблюдается расплавленная вихревая жидкость. Температура плавления решетки определяется по критерию Линдемана (сравнение величины среднеквадратичного отклонения вихрей с периодом решетки). Также температуру плавления можно определить по особенности на температурной зависимости теплоемкости [17].

**Инверсная кристаллизация.** При определенных условиях в сверхпроводнике удается наблюдать достаточно редкое явление – инверсную кристаллизацию (упорядочение вихревой системы с повышением температуры, [25]). Инверсную кристаллизацию наблюдали в системах полимеров [35] и в некоторых магнитных материалах [36]. В вихревой системе её наблюдали экспериментально в работе [37] при хаотическом пиннинге. В ряде случаев с этим явлением связывают т.н. second peak на кривой намагниченности сверхпроводника [37]. В [25] инверсную кристаллизацию наблюдали при наличии периодической решетки дефектов.

Для моделирования в работе [25] была взята гексагональная решетка дефектов. Как было показано авторами [38], упорядоченные конфигурации вихрей возникают только при определенном соотношении между числом вихрей и числом дефектов  $N_v/N_d$ , а именно  $N_v/N_d = 1, 2, 3, 4, 7, 9, 12, 13, 16, 19, 21, 25, 28$ . Авторы [25] наблюдали пики на численно рассчитанной кривой намагниченности сверхпроводника (рис. 6) при некоторых значениях этого соотношения ( $N_v/N_d = 2, 3, 4$ ). При увеличении внешнего магнитного поля сформировавшаяся жесткая решетка вихрей препятствует проникновению в образец новых вихрей, что приводит к возрастанию намагниченности. При дальнейшем росте поля вход дополнительных вихрей становится возможен, упорядоченная структура разрушается и намагниченность падает. Таким образом, упорядоченная структура наблюдается в основании пика на кривой намагниченности. При увеличении температуры уменьшается поле перегрева мейснеровского состояния и кривые намагниченности идут ниже. При этом пики смещаются в сторону более слабых полей, а их величина уменьшается до полного сглаживания. Поскольку положение пиков меняется с температурой, возможна ситуация, когда область убывания



**Рис. 6.** Кривые намагниченности ВТСП с гексагональной решеткой точечных дефектов при разных температурах: 1 –  $T = 1$  К, 2 –  $T = 5$  К, 3 –  $T = 10$  К. Стрелкой показано магнитное поле, при котором наблюдается инверсная кристаллизация вихревой системы [25]. По вертикальной оси отложена намагниченность  $-4\pi M = H - B$ .

при низкой температуре совпадет с основанием пика при более высокой температуре. Тогда при повышении температуры удастся наблюдать инверсную кристаллизацию. Подбирая глубину потенциальной ямы дефектов, можно создать условия для появления данного эффекта. Пики на кривой намагниченности наблюдали и в случае наличия ферромагнитных дефектов [39].

Плавление вихревой решетки представляло серьезный интерес в 2000-е гг. [38–44]. Так, исследовали квантовое плавление вихревой решетки [38], фазовую диаграмму YBCO с колончатыми дефектами в магнитном поле, перпендикулярном направлению дефектов [33], измеряли транспортные характеристики YBCO в поле, параллельном сверхпроводящим слоям [41]. Плавление решетки вихрей исследовали и в более поздних работах – как численно (методом молекулярной динамики [45–47]), так и экспериментально [48]. В [48] исследовали плавление вихревой решетки в органическом квазидвумерном ВТСП. Численные расчеты проводят уже для стопки сверхпроводящих плоскостей с учетом межслоевого взаимодействия.

**Резистивное состояние сверхпроводника.** Как уже было упомянуто во введении, в присутствии транспортного тока  $j$  на вихри действует сила  $\mathbf{f} = [j\Phi_0]/c$ . Если сила тока превышает критическую величину (обусловленную эффективностью закрепления вихрей на дефектах), наблюдается

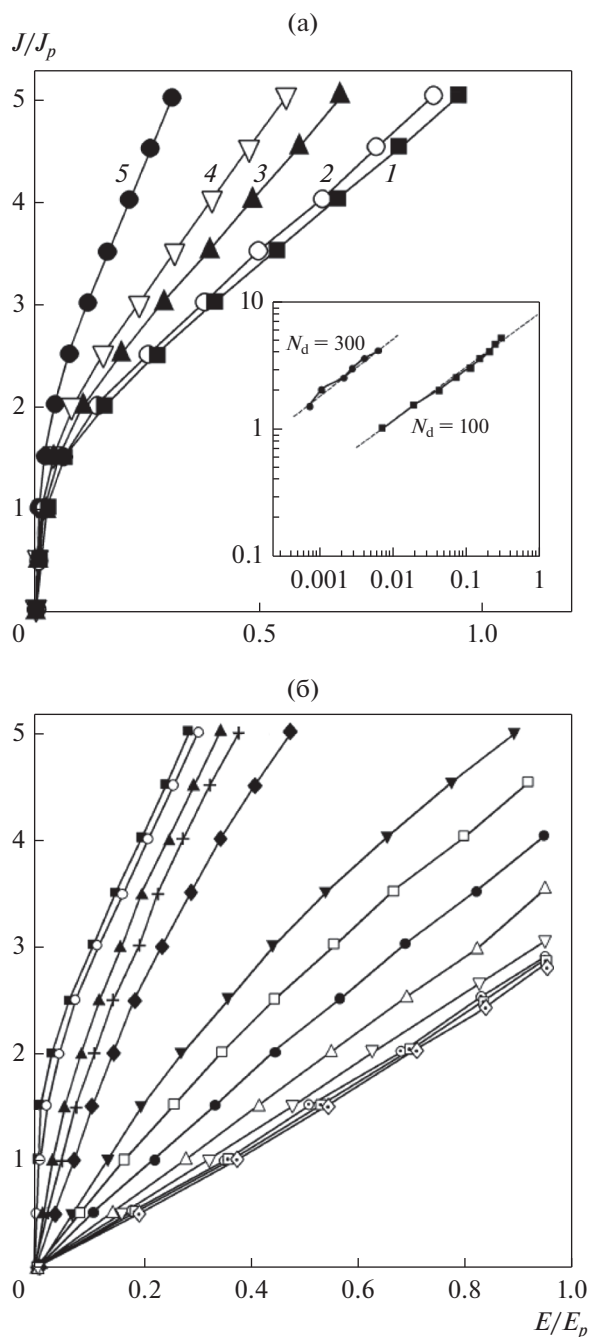


Рис. 7. Типичные ВАХ ВТСП (а) при фиксированной температуре и различном числе дефектов и (б) при фиксированном числе дефектов и различной температуре [17].

течение вихревой решетки, что означает потери энергии в сверхпроводнике и переход его в резистивное состояние. Когда вихри закреплены на дефектах, линии тока обтекают их сердцевин, однако при движении вихрей картина меняется.

К диссипации энергии приводят два механизма [49]. Первый механизм связан с тем, что, двигаясь через образец, вихри пересекают линии то-

ка (модель Бардина–Стефана, [50]). Следовательно, через нормальную сердцевину вихря протекает часть транспортного тока. Это возможно только если в сердцевине вихря присутствует электрическое поле. Следовательно, в ней отлична от нуля и мощность тепловыделения  $Ej$ . Второй механизм связан с тем, что, когда вихрь проходит через какую-либо точку образца, в ней происходит фазовый переход из сверхпроводящего состояния в нормальное или наоборот. Известно, что такой процесс является обратимым и не сопровождается диссипацией энергии, но только если он происходит бесконечно медленно. Поскольку скорость вихрей конечна, часть разности свободных энергий нормального и сверхпроводящего состояний переходит в тепло. Возникшее течение магнитного потока по закону электромагнитной индукции создает электрическое поле  $E$ . Пусть  $v$  – установившаяся скорость течения вихрей в направлении силы Лоренца (перпендикулярно транспортному току и полю). Работа в единицу времени, затраченная внешним источником на перемещение вихрей, равна  $F_L v$ , где  $F_L$  – плотность силы Лоренца. Это и есть та энергия, которая выделяется в единицу объема сверхпроводника в единицу времени,  $F_L v = Ej$ . Так как  $F_L = jB/c$ , то  $E = Bv/c$ . Можно определить сопротивление течения потока  $\rho_f = E/j$ . Оценка скорости течения вихрей (см., напр., [51]) дает  $v = \frac{cE}{B} \sim 10^{-2}$  см/с (при поле внутри сверхпроводника  $B \sim 1000$  Гс и напряженности электрического поля  $E \sim 1$  мкВ/см).

Так как движение вихрей сопровождается диссипацией энергии, то можно считать, что вихри движутся в вязкой среде, и ввести коэффициент вязкого трения  $\eta$ :  $f_{тр} = -\eta v$ , где  $f_{тр}$  – сила трения, действующая на один вихрь, движущийся со скоростью  $v$ . Расчеты инертной массы электрона, выполненные в работах [52, 53], дают значение  $\sim 10^3 m_e$  на единицу длины вихря, что означает время релаксации для вихря менее  $10^{-12}$  с и дает возможность пренебречь в уравнении движения массой вихря. Таким образом,  $f_{тр} + f_L = 0$ , откуда  $\rho_f = \Phi_0 B / c^2 \eta$  или  $\rho_n = \Phi_0 H_{c2} / c^2 \eta$ , где  $\rho_n$  – удельное сопротивление в нормальном состоянии. Типичные вольт-амперные характеристики (ВАХ) ВТСП, рассчитанные в работе [17], показаны на рис. 7. Видно, что при возрастании концентрации дефектов и приближении температуры к критической ВАХ выпрямляется, демонстрируя омическое поведение. Начальная часть вольт-амперных характеристик в двойном логарифмическом масштабе строго линейна, что указывает на наличие крипа магнитного потока. Крип магнитного потока, приводящий к явлениям релаксации тока и намагниченности в ВТСП, наблюдается в широ-

ком интервале  $j < j_c$ . Теория и эксперименты, связанные с данным явлением, изложены в исчерпывающем обзоре [54]. Наличие области термоактивированного течения магнитного потока подтверждается также расчетами зависимости дифференциального сопротивления от температуры [17]. Поведение ВАХ, как показывают расчеты, зависит от фазового состояния системы. На рис. 76 можно видеть две группы зависимостей, разделенных температурной границей  $T_{m2} = 70$  К: при  $T < T_{m2}$ , как показывает визуальный анализ распределения вихревой плотности, реализуется вращающаяся решетка, а при  $T > T_{m2}$  – вихревое стекло.

**Трехмерный анизотропный сверхпроводник. Вихревая решетка в магнитном поле, параллельном оси анизотропии.** В общем случае сверхпроводники второго рода являются анизотропными веществами, что еще больше усложняет вихревую решетку. Анизотропия означает зависимость эффективной массы электрона от направления в кристалле. Большинство известных ВТСП имеют слоистую структуру, представляющую собой стопку сверхпроводящих плоскостей  $\text{CuO}_2$ , разделенных изолирующими промежутками. Структура вихревой решетки определяется соотношением двух параметров: длины когерентности в направлении, перпендикулярном слоям, и расстоянием между слоями [55].

Согласно [51], первое уравнение Гинзбурга–Ландау для анизотропного сверхпроводника имеет вид:

$$\alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi - \frac{\hbar^2}{2}\left(\nabla - i\frac{2e}{\hbar c}A\right)\frac{1}{m}\left(\nabla - i\frac{2e}{\hbar c}A\right)\psi = 0, \quad (2)$$

где  $1/m$  – тензор эффективной массы электрона. При этом  $m_c$  – эффективная масса вдоль оси  $c$ ,  $m_{ab}$  – эффективная масса в плоскости  $ab$ .

$\xi_i^2(T) = \hbar^2/2m_i|\alpha(T)|$  – длина когерентности вдоль  $i$ -й оси. Соотношение для термодинамического критического поля может быть записано в виде:

$2\sqrt{2}H_c(T)\xi_i(T)\lambda_i(T) = \Phi_0$ . Следует отметить, что  $\lambda_i$  описывает затухание экранирующих сверхпроводящих токов вдоль  $i$ -й оси, а не магнитного поля, параллельного  $i$ -й оси. Радиус сердцевин (кора) абрикосовского вихря в магнитном поле, направленном вдоль оси  $a$ , в анизотропном случае будет  $\xi_{ab}$  в плоскости  $ab$  и  $\xi_c$  в направлении  $c$  (рис. 8). Второе критическое поле:

$$H_{c2\parallel c} = \Phi_0/2\pi\xi_{ab}^2, \quad H_{c2\parallel ab} = \Phi_0/2\pi\xi_{ab}\xi_c. \quad (3)$$

Так как  $H_{c1} \sim 1/\lambda$ , параметр анизотропии  $\gamma$  определяется следующим образом:

$$\gamma = \left(\frac{m_c}{m_{ab}}\right)^{1/2} = \frac{\lambda_c}{\lambda_{ab}} = \frac{\xi_{ab}}{\xi_c} = \frac{H_{c2\parallel ab}}{H_{c2\parallel c}} = \frac{H_{c1\parallel c}}{H_{c1\parallel ab}}. \quad (4)$$

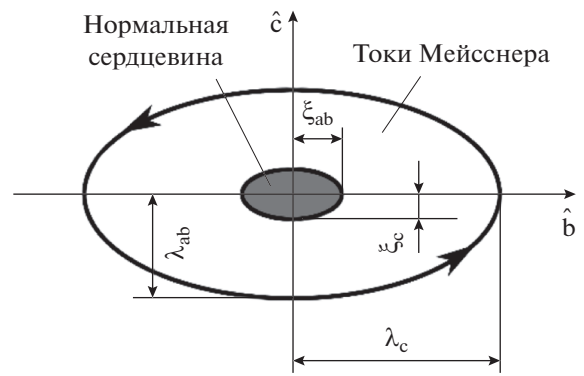


Рис. 8. Схематическое изображение вихря с магнитным потоком вдоль оси  $a$ .

Значение  $\gamma$  для YBCO составляет  $\sim 7$ , для BSCCO  $\gamma \sim 150$ . Угловая зависимость второго критического поля имеет вид

$$\left(\frac{H_{c2}(\theta)\sin\theta}{H_{c2\parallel c}}\right)^2 + \left(\frac{H_{c2}(\theta)\cos\theta}{H_{c2\parallel ab}}\right)^2 = 1, \quad (5)$$

где  $\theta$  – угол между направлением магнитного поля и плоскостью  $ab$ .

Поскольку  $\xi_c(T) \approx \xi_c(0)(1 - T/T_c)^{1/2}$ , вблизи  $T_c$  теория Гинзбурга–Ландау в анизотропном пределе справедлива всегда. Однако при понижении температуры длина когерентности уменьшается и, как показывает соответствующий расчет, при  $T^*$ , таком, что  $\xi_c(T^*) = d_s/\sqrt{2}$ , где  $d_s$  – расстояние между сверхпроводящими плоскостями,  $H_{c2}$  расходится и наблюдается 3D–2D-переход. Такой слоистый сверхпроводник описывается моделью Лоренса–Дониака [56], в которой вторая производная параметра порядка вдоль оси, перпендикулярной плоскостям, заменяется разностью сверхпроводящих волновых функций в соседних слоях. Свободная энергия в этой модели:

$$F = \sum_n \int \left[ \alpha|\psi_n|^2 + \frac{1}{2}\beta|\psi_n|^4 + \frac{\hbar^2}{2m_{ab}} \times \left( \left| \frac{\partial\psi_n}{\partial x} \right|^2 + \left| \frac{\partial\psi_n}{\partial y} \right|^2 \right) + \frac{\hbar^2}{2m_c d^2} |\psi_n - \psi_{n-1}|^2 \right]. \quad (6)$$

Варьирование по  $\psi_n^*$  дает уравнение Лоренса–Дониака:

$$\alpha\psi_n + \beta|\psi_n|^2\psi_n - \frac{\hbar^2}{2m_{ab}}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\psi_n - \frac{\hbar^2}{2m_c d^2}(\psi_{n+1} - 2\psi_n + \psi_{n-1}) = 0. \quad (7)$$

Вихревая нить в таком квазидвумерном сверхпроводнике может быть представлена в виде стоп-

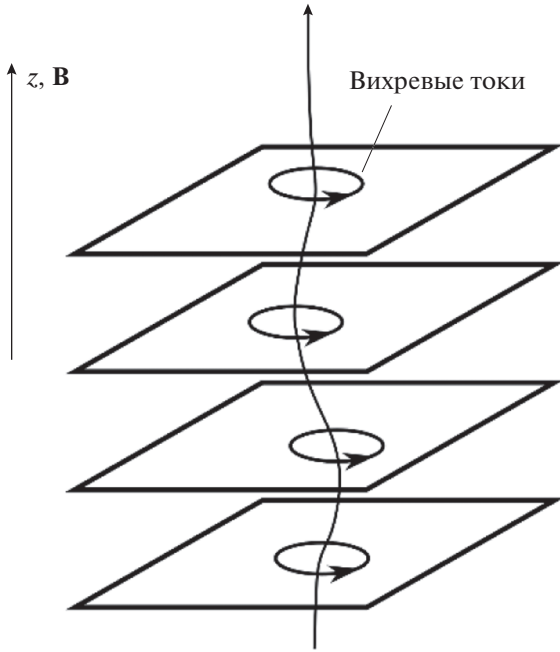


Рис. 9. Вихрь в слоистом сверхпроводнике.

ки взаимодействующих слоевых вихрей – панкейков (рис. 9). Панкейки в соседних слоях связаны джозефсоновским взаимодействием, его величина определяет жесткость вихревой нити. Исследование влияния анизотропии на свойства сверхпроводника приобретает важное значение, поскольку могут быть созданы слоистые структуры, анизотропией которых можно управлять. В классической работе [57] наблюдали 3D–2D-переход в слоистой структуре N–bGe. Систематически увеличивая толщину слоя Ge и определяя температурную зависимость  $H_{c2}$ , авторы выявили следующие случаи: 1) анизотропный 3D-случай,  $H_{c2} \sim (T_c - T)$ ; 2) 2D-случай  $H_{c2} \sim (T_c - T)^{1/2}$ , 3) 3D–2D-переход, при котором  $H_{c2} \sim (T_c - T)$  вблизи  $T_c$  при  $\xi_c \gg d_s$  и переходит в  $H_{c2} \sim (T_c - T)^{1/2}$  при понижении температуры, где  $\xi_c$  становится меньше  $d_s$ . Стоит отметить также работы [58, 59], в которых была продемонстрирована зависимость критической температуры YBCO в слоистой структуре YBCO–PrBCO от толщины изолирующего PrBCO. Аналогичные результаты были получены авторами [58] для сверхпроводящих слоев  $Mo_{77}Ge_{23}$ , разделенных слоями изолирующего Ge.

**Вихревая решетка в слоистом ВТСП в наклонном поле.** Впервые вихрь в одиночном сверхпроводящем слое толщиной много меньше глубины проникновения магнитного поля рассмотрел Pearl [60] в 1964 г. В случае тонкой пленки экранирующие токи могут существовать только в тонком слое толщины  $d \ll \lambda$ , в то время как магнитное поле распре-

делено во всем трехмерном пространстве. Поэтому экранировка оказывается слабее, а эффективная длина экранировки (совпадающая с эффективным размером вихря)  $\Lambda = 2\lambda^2/d$  [51, 61]. Позднее Clem [62] рассмотрел стопку таких плоскостей. Если сверхпроводящий слой содержит один панкейк с квантом потока  $\Phi_0 = \bar{z}\Phi_0$ , то с использованием решения Pearl, можно рассчитать величину сверхпроводящих экранирующих токов  $K_\phi$  (в цилиндрических координатах) и энергию взаимодействия двух панкейков:

$$K_\phi = (c\Phi_0/8\pi\Lambda^2)[H_1(\rho/\Lambda) - Y_1(\rho/\Lambda) - 2/\pi]; \quad (8)$$

$$U_0(\rho) = (\Phi_0^2/8\pi\Lambda)[H_0(\rho/\Lambda) - Y_0(\rho/\Lambda)], \quad (9)$$

где  $H, Y$  – функция Струве и функция Бесселя второго рода соответственно. В предельных случаях энергия взаимодействия принимает вид (10). За  $\rho$  обозначено расстояние между центрами вихрей в плоскости слоя.

Магнитное поле двумерного вихря в тонкой пленке показано на рис. 10а. Для одиночного панкейка в стопке сверхпроводящих плоскостей соответствующий расчет дает уравнение (11) для слоя, в котором находится панкейк ( $n = 0$ ), и уравнение (12) для остальных слоев ( $n \neq 0$ ). Здесь

$$z_n = nd \text{ и } r_n = \sqrt{\rho^2 + z_n^2}.$$

$$U_0(\rho) \approx (\Phi_0^2/4\pi^2\Lambda) \ln(\Lambda/\rho), \quad \rho \ll \Lambda; \quad (10)$$

$$U_0(\rho) \approx \Phi_0^2/4\pi^2\rho, \quad \rho \gg \Lambda;$$

$$K_\phi(\rho, 0) = \frac{c\Phi_0}{4\pi^2\Lambda\rho} \left[ 1 - \frac{\lambda_{ab}}{\Lambda} \left( 1 - \exp\left(-\frac{\rho}{\lambda_{ab}}\right) \right) \right]; \quad (11)$$

$$K_\phi(\rho, z_n) = -\frac{c\Phi_0\lambda_{ab}}{4\pi^2\Lambda^2\rho} \times \left[ \exp(-|z_n/\lambda_{ab}|) - \exp(-r_n/\lambda_{ab}) \right]. \quad (12)$$

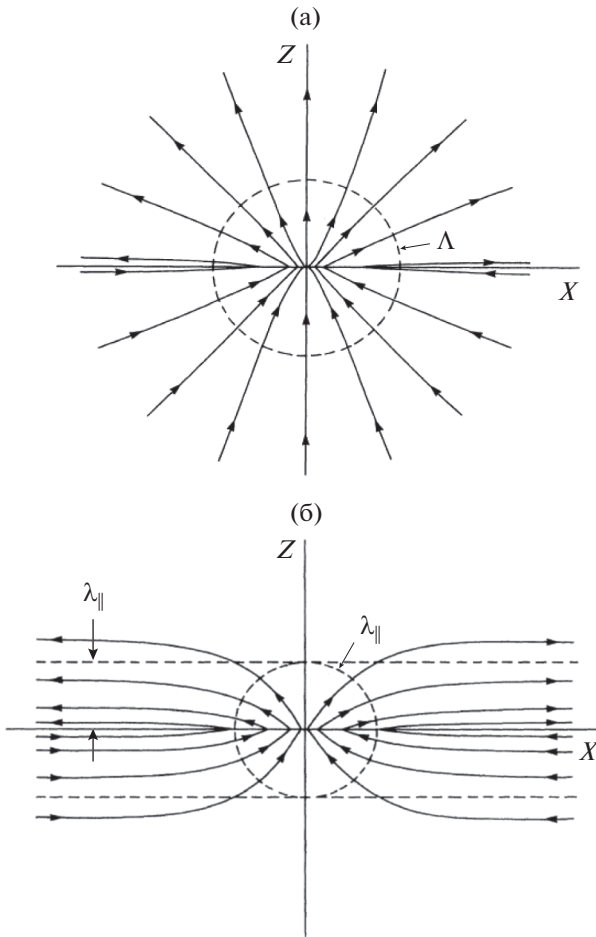
Магнитное поле  $b$ , создаваемое вихрем во всем пространстве, определяется уравнением (13) и показано на рис. 10б. Здесь  $\lambda_{ab}$  – характерная длина, на которой затухают токи, текущие в плоскости сверхпроводящих слоев:

$$b_z(\rho, z) = \frac{\Phi_0}{2\pi\Lambda r} \exp(-r/\lambda_{ab}),$$

$$b_\rho(\rho, z) = \frac{\Phi_0}{2\pi\Lambda\rho} \times \left[ z/|z| \exp(-|z|/\lambda_{ab}) - z/r \exp(-r/\lambda_{ab}) \right], \quad (13)$$

$$r = \sqrt{\rho^2 + z^2}.$$

Магнитные поля отдельных слоевых вихрей (панкейков), просуммированные по бесконечной стопке расположенных строго друг под другом панкейков, дают магнитное поле  $B(r) \sim K_0(r/\lambda)$



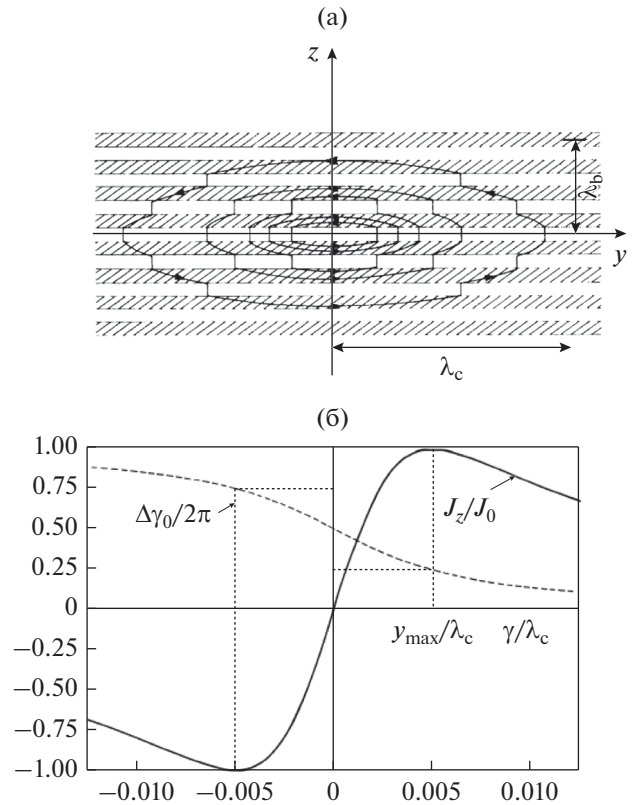
**Рис. 10.** (а) Магнитное поле, создаваемое во всем пространстве уединенным панкейком в тонкой сверхпроводящей пленке, (б) магнитное поле, создаваемое уединенным панкейком в стопке сверхпроводящих плоскостей [62].

( $K_0$  – функция Макдональда), как для прямой вихревой нити;  $r$  – расстояние до центра вихря. В рамках данной модели Слем также рассчитал приращение энергии прямой стопки панкейков при смещении одного из них на расстояние  $r$  от оси вихревой нити (где  $C = 0.5772$  – постоянная Эйлера):

$$U(\rho) = \left(\frac{\Phi_0^2}{4\pi^2 \Lambda}\right) [C + \ln(\rho/2\lambda_{ab}) + K_0(\rho/\lambda_{ab})]. \quad (14)$$

Этот результат использован при моделировании трехмерной вихревой решетки слоистого ВТСП [63–65] в качестве приближенного выражения для энергии межслоевого электромагнитного взаимодействия панкейков.

Если магнитное поле параллельно сверхпроводящим слоям, то в межслоевых промежутках рождаются джозефсоновские вихри (рис. 11а). Слем в работе [66] рассчитал магнитное поле, разность фаз между СП-слоями и экранирующие токи, связанные с этим вихрем (рис. 11б), а также



**Рис. 11.** (а) Схематическое изображение джозефсоновского вихря и (б) зависимость разности фаз между СП-слоями  $\Delta\gamma_0$  и  $z$ -компоненты тока от координаты  $y$ , отсчитанной вдоль СП-слоев [66]. На рис. (а) магнитное поле перпендикулярно плоскости рисунка.

коэффициент вязкости при движении джозефсоновского вихря под действием транспортного тока. Транспортные свойства сверхпроводника с джозефсоновскими вихрями исследовали также в [67, 68]. Рассматривая ВТСП как бесконечную стопку джозефсоновских переходов [66] (см. также [69]), можно получить магнитное поле (на больших расстояниях от оси вихря):

$$b(y, z) = \frac{\Phi_0}{2\pi\lambda_b\lambda_c} K_0(\tilde{\rho}), \quad \tilde{\rho}^2 = \tilde{y}^2 + \tilde{z}^2, \quad (15)$$

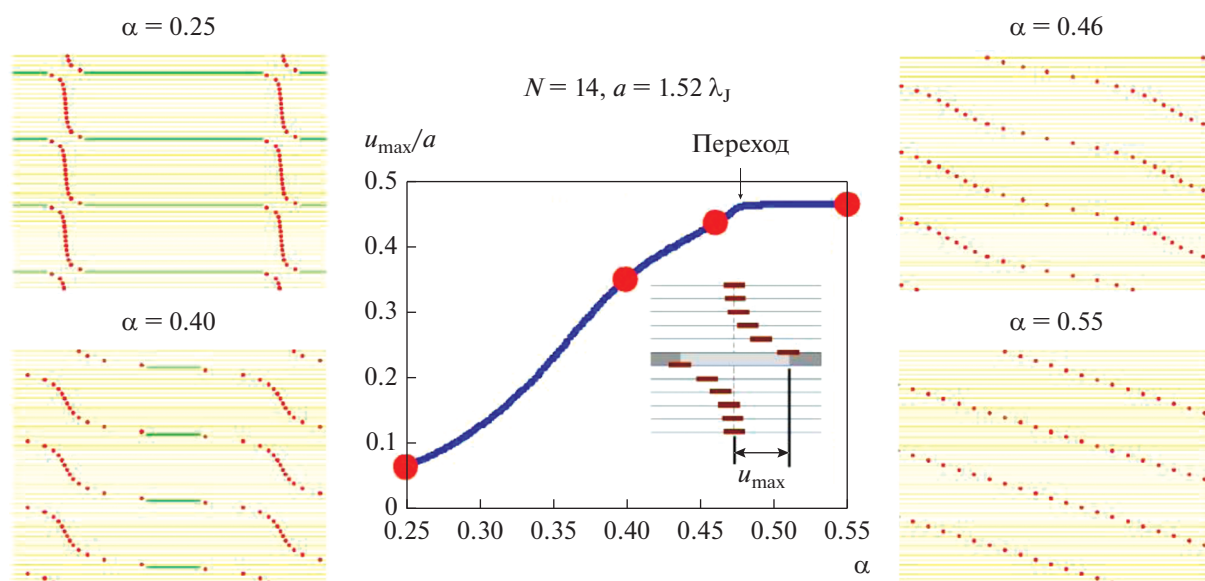
$$\tilde{y} = y/\lambda_c, \quad \tilde{z} = z/\lambda_b, \quad \lambda_b^2 = \frac{s}{d_s} \lambda_s^2,$$

$$\lambda_c^2 = (\gamma s)^2 + \frac{d_s}{s} \lambda_s^2.$$

Слем также рассчитал первое критическое поле и собственную энергию на единицу длины джозефсоновского вихря:

$$H_{c1} = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda_b(T)\lambda_c(T)} \left[ \ln \frac{\lambda_b(T)}{s} + 1.12 \right]; \quad (16)$$

$$\varepsilon_1 = \frac{\Phi_0}{4\pi} H_{c1} = \frac{\Phi_0^2}{16\pi^2\lambda_b(T)\lambda_c(T)} \left[ \ln \frac{\lambda_b(T)}{s} + 1.12 \right].$$



**Рис. 12.** Зависимость максимального смещения панкейков  $u_{\max}$  (определено на вставке) от  $\alpha$ .  $N$  – число слоев. Конфигурации абрикосовских (красные круги) и джозефсоновских вихрей (зеленые горизонтальные линии) при разных  $\alpha$ : слабодеформированная цепочка  $\alpha = 0.25$ , сильнодеформированная цепочка  $\alpha = 0.4$ , модулированная наклонная цепочка  $\alpha = 0.46$ , решетка наклонных вихрей Абрикосова  $\alpha = 0.55$  [71].

В отсутствие дефектов и абрикосовских вихрей джозефсоновские вихри образуют гексагональную решетку.

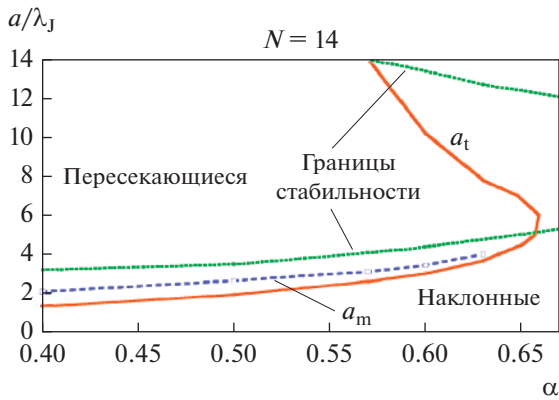
Существенно более разнообразные вихревые конфигурации наблюдаются в наклонном магнитном поле [70–76]. В присутствии компоненты поля, параллельной сверхпроводящим плоскостям, может реализоваться решетка изогнутых вихрей (kinked lattice), цепочки наклонных вихрей (tilted vortex chains), пересекающиеся решетки абрикосовских и джозефсоновских вихрей. Цепочка представляет собой двумерный массив панкейков с направлением магнитного потока, перпендикулярным сверхпроводящим слоям. При более сильном магнитном поле в плоскости слоя цепочки могут быть окружены полосами регулярной вихревой решетки. Разнообразие вихревых конфигураций обусловлено существованием двух принципиально различных типов взаимодействия панкейков в соседних слоях – джозефсоновского и электромагнитного. Как показывает расчет [71], структура вихревой решетки в слоистом ВТСП определяется параметром  $\alpha = \lambda/\lambda_J$ , представляющим собой соотношение лондоновской  $\lambda$  и джозефсоновской  $\lambda_J = \gamma d$  длин. Здесь  $\gamma$  – параметр анизотропии,  $d_s$  – расстояние между сверхпроводящими плоскостями [71]. Можно выделить два предельных случая: сильно анизотропный предел ( $\alpha < 0.4$ ) и умеренно анизотропный ( $\alpha > 0.7$ ). При больших  $\alpha$  реализуется решетка наклонных абрикосовских вихрей, при малых – пересекающиеся взаимодействующие решетки аб-

рикосовских и джозефсоновских вихрей. Работа [71] посвящена исследованию вихревой структуры при промежуточных величинах  $\alpha = 0.25$ – $0.4$ , когда один предельный случай переходит в другой и наблюдаются цепочки из джозефсоновских и абрикосовских вихрей. Расчет показывает возможность двух фазовых переходов. Фазовый переход между цепочками вихрей и решеткой наклонных вихрей при уменьшении межвихревого расстояния  $a$  реализуется при  $\alpha \sim \lambda_J$  и  $\alpha = 0.4$ – $0.65$  (рис. 12). При малой плотности вихрей и повышении перпендикулярной слоям компоненты поля оно проникает в сверхпроводник в виде кинков джозефсоновских вихрей. Результаты численных расчетов могут быть суммированы на фазовых диаграммах, одна из них показана на рис. 13 [71].

Теоретические исследования показывают, что между изогнутыми вихрями возникает притяжение [76]. В отдельных случаях наблюдаются более сложные структуры, такие как вихревые молекулы [76].

В магнитном поле, направленном под малым углом к слоям, наблюдается еще один тип фазового перехода: lock-in transition [72]. При определенном критическом значении перпендикулярной компоненты становятся возможны изгибы джозефсоновских вихрей (кинки). В идеальной гексагональной решетке джозефсоновских вихрей одиночный кинк существовать не может, поскольку с ним связана бесконечная энергия. Поэтому элементарным объектом проникновения магнитного поля является сдвиг всей решетки (kink wall). Величина перпендикулярного критического поля,





**Рис. 13.** Фазовая диаграмма [71]. Красная сплошная линия показывает фазовый переход в состояние наклонных цепочек вихрей. Пунктирная линия – максимальное равновесное расстояние.

при котором появляются кинки джозефсоновских вихрей:

$$H_{\text{lock-in}} = \frac{\Phi_0}{2\pi\lambda^2} \ln \left[ \frac{\gamma H_{c2}}{H_x} \right], \quad (17)$$

где  $H_x$  – параллельная компонента поля.

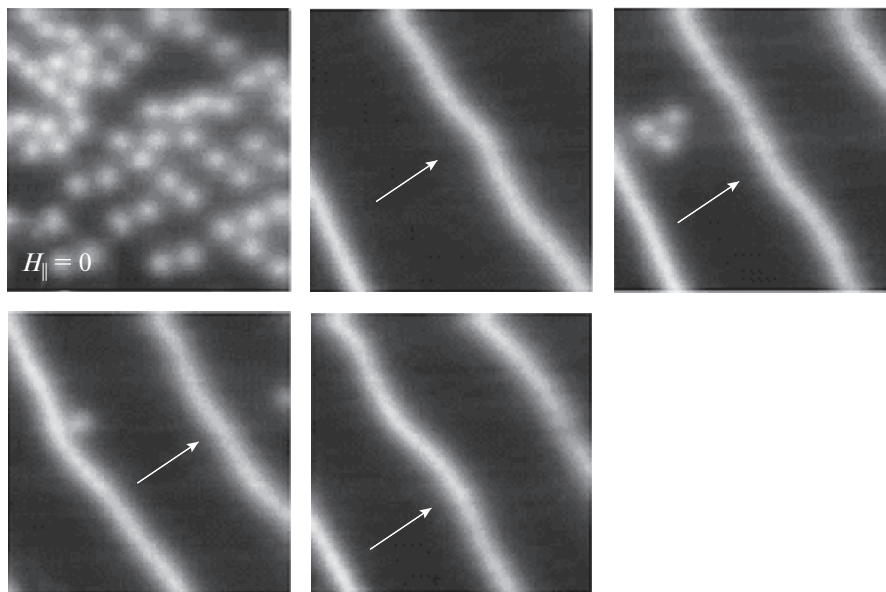
Оценка этого поля для типичных параметров ВТСП на основе висмута составляет  $H_x \sim 10^3$  Э ( $\gamma = 100$ ). Данные результаты получены в работе [72], где в рамках модели Лоренса–Дониака выполнены расчеты энергии вихревой решетки анизотропного сверхпроводника. Цепочки из джо-

зефсоновских и абрикосовских вихрей удалось также наблюдать в экспериментах [61, 77]. На экспериментальных вихревых картинах видно, что абрикосовские вихри располагаются вдоль джозефсоновских, образуя цепочки. Кроме того, наблюдаются и абрикосовские вихри, не закрепленные на джозефсоновских и расположенные вне цепочек. Изображения, полученные в работе [61] с помощью сканирующей холловской магнитометрии, показаны на рис. 14. Моделирование методом молекулярной динамики [61] дало похожие результаты.

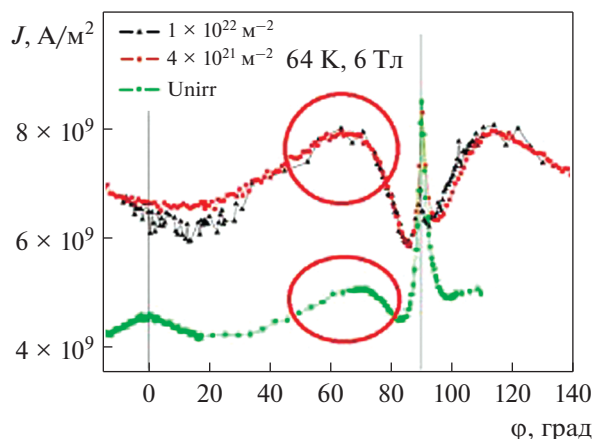
В наклонном поле наблюдаются максимумы на угловых зависимостях критического тока при углах, отличных от 0 и  $\pi/2$  (см, напр., [78]; углы отсчитываются от нормали к поверхности образца, рис. 15) Максимумы при углах 0 и  $\pi/2$  наблюдаются всегда и объясняются, как правило, пиннингом вихрей на колончатых дефектах и межплоскостных промежутках, добавочные максимумы пока не находят однозначного объяснения.

### ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ – МЕТОД МОНТЕ-КАРЛО

Одним из наиболее мощных методов, позволяющих моделировать магнитные свойства сверхпроводника в смешанном состоянии, является метод Монте-Карло. С его помощью удается воспроизводить кривые намагниченности сверхпроводника, исследовать плавление вихревой решетки. Также данный метод позволяет моделировать перемагничивание сверхпроводника собствен-



**Рис. 14.** Последовательные вихревые конфигурации, полученные при увеличении поля, параллельного СП-слоям, от 0 до 55 Гс. Размер каждой фотографии  $26 \times 26$  мкм<sup>2</sup> [61]. В нулевом параллельном поле наблюдаются свободные абрикосовские вихри, при увеличении параллельной компоненты появляются джозефсоновские вихри, и абрикосовские располагаются вдоль них, образуя цепочки.



**Рис. 15.** Угловые зависимости критического тока от магнитного поля YBCO при различных флюенсах облучения. Заметим, что направление облучения не совпадает с направлением, в котором наблюдаются дополнительные максимумы [78].

ным полем транспортного тока и рассчитывать вольт-амперные характеристики. При этом расчеты могут быть выполнены при произвольной конфигурации центров пиннинга и произвольном внешнем магнитном поле. Ограничения скорости расчетов определяются только быстродействием и размером оперативной памяти компьютера. Далее будут последовательно рассмотрены работы, посвященные моделированию Монте-Карло, начиная от первых расчетов, использующих  $NVT$ -ансамбль, до современных, моделирующих трехмерный анизотропный ВТСП с переменным числом вихрей.

**$NVT$ -ансамбль.** Впервые метод Монте-Карло для моделирования решетки вихрей в ВТСП был применен в работе [18]. Первые расчеты были выполнены для сверхпроводящей пластины с периодическими граничными условиями по всем направлениям и с фиксированным числом вихрей. В качестве образца выступала двумерная система, имитирующая один слой висмутного ВТСП. Межплоскостное взаимодействие в сверхпроводнике становится несущественным, когда вследствие температуры или под действием магнитного поля вихревая нить распадается на отдельные панкейки в слоях, и в сверхпроводнике наблюдается фазовый 3D–2D переход. В таком состоянии теряется корреляция между панкейками в соседних слоях, и двумерная вихревая система ведет себя достаточно независимо, так что результаты можно считать усредненным откликом всего сверхпроводника. Отказ от межплоскостного взаимодействия не искажает результаты и в другом предельном случае – когда наблюдается близкая к идеальной корреляция между панкейками в вихревых нитях (это прежде всего достижимо в ВТСП с малой анизотропией, таких как YBCO).

В первых расчетах рассматривали двумерную систему абрикосовских вихрей в виде модельных взаимодействующих частиц, расположенных на прямоугольной периодической сетке. Дискретность сетки выбирается таким образом, чтобы ее период был много меньше периода вихревой решетки. Модельный гамильтониан имеет вид:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N H(r_i, r_j) n_i n_j + \sum_{i=1}^N U_p(r_i) n_i, \quad (18)$$

$$H(r_i, r_j) = \frac{\Phi_0^2 d}{8\pi^2 \lambda(T)^2} K_0 \left( \frac{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}{\lambda(T)} \right). \quad (19)$$

Здесь  $U_p(r_i)$  – энергия взаимодействия вихря с дефектом на узле  $i$ ,  $n_i$  – число заполнения вихрей на  $i$ -м узле пространственной сетки,  $d$  – толщина одного сверхпроводящего слоя,  $r_i$  и  $r_j$  – радиус-векторы вихрей,  $\lambda(T) = \lambda(0) / \sqrt{1 - (T/T_c)^{3.3}}$  – глубина проникновения магнитного поля при температуре  $T$ . Метод позволяет вычислять физические величины при фиксированном числе частиц, объеме и температуре ( $NVT$ -ансамбль).

Для определенности в расчетах были выбраны параметры, близкие к параметрам ВТСП на основе висмута  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7-\delta}$ :  $d = 0.27$  нм,  $\lambda(T=0) = 180$  нм,  $T_c = 84$  К. Величина внешнего поля составляла  $B \sim 0.1$  Т, что соответствует реальным масштабам индукции поля, при которых в висмутовых ВТСП наблюдается плавление вихревой решетки. Расчеты выполнялись на плоской пространственной сетке размером  $200 \times 200$  с периодическими граничными условиями. Реальную концентрацию вихрей, соответствующую данному магнитному полю  $B$ , воспроизводили путем изменения цены деления пространственной сетки. Двумерную концентрацию дефектов выбирали  $\sim (10^{10} - 10^{11}) \text{ см}^{-2}$ . Для исследования плавления вихревой решетки в расчете воспроизводили теплоемкость как функцию температуры, рассчитанную через флуктуацию внутренней энергии:

$$C = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{T^2}. \quad (20)$$

Примеры расчета теплоемкости для определения температуры плавления показаны на рис. 16 [17].

**Двумерная модель с переменным числом вихрей.** Трудности описанной модели были устранены авторами работ [23–25]. В разработанной ими модели границы образца в направлении  $x$  являлись источниками вихрей, на расстоянии глубины проникновения от границы текли меисснеровские токи. Кроме того, авторы отказались от использования пространственной сетки, так что координаты частиц-вихрей в процессе расчета могли меняться непрерывно. Модель включает парное взаимодействие вихрей, а также взаимо-

действие вихрей с дефектами, мейсснеровским и транспортным токами и отражениями вихрей от границы образца. Последние два взаимодействия естественным образом формируют барьер Бина–Ливингстона, позволяя воспроизводить проникновение вихрей с границы без искусственных допущений.

Термодинамический потенциал Гиббса системы с переменным числом вихрей-панкейков с учетом всех взаимодействий имеет следующий вид:

$$G = \sum_z \left\{ N_z \varepsilon + \sum_{i < j} U_{\text{in-plane}}(r_{ij}) + \sum_{i, N_p} U_p(r_{ip}) + \sum_{i, j} U_{\text{surf}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j^{(\text{image})}) \right\}, \quad (21)$$

где  $\varepsilon = d\varepsilon_0 (\ln[\lambda(T)/\xi(T)] + 0.52)$  – собственная энергия вихря,  $\xi(0)$  – длина когерентности при  $T = 0$ ;  $N_z$  – число панкейков в плоскости  $z$ ; второй член описывает парное взаимодействие вихрей, третий – взаимодействие вихрей с центрами пиннинга, четвертый – с поверхностью и мейсснеровским током;  $r_{ij}$  и  $r_{ip}$  – модули радиус-векторов, соединяющих два вихря и вихрь с центром пиннинга соответственно,  $N_p$  – количество центров пиннинга в образце,  $\varepsilon_0 = \Phi_0^2 / (4\pi\lambda)^2$ , где  $\Phi_0 = \pi\hbar c / e$  – квант магнитного потока. Панкейки в плоскости взаимодействуют с дальнодействующим потенциалом, имеющим вид (19).

Взаимодействие вихря с границей складывается из взаимодействия со своим изображением и изображениями других вихрей и с мейсснеровским и транспортным током. Взаимодействие панкейка, находящегося на расстоянии  $r$  от границы, со своим зеркальным отражением для пластины шириной  $L_x$  записывается в виде:

$$U_{\text{surf}}(r) = d\varepsilon_0 \left\{ 2 \sum_{n=1}^{\infty} K_0 \left( \frac{2nL_x}{\lambda} \right) - \sum_{n=0}^{\infty} \left[ K_0 \left( \frac{2r + nL_x}{\lambda} \right) + K_0 \left( \frac{2(L_x - r) + nL_x}{\lambda} \right) \right] \right\}. \quad (22)$$

Таким же образом учитывается взаимодействие с изображениями других панкейков (выражение справедливо только для достаточно широкой пластины):

$$U_{\text{surf}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j^{(\text{image})}) = -d\varepsilon_0 K_0 \left( \frac{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j^{(\text{image})}|}{\lambda} \right). \quad (23)$$

Энергия взаимодействия с мейсснеровским током совпадает с работой силы Лоренца по перемещению вихря от границы вглубь образца и в случае присутствия одновременно внешнего магнитного поля и транспортного тока определяется уравнением (24) [26–28].

Выражение для тока  $j$  соответствует случаю, когда образец перематнивается током и внешним полем.  $H_0$  – внешнее магнитное поле,

$C$ , отн. ед.

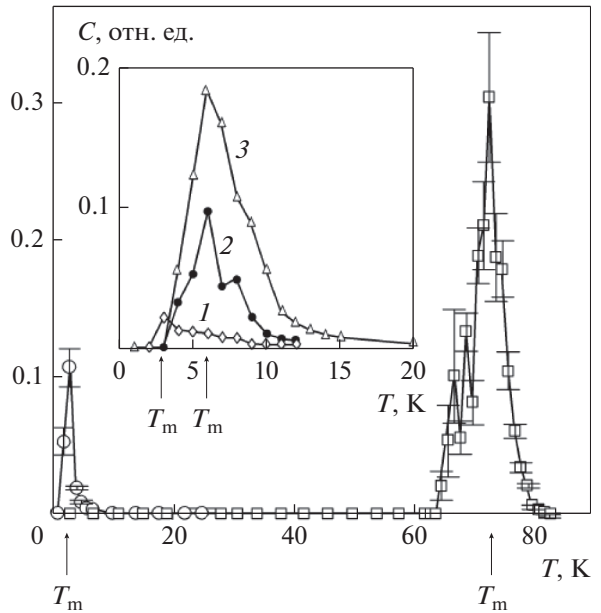


Рис. 16. Зависимость теплоемкости от температуры при различной глубине и концентрации (вставка) дефектов [17].

$H_I = 2\pi I / c$  – поле на поверхности сверхпроводника, созданное транспортным током, начало координат берется в центре симметрии образца [51].

Энергия взаимодействия с центром пиннинга при расчете с использованием пространственной сетки выбрана в виде  $U_p(r_i, T) = -[U_0(T)/8] \delta_{r_i, r_j}$ . При этом  $U_p(r_i, T = 2 \text{ K}) = -3.5 \text{ мЭВ}$ , что близко к реально наблюдаемому в ВТСП значениям [23]. В случае отказа от пространственной сетки энергия взаимодействия вихря с областью с пониженным параметром порядка имеет вид потенциальной ямы размером  $\sim \xi$  [26], определяемой уравнением (25), где  $\alpha$  – параметр, характеризующий глубину потенциальной ямы,  $r_{ij}$  – расстояние между вихрем  $i$  и дефектом  $j$ :

$$U_m = -\frac{1}{4\pi} \int_{\pm L_x/2}^x j \Phi_0 dx = d \frac{\Phi_0}{4\pi} \left( H_0 \left( \frac{\text{ch} \frac{x}{\lambda}}{\text{ch} \frac{L_x}{2\lambda}} - 1 \right) - H_I \left( \frac{\text{sh} \frac{x}{\lambda}}{\text{sh} \frac{L_x}{2\lambda}} \mp 1 \right) \right), \quad j = -\frac{c}{4\pi\lambda} \times \left( H_0 \frac{\text{sh} \left( \frac{x}{\lambda} \right)}{\text{ch} \left( \frac{L_x}{2\lambda} \right)} - H_I \frac{\text{ch} \left( \frac{x}{\lambda} \right)}{\text{sh} \left( \frac{L_x}{2\lambda} \right)} \right), \quad (24)$$

$$U_p(r_{ip}) = -\alpha \frac{1}{1 + r_{ip}/\xi} \exp\left(-\frac{r_{ip}}{2\xi}\right). \quad (25)$$

В данной модели используется стандартный метод Монте-Карло в сочетании с алгоритмом Метрополиса для большого канонического ансамбля. Термодинамический расчет (каким является расчет Монте-Карло) не дает возможности моделировать реальную динамику системы. Однако в ходе воспроизведения процесса перемагничивания система перемещается от одной точки кривой намагниченности к другой за конечное число шагов. Таким образом, каждому шагу Монте-Карло может быть поставлен в соответствие некоторый промежуток времени. Этот факт и позволяет некоторым образом воспроизводить эволюцию системы во времени. В рамках этого подхода можно получить основные экспериментальные результаты: необратимые петли перемагничивания, остаточную намагниченность и т.д.

**Расчет транспортных характеристик.** В модель с фиксированным числом вихрей и периодически граничными условиями по всем направлениям транспортный ток вводили путем добавления в гамильтониан слагаемого, обусловленного действием силы Лоренца на каждый вихрь. При этом при элементарном перемещении вихря вдоль оси  $x$  из общей энергии вычитали слагаемое  $\delta U = \Phi_0 j \Delta x / c$  (если направление перемещения совпадало с направлением силы Лоренца), и такое же слагаемое добавляли, если направление перемещения было противоположно силе Лоренца. Возникающее на границах образца напряжение  $V \sim v_d B$ , где  $v_d = X/\tau$  – дрейфовая скорость вихрей в направлении оси  $x$  (транспортный ток направлен вдоль оси  $y$ ),  $B$  – внешнее магнитное поле,  $X$  – смещение центра масс вихревой нити за единичное время  $\tau$ . За единицу времени условно был выбран один шаг Монте-Карло, т.е. имеется неопределенность в выборе шкалы времени. Эта неопределенность устраняется нормировкой расчетных результатов на реальные экспериментальные ВАХ. Заметим, что данный метод не принимает во внимание вихри, рожденные собственным полем транспортного тока, и содержит допущение, что плотность транспортного тока постоянна вдоль сечения сверхпроводника. Также данный метод не позволяет рассчитывать равновесное число вихрей в сверхпроводнике при данном внешнем поле, т.е. не позволяет рассчитать кривую намагниченности. Данным методом были выполнены расчеты, связанные с плавлением вихревой решетки, а также с переходами из гексагональной решетки во вращающуюся и вращающейся решетки в вихревую жидкость.

Вольт-амперные характеристики в модели с границей рассчитывали методом, развитым авторами работы [26]. Когда величина транспортного

тока превосходит критическую, начинается течение вихрей к центру образца, при этом в сверхпроводнике индуцируется электрическое поле  $E$ . Как только в центре образца происходит аннигиляция пары вихрь – антивихрь, два новых вихря противоположных знаков появляются у противоположных границ. Таким образом, выделяющаяся при аннигиляции, равна работе силы Лоренца по перемещению вихрей от границы к центру. Джоулево тепло  $Q$  можно получить суммированием вкладов всех аннигилировавших за определенное число шагов Монте-Карло пар. Напряженность поля  $E$  определяется из соотношения  $Q = \text{const } jE\Delta t$ . Ввиду отсутствия в расчете реального времени результат необходимо нормировать на экспериментальные вольт-амперные характеристики, причем критический ток соответствует напряженности поля в образце  $E = 1$  мкВ/см. Гистерезисные потери на перемагничивание рассчитываются как площадь петли перемагничивания [27]. В работе [27] были рассчитаны зависимости потерь от амплитуды переменного тока и продемонстрирована точка, в которой происходит смена гистерезисных потерь на транспортные. С помощью моделирования методом Монте-Карло удалось объяснить наблюдаемое в эксперименте (см., напр., [10, 28] и ссылки в них) подавление критического тока при росте концентрации дефектов [28]. Эффект объясняется “выползанием” результирующего потенциала дефектов при перекрытии их потенциальных ям и наблюдается при двумерной концентрации дефектов  $> 10^{12}$  см $^{-2}$ . Также было продемонстрировано, что снижение критической температуры дефектного сверхпроводника уменьшает критический ток, однако не дает экспериментально наблюдаемого существенного его падения (см. [28] и ссылки в ней).

**Трехмерная модель слоистого ВТСП.** Метод расчета для объемного слоистого ВТСП разработан авторами [26–28]. Потенциал Гиббса для трехмерной системы отличается только присутствием слагаемого  $\sum_i U_{\text{inter-plane}}(r_i^{z,z+1})$ , ответственного за межплоскостное взаимодействие. Для описания данного взаимодействия используется форма электромагнитного и джозефсоновского потенциала, рассчитанная в работах [79, 80]. Межплоскостное взаимодействие панкейков, составляющих единую вихревую линию, имеет вид

$$U_{\text{inter-plane}}(r_i^{z,z+1}) = U_{\text{em}}(r_i^{z,z+1}) + U_{\text{Jos}}(r_i^{z,z+1}). \quad (26)$$

Первое и второе слагаемое отвечают электромагнитному и джозефсоновскому взаимодействию соответственно. Электромагнитное взаимодействие связано с взаимодействием одного панкейка с экранирующими токами, индуцированными другими панкейками во всех слоях

сверхпроводника. Форма потенциала электромагнитного взаимодействия получена в работе [62, 81] и представляет собой приращение энергии стопки панкейков при отклонении одного из панкейков на величину  $r_i$  от оси:

$$U_{em}(r_i^{z,z+1}) = 2d_s \epsilon_0 \times [C + \ln(r_i^{z,z+1}/2\lambda) + K_0(r_i^{z,z+1}/2\lambda)], \quad (27)$$

где  $C = 0.5772$  – постоянная Эйлера. Электромагнитным взаимодействием обычно пренебрегают при теоретическом анализе вихревой структуры в иттриевых сверхпроводниках с низким параметром анизотропии; однако при высоких  $\gamma$ , как показывают расчеты, пренебрежение электромагнитным взаимодействием приводит к существенным ошибкам. Джозефсоновское взаимодействие обусловлено джозефсоновскими токами, текущими между двумя сверхпроводниками, разделенными изолятором, в качестве которых выступают сверхпроводящие плоскости  $\text{CuO}_2$ . Этот ток пропорционален разности фаз сверхпроводящих волновых функций. При относительном поперечном смещении панкейков, находящихся в разных плоскостях, между ними возникает взаимодействие притягивающего характера, квадратичное при небольших отклонениях  $< \gamma d$  и линейное, пропорциональное длине “джозефсоновской струны”, при больших расстояниях. Второе слагаемое в (26), соответствующее джозефсоновскому взаимодействию панкейков в соседних слоях, принадлежащих одной вихревой нити и сдвинутых относительно друг друга на расстояние  $r_i$ , имеет вид [82]:

$$U_{Jos}^{z,z+1}(r_i^{z,z+1}) = \epsilon_0 d_s \left[ 1 + \ln\left(\frac{\lambda}{d_s}\right) \right] \times \begin{cases} 0.25 \left(\frac{r_i^{z,z+1}}{r_g}\right)^2 \ln\left(\frac{9r_g}{r_i^{z,z+1}}\right), & r_i^{z,z+1} \leq 2r_g \\ \left[\frac{r_i^{z,z+1}}{r_g} - 0.5\right], & r_i^{z,z+1} > 2r_g \end{cases}, \quad (28)$$

где  $r_g = \gamma d_s$  – характерное расстояние джозефсоновского взаимодействия.

В трехмерной ситуации в качестве элементарного объекта рассматривается не отдельный двумерный панкейк, а вихревая нить как стопка нескольких панкейков, между которыми есть межслоевое взаимодействие. В процессе расчета возможно рождение вблизи границы как полной вихревой нити, так и ее отрезка с числом панкейков от 1 до  $N_L - 1$ . При этом верхний и нижний панкейки образуют межплоскостные связи с границей, т.е. считается, что панкейк, находящийся плоскостью выше (ниже), еще не проник в образец. В алгоритм также вводится дополнительная процедура – перезацепление вихревых нитей, когда в случае высокой анизотропии достаточно ис-

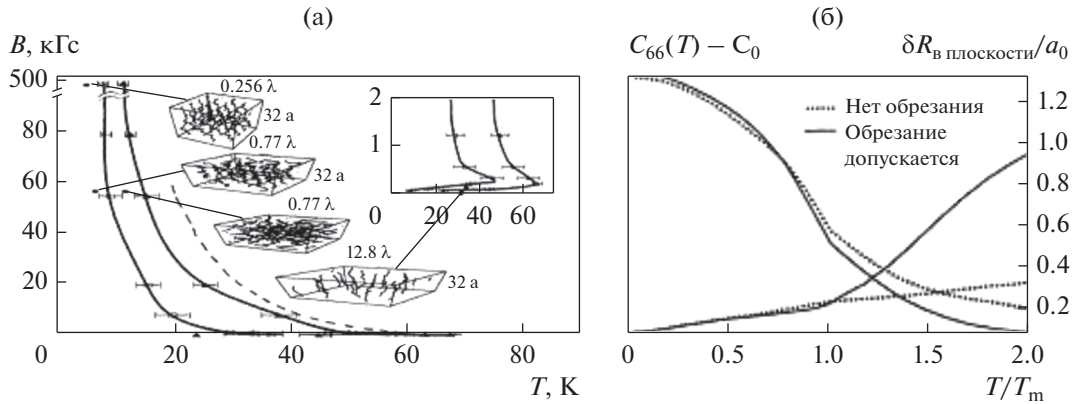
кривленные вихревые нити сближаются и обмениваются межслоевым взаимодействием. Именно такие процессы постоянного перезацепления вихревых нитей происходят в режиме 3D–2D-перехода, когда плотность вихревых нитей достаточно высока, чтобы панкейки могли постоянно обмениваться связями, в результате чего становится невозможно определить связь панкейка с определенной вихревой нитью. Тестирование метода выполняли путем сравнения кривой намагниченности слабоанизотропного ВТСП с колончатými дефектами с кривой намагниченности, рассчитанной в рамках двумерной модели при той же концентрации дефектов. Удовлетворительное совпадение кривых указывает на корректность модели.

В рамках трехмерной модели методом Монте-Карло исследовано плавление трехмерной вихревой решетки [82]. Авторы учитывали только джозефсоновское межплоскостное взаимодействие, алгоритм не допускал рождение и уничтожение вихрей. Фазовая диаграмма и зависимость модуля сдвига вихревой решетки  $S_{66}$  от температуры показаны на рис. 17 [83]. Из рисунка видно, что расчет дает разные результаты при введении в модель перезацепления вихревых нитей и без него.

Авторами [63–65] было учтено джозефсоновское и электромагнитное взаимодействие между слоями, введено в модель проникновение вихревых нитей с границы. Были выполнены расчеты [63] критического тока ВТСП с колончатými дефектами, наклонными по отношению к оси анизотропии ВТСП на некоторый угол  $\phi$  (направление наклона дефектов совпадает с направлением входа вихрей в образец, рис. 18). В расчете Монте-Карло колончатый дефект представляется в виде “стопки” точечных дефектов, расположенных один под другим или со сдвигом, пропорциональным наклону дефекта.

Как показывает расчет, при низких  $\gamma$  ( $< 10$ ) величина критического тока резко падает с ростом угла наклона, причем при  $\gamma \sim 7$  и выше наблюдается начальный горизонтальный участок. С ростом  $\gamma$  горизонтальный участок увеличивается, и при некоторой анизотропии критический ток практически перестает зависеть от наклона дефектов.

При тепловых отклонениях панкейка от оси вихря добавка к энергии, связанная с межслоевым взаимодействием, для бездефектного образца составляет  $\sim kT$ . Для рассмотренных значений температуры такие отклонения оказываются равными  $x_{\max} \sim 0.01 \gamma d$ . При наличии дефектов появляется дополнительная добавка к энергии, обусловленная пиннингом вихря на дефекте. Тогда оценки дают  $x_{\max} \sim 0.2 \gamma d$ . Как показывают расчеты, приблизительно при таком расстоянии между точечными дефектами, составляющими наклон-



**Рис. 17.** (а) Фазовая диаграмма ВТСП. Линия с маркерами в виде прямоугольников (слева) показывает точки, где трансляционный параметр порядка обращается в 0, линия с маркерами в виде треугольников (справа) – параметр порядка, характеризующий изгиб вихрей (bond-angle order parameter). Также показаны типичные вихревые конфигурации. (б) Зависимость модуля сдвига  $C_{66}$  и среднего отклонения панкейков в плоскости от температуры [83]. Расчет сделан при постоянном количестве вихревых нитей, изменение магнитного поля достигалось изменением средней плотности вихрей.

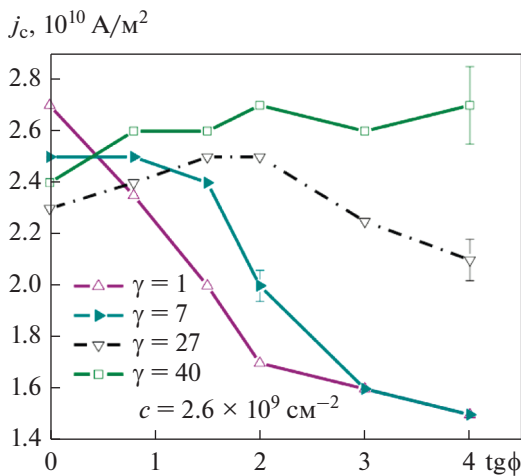
ный и расположенными в соседних слоях, начинается уменьшение критического тока (рис. 18).

Расчеты вихревой решетки ВТСП в наклонном магнитном поле в рамках трехмерной анизотропной 3D-модели на кубической решетке были выполнены в работе [84]. Гамильтониан данной модели определяется выражением:

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle \in xy\text{-plane}} \cos(\phi_i - \phi_j - A_{ij}) - \frac{J}{\gamma^2} \sum_{\langle m,n \rangle || c\text{-axis}} \cos(\phi_m - \phi_n - A_{mn}), \quad (29)$$

$$A_{ij} = \frac{2\pi}{\Phi_0} \int_i^j A^{(2)} dr^{(2)}, \quad A_{mn} = \frac{2\pi}{\Phi_0} \int_m^n A_c dr_c,$$

$0 \leq \phi < 2\pi$  – фаза параметра порядка.



**Рис. 18.** Зависимости критического тока от наклона дефектов;  $c$  – двумерная концентрация точечных дефектов в плоскости ВТСП-слоя [65].

Также был продемонстрирован фазовый переход между состояниями с преобладающей джозефсоновской и преобладающей абрикосовской решеткой (рис. 19).

### МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

**Основные уравнения.** В методе молекулярной динамики временная эволюция системы вихрей определяется путем численного интегрирования уравнений движения [85–90]:

$$\eta \mathbf{v}_i = \mathbf{f}_i = \mathbf{f}_i^{vv} + \mathbf{f}_i^{vp} + \mathbf{f}_i^T, \quad \mathbf{f}_i^{vv} = \sum_{j=1}^{N_v} f_0 K_1 \left( \frac{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}{\lambda} \right) \mathbf{r}_{ij}, \quad f_0 = \frac{\Phi_0^2}{8\pi^2 \lambda^3}, \quad (30)$$

$$\mathbf{f}_i^{vp} = \sum_{k=1}^{N_p} \frac{f_p}{r_p} |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k^{(p)}| \cdot \Theta \left( \frac{r_p - |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k^{(p)}|}{\lambda} \right) \mathbf{r}_{ik}^{(p)}.$$

Здесь  $\mathbf{f}_i$  – суммарная сила, действующая на единицу длины вихря,  $\mathbf{f}_i^{vv}$  – сила попарного взаимодействия вихрей,  $\mathbf{f}_i^{vp}$  описывает взаимодействие вихрей с центрами пиннинга,  $f_p$  – максимальная сила пиннинга. Температура вводится в расчет с помощью стохастического члена  $\mathbf{f}_i^T$ , причем  $\langle \mathbf{f}_i^T(t) \rangle = 0$  и  $\mathbf{f}_i^T(t) \mathbf{f}_j^T(t') \geq 2\eta k_B T \delta_{ij} \delta(t - t')$ ;  $\eta = \Phi_0 H_{c2} / c^2 \rho_n$ ,  $\rho_n$  – удельное сопротивление сверхпроводника в нормальном состоянии. Моделирование осуществляется при фиксированном числе вихрей. При наличии транспортного тока добавляется постоянная сила  $\mathbf{F}_d = [\mathbf{j}\Phi_0]/c$ , где  $\mathbf{j}$  – плотность транспортного тока, принимаемая постоянной.

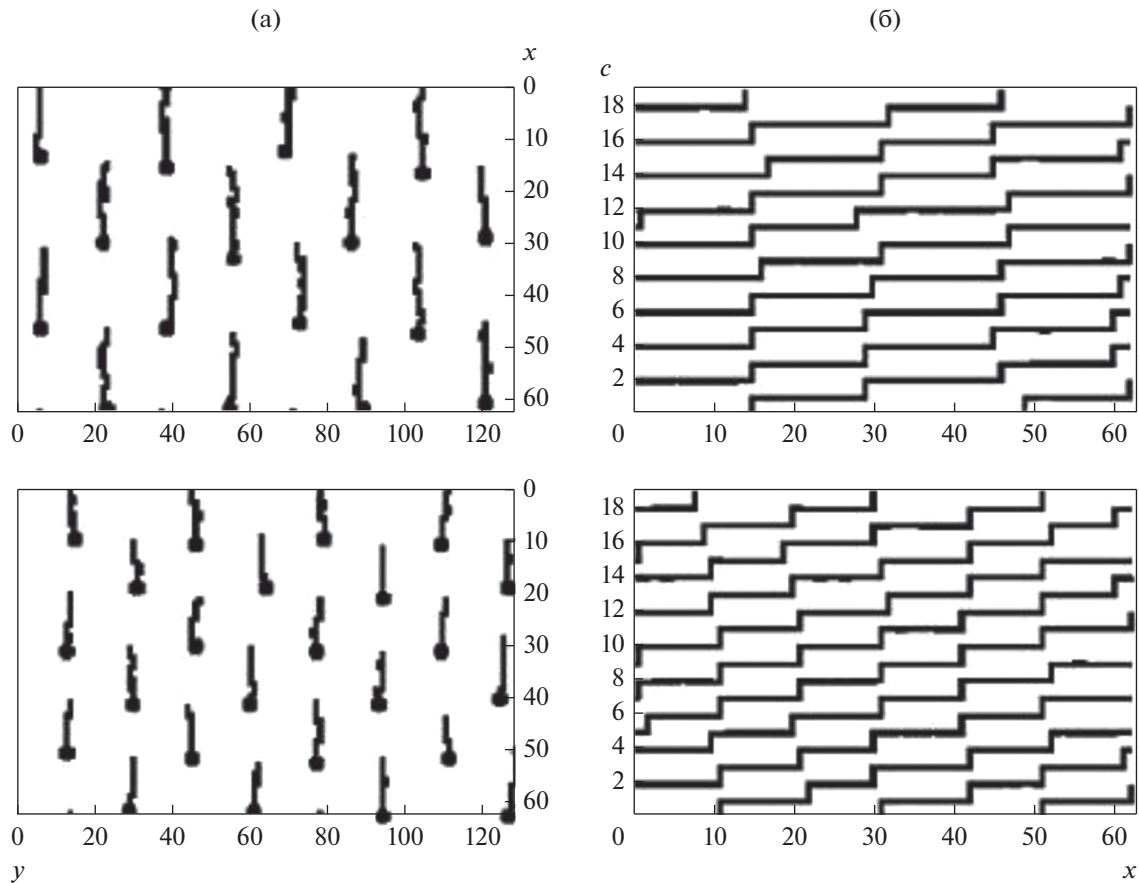


Рис. 19. Конфигурации вихревых нитей в состоянии с преобладающей джозефсоновской решеткой: в плоскости  $ab$  (а, в) и в плоскости  $ca$  (б, г) [84]. Кружками на рисунках слева обозначены панкейки.

**Результаты расчетов.** В работе [85] в 1993 г. были численно рассчитаны профили магнитного потока в рамках одномерной модели с центрами пиннинга. Дефекты были распределены равномерно по образцу, кроме небольшой области, свободной от них. В этой области вихри добавляются в систему или убираются из нее и принимается, что в ней приложено внешнее поле. В системе действуют периодические граничные условия. На рис. 20а показаны профили магнитного потока, рассчитанные при последовательном увеличении внешнего поля. Потенциал межвихревого взаимодействия имеет вид ( $r_v$  – радиус области, где потенциал взаимодействия отличен от нуля):

$$U_{vi} = \sum_{j, i \neq j} A_v \left( |x_i^v - x_j^v| - r_v \right)^2 \Theta \left( r_v - |x_i^v - x_j^v| \right). \quad (31)$$

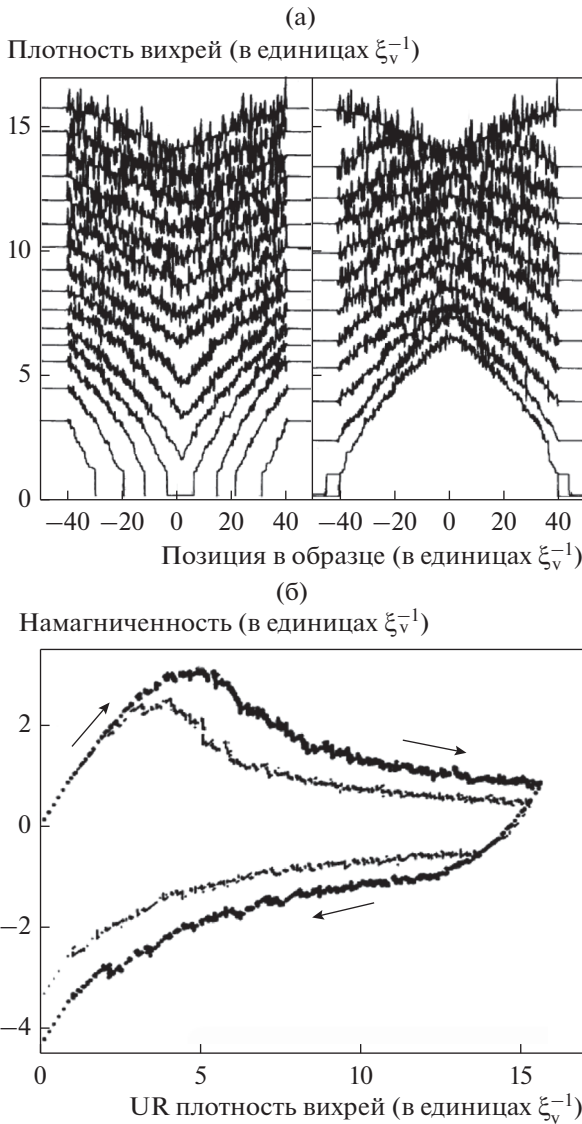
Потенциал взаимодействия с центрами пиннинга:

$$U_{pi} = \sum_j \left( -\frac{f_c r_p}{2} + \frac{f_c}{2r_p} (x_i^v - x_j^p)^2 \right) \times \Theta \left( r_v - |x_i^v - x_j^p| \right). \quad (32)$$

В пренебрежении силой вязкого трения сила, действующая на вихри:  $F_i = -\nabla V_{pi} - \nabla V_{vi}$ .

При увеличении поля в систему добавляются вихри, после чего система приходит в состояние равновесия. Вихри добавляются в бездефектную область, пока не начнут перекрываться. Тогда вихри начинают взаимодействовать и выталкиваться в дефектную область. Алгоритм позволяет воспроизвести перемагничивание системы внешним магнитным полем; на рис. 20б показаны кривые намагниченности для двух значений концентрации дефектов (на единицу длины). Видно, что при более сильном пиннинге начальный участок кривой идет выше, остаточная намагниченность больше.

На практике профили магнитного поля рассчитываются, исходя из измеренных значений намагниченности и критического тока. Более 50 лет для этой цели успешно используется модель Бина, согласно которой величина тока в сверхпроводнике может принимать 3 значения:  $-j_c$ ,  $0$ ,  $j_c$ . Модель Бина не учитывает микроскопическую природу механизма, ответственного за захват магнитного потока; в связи с этим предположе-



**Рис. 20.** (а) Профили магнитного поля в одномерной модели при повышении (слева) и понижении (справа) внешнего поля, (б) кривые намагниченности при разной концентрации дефектов. Концентрации отличаются в 2 раза. Расчет методом молекулярной динамики.  $\xi_v$  – радиус обрезания для потенциала взаимодействия вихрей [85]. На графике показана величина  $-4\mu M$ .

ние  $j_c = \text{const}$  модифицировали [91]. Вид профилей магнитного потока, рассчитанных в работе, указывает на применимость к системе модели Кима, где критический ток связан с локальным магнитным полем следующим соотношением  $\alpha = J_c (B + b_0)$ ,  $\alpha$  и  $b_0$  – постоянные, причем  $\alpha$  не зависит от поля.

Профили магнитного потока, петли перемагничивания (рис. 21а) и критический ток в сверхпроводнике с сильным пиннингом, фазовые переходы в вихревой решетке (в т. ч. при периодиче-

ском пиннинге) рассчитаны в рамках двумерной модели с учетом силы вязкого трения [86–90]. Увеличение или уменьшение поля достигается добавлением или уничтожением вихрей в свободной от дефектов приграничной области шириной  $6\lambda$ . Произведение плотности вихрей в приграничной области на  $\Phi_0$  дает величину поля, приложенного к сверхпроводнику. Введением в систему вихрей разных знаков удается получить полную петлю перемагничивания. С использованием полученных при моделировании профилей магнитного поля  $B$  удается рассчитать локальную плотность тока в сверхпроводнике  $dB/dx = (4\pi/c)J$ . Расчеты при различной плотности  $n_p$  и глубине центров пиннинга  $f_p$  (рис. 21б) подтверждают линейность  $1/j_c(B)$  в широком интервале значений магнитного поля. Величина  $\alpha$ , рассчитанная из наклона зависимостей  $1/j_c(B)$ , оказывается степенной функцией  $f_p$ :  $\alpha \sim f_p^{1.6}$ . Данный результат указывает на то, что вихревая система находится между состоянием, описываемым теорией коллективного пиннинга (Ларкин–Овчинников)  $J_c B \sim n_p f_p^2$ , и состоянием независимых вихрей при сильном пиннинге  $J_c B \sim n_p f_p$ .

В рамках трехмерной модели [47] с учетом эластичности вихревой нити были исследованы различные динамические режимы вихревой системы в присутствии дефектов и границ двойникования. Гамильтониан трехмерной модели описывается уравнением (33), где  $\epsilon$  – жесткость вихревой нити. Уравнения Ланжевена имеют вид (34), где  $L$  – размер системы в направлении оси  $z$ ,  $U_d$  – энергия взаимодействия с центрами пиннинга:

$$H(\mathbf{r}_i) = \sum_{i=1}^N \int_0^L dz \left[ \frac{\epsilon}{2} \left| \frac{d\mathbf{r}_i(z)}{dz} \right|^2 + U_d(\mathbf{r}_i(z)) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N V(|\mathbf{r}_i(z) - \mathbf{r}_j(z)|) - \mathbf{F}_d \cdot \mathbf{r}_i(z) \right], \tag{33}$$

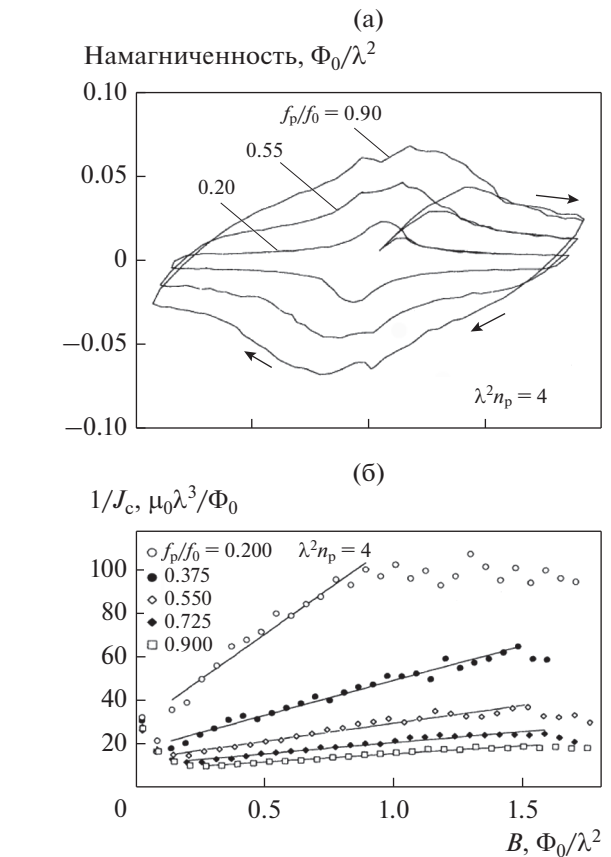
$$\eta \frac{\partial \mathbf{r}_i(t, z)}{\partial t} = - \frac{\delta H[\mathbf{r}_i(t, z)]}{\delta \mathbf{r}_i(t, z)} + \mathbf{f}_i(t, z). \tag{34}$$

Метод молекулярной динамики позволяет исследовать временную эволюцию вихревой системы, что дает возможность рассчитать транспортные характеристики без выбора условного промежутка времени и нормировки на эксперимент. Существенным недостатком является необходимость работать с фиксированным числом вихрей. Введение большого числа вихрей на границе, моделирующей внешнее поле, является эффективным решением, но может существенно замедлить расчет.



КОМПОЗИТНЫЕ СТРУКТУРЫ  
ФЕРРОМАГНЕТИК–СВЕРХПРОВОДНИК

**Магнитные наночастицы в качестве центров пиннинга.** Первой работой, в которой ферромагнитные наночастицы были использованы в качестве центров пиннинга в сверхпроводнике второго рода, может считаться классическая работа [92]. Намагниченные до насыщения наночастицы железа (в однодоменном состоянии) помещали в жидкий сплав Hg–13% In. Измерения кривых намагниченности показали повышение эффективности таких центров пиннинга (заключение о силе пиннинга делали по величине остаточной намагниченности). В работе энергия взаимодействия вихря с магнитной частицей предполагается равной энергии магнитного момента частицы в поле, созданном вихрем в ее центре, подавлением сверхпроводимости вблизи ферромагнитной частицы пренебрегают. Таким образом, было показано, что магнитные частицы способны обеспечить существенный гистерезис при перемагничивании сверхпроводника второго рода, исходно не имеющего остаточной намагниченности, за счет взаимодействия магнитного момента примесной частицы с полем вихрей. Также было продемонстрировано усиление пиннинга при возрастании концентрации примесей. Авторы [93], однако, демонстрируют приблизительно одинаковую силу пиннинга, обеспечиваемую ферромагнитными и парамагнитными включениями, и указывают на отсутствие в работе [92] сравнения с пиннингом на немагнитных частицах. В то же время в [93] пиннинг вихрями был обусловлен снижением критической температуры сверхпроводника вблизи примеси за счет эффекта близости; в [92] влияние этих эффектов могло быть пренебрежимо малым по сравнению с магнитным взаимодействием. Кроме того, размеры частиц в [93] составляли порядка нескольких микрометров, что значительно превосходит размер предельной однодоменной частицы Gd (~10 нм); следовательно, магнитный момент частиц в процессе эксперимента не оставался постоянным и зависел от предыстории образца. Интересный механизм пиннинга на магнитных наночастицах рассмотрен в [94]. Смещение вихревой нити сопровождается перемагничиванием примесей (в эффективном объеме, занятом вихрем, помещается достаточно большое их количество); таким образом, сила, возникающая при смещении вихря, связана с гистерезисными потерями на перемагничивание частиц. Эффект наблюдается только в том случае, если предварительно на образец наложено внешнее поле, достаточное для насыщения частиц и большее второго критического, затем поле быстро уменьшается до нуля. В [95] было показано, что величина критического тока больше для магнитной примеси, поскольку из-за подавления параметра порядка су-

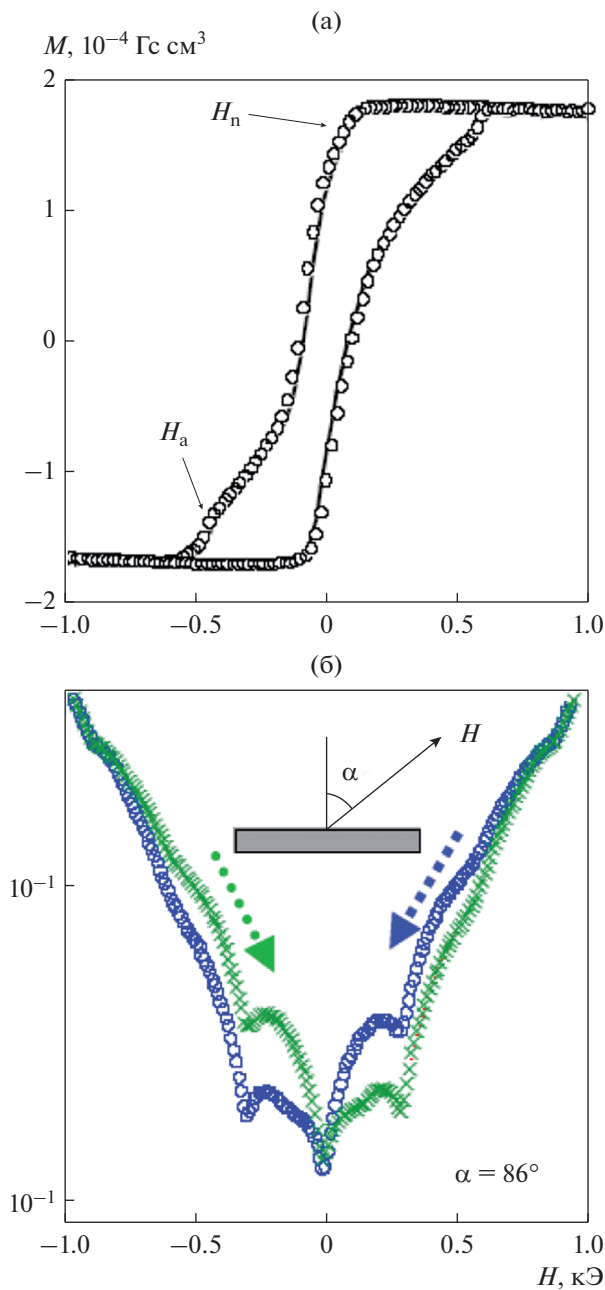


**Рис. 21.** (а) Кривые намагниченности (по вертикальной оси – величина  $-4\pi M = H - B$ ) и (б) зависимости критического тока от магнитного поля при различной силе пиннинга и концентрации дефектов. Расчет методом молекулярной динамики в рамках двумерной модели [86].

щественно возрастает эффективный объем дефекта.

Наблюдаются и другие особенности, такие как эффекты рождения и аннигиляции пар вихрь-антивихрь вблизи магнитного диполя, появление пиков на вольт-амперной характеристике, связанное с периодическим рождением таких пар вихрь-антивихрь [96, 97]. В работах [98–103] исследовали различной формы массивы магнитных точек, с различным направлением намагниченности, в частности параллельно и перпендикулярно плоскости сверхпроводящего слоя. Наблюдали формирование вихрей вблизи магнитного диполя, было продемонстрировано появление вихрей противоположного знака на разных полюсах диполя, лежащего в плоскости пленки. Наблюдали также появление вихрей с магнитным потоком, кратным  $\Phi_0$ , в зависимости от величины магнитного момента диполя.

Существенная часть исследований относится к вихревым структурам в тонких пленках с нане-



**Рис. 22.** (а) Кривая намагниченности магнитной точки; (б) магнитосопротивление в поле, наклонном к плоскости пленки [104].

сенным на них массивом магнитных точек и в многослойных структурах ферромагнетик-сверхпроводник. Первые исследования такого рода начались, когда должное развитие получили методы создания микро- и нанокomпозитных структур, такие как литография, молекулярно-лучевая эпитаксия, и методы их исследования с помощью атомно-силового и магнито-силового микроскопа, а также магнитооптики. Экспериментально исследуют вихревые конфигурации, возникаю-

щие в сверхпроводящих пленках вблизи магнитных точек. Часто наблюдаемой особенностью является наличие минимумов на зависимости магнитосопротивления от внешнего магнитного поля (рис. 22 [104]). Поля  $H_a$  и  $H_n$  (рис. 22а) соответствуют полям рождения и аннигиляции магнитных вихрей и дополнительным минимумам на кривой магнитосопротивления (рис. 22б).

Разнообразные эффекты наблюдаются в случае, когда намагниченность магнитных точек (или магнитных дисков) перпендикулярна сверхпроводящему слою. Экспериментально наблюдали конфигурации из объединенных вокруг магнитной точки 1, 2 и более вихрей [105]. Одна из возможных серий конфигураций вихрей на магнитном диске, полученная численным расчетом, показана на рис. 23 [102].

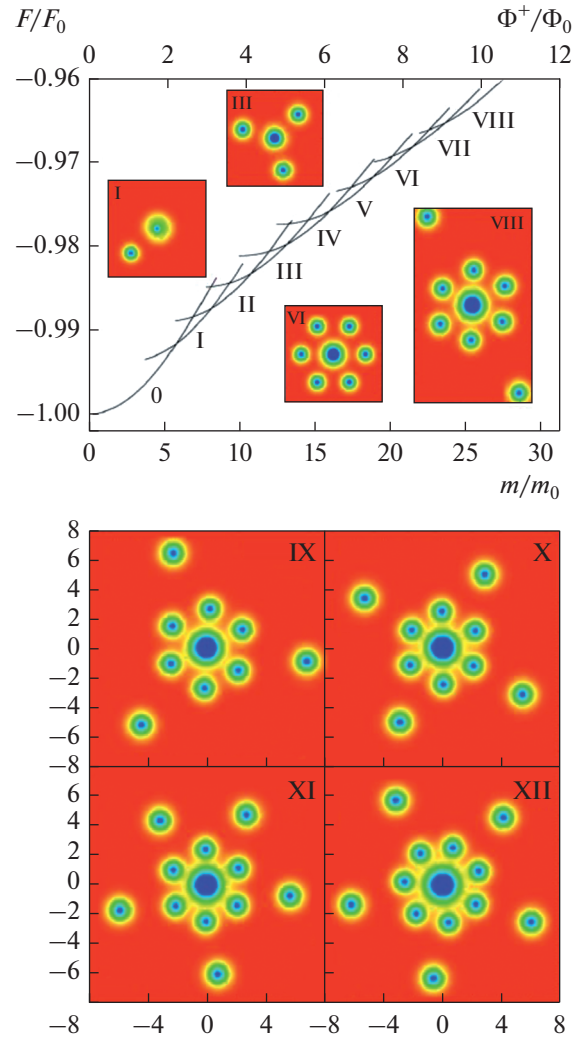
В [104, 106] исследована угловая зависимость магнитосопротивления сверхпроводящей пленки с магнитными наноточками, в [104] сравнивали эффекты пиннинга вихрей при различных магнитных конфигурациях наноточек – частицы были в однодоменном состоянии или в состоянии магнитного вихря. Наблюдаемые минимумы на зависимости сопротивления слоя от величины нормальной компоненты приложенного поля объясняли резким усилением пиннинга абрикосовских вихрей на решетке магнитных точек. Было показано, что рост силы пиннинга обусловлен подавлением сверхпроводимости вблизи кора магнитного вихря. Наблюдаемый гистерезис магнитосопротивления связан с перемагничиванием массива магнитных точек, которое также происходит необратимо. Авторы [106] исследовали периодические массивы упорядоченных (т.е. все магнитные моменты направлены в одну сторону, и система таким образом намагничена) и разупорядоченных (система размагничена) магнитных диполей на поверхности сверхпроводящего слоя. Была также получена зависимость магнитосопротивления от внешнего поля для различных магнитных конфигураций массива. Если массив был упорядоченным, то минимумы сопротивления наблюдали при значениях внешнего поля  $H_s \approx 0.5\Phi_0/a^2$  и  $H = H_s \pm H_1$ ,  $H_1 = \Phi_0/a^2$ , где  $a$  – период решетки. При этих полях вихри располагаются на магнитных точках (если их намагниченности совпадают) либо в промежутках между магнитными точками (если направления намагниченности противоположны) и, таким образом, имеет место подстройка решетки вихрей под решетку дефектов (как и в предыдущей работе, частицы находятся в состоянии магнитного вихря). Если же массив магнитных вихрей разупорядочен, то никаких эффектов подстройки не наблюдается и зависимость сопротивления симметрична относительно  $H = 0$ .

Кроме того, показана возможность появления наведенной полем сверхпроводимости (field-induced superconductivity) в промежутках между магнитными диполями, что обусловлено аннигиляцией квантов магнитного потока, рожденных магнитными точками и внешним полем.

**Двойные и более слои ферромагнетик–сверхпроводник.** Особое внимание следует уделить численным расчетам магнитного поля и сверхпроводящего параметра порядка в композитных F/S структурах. Для большинства приложений ВТСП требуется в виде тонких пленок, поэтому большая часть таких исследований выполнена именно для случая сверхпроводящей пленки, находящейся в контакте с ферромагнетиком. Одной из задач является повышение критического тока в пленке, находящейся в смешанном состоянии. В этом случае также рассматривается 2 механизма взаимодействия ферромагнетика с вихревой структурой: через подавление параметра порядка в сверхпроводнике из-за эффекта близости и электромагнитное взаимодействие. В некоторых экспериментах для исключения подавления магнитного и сверхпроводящего параметров порядка за счет эффекта близости и спиновой диффузии слои ферромагнетика и сверхпроводника разделяют тонкой оксидной пленкой.

В случае, когда преобладает электромагнитное взаимодействие, важным механизмом пиннинга вихрей является пиннинг на доменной стенке. В [107] численно исследовали формирование вихревой структуры в двойном слое ферромагнетик-сверхпроводник. Конфигурация, когда ферромагнитный слой намагничен однородно и намагненность перпендикулярна плоскости слоя, может быть неустойчивой из-за появления вихрей в сверхпроводнике. Данная неустойчивость приводит к формированию доменной структуры в ферромагнетике, причем магнитный поток вихрей, как и намагненность соседних доменов, меняет знак. Размер доменов много больше глубины проникновения магнитного поля  $\Lambda = \lambda^2/2d$ , в свою очередь  $\lambda$  много больше толщины сверхпроводящего слоя  $d$ . Равновесная конфигурация получается минимизацией магнитной энергии системы. В последующей работе [108] авторы получили цепочки вихрей противоположных знаков, формирующиеся на полосовых доменах в ферромагнитном слое. Как показывает расчет, сначала вихри формируются по одному на домене, при росте намагненности — по два (рис. 24).

Несимметричные вольт-амперные характеристики гетероструктуры  $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  были получены в [109], эффект может быть объяснен вкладом магнитного момента ферромагнетика в магнитное поле у краев пленки. Эффект наблюдается, когда намагненность ферромагнитной пленки перпендикулярна току и парал-



**Рис. 23.** Вихри вблизи магнитного диска. Цветом показана плотность куперовских пар. График — зависимость свободной энергии от относительной величины магнитного момента диска [102].

лельна плоскости пленки. В работе [110] было теоретически показано, что в мультислой ВТСП-ферромагнетик энергия пиннинга одиночного вихря на доменной структуре ферромагнетика может на 2 порядка превосходить энергию пиннинга немагнитным столбчатым дефектом.

Разнообразные эффекты наблюдаются и в том случае, когда ферромагнетик и сверхпроводник находятся в непосредственном контакте и их взаимодействие осуществляется через эффект близости [111–118]. Одно из проявлений эффекта близости состоит в изменении критической температуры сверхпроводника. Различают два механизма взаимодействия сверхпроводящего и магнитного параметров порядка: электромагнитный (взаимодействие куперовской пары с полями, созданными магнитными моментами) и обменное

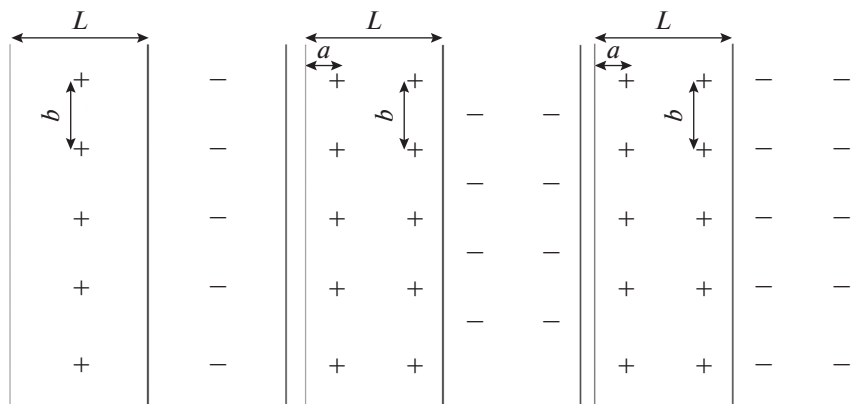


Рис. 24. Некоторые из возможных конфигураций вихрей вблизи доменных стенок (вертикальные линии) [108]. “+” и “-” соответствуют вихрям противоположного знака.

взаимодействие магнитных моментов и электронов, составляющих куперовскую пару. При формировании доменной структуры ферромагнетика наблюдается появление сверхпроводимости вблизи доменных стенок (domain wall superconductivity DWS, [111–113]). В [114] существование DWS было подтверждено экспериментально. Эффект имеет место как в композитных структурах, так и в ферромагнитных сверхпроводниках, таких как  $UGe_2$ ,  $URhGe$ . В FS-комposite обменное поле, действующее на куперовские пары, ниже вблизи доменной стенки, чем внутри домена. В работе [111] наблюдали локальное повышение  $T_c$  сверхпроводника (пониженной в сверхпроводнике из-за присутствия ферромагнетика), если длина когерентности превосходила толщину сверхпроводящего слоя. В [115] рассчитана критическая температура сверхпроводника, находящегося в контакте с FM-слоем со спиральной магнитной структурой. В [116, 117] эффект близости с ферромагнитным диэлектриком исследовали экспериментально, показано существенное снижение критической температуры сверхпроводника. Расчеты показывают также [118], что вдоль доменной стенки сверхпроводимость может проникать в ферромагнетик на глубину, существенно превышающую  $\xi_N = \sqrt{D/2\pi T}$  в нормальном металле ( $D$  – коэффициент диффузии).

В [119] экспериментально получены вольт-амперные характеристики двойного SF-слоя при разной величине внешнего магнитного поля, показано, что критический ток в этом случае меньше критического тока одиночного сверхпроводящего слоя, что связано с подавлением параметра порядка вблизи ферромагнетика. Экспериментально и теоретически магнитные и транспортные свойства двойных и более слоев ферромагнетик–сверхпроводник исследовали также в работах [120–124], получены серии вольт-амперных

характеристик. Необходимыми также являются исследования, связанные со структурой доменных стенок в отдельном ферромагнитном слое [123].

#### ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ НАНОСТРУКТУР ФЕРРОМАГНЕТИК–СВЕРХПРОВОДНИК: МЕТОД МОНТЕ-КАРЛО

**Моделирование ВТСП с магнитными наночастицами в качестве центров пиннинга.** В работах [23–28] на основе континуального метода Монте-Карло была разработана методика, позволяющая самосогласованно рассчитывать вихревые конфигурации и намагниченность трехмерных образцов ВТСП с ферромагнитными наночастицами в качестве центров пиннинга. Следует отметить, что магнитный момент частицы, находящейся внутри образца, не является постоянной величиной и зависит от локального магнитного поля, созданного находящимися в образце вихрями. Поэтому простое выражение для потенциала взаимодействия частицы с вихрем, как в работах [23–28], не может быть использовано и необходимо учитывать в модели самосогласованное взаимодействие магнитных моментов частиц с вихревой решеткой. Также представляют интерес ферромагнитные включения произвольной формы и размера.

При движении электрона в случайном примесном потенциале  $U(r)$ , если он не меняется при обращении времени, возможно одновременное существование двух комплексно-сопряженных электронных состояний (образующих куперовскую пару). В низкотемпературных сверхпроводниках это условие выполняется для немагнитных примесей, которые таким образом слабо влияют на величину щели и, следовательно, критическую температуру (теорема Андерсона, [125]). Магнитные же примеси взаимодействуют со спином электрона, поэтому симметрия состояний при

обращении времени нарушается, что приводит к резкому падению  $T_c$  с ростом концентрации таких дефектов. В ВТСП теорема Андерсона, как правило, не выполняется [126], так что магнитные и немагнитные примеси зачастую одинаково влияют на  $T_c$ . Таким образом, при небольших концентрациях ферромагнетика можно пренебречь эффектом близости и исследовать эффекты, связанные с взаимодействием магнитных моментов примесей с полем вихрей. В работах [23–28] анализируют влияние электромагнитного взаимодействия вихрей и примесных частиц. Взаимодействие, обусловленное эффектом близости, приближенно учитывают в виде т.н. немагнитной части взаимодействия, имеющей вид потенциальной ямы размером  $\sim \xi$ . С учетом этого потенциал магнитных примесей записывается в виде:

$$U_p = U_{pm} + U_{pn}, \quad U_{pm} = -\mu H_v, \quad (35)$$

$\mu$  – проекция магнитного момента примесной частицы на направление внешнего поля (совпадающее с направлением поля вихря). Второе соотношение справедливо, поскольку размер частицы выбран малым по сравнению с  $\lambda$ . При расчете выбирается значение  $\mu \sim (10^3 - 10^4) \mu_b$ , что близко к реальным экспериментальным данным для магнитных частиц:

$$H_v = \begin{cases} \frac{\Phi_0}{2\pi\lambda^2} K_0\left(\frac{r}{\lambda}\right), & r > \xi \\ \frac{\Phi_0}{2\pi\lambda^2} (\ln \kappa - 0.28), & r < \xi \end{cases}. \quad (36)$$

Второе соотношение соответствует полю в центре вихря. Пусть магнитные примеси находятся внутри образца. Частица становится однодоменной, если ее радиус оказывается меньше некоторого критического значения, определяемого соотношением величины поверхностной энергии доменной стенки и энергии магнитного поля однородно намагниченной частицы. Также квантованием момента частицы можно пренебречь, учитывая большое количество магнитных атомов, слагающих частицу. Ансамбль таких частиц может быть представлен в виде совокупности магнитных моментов, абсолютная величина которых постоянна. Изменение намагниченности такой системы достигается вращением вектора намагниченности отдельной частицы во внешнем поле. Предполагается также, что концентрация примесей такова, что среднее расстояние между ними больше или порядка  $\lambda$ , т.е. каждый магнитный диполь экранирован друг от друга сверхпроводящими областями.

Перемагничивание ферромагнитной примеси в расчете реализуется введением в алгоритм Монте-Карло дополнительного подпроцесса – переориентации ее магнитного момента. Энергия  $U$

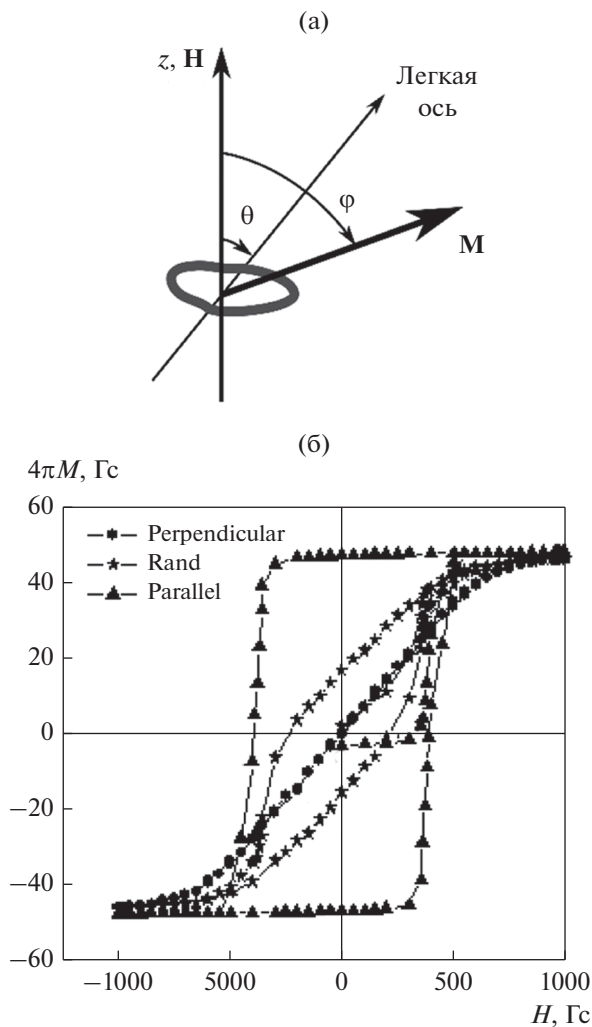
частицы складывается из энергии момента в поле вихрей и их отражений, во внешнем поле с учетом мейсснеровского тока (транспортного в случае перемагничивания током) и энергии магнитной анизотропии (одноосного кристалла – для простоты [127, 128]), так что часть энергии магнитной примеси имеет вид:

$$U = KV \sin^2(\phi - \theta) - \mu(H_m + H_v) \cos \phi, \quad (37)$$

где  $\mu$  – магнитный момент частицы,  $H_m$  – поле, обусловленное мейсснеровским и транспортным током,  $K = \beta M^2/2$  – параметр анизотропии [128],  $\phi$  и  $\theta$  – углы между направлением внешнего поля,  $\mu$  и осью легкого намагничивания,  $M = \mu/V$  – модуль намагниченности,  $V$  – объем примеси (рис. 25; для магнитной наночастицы для определенности полагаем  $V \approx \xi^3$ ,  $\beta \sim 1$ ). Очевидно, что форма кривой перемагничивания ансамбля таких частиц зависит от ориентации их осей легкого намагничивания относительно направления внешнего поля. Температуры, для которых производится расчет, достаточно низки, так что суперпарамагнетизм [129] таких частиц практически не проявляется. Возможны 3 предельных случая:  $\theta = 0$ ,  $\theta = \pi/2$  и случай, когда оси легкого намагничивания ориентированы случайно. В первом случае петля перемагничивания имеет прямоугольную форму, во втором процесс перемагничивания является строго обратимым, что воспроизводится расчетом Монте-Карло (рис. 25) [39].

При расчете [39, 130, 131] исходная полная намагниченность примесей равна нулю и для определенности все магнитные моменты направлены под прямым углом к внешнему полю. Когда магнитные частицы находятся внутри сверхпроводника, среднее поле, действующее на них, равно нулю, пока вихри не проникли в образец, и становится  $\sim n\Phi_0$  при конечной двумерной концентрации  $n$  вихрей. Для магнитных частиц рассмотрим упоминавшиеся выше 3 случая:

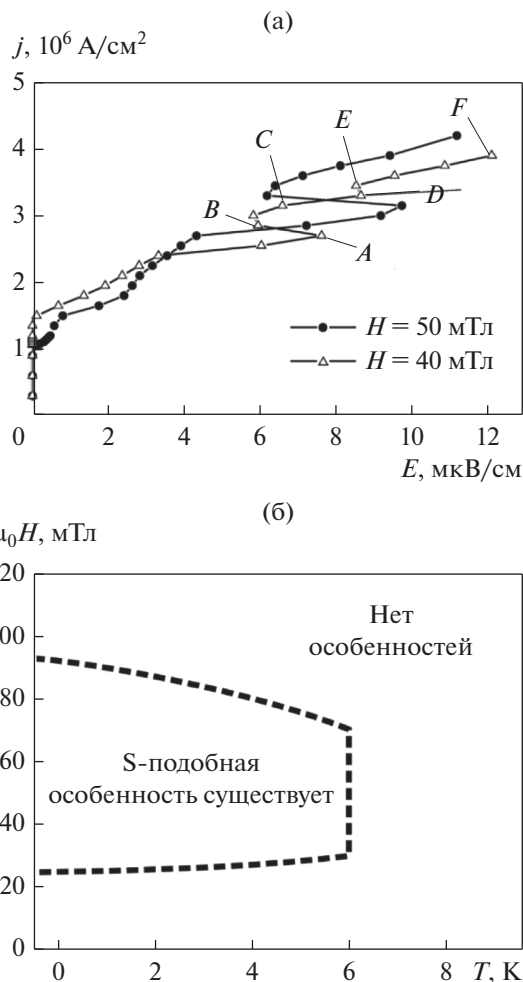
1)  $\theta = 0$ . При небольших полях число частиц с  $\phi = 0$  и  $\phi = \pi$  оказывается примерно одинаковым. Переориентация моментов происходит теперь, когда поле в образце  $n\Phi_0$  (всегда  $n\Phi_0 \leq \mu_0 H$ ) достигает величины коэрцитивной силы. То же самое – при смене знака внешнего поля. Таким образом, присутствие сверхпроводника не меняет качественно поведения магнитных частиц. Расчет показывает уширение петли перемагничивания частиц. Переориентации магнитных моментов не происходит, если  $K > K_c = MH_{\max}$  ( $\mu_0 H_{\max} = 100$  мТл – амплитуда перемагничивающего поля). В этом случае вихри не закрепляются на противоположно направленных магнитных моментах, и число эффективных центров пиннинга



**Рис. 25.** (а) Ферромагнитная наночастица, (б) типичные петли перемагничивания ансамбля ферромагнитных частиц внешним магнитным полем при различной ориентации осей легкого намагничивания: параллельно магнитному полю (parallel), перпендикулярно (perpendicular) и случайное распределение (rand) [39].

(и, следовательно, ширина петли) сокращается примерно вдвое.

2)  $\theta = \pi/2$ . Расчет показывает, что присутствие сверхпроводника делает процесс перемагничивания примесей необратимым. При уменьшении внешнего поля от максимального значения до нуля вихри остаются закрепленными на дефектах, и магнитный момент примеси, захватившей вихрь, повернут в соответствии с полем в его центре, а не с внешним полем — результат нелинейного взаимодействия сверхпроводника и ферромагнитного ансамбля. Коэрцитивная сила же остается постоянной и равной  $\approx 45$  мТл. Именно при таком поле начинается проникновение в образец вихрей противоположного знака и их аннигиляция с вихрями, закрепленными на дефектах.



**Рис. 26.** (а) ВАХ ВТСП с ферромагнитными наночастицами во внешнем поле  $H$  [135], (б) “фазовая диаграмма” существования S-образной особенности [65].

3) При случайной ориентации осей легкого намагничивания также наблюдается уширение петли для системы примесей.

При пропускании через ВТСП, находящийся в магнитном поле, транспортного тока наблюдается S-образная особенность ВАХ (рис. 26а) [132–135], обусловленная самосогласованным взаимодействием магнитных моментов примесей с вихревой системой. Во внешнем поле пластина заполняется сначала вихрями одного знака, параллельно которым поворачиваются все магнитные моменты (точка 1 на рис. 26а). Проникновение вихрей противоположного с внешним полем знака для  $\mu_0 H = 40$  мТл начинается при поле тока  $\mu_0 H_j = 85$  мТл, причем они сразу занимают почти половину образца, а их средняя плотность много меньше плотности вихрей, заходящих справа. Поля, создаваемого этими вихря-

ми, недостаточно для перемагничивания примесей, вихри беспрепятственно проходят в образец, и напряженность растет. Когда начинается переориентация магнитных моментов, вихри захватываются дефектами и напряженность падает. В соответствии с этим область аннигиляции смещается из центра образца к левой границе при  $\mu_0 H_f = 85$  мТл, далее снова к центру (точки 3–6). При немагнитных дефектах область аннигиляции с ростом тока перемещается монотонно к середине пластины. При уменьшении тока ВАХ особенностей не имеет, поэтому наблюдается гистерезис.

При повышении температуры  $T$  нелинейный участок смещается влево (в сторону меньшего напряжения), одновременно выпрямляясь до полного исчезновения. Граничное значение температуры соответствует случаю, когда  $kT$  становится сравнимой с энергией магнитной анизотропии, т.е. существенную роль начинают играть тепловые флуктуации магнитных моментов. Имеем  $KV \sim kT$  ( $V$  – объем примеси), откуда при выбранном значении параметра анизотропии  $T \approx 6$  К (рис. 266). При расчете в рамках трехмерной модели эффект сохраняется, хотя и становится менее ярко выраженным.

Образец, имеющий падающий участок (участок с отрицательной дифференциальной проводимостью) на ВАХ, можно использовать как активный элемент в цепи генератора электромагнитных колебаний. Также в области неустойчивости происходит расслоение образца на участки (домены) с различным током или электрическим полем (такие эффекты характерны для полупроводников с  $S$ - и  $N$ -образными ВАХ) [136].

**ВТСП с цилиндрическими магнитными дефектами.** Также на практике можно использовать включения ферромагнетика в виде цилиндров произвольного радиуса (для определенности намагниченных до насыщения) [137, 138]. Для расчетов методом Монте-Карло [139–141] в рамках модели слоистого ВТСП необходимо получить энергию взаимодействия вихря с таким дефектом. Пусть бесконечный ферромагнитный цилиндр имеет радиус  $R$ , намагниченность  $\mathbf{M}$  и расположен внутри сверхпроводника, содержащего прямые вихревые нити. По аналогии с [12], необходимо решить уравнение Лондонов для векторного потенциала  $\mathbf{A}$  внутри сверхпроводника и уравнение Максвелла внутри магнитной частицы в цилиндрических координатах:

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 A_\phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial A_\phi}{\partial r} - A_\phi \left( \frac{1}{r^2} + \frac{1}{\lambda^2} \right) = 0, & r \geq R \\ \frac{\partial^2 A_\phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial A_\phi}{\partial r} - A_\phi \frac{1}{r^2} = 0, & r < R \end{cases} \quad (38)$$

С учетом граничных условий:

$$A_\phi^{\text{SC}}|_R = A_\phi^{\text{m}}|_R, \quad \text{rot } \mathbf{A}^{\text{SC}}|_R = (\text{rot } \mathbf{A}^{\text{m}} - 4\pi\mathbf{M})|_R, \quad (39)$$

$$\begin{cases} A_\phi = 4\pi M \frac{\frac{1}{R} K_1\left(\frac{R}{\lambda}\right)}{\frac{2}{R} K_1\left(\frac{R}{\lambda}\right) + \frac{1}{\lambda} K_0\left(\frac{R}{\lambda}\right)} r, & r < R \\ A_\phi = \frac{4\pi M}{\frac{2}{R} K_1\left(\frac{R}{\lambda}\right) + \frac{1}{\lambda} K_0\left(\frac{R}{\lambda}\right)} K_1\left(\frac{r}{\lambda}\right), & r \geq R \end{cases} \quad (40)$$

где  $K_0, K_1$  – функции Макдональда нулевого и первого порядка. Тогда экранирующий ток вокруг магнитной частицы имеет только одну компоненту  $(0, j_\phi(r), 0)$  и определяется выражением

$$j_\phi = -\frac{cM}{\lambda^2} \frac{K_1\left(\frac{r}{\lambda}\right)}{\frac{2}{R} K_1\left(\frac{R}{\lambda}\right) + \frac{1}{\lambda} K_0\left(\frac{R}{\lambda}\right)}. \quad (41)$$

Энергия взаимодействия вихря с частицей рассчитывается как работа силы Лоренца  $F$  по перемещению вихря из бесконечности в данную точку, взятая с обратным знаком:

$$U = -\int_{\infty}^x F dx = -d \frac{\Phi_0 M}{R \left( \frac{2\lambda}{R} K_1\left(\frac{R}{\lambda}\right) + K_0\left(\frac{R}{\lambda}\right) \right)} K_0\left(\frac{r}{\lambda}\right). \quad (42)$$

Заметим, что при  $R \ll \lambda$  данное выражение переходит в выражение для энергии точечного диполя в поле вихря. Радиус ферромагнитных частиц составляет  $0.1\lambda - 2\lambda$ , намагниченность принята характерной для ферромагнетиков и равной  $10^2 - 10^3$  Гс. В процессе перемагничивания сверхпроводника абсолютная величина и направление намагниченности магнитного дефекта остаются постоянными (т.е. принимается, что величина коэрцитивной силы ферромагнетика существенно превышает амплитуду перемагничивающего поля). Расчет показывает в этом случае почти нулевую остаточную намагниченность при поле, противоположном магнитному моменту примеси. Это связано с отталкиванием вихря от магнитного момента противоположного знака. Зависимости  $j_c$  от радиуса  $R$  цилиндров при фиксированной объемной концентрации ферромагнетика (так что  $N\pi R^2 = \text{const}$ ,  $N$  – число дефектов, рис. 27) имеют максимум (2 максимума при  $M > 1.6 \times 10^3$  А/м) при определенном размере дефекта. Высота и положение максимума определяются характеристиками дефектов – их концентрацией и намагниченностью. Данные максимумы обусловлены подстройкой решетки вихрей под решетку дефектов. Первый максимум появляется, когда на всех дефектах закреплено по одному вихрю, второй –

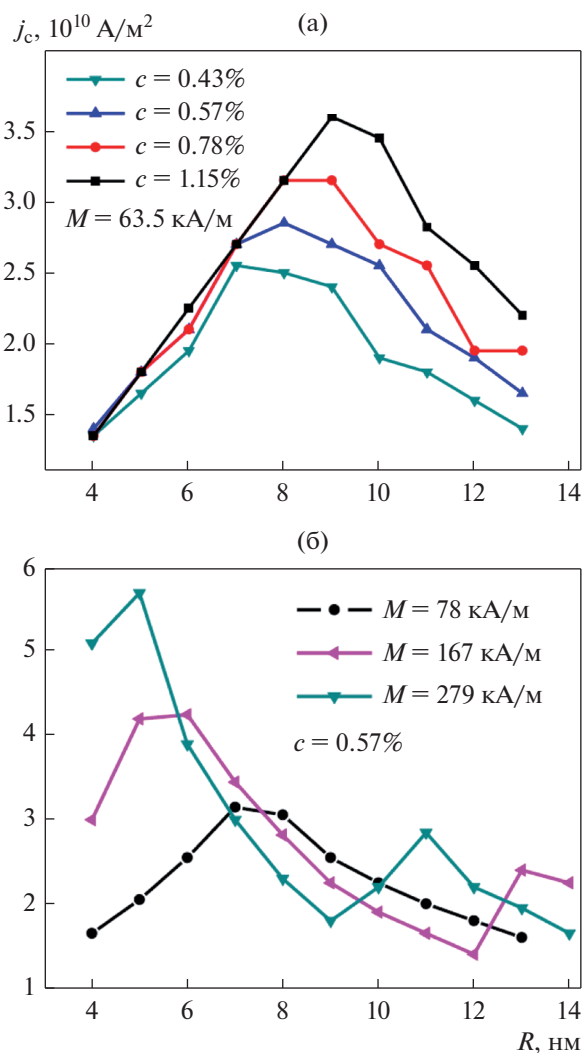


Рис. 27. Серии зависимостей критического тока от радиуса дефектов при различной концентрации (а) и намагниченности ферромагнетика (б) [140].

когда на каждом из дефектов оказывается возможным закрепление двух вихрей.

Далее учитывается, что в условиях эксперимента сверхпроводник может быть нанесен на подложку из ферромагнитного материала. Подложка вводится в расчет в виде ансамбля наноразмерных частиц – “примесей”, магнитный момент которых оценивается из эксперимента. Действительно, магнитная подложка – это фактически внешние поля, пронизывающие сверхпроводник, и с учетом того, что сверхпроводник тонкий, можно предположить, что несмотря на экранировку, по крайней мере пограничные слои ВТСП находятся в поле ферромагнитной подложки. Моделирование однородной подложки совокупностью магнитных частиц оправдано тем, что суммарная намагниченность частиц в итоге однородна при тех концентрациях, которые используют в расче-

тах. Магнитные поля частиц многократно перекрываются, образуя практически постоянное значение. Так как эти частицы находятся вне сверхпроводника, то влиянием магнитного поля вихрей можно пренебречь и считать, что перемагничивание подложки осуществляется только внешним полем. По этой же причине не нужно учитывать немагнитную часть взаимодействия вихря с ферромагнитной “примесью”. Кривая намагниченности подложки является обратимой, известна из эксперимента и напрямую вводится в расчет.

Для ВТСП на магнитной подложке продемонстрировано нелинейное взаимодействие ферромагнетика и сверхпроводника (кривая намагниченности композита не совпадает с суммой кривых намагниченности сверхпроводника и подложки) и “парамагнитный эффект” (кривая намагниченности при высоких полях заходит в область отрицательных значений намагниченности  $-4\pi M$ ) [142]. Оба эффекта имеют экспериментальное подтверждение [143].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Слоистые ВТСП в настоящее время представляют существенный научный и практический интерес. Большинство известных ВТСП таковы, что при температурах, обычно используемых на практике, выполняется условие  $\xi_c < d$ , т.е. вихревая нить может быть представлена в виде стопки плоских слоев вихрей – панкейков. Такой сверхпроводник имеет богатую фазовую диаграмму в магнитном поле. Перпендикулярная слоям компонента магнитного поля рождает плоские слоевые вихри – панкейки, параллельная слоям – джозефсоновские вихри в межплоскостных промежутках. Панкейки в соседних слоях взаимодействуют, взаимодействие состоит из двух компонент – электромагнитного и джозефсоновского. В наклонном магнитном поле формируются различные вихревые структуры – вихревые цепочки, вихревые молекулы, решетки наклонных абрикосовских вихрей, пересекающиеся решетки абрикосовских и джозефсоновских вихрей. Характер вихревой конфигурации определяется параметром  $\alpha = \lambda/\lambda_j$ .

Для численного моделирования вихревой решетки используются методы молекулярной динамики и Монте-Карло. Метод молекулярной динамики позволяет моделировать временную эволюцию системы, но все существующие в данный момент алгоритмы позволяют работать только с постоянным числом вихрей либо искусственно вводить вихри на границе, моделирующее внешнее поле. Методом молекулярной динамики рассчитаны профили магнитного поля в сверхпроводнике и необратимые кривые намагниченности, показано уширение петли намагниченности



при росте концентрации дефектов. Перспективным направлением для дальнейших исследований может быть применение метода к расчету отклика вихревой решетки на кратковременные импульсы тока и магнитного поля. Метод Монте-Карло позволяет работать с переменным числом вихрей. Недавно разработанные алгоритмы позволяют естественным образом воспроизводить проникновение вихрей в сверхпроводник с границы через барьер Бина–Ливингстона и таким образом воспроизводить перемагничивание сверхпроводника как внешним магнитным полем, так и собственным полем транспортного тока. Методом Монте-Карло было исследовано плавление решетки вихрей в дефектном сверхпроводнике, продемонстрированы фазовые переходы гексагональная решетка–вращающаяся решетка и вращающаяся решетка–вихревая жидкость, инверсная кристаллизация вихревой системы. Рассчитаны вольт-амперные характеристики, гистерезисные и транспортные потери на перемагничивание. Качественно объяснен эффект подавления критического тока при росте концентрации дефектов. Для трехмерного анизотропного сверхпроводника получены спадающие зависимости критического тока сверхпроводника с колончатыми дефектами от наклона дефектов к оси анизотропии. Существенным недостатком метода является, однако, отсутствие в расчете реального времени.

Создание композитных структур ферромагнетик–сверхпроводник существенно расширяет круг наблюдаемых явлений. Теоретически предсказаны такие эффекты как подстройка вихревой решетки под решетку магнитных дефектов, наведенная полем сверхпроводимость, сверхпроводимость вблизи доменной стенки, S-образные вольт-амперные характеристики (получены в результате расчета Монте-Карло, выполненного для сверхпроводника с ферромагнитными наночастицами в качестве центров пиннинга, самосогласованно взаимодействующими с вихревой системой). Большинство эффектов имеют надежное экспериментальное подтверждение. Образец с S-образной ВАХ может использоваться в качестве активного элемента в цепи генератора электрических колебаний. Эффекты, наблюдающиеся при взаимодействии сверхпроводника и ферромагнетика, могут быть использованы при создании логических элементов и магнитной памяти.

Авторы выражают благодарность РФФИ, гранты № 20-08-00811 (Р.И.А. и Ма.А.Н.) и 20-21-00085 (К.В.А. и Мо.А.Н.). Работа также выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект государственного задания № 0723-2020-0036).

### СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

1.  $\Phi_0 = \frac{\pi\hbar c}{e}$  – квант магнитного потока.
2.  $\lambda$  – лондоновская глубина проникновения магнитного поля.
3.  $\xi$  – длина когерентности.
4.  $\kappa = \frac{\lambda}{\xi}$  – параметр Гинзбурга–Ландау.
5.  $H_{c1}, H_{c2}, H_{c3}$  – 1, 2 и 3 критические поля.
6.  $d$  – толщина сверхпроводящего слоя.
7.  $d_s$  – расстояние между сверхпроводящими слоями.
8.  $c$  – скорость света.
9.  $\hat{c}$  – направление, перпендикулярное сверхпроводящим слоям.
10.  $\lambda_{ab}, \lambda_c$  – глубина проникновения магнитного поля в сверхпроводящих слоях и в направлении  $\hat{c}$ .
11.  $\xi_{ab}, \xi_c$  – то же для длины когерентности.
12.  $m$  – масса электрона.
13.  $m_{ab}, m_c$  – эффективная масса электрона в сверхпроводящих слоях и в направлении  $\hat{c}$ .
14.  $\gamma$  – параметр анизотропии.
15.  $\alpha$  – параметр в уравнениях Гинзбурга–Ландау. Также на стр. 11, 12 и на рис. 12  $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_J}$  – отношение лондоновской и джозефсоновской длин.
16.  $\Lambda = \frac{2\lambda^2}{d}$  – эффективная длина экранирования в сверхпроводящей пленке.
17.  $C$  – теплоемкость вихревой решетки. Также на стр. 16  $C$  – постоянная Эйлера.
18.  $U_p$  – эффективная глубина ямы дефекта.
19.  $J_c$  – критический ток.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weber H.W. Neutron irradiation effects in high-T single crystals // *Physica C*. 1991. V. 185–189. P. 309–314.
2. Kulikov D.V., Trushin Yu.V., Sauerzopf F.M., Zehetmayer M., Weber H.W. Changes in the transition temperature after irradiation and annealing in single crystalline  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  // *Physica C*. 2001. V. 355. P. 245–250.
3. Kujur A., Asokan K., Behera D. The effect of 200 MeV Ag ions on the transport property of yttrium barium copper oxide/silver composite thin film // *Thin Solid Films*. 2013. V. 536. P. 256–260.
4. Strickland N.M., Talantsev E.F., Long N.J., Xia J.A., Searle S.D., Kennedy J. Flux pinning by discontinuous columnar defects in 74 MeV Ag-irradiated  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  coated conductors // *Physica C*. 2009. V. 469. P. 2060–2067.

5. *Kujur A., Asokan K., Behera D.* Critical current density enhancement by ion irradiation for thick  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  films prepared by diffusion reaction technique // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 2015. V. 343. P. 94–100.
6. *Li G.Z., Wang M., Yang W.M.*, Enhanced superconducting properties in infiltration processed Y–Ba–Cu–O single-grain superconductor with nano-sized pinning centers // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 649. P. 559–563.
7. *Ben Salem M.K., Almessiere M.A., Al-Otaibi A.L., Ben Salem M., Ben Azzouz F.* Effect of  $\text{SiO}_2$  nano-particles and nano-wires on microstructure and pinning properties of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 657. P. 286–295.
8. *Sauerzopf F.M., Wiesinger H.P., Frischher M.C., Gerstenberg T., Gerstenberg H.* Fast neutron irradiation and flux pinning in single crystalline high temperature superconductors // *Cryogenics.* 1993. V. 33. № 1. P. 8–13.
9. *Sen P., Bandyopadhyay S.K., Nambissan P.M.G., Ganguly R., Barat P., Mukherjee P.* The study of inter and intragranular pinning behavior of oxygen irradiated textured polycrystalline  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  and  $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_{10+\delta}$  superconductors // *Physica C.* 2004. V. 407. № 1–2. P. 55–61.
10. *Troitskii A.V., Demikhov T.E., Antonova L.Kh., Kuz'michev S.A., Skuratov V.A., Semina V.K., Mikhailova G.N.* Effect of Ion Irradiation of the Second-Generation HTSC  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  Ribbons on the Critical Parameters of Superconductor // *Phys. Met. Metall.* 2019. V. 120. № 2. P. 133–137.
11. *Вальков В.В., Злотников А.О.* Аномальные свойства и сосуществование антиферромагнетизма со сверхпроводимостью вблизи квантовой критической точки в редкоземельных интерметаллидах // *ЖЭТФ.* 2013. Т. 143. № 5. С. 941–947.
12. *Вальков В.В., Злотников А.О.* О реализации фазы сосуществования антиферромагнетизма и сверхпроводимости в тяжелофермионных интерметаллидах // *ЖЭТФ.* 2012. Т. 95. № 7. С. 390–396.
13. *Snezhko A., Prozorov T., Prozorov R.* Magnetic nanoparticles as efficient bulk pinning centers in type-II superconductors // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. P. 024527(1–6).
14. *Huang C., Yong H., Zhou Y.* Effect of magnetic nanoparticles on the mechanical properties of type-II superconductors // *Acta Mech. Sol.* 2014. V. 27. № 1. P. 65–72.
15. *Alden T.H., Livingston J.D.* Ferromagnetic particles in a type-II superconductor // *J. Appl. Phys.* 1996. V. 37. P. 3551–3556.
16. *Koch C.C., Love G.R.* Superconductivity in niobium containing ferromagnetic gadolinium or paramagnetic yttrium dispersions // *J. Appl. Phys.* 1969. V. 40. P. 3582–3587.
17. *Кашурников В.А., Руднев И.А., Грачева М.Е., Никитенко О.А.* Фазовые переходы в двумерной вихревой системе с дефектами: моделирование методом Монте-Карло // *ЖЭТФ.* 2000. Т. 117. № 1. С. 196–206.
18. *Грачева М.Е., Кашурников В.А., Руднев И.А.* Особенности динамики плавления вихревой решетки в ВТСП при наличии центров пиннинга // *Письма в ЖЭТФ.* 1997. Т. 66. № 4. С. 269–275.
19. *Rudnev I.A., Kashurnikov V.A., Gracheva M.E., Nikitenko O.A.* Phase transitions in a two-dimensional vortex lattice with defects: Monte Carlo simulation // *Physica C.* 2000. V. 332. P. 383–388.
20. *Lozovik Yu.E., Mandelshtam V.A.* Classical and quantum melting of a Coulomb cluster in a trap // *Phys. Lett. A.* 1992. V. 165. P. 469–472.
21. *Лозовик Ю.Е., Ракоч Е.А.* Двумерные микрокластеры вихрей: оболочечная структура и плавление // *Письма в ЖЭТФ.* 1997. Т. 65. С. 268–273.
22. *Rudnev I.A., Kashurnikov V.A., Gracheva M.E., Nikitenko O.A.* Phase Transitions in a Two Dimensional Vortex Lattice with Defects: Monte Carlo Simulation // *Physica C.* 2000. V. 332. № 1–4. P. 383–388.
23. *Кашурников В.А., Руднев И.А., Зюбин М.В.* Намагниченность двумерных сверхпроводников с дефектами // *ЖЭТФ.* 2002. Т. 121. № 2. С. 442–452.
24. *Зюбин М.В., Руднев И.А., Кашурников В.А.* Упорядоченные состояния и структурные переходы в системе вихрей Абрикосова с периодическим пиннингом // *ЖЭТФ.* 2003. Т. 123. № 6. С. 1212–1226.
25. *Зюбин М.В., Руднев И.А., Кашурников В.А.* Инверсная кристаллизация системы вихрей Абрикосова при периодическом пиннинге // *Письма в ЖЭТФ.* 2002. Т. 76. № 4. С. 263–266.
26. *Одинцов Д.С., Руднев И.А., Кашурников В.А.* Динамика вихревой системы и энергетические потери в двумерной сверхпроводящей пластине с током // *ЖЭТФ.* 2006. Т. 130. № 1. С. 77–88.
27. *Одинцов Д.С., Руднев И.А., Кашурников В.А.* К вопросу о механизмах транспортных потерь в высокотемпературных сверхпроводниках // *ЖЭТФ.* 2007. Т. 132. № 1. С. 287–289.
28. *Rudnev I.A., Odintsov D.S., Kashurnikov V.A.* Critical current suppression in high- $T_c$  superconductors and its dependence on the defects concentration // *Phys. Lett. A.* 2008. V. 372. P. 3934–3936.
29. *Brandt E.H.* Ideal and distorted vortex lattice in bulk and film superconductors (Review) // *Low Temp. Phys.* 2010. V. 36. P. 2–12.
30. *Vagov A., Wolf S., Croitoru M.D., Shanenko A.A.* Universal flux patterns and their interchange in superconductors between types I and II // *Commun. Phys.* 2020. V. 3. P. 58.
31. *Valsecchi J., White J.S., Bartkowiak M., Treime W., Kim Y., Lee S.W., Gokhfeld D.M., Harti R.P., Morgano M., Strobl M., Grünzweig C.* Visualization of compensating currents in type-II/1 superconductor via high field cooling // *Appl. Phys. Lett.* 2020. V. 116. P. 192602.
32. *Выков А.А., Гокхфельд Д.М., Савитская Н.Е., Терентьев К.Ю., Попков С.И., Мистонов А.А., Григорьева Н.А., Зakhidov A., Grigoriev S.V.* Flux pinning mechanisms and a vortex phase diagram of tin-based inverse opals // *Supercond. Sci. Technol.* 2019. V. 32. P. 115004.
33. *Smith A.W., Jaeger H.M., Rosenbaum T.F., Petrean A.M., Kwok W.K., Crabtree G.W.* Vortex flow and transverse flux screening at the Bose glass transition // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 84. № 21. P. 4974.

34. *Fuchs D. T., Zeldov E., Tamegai T., Ooi S., Rappaport M., Shtrikman H.* Possible new vortex matter phases in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 80. № 22. P. 4971.
35. *Greer A.L.* Too hot to melt // *Nature.* 2000. V. 44. P. 134.
36. *Yeshurun Y., Salamon M.B., Rao K.V., Chen H.S.* Spin-glass-ferromagnetic critical line in amorphous Fe-Mn alloys // *Phys. Rev. Lett.* 1980. V. 45. № 16. P. 1366.
37. *Avraham N., Khaykovich B., Myasoedov Y., Rappaport M., Shtrikman H., Feldman D.E., Tamegai T., Kesik P.H., Lik M., Konczykowski M., van der Beek K., Zeldov E.* 'Inverse' melting of a vortex lattice // *Nature.* 2001. V. 411. P. 451.
38. *Reichhardt C., Olson C.J., Nori F.* Commensurate and incommensurate vortex states in superconductors with periodic pinning arrays // *Phys. Rev. B.* 1997. V. 57. № 13. P. 7937.
39. *Кауруников В.А., Максимова А.Н., Руднев И.А.* Процессы перемагничивания в слоистых ВТСП с ферромагнитными примесями // *ФТТ.* 2014. Т. 56. № 5. С. 861–877.
40. *Mola M.M., Hill S., Brooks J.S., Qualls J.S.* Quantum melting of the quasi-two-dimensional vortex lattice in  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$  // *Phys. Rev. Lett.* 2001. V. 86. № 10. P. 2130.
41. *Eltsev Yu., Rapp O.* Flux lattice melting and nonlocal electrodynamics in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  single crystal in a magnetic field parallel to  $\text{CuO}_2$  layers // *Phys. Rev. B.* 1999. V. 60. № 21. P. 14621.
42. *Ryu S., Hellerqvist M., Doniach S., Kapitulnik A., Stroud D.* Dynamical Phase Transition in a Driven Disordered Vortex Lattice // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. № 25. P. 5114.
43. *Grundberg S., Rammer J.* Self-consistent theory of vortex dynamics in disordered superconductors // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 61. № 1. P. 699.
44. *Pal D., Dasgupta D., Sarma B.K., Bhattacharya S., Ramakrishnan S., Grover A.K.* Amorphization of vortex matter and indication of a reentrant peak effect in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 62. № 10. P. 6699.
45. *Goldschmidt Y.Y.* Molecular dynamics of pancake vortices with realistic interactions: Observing the vortex lattice melting transition // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 72. P. 064518.
46. *Fily Y., Olive E., Soret J.C.* Driven flux-line lattices in the presence of weak random columnar disorder: Finite-temperature behavior and dynamical melting of moving Bose glass // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 79. P. 212504.
47. *Chaturvedi H., Galliher N., Dobramysl U., Pleimling M., Tauber U.C.* Dynamical regimes of vortex flow in type-II superconductors with parallel twin boundaries // *Eur. Phys. J. B.* 2018. V. 91. P. 294.
48. *Maniv A., Zhuravlev V., Maniv T., Ofer O., Rommel R., Muller J., Sonier J.E.* Partially ordered vortex lattices in the high-field low-temperature mixed state of quasi-two-dimensional organic superconductors // *Phys. Rev. B.* 2015. V. 91. P. 134506.
49. *Миц П.Г., Рахманов А.Л.* Неустойчивости в сверхпроводниках. М.: Наука, 1984. 262 с.
50. *Bardeen J., Stephen M.J.* Theory of the motion of vortices in superconductors // *Phys. Rev. Lett.* 1965. V. 140. № 4A. P. 1197.
51. *Шмидт В.В.* Введение в физику сверхпроводников. изд. 2-е, испр. и доп. М.: МЦНМО, 2000. 402 с.
52. *Suhl H.* Inertial mass of a moving fluxoid // *Phys. Rev. Lett.* 1965. V. 14. № 7. P. 226.
53. *Chudnovsky E.M., Kuklov A.B.* Inertial mass of the Abrikosov vortex // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 91. № 6. P. 067004.
54. *Yeshurun Y., Malozemoff A.P., Shaulov A.* Magnetic relaxation in high-temperature superconductors // *Rev. Mod. Phys.* 1996. V. 68. № 3. P. 911.
55. *Tinkham M.* Introduction to superconductivity. 2nd ed., N.Y.: MGH. 1996. 454 pp.
56. *Lawrence W.E., Doniach S.* in Proceedings of LT 12, Kyoto, 1970, edited by E.Kanda (Keigaku, Tokyo, 1971). P. 361.
57. *Ruggiero S.T., Barbee T.W., Beasley M.R.* Superconductivity in quasi-two-dimensional layered composites // *Phys. Rev. Lett.* 1980. V. 45. P. 1299.
58. *White W.R., Kapitulnik A., Beasley M.R.* Model system for vortex motion in coupled two-dimensional type-II superconductors // *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 66. P. 2826.
59. *Lowndes D.H., Norton D.P., Budai J.D.* Superconductivity in nonsymmetric epitaxial  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ / $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  superlattice: The superconducting behavior of Cu–O bilayers // *Phys. Rev. Lett.* 1990. V. 65. P. 1160.
60. *Pearl J.* Current distribution in superconducting films carrying quantized fluxoids // *Appl. Phys. Lett.* 1964. V. 5. № 4. P. 65–66.
61. *Cole D., Neal J.S., Connolly M.R., Bending S.J., Savel'ev S., Nori F., Tokunaga M., Tamegai T.* Vortex pumps in the crossing lattices regime of highly anisotropic layered superconductors // *Physica C.* 2006. V. 437–438. P. 52–56.
62. *Clem J.R.* Two-dimensional vortices in a stack of thin superconducting films: A model for high-temperature superconducting multilayers // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 43. P. 7837–7846.
63. *Кауруников В.А., Максимова А.Н., Руднев И.А., Одинцов Д.С.* Намагниченность и транспортные характеристики слоистых ВТСП с различным параметром анизотропии // *ФТТ.* 2016. Т. 58. № 8. С. 1457–1464.
64. *Kashurnikov V.A., Maksimova A.N., Rudnev I.A., Odintsov D.S.* The magnetization processes in layered high-temperature superconductors: the effect of anisotropy // *IEEE Transactions on applied superconductivity.* 2016. V. 26. № 3. P. 8200404(1–4).
65. *Kashurnikov V.A., Maksimova A.N., Rudnev I.A., Odintsov D.S.* Effect of anisotropy on the current-voltage characteristics of layered high-temperature superconductors with internal ferromagnetic defects // *J. Phys. Conf. Ser.* 2016. V. 738. № 1. P. 012074(1–4).
66. *Clem J.R., Coffey M.W.* Viscous flux motion in a Josephson-coupled layer model of high-Tc superconductors // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 42. P. 6209.

67. *Uji S., Terashima T., Konoike T., Yamaguchi T., Yasuzuka S., Kobayashi A., Zhou B.* Internal field effect on vortex states in the layered organic superconductor  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>Fe<sub>1-x</sub>GaxCl<sub>4</sub> ( $x = 0.37$ ) // *Phys. Rev. B.* 2017. V. 95. P. 165133.
68. *Sheikhzada A. Gurevich A.* Dynamic transition of vortices into phase slips and generation of vortex-antivortex pairs in thin film Josephson junctions under dc and ac currents // *Phys. Rev. B.* 2017. V. 95. P. 214507.
69. *Clem J.R., Coffey M.W., Hao Z.* Lower critical field of a Josephson-coupled layer model of high-Tc superconductors // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 44. P. 2732.
70. *Burlachkov L.I.* Structure of vortex lattice in biaxial superconductor // *Europhys. Lett.* 1989. V. 8. № 7. P. 673–677.
71. *Koshelev A.E.* Vortex-chain phases in layered superconductors // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. P. 174507.
72. *Koshelev A.E.* Kink walls and critical behavior of magnetization near the lock-in transition in layered superconductors // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 48. № 2. P. 1180.
73. *Koshelev A.E.* Crossing lattices, vortex chains, and angular dependence of melting line in layered superconductors // *Phys. Rev. Lett.* 1999. V. 83. № 1. P. 187.
74. *Koshelev A.E.* Josephson vortices and solitons inside pancake vortex lattice in layered superconductors // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 68. P. 094520.
75. *Beleggia M., Pozzi G., Tonomura A., Kasai H., Matsuda T., Harada K., Akashi T., Masui T., Tajima S.* Model of superconducting vortices in layered materials for the interpretation of transmission electron microscopy images // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 70. P. 184518.
76. *Samokhvalov A.V., Mel'nikov A.S., Buzdin A.I.* Attraction between pancake vortices and vortex molecule formation in the crossing lattices in thin films of layered superconductors // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 85. P. 184509.
77. *Grigorenko A., Bending S., Tamegai T., Ooi S., Henini M.* A one-dimensional chain state of vortex matter // *Nature.* 2001. V. 414. P. 728.
78. *Chudy M., Eisterer M., Weber H.W.* angular dependence of Jc in coated conductors prior to and after fast neutron irradiation // *Physica C.* 2010. V. 470. P. 1300–1303.
79. *Van Bael M.J., Lange M., Raedts S., Moshchalkov V.V.* Local visualization of asymmetric flux pinning by magnetic dots with perpendicular magnetization // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 68. P. 014509(1–4).
80. *de Souza Silva C.C., Silhanek A.V., Van de Vondel J.* Dipole-induced vortex ratchets in superconducting films with arrays of micromagnets // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 98. P. 117005(1–4).
81. *Tyagi S., Goldschmidt Y.Y.* Flux melting in Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub>: Incorporating both electromagnetic and Josephson couplings // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 70. P. 024501(1–14).
82. *Goldschmidt Y.Y., Tyagi S.* Interpolation of the Josephson interaction in highly anisotropic superconductors from a solution of the two-dimensional sine-Gordon equation // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. P. 014503(1–9).
83. *Ryu S., Doniach S., Deutscher G., Kapitulnik A.* Monte Carlo simulation of flux lattice melting in a model high-Tc superconductor // *Phys. Rev. Lett.* 1992. V. 68. P. 710–713.
84. *Nonomura Y., Hu X.* Phase transition between two kinds of flux-line lattice in high-Tc superconductors in a tilted field // *Physica C.* 2004. V. 412–414. P. 385–390.
85. *Richardson R.A., Pla O., Nori F.* Confirmation of the modified Bean model from simulations of superconducting vortices // *Phys. Rev. Lett.* 1994. V. 72. № 8. P. 1268.
86. *Reichhardt C., Olson C.J., Groth J., Field S., Nori F.* Microscopic derivation of magnetic-flux-density profiles, magnetization hysteresis loops, and critical currents in strongly pinned superconductors // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 52. № 14. P. 10441.
87. *Reichhardt C., Olson C.J., Groth J., Field S., Nori F.* Vortex plastic flow, local flux density, magnetization hysteresis loops, and critical current, deep in the Bose-glass and Mott-insulator regimes // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 53. № 14. P. R8898.
88. *Reichhardt C., Olson C.J., Nori F.* Dynamic phases of vortices in superconductors with periodic pinning // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 78. № 13. P. 2648.
89. *Reichhardt C., Groth J., Olson C.J., Field S.B., Nori F.* Spatiotemporal dynamics and plastic flow of vortices in superconductors with periodic arrays of pinning sites // *Phys. Rev. B.* 1997. V. 54. № 22. P. 16108.
90. *Reichhardt C., Olson C.J., Nori F.* Commensurate and incommensurate vortex states in superconductors with periodic pinning arrays // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 57. № 13. P. 7937.
91. *Kim Y.B., Hempstead C.F., Strnad A.R.* Magnetization and Critical Supercurrents // *Phys. Rev.* 1963. V. 129. P. 528
92. *Alden T.H., Livingston J.D.* Ferromagnetic particles in a type-II superconductor // *J. Appl. Phys.* 1996. V. 37. P. 3551–3556.
93. *Koch C.C., Love G.R.* Superconductivity in niobium containing ferromagnetic gadolinium or paramagnetic yttrium dispersions // *J. Appl. Phys.* 1969. V. 40. P. 3582–3587.
94. *Palau A., Parvaneh H., Stelmashenko N.A., Wang H., Macmanus-Driscoll J.L., Blamire M.G.* Hysteretic vortex pinning in superconductor-ferromagnet nanocomposites // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 98. P. 117003(1–4).
95. *Rizzo N.D., Wang J.Q., Prober D.E., Motowidlo L.R., Zeitlin B.A.* Ferromagnetic artificial pinning centers in superconducting Nb<sub>0.36</sub>Ti<sub>0.64</sub> wires // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 69. P. 2285–2287.
96. *Lima C.L.S., de Souza Silva C.C., Aguiar J.A.* Ac-driven vortex-antivortex dynamics in nanostructured superconductor-ferromagnetic hybrids // *Physica C.* 2012. V. 479. P. 147–150.
97. *Lima C.L.S., de Souza Silva C.C.* Dynamics of vortex-antivortex matter in nanostructured ferromagnet-superconductor bilayers // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 80. P. 054514(1–5).
98. *Van Bael M.J., Bekaert J., Temst K.* Local observation of field polarity dependent flux pinning by magnetic dipoles // *Phys. Rev. Lett.* 2001. V. 86. P. 155–158.
99. *Kramer R.B.G., Silhanek A.V., Van de Vondel J., Raes B., Moshchalkov V.V.* Symmetry-induced giant vortex state in a superconducting Pb film with a fivefold Penrose

- array of magnetic pinning centers // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 103. P. 067007(1–4).
100. *Chen Q., Carballeira C., Moshchalkov V.V.* Symmetry-breaking effects and spontaneous generation of vortices in hybrid superconductor-ferromagnet nanostructures // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 74. P. 214519(1–6).
  101. *De Souza Silva C.C., Aguiar J.A., Moshchalkov V.V.* Linear ac dynamics of vortices in a periodic pinning array // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 68. P. 134512(1–6).
  102. *Milosevic M.V., Peeters F.M.* Superconducting Wigner vortex molecule near a magnetic disk // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 68. P. 024509(1–4).
  103. *Lange M., Van Bael M.J., Bruynseraede Y., Moshchalkov V.V.* Nanoengineered magnetic-field-induced superconductivity // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 90. P. 197006(1–4).
  104. *Hoffmann A., Fumagalli L., Jahedi N., Sautner J.C., Pearson J.E., Mihajlović G., Metlushko V.* Enhanced pinning of superconducting vortices by magnetic vortices // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 77. P. 060506(R)(1–4).
  105. *Shapoval T., Metlushko V., Wolf M., Holzapfel B., Neu V., Schultz L.* Direct observation of superconducting vortex clusters pinned by a periodic array of magnetic dots in ferromagnetic/superconducting hybrid structures // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 81. P. 092505(1–4).
  106. *Villegas J.E., Smith K.D., Huang L., Zhu Y., Morales R., Schuller I.K.* Switchable collective pinning of flux quanta using magnetic vortex arrays: Experiments on square arrays of Co dots on thin superconducting films // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 77. P. 134510(1–5).
  107. *Erdin S., Lyuksyutov I.F., Pokrovsky V.L., Vinokur V.M.* Topological textures in a ferromagnet-superconductor bilayer // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 88. P. 017001(1–4).
  108. *Erdin S.* Vortex chain states in a ferromagnet/superconductor bilayer // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. P. 224506.
  109. *Touitou N., Bernstein P., Hamet J.F., Simon Ch., Méchin L., Contour J.P., Jacquet E.* Nonsymmetric current-voltage characteristics in ferromagnet/superconductor thin film structures // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85. P. 1742.
  110. *Bulaevskii L.N., Chudnovsky E.M., Maley M.P.* Magnetic pinning in superconductor-ferromagnet multilayers // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V. 76. P. 2594–2596.
  111. *Houzet M., Buzdin A.I.* Theory of domain-wall superconductivity in superconductor/ferromagnet bilayers // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 74. P. 214507.
  112. *Buzdin A.I., Mel'nikov A.S.* Domain wall superconductivity in ferromagnetic superconductors // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 67. P. 020503.
  113. *Aladyshkin A.Yu., Buzdin A.I., Fraerman A.A., Mel'nikov A.S., Ryzhov D.A., Sokolov A.V.* Domain-wall superconductivity in hybrid superconductor-ferromagnet structures // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 68. P. 184508.
  114. *Flokstra M., Aarts J.* Domain-wall enhancement of superconductivity in superconductor/ferromagnet hybrids: Case of weak ferromagnets // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 80. P. 144513.
  115. *Champel T., Eschrig M.* Effect of an inhomogeneous exchange field on the proximity effect in disordered superconductor-ferromagnet hybrid structures // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 72. P. 054523.
  116. *Yagovtsev V.O., Pugach N.G.* Magnetization Induced in a Superconductor Due to the Effect of Proximity with a Ferromagnetic Dielectric // *Phys. Met. Metallogr.* 2020. V. 121. № 3. P. 242–247.
  117. *Uspenskaya L.S., L'vov D.S., Penzyakov G.A., Skryabina O.V.* Nonreciprocity in Yttrium-Iron Garnet-Superconductor Structures // *Phys. Met. Metallogr.* 2020. V. 121. № 5. P. 469–475.
  118. *Volkov A.F., Efetov K.B.* Proximity effect and its enhancement by ferromagnetism in high-temperature superconductor-ferromagnet structures // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 102. P. 077002.
  119. *Ilyina E.A., Cirillo C., Attanasio C.* I–V characteristics and critical currents in superconducting/ferromagnetic bilayers // *Physica C.* 2010. V. 470. P. 877–879.
  120. *Duron J., Grilli F., Dutoit B., Stavrev S.* Modelling the E–J relation of high- $T_c$  superconductors in an arbitrary current range // *Physica C.* 2004. V. 401. P. 231–235.
  121. *Otabe E.S., Komatsu S., Vyatkin V.S., Kiuchi M., Kawahara T., Yamaguchi S.* Numerical estimation of AC loss in superconductors with ripple current // *Physica C.* 2013. V. 494. P. 173–176.
  122. *Zhao Y., Fang J., Zhang W., Zhao J., Sheng L.* Comparison between measured and numerically calculated AC losses in second-generation high temperature superconductor pancake coils // *Physica C.* 2011. V. 471. P. 1003–1006.
  123. *Semenov V.S.* Analytical Representation of the Vortex Structure of a Bloch Domain Wall // *Phys. Met. Metallogr.* 2020. V. 121. № 8. P. 781–788.
  124. *Stavrev S., Yang Y., Dutoit B.* Modelling and AC losses of BSCCO conductors with anisotropic and position-dependent  $J_c$  // *Physica C.* 2002. V. 378–381. P. 1091–1096.
  125. *Де Жен П.* Сверхпроводимость металлов и сплавов. М.: Мир, 1968. 279 с.
  126. *Елесин В.Ф., Кашурников В.А., Подливаев А.И.* Влияние магнитных и немагнитных примесей на энергию связи носителей в кластерах Cu–O // *ЖЭТФ.* 1993. Т. 104. № 5(11). С. 3835–3847.
  127. *Prozorov R., Yeshurun Y., Prozorov T., Gedanken A.* Magnetic irreversibility and relaxation in assembly of ferromagnetic nanoparticles // *Phys. Rev. B.* 1999. V. 59. P. 6956–6965.
  128. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. VIII Электродинамика сплошных сред. изд. 4-е. М.: Физматлит, 2005. 656 с.
  129. *Stoner E.C., Wohlfarth E.P.* A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys // *Philos. Trans. R. Soc. A.* 1948. V. 240. № 826. P. 599–642.
  130. *Kashurnikov V.A., Maksimova A.N., Rudnev I.A.* Ferromagnetic nanoparticles as efficient bulk pinning centers in HTSC // *J. Phys. Conf. Ser.* 2014. V. 507. P. 022017(1–4).
  131. *Кашурников В.А., Максимова А.Н., Руднев И.А.* Влияние ферромагнитных примесей на процессы перемгничивания в слоистых сверхпроводниках второго рода // *Вестник НИЯУ МИФИ.* 2014. Т. 3. № 2. С. 158–166.

132. *Кашурников В.А., Максимова А.Н., Руднев И.А.* Нелинейные эффекты при перемагничивании слоистых ВТСП с ферромагнитными примесями под действием тока и внешнего магнитного поля // Письма в ЖЭТФ. 2014. Т. 100. № 7. С. 494–500.
133. *Kashurnikov V.A., Maksimova A.N., Rudnev I.A.* The peculiarities of magnetization processes in layered high-temperature superconductors with ferromagnetic defects under applying of transport current and external magnetic field // J. Phys. Conf. Ser. 2015. V. 574. P. 012129(1–4).
134. *Kashurnikov V.A., Maksimova A.N., Rudnev I.A., Odintsov D.S.* The Formation of magnetic flux domain in the type II superconductors with ferromagnetic defects // Phys. Procedia. 2015. V. 65. P. 97–100.
135. *Кашурников В.А., Максимова А.Н., Руднев И.А., Одинцов Д.С.* Домен магнитного потока в сверхпроводниках с ферромагнитными центрами пиннинга // ФТТ. 2015. Т. 57. № 9. С. 1685–1689.
136. *Бонч-Бруевич В.Л., Калашиков С.Г.* Физика полупроводников. изд. 2-е. М.: Наука, 1990. 672 с.
137. *Blamire M.G., Dinner R.B., Wimbush S.C., MacManus-Driscoll J.L.* Critical current enhancement by Lorentz force reduction in superconductor–ferromagnet nanocomposites // Supercond. Sci. Technol. 2009. V. 22. P. 025017(1–6).
138. *Tsai C.H., Huang J., Lee J.H., Khaikhatay F., Chen L., Chen A., Su Q., Wang H.* Tunable flux pinning landscapes achieved by functional ferromagnetic  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{CeO}_2$  vertically aligned nanocomposites in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin films // Physica C. 2015. V. 510. P. 13–20.
139. *Kashurnikov V.A., Maksimova A.N., Rudnev I.A.* Magnetization of layered high-temperature superconductors with extended ferromagnetic defects // Phys. Procedia. 2015. V. 71. P. 384–388.
140. *Kashurnikov V.A., Maksimova A.N., Rudnev I.A.* Magnetization of layered superconductors with ferromagnetic nanorods // J. Phys. Conf. Ser. 2015. V. 633. P. 012108(1–4).
141. *Kashurnikov V.A., Maksimova A.N., Rudnev I.A., Odintsov D.S.* The critical current density in the layered superconductors with ferromagnetic nanorods // Physica C. 2016. V. 528. P. 17–22.
142. *Кашурников В.А., Максимова А.Н., Руднев И.А., Сотникова А.П.* Нелинейное взаимодействие ферромагнетика и высокотемпературного сверхпроводника // ЖЭТФ. 2013. Т. 143. № 3. С. 546–556.
143. *Philippe M.P., Fagnard J.F., Kirsch S., Xu Z., Dennis A.R., Shi Y.H., Cardwell D.A., Vanderheyden B., Vanderbemden P.* Magnetic characterisation of large grain, bulk Y–Ba–Cu–O superconductor–soft ferromagnetic alloy hybrid structures // Physica C. 2014. V. 502. P. 20–30.

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.216.2:537.621

### ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ НА ТЕМПЕРАТУРУ КЮРИ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ Dy И Ho

© 2021 г. Д. И. Девятериков<sup>а</sup>, В. В. Проглядо<sup>а</sup>, В. Д. Жакетов<sup>с</sup>,  
Ю. В. Никитенко<sup>с</sup>, О. А. Кондратьев<sup>д</sup>, Э. М. Пашаев<sup>д</sup>, И. А. Субботин<sup>д</sup>,  
В. И. Зверев<sup>е, b, \*</sup>, В. В. Устинов<sup>а, b</sup>

<sup>а</sup>Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

<sup>б</sup>Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

<sup>с</sup>Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио Кюри, 6, Дубна, 141980 Россия

<sup>д</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,  
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

<sup>е</sup>Физический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы, 1, стр. 2, Москва, 119991 Россия

\*e-mail [kravtsov@imp.uran.ru](mailto:kravtsov@imp.uran.ru)

Поступила в редакцию 19.11.2020 г.

После доработки 23.12.2020 г.

Принята к публикации 04.01.2021 г.

Изучена роль размерных эффектов в формировании магнитной структуры тонких пленок Dy и Ho в отсутствие эпитаксиальных напряжений. Установлено, что в диапазоне от температуры Нееля до температуры Кюри для объемных кристаллов Dy и от температуры Нееля до температуры фазового перехода в коническую фазу для Ho, температурные зависимости периода магнитной геликоида в объеме и в тонкой пленке аналогичны. При более низких температурах в пленках Dy изменяется характер перехода в ферромагнитную фазу, а в пленках Ho подавляется переход в соизмеримую коническую фазу, что объясняется исключительно влиянием размерных эффектов.

**Ключевые слова:** редкоземельные металлы, диспрозий, гольмий, нейтронная рефлектометрия, рентгеновская дифрактометрия, магнитное упорядочение

DOI: 10.31857/S001532302105003X

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Тяжелые редкоземельные металлы, в которых наблюдаются сложные типы магнитного упорядочения, активно исследуют много десятилетий [1]. В последние годы резко возрос интерес к магнитным наноструктурам, содержащим редкоземельные металлы, мотивированный как большими значениями магнитных моментов редкоземельных атомов, так и сложностью их магнитной фазовой диаграммы в зависимости от температуры и приложенного магнитного поля.

В числе редкоземельных магнетиков со сложной магнитной структурой можно выделить металлические Dy и Ho. Объемные Dy и Ho кристаллизуются в ГПУ (гексагональная плотная упаковка)-фазу с параметрами кристаллической решетки  $a = 0.35903$  нм,  $c = 0.6475$  нм для Dy и  $a = 0.35773$  нм,  $c = 0.56158$  нм для Ho [2]. В объеме Dy в интервале между температурой Кюри ( $T_C = 85$  К) и температурой Нееля ( $T_N = 178$  К) формируется длиннопериодическая геликоидальная

магнитная структура, причем магнитные моменты Dy лежат в базисной плоскости, а период геликоида несоизмерим с параметром кристаллической решетки Dy. При приложении магнитного поля геликоидальное магнитное упорядочение может трансформироваться в геликоидально-верное, верное либо ферромагнитное упорядочение [3, 4]. В объемном Ho длиннопериодическое несоизмеримое геликоидальное магнитное упорядочение наблюдается в интервале между  $T_N = 132$  К и  $T_C = 18$  К, причем магнитные моменты также лежат в базисной плоскости. Ниже  $T = 19$  К период геликоида в Ho становится соизмерим с параметром кристаллической решетки и перестает зависеть от температуры, а магнитные моменты частично выходят из базисной плоскости, формируя соизмеримую конусообразную магнитную структуру [5–7].

В последнее время наблюдается растущий интерес к исследованию редкоземельных наноструктур, инициируемый обнаружением в них ряда новых эффектов, таких как гигантский магнитокалорический эффект [8]. Такие эффекты непосредственно

определяются магнитными свойствами наноструктур и изменением этих свойств с температурой либо при приложении магнитных полей. Некоторые типы магнитного упорядочения, формирующиеся в тонких пленках и многослойных наноструктурах на основе редкоземельных гелимагнетиков, таких как Dy и Ho, возникают вследствие взаимного влияния размерных эффектов и эпитаксиальных напряжений и не наблюдаются в объемных материалах.

Наиболее ярко влияние размерных эффектов проявляется в изменении температуры Нееля гелимагнетиков с изменением толщины редкоземельной пленки. Например, было установлено, что в тонких пленках Ho температура Нееля уменьшается с уменьшением толщины пленки. Изменения температуры Нееля по сравнению с ее значением для объемных кристаллов начинаются при толщине пленки Ho менее 20 монослоев, а при толщине менее 11 монослоев перехода от парамагнитной к геликоидальной фазе более не наблюдается [9]. Вместе с тем было обнаружено, что в сверхрешетках Ho/Y, содержащих слои Ho толщиной 11 монослоев, формируется когерентная геликоидальная структура, распространяющаяся по всей сверхрешетке, а температура Нееля в этой структуре близка к ее значению в объемном Ho [10]. Влияние размерных эффектов на температуру перехода от геликоидальной к ферромагнитной фазе в наноструктурах и тонких пленках на основе Dy и Ho систематически не изучали, однако было отмечено, что во многих случаях этот переход подавлен при толщинах редкоземельных пленок вплоть до 1000 монослоев.

Особенностью редкоземельных пленок и наноструктур является то, что в них практически всегда присутствуют эпитаксиальные напряжения, обусловленные рассогласованием кристаллических решеток подложки, буферных слоев и редкоземельных пленок. Установлено, что эпитаксиальные напряжения практически не влияют на температуру Нееля гелимагнетиков, однако очень сильно сказываются на температуре перехода от геликоидальной к ферромагнитной фазе. Например, было показано, что эпитаксиальные напряжения в достаточно толстых пленках Dy (более 2000 монослоев), индуцированные влиянием соседних слоев, приводят к сдвигу температуры Кюри [11]. Во многих редкоземельных сверхрешетках, например, Dy/Y [12] и Dy/Gd [13], где сказывается влияние как эпитаксиальных напряжений, так и размерных эффектов, переход из геликоидальной в ферромагнитную фазу полностью подавлен.

Причина подавления перехода из геликоидальной в ферромагнитную фазу в редкоземельных тонких пленках и сверхрешетках в настоящий момент не установлена. С одной стороны, этот эффект может быть следствием эпитаксиаль-

ных напряжений в редкоземельных слоях, с другой стороны, важную роль могут играть размерные и сверхрешеточные эффекты. До настоящего времени подавляющее число исследований эпитаксиальных тонких редкоземельных пленок и сверхрешеток было проведено на образцах, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии согласно протоколу [14]. В качестве подложек использовали монокристаллы сапфира, на них при повышенной температуре растили толстый буферный слой Nb, затем промежуточный слой Y, и далее редкоземельную наноструктуру. Типичные скорости роста не превышали 1 монослоя в минуту, что способствовало эпитаксиальному росту в термодинамически равновесной моде [15, 16]. Были установлены также и эпитаксиальные соотношения между подложкой, буферными и редкоземельными слоями  $[11\bar{2}0]Al_2O_3 \parallel [011]Nb \parallel [0001]RE$ ,  $[\bar{1}\bar{1}02]Al_2O_3 \parallel [001]Nb \parallel [10\bar{1}0]RE$  (RE = Y, Dy, Gd, Ho).

Особенностью таких систем является то, что в них формируются эпитаксиальные напряжения, вызванные рассогласованием кристаллической решетки редкоземельной пленки и соседних буферных слоев. Недавно было показано [17], что есть возможность обеспечить полную релаксацию кристаллической решетки пленок Dy и Ho при росте их в кинетической моде роста. Для этого были выращены редкоземельные пленки Dy и Ho на монокристаллических подложках  $[\bar{1}\bar{1}02]Al_2O_3$  методом высоковакуумного магнетронного распыления при типичных скоростях роста около 1 монослоя в секунду, что способствует кинетической моде роста наноструктур. В этом случае реализуются не наблюдавшиеся ранее эпитаксиальные соотношения  $[\bar{1}\bar{1}02]Al_2O_3 \parallel [110]Nb \parallel [0001]RE$  (RE = Dy, Ho), а эпитаксиальные напряжения в редкоземельных пленках не формируются. В настоящей работе была изучена магнитная структура пленок Dy и Ho толщиной 200 нм, выращенных согласно протоколу [17], в которых можно предполагать отсутствие влияния эпитаксиальных напряжений на магнитную структуру.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Рост образцов проводили на установке высоковакуумного магнетронного распыления ULVAC – MPS\_4000\_C6 на монокристаллических подложках  $[\bar{1}\bar{1}02]Al_2O_3$ . На подложку при температуре 435°C был нанесен буферный слой Nb толщиной 40 нм, далее температура подложки была снижена до 150°C и на буферном слое был выращен слой Dy либо Ho толщиной 200 нм. Для защиты от окисления, после охлаждения структуры в ростовой камере до комнатной температуры, был нанесен защитный слой V толщиной 15 нм.



Структурная характеристика образцов проведена на лабораторном дифрактометре Rigaku SmartLab в  $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении в ресурсном центре Курчатовского института, магнитные измерения выполнены на сквид-магнетометре Quantum Design.

Для определения магнитной структуры пленок использована рефлектометрия поляризованных нейтронов. Традиционно основными методами исследования редкоземельных кристаллов и наноструктур Dy и Ho являются резонансное рентгеновское магнитное рассеяние [10] и нейтронная дифрактометрия [5]. Формирование геликоидальной магнитной структуры в редкоземельных пленках приведет к тому, что на рентгенограммах и нейтронограммах вблизи фундаментальных брегговских пиков от редкоземельной структуры, например, (0002), (0004) и т.п. будут наблюдаться сателлитные рефлексы. Их положение будет определяться периодом и направлением распространения геликоиды, а интегральная интенсивность может служить параметром порядка геликоидальной фазы. При переходе от геликоидальной к ферромагнитной фазе интенсивность сателлитных рефлексов будет уменьшаться, а интенсивность фундаментальных брегговских пиков увеличиваться за счет дополнительного вклада магнитного происхождения в рассеяние.

Применение первой из вышеуказанных методов к исследуемым редкоземельным пленкам, предполагающее проведение измерений с использованием синхротронного излучения с энергиями вблизи краев поглощения Dy и Ho, позволяет детектировать магнитный сигнал только от сравнительно тонких пленок ввиду сильного поглощения мягкого рентгеновского излучения при данных энергиях и интерференции сигналов от магнитных сателлитов и зарядовых сигналов от осцилляций от полной толщины пленки. Использование классической нейтронной дифракции, с другой стороны, невозможно ввиду малого количества рассеивающего материала. Вместе с тем было показано [18, 19], что эффективным методом исследования таких систем может быть нейтронная рефлектометрия, позволяющая детектировать сигнал от магнитного сателлита (0000)<sup>+</sup> при малых значениях переданного импульса. Положение этого сателлита позволяет определить период геликоиды, а интегральная интенсивность может служить параметром порядка для геликоидальной фазы. Поскольку нейтронное рассеяние не позволяет детектировать магнитный сигнал от магнитных моментов, ориентированных вдоль вектора рассеяния, то при выходе магнитных моментов из базовой плоскости должно наблюдаться уменьшение сигнала от магнитного сателлита (0000)<sup>+</sup>. Появление ферромагнитной компоненты также должно сопровождаться уменьшением интенсивности этого сигнала. Нейтронные измерения бы-

Интенсивность, отн. ед.

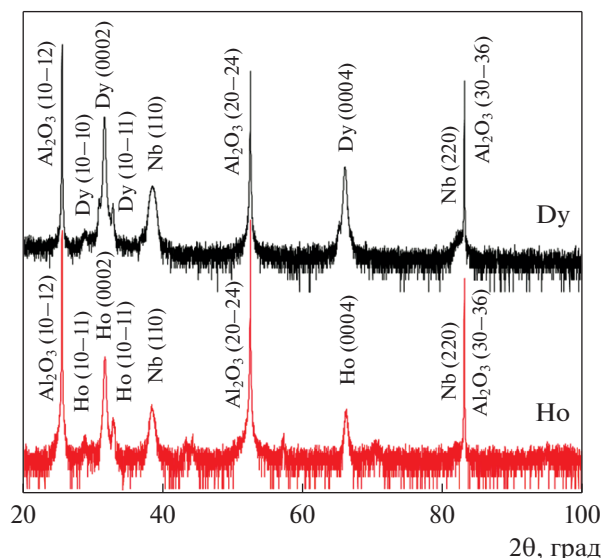


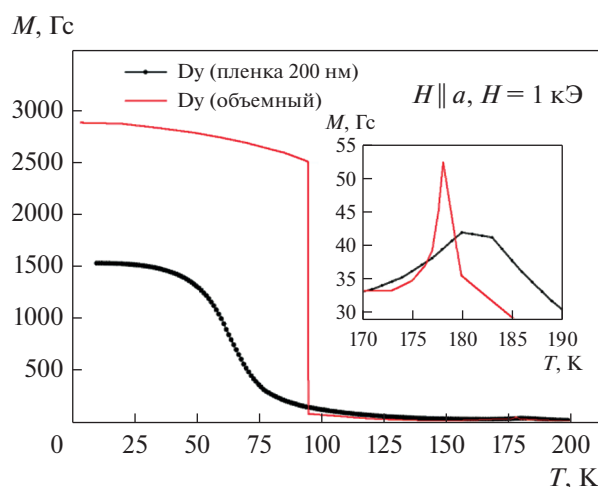
Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы тонких пленок Dy и Ho.

ли выполнены на времяпролетном рефлектометре РЕМУР, функционирующем на базе импульсного быстрого реактора ИБР-2М в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ. Экспериментальные данные с рефлектометра РЕМУР были преобразованы из инструментальной системы координат в систему координат обратного пространства с помощью ПО Överlätaren [20].

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены измеренные в зеркальной геометрии  $\Theta-2\Theta$  рентгеновские дифрактограммы пленок Dy и Ho, на которых отмечены наблюдаемые рефлексы.

Помимо рефлексов от подложки, на дифрактограммах видны рефлексы от буферного слоя (110) Nb, а также рефлексы от ГПУ-структуры (0001) Dy и Ho. Наблюдается также вклад от других ориентаций редкоземельных пленок, однако он незначителен. При измерениях в незеркальной геометрии были детектированы рефлексы от  $[10\bar{1}0]$  и  $[10\bar{1}1]$  плоскостей редкоземельных пленок, что позволило определить параметры их кристаллических решеток. Было установлено, что в пределах экспериментальной погрешности, параметры кристаллических решеток Nb, Ho и Dy соответствуют их значениям для объемных кристаллов. Таким образом, при росте редкоземельных структур на подложках сапфира с буферным слоем Nb на больших скоростях в кинематическом режиме реализуются наблюдавшиеся ранее в [17] эпитаксиальные соотношения  $[1\bar{1}02]Al_2O_3 \parallel [110]Nb \parallel [0001]RE$  и происходит

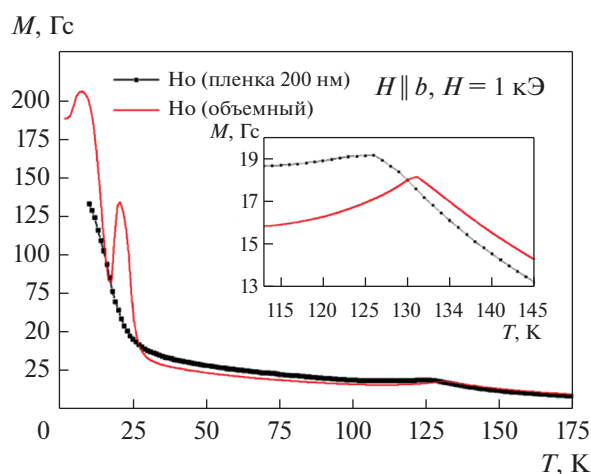


**Рис. 2.** Температурная зависимость намагниченности тонкой пленки (символы) и объемного кристалла (линия) Dy в магнитном поле  $H = 1$  кЭ, приложенном вдоль оси легкого намагничивания.

полная релаксация кристаллических решеток Nb и редкоземельной пленки. Таким образом, полученные структуры представляют собой модельные системы, на которых можно исследовать влияние размерных эффектов на магнитную структуру тонких редкоземельных пленок в отсутствие эпитаксиальных напряжений.

На рис. 2 и 3 приведены температурные зависимости намагниченности Dy и Ho, а также взятые из литературы данные для объемных кристаллов [17, 19]. Следует отметить, что выше температуры Кюри для Dy и температуры фазового перехода в коническую фазу для Ho для объемных кристаллов поведение намагниченности в тонких пленках и в объемных кристаллах различается слабо, в частности, значения температуры Нееля достаточно близки.

С другой стороны, низкотемпературное поведение намагниченности в объемных кристаллах и в тонких пленках значительно отличается. Резкий переход в ферромагнитную фазу, характерный для объемных кристаллов Dy, в пленке сменяется монотонным ростом намагниченности с уменьшением температуры в широком температурном интервале. Температура перехода в пленке меньше по сравнению с объемным кристаллом. Значение намагниченности при низких температурах в пленке Dy вдвое меньше намагниченности насыщения. Из данных рис. 2 можно предположить, что, в отличие от объемного кристалла, в пленке Dy ниже температуры Кюри присутствуют как геликоидальная, так и ферромагнитная компонента. Это характерно в том числе и для верной магнитной структуры. Резкое немонотонное изменение намагниченности с температурой, наблюдающееся в объемном Ho ниже температуры фазового пере-

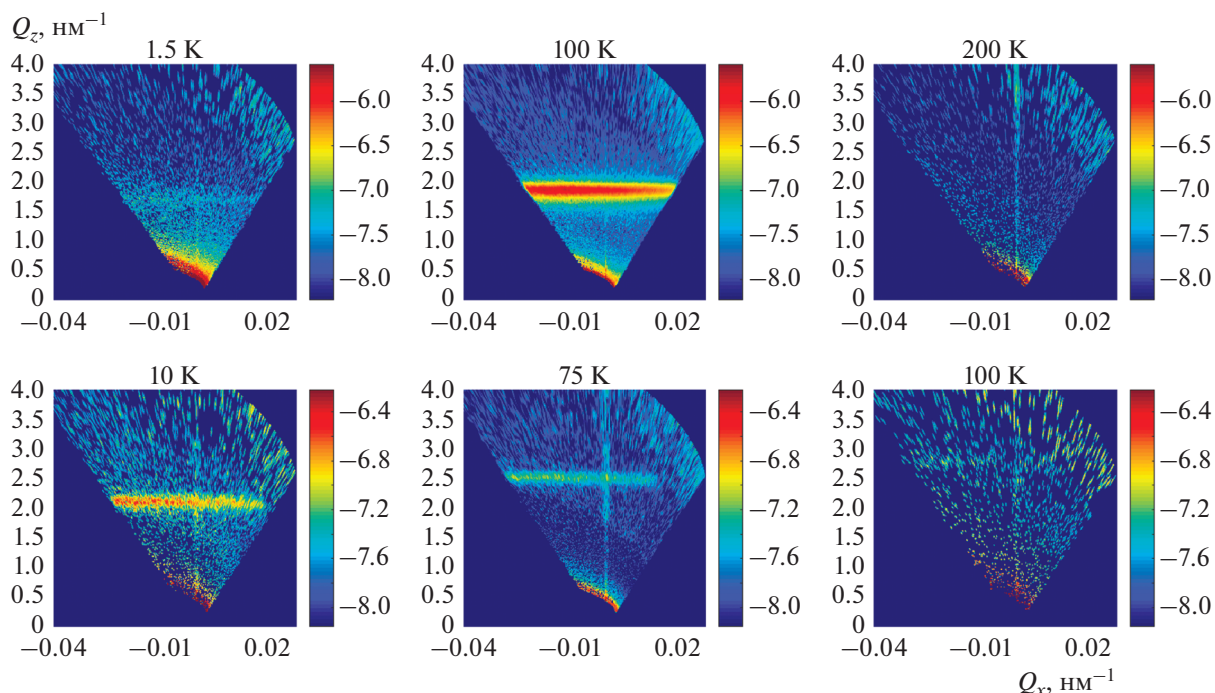


**Рис. 3.** Температурная зависимость намагниченности тонкой пленки (символы) и объемного кристалла (линия) Ho в магнитном поле  $H = 1$  кЭ, приложенном вдоль оси легкого намагничивания.

хода в коническую фазу, сменяется монотонным ростом в пленке Ho. Намагниченность при низких температурах в пленках Ho в два раза меньше значений для объемных кристаллов и более чем в 20 раз меньше намагниченности насыщения. Можно предположить наличие незначительной ферромагнитной компоненты в пленке Ho, как это и должно быть при приложении магнитного поля.

Магнитная структура пленок и ее изменение с температурой была определена с помощью нейтронной рефлектометрии и незеркального рассеяния нейтронов. Как обсуждали выше, для этого были детектированы сигналы от магнитного сателлита  $(0000)^+$ . На рис. 4 приведены характерные двумерные рефлектометрические спектры, измеренные при различных температурах при приложении магнитного поля  $H = 1$  кЭ вдоль осей легкого намагничивания пленок Dy и Ho.

Выше температуры Нееля в нейтронных спектрах наблюдается только зеркальная линия при  $Q_x = 0$ , соответствующая рефлектометрической кривой от слоистой структуры. Ниже температуры Нееля в спектрах виден сигнал ( $Q_z = \text{const}$ ) от геликоидальной магнитной структуры, его положение по оси  $Q_z$  характеризует период геликоида, а интенсивность может служить параметром порядка геликоидальной фазы. Тот факт, что в спектрах наблюдается сигнал в виде линии, по видимому, объясняется наличием в пленках латеральных доменов с одинаковым периодом геликоида, но разными направлениями вращения магнитных моментов в базовой плоскости (по и против часовой стрелки). Ниже температуры Кюри объемного Dy сигнал от магнитных геликоидов в пленке по-прежнему присутствует и его ин-

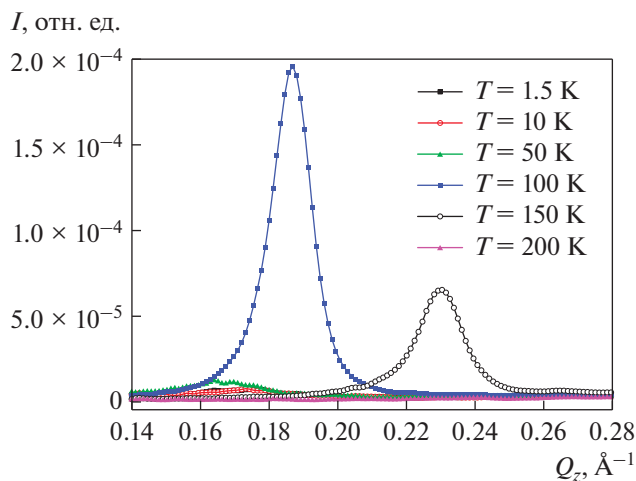


**Рис. 4.** Типичные двумерные спектры незеркального рассеяния нейтронов, измеренные при различных температурах в магнитном поле  $H = 1$  кЭ, приложенном вдоль оси легкого намагничивания пленок Dy и Ho.

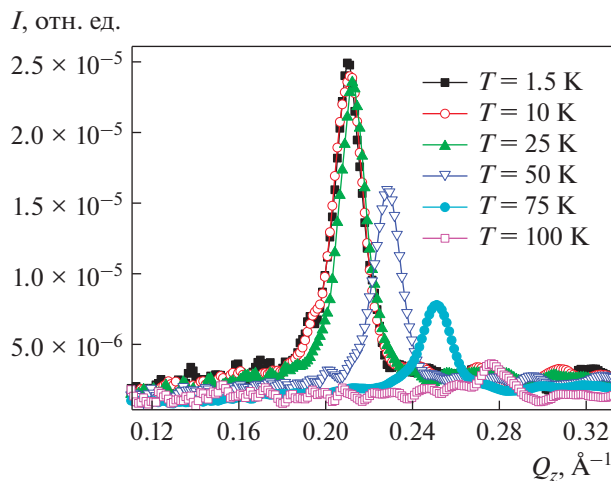
тенсивность уменьшается при понижении температуры. Сигнал от магнитного спутника  $(0000)^+$  в пленке Ho возникает ниже температуры Нееля, его интенсивность возрастает с понижением температуры.

На рис. 5 и 6 представлены рефлектометрические кривые, полученные из двумерных спектров интегрированием вдоль оси  $Q_x$ . Отметим следующие характерные особенности рефлектометрических спектров.

В пленке Dy при температуре  $T = 200$  К (выше температуры Нееля) магнитного сигнала не наблюдается. При охлаждении ниже температуры Нееля возникает магнитный спутник  $(0000)^+$ , интенсивность которого возрастает с понижением температуры, а положение сдвигается в область меньших значений  $Q_z$ , что отражает увеличение периода геликоида. Ниже температуры Кюри объемного Dy интенсивность магнитного спутника уменьшается, а период геликоида про-



**Рис. 5.** Магнитные спутники  $(0000)^+$  в пленке Dy при разных температурах по данным рефлектометрии.



**Рис. 6.** Магнитные спутники  $(0000)^+$  в пленке Ho при разных температурах по данным рефлектометрии.

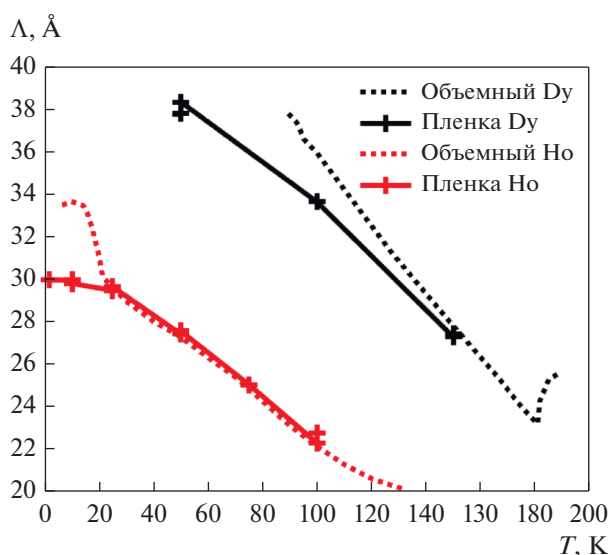


Рис. 7. Температурная зависимость периода геликоидальной магнитной структуры в тонких пленках Dy и Ho и в объемных кристаллах.

должает увеличиваться. Слабо интенсивный сателлит еще виден при температуре  $T = 50$  К, но при более низких температурах детектировать его уже не удастся. Таким образом, поведение геликоидальной магнитной структуры с температурой в целом согласуется с данными магнитометрии, приведенными на рис. 2.

Из нейтронографических кривых, приведенных на рис. 6, видно, что ниже температуры Нееля в пленке Ho детектируется магнитный сателлит  $(0000)^+$ , по мере уменьшения температуры интенсивность которого возрастает, а положение смещается в область меньших значений  $Q_z$ , что предполагает увеличение периода геликоиды. Наибольший интерес вызывает область температур ниже температуры перехода в коническую фазу для объемного Ho ( $T < 25$  К). Как видно из рис. 6, при дальнейшем понижении температуры до  $T = 1.5$  К, интенсивность магнитного сателлитного рефлекса незначительно возрастает, а положение немного смещается в область меньших значений  $Q_z$ . Как обсуждалось выше, в случае, если бы в пленке Ho формировалась коническая фаза, интенсивность сателлита должна была бы уменьшиться. Поскольку этого не наблюдается, то можно сделать вывод, что переход в коническую фазу в пленке Ho подавлен.

На рис. 7 приведены температурные зависимости периода геликоидальной магнитной структуры в тонких пленках Dy и Ho, полученные на основании данных рис. 5 и 6, а также приведены для сравнения литературные данные для объемных кристаллов [3, 23].

Отметим следующие особенности полученных результатов. Температурная зависимость периода геликоидальной магнитной структуры в тонких пленках и объемных кристаллах выше температуры Кюри для Dy и выше температуры фазового перехода в коническую фазу для Ho для объемных систем и тонких пленок аналогична. Для Ho различие в поведении тонкопленочных и объемных систем находится в пределах экспериментальной погрешности, для Dy это различие несколько более существенно. Ниже соответствующих температур для объемных кристаллов, наблюдается полное расхождение в характере температурной зависимости: в Dy вплоть до  $T = 50$  К геликоидальное упорядочение не исчезает окончательно, по-видимому сохраняясь в отдельных кристаллитах внутри пленки, а в пленке Ho не формируется соизмеримая с периодом кристаллической решетки фаза Ho [23, 24]. Традиционно считается, что подавление перехода или уменьшение температуры перехода в ферромагнитную или коническую фазу в слоистых наноструктурах на основе Dy и Ho обусловлено деформацией кристаллической решетки соседних слоев. В нашем случае деформации кристаллической решетки пленок по данным рентгеновской дифрактометрии в Dy и Ho не происходит. Таким образом, уменьшение температуры и изменение характера перехода в ферромагнитную фазу в пленке Dy и подавление перехода в соизмеримую коническую фазу в пленке Ho можно связать исключительно с влиянием размерных эффектов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние размерных эффектов на температуры ферромагнитного перехода и магнитную структуру сравнительно толстых пленок Dy и Ho (толщиной 200 нм), в которых за счет использования особых условий роста удалось добиться полной релаксации кристаллической решетки редкоземельных пленок. Полученные таким образом структуры являются модельными системами, на которых можно изучать влияние размерных эффектов на формирование в редкоземельных пленках геликоидального магнитного упорядочения. Было установлено, что в температурном диапазоне от температуры Нееля до температуры Кюри для объемных кристаллов Dy и от температуры Нееля до температуры фазового перехода в коническую фазу для Ho, температурные зависимости периода магнитной геликоиды в объеме и в тонкой пленке аналогичны. При более низких температурах в пленках Dy изменяется характер перехода в ферромагнитную фазу, а в пленках Ho подавляется переход в соизмеримую коническую фазу, что объясняется исключительно влиянием размерных эффектов.

Синтез образцов и магнитометрические измерения были выполнены в центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН. Экспериментальные данные с рефлектометра РЕМУР были преобразованы из инструментальной системы координат в систему координат обратного пространства с помощью ПО Överlätaren [20]. Исследование выполнено при поддержке РФФИ (проект № 19-32-90007).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Elliott J.* Magnetic Properties of Rare Earth Metals. N.Y.: Plenum, 1972. 420 с.
2. *Whittaker E.J.W., (R.W.G.)* Wyckoff Crystal structures. N.Y.: Interscience Publishers 1963. 588 с.
3. *Yu J., LeClair P.R., Mankey G.J., Robertson J.L., Crow M.L., Tian W.* Exploring the magnetic phase diagram of dysprosium with neutron diffraction // *Phys. Rev. B.* 2015. V. 91. P. 014404.
4. *Chernyshov A.S., Tsokol A.O., Tishin A.M., K.A. Gschneidner Jr., Pecharsky V.K.* Magnetic and magnetocaloric properties and the magnetic phase diagram of single-crystal dysprosium // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. P. 184410.
5. *Koeller W.C., Cable J.W., Wilkinson M.K., Wollan E.O.* Magnetic Structures of Metallic Erbium // *Phys. Rev.* 1966. V. 151. P. 414.
6. *Gibbs D., Moncton D.E., D'Amico K.L., Bohr J., Grier B.H.* Magnetic X-Ray Scattering Studies of Holmium Using Synchrotron Radiation // *Phys. Rev. Lett.* 1985. V. 55. P. 234.
7. *Cowley R.A., Bates S.* The magnetic structure of holmium: I // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1988. V. 21. P. 4113.
8. *Koplak O., Morgunov R., Medapalli R., Fullerton E.E., Mangin S.* Strong magnetocaloric effect induced by spin reorientation transitions in epitaxial Ho thin films // *Phys. Rev. B.* 2020. V. 102. P. 134426.
9. *Weschke E., Ott H., Schierle E., Schüßler-Langeheine C., Vyalikh D. V., Kaindl G., Leiner V., Ay M., Schmitte T., Zabel H., Jensen P.J.* Finite-Size Effect on Magnetic Ordering Temperatures in Long-Period Antiferromagnets: Holmium Thin Films // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 93. P. 157204.
10. *Tarnavich V.V., Lott D., Mattauch S., Oleshkevych A., Kapaklis V., Grigoriev S.V.* Field-induced chirality in the helix structure of Ho/Y multilayers // *Phys. Rev. B.* 2014. V. 89. P. 054406.
11. *Tsui F., Flynn C.P.* Magnetic Phase Diagram of Epitaxial Dysprosium // *Phys. Rev. Lett.* 1993. V. 71. P. 1462.
12. *Erwin R.W., Rhyne J.J., Salamon M.B., Borchers J., Du R., Cunningham J.E., Flynn C.P.* Magnetic structure of Dy-Y superlattices // *Phys. Rev. B.* 1987. V. 35. P. 6808.
13. *Antropov N.O., Kravtsov E.A., Khaidukov Yu.N., Ryabukhina M.V., Proglyado V.V., Weschke O., Ustinov V.V.* Coherent fan magnetic structure in Dy/Gd superlattices // *JETP Letters.* 2018. V. 108. P. 341.
14. *Kwo J., Gyorgy E.M., McWhan D.B., Hong M., DiSalvo F.J., Vettier C., Bower J.E.* Magnetic and Structural Properties of Single-Crystal Rare-Earth Gd-Y Superlattices // *Phys. Rev. Lett.* 1985. V. 55. P. 1402.
15. *Venables J.A., Spiller G.D.T., Hanbucken M.* Nucleation and growth of thin films // *Reports Progr. Phys.* 1984. V. 47. P. 399.
16. *Venables J.A.* Introduction to Surface and Thin Film Processes. / N.Y.: Cambridge University Press, 2000.
17. *Девятериков Д.И., Васильковский В.О., Жакетов В.Д., Кравицов Е.А., Макарова М.В., Проглядю В.В., Степанова Е.А., Устинов В.В.* Магнитные свойства тонких пленок Dy, выращенных на подложках Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различной кристаллографической ориентацией // *ФММ.* 2020. V. 121. P. 1229.
18. *Aksenov V.L., Ignatovich V.K., Nikitenko Yu.V.* Reflection of neutrons from a helical system // *JETP Lett.* 2007. V. 84. P. 473.
19. *Leiner V., Labergerie D., Siebrecht R., Sutter Ch., Zabel H.* Investigation of the magnetism in thin single Ho(00.1) films via neutron reflectivity measurements // *Physica B.* 2000. V. 283. P. 167.
20. *Adlmann F.A., Pálsson G.K., Bilheux J.C., Ankner J.F., Guffreund P., Kawecki M., Wolff M.* Överlätaren: a fast way to transfer and orthogonalize two-dimensional off-specular reflectivity data // *J. Appl. Cryst.* 2016. V. 49. P. 2091.
21. *Behrendt D.R., Legvold S., Spedding F.H.* Magnetic Properties of Dysprosium Single Crystals // *Phys. Rev.* 1958. V. 109. P. 1544.
22. *Zverev V.I., Tishin A.M., Mudryk Ya., Gschneidner Jr.K.A., Pecharsky V.K.* Magnetic and magnetothermal properties, and the magnetic phase diagram of single-crystal holmium along the easy magnetization direction // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2015. V. 27. P. 146002.
23. *Pechan M.J., Stassis C.* Magnetic structure of holmium // *J. Appl. Phys.* 1984. V. 55. P. 1900.
24. *Witt J.D.S., Hase T.P.A., Fan R., Kinane C.J., Charlton T.R., Langridge S.S., Blamire M.G.* Strain dependent selection of spin-slip phases in sputter deposited thin-film epitaxial holmium // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2011. V. 23. P. 416006.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ  
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 538.958

ЭВОЛЮЦИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЙ  
 $GdTi_{0.05}Mn_xFe_{0.95-x}Si$  ПО ДАННЫМ ЗОННЫХ РАСЧЕТОВ  
И ОПТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

© 2021 г. Ю. В. Князев<sup>а</sup>, Л. Н. Граматеева<sup>а</sup>, А. В. Лукоянов<sup>а, б, \*</sup>,  
Ю. И. Кузьмин<sup>а</sup>, А. Г. Кучин<sup>а</sup>, С. П. Платонов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

<sup>б</sup>Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

\*e-mail: lukoyanov@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 19.11.2020 г.

После доработки 22.12.2020 г.

Принята к публикации 30.12.2020 г.

Представлены результаты исследований электронной структуры и оптических свойств интерметаллических соединений  $GdTi_{0.05}Mn_xFe_{0.95-x}Si$  ( $x = 0, 0.4, 0.6, 0.95$ ). В рамках метода DFT +  $U$  с учетом влияния сильных электронных корреляций в  $4f$ -оболочке Gd рассчитаны спин-поляризованные плотности электронных состояний и спектры оптической проводимости. Эллипсометрическим методом в энергетическом интервале 0.078–4.6 эВ измерены оптические свойства данных материалов. Природа квантового поглощения света обсуждается на основе сравнения экспериментальных и теоретических спектров межзонной оптической проводимости. Показано, что рассчитанные плотности электронных состояний позволяют качественно интерпретировать эволюцию оптических свойств соединений, происходящую при замещении железа марганцем.

**Ключевые слова:** электронная структура, оптические свойства, соединения редкоземельных металлов

**DOI:** 10.31857/S0015323021050077

ВВЕДЕНИЕ

Среди обширного семейства тройных интерметаллических соединений RTX ( $R - 4f$ -металл, T и X, соответственно,  $d$ - и  $p$ -элементы) существенное внимание привлекают соединения силицидов редкоземельных металлов, проявляющих большую вариативность физико-химических свойств и имеющих потенциал для практического использования [1, 2]. К данным материалам относится ферромагнитный интерметаллид  $GdFeSi$  (температура Кюри  $T_C = 118$  К), кристаллизующийся в тетрагональной структуре типа  $CeFeSi$  ( $P4/nmm$ ) [3]. Данная структура состоит из чередующихся слоев (001) в последовательности  $Gd-Si-Fe_2-Si-Gd-Gd-Si-Fe_2-Si-Gd$ . Исследования [2–4] показали, что магнитный момент соединения определяется атомами Gd, в то время как атомы Fe вследствие полного заполнения  $3d$ -зоны не обладают магнитным моментом. Внешние воздействия и сплавление с другими  $d$ -металлами в ряде случаев приводят к значительным изменениям свойств  $GdFeSi$ . Например, при гидрировании сплава происходит его структурный переход к другой тетрагональной фазе с анизотропным изменением параметров решетки и резким (до 20 К) умень-

шением температуры Кюри, а механическое измельчение приводит к образованию фазы аморфного ферромагнетизма с  $T_C = 65$  К [7].

Существенные изменения магнитных и структурных параметров данного соединения были зафиксированы при замещении Fe атомами Mn, создающими добавочный магнитный момент, величина которого зависит от степени заполнения  $3d$ -зоны. Тенденции концентрационной трансформации данных свойств были определены при исследовании системы сплавов  $GdMn_xFe_{1-x}Si$  [8, 9], представляющих собой твердые растворы со структурой исходного соединения. Установлено, что с ростом содержания марганца, приводящего к увеличению параметров кристаллической решетки, происходят изменения в структуре  $d-p$ -гибридизированных зон, а также в величине обменных взаимодействий, что является причиной резкого (до 317 К в  $GdMn_{0.7}Fe_{0.3}Si$ ) повышения температуры Кюри. В соединении  $GdMnSi$ , магнитные свойства которого довольно сложны и характеризуются тремя фазовыми переходами, обнаружены большие значения магнитокалорического эффекта [4, 10]. В этом материале в условиях внешнего магнитного поля наблюдается метамаг-

нитный переход из антиферро- в ферромагнитное состояние, характеризуемый выравниванием магнитных моментов Mn вдоль гексагональной оси [11]. Установлено, что небольшое содержание Ti в  $\text{GdFeSi}$  приводит к увеличению температуры Кюри [12]. Природа модификации свойств данных сплавов при замещении Fe атомами Mn определяется характером эволюции их электронных энергетических спектров, что можно оценить при использовании метода, сочетающего оптический эксперимент и теоретические *ab initio* исследования [13]. С этой целью в настоящей работе проведены вычисления плотности электронных состояний системы интерметаллидов  $\text{GdTi}_{0.05}\text{Mn}_x\text{Fe}_{0.95-x}\text{Si}$  при  $x = 0, 0.4, 0.6$  и  $0.95$ , на основе которых проведена интерпретация спектров межзонной оптической проводимости. Ранее зонные расчеты электронной структуры, проводили для  $\text{GdFeSi}$  [14, 15] и близких соединений [16, 17], а для исследуемых составов многокомпонентных интерметаллидов данные по электронной структуре в литературе отсутствуют.

## РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ

Для вычисления электронной структуры интерметаллидов  $\text{GdTi}_{0.05}\text{Mn}_x\text{Fe}_{0.95-x}\text{Si}$  применили метод DFT + U [18] в рамках пакета программ QUANTUM ESPRESSO [19]. Расчеты проведены в рамках приближения обобщенной градиентной поправки (GGA) версии Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [20] для обменно-корреляционного потенциала. Взаимодействие между ионами и валентными электронами в работе учтено в рамках метода расширенных плоских волн (PAW), волновые функции разложены по плоским волнам. В расчетах были взяты псевдопотенциалы PAW из библиотеки QUANTUM ESPRESSO и работы [21]: Gd.GGA-PBE-paw-v1.0.UPF, (Fe, Mn).pbe-spn-kjraw\_psl.0.3.1.UPF, Si.pbe-n-kjraw\_psl.1.0.0.UPF. В рассмотренной ячейке для всех концентраций  $x$  атомы титана явным образом не присутствовали. Для моделирования частичного замещения атомов железа атомами титана в экспериментальных составах образцов был использован метод сдвига по жесткой полосе, позволяющий учесть уменьшение полного числа электронов в системе. В результате плотности электронных состояний были смещены на  $-0.12$  эВ. Для интегрирования в обратном пространстве использована сетка из  $8 \times 8 \times 8$   $\mathbf{k}$ -точек. Сильные электрон-электронные корреляции в  $4f$ -оболочке Gd учитывали в методе DFT + U (PBE + U) параметров прямого кулоновского  $U = 6.7$  эВ и обменного (хундовского) взаимодействия  $J_H = 0.7$  эВ. Данные параметры использованы в первопринципных расчетах электронной структуры гадолиния и его соединений [16, 18, 22].

Плотности электронных состояний ферромагнитных соединений  $\text{GdTi}_{0.05}\text{Mn}_x\text{Fe}_{0.95-x}\text{Si}$  ( $x = 0, 0.4, 0.6, 0.95$ ) состоят из двух систем полос с противоположной ориентацией спина ( $\uparrow$  и  $\downarrow$ ). Результаты расчетов полных плотностей  $N(E)_\uparrow$  и  $N(E)_\downarrow$  для таких спин-поляризованных полос совместно с парциальными плотностями для Gd ( $4f, 5d$ ), Fe ( $3d$ ), Mn ( $3d$ ), Si ( $3p, 3s$ ) электронов представлены на рис. 1 и 2. Узкие интенсивные максимумы, связанные с  $4f$ -состояниями Gd, расположены в  $\uparrow$ -системе зон вблизи  $7.2$  эВ ниже уровня Ферми  $E_F$ , в  $\downarrow$ -системе – при  $4.7$  выше  $E_F$ . Локализация этих пиков сохраняется для всех соединений. Широкие энергетические полосы, дно которых расположено при  $\sim 4.2$  эВ ниже  $E_F$ , сформированы  $s$ -,  $d$ - и  $p$ -зонами всех элементов, входящих в составы соединений. В целом характер зависимостей  $N(E)_\uparrow$  и  $N(E)_\downarrow$  для каждого соединения определяется содержанием Fe и Mn. Тонкая структура данных спектров при различных концентрациях этих элементов существенно различается, что проявляется в изменении формы, локализации и сдвиге многочисленных максимумов, расположенных по обе стороны от уровня Ферми.

## ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поликристаллические образцы соединений  $\text{GdTi}_{0.05}\text{Mn}_x\text{Fe}_{0.95-x}\text{Si}$  ( $x = 0, 0.4, 0.6, 0.95$ ) были приготовлены методом дуговой плавки в атмосфере чистого аргона из высокочистых металлов. Полученные сплавы подвергали гомогенизирующему отжигу при  $1073$  К в течение 8 суток с последующей закалкой в воду. Для определения фазового состава, типа кристаллической структуры и параметров решетки использован рентгеноструктурный анализ с применением диффрактометра PANalytical Empyrean при  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Программы HighScore v.4.x были использованы для расчета параметров решетки и анализа фазового состава сплавов. Результаты анализа показали, что сплавы  $\text{GdTi}_{0.05}\text{Mn}_x\text{Fe}_{0.95-x}\text{Si}$  кристаллизуются в тетрагональной структуре типа  $\text{CeFeSi}$  ( $P4/nmm$ ) с некоторой примесью гексагональной фазы  $\text{Gd}_5\text{Si}_3$  со структурой типа  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  ( $P6_3/mcm$ ). Полученные параметры кристаллической решетки были использованы при расчете электронной структуры соединений.

Оптические свойства образцов исследованы эллипсометрическим методом при комнатной температуре в интервале длин волн  $0.27\text{--}16$  мкм ( $0.078\text{--}4.6$  эВ). Полученные в результате измерений значения оптических постоянных – показателей преломления  $n(\omega)$  и поглощения  $k(\omega)$ , использованы для вычисления дисперсионных зависимостей оптической проводимости  $\sigma(\omega) = nk\omega/2\pi$  ( $\omega$  – частота света). Данная величина

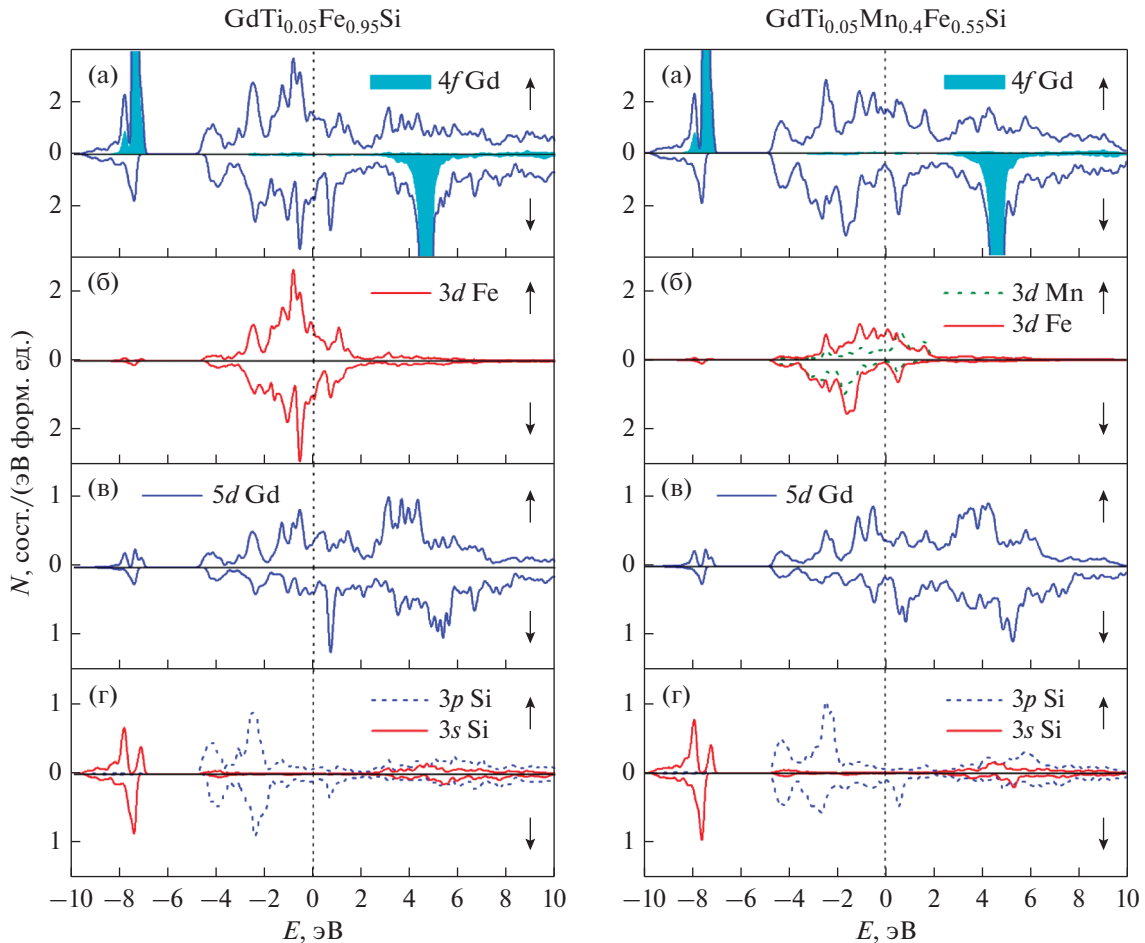


Рис. 1. Полные (а) и парциальные (б–г) плотности электронных состояний соединений  $\text{GdTi}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{Si}$  и  $\text{GdTi}_{0.05}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.55}\text{Si}$ .

наиболее выразительно характеризует амплитудные и частотные особенности спектрального отклика отражающей среды и, в отличие от статической проводимости, зависит не только от плотности состояний на  $E_F$ , но и от специфики распределения  $N(E)$  во всем исследуемом энергетическом диапазоне.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Частотные зависимости  $\sigma(\omega)$  для изучаемых образцов  $\text{GdTi}_{0.05}\text{Mn}_x\text{Fe}_{0.95-x}\text{Si}$  с различными значениями  $x$  представлены на рис. 3. Структура данных спектров является характерной для сред с металлическим типом проводимости, когда отчетливо проявляются области, соответствующие внутри- и межзонному поглощению света. При низких энергиях фотонов  $E < \sim 0.6$  эВ (ИК-диапазон) дисперсия  $\sigma \sim \omega^{-2}$  соответствует друдевской зависимости, описывающей внутризонное ускорение электронов проводимости полем световой волны. Данный механизм взаимодействия света с

носителями тока определяется такими параметрами электронов проводимости, как плазменная  $\omega_p$  и релаксационная  $\gamma$ -частоты, характеризующими, соответственно, коллективные колебания и рассеяние носителей тока. В ИК области спектра данные параметры слабо зависят от частоты и стабилизируются при значениях  $\omega_p = 7.9 \times 10^{15} \text{ c}^{-1}$ ,  $\gamma = 4.4 \times 10^{14} \text{ c}^{-1}$  ( $\text{GdTi}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{Si}$ ),  $\omega_p = 7.7 \times 10^{15} \text{ c}^{-1}$ ,  $\gamma = 4.8 \times 10^{14} \text{ c}^{-1}$  ( $\text{GdTi}_{0.05}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.55}\text{Si}$ ),  $\omega_p = 7.4 \times 10^{15} \text{ c}^{-1}$ ,  $\gamma = 5.1 \times 10^{14} \text{ c}^{-1}$  ( $\text{GdTi}_{0.05}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.35}\text{Si}$ ),  $\omega_p = 7.1 \times 10^{15} \text{ c}^{-1}$ ,  $\gamma = 4.8 \times 10^{14} \text{ c}^{-1}$  ( $\text{GdTi}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{Si}$ ). Значения  $\omega_p$  и  $\gamma$  позволяют для каждого соединения выделить друдевские вклады в оптическую проводимость  $\sigma_D = \omega_p^2 \gamma / 4\pi(\omega^2 + \gamma^2)$ .

С ростом энергии фотонов (видимая и УФ-области) начинает доминировать механизм квантового поглощения света. Низкоэнергетический спад в зависимости  $\sigma(\omega)$  сменяется при этом подъемом и последующим образованием широкой полосы поглощения. Структура данной полосы индивидуальна для каждого соединения, поскольку



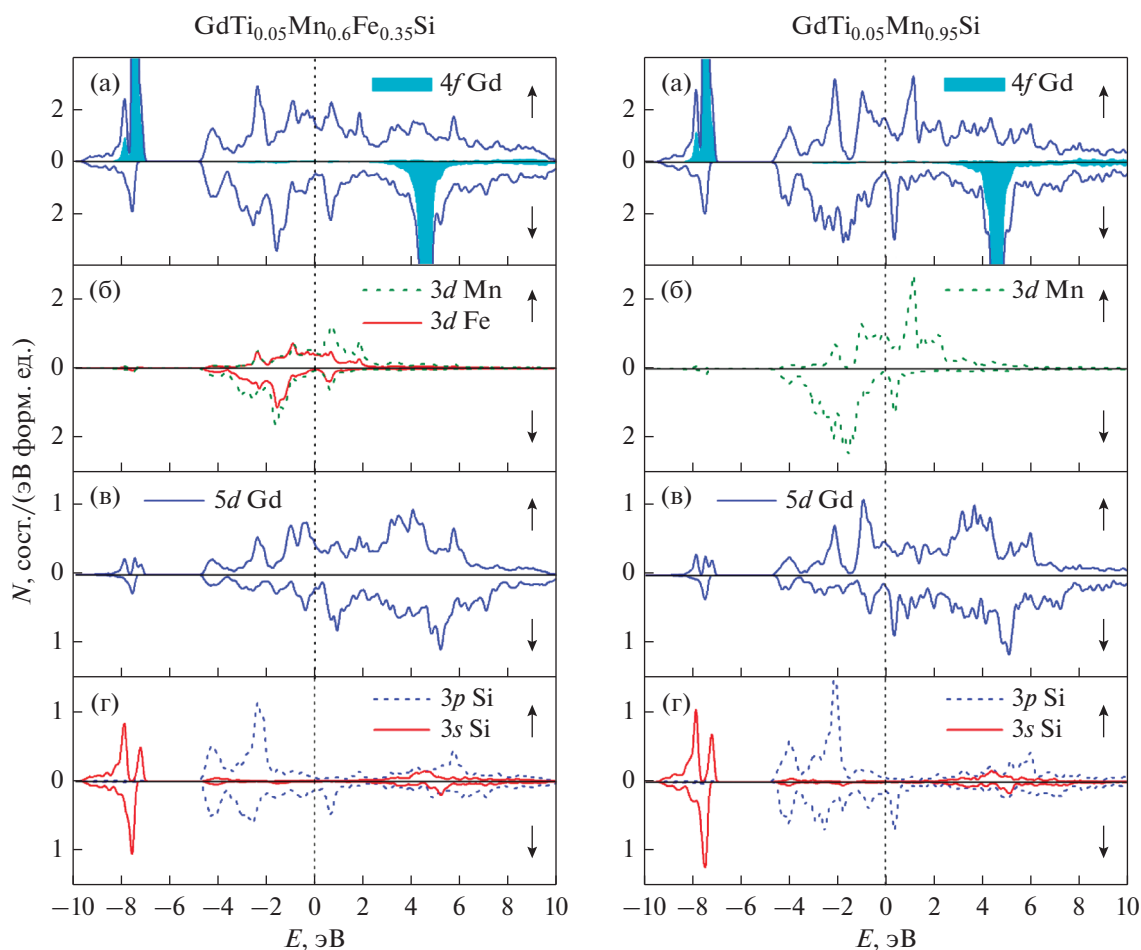


Рис. 2. Полные (а) и парциальные (б–г) плотности электронных состояний соединений  $\text{GdTi}_{0.05}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.35}\text{Si}$  и  $\text{GdTi}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{Si}$ .

ку зависит от строения его энергетического спектра. На кривой  $\sigma(\omega)$  исходного  $\text{GdTi}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{Si}$  выделяется интенсивный максимум при 1.2 эВ, высокоэнергетический край которого демонстрирует плавный спад. По мере увеличения содержания марганца в сплаве (составы с  $x = 0.4$  и  $0.6$ ) высота указанного максимума постепенно снижается. В соединении  $\text{GdTi}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{Si}$  полоса поглощения имеет несколько другой характер дисперсии, указывающий на перенос спектрального веса оптической проводимости в сторону высоких энергий. В спектре  $\sigma(\omega)$  этого соединения максимум при 1.2 эВ проявляется уже в виде довольно размытой структуры, а на высокоэнергетическом крыле в интервале  $\sim 1.5\text{--}3$  эВ образуется широкий наплыв. Таким образом, спектральный профиль фундаментальной полосы оптического поглощения в системе изучаемых соединений в процессе изменения содержания железа, при сохранении локализации основного максимума, претерпевает модификацию как по интенсивности, так и по локализации структурных особенностей.

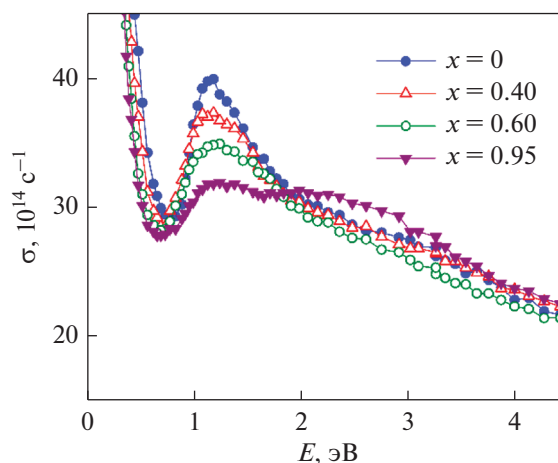
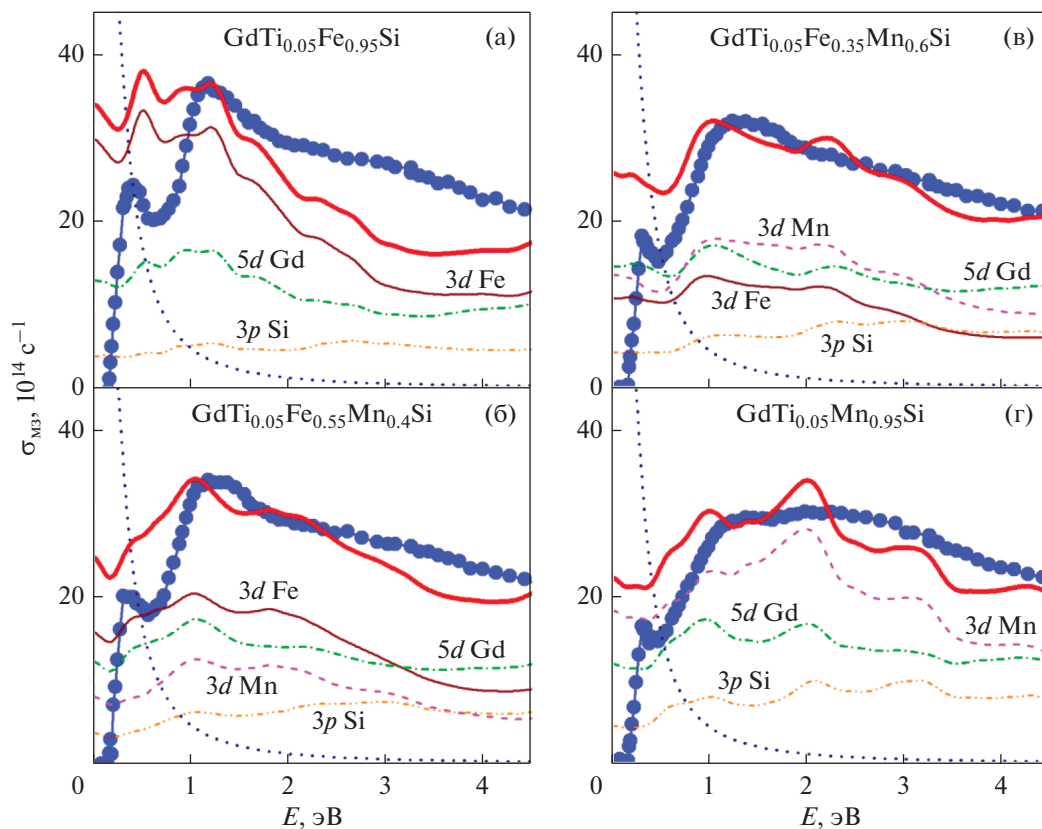


Рис. 3. Энергетические зависимости оптической проводимости соединений  $\text{GdTi}_{0.05}\text{Mn}_x\text{Fe}_{0.95-x}\text{Si}$  ( $x = 0, 0.4, 0.6, 0.95$ ).



**Рис. 4.** Экспериментальные (закрашенные кружки) и рассчитанные (толстые сплошные линии в произвольных единицах) межзонные оптические проводимости соединений  $\text{GdMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$  ( $x = 0, 0.4, 0.6, 1$ ). Пунктир — внутризонный (древский) вклад. На рисунке также показаны рассчитанные вклады от межзонных переходов с участием Fe 3d, Gd 5d, Mn 3d и Si 3p электронных состояний.

Поскольку индивидуальные характеристики наблюдаемых полос межзонного поглощения определяются реальным строением электронных спектров данных материалов, то природу их возникновения можно объяснить с учетом рассчитанных плотностей состояний, представленных на рис. 1 и 2. С этой целью путем вычитания друдевских составляющих из экспериментальных кривых (рис. 3) были выделены вклады в оптическую проводимость, связанные только с межзонным поглощением света  $\sigma_{\text{M3}}(\omega) = \sigma(\omega) - \sigma_{\text{D}}(\omega)$ . Полученные зависимости  $\sigma_{\text{M3}}(\omega)$  представлены для всех четырех соединений на рис. 4. Здесь же в относительных единицах приведены теоретические кривые частотной дисперсии данной характеристики, рассчитанные на базе сверток плотностей электронных состояний ниже и выше  $E_{\text{F}}$  по методу, используемому в [23]. Полная картина межзонного поглощения света складывается при учете суперпозиции вкладов от каждой из двух спин-поляризованных зон. Такие вклады почти равнозначны, поскольку полные плотности электронных состояний всех соединений в двух спиновых направлениях сопоставимы по величине.

Отметим качественный характер такого расчета, поскольку интегральный вклад прямых и непрямых межзонных переходов в формировании  $\sigma_{\text{M3}}(\omega)$  получен при условии их равной вероятности.

Сравнение зависимостей  $\sigma_{\text{M3}}(\omega)$ , полученных из эксперимента и расчета, свидетельствует, что при энергиях, превышающих 0.5–0.6 эВ, общий вид кривых и локализация основных структур показывают определенное соответствие. В частности, для соединений с  $x = 0, 0.4, 0.6$  расчет хорошо воспроизводит максимум при 1.2 эВ, наблюдаемый в эксперименте. Величина данного максимума существенно снижается с понижением содержания железа в сплаве и соответствует тенденции уменьшения полной плотности состояний вблизи уровня Ферми. Для соединения  $\text{GdTi}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{Si}$ , в спектре  $\sigma_{\text{M3}}(\omega)$  которого данная структура проявилась намного слабее, а в окрестности ~2 эВ проявился другой размытый максимум, рассчитанная межзонная оптическая проводимость также качественно отображает соответствующую эмпирическую зависимость. На рис. 4 приведены также расчеты наибольших по величине вкладов в  $\sigma_{\text{M3}}(\omega)$ , связанных с различны-

ми типами энергетических зон. Такие вклады, как следует из рисунка, во всей области энергий формируются за счет квантовых переходов в обеих спиновых подсистемах с участием Fe 3d-, Gd 5d-, Mn 3d- и Si 3p-электронных состояний. Межзонное оптическое поглощение, формируемое с участием других типов электронов, по величине значительно слабее и не показано на рисунке.

В низкоэнергетической области спектра  $E < \sim 1$  эВ при сопоставлении экспериментальных и расчетных кривых  $\sigma_{\text{мз}}(\omega)$  обнаруживается ряд существенных различий. В то время как эмпирические зависимости данного параметра при  $\omega \rightarrow 0$  демонстрируют наличие крутого спада, соответствующего резкому уменьшению межзонного поглощения света, то поведение теоретических кривых в этом интервале указывает на его довольно высокий уровень и на вероятность того, что квантовые переходы могут начинаться почти с нулевой энергии. На наш взгляд, такой характер дисперсии оптической проводимости связан с приближениями, сделанными при расчете, в частности с тем, что квантовые переходы, происходящие в пределах одной энергетической зоны, равновероятны с межзонами. Поэтому величины теоретических  $\sigma_{\text{мз}}(\omega)$  при малых энергиях оказываются завышенными. Это обстоятельство приводит к тому, что низкоэнергетические пики, наблюдаемые в эмпирической зависимости  $\sigma_{\text{мз}}(\omega)$  при энергиях  $\sim 0.2-0.5$  эВ, в расчетных кривых на фоне высоких значений проявились довольно слабо. В целом наблюдаемая картина частотной дисперсии экспериментальных спектров межзонных оптических проводимостей исследуемых соединений  $GdTi_{0.05}Mn_xFe_{0.95-x}Si$  качественно соответствует рассчитанным плотностям их электронных состояний.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние замещения железа марганцем на электронную структуру и оптические свойства ферромагнитных соединений  $GdTi_{0.05}Mn_xFe_{0.95-x}Si$  ( $x = 0, 0.4, 0.6, 0.95$ ). Представлены результаты первопринципных DFT + U расчетов энергетических зависимостей полных и парциальных электронных плотностей состояний, показаны особенности их эволюции в процессе изменения содержания d-элементов.

Вычислены энергетические зависимости оптических проводимостей соединений в области межзонного поглощения света, идентифицированы типы электронных состояний, формирующих данные спектры. Оптические измерения, выполненные эллипсометрическим методом в широком диапазоне длин волн, качественно подтверждают расчетные данные. Показано, что экспериментальные частотные зависимости оптической проводи-

мости в области межзонных электронных переходов, за исключением низкоэнергетического интервала, удовлетворительно воспроизводятся в рамках теоретического расчета. По результатам измерений в инфракрасном диапазоне спектра определены плазменные и релаксационные частоты электронов проводимости.

Результаты исследований, представленные в разделе “Расчет электронной структуры”, получены за счет гранта Российской государственной научной фонда (проект № 18-72-10098). Экспериментальные данные оптических измерений, представленные в разделе “Результаты и обсуждение”, получены в рамках государственного задания Минобрнауки России (темы “Электрон”, № АААА-А18-118020190098-5 и “Магнит”, № АААА-А18-118020290129-5).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gupta S., Suresh K.G. Review on magnetic and related properties of RTX compounds // J. Alloys Compd. 2015. V. 618. P. 562–606.
2. Hu Z., Bao-Gen S. Magnetocaloric effects in RTX intermetallic compounds (R = Gd–Tm, T = Fe–Cu and Pd, X = Al and Si) // Chin. Phys. B 2015. V. 24. № 12. P. 127504.
3. Welter R., Venturini G., Malaman B. Magnetic properties of RFeSi (R = La–Sm, Gd–Dy) from susceptibility measurements and neutron diffraction studies // J. Alloys Compd. 1992. V. 189. № 1. P. 49–58.
4. Napolitano M., Canepa F., Manfrinetti P., Merlo F. Magnetic properties and the magnetocaloric effect in the intermetallic compound GdFeSi // J. Mater. Chem. 2000. V. 10. P. 1663–1665.
5. Włodarczyk P., Hawelek L., Zackiewicz P., Rebeda Roy T., Chrobak A., Kaminska M., Kolano-Burian A., Szade J. Characterization of magnetocaloric effect, magnetic ordering and electronic structure in the  $GdFe_{1-x}Co_xSi$  intermetallic compounds // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 162. P. 273–278.
6. Welter R., Venturini G., Malaman B., Ressouche B. Crystallographic data and magnetic properties of new RTX compounds (R = La–Sm, Gd; T = Ru, Os; X = Si, Ge). Magnetic structure of NdRuSi // J. Alloys Compd. 1993. V. 202. № 1–2. P. 165–172.
7. Chevalier B., Dutine M., Wattiaux A. Influence of hydrogenation and mechanical grinding on the structural and ferromagnetic properties of GdFeSi // Z. Naturforsch 2016. V. 71. № 5. P. 419–424.
8. Nikitin S.A., Ivanova T.I., Tskhadadze I.A. Magnetic properties of  $GdMn_xFe_{1-x}Si$  intermetallic compounds // Acta Phys. Pol. A. 1997. V. 91. № 2. P. 463–466.
9. Nikitin S.A., Ivanova T.I., Tskhadadsze I.A., Skokov K.P., Telegina I.V. Magnetic anisotropy and magnetic properties of RTSi (R = Gd, Y; T = Mn, Fe) compounds // J. Alloys Compd. 1998. V. 280. № 1–2. P. 16–19.
10. Gschneidner K.A., Pecharsky V.K. The influence of magnetic field on the thermal properties of solids // Mater. Sci. Engin. A. 2000. V. 287. № 2. P. 301–310.

11. *Ovtchenkova I.A., Nikitin S.A., Ivanova T.I., Tskhadadze G.A., Skourski Yu.V., Suski W., Nizhankovski V.I.* Magnetic ordering and magnetic transitions in GdMnSi compound // *J. Alloys Comp.* 2008. V. 451. № 1–2. P. 450–453.
12. *Kuchin A., Platonov S., Gaviko V., Yakovleva M.* Magnetic and Structural Properties of GdFe<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>Si // *IEEE Magn. Lett.* 2019. V. 10. P. 2509204.
13. *Anisimov V.I., Lukoyanov A.V., Skornyakov S.L.* Electronic structure and magnetic properties of strongly correlated transition metal compounds // *Phys. Met. Metallogr.* 2018. V. 119. № 13. P. 1254–1258.
14. *Liu X.B., Altounian Z.* First-principles calculation on the Curie temperature of GdFeSi // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 102. № 9. P. 09E103.
15. *Talakesh S., Nourbakhsh Z.* The Density functional study of structural, electronic, magnetic and thermodynamic properties of XFeSi (X = Gd, Tb, La) and GdRuSi compounds // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2017. V. 30. P. 2143–2158.
16. *Baglasov E.D., Lukoyanov A.V.* Electronic structure of intermetallic antiferromagnet GdNiGe // *Symmetry.* 2019. V. 11. P. 737.
17. *Князев Ю.В., Лукоянов А.В., Кузьмин Ю.И., Мухачев Р.Д., Гунта С., Суреш К.Г.* Электронные состояния и оптические спектры соединений ErSn<sub>1,1</sub>Ge<sub>0,9</sub> и TmSn<sub>1,1</sub>Ge<sub>0,9</sub> // *ФММ.* 2020. Т. 121. С. 594–600.
18. *Anisimov V.I., Aryasetiawan F., Lichtenstein A.I.* First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA + U method // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1997. V. 9. № 4. P. 767–808.
19. *Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T., Bunau O., Nardelli M.B., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Cococcioni M., Colonna N., Carnimeo I., Dal Corso A., de Gironcoli S., Delugas P., DiStasio Jr. R.A., Ferretti A., Floris A., Fratesi G., Fugallo G., Gebauer R., Gerstmann U., Giustino F., Gorni T., Jia J., Kawamura M., Ko H.-Y., Kokalj A., Küçükbenli E., Lazzeri M., Marsili M., Marzari N., Mauri F., Nguyen N.L., Nguyen H.-V., Otero-de-la-Roza A., Paulatto L., Poncé S., Rocca D., Sabatini R., Santra B., Schlipf M., Seitsonen A.P., Smogunov A., Timrov I., Thonhauser T., Umari P., Vast N., Wu X., Baroni S.* Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO // *J. Phys.: Condens. Matter* 2017. V. 29. № 18. P. 465901.
20. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. № 18. P. 3865–3868.
21. *Topsakal M., Wentzcovitch R.M.* Accurate projected augmented wave (PAW) datasets for rare-earth elements (RE = La–Lu) // *Comput. Mater. Sci.* 2014. V. 95. P. 263–270.
22. *Gupta S., Suresh K.G., Lukoyanov A.V.* Effect of complex magnetic structure on the magnetocaloric and magneto-transport properties in GdCuSi // *J. Mater. Sci.* 2015. V. 50. P. 5723–5728.
23. *Mazin I.I., Singh D.J., Ambrosch-Draxl C.* Transport, optical, and electronic properties of the half-metal CrO<sub>2</sub> // *Phys. Rev. B.* 1999. V. 59. № 1. P. 411–418.

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.216.2:537.624

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ Dy–Co

© 2021 г. В. О. Васьковский<sup>a, b</sup>, Е. В. Кудюков<sup>a, \*</sup>, Е. А. Степанова<sup>a</sup>, Е. А. Кравцов<sup>a, b</sup>,  
О. А. Аданакова<sup>a</sup>, А. С. Русалина<sup>a</sup>, К. Г. Балымов<sup>a</sup>, А. В. Свалов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

<sup>b</sup>Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

\*e-mail: e.v.kudyukov@urfu.ru

Поступила в редакцию 20.11.2020 г.

После доработки 02.01.2021 г.

Принята к публикации 19.01.2021 г.

Получены систематические данные о структурном состоянии и магнитных свойствах пленок бинарной системы Dy<sub>100-x</sub>Co<sub>x</sub> в широких диапазонах состава ( $0 \leq x < 85$ ), температуры (5–300 К) и магнитного поля (0–70 кЭ). Найдено, что при отсутствии магнитного момента на атомах Co ( $x \leq 50$ ) пленкам свойственно асперомагнитное состояние, в рамках которого наблюдается значительное и немонокотное концентрационное изменение основных магнитных характеристик. В области  $x > 50$  пленки обладают сперимагнитной структурой. Показано, что количественное описание спонтанной намагниченности в таком состоянии возможно в модели молекулярного поля

*Ключевые слова:* структура, асперомагнетизм, сперимагнетизм, моделирование

DOI: 10.31857/S0015323021050120

#### ВВЕДЕНИЕ

Одной из тенденций развития современной физики функциональных магнитных материалов является ориентация на малоразмерные элементы со сложной магнитной структурой, в том числе со свойствами магнитной хиральности [1–3]. Это открывает новую грань интереса к редкоземельным магнетикам – природным носителям неколлинеарного магнетизма и, в частности, к тонким пленкам таких веществ. Естественной основой для возникновения сложных магнитных структур в редкоземельных металлах служит атомная локализация магнитных моментов, сочетающаяся с пространственной осцилляцией косвенного обменного взаимодействия и, как правило, с сильной магнитной анизотропией [4, 5]. В этой связи значительное внимание привлекает Dy [6]. Он относится к числу редкоземельных металлов с относительно высокой температурой упорядочения (178 К). Однако вплоть до 85 К это не приводит к наличию спонтанной намагниченности. Благодаря фрустрации межатомных обменных связей, в базисной плоскости ГПУ-кристаллической решетки Dy образуется антиферромагнитный геликоид. И только при более низких температурах возникает ферромагнитный порядок, сопровождающийся сильной трехосной магнитной анизотропией в базисной плоскости (оси типа *a*) [7].

Определенный потенциал в части реализации неколлинеарного магнетизма имеют и системы с пониженным уровнем атомного порядка, которые наряду с редкоземельными элементами включают металлы группы железа. С одной стороны, таким системам свойственна более широкая температурная область существования магнитного упорядочения [8–11]. Но с другой стороны, в силу специфики РККИ обменного взаимодействия нарушения в регулярности атомной структуры должны задавать специфику магнитной структуры и макроскопических магнитных свойств таких веществ.

Данная работа посвящена исследованию магнетизма Dy в мелкокристаллическом и аморфном состояниях. Первое реализуется естественным образом в тонких пленках Dy, полученных методом ионного распыления, второе – за счет введения кобальта, который наряду с аморфизующим действием оказывает и непосредственное влияние на магнитную структуру Dy.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пленки Dy<sub>100-x</sub>Co<sub>x</sub> осаждали на стекла фирмы Corning методом высокочастотного ионно-плазменного распыления в присутствии на подложке постоянного магнитного поля напряженностью 200 Э. Исходное давление остаточных газов составляло не более  $10^{-6}$  Торр, рабочее давление ар-

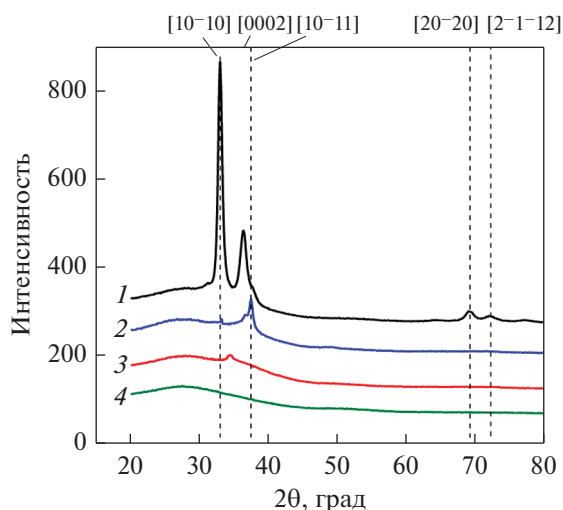


Рис. 1. Дифрактограммы пленок Ду–Со с различным содержанием Со: 1 – 0; 2 – 9.3; 3 – 18.7; 4 – 84.4 ат. %.

гона —  $5.2 \times 10^{-4}$  Торр. Состав пленок варьировали за счет изменения площадей компонент в мозаичной мишени и определяли на рентгено-флуоресцентном спектрометре Rigaku Nanohunter с погрешностью 0.1 ат. %. Структурное состояние анализировали с использованием дифрактометра PANalytical Empyrean в излучении  $\text{CoK}\alpha$ . Номинальная толщина образцов составляла 110 нм и контролировалась с помощью стилусного профилометра Veeco Dektak-150. Все образцы имели защитный слой Та толщиной 5 нм. Магнитные измерения выполняли на СКВИД-магнетометре MPMS XL-7 в температурном диапазоне 5–350 К в магнитном поле напряженностью до 70 кЭ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы ряда пленочных образцов системы  $\text{Dy}_{100-x}\text{Co}_x$ . Они наглядно демонстрируют, что пленки чистого Ду являются поликристаллическими, а введение Со приводит к аморфизации пленочных образцов. Количественная обработка дифрактограммы Ду (кривая 1) дает средний размер кристаллитов  $\sim 22 \pm 2$  нм и параметры гексагональной кристаллической решетки:  $a = 3.64 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.74 \text{ \AA}$ . Тот и другой параметры несколько превышают соответствующие табличные величины (3.63 и 5.62  $\text{ \AA}$  [12]). Однако такого рода отличия типичны для пленок металлов, полученных ионным распылением [13–15]. В рамках бинарной системы Ду–Со признаки кристаллическости проявляются только в области  $x < 20$  (кривые 2, 3). Для пленок с большим содержанием Со наблюдается рентгеноаморфное состояние (кривая 4), которое сохраняется вплоть до максимальных для наших образцов концентраций Со ( $\sim 85$  ат. %).

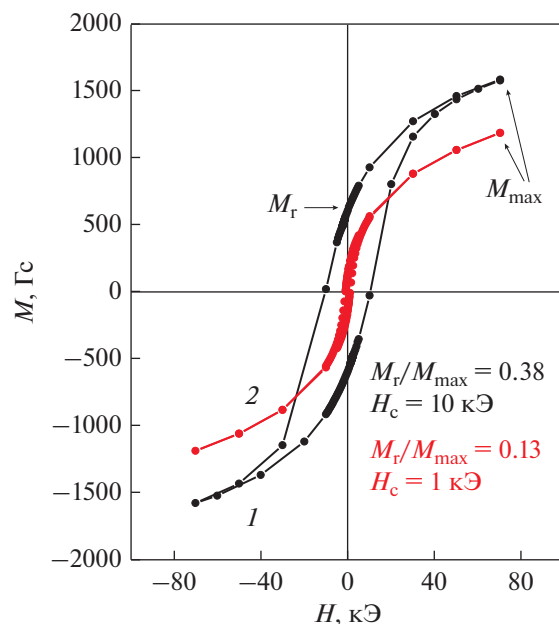


Рис. 2. Петли гистерезиса пленок Ду при разных температурах: 5 (кривая 1); 100 К (кривая 2).

На рис. 2 показаны петли гистерезиса, отражающие температурные изменения в характере перемагничивания пленки Ду. Они получены по следующей измерительной схеме: охлаждение образца от комнатной температуры до 5 К в магнитном поле  $H$  напряженностью +70 кЭ, ориентированном в плоскости пленки; измерение магнитного момента при циклическом изменении поля ( $\pm 70$  кЭ); повышение температуры на один шаг (50 К) при нахождении образца в поле  $H = +70$  кЭ; измерение петли гистерезиса и т.д. Представленные данные показывают, что вблизи основного состояния (5 К) пленки Ду характеризуются большой коэрцитивной силой  $H_c$  при низкой остаточной намагниченности  $M_r$  (рис. 2а). Первое является очевидным следствием высокой магнитной анизотропии поликристаллического материала, но второе не имеет столь однозначной трактовки.

В изотропном ансамбле невзаимодействующих кристаллитов с соответствующим трехосным характером магнитной анизотропии после намагничивания до насыщения  $M_r$  должна составлять около 0.6 от намагниченности насыщения  $M_s$ . Использованных нами полей явно не хватает для магнитного насыщения образца, которому должна соответствовать величина  $M_s$  около 3000 Гс. Однако его магнитная предыстория формировалась таким образом, что позволяла рассчитывать на  $M_r \sim 0.6M_s$ . Эксперимент же дает трехкратно меньшую величину. Это позволяет предположить, что при гелиевых температурах пленочному состоянию Ду отвечает не ферромагнитная, как в массивных кристаллах, а, скорее, асперомагнитная струк-

тура. Причина такого отличия может лежать в повышенной дефектности нанокристаллической пленки, которая формируется как из-за значительного объема межзеренных границ, так и из-за отмеченного выше увеличения параметров кристаллической решетки в целом. Указанная структурная особенность, по-видимому, ведет к значительной дисперсии обменного взаимодействия и образованию фрустраций, задающих асперомагнитное упорядочение.

Предположение о существовании структурно-обусловленного асперомагнетизма позволят объяснить и основные закономерности температурного изменения гистерезисных свойств пленки Dy. Повышение температуры в первую очередь ведет к уменьшению коэрцитивной силы и остаточной намагниченности, в том числе по отношению к ее максимальному значению  $M_{max}$  (ср. петли на рис. 2). Это можно трактовать как ослабление роли кристаллической анизотропии и смещение энергетического баланса в сторону обменного взаимодействия, сильная дисперсия которого при этом сохраняется. С указанной дисперсией связывается и наличие спонтанной намагниченности при температурах, значительно превышающих температуру ферро-антиферромагнитного перехода, свойственного данному редкоземельному металлу.

В целом, температурная зависимость намагниченности, измеренная в фиксированном магнитном поле (0.1 кЭ), показана на рис. 3 (кривая 1). Она получена при непрерывном нагреве образца, предварительно охлажденного до 5 К в присутствии магнитного поля (+70 кЭ). Заметим, что в реперных точках значения намагниченности на ней практически совпадают с  $M_r$  определенными из петель гистерезиса. Таким образом, представленная кривая наглядно иллюстрирует факт сохранения спонтанной намагниченности вплоть до  $T \sim 120$  К, т.е. примерно до середины той температурной области, в которой кристаллам Dy свойственен антиферромагнитный порядок. Выше указанной температуры спонтанная намагниченность и магнитный гистерезис отсутствуют, но нелинейность кривых намагничивания еще сохраняется на значительном температурном промежутке. Только при  $T \geq 200$  К зависимости  $M(H)$  приобретают линейный характер, свойственный парамагнитному состоянию.

Температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости  $1/\chi$  также представлена на рис. 3 (кривая 2). Как видно, при  $T \geq 200$  К она практически линейна и может быть аппроксимирована известной формулой

$$\frac{1}{\chi} = \frac{3kT}{Nm^2} \quad (1)$$

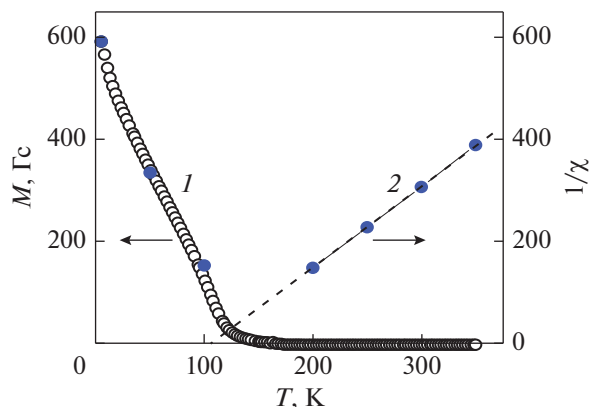


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности (кривая 1) и обратной восприимчивости (кривая 2) пленки Dy. Данные получены при нагреве в поле 0 кЭ (открытые символы) или из петель гистерезиса (синие точки).

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $N$  – плотность носителей магнитного момента,  $m$  – величина элементарного магнитного момента. Эту формулу часто применяют для определения  $m$ . Но в нашем случае более информативно найти из нее число  $N$  и пересчитать на плотность пленки  $\rho$ , используя табличное значение магнитного момента атома Dy –  $10.6 \mu_B$  [16]. Соответствующая величина  $\rho$  оказалась равной  $7.2 \text{ г/см}^3$ . Как и следовало ожидать, она несколько меньше плотности металла, которая по [13] составляет  $8.44 \text{ г/см}^3$ .

Пленки типа редкоземельный металл (R) – металл группы железа (T) сочетают в себе локализованный магнетизм  $4f$ - и коллективизированный магнетизм  $3d$ -переходных элементов. При этом расщепление  $3d$ -зоны, отвечающее за величину намагниченности T-подсистемы, зависит от соотношения R и T компонентов [17, 18]. В частности, для Co магнитный момент в расчете на один атом монотонно уменьшается от  $1.7 \mu_B$  для чистого Co до нуля при эквиатомном составе. Таким образом, для пленок  $\text{Dy}_{100-x}\text{Co}_x$  величина  $x \sim 50$  условно делит бинарную систему на две концентрационные области. В первой ( $x < 50$ ) Co не несет магнитного момента, во второй ( $x > 50$ ) – выступает как активный магнитный элемент. В соответствии с этим рассмотрение магнитных свойств целесообразно разбить на две части, начав с низкокобальтовых составов.

На рис. 4 показаны низкотемпературные ( $T = 5$  К) петли гистерезиса образцов с разным содержанием Co. Их анализ с учетом петли гистерезиса чистого Dy (рис. 2) позволяет констатировать следующее. На начальной стадии легирования кобальтом наиболее выраженными закономерностями являются увеличение высокополевой магнитной восприимчивости и ослабление магнитного гистерезиса. Иными словами, уменьшается “жест-

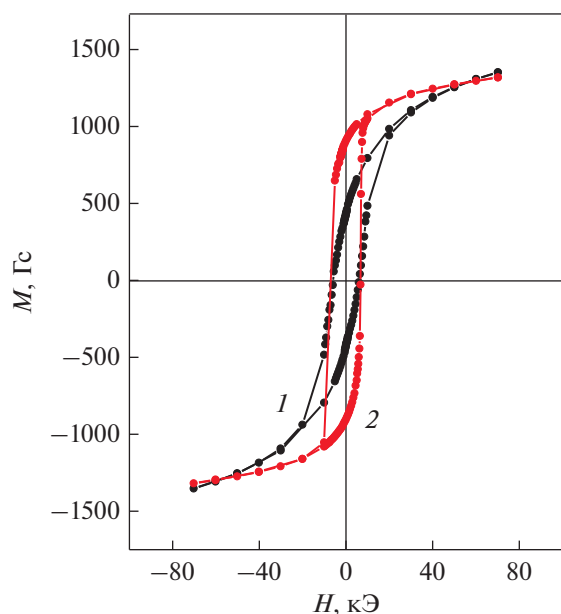


Рис. 4. Петли гистерезиса, измеренные при температуре 5 К на пленках Dy—Co с разным содержанием Co: 9.3 (кривая 1); 38.7 ат. % (кривая 2).

кость” асперомагнитной структуры. При большем содержании Co добавляются новые закономерности. На фоне уменьшения максимальной намагниченности возрастают остаточная намагниченность и коэрцитивная сила, а форма петли становится похожей на прямоугольную.

В целом, концентрационные зависимости основных гистерезисных характеристик ( $M_{\max}$ ,  $M_r$ ,  $H_c$ ) показаны на рис. 5. Как видно, главной их особенностью является немонотонность, что говорит о присутствии как минимум двух тенденций в изменении свойств, обусловленных различными причинами. К числу таких причин, с одной стороны, можно отнести аморфизацию пленок Dy—Co (см. дифрактограммы на рис. 1), которая, по-видимому, главенствует в низкокобальтовой области. Очевидно, что переход от нанокристаллического к аморфному состоянию приводит к деградации кристаллической магнитной анизотропии. Но локальная магнитная анизотропия при этом остается, обеспечивая довольно высокий уровень  $H_c$ . Аморфизация сказывается и на межатомных обменных связях, усиливая их фрустрацию и приводя тем самым к уменьшению спонтанной намагниченности основного состояния.

С другой стороны, Co вносит изменения в электронную структуру бинарной системы. Вероятно, такие изменения способствуют усилению косвенного обменного взаимодействия (причем, положительного) между редкоземельными атомами. Этот фактор становится определяющим в области  $x > 10$  и задает рост  $M_r$  вплоть до  $x \sim 50$ , не-

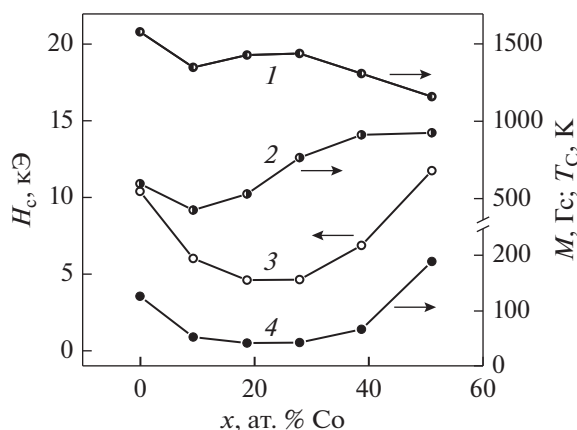


Рис. 5. Концентрационные зависимости максимальной намагниченности при  $H = 70$  кЭ (кривая 1), остаточной намагниченности (кривая 2), коэрцитивной силы (кривая 3) и температуры Кюри (кривая 4) в пленках  $Dy_{100-x}Co_x$ .

смотря на уменьшение плотности магнитных атомов. Интересно, что при  $x > 20$  это сопровождается ростом  $H_c$ , который можно связать с усилением локальной магнитной анизотропии. Кривая 4 на рис.5 иллюстрирует концентрационное изменение температуры Кюри  $T_c$ . Как видно, зависимость  $T_c(x)$  также является немонотонной функцией и лучше всего коррелирует с ходом кривой  $H_c(x)$ , показывая, что переход от деградации к усилению магнетизма происходит в концентрационной области  $20 < x < 30$ .

Аморфные пленки R—T с высоким содержанием  $3d$ -элементов исследованы значительно подробнее, чем их R-обогащенные аналоги. В первую очередь это относится к системам Gd—T. Они характеризуются коллинеарным ферромагнетизмом, поддающимся хорошему представлению в модели молекулярного поля [20]. Не обойдены вниманием и системы типа R—Co, где R = Tb, Dy. В них реализуется неколлинеарная (сперимагнитная) структура [20–22]. Однако для описания макроскопических магнитных свойств, в частности, спонтанной намагниченности, эффективным может оказаться и модель двухподрешеточной магнитной структуры. Ниже представлены экспериментальные данные по свойствам системы Dy—Co, которые могут быть основой такого описания.

На рис. 6 показаны петли гистерезиса пленок разного состава, измеренные при 5 К. Они иллюстрируют две основные закономерности концентрационных изменений. С увеличением содержания Co происходит уменьшение остаточной намагниченности при сохранении формы петли, близкой к прямоугольной, и значительное понижение коэрцитивной силы. Первое является следствием появления магнитного упорядочения в Co-подсистеме. Ее намагниченность, благодаря отри-



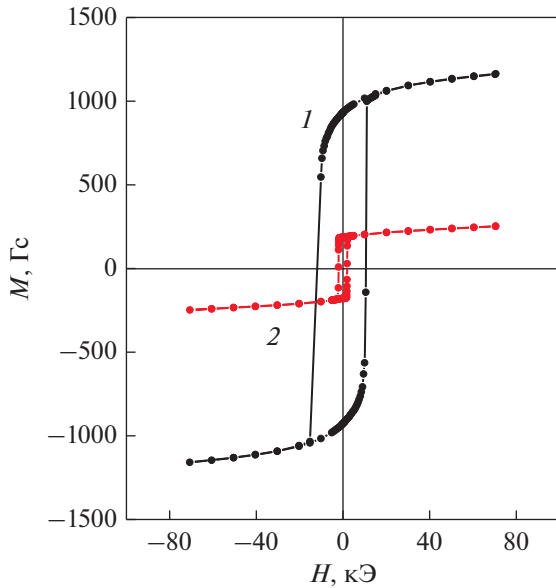


Рис. 6. Петли гистерезиса, измеренные при температуре 5 К на пленках Dy–Co с разным содержанием Co: 51 (кривая 1); 84.4 (кривая 2) ат. %.

цательному обменно-взаимодействию между Co и Dy, ориентируется противоположно результирующей намагниченности редкоземельной подсистемы. Другими словами, формируется сперимагнитная структура. Второе связано с подавлением локальной магнитной анизотропии Dy за счет уменьшения его концентрации и сильного обменного влияния со стороны Co.

Количественное описание указанных тенденций дано на рис. 7а. Как видно,  $H_c$  изменяется равномерно во всем представленном диапазоне составов, а  $M_r$  более резко уменьшается при  $x > 60$ . Это обусловлено интенсивным нарастанием роли Co-составляющей намагниченности как за счет увеличения относительного количества атомов, так и за счет роста их среднего магнитного момента ( $m_{Co}$ ). Информация о  $m_{Co}$  в аморфных пленках типа R–Co, позаимствованная из [18], приведена на рис. 7б (кривая 1). В совокупности с экспериментальными данными по  $M_r$  (рис. 7а) это позволяет определить составляющую атомных моментов Dy ( $m_{Dy}$ ), антипараллельную намагниченности Co-подсистемы (рис. 7б, кривая 2). Как видно, зависимость  $m_{Dy}(x)$  является монотонно возрастающей. Фактически это означает уменьшение угла раствора конуса магнитных моментов атомов Dy в сперимагнитной структуре из-за усиления, упорядочивающего действия обменной R–T-связи.

Переходя от основного состояния к характеристике температурного изменения магнитных свойств пленок Dy–Co, можно констатировать, что качественно оно очень схоже с тем, что наблюдается в системе Gd–Co, обладающей кол-

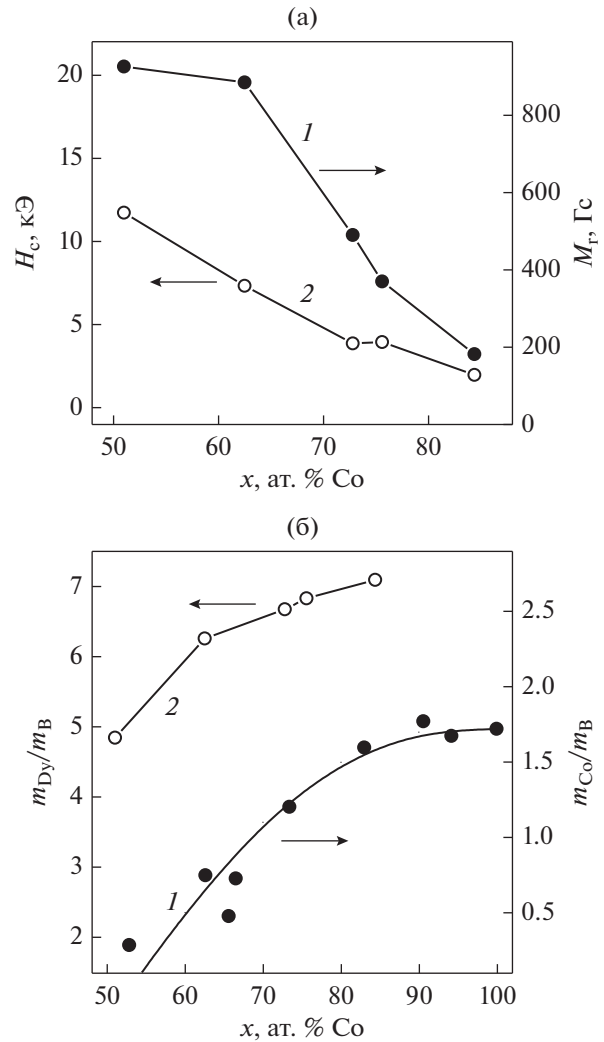
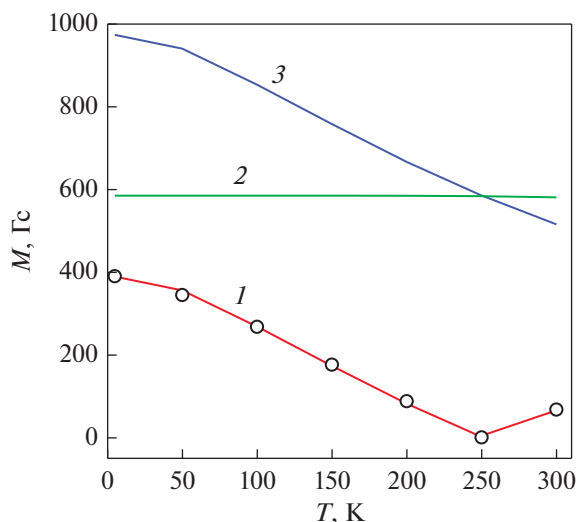


Рис. 7. Концентрационные зависимости: а – остаточной намагниченности (кривая 1) и коэрцитивной силы (кривая 2) пленок Dy–Co при  $T = 5$  К; б – усредненных атомных магнитных моментов Co (кривая 1) [18] и Dy (кривая 2).

линейным ферримагнетизмом. В этой связи имеет смысл проанализировать применимость феноменологической теории спонтанной намагниченности, хорошо зарекомендовавшей себя в случае Gd–Co [23] и для системы Dy–Co. Указанная теория основана на модели молекулярного поля, которая предполагает представление спонтанной намагниченности  $M_s$  коллинеарного ферримагнетика, содержащего в нашем случае редкоземельную и кобальтовую магнитные подрешетки в форме:

$$M_s(x, T) = |M_R(x, T = 0) B_R(\chi_R) - M_T(x, T = 0) B_T(\chi_T)|, \quad (2)$$

где  $M_i(x, T = 0)$  – подрешеточные намагниченности основного состояния,  $B_i(\xi_i)$  – функции



**Рис. 8.** Температурные зависимости спонтанной намагниченности (кривая 1), намагниченностей подрешеток Co (кривая 2) и Dy (кривая 3), рассчитанные для пленки  $Dy_{24.4}Co_{75.6}$ . Точками показаны экспериментальные значения остаточной намагниченности данного образца.

Бриллюэна, описывающие температурное изменение подрешеточных намагниченностей. Аргумент функции Бриллюэна представляет собой отношение энергии подрешеточной намагниченности основного состояния в соответствующем молекулярном поле  $H_i^*$  к тепловой энергии. Молекулярное поле для каждой магнитной подрешетки имеет внутривидовую и междовидовую составляющие и определяется выражением:

$$H_i^* = \lambda_{ii}(x) M_i(x, T) + \lambda_{ij}(x) M_j(x, T), \quad (3)$$

где  $\lambda_{ii}(x)$  и  $\lambda_{ij}(x)$  – параметры молекулярного поля, которые для случая аморфного состояния в соответствии с [24] довольно просто сводятся к обменным интегралам  $J_{TT}$ ,  $J_{TR}$ ,  $J_{RR}$ . Эти величины являются параметрами феноменологической теории и определяются только путем аппроксимации экспериментальных зависимостей  $M_s(T)$  формулой (2).

Важным элементом представленной расчетной схемы является также определение подрешеточных намагниченностей в основном состоянии. Для коллинеарного ферромагнетика типа Gd–Co величина  $M_R(x, T=0)$  задается как сумма магнитных моментов редкоземельных атомов в единице объема, а  $M_T(x, T=0)$  определяется из экспериментального значения  $M_s(x, T=0)$ . Для сперимагнетика Dy–Co такой подход неприемлем. Поэтому мы использовали альтернативный вариант, задавая  $M_T(x, T=0)$  в соответствии с концентрационной зависимостью среднего атомного магнитного момента Co (рис. 7б, кривая 1) и определяя  $M_R(x, T=0)$  с использованием экспе-

риментальных данных. На рис. 8 в качестве примера приведены результаты моделирования температурных зависимостей спонтанной и подрешеточных намагниченностей пленки  $Dy_{24.4}Co_{75.6}$ . Расчетные зависимости  $M_R(T)$ ,  $M_T(T)$  и  $M_s(T)$  показаны линиями. Они получены для плотности образца  $7.3 \text{ г/см}^3$  и подгоночных параметрах  $J_{TT}$ ,  $J_{TR}$ ,  $J_{RR}$ , равных  $233 \times 10^{-16}$ ,  $20.6 \times 10^{-16}$ ,  $0.84 \times 10^{-16}$  эрг, соответственно. Порядок приведенных величин хорошо согласуется с данными, полученными для системы Gd–Co [20, 23, 24]. Точками на рисунке показаны экспериментальные значения  $M_T(T)$ , найденные из петель гистерезиса, которые можно считать эквивалентными соответствующим значениям спонтанной намагниченности. Как видно, имеет место весьма хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных. Это говорит о применимости феноменологической теории ферромагнетизма для количественного описания макроскопических магнитных свойств R–T сперимагнетика.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в работе результаты дают систематическую характеристику структурных и магнитных свойств пленок Dy и бинарной системы  $Dy_{100-x}Co_x$ , полученных ионным высокочастотным распылением. В частности, показано, что нанокристаллическим пленкам Dy в основном состоянии свойственна асперомагнитная структура, в формировании которой участвуют сильная кристаллическая анизотропия и фрустрация межатомных обменных связей. Последнее является вероятной причиной того, что температура Кюри пленок Dy значительно выше, чем это свойственно массивным образцам. Основной структурной особенностью бинарной системы Dy–Co является аморфизация, которая распространяется на весьма широкий концентрационный диапазон ( $20 < x < 85$ ). Аморфизация, с одной стороны, и определенное изменение электронной структуры бинарной системы, с другой стороны, ведут к немонокотонным концентрационным зависимостям ее основных магнитных свойств даже при отсутствии магнитного момента на атомах Co ( $x \leq 50$ ). В высококобальтовой области ( $x > 50$ ) пленкам свойственна сперимагнитная структура, в рамках которой возможно хорошее количественное описание спонтанной намагниченности с использованием теории молекулярного поля и ряда модельных приближений, сформулированных ранее для коллинеарной ферромагнитной системы типа Gd–Co.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ “Аспирант” № 19-32-90082\19, при использовании оборудования УЦКП “Современные нанотехнологии” УрФУ, при использовании оборудования Центра коллективного

пользования “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Streubel R., Lambert C.-H., Kent N., Ercius P., N'Diaye A.T., Ophus C., Salahuddin S., Fischer P.* Experimental Evidence of Chiral Ferrimagnetism in Amorphous GdCo Films // *Adv. Mat.* 2018. V. 30. P. 1800199.
2. *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. V. 121. P. 688–695.
3. *Антропов Н.О., Кравцов Е.А., Хайдуков Ю.Н., Рябухина М.В., Проглядо В.В., Вешке О., Устинов В.В.* Когерентная веерная магнитная структура в сверхрешетках Fe/Gd // *Письма в ЖТФ.* 2018. V. 108. P. 361–366.
4. *Venito L., Ward R.C.C., Blamire M.G.* Positive magnetoresistance induced by fan-type phases in a spin-spiral magnet // *Phys. Rev. B.* 2013. V. 88. P. 224407.
5. *Tankeev A.P., Borich M.A., Smagin V.V.* Dynamics of a Spiral Magnetic Structure in an External Magnetic Field // *Phys. Met. Metallogr.* 2014. V. 115. P. 425–436.
6. *Девятириков Д., Васьковский В.О., Жакетов В.Д., Кравцов Е.А., Макарова М.В., Проглядо В.В., Степанова Е.А., Устинов, В.В.* Магнитные свойства тонких пленок Dy, выращенных на подложках Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различной кристаллографической ориентацией // *ФММ.* 2020. V. 121. P. 1229–1233.
7. *Taylor K.* Intermetallic Compounds of the Rare Earth Metals: Mir, Moscow, 1974. 221 с.
8. *Agui A., Mizumaki M., Asahi T., Sayama J., Matsumoto K., Morikawa T., Matsushita T., Osaka T., Miura Y.* Incident angle dependence of MCD at the Dy M<sub>5</sub>-edge of perpendicular magnetic Dy<sub>x</sub>Co<sub>100-x</sub> films // *J. Alloys Comp.* 2006. V. 208–412. P. 741–745.
9. *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. Metal.* 2017. V. 118. P. 1263–1299.
10. *Balytov K.G., Kudryukov E.V., Vas'kovskiy V.O., Adanakova O.A., Kulesh N.A., Stepanova E.A., Rusalina A.S.* Magnetism of amorphous Dy–Tb–Co-type films // *J. Phys. Conf.* 2019. V. 1389. P. 012014.
11. *Ma L.Y., Tang B.Z., Chan K.C., Zhao L., Tang M.B., Ding D., Kia L.* Formability and magnetic properties of DyCo binary amorphous alloys // *AIP Advances.* 2018. V. 8. P. 075215.
12. *Persson K.* Materials Data on Dy (SG:194) by Materials Project. 2016. <https://doi.org/10.17188/1312720>
13. *Takesako K., Okayama Y., Kawabata K.* Dependence of substrate dc bias voltage on structural properties of nickel thin films using magnetron sputtering with multipolar magnetic plasma confinement assisted by inductively coupled plasma // *J. Vacuum Soc. Japan.* 2006. V. 49. P. 156–158.
14. *Cheng F., Jiang C., Wu J.* Effect of substrate temperatures on texture in thin films by magnetron sputtering // *Materials Letters.* 2005. V. 59. P. 1530–1532.
15. *Lopez Anton R., Gonzales J.A., Andres J.P., Kurlyandskaya G.V., Svalov A.V.* Structural and Magnetic Properties of Ni<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>/Ti Nanoscale Multilayers // *Nanomaterials.* 2018. V. 8. P. 780.
16. *Kudrevatykh N.V., Volegov A.S.* Magnetism of rare earth metals and their intermetallic compounds: UrFU, Yekaterinburg, 2015. 29 p.
17. *Vas'kovskiy V.O., Adanakova O.A., Kudryukov E.V., Stepanova E.A., Rusalina A.S., Balytov K.G.* Magnetism of Dy–Co system amorphous films // *AIP Conf. Proc.* 2019. V. 2174. P. 020161.
18. *Васьковский В.О., Адаканова 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. V. 57. P. 1125–1130.
19. *Uchiyama S.* Magnetic properties of rare earth-cobalt amorphous films // *Mater. Chem. Phys.* 1995. V. 42. P. 38–44.
20. *Hansen P., Clausen C., Much G., Rosenkranz M., Witter K.* Magnetic and magneto-optical properties of rare-earth transition-metal alloys containing Gd, Tb, Fe, Co // *J. Appl. Phys.* 1989. V. 66(2). P. 756.
21. *Bhatt R.S., Ye L.X., Luo Y.C., Wu T.H.* Study of RE<sub>x</sub>–Fe<sub>100-x</sub> (RE = Tb, Dy, Gd) ferrimagnets for SOT application // *J. Appl. Phys.* 2019. V. 125. P. 113902.
22. *Betz J., Mackay K., Givord D.* Magnetic and magnetostrictive properties of amorphous Tb<sub>(1-x)</sub>Co<sub>x</sub> thin films // *JMMM.* 1999. V. 207. P. 180–187.
23. *Svalov A.V., Adanakova O.A., Vas'kovskiy V.O., Balytov K.G., Larranaga A., Kurlyandskaya G.V.* Thickness dependence of magnetic properties of thin amorphous ferrimagnetic rare earth–transition metal multilayers // *JMMM.* 2018. V. 459. P. 57–60.
24. *Kobliska R.J., Gangulee A., Cox D.E., Bajorek C.H.* Temperature dependence of the magnetic properties amorphous Co–Gd–Mo thin films // *IEEE Trans. Magn.* 1977. V. 13(6). P. 1762–1767.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ  
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622.3:537.621

АНИЗОТРОПИЯ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ  
ПРОНИЦАЕМОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛА  $Nd_{1.9}Ce_{0.1}CuO_{4+\delta}$

© 2021 г. А. С. Клепикова<sup>а</sup>, Т. Б. Чарикова<sup>а</sup>, М. Р. Попов<sup>а, \*</sup>,  
А. Б. Ринкевич<sup>а</sup>, Д. В. Перов<sup>а</sup>, Е. А. Кузнецов<sup>а, б</sup>

<sup>а</sup>Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

<sup>б</sup>ФГАОУВО Российский государственный профессионально-педагогический университет,  
ул. Машиностроителей, 11, Екатеринбург, 620012 Россия

\*e-mail: popov\_mr@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 17.12.2020 г.

После доработки 21.12.2020 г.

Принята к публикации 30.12.2020 г.

Исследованы диэлектрические и магнитные свойства объемного монокристалла  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4+\delta}$  при  $x = 0.1$ . Обнаружена анизотропия полевых и температурных зависимостей удельной намагниченности. Величина удельной намагниченности в магнитном поле, направленном параллельно плоскостям  $CuO_2$  больше, чем в перпендикулярном направлении, что связано с дополнительным вкладом магнитных моментов ионов неодима. При этом в плоскостях  $CuO_2$  при ориентации магнитного поля  $H$  перпендикулярно плоскостям  $CuO_2$ , при температурах  $T < 100$  К существует область антиферромагнитного взаимодействия между ионами, которая не наблюдается при ориентации магнитного поля, направленного параллельно плоскостям  $CuO_2$ . Микроволновые исследования показали наличие сильной дисперсии диэлектрической проницаемости, что свидетельствует о существовании собственной резонансной частоты, значение которой находится вне частотного интервала выполненных измерений.

**Ключевые слова:** анизотропия, диэлектрическая проницаемость, магнитный момент

**DOI:** 10.31857/S0015323021050065

ВВЕДЕНИЕ

Соединение  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4+\delta}$  – сверхпроводник с электронным типом проводимости, который имеет объемно-центрированную кристаллическую решетку и соответствует тетрагональной  $T$ -фазе. Этот сверхпроводник имеет только одну плоскость  $CuO_2$  на элементарную ячейку, не имеет медных цепочек и апексных атомов кислорода между соседними проводящими плоскостями. В связи с этим  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4+\delta}$  обладает ярко выраженными двумерными свойствами [1, 2].

Чистый  $Nd_2CuO_4$  является диэлектриком, и сверхпроводимость появляется только у твердых растворов на основе этого соединения  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4+\delta}$  ( $0.135 \leq x \leq 0.20$ ) при дополнительном отжиге в бескислородной атмосфере, температура сверхпроводящего перехода  $T_c \sim 24$  К для  $x = 0.145$  при оптимальном легировании [2–5].

Хорошо известно, что электронная структура высокотемпературных сверхпроводников из оксида меди имеет сильную анизотропию, которая обычно проявляется как металлическая температурная зависимость сопротивления вдоль плос-

кости  $ab$  и полупроводниковая – вдоль оси  $c$ . При оптических измерениях в нормальном состоянии вдоль оси  $c$  наблюдается край поглощения в инфракрасной области спектра, в отличие от металлоподобных спектров вдоль плоскости  $ab$ . В сверхпроводящем состоянии наблюдается резкий край отражения вдоль оси  $c$  в дальней инфракрасной области. Край отражения рассматривается как плазменный край конденсированных носителей в сверхпроводящем состоянии, а частота края определяется пересечением нуля частотной зависимостью действительной части диэлектрической проницаемости [6].

Более ранние микроволновые эксперименты на  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4+\delta}$  в плоскости  $CuO_2$  оказались совместимыми с обычными предсказаниями Бардина–Купера–Шриффера для  $s$ -волн [7]. Однако последние данные, включая квантование потока [8] и глубину проникновения в микроволновом [9] и высокочастотном диапазонах [10], предоставили убедительные экспериментальные доказательства  $d$ -волновой симметрии состояния спаривания [11].

В отличие от ряда экспериментов в плоскости  $ab$ , существует минимальная информация о свойствах  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  вдоль оси  $c$ , в первую очередь из-за малых размеров образцов в этом направлении. Большинство подобных экспериментов [5] было выполнено на керамических образцах  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ . В качестве альтернативы, метод скользящего отражения известен как мощный метод выявления свойств сильно анизотропных сверхпроводников вдоль оси  $c$  [11, 12].

Также широко изучают магнитные свойства высокотемпературных сверхпроводников с электронной проводимостью, поскольку было высказано предположение, что антиферромагнитное взаимодействие между ионами  $\text{Cu}$  в слоях играет важную роль в возникновении сверхпроводящего состояния [13, 14].

В нашей предыдущей работе [15] была исследована анизотропия удельной намагниченности и магнитной восприимчивости в монокристаллических пленках с различной ориентацией оси  $c$   $\text{Nd}_{1.82}\text{Ce}_{0.18}\text{CuO}_4$  с оптимальным отжигом. Была обнаружена сильная анизотропия магнитной восприимчивости  $\chi(H)$  при  $H < 10$  кЭ, что связывали с антиферромагнитными флуктуациями и флуктуациями параметра порядка. В слабом магнитном поле  $H = 100$  Э также существует сильно анизотропная температурная зависимость магнитной восприимчивости, что связано с различным магнитным упорядочением редкоземельных магнитных ионов  $\text{Nd}^{3+}(\text{Ce}^{4+})$  при разной ориентации внешнего магнитного поля по отношению к проводящим плоскостям  $\text{CuO}_2$ . В этом случае наличие остаточного антиферромагнитного упорядочения ионов меди даже в перелегированной области ( $x > 0.15$ ) приводит к магнитной анизотропии в проводящих плоскостях. При температуре  $T < 30$  К флуктуации антиферромагнитного упорядочения приводят к уменьшению магнитной восприимчивости вдоль  $\text{CuO}_2$ , что может указывать на наличие антиферромагнитных спиновых флуктуаций несколько выше температуры сверхпроводящего перехода и появление флуктуаций параметра порядка в проводящих плоскостях  $\text{CuO}_2$  в интервале температур  $T \sim 10\text{--}30$  К. Дополнительный вклад магнитного момента ионов  $\text{Nd}$  в суммарный магнитный момент наблюдали, в частности, в низкотемпературной области [15].

В данной работе проведено комплексное исследование магнитных и микроволновых диэлектрических свойств несверхпроводящего оптимально отожженного ( $\delta \rightarrow 0$ ) соединения  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  с содержанием церия 10% в плоскости  $\text{CuO}_2$  и между плоскостями  $\text{CuO}_2$  с целью получения данных анизотропного поведения магнитных и диэлектрических характеристик в

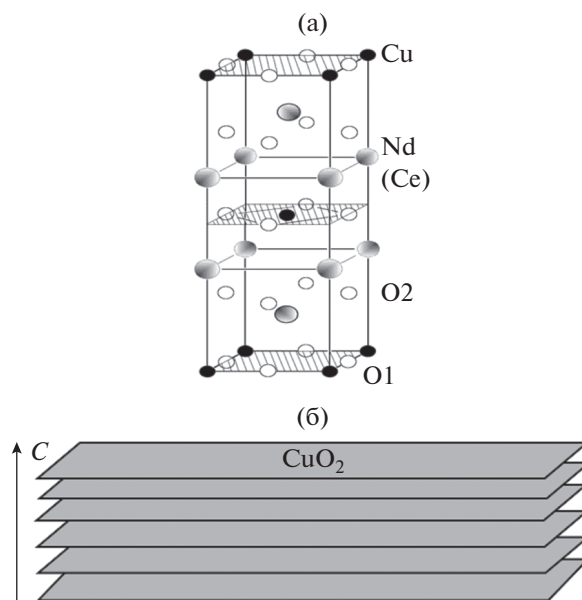


Рис. 1. Структура образца (а) и схематический вид (б).

области квантового фазового перехода антиферромагнетик-сверхпроводник.

## ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объемные монокристаллы  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  с  $x = 0.1$  были выращены из расплава в керамическом тигле Леонюк (МГУ) и представляли собой пластины толщиной  $d = 0.4$  мм, длиной  $a = 4.5$  мм и шириной  $b = 4.0$  мм. Ориентация монокристалла была определена с помощью рентгеновского аппарата УРС-55. Объемные монокристаллы  $\text{Nd}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4$  имеют объемно-центрированную кристаллическую решетку и соответствует  $T'$ -фазе (рис. 1а). Ионы кислорода  $\text{O}$  из вершинных положений сдвинуты в узлы на гранях тетрагональной ячейки, таким образом структуру соединения схематически можно представить в виде набора проводящих плоскостей  $\text{CuO}_2$ , разделенных непроводящими буферными  $\text{Nd}(\text{Ce})\text{O}$ -слоями (рис. 1б).

Магнитные измерения выполнены на установке MPMS-5XL. Были измерены кривые намагничивания при нескольких температурах и температурная зависимость магнитного момента. Магнитный момент определялся для двух ориентаций магнитного поля: параллельно и перпендикулярно плоскостям  $\text{CuO}_2$ .

Температурные зависимости магнитного момента получены в интервале температур  $T = 4.2\text{--}300$  К после предварительного охлаждения образца до температуры 4.2 К в отсутствие внешнего магнитного поля.

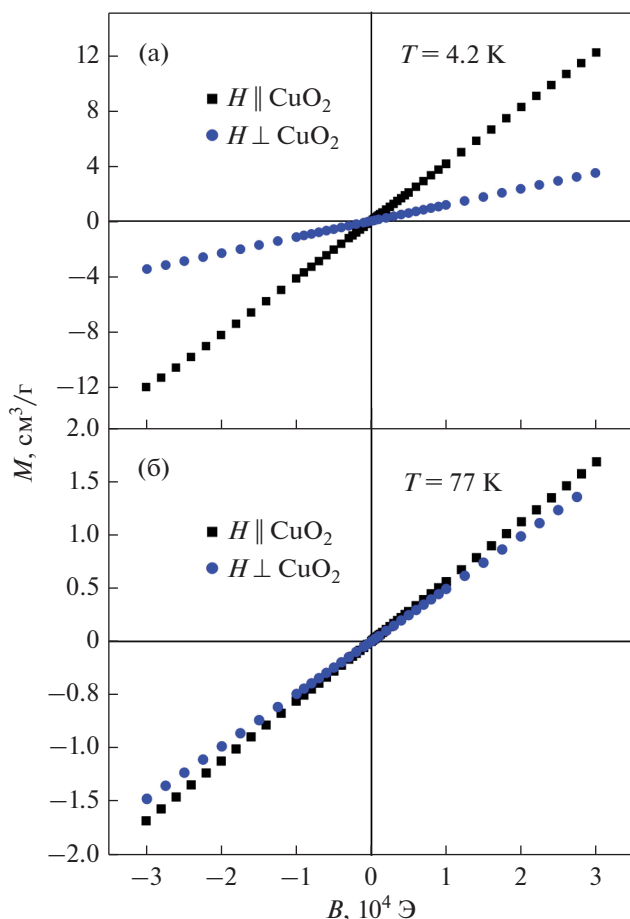


Рис. 2. Кривые намагничивания при  $T = 4.2$  (а) и  $77$  К (б) монокристалла  $\text{Nd}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4+\delta}$ .

Для измерения полевой зависимости магнитного момента образец был охлажден до нужной температуры, после чего было приложено внешнее магнитное поле в диапазоне от  $-30$  до  $+30$  кЭ.

Микроволновые исследования выполнены в частотном интервале от  $53$  до  $78$  ГГц при комнатной температуре по методике, описанной в [16]. Образец помещали в поперечное сечение стандартного прямоугольного волновода, работающего на моде  $H_{10}$ . Размеры волновода:  $3.6 \times 1.8$  мм, толщина образца  $d = 0.4$  мм. Волновой вектор электромагнитной волны  $\mathbf{k}$  был направлен параллельно оси  $c$ , т.е. перпендикулярно  $\text{CuO}_2$  плоскостям. Вектор микроволнового электрического поля лежал в плоскости  $\text{CuO}_2$ . Микроволновое магнитное поле было расположено в горизонтальной плоскости, параллельно большей стороне волновода. С помощью измерителя коэффициента стоячей волны и отражения были получены модули коэффициента прохождения  $D$  и коэффициента отражения  $R$  и их частотные зависимости. Полученные значения  $D$  и  $R$  использованы для определения комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$  [16, 17].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены зависимости удельной намагниченности от магнитного поля в диапазоне магнитных полей  $H = (-30 \dots +30)$  кЭ при двух фиксированных температурах:  $T = 4.2$  и  $77$  К.

Как было установлено ранее [3, 18, 19], соединение  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  с содержанием церия 10% не является сверхпроводящим даже при оптимальном отжиге в бескислородной атмосфере ( $\delta \rightarrow 0$ ), однако находится в непосредственной близости к сверхпроводящей области: уже при содержании церия  $x = 0.135$  в оптимально отожженных соединениях наблюдается переход в сверхпроводящее состояние (СП переход) при температуре  $T \sim 21.1$  К [20].

В изученном интервале магнитных полей и температур при двух ориентациях внешнего магнитного поля по отношению к плоскостям  $\text{CuO}_2$  установлено, что соединение  $\text{Nd}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4$  является парамагнетиком. Следует отметить, что в исследованном несверхпроводящем соединении  $\text{Nd}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4$  при  $T = 4.2$  К наблюдается сильная анизотропия удельной намагниченности, которая достигает  $M_{\parallel}/M_{\perp} = 3.5$  в магнитном поле  $H = 30$  кЭ. Как и в работе [15], удельная намагниченность во внешнем поле, направленном параллельно плоскостям  $\text{CuO}_2$ , больше, чем в перпендикулярном направлении, что связано с дополнительным вкладом магнитных моментов ионов Nd в области низких температур [21]. При температуре  $T = 77$  К удельная намагниченность в поле, параллельном плоскостям  $\text{CuO}_2$ , уменьшается на порядок:  $M_{\parallel}(T = 4.2\text{К}) = 12.2$  см<sup>3</sup>/г,  $M_{\parallel}(T = 77\text{К}) = 1.5$  см<sup>3</sup>/г, а анизотропия исчезает.

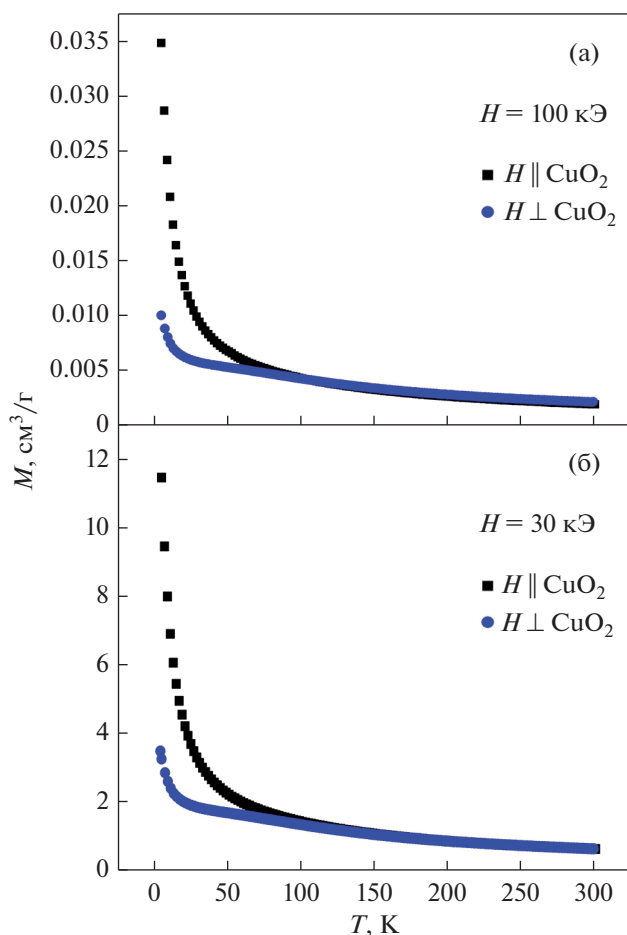
Полученные значения магнитного момента для объемного монокристаллического образца  $\text{Nd}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4$  в  $\sim 10^3$  раз больше, чем для монокристаллических пленок  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.18$ ) [2, 15, 19].

Температурные зависимости удельной намагниченности были измерены во внешнем магнитном поле  $H = 100$  Э и  $H = 30$  кЭ (рис. 3).

В интервале температур  $100\text{ К} \leq T \leq 300\text{ К}$  для двух ориентаций магнитного поля относительно плоскостей  $\text{CuO}_2$  ( $H_{\parallel}$  и  $H_{\perp}$ ) магнитная восприимчивость растет с уменьшением температуры согласно закону Кюри–Вейса для парамагнетиков (рис. 4):

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta}, \quad (1)$$

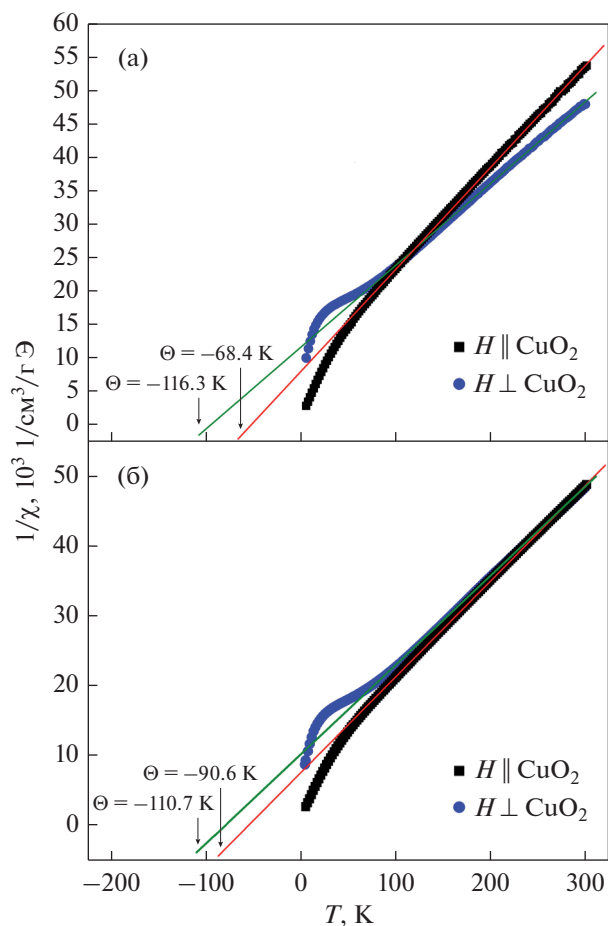
где  $\chi_0$  – восприимчивость при  $T = 0$ , экстраполированная из высокотемпературной области,  $C$  – постоянная Кюри–Вейса,  $C = p_{\text{eff}}^2/2.8284$ ,  $p_{\text{eff}}^2$  – эффективный магнитный момент на ион  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\Theta$  – парамагнитная температура Кюри [22]. Важной особенностью поведения  $\chi(T)$  в случае ори-



**Рис. 3.** Температурные зависимости удельной намагниченности при 100 Э (а) и 30 кЭ (б) монокристалла  $\text{Nd}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4+\delta}$ .

ентации магнитного поля перпендикулярно плоскостям  $\text{CuO}_2$ , является некоторое отклонение (замедление роста восприимчивости с уменьшением температуры) от закона Кюри–Вейса в интервале температур  $T \sim 10\text{--}100$  К. Как и в работе [23], для монокристаллов  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  с  $x = 0$  и  $x = 0.16$  наблюдается небольшой рост  $1/\chi(T)$  (в интервале температур 30–50 К). Эта особенность отсутствует, когда приложенное поле параллельно плоскостям  $\text{CuO}_2$ . Такая стабилизация значения магнитной восприимчивости  $\chi \approx 5 \times 10^{-5}$   $\text{cm}^3/\text{g}$  Э в довольно широком температурном интервале свидетельствует о возникновении антиферромагнитных корреляций в плоскостях  $\text{CuO}_2$  при направлении  $H$  перпендикулярно плоскостям  $\text{CuO}_2$  (рис. 4).

Из аппроксимации высокотемпературных линейных участков зависимостей  $1/\chi(T)$  определена константа Кюри  $C$  и парамагнитная температура Кюри  $\Theta$  для двух конфигураций в магнитном поле  $H = 100$  Э и  $H = 30$  кЭ (табл. 1). Для всех образ-



**Рис. 4.** Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости при 100 Э (а) и 30 кЭ (б) монокристалла  $\text{Nd}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4+\delta}$ .

цов параметр  $\Theta$  отрицателен, что отвечает возможности антиферромагнитного типа упорядочения.

Форма зависимости  $1/\chi(T)$ , полученная на монокристаллах, когда  $H$  параллельно плоскостям

**Таблица 1.** Значения постоянной Кюри  $C$  и парамагнитной температуры Кюри  $\Theta$  монокристалла  $\text{Nd}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4$  для двух ориентаций магнитного поля относительно плоскостей  $\text{CuO}_2$

Образцы	$C$ , К $\text{cm}^3/\text{g}$ Э	$\Theta$ , К
$H \parallel$ 100 Э	$7.4 \times 10^{-3}$	-68.4
$H \perp$ 100 Э	$9.7 \times 10^{-3}$	-116.3
$H \parallel$ 30 кЭ	$9.8 \times 10^{-2}$	-90.6
$H \perp$ 30 кЭ	$10.2 \times 10^{-2}$	-110.7

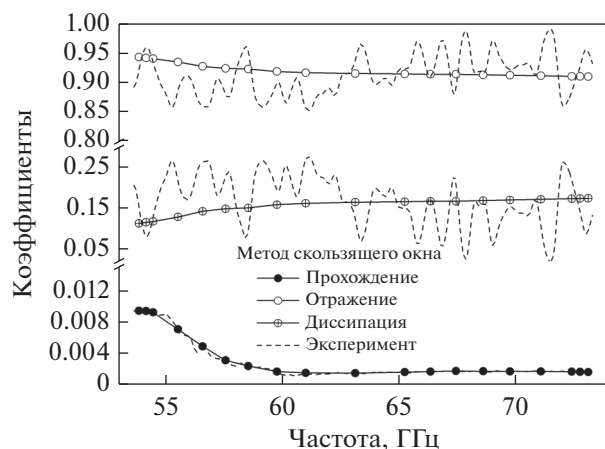


Рис. 5. Частотные зависимости коэффициентов прохождения, отражения и диссипации монокристалла  $\text{Nd}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4+\delta}$ .

$\text{CuO}_2$ , идентична форме, рассчитанной для изолированного иона  $\text{Nd}^{+}$  под влиянием кубического кристаллического поля (если предположить, что только уровни, возникающие из расщепления нижнего уровня мультиплета,  $^4I_{9/2}$  термически заселены, и что обменные взаимодействия между ионами  $\text{Nd}^{+}$  не существенны [24]). Анизотропия температурной зависимости обратной восприимчивости как для легированных, так и для нелегированных кристаллов может возникать из-за анизотропии расщепления магнитного поля (т.е. разделения уровней энергии, которое возникает из-за приложенного магнитного поля и является функцией его направления) [23]. Почти полное отсутствие анизотропии при высоких ( $T > 150$  К) температурах указывает на малость значения  $B_2^0$  параметра гамильтониана кристаллического поля для случая тетрагональной точечной симметрии [25].

На рис. 5 представлены частотные зависимости коэффициентов прохождения, отражения и диссипации образцов  $\text{Nd}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4+\delta}$ , измеренные при температуре  $T = 300$  К. Осцилляционные изменения на экспериментальной зависимости коэффициента отражения вызваны неполным согласованием элементов микроволнового тракта. На основе этих данных были рассчитаны действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости и проводимость (рис. 6) по формулам из работы [16]. Средние значения параметров во всем частотном диапазоне:  $\epsilon' = 315$ ;  $\epsilon'' = 53$ ;  $\sigma = 188$  См/м. Полученное значение проводимости соответствует “плохому металлу”, на что также указывают большая величина коэффициента отражения на рис. 5 и значительная диссипация  $\sim 0.1$ – $0.2$ , т.е. доля поглощенной мощности, представленная на рис. 6.

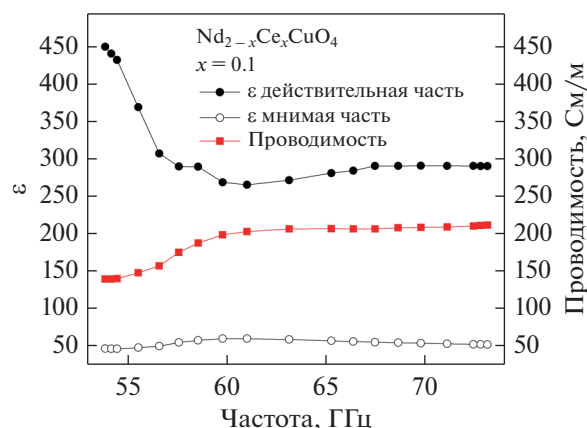


Рис. 6. Частотные зависимости действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости и проводимости монокристалла  $\text{Nd}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4+\delta}$ .

Установлено, что на частотах 53–60 ГГц имеет место сильная дисперсия диэлектрической проницаемости, что, вероятно, свидетельствует о существовании собственной резонансной частоты, значение которой находится вне частотного интервала, в котором выполнены измерения. Данные результаты согласуются с проведенными нами ранее измерениями удельного сопротивления недолегированных соединений  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  ( $0 < x < 0.14$ ), в которых как в проводящих плоскостях  $\text{CuO}_2$ , так и в перпендикулярном направлении (вдоль оси  $c$ ) наблюдается неметаллическое поведение сопротивления при изменении температуры ( $dp/dT < 0$ ) [4].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы диэлектрические и магнитные свойства объемного монокристалла  $\text{Nd}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4+\delta}$  в области квантового фазового перехода антиферромагнетик–сверхпроводник.

Обнаружено, что удельная намагниченность при температуре  $T = 4.2$  К во внешнем поле, направленном параллельно плоскостям  $\text{CuO}_2$ , больше, чем в перпендикулярном направлении (вдоль оси  $c$  кристалла), что связано с дополнительным вкладом магнитных моментов ионов  $\text{Nd}$ .

Установлено, что в плоскостях  $\text{CuO}_2$  при ориентации магнитного поля  $H$  перпендикулярно плоскостям  $\text{CuO}_2$ , при температурах  $T < 100$  К существует антиферромагнитное взаимодействие между ионами, что подтверждается отрицательным значением параметра парамагнитной температуры Кюри. При ориентации магнитного поля вдоль плоскостей  $\text{CuO}_2$ , перехода к антиферромагнитному типу взаимодействия между ионами



не обнаружено на всем исследованном интервале температур. Наличие сильной анизотропии намагниченности при ориентации внешнего магнитного поля перпендикулярно и вдоль проводящих плоскостей  $\text{CuO}_2$  указывает на определяющую роль этих плоскостей в появлении квантового фазового перехода антиферромагнетик—сверхпроводник при увеличении концентрации носителей заряда.

В результате микроволновых исследований обнаружено увеличение коэффициента поглощения в полтора раза при изменении частоты от 53 до 78 ГГц при комнатной температуре и наличие сильной дисперсии диэлектрической проницаемости, что, по нашему мнению, свидетельствует о существовании собственной резонансной частоты, значение которой находится вне частотного интервала, в котором выполнены измерения.

Работа проведена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования № 075-15-2020-797 (13.1902.21.0024). Авторы выражают благодарность А.В. Королеву за проведение магнитных измерений на установке MPMS-5XL.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клепикова А.С., Чарикова Т.Б., Шелушинина Н.Г., Петухов Д.С., Иванов А.А. Анизотропия эффекта Холла в квазидвумерном электронно-легированном сверхпроводнике  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  // ФТТ. 2018. № 60. С. 2162–2165.
2. Galluzzi, A., Nigro, A., Fittipaldi, R., Guarino, A., Pace, S., Polichetti, M. DC magnetic characterization and pinning analysis on  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$  cuprate superconductor // J. Magn. Mater. 2019. V. 475. P. 125–129.
3. Klepikova A.S., Charikova T.B., Shelushinina N.G., Popov M.R., Ivanov A.A. Anisotropic temperature dependence of normal state resistivity in underdoped region of a layered electron-doped superconductor  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ . // Low Temp. Phys. 2019. V. 45. № 2. P. 217–223.
4. Klepikova A.S., Petukhov D.S., Petukhova O.E., Charikova T.B., Shelushinina N.G., Ivanov A.A. Incoherent interlayer transport in single-crystal films of  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$  // J. Phys. Conf. Ser. 2018. V. 993. № 012002.
5. Чарикова Т.Б., Шелушинина Н.Г., Петухов Д.С., Харус Г.И., Петухова О.Е., Иванов А.А. Соотношение сопротивления Холла и магнитосопротивления в смешанной области электронного сверхпроводника  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  // ФММ. 2017. № 118. С. 1257–1265.
6. Shibata H., Yamada T. Far-infrared reflectivity along the c axis in  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ,  $\text{La}_{1.89}\text{Ca}_{0.11}\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$ , and  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$  single crystals // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. № 22. R14275–R14278.
7. Andreone, A., Cassinese, A., Di Chiara, A., Vaglio, R., Gupta, A., Sarnelli, E. Temperature dependence of the penetration depth in  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4+\delta}$  superconducting thin films // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. № 9. P. 6392–6394.
8. Tsuei C.C., Kirtley J.R. Phase-Sensitive Evidence for d-Wave Pairing Symmetry in Electron-Doped Cuprate Superconductors // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. № 1. P. 182–185.
9. Kokales J.D., Fournier P., Mercaldo L.V., Talanov V.V., Greene R.L., Anlage S.M. Microwave electrodynamic of the electron-doped cuprate superconductors  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$  and  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$  // Phys. C Supercond. 2000. V. 341–348. P. 1655–1658.
10. Prozorov R., Giannetta R.W., Fournier P., Greene R.L. Evidence for Nodal Quasiparticles in Electron-Doped Cuprates from Penetration Depth Measurements // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. № 17. P. 3700–3703.
11. Pimenov A., Pronin A.V., Loidl A., Kampf A.P., Krasnovobodtsev S.I., Nozdrin V.S. Submillimeter spectroscopy of tilted  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$  films: Observation of a mixed ac-plane excitation // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. № 3. P. 429–431.
12. Schützmann J., Somal H.S., Tsvetkov A.A., van der Marrel D., Koops G.E.J., Kolesnikov N., Ren Z.F., Wang J.H., Brück E., Menovsky A.A. Experimental test of the interlayer pairing models for high-Tc superconductivity using grazing-incidence // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. № 17. P. 11118–11121.
13. Anderson P.W. The Resonating Valence Bond State in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  and Superconductivity // Science. 1987. V. 235. № 4793. P. 1196–1198.
14. Plakida N.M. High-Temperature Superconductivity: Antiferromagnetism in High-Temperature Superconductors, 1995. P. 33–61.
15. Klepikova A.S., Charikova T.B., Popov M.R., Stepanova E.A., Ivanov A.A. Magnetic susceptibility anisotropy of electron overdoped high temperature superconductor  $\text{Nd}_2\text{-Ce CuO}_4$  // J. Phys. Chem. Solids. 2021. V. 148. № 109770.
16. Ринкевич А.Б., Перов Д.В., Кузнецов Е.А., Пахомов Я.А., Рябков Ю.И. Диэлектрические свойства легированных титанатов переходных металлов на волнах миллиметрового диапазона // Журн. технической физики. 2016. № 86. С. 75–84.
17. Ринкевич А.Б., Кузнецов Е.А., Миляев М.А., Ромашев Л.Н., Устинов В.В. Прохождение микроволн через магнитные металлические наноструктуры // ФММ. 2020. № 121. С. 1239–1270.
18. Motoyama E.M., Yu G., Vishik I.M., Vajk O.P., Mang P.K., Greven M. Spin correlations in the electron-doped high-transition-temperature superconductor  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$  // Nature. 2007. V. 445. P. 186–189.
19. Klepikova A.S., Charikova T.B., Popov M.R., Stepanova E.A., Lugovikh A.M., Ivanov A.A. Magnetic Properties of Underdoped Epitaxial Films  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}/\text{SrTiO}_3$  // J. Supercond. Nov. Magn. 2020. V. 33. P. 3487–3492.

20. Jia L.S., Chen X.L., Yang W., Yan X.L. Growth and characterization of superconductive  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$  single crystals // *Cryst. Res. Technol.* 2004. № 39. P. 567–571.
21. Uefuji T., Kurahashi K., Fujita M., Matsuda M., Yamada K. Electron-doping effect on magnetic order and superconductivity in  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  single crystals // *Phys. C Supercond.* 2002. V. 378–381. P. 273–277.
22. Lascialfari A., Ghigna P., De Gennaro S. Susceptibility and Evidences of Charge Carriers Interaction above  $T_c$  in  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4+\delta}$  // *Int. J. Mod. Phys. B.* 1999. V. 13. P. 1151–1156.
23. Tarascon J.-M., Wang E., Greene L.H., Bagley B.G., Hull G.W., D'Egidio S.M., Miceli P.F., Wang Z.Z., Jing T.W., Clayhold J., Brawner D., Ong N.P. Growth, structural, and physical properties of superconducting  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  crystals // *Phys. Rev. B.* 1989. V. 40. № 7. P. 4494–4502.
24. Puche R.S., Norton M., White T.R., Glaunsinger W.S. Magnetic properties of the semiconducting lanthanide cuprates  $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$  and their interpretation: Evidence for a new series of planar copper antiferromagnets // *J. Solid State Chem.* 1983. V. 50. № 3. P. 281–293.
25. Натканец И., Сашин И.Л. Препринт Объединенного института ядерных исследований: Кристаллическое поле в соединении  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ , 1991.

**СТРУКТУРА,  
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

УДК 669.14:539.25:621.81.004.17

**СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
АУСТЕНИТНОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ, ПОЛУЧЕННОЙ  
МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ**

© 2021 г. В. И. Зельдович<sup>а, \*</sup>, И. В. Хомская<sup>а</sup>, Н. Ю. Фролова<sup>а</sup>, А. Э. Хейфец<sup>а</sup>, Д. Н. Абдуллина<sup>а</sup>,  
Е. А. Петухов<sup>б</sup>, Е. Б. Смирнов<sup>б</sup>, Е. В. Шорохов<sup>б</sup>, А. И. Клёнов<sup>б</sup>, А. А. Пильщиков<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620990 Россия

<sup>б</sup>ФГУП “РФЯЦ–ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина”, а/я 245, Челябинской обл., Снежинск, 456770 Россия

\*e-mail: zeldovich@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 01.09.2020 г.

После доработки 18.12.2020 г.

Принята к публикации 23.12.2020 г.

Исследована микроструктура и механические свойства образцов хромоникелевой аустенитной нержавеющей стали, полученных методом селективного лазерного плавления на 3D-принтере Realizer SLM100. Показано, что формирование структуры исследованных образцов происходит путем полного расплавления исходного порошка и охлаждения расплава с большой скоростью. При охлаждении расплава вначале образуется  $\delta$ -феррит, затем в результате полиморфного  $\delta \rightarrow \gamma$ -превращения формируется окончательная структура аустенита. Установлено, что структура  $\delta$ -феррита, которая образовалась при кристаллизации расплава, характеризуется строгой периодичностью. Периодичность определяется параметрами процесса получения образцов: расстоянием между соседними полосами перемещения лазерного луча (межтрековым расстоянием) и шагом подачи платформы (расстоянием между слоями). Полиморфное  $\delta \rightarrow \gamma$ -превращение происходит неупорядоченным механизмом, текстура аустенита отсутствует. При этом сохраняется некоторая наследственность структуры, что выражается в ориентационной связи части зерен аустенита с зернами  $\delta$ -феррита. Показано, что сталь, полученная методом лазерного сплавления, имеет высокие механические свойства: предел текучести, предел прочности и относительное удлинение при испытаниях на растяжение со скоростью деформации  $10^{-2} \text{ с}^{-1}$  составляют 320, 765 МПа и 50% соответственно. При динамическом сжатии образцов по методу Кольского–Гопкинсона, со средней скоростью деформации  $10^3 \text{ с}^{-1}$  предел текучести и предел прочности составляют 550 и 945 МПа соответственно.

*Ключевые слова:* аддитивные технологии, 3D-печать, селективное лазерное плавление, аустенитная сталь, микроструктура, фазовые превращения, механические свойства

DOI: 10.31857/S0015323021050132

## ВВЕДЕНИЕ

Развитие и применение аддитивных технологий имеет большое будущее [1]. Селективное лазерное плавление (СЛП, в английской транскрипции SLM) является одним из вариантов таких технологий, при котором изделия или материалы готовятся путем наращивания слоев из порошка, расплавляемого лазерным лучом. СЛП следует отличать от селективного лазерного спекания (СЛС, в английской транскрипции SLS), при котором полное расплавление порошка не происходит. При СЛП изготовление изделия (материала) осуществляется следующим образом. Порошок требуемого химического и гранульного состава наносится тонким слоем на платформу, разравнивается и расплавляется лучом лазера. Мощность излучения и скорость перемещения (сканирова-

ния) лазерного луча должны быть достаточны для расплавления порошка. Луч перемещается по заданной траектории, воспроизводя форму изделия. После завершения сканирования слоя платформа опускается на толщину наносимого слоя порошка, переходя к формированию следующего слоя. Процесс многократно повторяется до получения изделия. Режим СЛП определяется многими факторами, в первую очередь, мощностью лазерного излучения, скоростью сканирования, шагом сканирования, геометрией перемещения лазерного луча (штриховкой).

После расплавления поверхностного слоя металла лучом лазера скорость охлаждения расплава достигает  $10^6 \text{ К/с}$  [2]. При СЛП скорость охлаждения может быть еще выше (см., напр., [3]). Поэтому кристаллизация и полиморфные превращения

**Таблица 1.** Химический состав порошка и образцов, мас. %

Элемент	C	Cr	Ni	Ti	Mn	Si	Al	O	S	P	Fe
Порошок	0.064	17.8	10.1	0.58	0.63	0.8			0.015	0.03	ост.
Образцы*		17.3	10.4	0.56	0.60	0.67					ост.
Образец**	1.20	18.07	9.87	0.83	0.92	1.07	0.47	1.20			ост.

\* – среднее значение по трем образцам; \*\* – локальный спектральный анализ.

(если они имеют место в данном сплаве) происходят при большой степени переохлаждения, а выделение избыточных фаз заторможено. Это обстоятельство приводит к получению неравновесных состояний в сплавах, структуру и свойства которых необходимо исследовать в каждом конкретном случае. Во Всероссийском научно-исследовательском институте авиационных материалов (ВИАМ) выполняются работы по СЛП жаропрочных сталей и сплавов различного химического состава и назначения, применяемых в авиационной промышленности [4–6]. Такие работы создают научную основу для технологии изготовления деталей сложной конфигурации методом СЛП. В Институте физики металлов УрО РАН выполнены исследования по СЛП алюминиевого сплава [7] и сплава на основе кобальта [8]. Эти работы показали возможность применения метода СЛП для получения изделий из данных сплавов.

Аустенитные нержавеющие стали широко применяются в машиностроении, энергетике, авиационно-космической, химической и пищевой промышленности, строительстве, медицине и в других сферах человеческой деятельности. Представляет несомненный интерес изучение возможности использования метода СЛП для изготовления изделий и заготовок из данных сталей. СЛП хромоникелевых аустенитных сталей исследовано в [9–11]. В этих работах отмечаются особенности кристаллизации расплава при охлаждении с большой скоростью, однако при анализе структуры не учитывается возможность фазовых превращений в твердом состоянии. Механические свойства полученных образцов исследованы недостаточно. Цель настоящей работы состоит в изучении процесса формирования структуры образцов широко распространенной аустенитной нержавеющей стали типа 12X18H10T при СЛП, а также в измерении механических свойств полученных образцов при стандартных и динамических испытаниях.

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для приготовления образцов был взят порошок марки ПР-12X18H10T, изготовленный на предприятии АО “Полема” (Тула). Гранульный

состав порошка 0–40 мкм. Химический состав порошка и полученных при СЛП образцов приведен в табл. 1. Высокая концентрация углерода в образце при определении локальным методом могла быть связана с повышенным содержанием карбидов в анализируемом участке.

Образцы, имеющие форму дисков толщиной 3 мм и диаметром 70 мм были изготовлены на лазерном 3D-принтере Realizer SLM100. Принтер работает на длине волны 1070 нм и имеет максимальную мощность 200 Вт. Мощность лазера при изготовлении образцов была 185 Вт, скорость сканирования 1 м/с, диаметр пятна 40 мкм, межтрековое расстояние 80 мкм, толщина слоя порошка 50 мкм. Сканирование проводили в атмосфере аргона с содержанием кислорода менее 0.3%.

Исследование микроструктуры было выполнено на оптическом микроскопе EPITYP-2, на растровом электронном микроскопе Quanta 200 с применением метода дифракции обратно-отраженных электронов (EBSD-анализ); фольги просматривали на просвечивающем микроскопе JEM 200CX. Твердость образцов была измерена на микротвердометре ПМТ-3 при нагрузке 0.98 Н. Механические свойства образцов при одноосном напряженном состоянии (растяжении, сжатии) были исследованы в широком диапазоне скоростей деформации  $\dot{\epsilon}$ . Испытания на растяжение проводили на машине Instron при  $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Образцы имели форму пластин сечением  $10 \times 2$  мм и длиной рабочей части 50 мм. При деформации происходило мартенситное превращение. Определение количества мартенсита было выполнено с помощью ферритометра – прибора, работающего на датчике Холла. Динамические механические свойства на сжатие были исследованы по методу Кольского с использованием составного стержня Гопкинсона [12] в интервале скоростей деформации  $\dot{\epsilon} = (0.75–2.80) \times 10^3 \text{ с}^{-1}$ . Разные скорости деформации в экспериментах были получены за счет изменения скорости ударника. Для испытаний были приготовлены две партии по шесть образцов диаметром 7.90–7.91 мм и толщиной 2.98 мм (первая партия) и 2.91 (вторая партия). В экспериментах были получены зависимости напряжения и скорости деформации от деформации (кривые  $\sigma(\epsilon)$  и  $\dot{\epsilon}(\epsilon)$ ) [13]. Результаты измерения напряжений и деформаций на двух партиях показали хорошую воспроизводимость.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

*Структура  $\delta$ -феррита,  
сформированная при кристаллизации*

При использованном температурно-временном режиме лазерного нагрева порошок испытывал полное расплавление, т.е. был реализован режим селективного лазерного плавления (SLM).

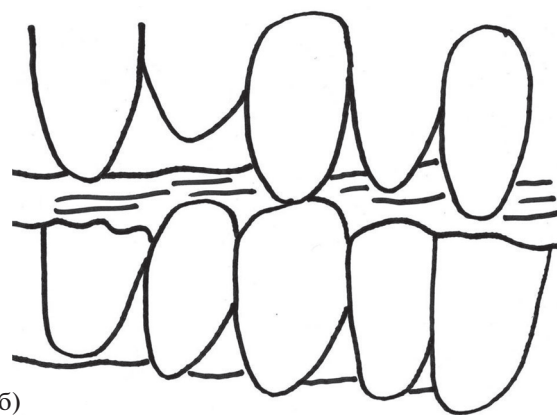
Из диаграммы состояния следует [14], что в условиях достижения равновесия расплав при данном химическом составе кристаллизуется в интервале температур  $\sim 1550\text{--}1500^\circ\text{C}$  с образованием  $\delta$ -феррита. Окончательная структура образцов должна формироваться в результате двух последовательных процессов: кристаллизации и полиморфного  $\delta \rightarrow \gamma$ -превращения. Кристаллизация и превращение происходят при охлаждении с высокой скоростью, порядка  $10^6$  К/с и более [2, 3]. Поэтому температуры превращений могут быть значительно ниже равновесных.

На рис. 1а представлена микроструктура  $\delta$ -феррита, полученная при плавлении и последующей кристаллизации, в сечении, перпендикулярном плоскости диска. Отметим отсутствие пор, что говорит о высоком качестве образцов. Структура  $\delta$ -феррита состоит из периодически расположенных однотипных скругленных участков. Такие участки наблюдались в [3, 9, 10] и были названы следами расплава. Размеры участков составляют в среднем порядка 100 мкм. Участки группируются в полосы. Схема структуры представлена на рис. 1б. Каждая полоса состоит из отдельных скругленных зерен  $\delta$ -феррита и длинных продольных полосок. По-видимому, при первом проходе лазерного луча образуются скругленные участки [10], а длинные полоски являются следами повторного плавления при втором проходе луча, при этом происходит переплав части скругленных участков, образовавшихся ранее.

Глубокое травление выявило следы фронта кристаллизации (рис. 2). Как видим, реализуются два различных механизма роста кристаллов. На рис. 2а показан случай, когда зафиксированы последовательные моменты поступательного движения фронта кристаллизации. Такой механизм роста называют непрерывным [15, 16]. Очевидно, что рост происходит скачкообразно. Граница совершает скачок на 3–4 мкм, затем останавливается, затем снова скачок и т.д. Другой механизм роста показан на рис. 2б. Видно, что в полукруглых участках вытравлены границы, расположенные веерообразно. Очевидно, что они представляют собой границы столбчатых кристаллов, образовавшихся при кристаллизации  $\delta$ -феррита. Такой механизм похож на рост дендритов [15, 16].



(а)



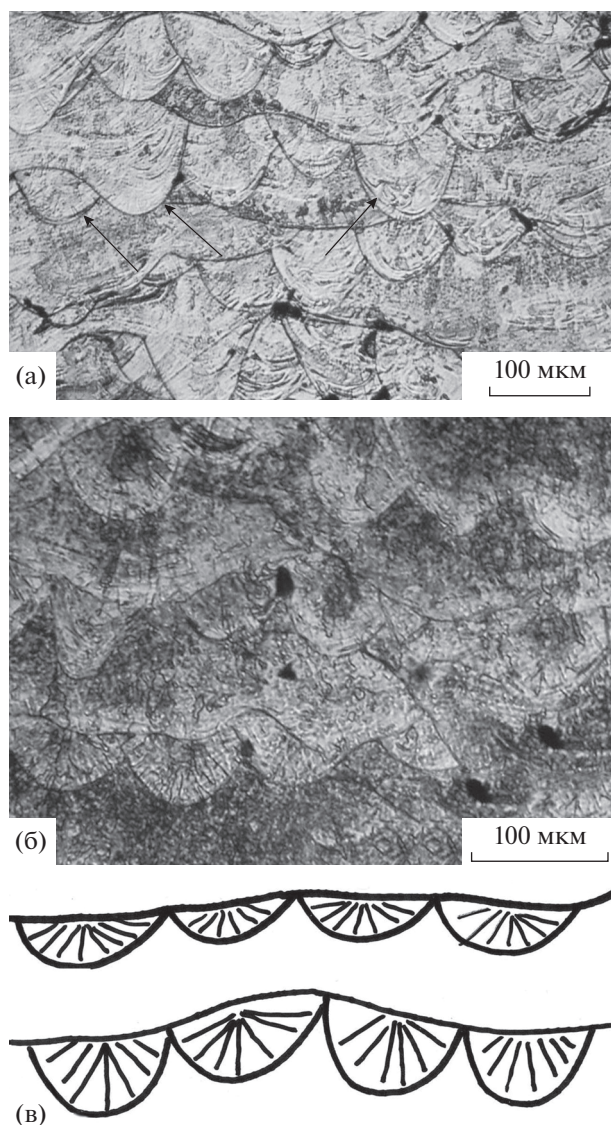
(б)

**Рис. 1.** Микроструктура  $\delta$ -феррита в сечении, перпендикулярном плоскости диска (а), и схема структуры (б).

*Структура  $\gamma$ -фазы,  
сформированная при  $\delta \rightarrow \gamma$ -превращении*

Закономерный вид микроструктуры  $\delta$ -феррита после кристаллизации предполагало наличие текстуры и возможность сохранения текстуры после  $\delta \rightarrow \gamma$ -превращения. Однако при рентгеновской съемке текстура аустенита не была обнаружена. На линиях (111) и (200), полученных фотометодом, не наблюдались сгущения интенсивности, свидетельствующие о текстуре. Следовательно,  $\delta \rightarrow \gamma$ -превращение происходило без ориентационной связи фаз, и на месте зерен  $\delta$ -фазы образовался набор случайно ориентированных зерен  $\gamma$ -фазы.

Исследование структуры на растровом электронном микроскопе показало, что зерна  $\gamma$ -фазы в несколько раз меньше зерен  $\delta$ -феррита. На рис. 3 представлены ориентационная карта, карта распределения границ зерен  $\gamma$ -фазы по разориентировкам, график распределения зерен по размерам, гистограмма распределения зерен по углам разориентировки границ и полусные фигуры плоскостей (100) и (111). Из рис. 3а–3в видно, что распределение зерен по размерам носит бимодальный характер. График распределения зерен



**Рис. 2.** Микроструктура фронта кристаллизации. Непрерывный рост (а), столбчатые кристаллы (б) и схема структуры (в).

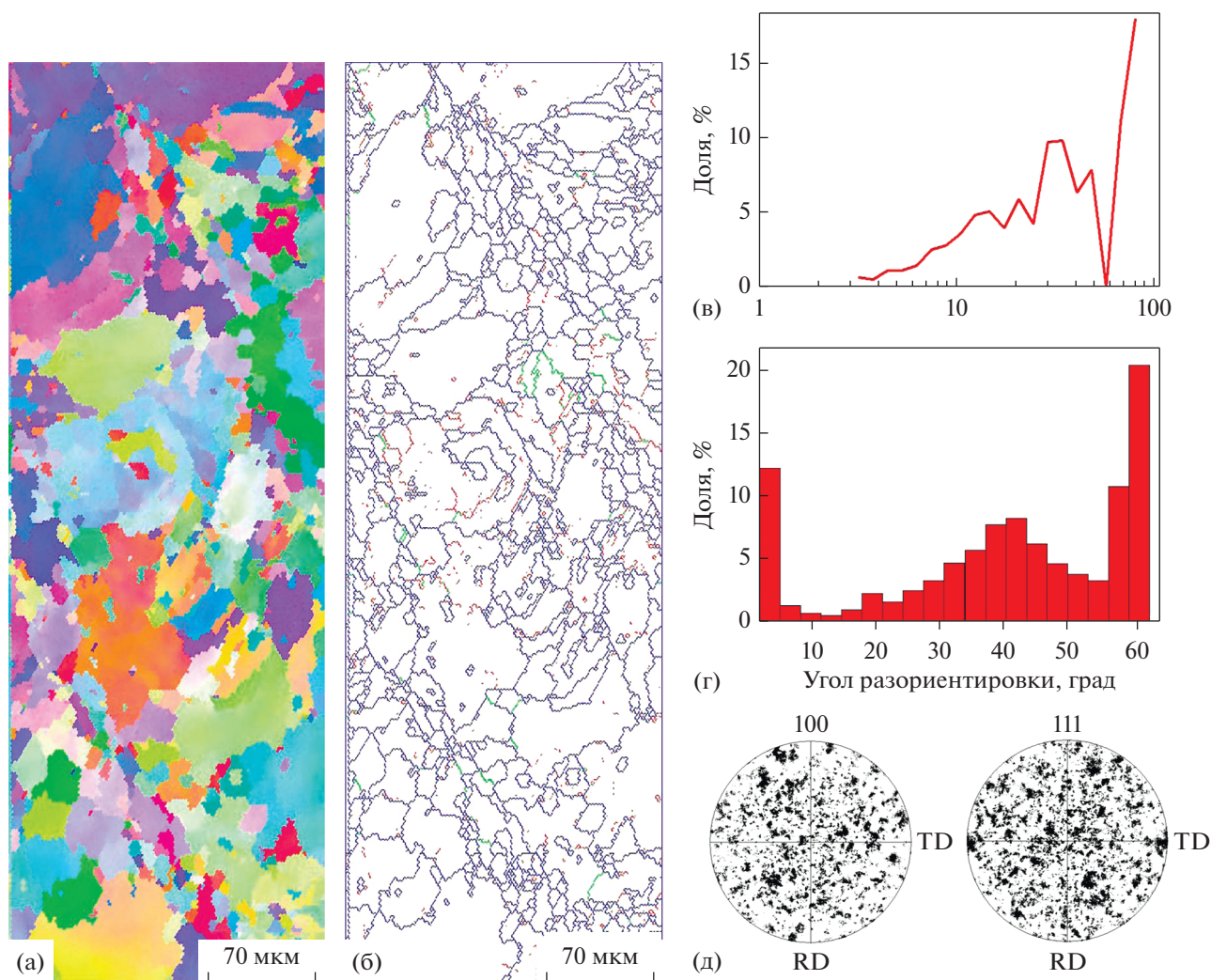
по размерам показывает, что имеются мелкие зерна с максимумом 20–30 мкм и крупные, размером до 70 мкм. Мелкие зерна группируются в полосы. Расстояние между полосами соответствует размеру зерен  $\delta$ -феррита. Отсюда следует, что полосы мелких зерен  $\gamma$ -фазы образуются вдоль границ зерен  $\delta$ -феррита. Полюсные фигуры плоскостей (100) и (111) свидетельствуют об отсутствии текстуры аустенита. Гистограмма распределения зерен по углам разориентировки границ иллюстрирует максимум при 40–43 градуса и повышенное присутствие границ с углами разориентировки менее 5 градусов и при углах 57–60 градусов. Доля границ с углом разориентировки 40–43 градуса составляет 0.58 и соответствует хаотическому распределению зерен по разориента-

циям, следовательно, неориентированному механизму  $\delta \rightarrow \gamma$ -превращения. Малоугловые границы, доля которых составляет 0.12, и двойниковые, доля которых 0.30, соответствуют образованию зерен  $\gamma$ -фазы, сохранивших ориентационную связь с исходными зернами  $\delta$ -феррита [17]. Таким образом, несмотря на отсутствие текстуры,  $\gamma$ -фаза сохраняет некоторую взаимосвязь с исходным  $\delta$ -ферритом. Эта взаимосвязь выражается в закономерном расположении мелких зерен  $\gamma$ -фазы и ориентационной связи части зерен аустенита с зернами  $\delta$ -феррита.

На рис. 4, 5 представлены результаты исследования структуры аустенита, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии. На всех снимках видно сложное строение зеренной структуры аустенита: зерна содержат субзерна и повышенную плотность дислокаций. Такая структура возникает в результате  $\delta \rightarrow \gamma$ -превращения, происходящего при быстром охлаждении, а также вследствие релаксации термических напряжений. На рис. 4а приведен снимок извилистой границы зерен, свидетельствующий о ее быстрой миграции. В правой части снимка видно, что дислокации группируются в ячейки размером около 300 нм. На рис. 4б показаны такие дислокационные ячейки при большем увеличении. Внутри ячеек видны отдельные дислокации. На рис. 5 приведен пример субзеренной структуры, в которой субзерна имеют прямолинейные границы. По-видимому, в этом участке скорость охлаждения была меньше, и границы успели перейти в более равновесное состояние. Дифракционный контраст соседствующих субзерен отличается слабо, что указывает на их близкую ориентацию, менее ~3-х градусов. Границы таких субзерен не различаются на снимках, полученных на растровом электронном микроскопе (рис. 3).

Следует отметить отсутствие на снимках контуров экстинкции. Этот факт указывает на то, что упругие деформации типа изгиб–кручение, характерные для деформированного состояния [18], в данном случае отсутствуют.

На всех снимках видны многочисленные дисперсные включения (размером около 50 нм) приблизительно квадратной формы. Такими включениями в данной стали могут быть карбиды титана и карбиды хрома [14]. Карбид титана TiC имеет высокую температуру плавления, равную 3260°C, и поэтому не растворяется при температуре плавления стали, ~1550°C. Хром образует с углеродом три типа карбидов: Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> и Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> [19]. Самый легкоплавкий из них, Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> имеет температуру плавления 1576°C, и может растворяться при плавлении стали. Из этого факта, а также из формы включений можно заключить, что включения представляют собой карбиды титана. По всей видимости, эти карбиды присутствовали в исход-



**Рис. 3.** Характеристика структуры: ориентационная карта (а), карта распределения границ по разориентировкам, границы с разориентировкой до  $15^\circ$  обозначены серым цветом, большеугловые границы – черным (б), график распределения зерен по размерам (в), гистограмма распределения зерен по углам разориентировки границ (г) и полюсные фигуры (100) и (111) аустенита (д).

ном порошке и перешли при кристаллизации расплава в полученный металл.

#### *Механические свойства*

Твердость образцов, полученных методом селективного лазерного плавления, составила 2700 МПа. Это значение превышает твердость стали после отжига (1790 МПа) и приблизительно соответствует состоянию наклепа с небольшой степенью деформации [14].

При испытании на растяжение со скоростью деформации  $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  предел текучести и предел прочности полученных образцов составил  $\sigma_{0.2} = 320 \text{ МПа}$ ,  $\sigma_B = 765 \text{ МПа}$  при относительном удлинении  $\delta = 50\%$ . Эти значения не уступают аналогичным характеристикам стали, изго-

товленной традиционным способом ( $\sigma_{0.2} = 225\text{--}315 \text{ МПа}$ ,  $\sigma_B = 550\text{--}650 \text{ МПа}$ ,  $\delta = 46\text{--}74\%$ ) [14]. В процессе растяжения происходило образование мартенсита деформации. Количество мартенсита составляло 10–20%. В ходе пластической деформации происходит образование участков мартенсита. Деформация более прочного, чем аустенит, мартенсита останавливается, и дальнейшая деформация “перебрасывается” на другой участок аустенита. Процесс многократно повторяется, и таким образом проявляется известный ТРИП-эффект, свойственный метастабильным аустенитным сталям [см., напр., 20]. Большая величина относительного удлинения может быть связана с особенностями ТРИП-эффекта.

При динамических испытаниях СЛП-образцов на сжатие по методу Кольского–Гопкинсона

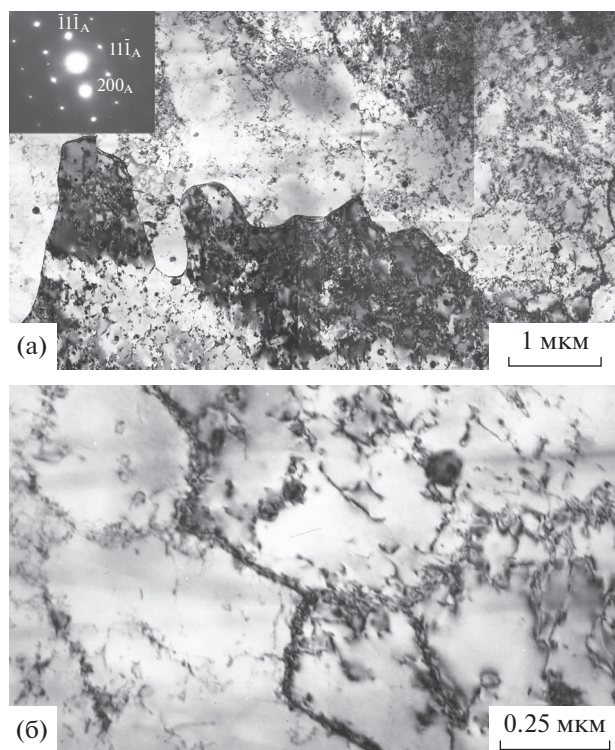


Рис. 4. Извилистая граница зерен (а) и дислокационные ячейки (б).

были получены диаграммы  $\sigma(\epsilon)$ . На рис. 6 приведены примеры таких диаграмм для различных скоростей ударника. Из всех полученных диаграмм следует, что при возрастании скорости ударника предел текучести практически не изменяется, но предел прочности и относительная деформация до разрушения возрастают. В табл. 2 представлены значения предела прочности и деформации для использованных скоростей ударника и полученных скоростей деформации. Скорость деформации сильно изменялась в процессе нагружения, поэтому ее средние значения были вычислены из допущения, что она прямо пропорциональна скорости ударника. На рис. 7 представлены зависимости предела прочности и относительной деформации от скорости деформации.

Таблица 2. Результаты испытаний образцов по методу Кольского–Гопкинсона

Скорость ударника, м/с	8.06	8.33	8.47	9.09	9.25 9.25	10.41	10.43	10.86 10.86	12.70	15.70
Скорость деформации, $\dot{\epsilon} \times 10^3 \text{ с}^{-1}$	1.00	1.06	1.12	1.30	1.37 1.37	1.70	1.77	1.87 1.87	2.20	2.80
Предел прочности $\sigma_b$ , МПа	820	810	880	875	850 880	950	980	950 980	1060	1080
Относительная деформация $\epsilon$ , %	5.0	5.1	7.4	6.4	6.7 6.9	9.6	10.0	10.3 10.4	12.7	15.7

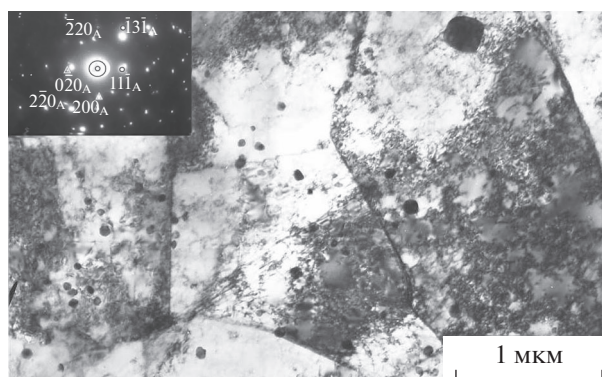


Рис. 5. Субзерна с прямолинейными границами.

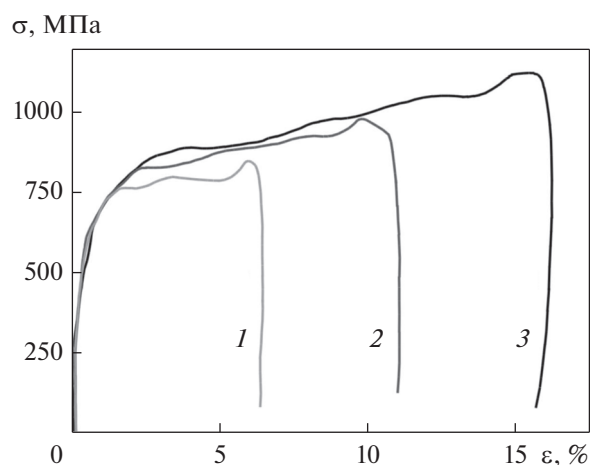


Рис. 6. Диаграммы  $\sigma(\epsilon)$  при скорости ударника, м/с: 8.06 (1), 10.86 (2) и 13.88 (3).

Зависимость относительной деформации от скорости деформации описывается прямой линией, зависимость предела прочности отклоняется от прямой линии при большой скорости деформации. Повышение предела прочности не является неожиданным, поскольку известно, что при большой скорости деформации прочностные характеристики возрастают [21]. Повышение относитель-



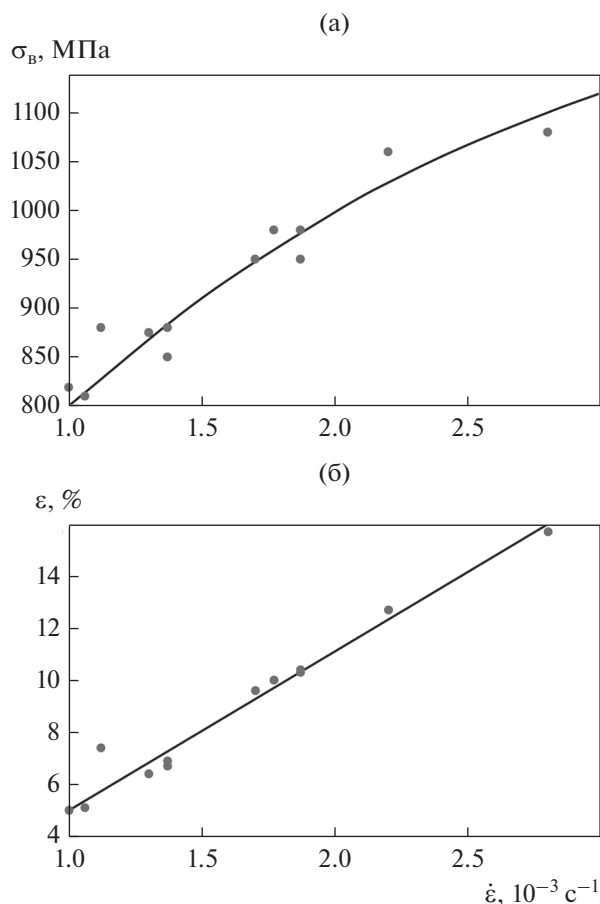


Рис. 7. Зависимость предела прочности (а) и относительной деформации (б) от скорости деформации при динамическом сжатии.

ной деформации при увеличении скорости деформации может быть связано со значительным повышением температуры образцов при нагружении. Необходимо заметить, что кинетическая энергия, которая передается образцу от ударника и переходит в теплоту, зависит от квадрата скорости ударника.

Таким образом, при измерении механических свойств на сжатие по методу Кольского–Гопкинсона со скоростями порядка  $10^3 \text{ с}^{-1}$  получены следующие характеристики: предел текучести 550 МПа, среднее значение предела прочности 945 МПа, среднее значение деформации 10.4%.

## ВЫВОДЫ

1. Формирование структуры исследованных образцов аустенитной нержавеющей стали, полученных методом селективного лазерного плавления, происходит путем полного расплавления исходного порошка и охлаждения расплава с большой скоростью. При охлаждении расплава вначале образуется  $\delta$ -феррит, затем в результате полиморфного

$\delta \rightarrow \gamma$ -превращения формируется окончательная структура аустенита.

2. Структура  $\delta$ -феррита, которая образовалась при кристаллизации расплава, характеризуется строгой периодичностью. Периодичность определяется параметрами процесса получения образцов: расстоянием между соседними полосами перемещения лазерного луча (межтрековым расстоянием) и шагом подачи платформы (расстоянием между слоями).

3. Полиморфное  $\delta \rightarrow \gamma$ -превращение происходит неупорядоченным механизмом, без явной ориентационной связи фаз; и текстура аустенита отсутствует. Однако сохраняется некоторая наследственность структуры, что выражается в ориентационной связи части зерен аустенита с зернами  $\delta$ -феррита.

4. Сталь, полученная методом селективного лазерного плавления, имеет высокие механические свойства. Предел текучести, предел прочности и относительное удлинение при испытаниях на растяжение со скоростью деформации  $10^{-2} \text{ с}^{-1}$  составляют 320, 765 МПа и 50% соответственно.

5. При динамическом сжатии образцов по методу Кольского–Гопкинсона, со средней скоростью деформации  $10^3 \text{ с}^{-1}$  предел текучести и предел прочности составляют в среднем 550 и 945 МПа, соответственно. Предел прочности и относительная деформация до разрушения возрастают при увеличении скорости деформации в интервале  $(0.75\text{--}2.80) \times 10^3 \text{ с}^{-1}$ .

Электронно-микроскопические исследования проведены на оборудовании ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

Работа выполнена в рамках государственной программы по теме “Структура” No. АААА-А18-118020190116-6).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов Е.Н. Настоящее и будущее аддитивных технологий // Металлы Евразии. 2017. № 1. С. 2–6.
2. Садовский В.Д., Счастливцев В.М., Табатчикова Т.И., Яковлева И.Л. Лазерный нагрев и структура стали (атлас микроструктур). Свердловск: АН СССР, Уральское отделение, 1989. 101 с.
3. Zhang B., Dembinski Lu., Goddet C. The study of the laser parameters and environment variables effect on mechanical properties of high compact parts elaborated by selective laser melting 316L powder // Mater. Sci. Eng. A. 2013. V. 584. P. 21–31.
4. Лукина Е.А., Филонова Е.В., Тренингов И.А. Микроструктура и преимущественные кристаллографические ориентировки жаропрочного никелевого сплава, синтезированного методом СЛС, в зависимости от энергетического воздействия и термообработки // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 1(46). С. 38–44.

5. *Евгенов А.Г., Базылева О.А., Головлев Н.А., Зайцев Д.В.* Особенности структуры и свойства сплавов на основе интерметаллида  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , полученных методом СЛС // Труды ВИАМ. Жаропрочные сплавы и стали. 2018. № 12(72). С. 25–36.
6. *Богачев И.А., Сульянова Е.А., Сухов Д.И., Мазалов П.Б.* Исследование микроструктуры и свойств коррозионностойкой стали системы Fe–Cr–Ni, полученной методом селективного лазерного сплавления // Труды ВИАМ. Жаропрочные сплавы и стали. 2019. № 3(75). С. 3–13.
7. *Бродова И.Г., Чикова О.А., Петрова А.Н., Меркушев А.Г.* Структурообразование и свойства эвтектического силумина, полученного селективным лазерным сплавлением // ФММ. 2019. Т. 120. № 11. С. 1204–1209.
8. *Казанцева Н.В., Ежов И.В., Давыдов Д.И., Меркушев А.Г.* Анализ структуры и механических свойств сплава Co–Cr–Mo, полученного методом 3D-печати // ФММ. 2019. Т. 120. № 12. С. 1271–1278.
9. *Базалева К.О., Цветкова Е.В., Балакирев Э.В.* Процессы рекристаллизации аустенитного сплава, полученного методом селективного лазерного плавления // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение. 2016. № 5. С. 117–127.
10. *Гириш А.В., Огнева Т.С.* Исследование микроструктуры нержавеющей стали, сформированной методом селективного лазерного плавления // Актуальные проблемы авиации и космонавтики. 2017. Т. 1. С. 284–286.
11. *Kateneva A.L., Minkova A.A., Cherkashneva N.N., Karmanov V.V.* Correlation between heat treatment process parameters, phase composition, texture, and mechanical properties of 12H18N10T stainless steel processed by selective laser melting // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. 2018. V. 447. № 1. P. 012043.
12. *Кольский Г.* Исследования механических свойств материалов при больших скоростях нагружения // Механика. Вып. 4. М.: ИЛ, 1950. С. 108–119.
13. *Николаас Т.* Поведение материалов при высоких скоростях деформации. / в Динамика удара. Под ред. Дж. Зукас, Т. Николаас, Х.Ф. Свифт, Л.Б. Грешук, Д.Р. Курран. М.: Мир, 1985. С. 198–256.
14. *Химушин Ф.Ф.* Нержавеющие стали. М.: Металлургия, 1967. 797 с.
15. *Физическое металловедение* / Под ред. Р.У. Кана и П. Хаазена. Т. 1. Атомное строение металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1987. 640 с.
16. *Счастливец В.М., Зельдович В.И.* Физические основы металловедения. Екатеринбург: Издательство УМЦ УПИ, 2015. 224 с.
17. *Мальшев К.А., Сагарадзе В.В., Сорокин И.П., Земцова Н.Д., Теплов В.А., Уваров А.И.* Фазовый наклеп аустенитных сплавов на Fe–Ni основе. М.: Наука, 1982. 260 с.
18. *Литовченко И.Ю., Тюменцев А.Н., Аккузин С.А., Найден Е.П., Корзников А.В.* Особенности мартенситных превращений и эволюция дефектной микроструктуры метастабильной аустенитной стали в процессе интенсивной пластической деформации кручением под давлением // ФММ. 2016. Т. 117. № 8. С. 875–884.
19. *Хансен М., Андерко К.* Структуры двойных сплавов. Т. 1, 2. М.: Металлургиздат, 1962. 1488 с.
20. *Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.И.* Превращения в железе и стали. М.: Наука, 1977. 238 с.
21. *Канель Г.И.* Ударные волны в физике твердого тела. М.: Физматлит, 2018. 208 с.

СТРУКТУРА,  
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 539.422.23

ВЛИЯНИЕ Ni И Al НА КИНЕТИКУ РАСПАДА И СТАБИЛЬНОСТЬ  
ОБОГАЩЕННЫХ Cu ВЫДЕЛЕНИЙ В СПЛАВЕ Fe–Cu–Ni–Al.  
РЕЗУЛЬТАТЫ MD + MC-МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2021 г. И. Н. Карькин<sup>a</sup>, Л. Е. Карькина<sup>a, \*</sup>, Ю. Н. Горностырев<sup>a</sup>, П. А. Коржавый<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

<sup>b</sup>Department of Materials Science and Engineering, KTH Royal Institute of Technology, SE-100 44 Stockholm, Sweden

\*e-mail: lidiakarkina@gmail.com

Поступила в редакцию 23.11.2020 г.

После доработки 20.12.2020 г.

Принята к публикации 30.12.2020 г.

С целью выяснения влияния легирующих элементов на образование и структуру обогащенных Cu выделений различные стадии распада сплавов системы Fe–Cu–Ni–Al исследованы с использованием комбинированного MC+MD подхода, включающего Монте-Карло (MC) и молекулярно-динамическое (MD) моделирование. Показано, что обогащение поверхности выделений легирующими элементами реализуется уже на ранних стадиях распада и играет существенную роль в структурной стабильности обогащенных медью частиц относительно ОЦК → 9R-перехода.

**Ключевые слова:** сплавы железа, легирование, распад, образование выделений, атомистическое моделирование

DOI: 10.31857/S0015323021050041

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия большое внимание исследователей привлекают ранние стадии распада сплавов, приводящие к формированию структуры устойчивых дисперсных выделений, обеспечивающих высокие прочностные свойства. Существующие представления о физических процессах, определяющих формирование такой структуры, а также кинетические и термодинамические факторы, обеспечивающие ее стабильность, продолжают оставаться предметом дискуссий [1–5].

Особый интерес вызывают сплавы на основе Fe–Cu, в которых высокие прочностные свойства при сохранении пластичности достигаются благодаря образованию наноразмерных выделений ОЦК-Cu в матрице  $\alpha$ -Fe [4–11]. Низкоуглеродистые стали, легированные Cu и дополнительно Ni, Al и Mn, после старения при 500–550°C демонстрируют высокую прочность, достигающую 1600 МПа [12, 13]. Следует также отметить, что легирование Cu мартенситно-старяющихся сталей, содержащих Ni, Al и другие элементы, рассматривается как перспективный способ повышения их прочностных и пластических свойств [14].

Кинетика распада пересыщенных многокомпонентных твердых растворов Fe–Cu–(Ni, Al, Mn) детально исследована экспериментально [11–18]. Показано [17, 18], что высокие прочност-

ные свойства сплава с низким содержанием легирующих элементов обусловлены формированием частиц Cu, поверхность которых обогащена атомами Ni и Al (*co-precipitation* режим). При повышении содержания легирующих элементов Ni и Al кинетика распада изменяется, и в результате старения формируется структура, содержащая частицы выделений на основе Cu и интерметаллического соединения B2 NiAl. Переход от низко- высоколегированным сплавам существенно зависит от содержания в них Ni и Al и от отношения Ni/Cu и Al/Cu [12, 16–18]; при содержании Ni менее ~2.5 ат. % частицы B2 NiAl не образуются. Условия сосуществования двух типов выделений и их взаимное влияние являются в настоящее время недостаточно изученными.

Другим важным обстоятельством, определяющим характер эволюции выделений Cu, является их структурная нестабильность относительно ОЦК → 9R → ГЦК-перестройки с увеличением размера (см. обсуждение в [9]). Однако изменение условий стабильности выделений ОЦК-Cu при легировании практически не рассматривалось.

Влияние Ni и Mn на образование обогащенных Cu выделений в  $\alpha$ -Fe исследовано теоретически в [10, 19, 20] методом Монте-Карло моделирования с рассчитанными из первых принципов параметрами межатомных взаимодействий. По-

казано, что Ni способствует образованию и стабильности выделений Cu, сегрегируя на межфазной границе, в то время как Mn практически не оказывает влияния на процесс распада. В работе [21] с использованием комбинированного подхода, включающего Монте-Карло (MC) и молекулярно-динамическое (MD) моделирование, была исследована кинетика зарождения и роста выделений на основе Cu в многокомпонентном низколегированном сплаве Fe–1.5Cu–2.0Ni–1.5Al (ат. %). Показано, что перераспределение атомов Al и Ni и формирование обогащенного ими слоя на поверхности наночастиц Cu стабилизирует выделения, препятствуя их росту.

В настоящей работе, с целью выяснения влияния состава на образование и структуру выделений, различные стадии распада низколегированного Fe–1.5Cu–2.0Ni–1.5Al и высоколегированного Fe–1.5Cu–5.0Ni–4.0Al сплавов исследованы с использованием MC+MD-подхода. Показано, что обогащение легирующими элементами поверхностного слоя медного выделения не только приводит к торможению его роста, но и повышает его структурную стабильность относительно ОЦК → 9R-перестройки.

## МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ

Моделирование кинетики распада в сложнолегированном сплаве Fe–Cu–Ni–Al, как и в работе [21], проводилось в рамках подхода, сочетающего методы Монте-Карло и молекулярной динамики, реализованные в пакете LAMMPS [22]. Для чистых металлов Fe, Cu, Ni, Al, были выбраны многочастичные EAM потенциалы межатомных взаимодействий, адаптированные под LAMMPS [23]. При построении функции парных взаимодействий между атомами различных сортов была использована модифицированная схема аппроксимации, предложенная в [24] (детали построения парных взаимодействий см. в работе [19]). Качественно особенности взаимодействия пар атомов, полученные из расчетов *ab initio* [23] и с использованием EAM потенциала, совпадают, а именно, значительное притяжение между парами атомов Cu–Cu, Ni–Al и Al–Cu; более слабое притяжение для пар Ni–Cu и Ni–Ni; достаточно сильное отталкивание для пары Al–Al. В отличие от [19], в настоящей работе мы использовали модифицированный потенциал для Ni–Al взаимодействия, обеспечивающий лучшее согласие с данными первопринципных расчетов [25] и описание свойств упорядоченного по типу B2-сплава NiAl (энергия связи, параметр решетки).

Моделирование комбинированным методом (MC + MD) проводилось на кристаллите размером  $30 \times 30 \times 30$  параметров ОЦК-решетки  $\alpha$ -Fe. В стартовой конфигурации атомы Ni, Cu и Al занимали случайные позиции, замещая атомы Fe в

соответствии с заданной концентрацией для низколегированного (разбавленного) сплава Fe–2.0Ni–1.5Cu–1.5Al или высоколегированного (концентрированного) сплава Fe–5.0Ni–1.5Cu–4.0Al (ат. %). При расчетах использовались периодические граничные условия вдоль всех трех направлений. Расчеты проводились при температуре 775 K, которая является типичной при экспериментальном изучении процессов старения в легированных сталях.

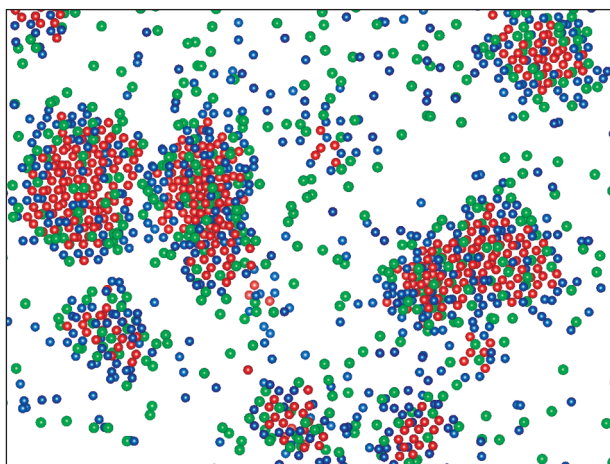
Моделирование проводилось в два этапа. На первом этапе учитывалась диффузия примесных атомов Al, Ni, Cu в матрице ОЦК-Fe, а обмен между атомами Cu ↔ Al и Cu ↔ Ni исключался. На каждом шаге MC случайно выбирался атом типа 1 (Fe) и типа 2 (Al, Ni, Cu) и проводился их последующий обмен при данной температуре в соответствии с алгоритмом Метрополиса [26, 27]. Выбранная последовательность обменов соответствует убыванию коэффициента диффузии атомов Al, Ni, Cu в матрице Fe [12]. Длительность каждого шага MC, то есть обмен между атомами Fe ↔ Al (или Fe ↔ Ni, или Fe ↔ Cu), составляла  $(3–5) \times 10^4$  единичных обменов в процедуре MC. MD-релаксация кристаллита рассматриваемого сплава осуществлялась через каждый шаг MC.

Первый этап моделирования завершался через  $(0.6–1.2) \times 10^6$  единичных обменов процедуры MC + MD. К этому моменту в кристаллите формировалась двухфазная структура: твердый раствор примесных атомов в ОЦК-матрице Fe и выделения на основе ОЦК Cu, обогащенные атомами Ni и Al. На втором этапе дополнительно включался обмен между атомами Cu ↔ Al и Cu ↔ Ni, имитирующий процесс диффузии атомов никеля и алюминия в выделениях меди.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показан фрагмент кристаллита низколегированного сплава после завершения  $4.5 \times 10^6$  MC + MD шагов моделирования. Как в разбавленном, так и в концентрированном сплаве формируется весьма неоднородное распределение легирующих элементов. Образуются предвыделения, ядро которых состоит в основном из атомов Cu, а атомы Ni и Al распределены преимущественно вблизи их границ. Такая структура наиболее выражена для сплава Fe–1.5Cu–2Ni–1.5Al (рис. 1), при этом имеющихся атомов Ni и Al недостаточно, чтобы образовать сплошную оболочку вокруг формирующихся на ранней стадии дисперсных выделений меди. В сплаве Fe–1.5Cu–5Ni–4Al образуется более плотная оболочка, однако при этом часть атомов Ni и Al оказываются захваченными внутри выделений Cu.

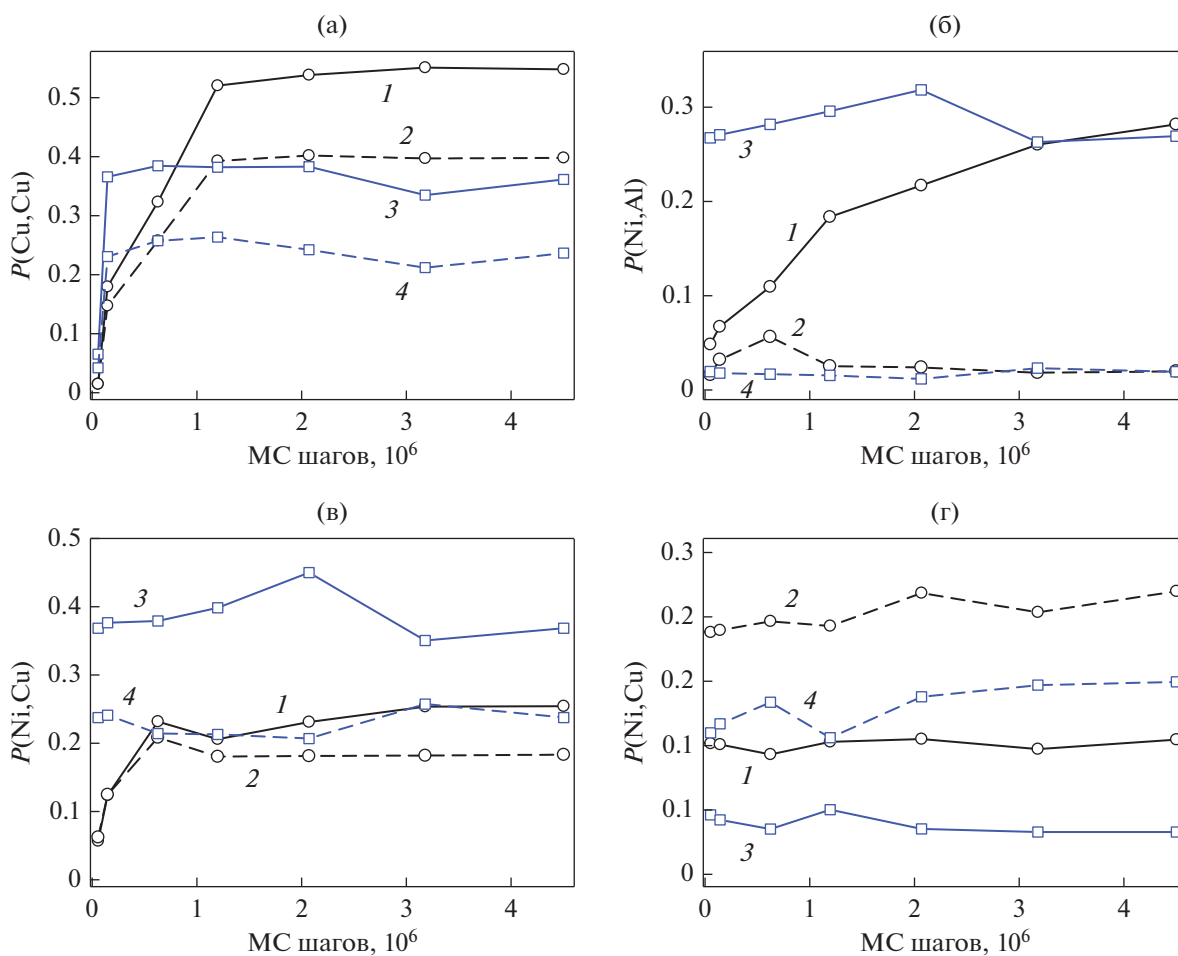
Чтобы выявить изменения в распределении атомов разных сортов со временем мы рассчитали



**Рис. 1.** Фрагмент кристаллита сплава Fe–1.5Cu–2Ni–1.5Al после завершения  $4.5 \times 10^6$  MC + MD шагов. Атомы меди помечены красным цветом, алюминия – зеленым, никеля – синим; атомы Fe не показаны.

корреляционные функции  $P_i(A,B)$ , характеризующие вероятность обнаружить атом сорта В в координационной сфере  $i$  атома сорта А. На рис. 2 показана эволюция функций  $P_i(A,B)$  в зависимости от числа шагов моделирования для сплава Fe–1.5Cu–2Ni–1.5Al (кривые 1, 2) и сплава Fe–1.5Cu–5Ni–4Al (кривые 3, 4). Видно, что формирование обогащенных медью выделений в разбавленном сплаве происходит постепенно (рис. 2а), в течение всего первого этапа моделирования ( $1.2 \times 10^6$  MC + MD-шагов). В тоже время в концентрированном сплаве эта стадия завершается за значительно меньшие (примерно на порядок) времена. При этом максимальное достигаемое значение  $P_i(Cu,Cu)$  существенно выше в случае разбавленного сплава (ср. кривые 1, 2 и 3, 4), что указывает на проникновение атомов легирующих элементов внутрь частицы при повышении их концентрации.

Ближний порядок с преобладанием первых соседей в распределении атомов Ni и Al в низколеги-



**Рис. 2.** Зависимость корреляционных функций  $P_i(A,B)$  от числа MC шагов для сплава Fe–1.5Cu–2Ni–1.5Al (кривые 1, 2) и для сплава Fe–1.5Cu–5Ni–4Al (кривые 3, 4). Кривые 1, 3 соответствуют  $P_1(A,B)$ , кривые 2, 4 –  $P_2(A,B)$ .

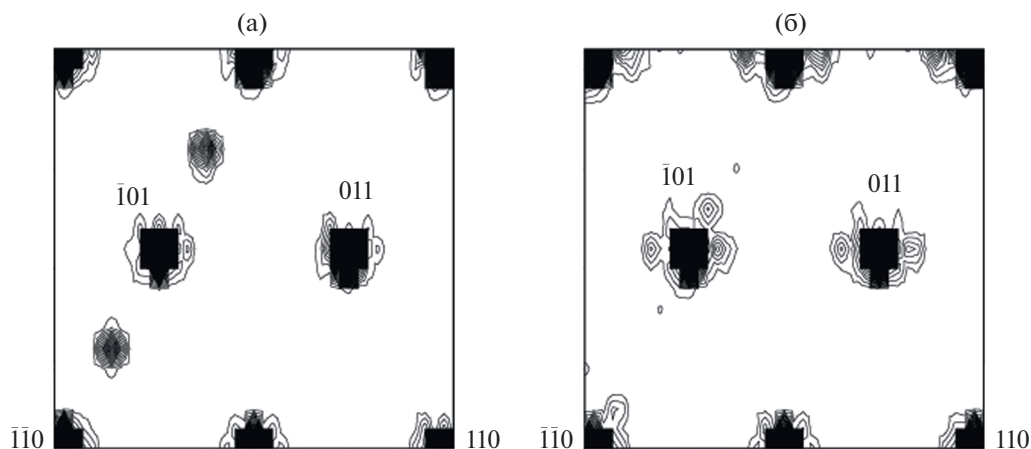


Рис. 3. Дифракционная картина (ось зоны  $[1\bar{1}]$  обратной ОЦК решетки), рассчитанная для кристаллита высоколегированного сплава, содержащего выделение Cu размером 2.6 нм, погруженное в твердый раствор Fe–Ni–Al. (а) Состояние после структурной MD релаксации, (б) после завершения  $2.5 \times 10^6$  MC + MD релаксации.

рованном сплаве устанавливается постепенно, в течение всей процедуры моделирования (рис. 2б), причем стационарное значение  $P_i(\text{Ni}, \text{Al})$  не достигается за используемые времена ( $4.5 \times 10^6$  MC + MD шагов). В сплаве с большей концентрацией Ni и Al стационарное значение ближнего порядка, характеризуемого  $P_i(\text{Ni}, \text{Al})$ , устанавливается за гораздо меньшие времена порядка  $1 \times 10^5$  MC + MD шагов (кривые 3, 4). Следует отметить, что при больших временах в обоих рассматриваемых сплавах достигается примерно одно и то же распределение атомов Ni и Al. Из сравнения корреляционных функций  $P_i(\text{Cu}, \text{Cu})$  и  $P_i(\text{Cu}, \text{Ni})$  (рис. 2а и 2в) видно, что в случае малых концентраций Ni и Al выделения состоят в основном из атомов Cu. Переход к концентрированному сплаву ведет к обогащению медных выделений атомами Ni, в то время как концентрация атомов Al, наоборот, уменьшается (сравни  $P_i(\text{Ni}, \text{Cu})$  и  $P_i(\text{Al}, \text{Cu})$  на рис. 2в и 2г). Таким образом, переход к концентрированному сплаву ведет к изменению состава выделений Cu (и, возможно, к частичному растворению) в результате проникновения в них атомов Ni.

После завершения стадии зарождения обогащенных Cu выделений и образования локально упорядоченных Ni–Al-оболочек наступает продолжительный период медленной эволюции, которая включает перераспределение атомов Cu между соседними выделениями [21] и приводит к их укрупнению. Чтобы выяснить особенности формирования Ni–Al-оболочки в случае более крупных выделений, мы искусственно создали частицы меди различного размера в центре кристаллита, окруженные в начальный момент атомами Ni и Al, случайно распределенными в матрице Fe. Размер частиц Cu варьировался в пределах от 1.2 до 5.0 нм; при этом размер кристаллита выбирался таким об-

разом, чтобы средняя концентрация соответствовала составу рассматриваемых сплавов.

Как известно, при увеличении размера частицы Cu происходит перестройка ее структуры по схеме ОЦК  $\rightarrow 9R \rightarrow$  ГЦК [9, 26]. При этом выраженные предпереходные ОЦК  $\rightarrow 9R$ -явления, сопровождающиеся квазистатическими смещениями в плоскости  $\{110\}$ , наблюдаются при достижении частицей некоторого критического размера  $D_c$ . Для используемого здесь потенциала межатомного взаимодействия критический размер для частиц Cu в матрице Fe составлял 5.0 нм. Оказалось, что для частиц меди в твердом растворе Fe–Ni–Al с хаотически распределенными атомами Ni и Al величина  $D_c$  значительно уменьшается и зависит от состава сплава. Мы нашли, что  $D_c \sim 2.6$  нм для низколегированного и  $D_c \sim 1.5$  нм для высоколегированного сплава.

На рис. 3а показана дифрактограмма, рассчитанная для кристаллита, содержащего высоколегированный твердый раствор (Fe–5Ni–4Al) и выделение меди размером  $D = 2.6$  нм. Образование тяжей вдоль направления  $\langle 110 \rangle$  обратной решетки свидетельствует о формировании предпереходного состояния. Однако после завершения  $2.5 \times 10^6$  MC + MD шагов релаксации тяжи практически исчезают, и увеличивается размытие основных рефлексов (рис. 3б). Анализ радиальной функции распределения, характеризующей вероятность обнаружить два атома определенного сорта на заданном расстоянии друг относительно друга, позволил заключить, что отжиг сплава, содержащего предварительно созданное выделение Cu, ведет к перераспределению атомов Ni и Al, их проникновению внутрь частицы и подавлению решеточной неустойчивости.

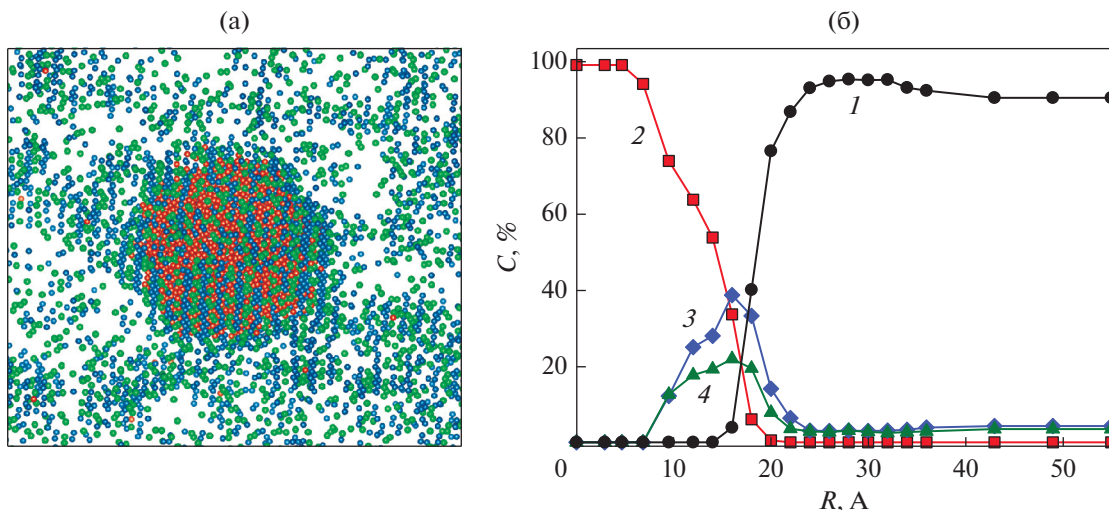


Рис. 4. Структура закритического выделения в высоколегированном Fe–1.5Cu–5Ni–4Al сплаве (а); размер 2.6 нм. Радиальное распределение атомов различных сортов: Fe (кривая 1), Cu (кривая 2), Ni (кривая 3) и Al (кривая 4) после  $2.5 \times 10^6$  шагов MC + MD процедуры (б).

На рис. 4а представлена структура сплава Fe–1.5Cu–5Ni–4Al с предварительно введенной частицей Cu размером  $D = 2.6$  нм после завершения MD + MC процедуры. Видно, что вблизи частицы формируется относительно тонкая и неоднородная Ni–Al оболочка, содержащая упорядоченные по типу  $B2$  фрагменты (параметры ближнего порядка в области оболочки  $P_1(\text{Ni,Al}) = 0.34$  и  $P_2(\text{Ni,Al}) = 0.15$ ).

Радиальное распределение атомов различных сортов показано на рис. 4б. Следует отметить, что распределение атомов легирующих элементов на поверхности выделения является неоднородным, а кривые на рис. 4б характеризуют их среднюю концентрацию. В процессе MD + MC-релаксации атомы Ni и Al проникают с поверхности внутрь частицы, примерно на половину ее радиуса (рис. 4б). В результате подавление развития ОЦК  $\rightarrow 9R$ -решеточной неустойчивости оказывается также связанным с образованием оболочки из легирующих элементов.

В случае низколегированного сплава распределение легирующих элементов остается качественно подобным показанному на рис. 4. При этом толщина оболочки оказывается существенно меньше и, соответственно, решеточная неустойчивость оказывается не полностью подавленной. Следует ожидать развития ОЦК  $\rightarrow 9R$  превращения при дальнейшем увеличении размера частицы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образование выделений в многокомпонентном сплаве Fe–Cu–Ni–Al изучено методом MC + MD атомистического моделирования с использова-

нием многочастичных EAM потенциалов межатомного взаимодействия. Показано, что в процессе отжига происходит образование двух фаз: обогащенных Cu нановыделений и областей, содержащих преимущественно Ni и Al и характеризующихся ближним порядком типа  $B2$ . Уже на ранних стадиях распада формирующиеся  $B2$ -области окружают преимущественно нановыделения Cu. При этом увеличение концентрации легирующих элементов сопровождается проникновением атомов Ni внутрь медной частицы (см. рис. 2), что не удивительно, поскольку энергия Ni–Cu-взаимодействия в ОЦК Fe отрицательна [24].

Образование Ni–Al-оболочки, окружающей ядро медной частицы, обеспечивает понижение высокой межфазной энергии на границе выделения. При этом поверхность медной частицы размывается, исчезает ее кристаллографическая огранка. Следует ожидать, что эта оболочка и является местом зарождения новой фазы  $B2$  в концентрированном сплаве.

Образование выраженной оболочки из атомов Ni и Al наблюдается при увеличении размера обогащенной Cu частицы, когда в ней развивается ОЦК  $\rightarrow 9R$ -решеточная неустойчивость. В этом случае формирование оболочки не только препятствует росту частицы, но и приводит к подавлению решеточной неустойчивости. Полученные результаты позволяют сформулировать условия, при которых формирование выделений, окруженных Ni–Al-оболочкой, оказывается наиболее эффективным.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-12-00366), а также (Л.Е. Карькина) в рамках

государственного задания по теме “Давление”  
Г.р. А18-118020190104-3.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gornostyrev Yu.N., Katsnelson M.I.*, Misfit stabilized embedded nanoparticles in metallic alloys // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. P. 27249–27257.
2. *Jiang Q., Yang C.C.*, Size effect on the phase stability of nanostructures // *Curr. Nanosci.* 2008. V. 4. P. 179–200.
3. *Bonvalet M., Philippe T., Sauvage X., Blavette D.* The influence of size on the composition of nano-precipitates in coherent precipitation // *Phil. Mag.* 2014. V. 94. P. 2956.
4. *Kadambi S.B., Patala S.* Thermodynamic stabilization of precipitates through interface segregation: Chemical effects // *Phys. Rev. Mater.* 2017. V. 1. P. 043604.
5. *Горбатов А.И., Горностырев Ю.Н., Коржавый П.А., Рубан А.В.* Первопринципное моделирование распада в сплавах на основе железа // *ФММ.* 2016. Т. 117. С. 1293–1327.
6. *Vaynman S., Guico R.S., Fine M.E., Maganella S.J.* Estimation of atmospheric corrosion of high-strength, low-alloy steels // *Metall. Trans.* 1997. V. 28A. P. 1274–1276.
7. *Isheim D., Kolli R.P., Fine M.E., Seidman D.N.* An atom-probe tomographic study of the temporal evolution of the nanostructure of Fe–Cu based high-strength low-carbon steels // *Scripta Mater.* 2006. V. 55. P. 35–40.
8. *Fine M.E., Liu J.Z., Asta M.D.* An unsolved mystery: The composition of bcc Cu alloy precipitates in bcc Fe and steels // *Mater. Sci. Eng.* 2007. V. 463A. P. 271–274.
9. *Gorbatov O.I., Razumov I.K., Gornostyrev Yu.N., Razumovskiy V.I., Korzhavyy P.A., Ruban A.V.* Role of magnetism in Cu precipitation in  $\alpha$ -Fe // *Phys. Rev.* 2013. V. B 88. P. 174113.
10. *Gorbatov O.I., Gornostyrev Yu.N., Korzhavyy P.A., Ruban A.V.* Effect of Ni and Mn on the formation of Cu precipitates in  $\alpha$ -Fe // *Scripta Mater.* 2015. V. 102. P. 11–14.
11. *Jiang S., Wang H., Wu Y., Liu X., Chen H., Yao M., Gault B., Ponge D., Raabe D., Hirata A., Chen M., Wang Y., Lu Z.* Ultrastrong steel via minimal lattice misfit and high-density nanoprecipitation // *Nature.* 2017. V. 544(7651). P. 460–464.
12. *Kapoor M., Isheim D., Ghosh G., Vaynman S., Fine M.E., Chung Yip-Wah.* Aging characteristics and mechanical properties of 1600 MPa body-centered cubic Cu and B2-NiAl precipitation-strengthened ferritic steel // *Acta Materialia.* 2014. V.73. P. 56–74.
13. *Kapoor M., Isheim D., Vaynman S., Fine M.E., Chung Y.-W.* Effects of increased alloying element content on NiAl-type precipitate formation, loading rate sensitivity, and ductility of Cu- and NiAl precipitation-strengthened ferritic steels // *Acta Mater.* 2016. V.104. P. 166–171.
14. *Höring S., Wanderka N., Banhart J.*, The influence of Cu addition on precipitation in Fe–Cr–Ni–Al–(Cu) model alloys // *Ultramicroscopy.* 2009. V. 109. P. 574–579.
15. *Jiao Z.B., Luan J.H., Miller M.K., Liu C.T.* Precipitation mechanism and mechanical properties of an ultra-high strength steel hardened by nanoscale NiAl and Cu particles // *Acta Mater.* 2015. V. 97. P. 58–67.
16. *Jiao Z.B., Luan J.H., Miller M.K., Yu C.Y., Liu C.T.* Group precipitation and age hardening of nanostructured Fe-based alloys with ultra-high strengths // *Scientific Reports.* 2016. V. 6. P. 21364–21376.
17. *Jiao Z.B., Luan J.H., Guo W., Poplawsky J.D., Liu C.T.* Atom-probe study of Cu and NiAl nanoscale precipitation and interfacial segregation in a nanoparticle-strengthened steel // *Mater. Res. Lett.* 2017. V. 5. P. 562–568.
18. *Jiao Z.B., Luan J.H., Miller M.K., Chung Y.W., Liu C.T.* Co-precipitation of nanoscale particles in steels with ultra-high strength for a new era. // *Materials Today.* 2017. V. 20. P. 142–154.
19. *Vincent E., Becquart C.S., Domain C.* Solute interaction with point defects in  $\alpha$  Fe during thermal ageing: A combined ab initio and atomic kinetic Monte Carlo approach // *J. Nucl. Mater.* 2006. V. 351. P. 88–99.
20. *Горбатов А.И., Окатов С.В., Горностырев Ю.Н., Коржавый П.А., Рубан А.В.* Влияние магнетизма на растворимость 3d элементов в ОЦК железе: результаты первопринципного исследования // *ФММ.* 2013. Т. 114. С. 642–653.
21. *Карькин И.Н., Карькина Л.Е., Коржавый П.А., Горностырев Ю.Н.* Кинетика ранних стадий распада в разбавленном ОЦК сплаве Fe–Cu–Ni–Al. МС + МД моделирование // *ФТТ.* 2017. Т. 59. С. 103–109.
22. <http://lammmps.sandia.gov/index.html>.
23. <http://www.ctcms.nist.gov/potentials/>.
24. *Zhou X.W., Johnson R.A., and Wadley H.N.G.*, Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers. // *Phys. Rev.* 2004. V. B 69. P. 144113.
25. *Gorbatov O.I., Hosseinzadeh Delandar A., Gornostyrev Yu.N., Ruban A.V., Korzhavyy P.A.* First-principles study of interactions between substitutional solutes in bcc iron // *J. Nucl. Mater.* 2016. V. 475. P. 140–148.
26. Applications of the Monte Carlo method / in *Statistical physics*, ed. *K. Binder.* Springer, Berlin, 1984. 311 p.
27. *Deschamps A., Militzer M., Poole W.J.* Precipitation Kinetics and Strengthening of a Fe–0.8 wt % Cu Alloy // *ISIJ Int.* 2001. V. 41. P. 196–205.



## ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.71'721:539.4:539.214

### ВЛИЯНИЕ МНОГОКРАТНОГО ГОФРИРОВАНИЯ–РАСПРЯМЛЕНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВО-МАРГАНЦЕВОГО СПЛАВА АА3003

© 2021 г. К. Рейес-Руис<sup>а</sup>, \*, К. Г. Фигероа<sup>б</sup>, Г. Гонзалес<sup>с</sup>, А. Ортис<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Кафедра проектирования и производства, Инженерно-технологический факультет, Национальный автономный университет Мексики (UNAM), Университетский городок, Мехико, 04510 Мексика

<sup>б</sup>Кафедра проектирования и производства, Инженерно-технологический факультет, Национальный автономный университет Мексики (UNAM), Научно-исследовательский и технологический инновационный парк (PIIT), Аподака, 66629 Мексика

<sup>с</sup>Научно-исследовательский институт материалов, Национальный автономный университет Мексики, Университетский городок, Мехико, 04510 Мексика

\*e-mail: c.reyesruiz@unam.com

Поступила в редакцию 27.10.2020 г.

После доработки 11.01.2021 г.

Принята к публикации 19.01.2021 г.

Новая разработка профиля матрицы для процедуры многократного гофрирования–распрямления (МГР) прошла аттестационную оценку на предмет механических характеристик и микроструктурных модификаций обрабатываемого материала. Лист отожженного алюминиево-марганцевого сплава АА3003 был подвергнут шестипроходной МГР обработке при комнатной температуре, продемонстрировав значительное увеличение предела текучести и твердости. Изменения значений профилометрических характеристик поверхности листа сплава были изучены на различных этапах МГР процесса, это показало явную корреляцию между областью большей деформации и максимумом твердости. Более того, различия в неровности поверхности листа зависели от реальной площади поверхности контакта между материалом обработки и обеспечивающими его гофрировку участками матрицы. Локальное распределение деформации, возникающее в результате МГР воздействия, было определено с помощью анализа средней локальной разориентации (КАМ), что находилось в соответствии с результатами картирования микротвердости. Картирование распределения ориентации показало, что в зернах с нормалью, параллельной  $\langle 111 \rangle$ , более активны процессы выстраивания дислокаций и фрагментации зерен в сравнении со случаями других основных ориентаций. Несмотря на улучшение механических свойств, сохраняются исходные текстурные компоненты.

*Ключевые слова:* многократное гофрирование–распрямление, сплав А3003, интенсивная пластическая деформация, микротвердость, текстура, дифракция обратно рассеянных электронов

DOI: 10.31857/S0015323021050119

#### ВВЕДЕНИЕ

Методики интенсивной пластической деформации (ИПД) находят последнее время все более широкое применение, благодаря способности ИПД повышать предел текучести, твердость и сопротивление усталости посредством измельчения зерна, вплоть до ультрамикроскопических размеров. Подобные явления происходят без изменения геометрии образца, исключительно за счет введения большого числа дислокаций в каждом акте повторяющегося деформационного процесса [1–3]. Ряд отраслей производства заинтересованы в вышеперечисленных свойствах, в частности, это автомобильная и аэрокосмическая отрасли, где требуются особенно высокие значения

предела текучести материалов малого удельного веса, например, алюминиевых сплавов. Среди чаще всего применяемых ИПД-методик упоминаются в первую очередь равноканальное угловое прессование (РКУП) [4–6], кручение под высоким давлением (КВД) [7], всесторонняя ковка [8], экструзия через фильеру [9], аккумулярующая прокатка [10], процедура многократного гофрирования–распрямления (МГР) [11, 12]. Последняя из упомянутых методик, это – одна из наиболее простых в применении и хорошо приспособленная для повышения прочности листового металла. В результате использования ИПД методики можно достичь значений деформации ~10 при значительном уменьшении размера зерна

**Таблица 1.** Химический состав алюминиевого сплава А3003

Si	Fe	Cu	Mn	Zn	Проч.	Al
0.6	0.58	0.1	0.85	0.05	0.1	Ост.

[13–15]. Тем самым чрезвычайно важно отслеживать изменение размеров зерен и их разориентировку на стадиях деформации на высокие степени, когда может реализоваться динамический возврат, причем даже при низких температурах [16–18]. Что касается других ИПД методик, МГР-процесс оказался способным приводить к формированию объемных наноструктурированных материалов [12]. Предложено несколько типов МГР-матриц [19–24], их цель состоит в создании в образце наиболее однородной деформации в сочетании с ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой.

Недавно было опубликовано, что материалы, сочетающие в себе крупные и мелкие зерна микронного размера, могут обладать неожиданными механическими свойствами [25]. Такие неоднородные материалы могут быть получены при применении новой МГР-матрицы, позволяющей получать неоднородное распределение деформации в материале. Гипотетически, последнее может привести к улучшению механических свойств не только в материалах с УМЗ-структурой, но и с “выгодной” текстурой, допускающей широкие приложения. В последние годы МГР-обработка была применена к алюминиевым сплавам предпочтительно Al–Mg и Al–Li-систем. Сплав AA3003 не было уделено должное внимание, несмотря на его хорошую коррозионную стойкость, хорошую формовость и свариваемость. Более того, явления, наблюдаемые при фрикционном износе на поверхности материала, а также изменения в его геометрической форме, слабо изучены и недостаточно полно отражены в литературе.

Цель настоящей статьи состоит в том, чтобы оценить и соотнести механические свойства и микроструктурные изменения, возникающие при МГР-обработке, при использовании матрицы с геометрией нового типа, обеспечивающей неоднородное распределение деформации в образце сплава AA3003. Сплав был подвергнут деформации при комнатной температуре с использованием шестипроходной МГР-обработки. Механические свойства были изучены в испытаниях на растяжение при анализе картирования микротвердости. Модифицирование поверхности образцов оценивали методами оптической профилометрии. Кристаллографическая текстура и микроструктурные изменения были исследованы с помощью анализа уширения рентгеновских дифракционных пиков, а также полюсных фигур и ориентационных карт, полученных при дифракции обратно-рассеянных электронов (ДОРЭ/EBSD).

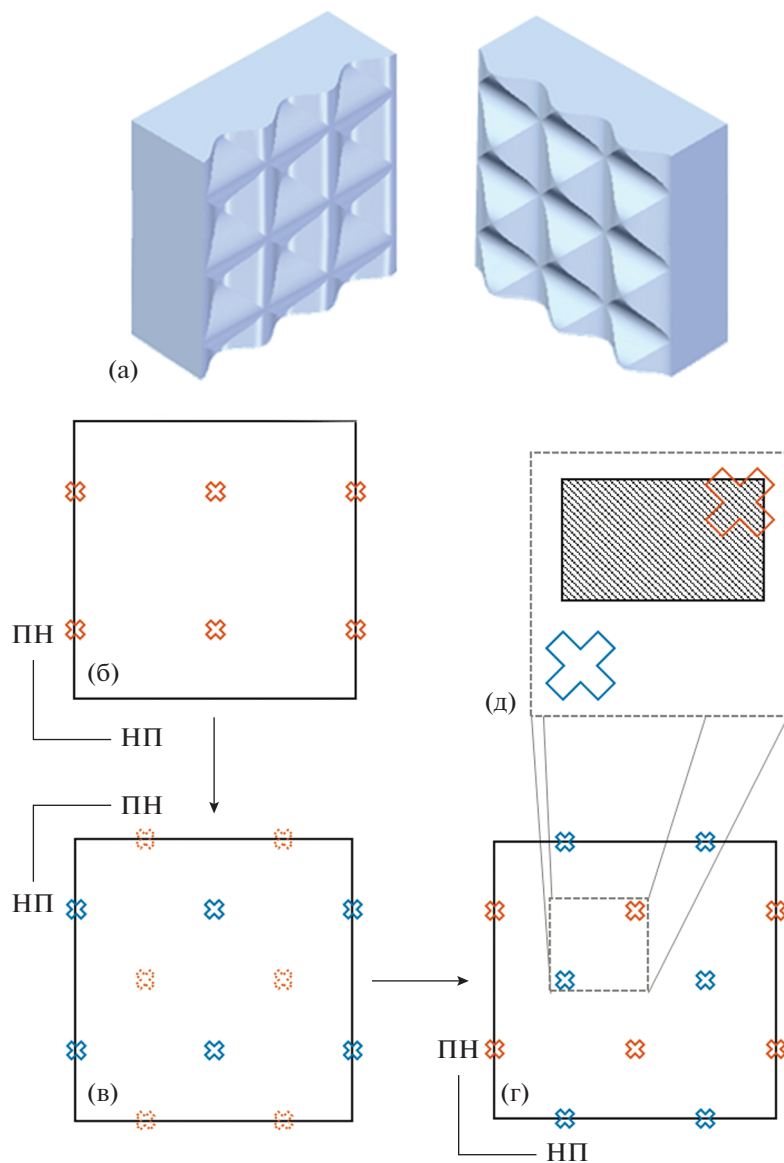
## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Алюминиевый лист из сплава AA3003 толщиной 1.2 мм был приобретен у коммерческого дистрибьютора. Перед МГР-обработкой, образцы прошли смягчающий отжиг при 450°C в течение 3 ч. Химический состав был установлен с помощью флуоресцентного спектрометра и представлен в табл. 1.

МГР-процедура осуществлялась с использованием матриц, вид которых представлен на рис. 1а; образец представлял собой лист материала размерами 112 × 112 мм. Геометрия матрицы соответствовала виду синусоидальной функции, имевшей амплитуду 4 мм и период 16 мм. Первый этап – гофрирование образца – протекал со скоростью 5 мм/мин. Затем следовало первое выпрямление. Отметки, показанные на рис. 1б, представляют низшее положение нижней части матрицы. После разворота образца на 90°, было произведено второе гофрирование–распрямление, оставившее новые отметки, положение которых показано на рис. 1в. Процедура двойного “гофрирования–распрямления”, проиллюстрированная на рис. 1б–1г, рассматривается как единичный МГР проход, который, согласно Rosochowski [26], производит эквивалентную пластическую деформацию ~1.1. Принимая в расчет симметрию матрицы, можно считать, что заштрихованная на рис. 1д область образца указывает репрезентативный участок анализа распределения твердости и картирования ориентации зерен. При проведении всей технологической процедуры вещество MoS<sub>2</sub> использовалось в качестве смазки между образцом и штампами для гофрирования и распрямления. Исходный (эталонный) образец был маркирован символом 0Р; образцы, испытавшие один и шесть проходов МГР, были маркированы символами 1Р и 6Р, соответственно.

Образцы для растяжения отбирали из серии 0Р и из деформированных образцов, причем, все вырезались параллельно направлению прокатки. Скорость деформирования при растяжении на универсальной испытательной установке Instron была равна 10<sup>-3</sup> с<sup>-1</sup>.

Замер профилей поверхности образцов и измерение твердости осуществляли на оборудовании фирмы NANOVEA, сочетающем в себе хроматический софокусный оптический профилометр и твердомер с пирамидальным индентором Виккерса. Картирование микротвердости осуществлялось при использовании нагрузки 1 Н, с продолжительностью выдержки 10 с на максимум нагрузки. Созданию на испытываемых поверхностях сетки с шагом 500 мкм предшествовала их механическая полировка. С учетом симметричности деформации, выбор участков для характеристики поверхности осуществлялся, как это показана



**Рис. 1.** Геометрия МГР-матрицы – а; схема МГР процесса – б, в, г; зоны материала для аттестации микроструктуры и механических свойств – д.

но на рис. 1д. Для аттестации изменения поверхности, вызванного процессом ИПД, с помощью оптического профилометра были произведены замеры неровностей (по высоте). Обработка данных состояла в разделении формы и шероховатости путем подбора многочлена пятой степени. Среднеквадратичная шероховатость поверхности ( $R_q$ ) была рассчитана по 1-мм линиям, размещенным случайным образом на обработанных поверхностях образцов, на которых выделялось три различные зоны, каждая из которых соответствовала своей зоне контакта с поверхностью матрицы. Упомянутыми зонами являлись: зона базовой линии, самые “глубокие”, а также самые “высокие” зоны обработанной поверхности.

Дифрактометр Rigaku Ultima IV, оснащенный рентгеновской трубкой с  $\text{Cu } K\alpha$ -излучением и модулем формирования параллельного пучка, был использован для снятия рентгенограмм и установления кристаллографической текстуры образцов. Данные для построения полюсных фигур были получены в режиме “в плоскости”, с размерами области сканирования по  $\alpha$  и  $\beta$ :  $0^\circ$ – $90^\circ$  и  $0^\circ$ – $360^\circ$  соответственно. Анализ текстуры проводился на основе расчета функции распределения ориентаций (ФРО) с помощью софта MATLAB toolbox и MTEX [27].

В предположении выполнения условия Брэгга–Брентано были построены рентгеновские дифрактограммы со значениями  $2\theta$  углов в пре-

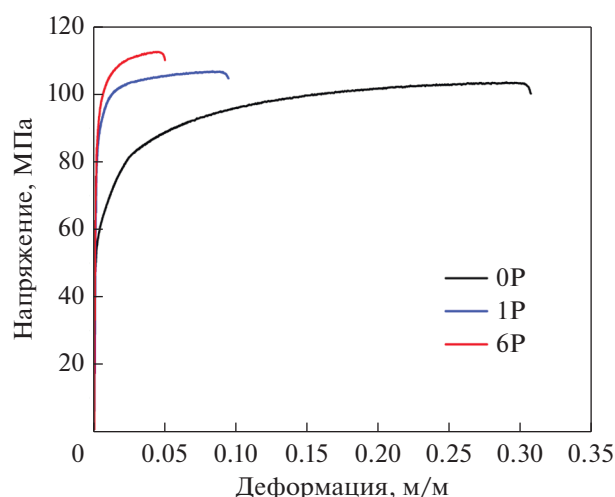


Рис. 2. Кривые “Напряжение–деформация” для образцов 0P, 1P и 6P.

делах  $20^\circ$ – $140^\circ$ , с шагом  $0.01^\circ$  и скоростью съемки  $0.2^\circ/\text{мин}$ . Уширение максимумов рентгеновских пиков было оценено по усовершенствованной методике Ле Бэйла с использованием программного обеспечения FULLPROF [28]. Параметры эталонного порошка  $\text{LaB}_6$  были взяты при расчете инструментального уширения рентгеновских пиков, а также для деконволюции интегрального уширения из гауссовского и лоренцевского вкладов.

Предположив, что дифракционный профиль от образца носит в основном лоренцевский характер, мы смогли установить значения размера кристаллических доменов и величины относительной деформации материала с помощью графического построения уравнения Вильямсона–Холла, позволившего выделить вклады от размера ( $D$ ) кристаллических доменов и от деформации ( $\epsilon$ ) в интегральное уширение ( $\beta$ ) на основании соотношения  $\beta \cos \theta = k\lambda/D + 2\epsilon \sin \theta$ , что в свою очередь обеспечило получение очень ценной качественной информации о вариации значений деформации как функции числа МГР проходов.

Сканирование в режиме ДОРЭ было выполнено на полевом растровом электронном микроскопе марки JEOL JEM7600FEG. Образцы были приготовлены с помощью стандартной методики механической полировки. Построение ориентационных карт было осуществлено выборочно — для зон, указанных на рис. 1д. Компьютерный анализ с привлечением программного обеспечения MTEX был использован при обработке данных по распределению ориентации зерен.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

МГР-обработка была успешно применена к отожженному листу из алюминиевого сплава

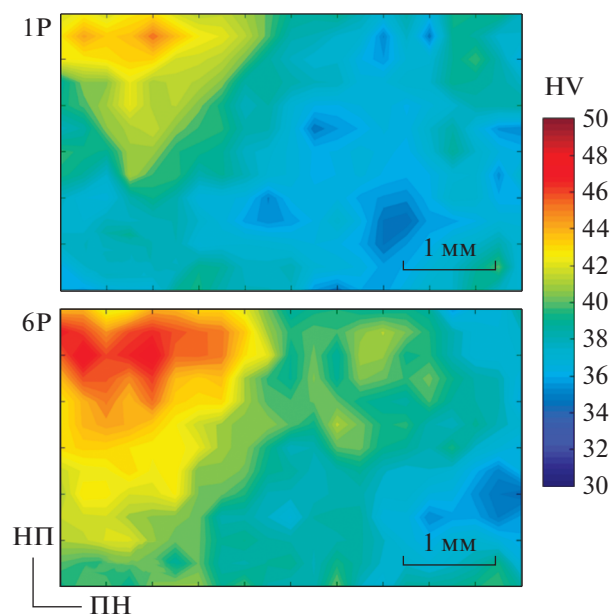
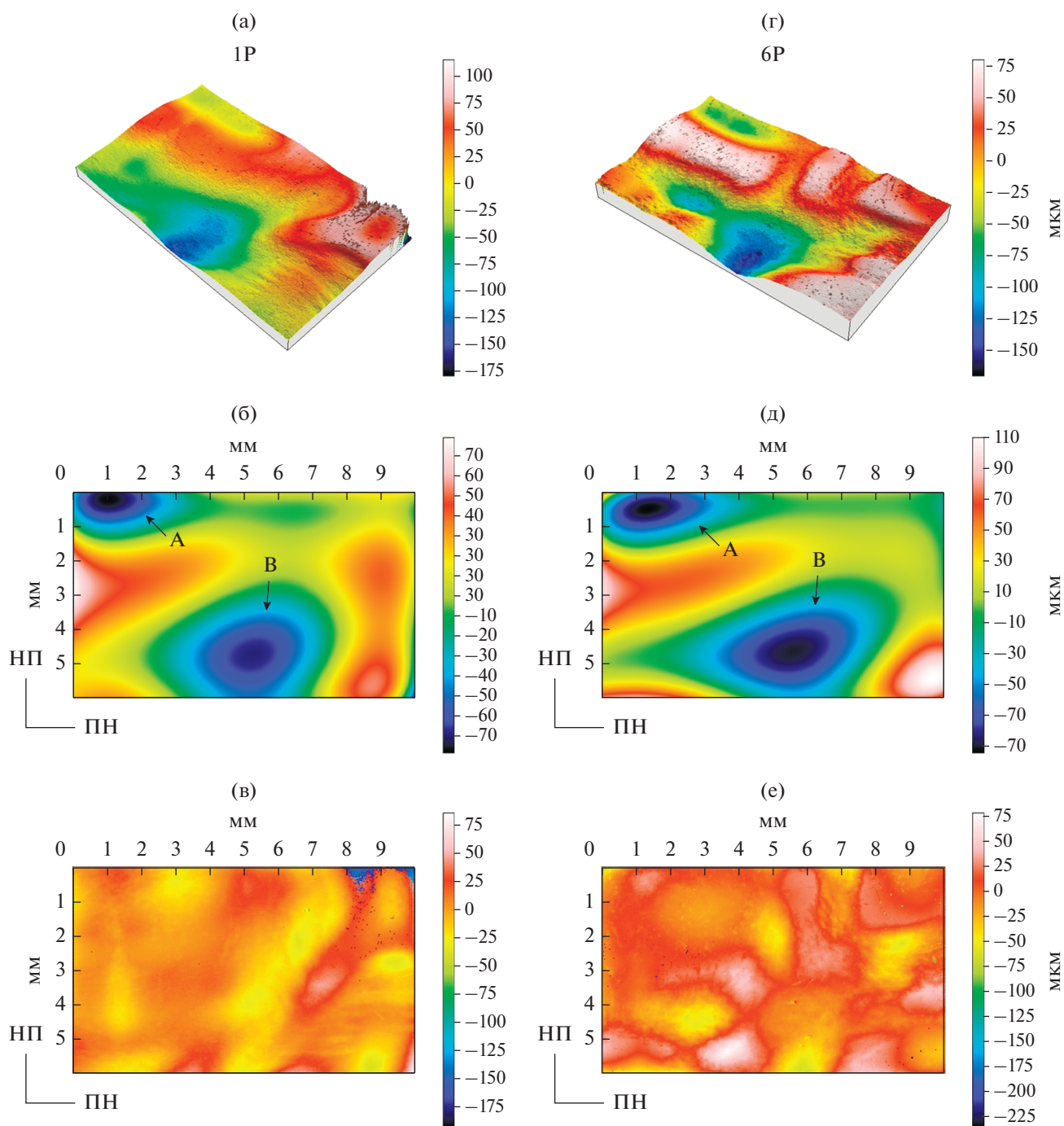


Рис. 3. Картирование микротвердости для образцов 1P и 6P.

АА3003, причем без видимого повреждения материала. Кривые “напряжение–деформация”, представленные на рис. 2, показывают значительный рост предела текучести сплава при переходе от 0P к 1P образцу. Предел текучести исходных образцов (0P) составлял  $\sim 57$  МПа, тогда как после полного цикла МГР (1P) было достигнуто значение предела текучести  $\sim 87$  МПа. После шести циклов МГР (6P) наблюдалось незначительное ( $\sim 92$  МПа) увеличение предела текучести. Как следствие увеличения предела текучести, было зарегистрировано снижение пластичности материала, что вполне согласуется с результатами, полученными при ИПД, проведенной при комнатной температуре [29]. Несмотря на такое упрочнение, сегодня уделяют внимание и другим механическим и микроструктурным свойствам и возможностям, которые требуют тщательного изучения в области ИПД-материалов [30].

Данные по микротвердости в репрезентативной зоне поверхности 0P образцов показывают однородные по величине значения  $\sim 31 \pm 0.5$  HV. Распределение микротвердости по поверхности деформированных 1P и 6P образцов, отвечающее зоне поверхности, заштрихованной на рис. 1д, представлено на рис. 3. Для обоих образцов, наибольшие значения твердости соответствуют наиболее деформированным зонам поверхности; последние соответствуют выступам в нижней пластине матрицы, обеспечивающей эффект гофрирования. В 1P-образце наибольшее увеличение твердости составило 50% от исходного значения. В случае 6P образца было зарегистрировано дополнительное



**Рис. 4.** 3D-профиль высоты (а); контуры формы (б) и шероховатость для образца 1P (в); 3D-профиль высоты (г); контуры формы (д) и шероховатость для образца 6P (е).

увеличение твердости на 10%. Кроме того, наблюдалось расширение зоны упрочнения по мере увеличения числа МГР-проходов. Эти результаты могли бы быть полезны в зависимости от сферы окончательного использования материала, поскольку градиент в распределении твердости является весьма желательным для некоторых материалов, например, используемых при производстве скользящих контактов [31].

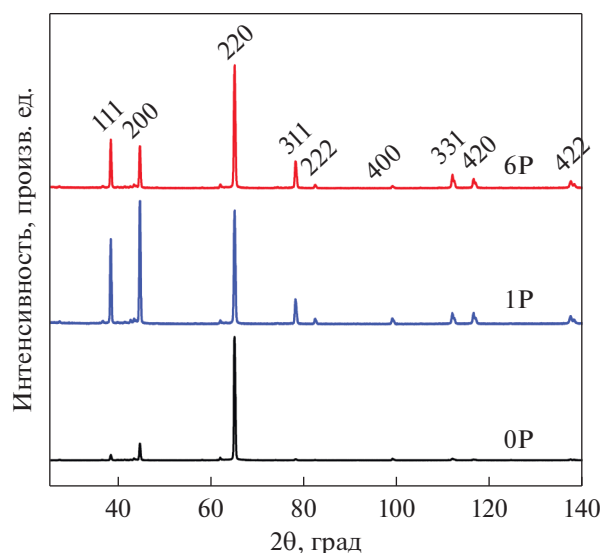
Некоторые 3D-профили высоты для 1P и 6P образцов представлены на рис. 4а и 4г, соответственно. Видно, что по мере увеличения числа МГР-проходов морфология обработанной поверхности становится более четко “прорисованной” вследствие того, что самые глубокие и самые высокие зоны оказываются ближе к базовой линии. Это обстоятельство позволяет идентифицировать каждую зону поверхности, как указано на рис. 4б и 4д,

**Таблица 2.** Среднеквадратичная шероховатость поверхности,  $R_q$ , для образцов 0P, 1P и 6P

Число МГР проходов	$R_q$ , мкм		
	базовая линия	самые глубокие зоны	самые высокие зоны
0P	0.56 ± 0.03		
1P	0.76 ± 0.12	0.87 ± 0.2	0.62 ± 0.7
6P	0.77 ± 0.18	0.92 ± 0.26	0.73 ± 0.13

на которых представлены данные о форме поверхности после одного и шести проходов. Выявляются две зоны, которые не соответствуют базовой линии, отмеченные символами А и В. В случае зоны А, материал находится ниже базовой линии. Это является следствием образования дислокационных скоплений в областях, прилегающих к области материала с наибольшим значением твердости. Такое заключение сделано на основе результатов картирования шероховатости поверхности (см. рис. 4в и 4е), где нетрудно заметить более высокие значения шероховатости, отвечающие большей площади контакта. В зоне В более низкие уровни высоты означают, что геометрия матрицы изменила форму материала, но не обеспечила достаточной пластической деформации для увеличения его твердости. Более того, шероховатость говорит в пользу меньшей реальной площади контакта. Так что, на шаге распрямления не удалось достичь базовой линии.

В табл. 2 собраны значения среднеквадратичной шероховатости ( $R_q$ ) для зон, отвечающих базовой линии, и самых “глубоких” и самых “высоких” зон. Значения  $R_q$  для последних двух зон указывают на неуклонный рост шероховатости, что выражается в

**Рис. 5.** Рентгеновские дифрактограммы для образцов 0P, 1P и 6P.

больших значениях для 6P образцов. Значения  $R_q$ , отвечающих базовой линии, практически одинаковые. Кроме того, видно, что в самых “высоких” зонах поверхности материала в обоих случаях умеренный “износ” приводит к снижению величин  $R_q$  [32]. Детальный обзор рис. 4 и табл. 2 позволяет отметить, что основными поверхностными эффектами от увеличения числа проходов МГР было увеличение “зазоров по высоте”. Вместе с тем в настоящих условиях существенные изменения шероховатости поверхностей произошли только при переходе от образца 0P к образцу 1P, тогда как последующие МГР-проходы не вносят существенных изменений.

Рентгеновские дифрактограммы, представленные на рис. 5, свидетельствуют о том, что для образцов 0P, 1P и 6P характерно присутствие отражений относительно высокой интенсивности от плоскостей (220); особенно это заметно для 0P образца. Это свидетельствует о предпочтительной кристаллографической ориентации. Хотя для 1P и 6P образцов наблюдается относительное увеличение интенсивности (111) и (200) рефлексов, для них предпочтительной ориентацией остается (220). Такое поведение говорит о том, что изменение остроты текстуры на протяжении всего процесса МГР может быть обнаружено после различного числа проходов. Нормализованное уширение отражения от плоскостей (220) представлено на рис. 6. При сравнении образцов 0P и 1P для последнего было зарегистрировано увеличение ширины пика на его полувысоте (FWHM, полуширина), что свидетельствовало о нарастании степени относительной деформации материала и измельчении его зеренной структуры. При этом, при переходе от состояния 1P к 6P было отмечено незначительное уменьшение уширения рентгеновского пика, что предполагало перегруппировку дислокаций, обуславливающую частичную релаксацию напряжений.

Руководствуясь критерием Ле Бэйла относительно профиля рентгеновских пиков, нетрудно понять, каким образом эволюционирует уширение этих пиков в процессе МГР. На рис. 7 представлены зависимости Уильямсона–Холла ( $Y-X$ ) для разного числа МГР-проходов. Для 0P образца, наклон графика пренебрежимо мал. Это говорит о том, что в результате отжига в материале

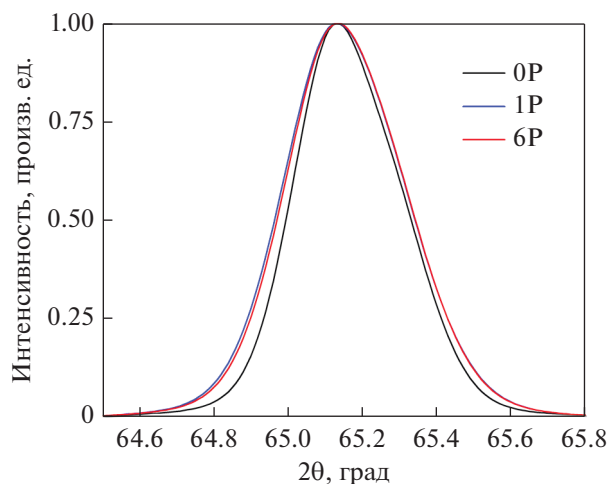


Рис. 6. Сравнение полуширины линий (220) для разных образцов.

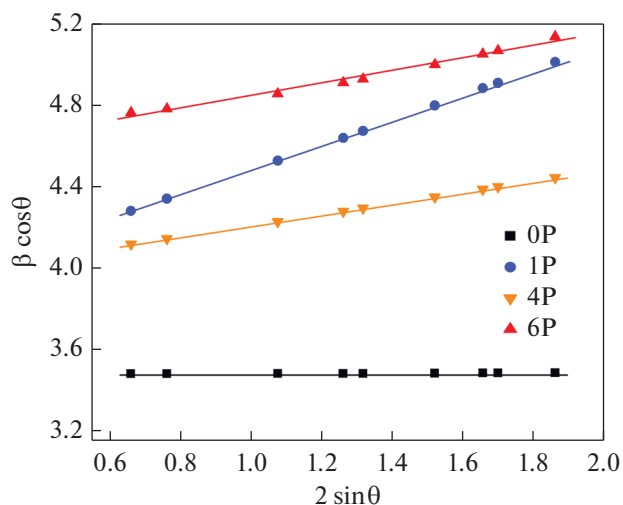


Рис. 7. Графики Уильямсона–Холла для образцов 0P, 1P, 4P и 6P.

произошла релаксация напряжений, ассоциируемая с самой низкой плотностью дислокаций. Для 1P образца отмечен уже рост наклона графика, что свидетельствует о росте плотности дислокаций и, возможно, о формировании отдельных дислокационных скоплений. Снижение тангенса угла наклона соответствующих графиков отмечено при переходе от 1P к 4P образцу. Для образцов 4P и 6P изменения наклона графиков не зарегистрировано. Описанное поведение было уже отмечено в ряде работ, исследовавших ИПД [33], что привело к формулировке двух гипотез. Согласно первой, релаксация напряжений связана с присутствием микротрещин. Согласно второй гипотезе, на описываемой стадии материал обнаруживает способность к эффективной аннигиляции дислокаций, даже при холодном деформировании [10, 14, 15, 34, 35]. Так как трещин в микроструктуре образцов не наблюдалось, вторая гипотеза кажется более предпочтительной. Более того, значения  $\beta$  (точка пересечения графиков с ось  $y$ ) указывают на значительное уменьшение размера кристаллических доменов уже после первого МГР-прохода. Для 4P состояния указанное значение остается неизменным и вновь снижается для 6P образца.

На рис. 8 показана эволюция текстуры 0P, 1P и 6P образцов. Основные текстурные компоненты и их относительная объемная доля были рассчитаны с использованием программного обеспечения MTEX. После отжига были установлены две главные текстурные компоненты (P1 и P2), соответствующие P-ориентации  $\{100\}\langle 554 \rangle$  отожженного образца [36–38]. Изменений текстурных компонент в 1P образце установлено не было, но острота текстуры уменьшилась. Это, возможно, было обусловлено возникновением субструктуры на ранних стадиях процесса ИПД, что согласуется

с результатами замеров уширения рентгеновских пиков. В случае 6P образца было отмечено усиление рассеяния текстуры на несколько градусов вокруг исходных компонентов (P1 и P2). Это было вызвано возникновением особого напряженного состояния при МГР, которое, предположительно, активизирует различные системы скольжения, вызывая разориентацию на границах субзерен, и способствует образованию малоугловых (МУГ) и большеугловых границ зерен (БУГ) [12]. В отличие от других методов ИПД [33, 39–41], указанная МГР-обработка листа из сплава AA3003 не привела к изменению исходных текстурных компонент. Поэтому улучшение механических свойств произошло исключительно за счет увеличения плотности дислокаций. Такое поведение материала могло бы стать весьма полезным в случае тех его промышленных применений, когда требуется сохранение исходной ориентации зерен.

Ориентационные карты зеренной структуры, полученные с помощью ДОРЭ (рис. 9), показали, что большинство структурных изменений, произошедших в результате пластической деформации, свелось к формированию субструктуры благодаря величине среднего размера зерна. В более ранних работах было показано, что на оцениваемой стадии процесса условие реализации ультрамелкого зерна не было достигнуто [42]. Вместе с тем, проводя сравнение гистограмм распределения границ по углам разориентировки для образцов 0P, 1P и 6P, было установлено, что доля МУГ ( $5^\circ$ – $15^\circ$ ) росла с увеличением числа МГР проходов и составила 7, 12 и 30% соответственно. Даже когда измельчение зерна еще не наблюдалось, доля МУГ увеличивалась, а графики У–Х свидетельствовали о возникновении субструктуры в процессе МГР-обработки, так как согласно им,

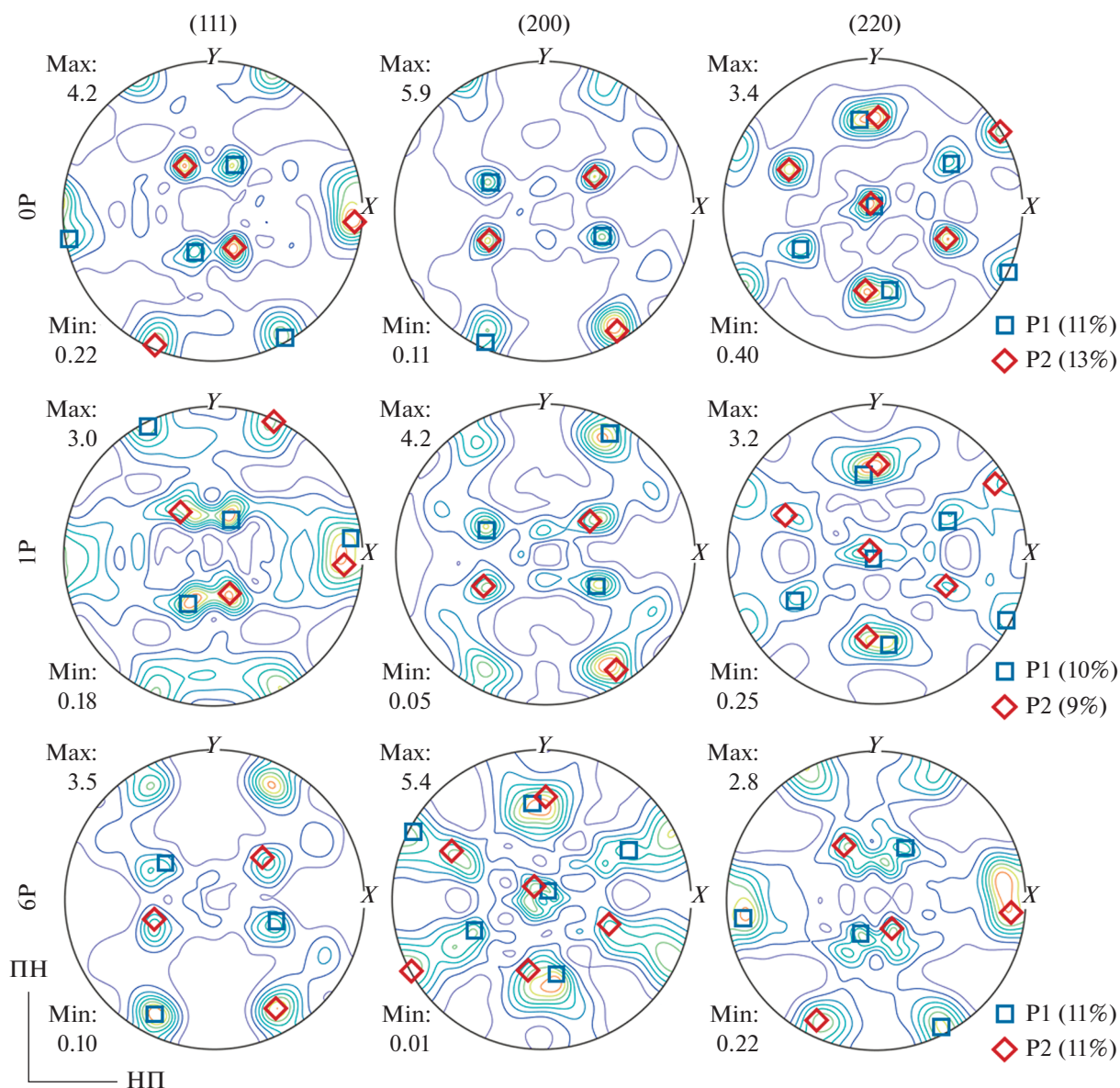


Рис. 8. Рассчитанные полюсные фигуры с основными текстурными компонентами.

плотность дислокаций возростала после первого МГР-прохода, уменьшалась по завершении четвертого прохода и сохранялась неизменной в 4Р- и 6Р-состояниях материала. Пластическая деформация, генерируемая в последних циклах МГР-обработки, сопровождалась увеличением плотности дислокаций, однако пространственное перераспределение дислокаций приводило к уменьшению размера кристаллитов, как, впрочем, и к снижению величины внутренней деформации.

Локальное распределение МУГ было подтверждено в расчетах средней локальной разориентации (КАМ – средний угол разориентации данной точки со всеми соседними на заданном расстоя-

нии) с учетом соседей второго порядка. КАМ-карта, представленная на рис. 10, позволяет сопоставить локальные разориентировки с результатами картирования микротвердости, доказывая тем самым, что более высоким значениям микротвердости соответствует увеличение угла локальной разориентировки. Таким образом, обе методики (КАМ и картирование твердости) позволяют установить распределение деформации, созданное в рассмотренном МГР-процессе.

Репрезентативные зерна, нормаль которых параллельна направлениям  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 011 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$ , были подвергнуты анализу с точки зрения эволюции их локальной разориентации. КАМ гистограммы и соответствующие им карты, представленные на



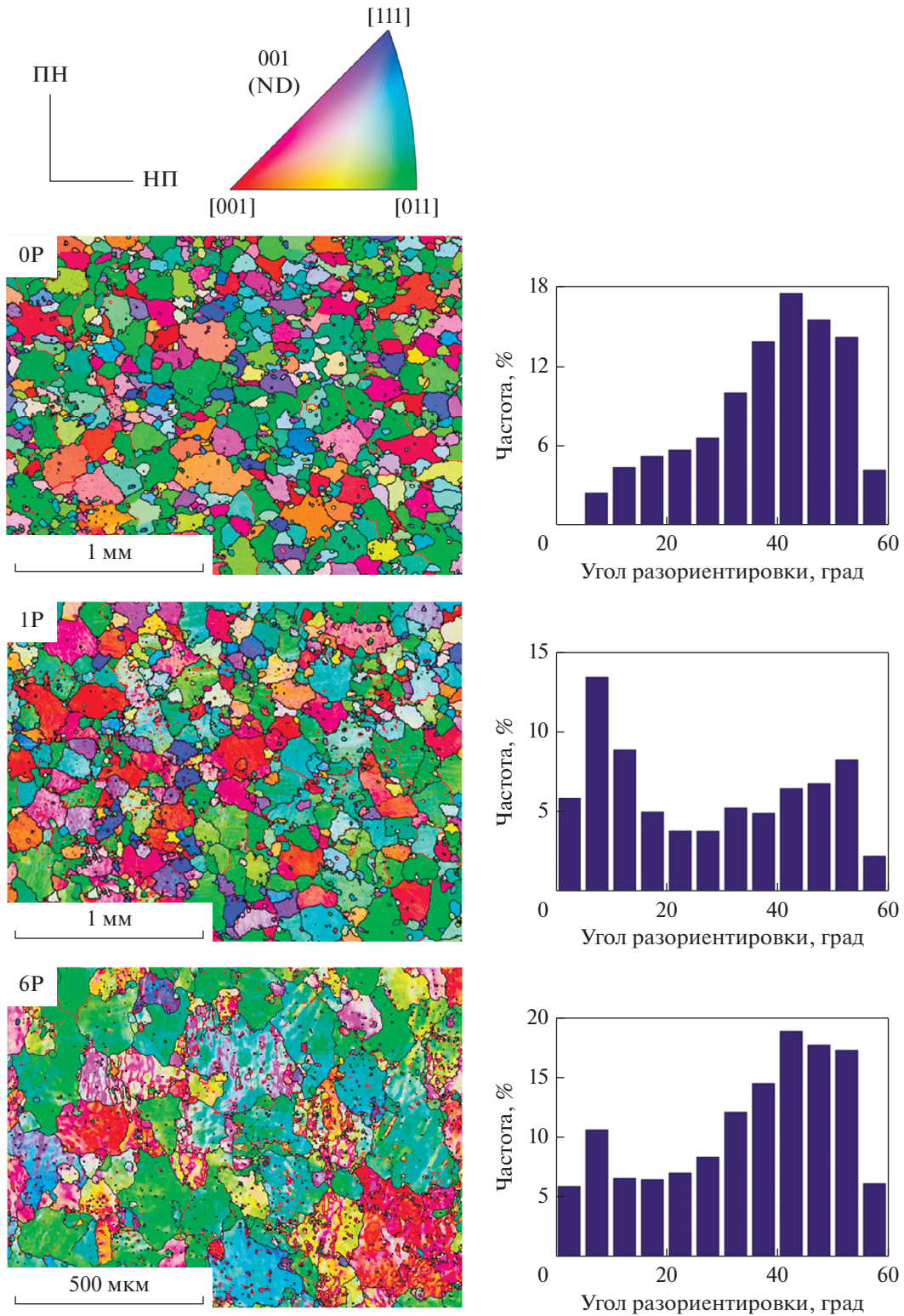
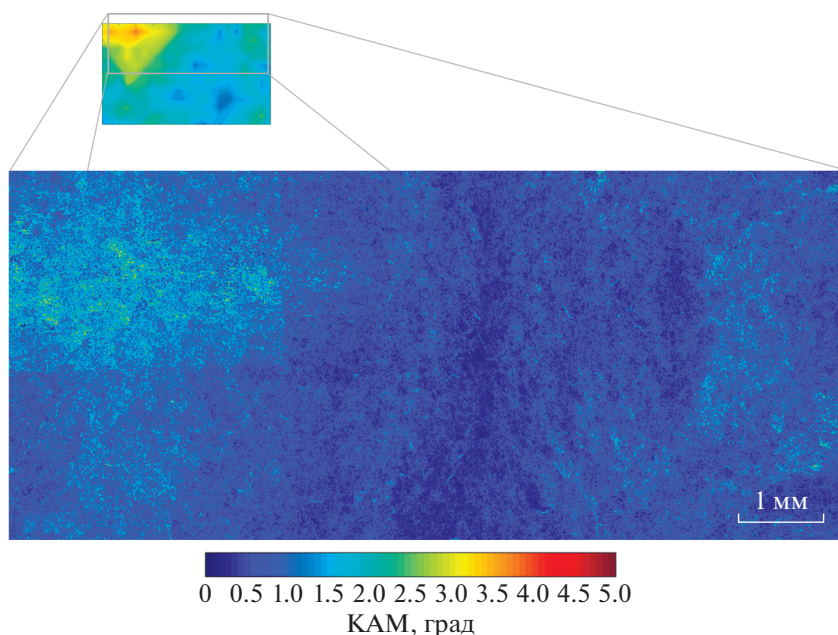


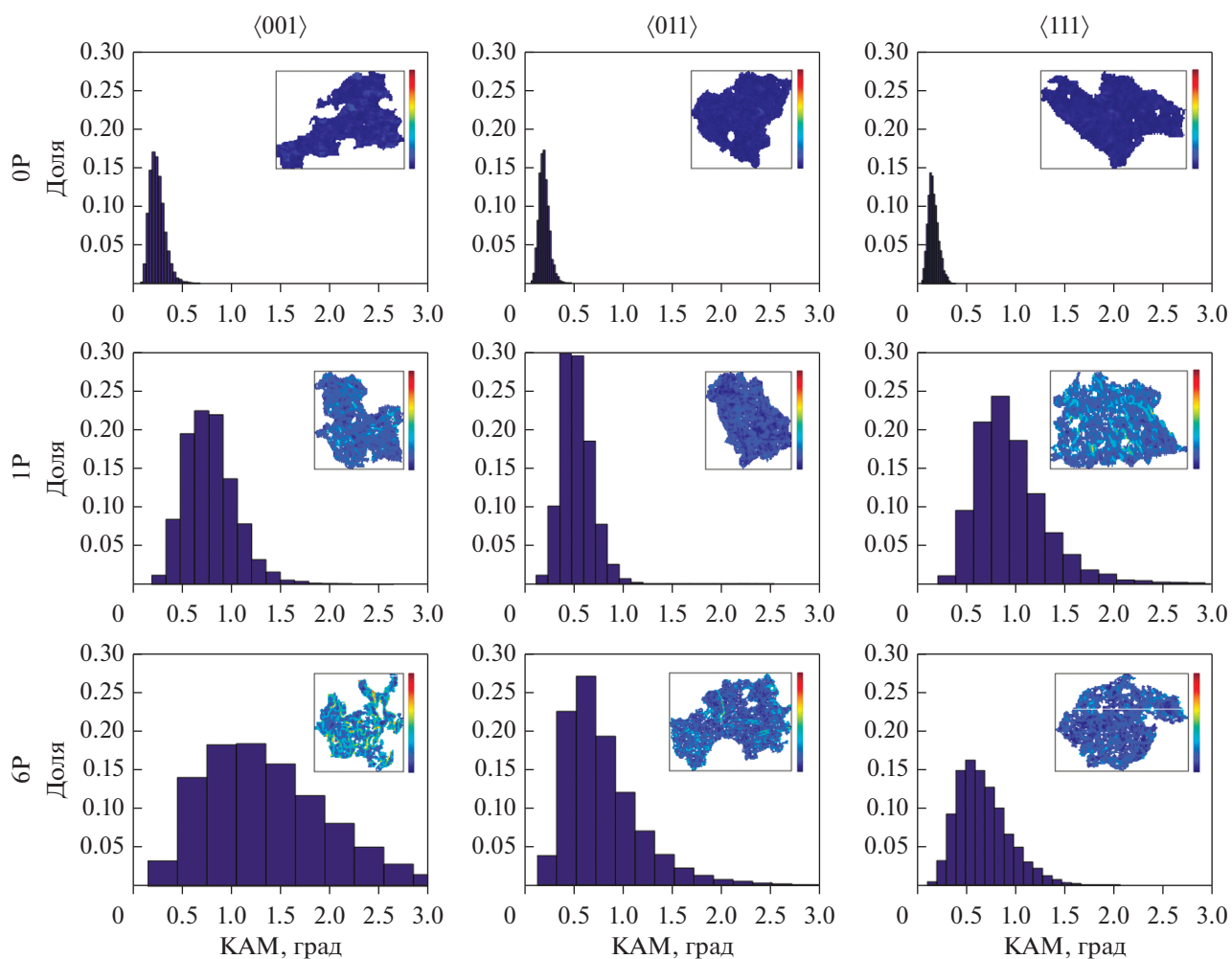
Рис. 9. Ориентационные карты и соответствующие им гистограммы распределения границ по углам разориентировки для образцов 0P, 1P и 6P.

рис. 11, показывают, что до начала МГР-процесса (0P) во всех зернах наблюдалась сходная локальная разориентация, независимо от направлений

нормалей. После первого МГР-прохода (1P) гистограммы сдвигаются вправо, что говорит об общем увеличении локальных разориентировок,



**Рис. 10.** КАМ-карта для образца 1Р и положение места замера локальной разориентации на карте распределения твердости того же образца (верхнее изображение).



**Рис. 11.** КАМ гистограммы и соответствующие им КАМ карты массивов зерен с нормалью, параллельной направлениям  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 011 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$ , для образцов 0Р, 1Р и 6Р.

указывая тем самым на начало процесса зеренной фрагментации, особенно сильно проявившейся в  $\langle 111 \rangle$  зернах. При дальнейшем увеличении числа МГР-проходов (6Р) тенденция к смещению гистограмм в сторону больших углов продолжилась для  $\langle 001 \rangle$  и  $\langle 011 \rangle$  кристаллитов, в отличие от  $\langle 111 \rangle$  зерен, которые продемонстрировали смещение к меньшим значениям КАМ-угла. Это свидетельствует о том, что процесс пространственного перераспределения дислокаций в последнем случае был активирован раньше, чем в зернах других ориентаций. Последнее заключение согласуется с результатами, представленными выше, когда уменьшение наклона У–Х-зависимостей было отмечено для 6Р образца.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение матрицы с инновационной геометрией, предложенной к внедрению в данной работе, позволило получить механические, поверхностные и микроструктурные модификации материала, которые привели к общему улучшению его свойств, позволив расширить сферу применения листов из алюминиевого сплава АА3003 в промышленности.

Предел текучести увеличился на самых ранних стадиях МГР-обработки. Неоднородное распределение деформации, возникшее в материале, было установлено по результатам картирования микротвердости. Области материала, которые показали более высокую твердость и большую площадью контакта с матрицей после первого МГР-прохода, расширялись с увеличением числа проходов.

Анализируемый процесс МГР не привёл к изменению исходных текстурных компонент, что может оказаться полезным в случае, когда требуется увеличение прочности материала без изменения ориентации зерен. Также МГР процесс привел к появлению большого количества малоугловых границ, показав тем самым, что дальнейшее увеличение числа проходов должно привести к измельчению зеренной структуры материала.

Было установлено, что в зернах с нормалью, параллельной направлению  $\langle 111 \rangle$ , перераспределение дислокаций и формирование ячеистой структуры происходило на ранних стадиях МГР-процесса, опережая их развитие в зернах с нормалью, параллельной направлениям  $\langle 001 \rangle$  и  $\langle 011 \rangle$ . Более того, ход У–Х-графиков вполне согласуется с перераспределением дислокаций в зернах  $\langle 111 \rangle$ , что приводило к снижению в них величин локальной разориентации.

Рейес-Руис признателен Главному Управлению по Делах Академического Персонала [DGAPA] за предоставленную ему возможность обучения в аспирантуре. Г. Гонзалес благодарен за финанси-

рование, предоставленное в рамках академического проекта РАРПТ IN107917 [Научно-исследовательского и технологического инновационного парка]. Авторы хотели бы поблагодарить за техническую поддержку, оказанную Е. Hernández-Mecinas, Adriana Tejada и Omar Novelo.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sabirov I., Murashkin M.Y., Valiev R.Z.* Nanostructured aluminium alloys produced by severe plastic deformation: New horizons in development // *Mater. Sci. Eng. A.* 2013. V. 560. P. 1–24.
2. *Langdon T.G.* The processing of ultrafine-grained materials through the application of severe plastic deformation // *J. Mater. Sci.* 2007. V. 42. P. 3388–3397.
3. *Valiev R.Z., Murashkin M.Y., Ganeev A.V., Enikeev N.A.* Superstrength of nanostructured metals and alloys produced by severe plastic deformation // *Phys. Met. Metallogr.* 2012. V. 113. P. 1193–1201.
4. *Segal V.M.* Severe plastic deformation: simple shear versus pure shear // *Mater. Sci. Eng. A.* 2002. V. 338. P. 331–344.
5. *Iwahashi Y., Wang J., Horita Z., Nemoto M., Langdon T.G.* Principle of equal-channel angular pressing for the processing of ultra-fine grained materials // *Scr. Mater.* 1996. V. 35. P. 143–146.
6. *Valiev R.Z., Langdon T.G.* Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement // *Prog. Mater. Sci.* 2006. V. 51. P. 881–981.
7. *Zhang J., Gao N., Starink M.J.* Microstructure development and hardening during high pressure torsion of commercially pure aluminium: Strain reversal experiments and a dislocation based model // *Mater. Sci. Eng. A.* 2011. V. 528. P. 2581–2591.
8. *Liu G., Gu J., Ni S., Liu Y., Song M.* Microstructural evolution of Cu–Al alloys subjected to multi-axial compression // *Mater. Charact.* 2015. V. 103. P. 107–119.
9. *Hajizadeh K., Ejtemaei S., Eghbali B., Kurzydowski K.J.* Microstructure and Mechanical Properties of 1050 Aluminum after the Combined Processes of Constrained Groove Pressing and Cold Rolling // *Phys. Met. Metallogr.* 2020. V. 121. P. 72–77.
10. *Tohidi A.A., Ketabchi M., Hasannia A.* Nanograined Ti–Nb microalloy steel achieved by Accumulative Roll Bonding (ARB) process // *Mater. Sci. Eng. A.* 2013. V. 577. P. 43–47.
11. *Huang J., Zhu Y.T., Alexander D.J., Liao X., Lowe T.C., Asaro R.J.* Development of repetitive corrugation and straightening // *Mater. Sci. Eng. A.* 2004. V. 371. P. 35–39.
12. *Huang J.Y., Zhu Y.T., Jiang H., Lowe T.C.* Microstructures and dislocation configurations in nanostructured Cu processed by repetitive corrugation and straightening // *Acta Mater.* 2001. V. 49. P. 1497–1505.
13. *Brodova I.G., Shorokhov E.V., Shirinkina I.G., Zhgilev I.N., Yablonskikh T.I., Astafev V.V., Antonova O.V.* Evolution of the structure formation during dynamic pressing of the AMts alloy // *Phys. Met. Metal.* 2008. V. 105. P. 594–601.

14. *Pippan R., Wetscher F., Hafok M., Vorhauer A., Sabirov I.* The limits of refinement by severe plastic deformation // *Adv. Eng. Mater.* 2006. V. 8. P. 1046–1056.
15. *Volokitina I.E., Volokitin A.V.* Evolution of the Microstructure and Mechanical Properties of Copper during the Pressing–Drawing Process // *Phys. Met. Metal.* 2018. V. 119. P. 917–921.
16. *Zahid G.H., Huang Y., Prangnell P.B.* Microstructure and texture evolution during annealing a cryogenic-SPD processed Al-alloy with a nanoscale lamellar HAGB grain structure // *Acta Mater.* 2009. V. 57. P. 3509–3521.
17. *Moreno-Valle E.C., Sabirov I., Perez-Prado M.T., Murashkin M.Y., Bobruk E.V., Valiev R.Z.* Effect of the grain refinement via severe plastic deformation on strength properties and deformation behavior of an Al6061 alloy at room and cryogenic temperatures // *Mater. Lett.* 2011. V. 65. P. 2917–2919.
18. *Witkin D.B., Lavernia E.J.* Synthesis and mechanical behavior of nanostructured materials via cryomilling // *Prog. Mater. Sci.* 2006. V. 51. P. 1–60.
19. *Khodabakhshi F., Abbaszadeh M., Eskandari H., Mohebpour S.R.* Application of CGP-cross route process for microstructure refinement and mechanical properties improvement in steel sheets // *J. Manuf. Process.* 2013. V. 15. P. 533–541.
20. *Lianxi H., Yuping L., Erde W., Yang Y.* Ultrafine grained structure and mechanical properties of a LY12 Al alloy prepared by repetitive upsetting-extrusion // *Mater. Sci. Eng. A.* 2006. V. 422. P. 327–332.
21. *Khodabakhshi F., Gerlich A.P.* Accumulative fold-forging (AFF) as a novel severe plastic deformation process to fabricate a high strength ultra-fine grained layered aluminum alloy structure // *Mater. Charact.* 2018. V. 136. P. 229–239.
22. *Shokuhfar A., Nejadseyfi O.* A comparison of the effects of severe plastic deformation and heat treatment on the tensile properties and impact toughness of aluminum alloy 6061 // *Mater. Sci. Eng. A.* 2014. V. 594. P. 140–148.
23. *Thangapandian N., Prabu S.B., Padmanabhan K.A.* Effects of die profile on grain refinement in Al–Mg alloy processed by repetitive corrugation and straightening // *Mater. Sci. Eng. A.* 2016. V. 649. P. 229–238.
24. *Thangapandian N., Prabu S.B., Padmanabhan K.A.* On the Role of Experimental Variables in the Repetitive Corrugation and Straightening of an Al–Mg Alloy // *Procedia Eng.* 2017. V. 207. P. 1457–1462.
25. *Wu X., Zhu Y.* Heterogeneous materials: a new class of materials with unprecedented mechanical properties // *Mater. Res. Lett.* 2017. V. 5. P. 527–532.
26. *Rosochowski A.* Processing Metals by Severe Plastic Deformation // *Solid State Phenom.* 2005. V. 101–102. P. 13–22.
27. *Bachmann F., Hielscher R., Schaeben H.* Texture Analysis with MTEX – Free and Open Source Software Toolbox // *Solid State Phenom.* 2010. V. 160. P. 63–68.
28. *Roisnel T., Rodríguez-Carvajal J.* WinPLOTR: A Windows Tool for Powder Diffraction Pattern Analysis // *Mater. Sci. Forum.* 2001. V. 378–381. P. 118–123.
29. *Satheesh Kumar S.S., Raghu T.* Structural and mechanical behaviour of severe plastically deformed high purity aluminium sheets processed by constrained groove pressing technique // *Mater. Des.* 2014. V. 57. P. 114–120.
30. *Estrin Y., Vinogradov A.* Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science // *Acta Mater.* 2013. V. 61. P. 782–817.
31. *Figueroa C., Schouwenaars R., Jacobo V., Ortiz A., Petrov R., Kestens L.* Tribological and Microstructural Characterization of Ultrafine Layers Induced by Wear in Ductile Alloys // *Tribol. Online.* 2016. V. 11. P. 389–395.
32. *Williams J.* *Engineering Tribology*, Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
33. *Reyes-Ruiz C., Figueroa I.A., Braham C., Cabrera J.M., Alfonso I., Gonzalez G.* Texture and Lattice Distortion Study of an Al-6061-T6 Alloy Produced by ECAP // *Mater. Trans.* 2015. V. 56. P. 1781–1786.
34. *Skrotzki W., Eschke A., Jóni B., Ungár T., Tóth L.S., Ivanisenko Y., Kurmanaeva L.* New experimental insight into the mechanisms of nanoplasticity // *Acta Mater.* 2013. V. 61. P. 7271–7284.
35. *Renk O., Hohenwarter A., Wurster S., Pippan R.* Direct evidence for grain boundary motion as the dominant restoration mechanism in the steady-state regime of extremely cold-rolled copper // *Acta Mater.* 2014. V. 77. P. 401–410.
36. *Liu J., Morris J.G.* Recrystallization Textures of Continuous Cast AA 3015 Alloy: Development of the P Orientation {011} <566> // *Metall. Mater. Trans. A.* 2003. V. 34. P. 2029–2032.
37. *Wang W.X., Ma M., Li H.L., Zhang J.X., Liu W.C.* Effect of Preheat Treatment on the Texture Evolution During Cold Rolling of AA 3003 Aluminum Alloy // *J. Mater. Eng. Perform.* 2015. V. 24. P. 4283–4289.
38. *Wang W.X., Zhang J.X., Wang Z.J., Liu W.C.* A comparative study of the transformation kinetics of recrystallization texture of CC and DC 3003 aluminum alloys // *Mater. Charact.* 2018. V. 141. P. 412–422.
39. *Beyerlein I.J., Tóth L.S.* Texture evolution in equal-channel angular extrusion // *Prog. Mater. Sci.* 2009. V. 54. P. 427–510.
40. *Tóth L.S.* Texture Evolution in Severe Plastic Deformation by Equal Channel Angular Extrusion // *Adv. Eng. Mater.* 2003. V. 5. P. 308–316.
41. *Figueroa C.G., Schouwenaars R., Cortés-Pérez J., Petrov R., Kestens L.* Ultrafine gradient microstructure induced by severe plastic deformation under sliding contact conditions in copper // *Mater. Charact.* 2018. V. 138. P. 263–273.
42. *Jenix Rino J., Balasivanandha Prabu S., Padmanabhan K.A.* On the influence of repetitive corrugation and straightening on the microstructure and mechanical properties of AA 8090 Al–Li alloy // *Arch. Civ. Mech. Eng.* 2018. V. 18. P. 280–290.

## ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.14:622.785

### СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ H20: АДДИТИВНОЕ ПРОИЗВОДСТВО И ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

© 2021 г. С. Насар<sup>a</sup>, Л. Дж. Барух<sup>b</sup>, С. Дж. Вижай<sup>c</sup>, С. К. Сринавас<sup>a</sup>,  
Дж. Жозе<sup>c</sup>, В. В. Попов<sup>d</sup>, \*

<sup>a</sup>Madanapalle Institute of Technology & Science, Andhra Pradesh, India

<sup>b</sup>MVJ College of Engineering, Bangaluru, Karnataka, India

<sup>c</sup>Karunya Institute of Technology and Sciences, Coimbatore, Tamil Nadu, India

<sup>d</sup>Israel Institute of Metals, Technion's R&D Foundation, Haifa, 3200003 Israel

\*e-mail: vvp@technion.ac.il

Поступила в редакцию 05.06.2020 г.

После доработки 24.08.2020 г.

Принята к публикации 07.10.2020 г.

Аддитивное производство – одна из революционных технологий современной промышленности. Эта технология раз за разом подтверждает, что с ее помощью можно изготавливать практически любой материал, если используется правильный процесс и подобраны его параметры. Традиционные технологии, такие как порошковая металлургия, также занимают ключевые позиции в обрабатывающей промышленности несмотря на их ограниченность в производстве изделий сложных форм. В этой работе были изготовлены цилиндрические детали с помощью обеих технологий, и проведено сравнение их свойств. Исследование показало, что оба материала имеют схожую микроструктуру, но при использовании порошковой металлургии были получены более высокие механические свойства. Однако было замечено, что трибологические свойства лучше у аддитивно изготовленных деталей.

**Ключевые слова:** селективное лазерное сплавление, аддитивное производство, порошковая металлургия, сталь H20

**DOI:** 10.31857/S0015323021050107

#### ВВЕДЕНИЕ

Аддитивное производство (АП) – это технология производства, в которой детали или компоненты создаются путем последовательного добавления материала в виде слоев согласно цифровой модели. По стандарту ASTM АП – это процесс, в котором материалы соединяются для изготовления желаемых продуктов согласно данным 3D-модели CAD, обычно один слой последовательно наносится за другим, в отличие от технологий удаления материала, которые используются для изготовления тех же самых изделий [1].

После многих лет обширных исследований АП теперь успешно применяется в различных областях, таких как биомедицина [2], автомобильная отрасль [3], аэрокосмическая отрасль [4], медицинские устройства [5], ювелирные изделия, музыкальные инструменты и искусство [6, 7]. Короткий цикл разработки продукта и высокое качество продукта [8], характеризующие АП технологию, а также ее способность производить функциональные материалы [9, 10] сделали ее одной из самых перспективных, растущих и хорошо зарекомен-

довавших себя технологий в современной промышленности.

Порошковая металлургия (ПМ) появилась задолго до технологии АП. ПМ дает широкие возможности для производства изделий сложной геометрии и микропроизводства. Спекание, в свою очередь, это один из самых распространенных методов, используемых для изготовления изделий из металлических и керамических порошков.

На рис. 1 показаны основные этапы производства в металлическом АП и ПМ. В обоих процессах в качестве сырья используется порошок. Однако для металлического АП применимы только сферические порошки, поскольку сыпучесть порошка является ключевым параметром для успешного производства. Для процессов ПМ сыпучесть порошка не имеет решающего значения. Следовательно, можно использовать порошки неправильной формы.

Из рис. 1 видно, что основным отличием технологической цепочки являются этапы производства [11].

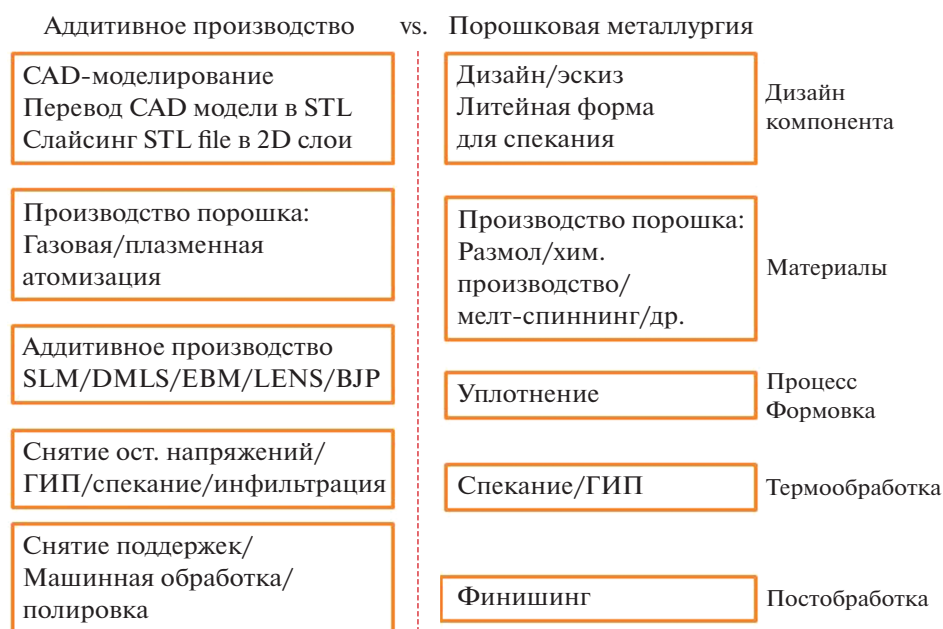


Рис. 1. Производственные этапы в металлическом аддитивном производстве и в порошковой металлургии.

И АП, и ПМ требуют термической обработки, постобработки и чистовой обработки. Таким образом, можно сказать, что основное различие в производственной цепочке состоит в том, что АП позволяет изготавливать компоненты со свободой дизайна, а также со сложной геометрией и высокими механическими свойствами. Это делает АП многообещающей производственной технологией.

Настоящее исследование сосредоточено на определении подходящего производственного процесса, особенно с точки зрения улучшения механических свойств, таких как износ, твердость, а также гибкости процесса для производства сложных деталей за минимальное время.

ПМ — это широкий спектр технологий, в которых компоненты изготавливаются с использованием микро- и нанопорошков. В значительной степени это исключает потери материала с коэффициентом преобразования материала более 90%, тем самым снижая общую стоимость продукта. Порошок, используемый в процессе ПМ, прессуется в специально разработанной пресс-форме, которая называется “зеленой” заготовкой. Затем ее спекают в высокотемпературной печи с приложением давления к детали во время нагрева или без него. Основные этапы ПМ показаны на рис. 1.

Метод лазерного спекания является одним из самых промышленно распространенных АП процессов из-за его способности изготавливать металлические детали с высокой точностью размеров и производить сложные геометрические компонен-

ты. Однако, чтобы установить его пригодность для замены других производственных технологий, необходимо изучить такие свойства материала, как трибологические свойства и твердость. Стандартные параметры процессов лазерного сплавления (SLM) и спекания (DMLS): расстояние между линиями прохождения лазера (HD); мощность лазера (LP); скорость лазерного сканирования (LSS) и т.д.

Многие стальные инструменты подвергаются сильному износу [12]. Однако число работ посвященных влиянию параметров лазерного процесса на трибологические свойства деталей из стали, спеченных лазером, ограничено.

Ramesh и др. изготовили железные детали с использованием метода DMLS [13]. Эти детали продемонстрировали повышенную плотность, микротвердость и радикальное увеличение прочности на разрыв, пластичность и износ при более низкой скорости сканирования.

Keshavamurthy и др. оптимизировали технологические параметры АП для стали H13 на основе техники Тагучи с ортогональной решеткой L9 [14]. Они оптимизировали параметры процесса: LP 400Вт, LSS 200мм/мин и скорость потока порошка: 1г/мин.

Казанцева и др. исследовали лазерное сплавление нержавеющей стали с магнитными свойствами [15]. Было обнаружено, что микроструктура мартенситностареющей нержавеющей стали, изготовленной АП методом, отличается от производимой традиционным способом. Это было дополнительно подтверждено в [16].

Khorsand и др. оценили влияние технологических параметров ПМ на усталостную прочность и трибологические характеристики спеченной низколегированной стали Fe–1.75, Ni–1.5, Cu–0.5, Mo–0.6 С [17]. Результаты показывают, что эти свойства были значительно улучшены за счет термической обработки для уменьшения пористости.

Ceschini и др. изучали влияние параметров процесса ПМ на трибологическое поведение спеченной стали Fe–С–Мо и Fe–С–Сг в условиях сухих и абразивных испытаний [18]. Было установлено, что сталь Fe–С–Мо работает лучше, чем сталь Fe–С–Сг при тех же переменных процесса.

Senthur и др. провели исследования износа в сухих условиях на спеченном и горячехкструдированном материале с такими комбинациями, как Fe–1% С в качестве основного элемента, легированного вольфрамом и титаном и некоторыми другими элементами [19]. Увеличение нагрузки при спекании улучшило износостойкость рассматриваемого материала.

Из обзора литературы установлено, что исследователи проводят значительный объем работы по оценке физических и трибологических свойств деталей, произведенных обоими способами. Однако информации об исследованиях, сравнивающих их на основе физических и трибологических свойств полученных материалов, нет.

Настоящая работа направлена на сравнение физических и трибологических свойств стальных образцов, полученных методами ПМ и АП.

## МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Стальной порошок H20 размером 20 мкм сферической формы был использован для изготовления АП и ПМ образцов. АП образцы были напечатаны с использованием машины EOSINT M250 в Центральном производственном технологическом институте в Бангалоре. Порошок H20 был тщательно утрамбован в резервуар поставщика, так что весь захваченный воздух был удален. Толщина слоя порошка поддерживалась на уровне 20 мкм. LSS варьировалось от 50 до 125 мм/с.

Для лазерного сканирования в АП использовался линейный шаблон полос вверх–вниз. Параметры АП (DMLS) представлены в табл. 1. LP – 240 Вт, и LSS будет оптимизирован для получения образцов с высокими механическими свойствами.

ПМ образцы были изготовлены в компании METMECH ENGINEERS, Ченнаи. “Спекание” было выбрано как широко используемый метод изготовления изделий, связанных с ПМ. Спекание следует за процедурой прессования и формования, чтобы получить твердую массу материала путем

**Таблица 1.** Параметры процесса АП (лазер)

Sl. no.	Параметры печати	Значение
1	Расстояние между проходом лазера (HD)	0.3 мм
2	Ширина штриховки (HW)	5 мм
3	Толщина слоя	20 мкм
4	Размер образцов	∅12 × 8 мм
5	Время изготовления	3 ч
6	Мощность луча (LP)	240 Вт
7	Диаметр луча лазера	0.4 мм
8	Скорость сканирования лазера (LSS)	50~125 мм/с

**Таблица 2.** Параметры процесса ПМ

Sl. no.	Параметры процесса	Range
1	Температура	900~950°C
2	Время спекания	1~4 ч
3	Атмосфера процесса	Азот
4	Размер образцов	∅20 × 10
5	Скорость нагрева	5°C/мин
7	Время релаксации в уплотнении	2 мин
8	Время изготовления	4 ч
9	Время уплотнения (4 образца)	1 ч

приложения тепла и/или давления без плавления до момента ликвации. Табл. 2 приводит подробные сведения о параметрах ПМ процесса.

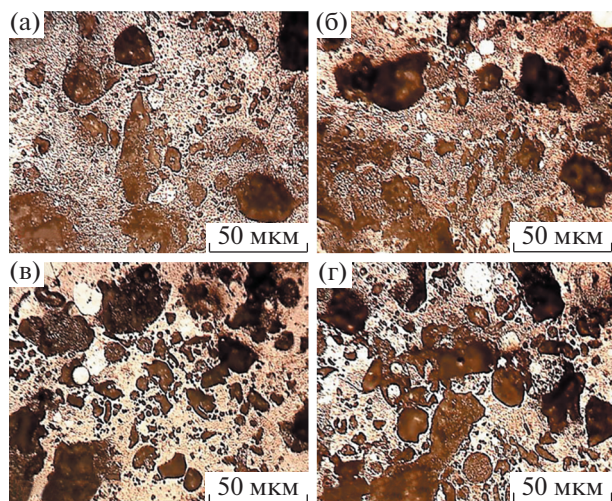
Необработанный прессованный материал помещали в электропечь при 950°C в атмосфере азота для спекания компонента. Стальной порошок уплотняют с приложенной нагрузкой 220 МПа с помощью ручного пресса. Это делается, чтобы повысить прочность и целостность. Температуру обычно поддерживают ниже точки плавления основной составляющей материала.

Материал H20 обладает высокой прочностью, твердостью, высокой износостойкостью и поверхностной плотностью (табл. 3). Это делает его подходящим для инструментальной промышленности, особенно для непосредственного применения в инструментах, таких как вставки для литья под давлением и матрицы для литья.

**Таблица 3.** Свойства стального порошка H20

№.	Свойства стали H20	
1	Прочность на растяжение (MPIF 10)	1100 МПа
2	Модуль Юнга	180 ГПа
3	Твердость	350–420 HRC
4	Растяжение на разрыв	4.0%
5	Хим. состав после АП (DMLS)	Fe + Cr, Ni, Mo, Si, V, C
6	Плотность (на поверхности)	7.8 г/см <sup>3</sup>
7	Плотность (внутри)	7.0 г/см <sup>3</sup>
8	Пористость	<0.5%
9	КТР	13–15 × 10 <sup>-6</sup> м/м°С
10	Теплопроводимость	15–18 Вт/мК
11	Макс. раб. температура	1100 – 1470°С

Для изучения поверхности и микроструктуры использовались оптический и сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) ZEISS JSM-6480 LV. Инвертированный тринокулярный металлургиче-



**Рис. 2.** Оптические снимки микроструктуры образцов, напечатанных со скоростью LSS: (а) 50; (б) 75; (в) 100; (г) 125 мм/с.

ский микроскоп DE-WINTOR был использован для исследования фазового контраста и оценки размера зерна.

Микротвердость по Виккерсу измеряли с помощью прибора Clemex dual CMT 07-895 (Канада). Измерения проведены при постоянной нагрузке 0.3 г и времени выдержки 10 с в различных местах в направлениях построения. Испытания проводились в соответствии с требованиями ASTM E384, по крайней мере, по 8 измерений для каждого образца.

Чтобы определить плотность спеченных деталей, сначала образцы взвешивали в воздухе, а затем в воде и, применяя принцип Архимеда, были рассчитаны значения. Для измерения плотности использовали электронные весы Sartorius (MC 210S).

Тестер Pin-on-Disc (Ducom: TR-20LE-PHM400-SHE600) использовали для измерения характеристик износа АП и ПМ образцов. Эти эксперименты проводили с постоянной нагрузкой 20 Н, прикладываемой в течение примерно 10 мин при скорости вращения 803 об./мин к контрдиску, сделанному из стали EN31. Размер контрдиска составляет 160 мм в диаметре при толщине около 8 мм, твердость материала контрдиска 60 HRC. В качестве штифта служил цилиндрический сплюсненный спеченный образец диаметром 10 мм и высотой 35 мм. Перед каждым испытанием на трение и износ шероховатость поверхности (*Ra*) спеченного образца и контрдиска на приборе для испытания на износ поддерживалась на уровне средних значений (*CLA*) 0.9 и 0.8 мкм соответственно. Перед каждым испытанием образцы и диск очищали ацетоном. Штифт на дисковом трибометре использовался для исследования износа. Скорость скольжения поддерживалась на уровне 1.26 м/с, а нагрузка поддерживалась на уровне 20 Н для образцов АП и ПМ. Объемную скорость износа оценивали путем измерения потери веса во время процесса скольжения.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Далее представлены результаты, характеризующие образцы. На рис. 2а показана микроструктура АП образца. LSS поддерживали на уровне 50 мм/с. Более низкая скорость лазера обеспечивает хорошее сплавление частиц порошка. Более низкая скорость и более высокая удельная теплотемкость привели к превращению материала стальных порошков в частично отпущенный мартенсит в не превращенной ферритной матрице. В матрице также присутствуют мелкие дисперсные карбиды. Чем ниже скорость лазера, тем выше тепло конверсии мартенсита, и выше твердость всех образцов, что подтверждается испытаниями на микротвердость.



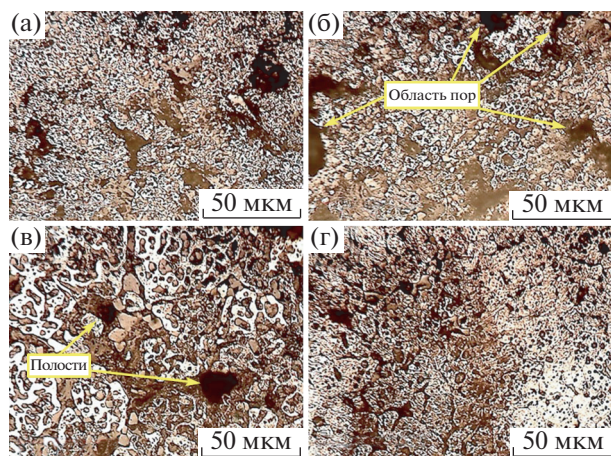


Рис. 3. Оптические снимки микроstructures ПМ образцов, спеченных в течение (а) 1; (б) 2; (в) 3; (г) 4 ч.

Рисунки 2 (б–г) иллюстрируют микроstructure образцов, для которых скорость лазера поддерживалась на уровне 75, 100, 125 мм/с соответственно. Более высокая скорость LSS сопровождается выделением меньшего количества тепла, и приводит к трансформированию материала стальных порошков в частично менее отпущенный мартенсит в ферритовой матрице. В матрице также присутствуют мелкие дисперсные карбиды. Соответствующая твердость также имеет меньшее значение. Незначительное уменьшение размера зерна наблюдается между разными скоростями лазерного нагрева.

Рисунок 3а показывает тонкий перлит в зернах феррита с некоторым количеством преобразован-

ного мартенсита. Микроstructure ПМ образцов более однородная, и больших полостей не наблюдается. Рисунок 3б показывает наличие в микроstructure мелких карбидов и наименее отпущенного мартенсита. Несмотря на проплавление материала в образцах наблюдается пористость.

На рис. 3в видно хорошее проплавление порошка основного металла за счет уплотнения и спекания, но наблюдается более низкая степень превращения мартенсита. Зерна крупнее. Кроме того, видно, что между зернами меньше пустот, и это указывает на эффект уплотнения.

Из рис. 3г видно, что прессование и спекание приводят к хорошему сплавлению порошка, но наблюдается большой распад мартенсита. Микроstructure более однородная, больших полостей не наблюдается.

Образцы после 3 и 4 ч спекания (рис. 3в, 3г) имеют более грубую микроstructure и большее количество зерен перлита в ферритной матрице, что приводит к незначительному увеличению твердости.

Микроstructure, полученная методом СЭМ, образцов АП показана на рис. 4. Микроstructure образца, полученного при LSS 50 мм/с, приведена на рис. 4а. При увеличении 750 крат, можно увидеть микроstructure, представляющую собой отпущенный мартенсит, с наличием вторичных карбидов, которые образовались во время охлаждения [13, 20]. Зерна однородны, после проплавления происходит мартенситное превращение. В этом поле не наблюдается пор между зернами, и мартенсит представляет собой матрицу со вторичными фазами. Наблюдается полное и эффективное проплавление матрицы, что приводит

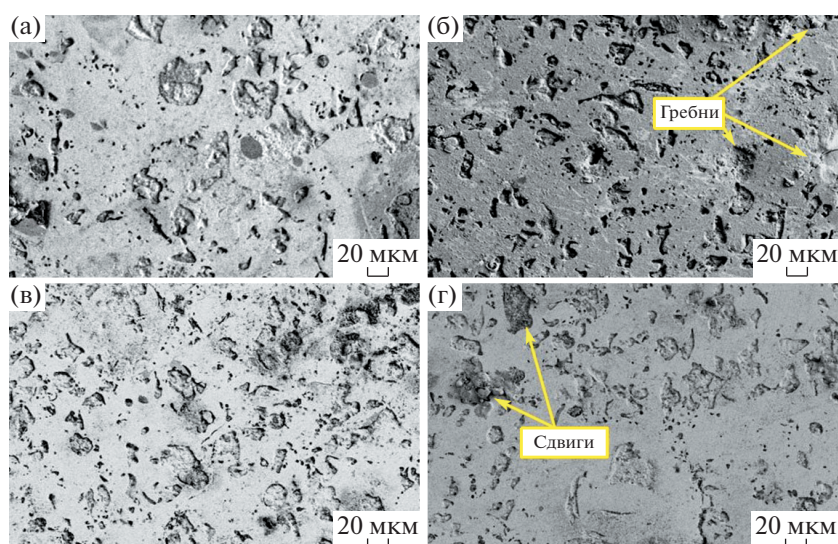


Рис. 4. СЭМ-снимки микроstructures АП образцов, полученных при различной скорости LSS: (а) 50; (б) 75; (в) 100; (г) 125 мм/с.

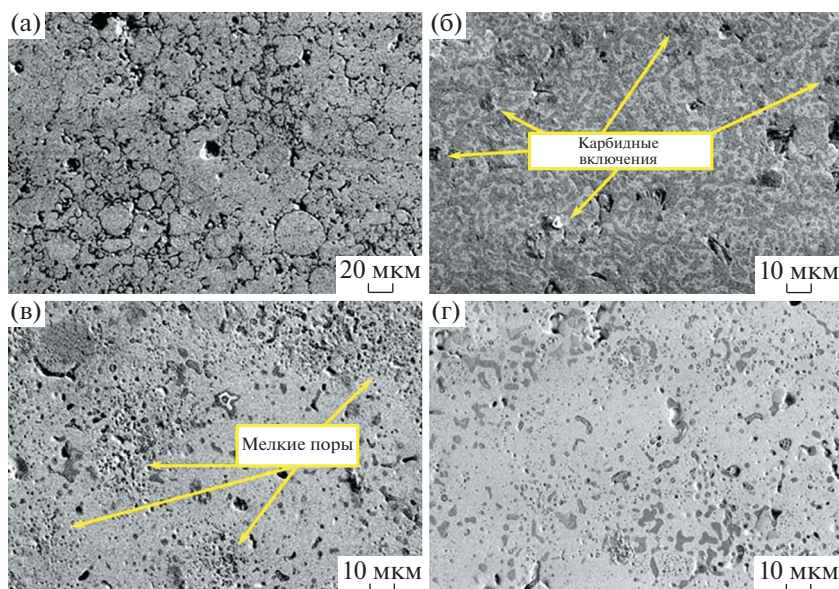


Рис. 5. СЭМ-снимки микроструктуры образцов ПМ, спеченных в течение (а) 1; (б) 2; (в) 3; (г) 4 ч.

к более высокой однородности, что дает более высокую твердость.

Рисунок 4б показывает микроструктуру образца, изготовленного с более высоким LSS – 75 мм/с. В этом образце поверхность более неровная, присутствуют несколько крупных гребней и впадин. Микроструктура показывает крупно- и мелкозернистую матрицу. В матрице отсутствуют поры между крупинками порошка. Увеличение 750 крат позволяет различить карбидную вторичную фазу. В микроструктуре видны вырванные частицы, которые привели к образованию впадин. Высокая скорость лазера привела к меньшему времени спекания и трансформации частиц.

В микроструктуре образца, изготовленного при LSS 100 мм/с (рис. 4в), вторичные фазы равномерно распределены в матрице первичного отпущенного мартенсита, сформированной в процессе лазерного отверждения/плавления [20]. Вторичные фазы в определенных местах образуют комки. На фоне матрицы выделяются не спеченные частицы. Скорость LSS 125 мм/с (рис. 4г) привела к тому, что вторичные фазы стали равномерно распределенными в матрице первичного отпущенного мартенсита, которая образовалась в процессе лазерного АП. Однако в этом образце наблюдаются более глубокие полости по границам карбидных фаз/зерен. На фоне матрицы также выделяются не спеченные частицы.

Для ПМ образцов, спеченных в течение 1 ч (рис. 5а), микроструктура имеет мелкозернистую морфологию отпущенного мартенсита с мелкими порами между зернами. Спекание в печи дало од-

нородную микроструктуру. Видны границы зерен, и поры, равномерно распределенные в матрице. Это может быть связано с недостаточным давлением уплотнения.

Микроструктура образцов, спеченных в течение 2 ч (рис. 5б), показывает распределение частиц карбида в мелкозернистой мартенситной матрице. Наблюдаемое здесь большее количество пор между зернами, вероятно, также связано с недостаточным давлением уплотнения. Это поле показывает большую площадь шероховатой поверхности, обусловленной более низким давлением прессования, и последующее спекание не смогло связать частицы. Распределение первичной и вторичной фаз однородно. СЭМ при увеличении 750 крат также показывает тонкую однородную микроструктуру отпущенного мартенсита с распределением частиц карбида.

На рис. 5в показана микроструктура образца, спеченного в течение 3 ч. Видно, что имеется мелкодисперсная однородная мартенситная матрица с распределением карбидных частиц. В матрице после спекания присутствует меньшее количество пор, и их размер меньше.

В микроструктуре образцов, спеченных в течение 4 ч (рис. 5г), видны мелкие однородные зерна первичной и вторичной фаз: отпущенный мартенсит и выделившиеся карбиды соответственно. Здесь видно лучшее сплавление с меньшим количеством пор между зернами, чем на трех предыдущих снимках.

Микротвердость каждого образца измеряли в 8 различных местах на разном расстоянии от цен-

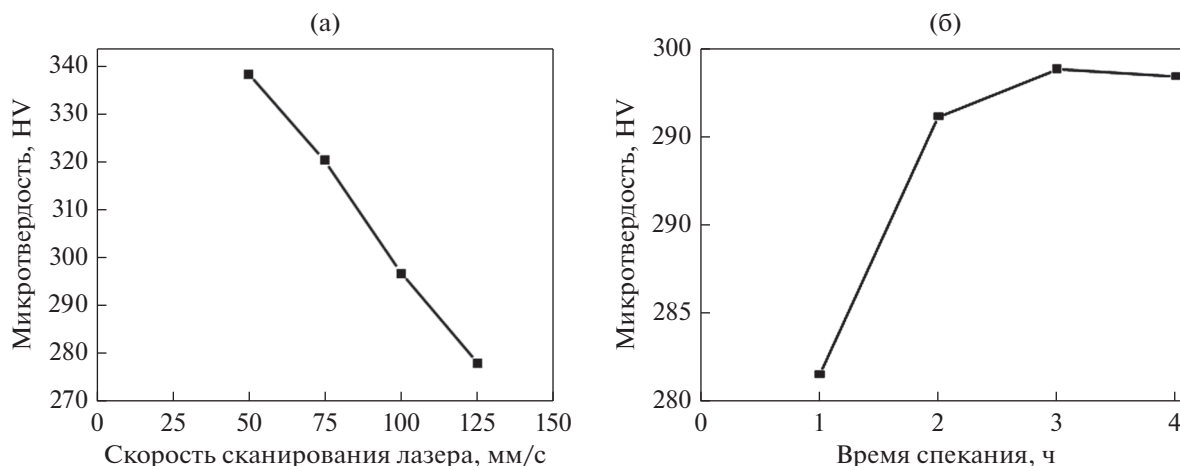


Рис. 6. Зависимость твердости (а) от скорости LSS для АП; (б) от времени спекания для ПМ

тра. Явные изменения микротвердости от одного места к другому в каждом из образцов можно объяснить наличием нерегулярной пористости, которая влияет на твердость. Микротвердость для каждого образца была усреднена по 8 измерениям. Изменение микротвердости в зависимости от скорости LSS показано на рис. 6а. Видно, что уменьшение LSS приводит к увеличению микротвердости напечатанных деталей.

Микротвердость 370 HV отмечена на образцах, при скорости лазера 50 мм/с. Снижение скорости лазера приводит к увеличению плотности АП деталей, и к удельному увеличению микротвердости. При низкой скорости лазера наличие твердых нитридов и оксидов железа, действующих как барьеры для движения дислокаций, способствовало увеличению твердости образцов [13, 21, 22]. Увеличение LSS в свою очередь привело к снижению микротвердости и плотности.

Рисунок 6б показывает изменение локальной микротвердости ПМ образцов, измеренной на разных расстояниях от центра образца, при разном времени спекания. Как и в случае АП образцов, микротвердость значительно варьируется от одного места к другому. При этом увеличение времени спекания приводит к увеличению микротвердости. Максимальная микротвердость 331.2 HV наблюдается для ПМ деталей, спеченных в течение 3 ч. Повышение микротвердости этих деталей при увеличении времени спекания можно отнести к более высокой плотности готового продукта.

Рисунки 6а–6б показывают более высокую микротвердость АП образцов, по сравнению с ПМ образцами. Это происходит из-за более высокой температуры спекания до 1200°C, а также из-за диаметра луча (0.40 мм), используемого в АП. Образцы поглощают большое количество

тепловой энергии по сравнению с обычным процессом спекания (950°C). Таким образом, более высокая твердость получается у АП образцов, по сравнению с ПМ образцами. Улучшение микротвердости печатных деталей при более низкой скорости LSS может быть результатом их более высокой плотности.

Рисунок 7а показывает изменение плотности АП образцов при изменении скорости LSS. Более низкой скорости LSS соответствует увеличение плотности, а также уменьшение пористости спеченных деталей. Более низкая скорость LSS обеспечивает повышенное поглощение энергии порошком во время печати, что приводит к эффективному проплавлению и уплотнению материала. Это объяснение согласуется с [23]. Повышенная скорость LSS в свою очередь наоборот снижает эффективное поглощение энергии порошком, снижает плотность образцов и повышает пористость, что приводит к более низкой микротвердости.

На рис. 7б показана зависимость плотности ПМ образцов от времени спекания. Наблюдалось увеличение плотности и уменьшение их пористости при каждом увеличении времени спекания до 3 ч. Микротвердость также улучшается при увеличении времени спекания благодаря повышению плотности.

Плотности образцов АП и ПМ отличаются. Наблюдается увеличение плотности и уменьшение пористости АП образцов при низкой скорости лазера. В то время как при ПМ чем дольше происходит спекание, тем выше энергия, поглощаемая порошком, что приводит к улучшенному проплавлению и большей плотности детали. Эти результаты соответствуют [22].

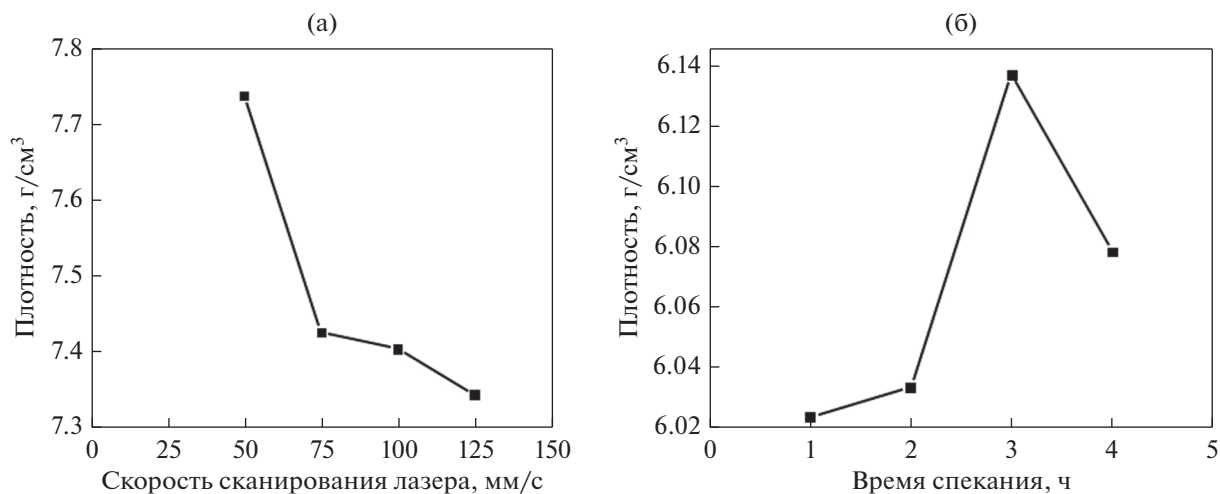


Рис. 7. Зависимость плотности: (а) от скорости LSS для АП; (б) от времени спекания для ПМ.

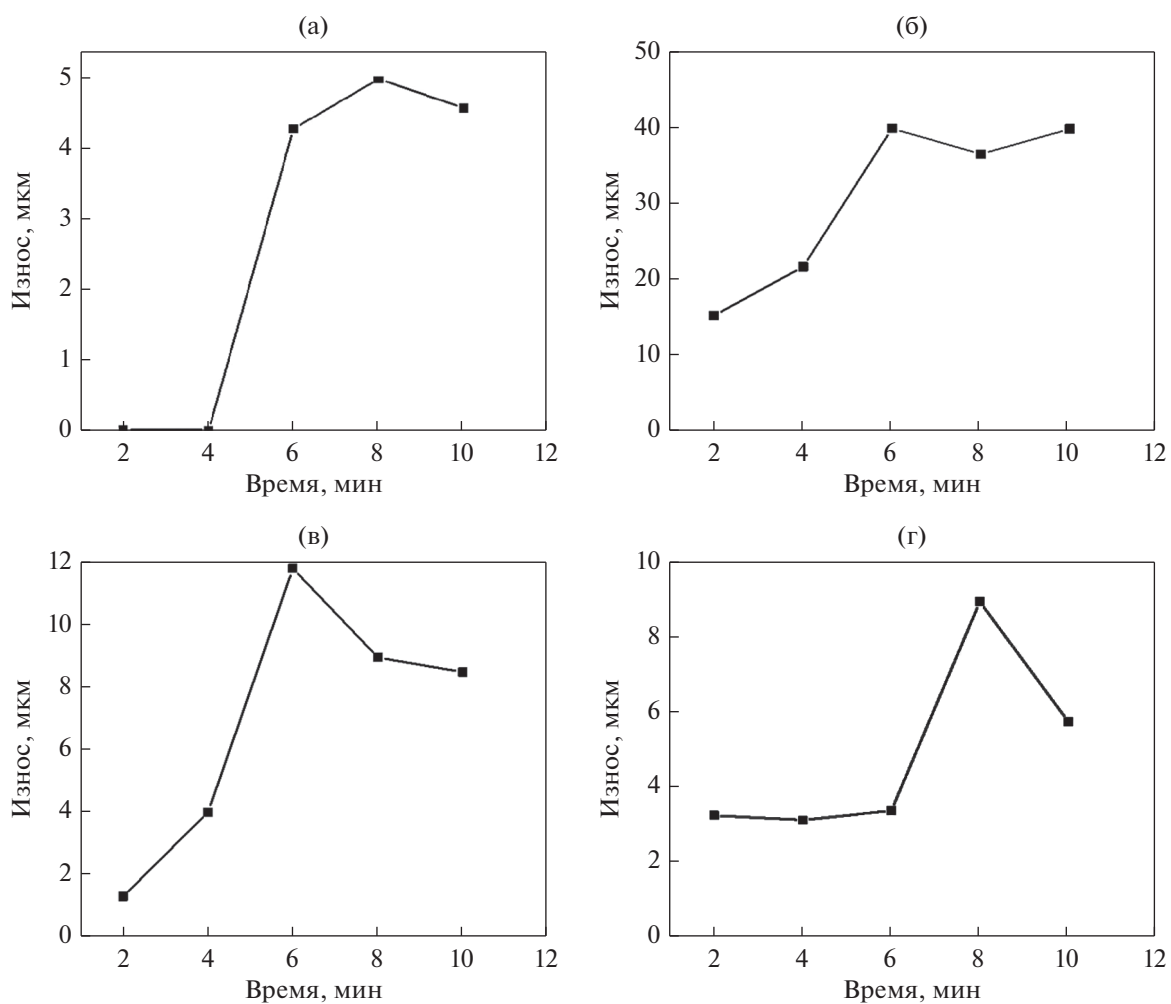


Рис. 8. Скорость износа АП образцов, напечатанных при LSS (а) 50, (б) 75, (в) 100, (г) 125 мм/с.

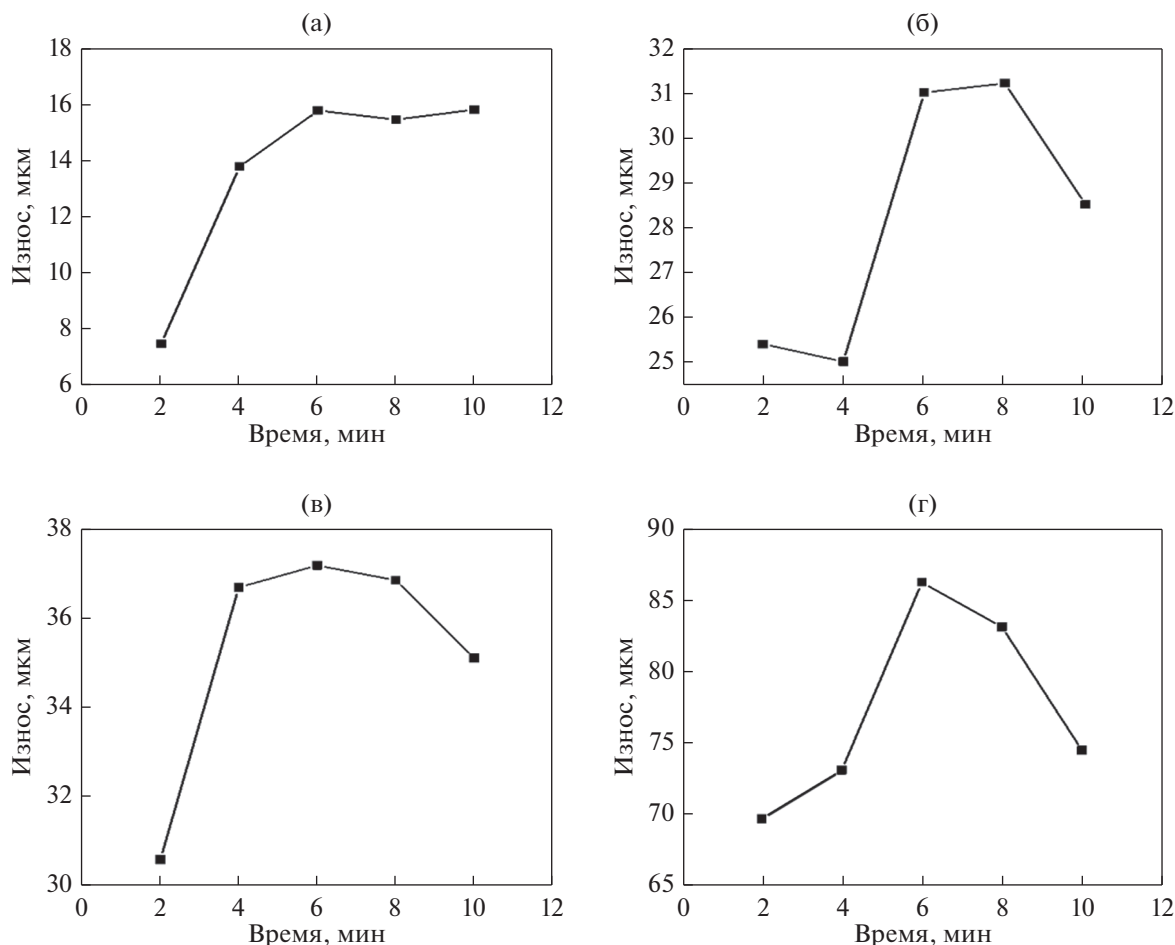


Рис. 9. Скорость износа ПМ образцов, спеченных в течение: (а) 1; (б) 2; (в) 3; (г) 4 ч.

На рис. 8 показано изменение скорости износа АП деталей в зависимости от времени и от параметров процесса, учитываемых в испытаниях на износ, таких как нагрузка 20 Н, скорость скольжения 1.2 м/с, путь трения 756 м и продолжительность 10 мин.

Рисунок 8 показывает результаты испытаний на износ 4-х АП образцов. Средняя скорость износа рассчитывается с использованием средних значений скорости износа, полученных в разное время в процессе испытания для каждого образца. Износостойкость ухудшается с уменьшением LSS. Это связано с тем, что уменьшение LSS привело к повышению твердости и прочности изготавливаемых деталей. Снижение потерь от износа спеченных деталей также может быть связано с включениями, такими как твердые оксиды и нитриды, в конечных продуктах [13].

Рисунок 9 иллюстрирует зависимость скорости износа ПМ-образцов от времени спекания. Снижение скорости износа с увеличением време-

ни спекания может быть связано с ростом твердости. Увеличение плотности и твердости приводит к повышению износостойкости ПМ-образцов.

Рисунок 10 показывает пониженную скорость износа АП-образцов, по сравнению с ПМ-образцами. Снижение скорости LSS привело к повышению твердости и сделало АП-образцы более прочными.

На рис. 11, 12 представлены изображения образцов АП и ПМ после испытания на износ. На них четко видны области, где начинается окисление (ржавчина) из-за повышения температуры.

Рисунок 13а показывает зависимость коэффициента трения от скорости LSS для АП образцов. Увеличение LSS привело к снижению коэффициента трения. Причина этого связана с большой пористостью образцов. Снижение плотности приводит к уменьшению шероховатости, тем самым уменьшая трение, возникающее из-за скольжения сопрягаемых деталей. Кроме того, снижение скорости лазера приведет к увеличению содержания оксидов и нитридов, как упоминалось выше.

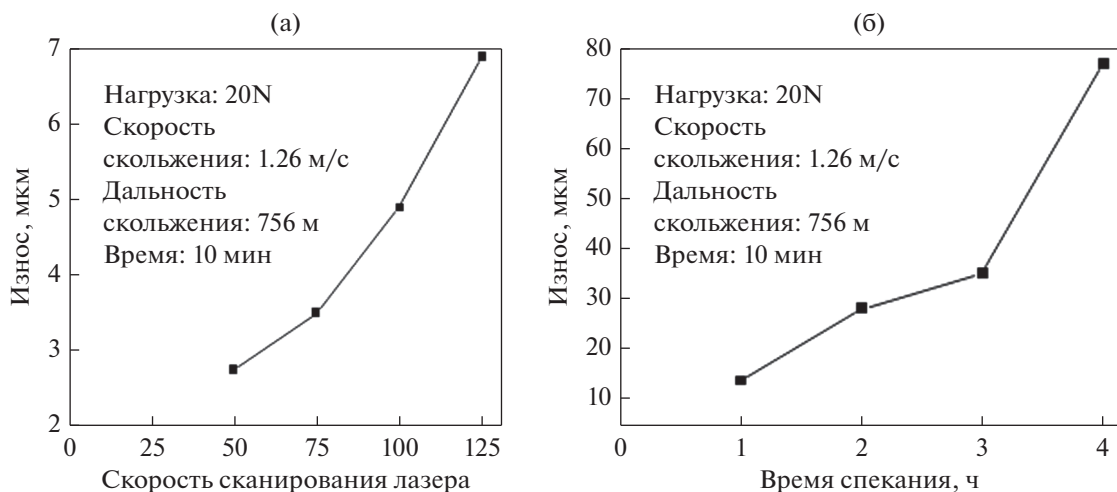


Рис. 10. Зависимость скорости износа, а – АП образцы; б – ПМ образцы.

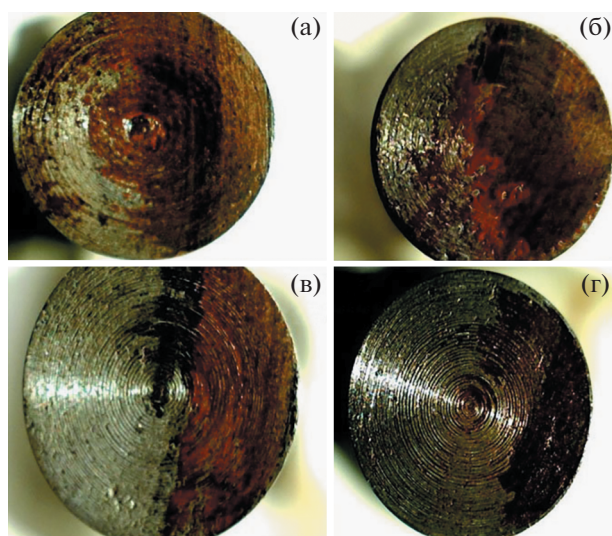


Рис. 11. АП образцы после теста на износ. LSS: (а) 50, (б) 75, (в) 100, (г) 125 мм/с.

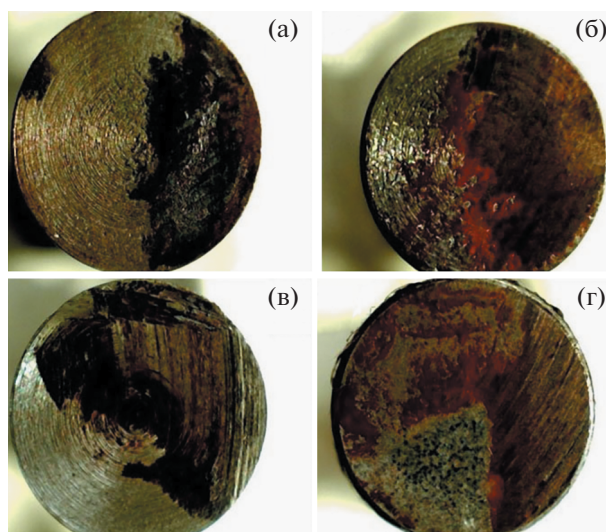


Рис. 12. ПМ образцы после теста на износ. Время спекания: (а) 1; (б) 2; (в) 3; (г) 4 ч.

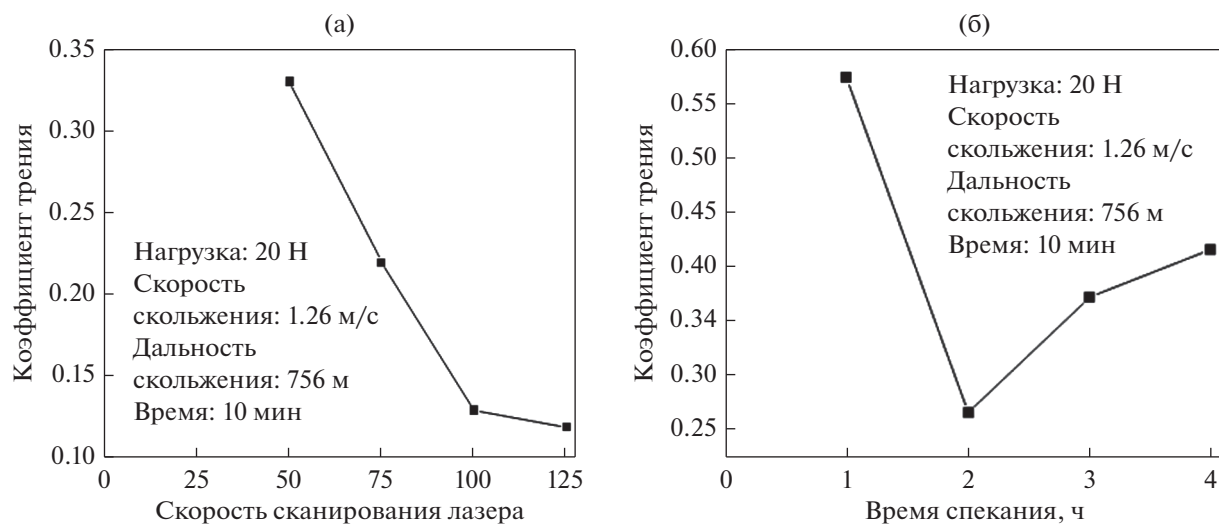


Рис. 13. Зависимость коэффициента трения для АП (а) и ПМ (б) образцов.

Рисунок 136 показывает зависимость коэффициента трения от времени спекания ПМ образцов. Увеличение времени спекания может привести к снижению коэффициента трения. Рисунки 13а–13б показывают низкий коэффициент трения АП образцов, по сравнению с ПМ образцами. Уменьшение LSS привело к повышению твердости и прочности АП образцов, и соответственно к увеличению коэффициента трения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Напечатаны (АП) образцы из стального порошка H20 с применением разной скорости лазерного сканирования от 50 до 125 мм/с. Образцы ПМ изготовлены с изменением времени спекания от 1 до 4 ч.

2. АП образцы, построенные при пониженной скорости LSS, имеют повышенную плотность, микротвердость и коэффициент трения, по сравнению с образцами, напечатанными с более высокими скоростями сканирования.

3. Микроструктурный анализ показал эффективное проплавление материала при понижении LSS за счет более высокого энергозатрачивания, что приводит к более высокой плотности. Повышение прочности можно было ожидать из-за повышенной плотности АП образцов в соответствии с [24].

4. Для метода ПМ, оптимальное давление составило 240 МПа, температура 950°C, время спекания – 3 ч. Это обеспечило повышенную плотность и микротвердость образцов. Увеличение скорости износа пропорционально увеличению времени спекания. Увеличение коэффициента трения наблюдается для деталей, спеченных в течение 1 ч.

5. Таким образом, образцы АП демонстрируют более высокие механические свойства, по сравнению с ПМ образцами.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ASTM International, "F2792-12a – Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies," 2013.
2. Popov V.V. Jr., Muller-Kamskii G., Kovalevsky A., Dzhenzhera G., Strokin E., Kolomiets A., Ramon J. Design and 3D-printing of titanium bone implants: brief review of approach and clinical cases// Biomed. Eng. Lett. 2018. V. 8, № 4. P. 337–344.
3. Muthuchamy A., Raja Annamalai A., Karthikeyan M., Abhijeet Thakur, Nidhi Nagaraju, Dinesh K. Agrawal. Microstructural Evolution of Iron Based Alloys Produced by Spark Plasma Sintering Method // Phys. Met. Metallogr. 2018. V. 119. № 7. P. 678–684.
4. Katz-Demyanetz A., Popov V.V. Jr., Kovalevsky A., Saffranichik D., Koptuyug A. Powder-bed additive manufacturing for aerospace application: Techniques, metallic

and metal/ceramic composite materials and trends // Manuf. Rev. 2019. V. 6. P. 5.

5. Koptuyug A., Bäckström M., Rännar L.-E. 3D-printing: A future 'magic wand' for global manufacturing how can we benefit from it today for sports and health care?/ in icSPORTS 2017 – Proc. of the 5th Int. Congress, 2017. P. 5–16.
6. Guo N., Leu M.C. Additive manufacturing: Technology, applications and research needs // Front. Mech. Eng. 2013. V. 8. № 3. P. 215–243.
7. Kolomiets A., Grobman Y.J., Popov V.V. Jr, Strokin E., Senchikhin G., Tarazi E. The Titanium 3D Printed Flute: new prospects of Additive Manufacturing for Musical Wind Instruments Design // J. New Music Res. 2020. <https://doi.org/10.1080/09298215.2020.1824240>
8. Sarkar P., Chakrabarti A. Assessing design creativity// Des. Stud. 2011. V. 32. № 4. P. 348–383.
9. Koptuyug A., Popov V.V. Jr., Vega C.A.B., Jiménez-Piqué E., Katz-Demyanetz A., Rännar L.-E., Bäckström M. Compositionally-tailored steel-based materials manufactured by electron beam melting using blended pre-alloyed powders // Mater. Sci. Eng. A. 2020. V. 771. P. 138587.
10. Radulov I., Popov V.V. Jr, Koptuyug A., Maccari F., Kovalevsky A., Essel S., Gassmann J., Skokov K.P., Bamberger M. Production of net-shape Mn–Al permanent magnets by electron beam melting// Addit. Manuf. 2019. V. 30. P. 100787.
11. Popov V.V. Jr., Fleisher A. Hybrid additive manufacturing of steels and alloys // Manuf. Rev. 2020. V. 7. The emerging materials and processing technologies. P. 6.
12. Bhattacharya A., Bagdi A., Das D. Influence of microstructure on high-stress abrasive wear behaviour of a microalloyed steel // Perspect. Sci. 2016. V. 8. P. 614–617.
13. Ramesh C.S., Srinivas C.K., Srinivas K. Friction and wear behaviour of rapid prototype parts by direct metal laser sintering // Tribology – Materials, Surfaces & Interfaces. 2007. V. 1. № 2. P. 73–79.
14. Keshavamurthy R., Padmanav Rashmirathi, Vinod A.R., Srinivasa C.K., Shashikumar P.V. Optimization of Process Parameters for Direct Metal Deposition of H13 tool Steel // Adv. Mater. Manuf. Charact. 2013. V. 3. № 2. P. 515–519.
15. Kazantseva N.V., Merkushev A.G., Shishkin D.A., Ezhov I.V., Davidov D.I., Rigmant M.B., Terent'ev P.B., Egorova L.Yu. Magnetic Properties and Structure of Products from 1.4540 Stainless Steel Manufactured by 3D Printing // Phys. Met. Metallogr. 2019. V. 120. № 13. P. 1270–1275.
16. Krakhmalev P., Fredriksson G., Thuvander M., Åsberg M., Vilardeell A.M., Oikonomou C., Maistro G., Medvedeva A., Kazantseva N. Influence of heat treatment under hot isostatic pressing (HIP) on microstructure of intermetallic-reinforced tool steel manufactured by laser powder bed fusion// Mater. Sci. Eng. A. 2020. V. 772. P. 138699.
17. Khorsand H., Habibi S.M., Yoozbashizadea H, Janghorban K., Reihani S.M.S., Rahmani Seraji H., Ashtari M.

- The role of heat treatment on wear behavior of powder metallurgy low alloy steels // *Mater. Des.* 2002. V. 23. № 7. P. 667–670.
18. *Ceschini L., Palombarini G., Sambogna G., Firrao D., Scavino G., Ubertalli G.* Friction and wear behaviour of sintered steels submitted to sliding and abrasion tests // *Tribol. Int.* 2006. V. 39. № 8. P. 748–755.
  19. *Prabu S.S., Prathiba S., Asokan M.A., Anshul Jain, Neeraj Kumar Jain, Pratyush Kumar Chourasiya.* Investigations on dry sliding wear behaviour of Sintered/Extruded P/M Alloy Steels (Fe–C–W–Ti) // *Procedia Engineering.* 2014. V. 97. P. 2119–2126.
  20. *Li X., Tan Y.H., Willy H.J., Wang P., Lu W., Cagirici M., Ong C.Y.A., Heng T.S., Wei J., Ding J.* Heterogeneously tempered martensitic high strength steel by selective laser melting and its micro-lattice: Processing, micro-structure, superior performance and mechanisms // *Mater. Des.* 2019. V. 178. P. 107881.
  21. *Khaleghi M.* Sintering and heat-treatment of P/M low alloy steels prepared from a partially prealloyed powder. Loughborough University of Technology, 1982.
  22. Sintering of steels. Linde AG. Gases Division, Germany, 2020.
  23. *Adeyemi A., Akinlabi E.T., Mahamood R.M.* Powder bed based laser additive manufacturing process of stainless steel: A review // *Materials Today: Proceedings.* 2018. V. 5. № 9. P. 18510–18517.
  24. *Milovanovic J., Stojkovic M., Trajanovic M.* Metal Laser Sintering for Rapid Tooling in Application to Tyre Tread Pattern Mould/in Sinter. – *Methods Prod.* 2012. P. 73–90.