

ISSN 0015-3230

Том 125, Номер 12

Декабрь 2024



# ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ



НАУКА

— 1727 —

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 125, номер 12, 2024

---

---

## Электрические и магнитные свойства

Коллапс обратного магнитокалорического эффекта  
в сплаве  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$  в циклических магнитных полях

*А. Г. Гамзатов, А. Б. Батдалов, А. М. Алиев*

1471

Тепловые и спин-орбитальные эффекты при действии тока  
на спиновые клапаны, содержащие слои  $\beta\text{-Ta}$  и сплава NiFeCr

*Л. И. Наумова, Р. С. Заворницын, М. А. Миляев, А. А. Гермизина,  
И. К. Максимова, Т. А. Чернышова, А. Ю. Павлова, В. В. Проглядо, В. В. Устинов*

1477

Магнитные и магнитокалорические свойства высокоэнтропийного сплава  
 $\text{GdTbDyHoEr}$  в объемном и быстрозакаленном состояниях

*А. В. Свалов, Д. С. Незнахин, А. В. Архипов, С. В. Андреев, А. С. Русалина,  
А. И. Медведев, И. В. Бекетов, А. А. Пасынкова, Г. В. Курляндская*

1487

Оптические резонаторы на основе градиентных пленок диоксида ванадия

*А. А. Сыров, С. Д. Ляшко, А. Л. Кудряшов,  
И. А. Наукацкий, В. Н. Бержанский, С. В. Томилин*

1494

Влияние буферного слоя на структуру, морфологию и магнитные  
свойства пленок  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ , синтезированных на подложках Si(111)

*М. В. Рауцкий, А. В. Лукьяненко, С. В. Комогорцев, И. А. Соболев,  
Л. В. Шанидзе, И. А. Бондарев, М. А. Бондарев, Е. В. Еремин,  
И. А. Яковлев, А. Л. Сухачев, М. С. Молохеев, Л. А. Соловьев,  
С. Н. Варнаков, С. Г. Овчинников, Н. В. Волков, А. С. Тарасов*

1501

Магнитные свойства бислойной пленки  
с решеткой антиточек: Монте-Карло-моделирование

*С. В. Белим, С. С. Симакова, И. В. Тихомиров*

1512

Применение машинного обучения для прогноза  
функциональных свойств магнитных материалов

*В. А. Милутин, Н. Н. Никульченков*

1522

Оптические свойства сплавов Гейслера  $\text{Mn}_3\text{Z}$  ( $\text{Z}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}, \text{Sn}$ )

*Е. И. Шредер, А. Д. Свяжин, В. В. Марченков*

1542

Двумерные магнитные вихри

*А. Б. Борисов*

1548

Распределение намагниченности в монокристаллах железокремнистых  
магнитомягких сплавов до и после термических обработок

*Н. В. Ершов, Н. М. Клейнерман, В. А. Лукишина, А. В. Тимофеева*

1577

Закономерности и особенности поведения электрических и магнитных свойств  
полуметаллических ферромагнитных сплавов Гейслера  $\text{Co}_2\text{FeZ}$  ( $\text{Z}=\text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}$ )

*Ю. А. Перевозчикова, В. Ю. Ирхин, А. А. Семянникова, В. В. Марченков*

1589

О влиянии локальных полей рассеяния зерен в отожженных  
малоуглеродистых сталях на процессы их перемагничивания

*В. Г. Кулев, Е. Ю. Сажина, Ю. Я. Реутов*

1599

Повышение коэрцитивной силы магнитов (Nd,Pr)–(Fe,Co,Cu,Al,Ga)–B  
без добавки тяжелых редкоземельных элементов

*Д. А. Колодкин, А. В. Протасов, О. А. Головня, Л. А. Сташкова, В. С. Гавико,  
Д. Ю. Василенко, Д. Ю. Братушев, А. В. Шитов, А. Г. Попов*

1607

### **Структура, фазовые превращения и диффузия**

Структура сверхпроводящих слоев в композитах  
с внутренними источниками олова в зависимости от диаметра провода

*Е. Н. Попова, И. Л. Дерягина, Е. И. Патраков, А. С. Цаплева,  
И. М. Абдуханов, Н. В. Коновалова, М. В. Алексеев*

1616

Численное моделирование формирования структуры и кристаллизации  
вспененного алюминия, модифицированного наноразмерными частицами

*В. Н. Попов, А. Н. Черепанов*

1627

Структура и механические свойства Al–1.8Mn–1.6Cu  
сплава после интенсивной пластической деформации

*А. Н. Петрова, В. В. Астафьев, А. О. Курышев*

1636

Процессы распада метастабильной  $\beta$ -фазы в титановых сплавах переходного класса

*А. А. Попов, А. О. Петрова, И. В. Нарыгина,  
Н. А. Попов, Р. И. Петров, К. И. Луговая*

1643

### **Прочность и пластичность**

Влияние равноканального углового прессования  
на структуру и механические свойства сплава Al–6Ca–3Ce

*В. А. Андреев, М. А. Барыкин, Р. Д. Карелин, В. С. Комаров,  
Е. А. Наумова, С. О. Рогачев, Н. Ю. Табачкова*

1652

Влияние режимов механического легирования на микроструктуру,  
фазовый состав и механические свойства порошковых  
высокоэнтропийных сплавов Co–Cr–Fe–Ni–Ti

*М. А. Березин, А. А. Зайцев, Б. Ю. Романенко, П. А. Логинов*

1659

Исследование остаточных напряжений в стальных пластинах  
после дробеударной обработки методом дифракции нейtronов  
высокого пространственного разрешения

*И. Д. Карпов, В. Т. Эм, Е. П. Николаева,  
И. В. Сергеичев, Б. С. Волосков, П. Микула*

1675

# Contents

---

---

Vol. 125, No. 12, 2024

---

---

## Electrical and Magnetic Properties

Collapse of the inverse magnetocaloric effect in the Ni <sub>47</sub> Mn <sub>40</sub> Sn <sub>13</sub> alloy in cyclic magnetic fields A. G. Gamzatov, A. B. Batdalov, and A. M. Aliev	1471
Thermal and spin-orbital effects under the action of current on spin valves containing β-Ta and NiFeCr alloy layers L. I. Naumova, R. S. Zavornitsyn, M. A. Milyaev, A. A. Germizina, I. K. Maksimova, T. A. Chernyshova, A. Yu. Pavlova, V. V. Proglyado, and V. V. Ustinov	1477
Magnetic and magnetocaloric properties of bulk and rapidly quenched GdTbDyHoEr high-entropy alloys A. V. Svalov, D. S. Neznakhin, A. V. Arkhipov, S. V. Andreev, A. S. Rusalina, A. I. Medvedev, I. V. Beketov, A. A. Pasynkova, and G. V. Kurlyandskaya	1487
Optical resonators based on vanadium dioxide gradient films A. A. Syrov, S. D. Lyashko, A. L. Kudryashov, I. A. Nauhatsky, V. N. Berzhansky, and S. V. Tomilin	1494
Buffer layer effect on the structure, morphology, and magnetic properties of Mn <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub> films synthesized on Si(111) substrates M. V. Rautskii, A. V. Lukyanenko, S. V. Komogortsev, I. A. Sobolev, L. V. Shanidze, I. A. Bondarev, M. A. Bondarev, E. V. Eremin, I. A. Yakovlev, A. L. Sukhachev, M. S. Molokeev, L. A. Solovyov, S. N. Varnakov, S. G. Ovchinnikov, N. V. Volkov, and A. S. Tarasov	1501
Magnetic properties of bilayer film with antidote lattice: Monte Carlo modeling S. V. Belim, S. S. Simakova, and I. V. Tikhomirov	1512
Machine learning application for functional properties prediction in magnetic materials V. A. Milyutin and N. N. Nikul'chenkov	1522
Optical properties of Heusler alloys Mn <sub>x</sub> Z (Z=Al, Ga, Si, Sn) E. I. Shreder, A. D. Svyazhin, and V. V. Marchenkov	1542
Two-dimensional magnetic vortices A. B. Borisov	1548
Distribution of magnetization in single-crystals of iron-silicon soft magnetic alloys before and after heat treatments N. V. Ershov, N. M. Kleinerman, V. A. Lukshina, and A. V. Timofeeva	1577
Regularities and features in the behavior of electrical and magnetic properties of Co <sub>2</sub> FeZ (Z = Al, Si, Ga, Ge, Sn, Sb) half-metallic ferromagnetic Heusler alloys Yu. A. Perevozchikova, V. Yu. Irkhin, A. A. Semiannikova, and V. V. Marchenkov	1589
On the influence of local grain scattering fields in annealed low-carbon steels on their magnetization reversal processes V. G. Kulejov, E. Yu. Sazhina, and Yu. Ya. Reutov	1599
Increasing the coercivity of (Nd, Pr)-(Fe, Co, Cu, Al, Ga)-B magnets without adding heavy rare earth elements D. A. Kolodkin, A. V. Protasov, O. A. Golovnya, L. A. Stashkova, V. S. Gaviko, D. Y. Vasilenko, D. Y. Bratushev, A. V. Shitov, and A. G. Popov	1607

## **Structure, Phase Transformations, and Diffusion**

The structure of superconducting layers in composites with internal tin sources depending on the wire diameter

*E. N. Popova, I. L. Deryagina, E. I. Patrakov, A. S. Tsapleva,  
I. M. Abdyukhanov, N. V. Konovalova, and M. V. Alekseev*

1616

Numerical simulation of the structure formation and crystallization of foamed aluminum modified by nanosized particles

*V. N. Popov and A. N. Cherepanov*

1627

Structure and mechanical properties of Al–1.8Mn–1.6Cu alloy subjected to severe plastic deformation

*A. N. Petrova, V. V. Astafiev, and A. O. Kuryshev*

1636

Decomposition processes of the metastable  $\beta$ -phase in titanium alloys of the transition class

*A. Popov, A. O. Petzova, I. V. Narigina, N. A. Popov, R. I. Petrov, and K. I. Lugovaya*

1643

---

## **Strength and Plasticity**

Effect of equal channel angular pressing on the structure and mechanical properties of Al–6Ca–3Ce alloy

*V. A. Andreev, M. A. Barykin, R. D. Kareljin, V. S. Komarov,  
E. A. Naumova, S. O. Rogachev, and N. Yu. Tabachkova*

1652

Influence of mechanical alloying modes on the microstructure, phase composition and mechanical properties of powder high-entropy Co–Cr–Fe–Ni–Ti alloys

*M. A. Berezin, A. A. Zaitsev, B. Yu. Romanenko, and P. A. Loginov*

1659

Investigation of residual stresses in steel plates after shot-impact treatment by high spatial resolution neutron diffraction

*I. D. Karpov, V. T. Em, E.P. Nikolaeva, I. V. Sergeichev, B. S. Voloskov, and P. Mikula*

1675

---

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.638.5

# КОЛЛАПС ОБРАТНОГО МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В СПЛАВЕ $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$ В ЦИКЛИЧЕСКИХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

© 2024 г. А. Г. Гамзатов<sup>a,\*</sup>, А. Б. Батдалов<sup>a</sup>, А. М. Алиев<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, ул. М. Ярагского, 94, Махачкала, 367015 Россия

\*e-mail: gamzatov\_adler@mail.ru

Поступила в редакцию 21.02.2024 г.

После доработки 15.07.2024 г.

Принята к публикации 29.07.2024 г.

Приведены результаты прямых измерений адиабатического изменения температуры ( $\Delta T_{\text{ад}}$ ) в сплаве  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$  в циклических магнитных полях методом модуляции магнитного поля. На температурной зависимости МКЭ обнаружен прямой ( $\Delta T_{\text{ад}} > 0$ ) и обратный ( $\Delta T_{\text{ад}} < 0$ ) МКЭ. Величина обратного эффекта в циклическом магнитном поле зависит от скорости температурного сканирования. Увеличение частоты циклического магнитного поля от 1 до 30 Гц в поле с индукцией 1.2 Тл приводит к уменьшению величины прямого эффекта более чем в 2 раза. В циклическом магнитном поле с индукцией 1.2 Тл при частотах  $f \geq 1$  Гц наблюдается полное исчезновение — “коллапс” обратного магнитокалорического эффекта, при этом величина  $\Delta T_{\text{ад}}$  при разовом включении магнитного поля равна  $-0.49$  К. Зависимость величины обратного эффекта от скорости температурного сканирования наряду с сильной частотной зависимостью является как следствием проявления необратимости магнитоструктурного фазового перехода из-за гистерезиса, так и наличием фазовых неоднородностей, которые влияют на кинетику фазового перехода.

**Ключевые слова:** магнитокалорический эффект, сплавы Гейслера, циклическое магнитное поле

**DOI:** 10.31857/S0015323024120013, **EDN:** IJRRQAA

## ВВЕДЕНИЕ

В последние годы синтез новых материалов с гигантским магнитокалорическим эффектом в значительной степени способствовал возрастианию интереса к технологии магнитного охлаждения при комнатной температуре. Среди таких материалов сплавы Гейслера  $\text{Ni}-\text{Mn}-\text{Z}$  ( $\text{Z}=\text{In}, \text{Ga}, \text{Sn}, \text{Cu}$  и т.д) вызывают особый интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения, особенно те сплавы, которые не содержат дорогостоящих редкоземельных элементов [1–7]. Благодаря совмещенным по температуре магнитным и структурным фазовым переходам (МСФП) в этих материалах наблюдаются гигантские значения магнитокалорического эффекта (МКЭ), которые обусловлены не только изменением в магнитной подсистеме, но и вкладом решетки [2]. Под МКЭ далее в тексте будет подразумеваться адиабатическое изменение температуры.

Известно, что в охлаждающих устройствах на основе магнитокалорического эффекта материала рабочего тела будет подвергаться долговре-

менному циклическому воздействию магнитного поля. Поэтому к обычным требованиям, предъявляемым к магнитокалорическим материалам (большие величины  $\Delta T_{\text{ад}}$ , удобные рабочие температуры, большая хладоемкость), следует добавить и устойчивость  $\Delta T_{\text{ад}}$  к долговременному периодическому воздействию магнитного поля и независимость  $\Delta T_{\text{ад}}$  от частоты изменения магнитного поля. Рабочие частоты магнитных холодильных машин охватывают широкий интервал частот  $f=0.1-50$  Гц [8], и при этих частотах магнитокалорические материалы должны сохранить свои функциональные свойства. В экспериментальных работах по изучению  $\Delta T_{\text{ад}}$  в циклических магнитных полях [1, 2] в основном рассмотрены разовые циклы включения/выключения магнитного поля. Как показывают результаты этих работ, после первого цикла величина обратного МКЭ уменьшается примерно в 2.5 раза. Кроме того, величина эффекта зависит как от скорости развертки магнитного поля [9, 10], так и от частоты изменения магнитного поля [11–18]. Экспериментальные исследования

влияния частоты циклического магнитного поля на величину и на стабильность  $\Delta T_{\text{ад}}$  при долговременном воздействии переменных магнитных полей начаты относительно недавно несколькими независимыми группами [11, 12, 13]. Результаты этих немногочисленных исследований разнообразны и зачастую противоречат друг другу. Так, согласно [11], величина адиабатического изменения температуры в гадолинии не зависит от частоты изменения магнитного поля в интервале частот до 20 Гц в магнитных полях 0.62 и 1.2 Тл. В то же время по данным [12] рост частоты изменения магнитного поля от 2.2 Гц до 9 Гц приводит к уменьшению  $\Delta T_{\text{ад}}$  от 1.5 К до 0.7 К в образце гадолиния. Бесконтактный метод измерения МКЭ [13] указывает на независимость  $\Delta T_{\text{ад}}$  от циклической частоты. Аналогичные исследования в сплавах La–Fe–Si [14, 15] показали, что есть композиции, которые показывают стабильность величины  $\Delta T_{\text{ад}}$  при увеличении частоты циклического поля, есть и такие, которые демонстрируют заметное уменьшение  $\Delta T_{\text{ад}}$  с ростом частоты изменения магнитного поля.

Исследования частотной зависимости  $\Delta T_{\text{ад}}$  в мanganитах [11] показали, что зависимость  $\Delta T_{\text{ад}}(f)$  резко усиливается по мере возрастания микроструктурных неоднородностей образцов. В работе [16] для сплава FeRh показано, что наличие вторых фаз  $\alpha$ -Fe и  $\gamma$ -FeRh приводит к сильной частотной зависимости  $\Delta T_{\text{ад}}$  в магнитном поле с индукцией 0.62 Тл. Все это говорит о том, что для понимания природы наблюдаемых особенностей необходимо продолжить исследования МКЭ в динамическом режиме при различных скоростях изменения температуры образца, магнитного поля и т.д.

В данной работе исследовано влияние циклического магнитного поля на величину прямого и обратного магнитокалорического эффекта в сплаве  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$ .

## ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТ

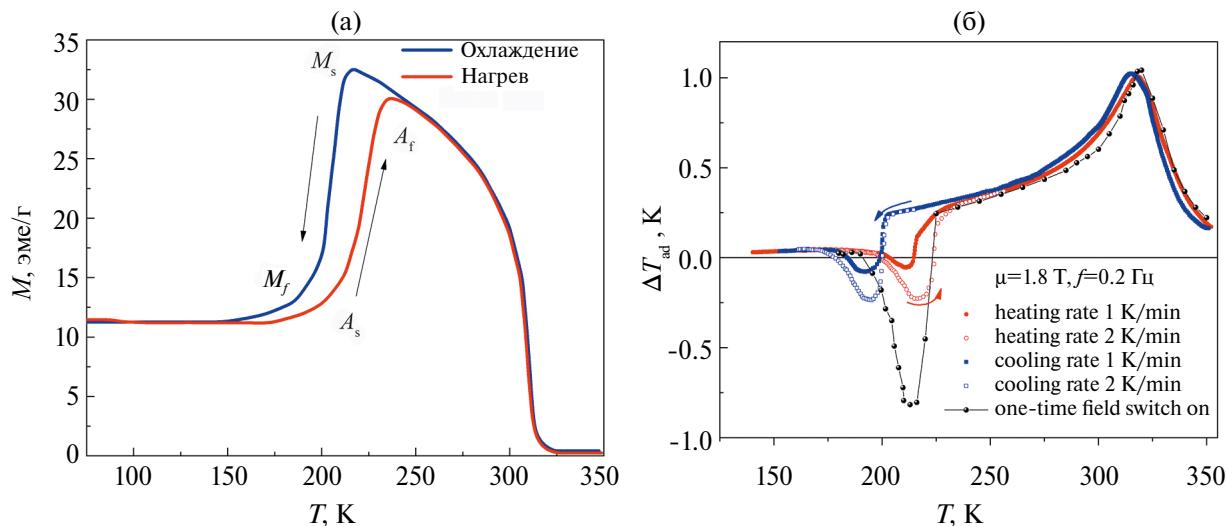
Поликристаллический образец  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$  был получен методом механического сплавления [7]. Магнитокалорический эффект ( $\Delta T_{\text{ад}}$ ) исследовали как классическим экстракционным методом, так и в циклических магнитных полях методом модуляции магнитного поля. Переменное воздействие магнитного поля на образец осуществляли путем механического введения (выведения) ячейки с образцом в постоянное магнитное поле с частотой 0.2 Гц. В случае магнитных полей с индукциями  $H=0.62$  и 1.2 Тл — путем циклического вращения постоянных магнитов вокруг образца с регулируемой частотой (0–30 Гц). В качестве датчиков температуры ис-

пользованы термопары хромель-константан и медь-константан  $\varnothing=0.05$  мм. Для исключения влияния гистерезисных эффектов перед измерениями в режиме нагрева образец охлаждали до температуры жидкого азота, а в случае охлаждения — до температуры выше  $T_c$ . Образец представляет собой прямоугольную пластину размером  $\sim 4 \times 4 \times 1$  мм<sup>3</sup>.

Температурные зависимости намагниченности  $M(T)$  для сплава  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$  в магнитном поле с индукцией 20 мТл в режимах нагрева и охлаждения приведены на рис. 1а. При понижении температуры в аустенитной фазе при  $T_c=313$  К происходит магнитный фазовых переход парамагнетик–ферромагнетик. При дальнейшем понижении температуры происходит структурный фазовый переход аустенит–мартенсит, который сопровождается магнитным переходом ферромагнетик — слабый ферромагнетик (антиферромагнетик). Соответствующие аустенитному переходу температуры начала и окончания равны  $A_s=206$  К,  $A_f=232$  К, температуры начала и окончания мартенсита равны  $M_s=212$  К,  $M_f=190$  К. На рис. 1б приведены температурные зависимости  $\Delta T_{\text{ад}}$  образца  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$  в циклическом магнитном поле с индукцией 1.8 Тл и  $f=0.2$  Гц в режимах нагрева и охлаждения при различных скоростях нагрева/охлаждения образца. Там же приведены (черные сплошные кружки) результаты измерения  $\Delta T_{\text{ад}}$  классическим экстракционным методом в магнитном поле с индукцией 1.8 Тл в режиме нагрева.

Протокол измерений экстракционным методом был следующим: при измерениях вблизи температуры МСФП образец предварительно охлаждали намного ниже температуры  $M_f$ , далее образец нагревали до нужной температуры и включали магнитное поле с индукцией 1.8 Тл (время ввода поля 2.5 с). Вблизи  $T_c$  измерения проводили без перегрева и охлаждения образца. Как видим из рис. 1б, наблюдается картина, характерная для сплавов Гейслера с магнитоструктурными фазовыми переходами: прямой эффект ( $\Delta T_{\text{ад}}>0$ ) вблизи  $T_c$  и обратный ( $\Delta T_{\text{ад}}<0$ ) в окрестности температуры магнитоструктурного фазового перехода  $T_{\text{струп}}$ . Максимальное значение  $\Delta T_{\text{ад}}=1.05$  К в области магнитного перехода для  $H=1.8$  Тл наблюдается при  $T=320$  К. Величина обратного эффекта при разовом включении магнитного поля 1.8 Тл наблюдается при  $T=213$  К и  $\Delta T_{\text{ад}}=-0.82$  К.

Вблизи магнитоструктурного перехода обратный МКЭ сопровождается широким гистерезисом ( $\sim 21$  К). Величина обратного эффекта в циклическом поле зависит от скорости изменения температуры образца (нагрева или охлаждения): чем выше скорость, тем больше величи-



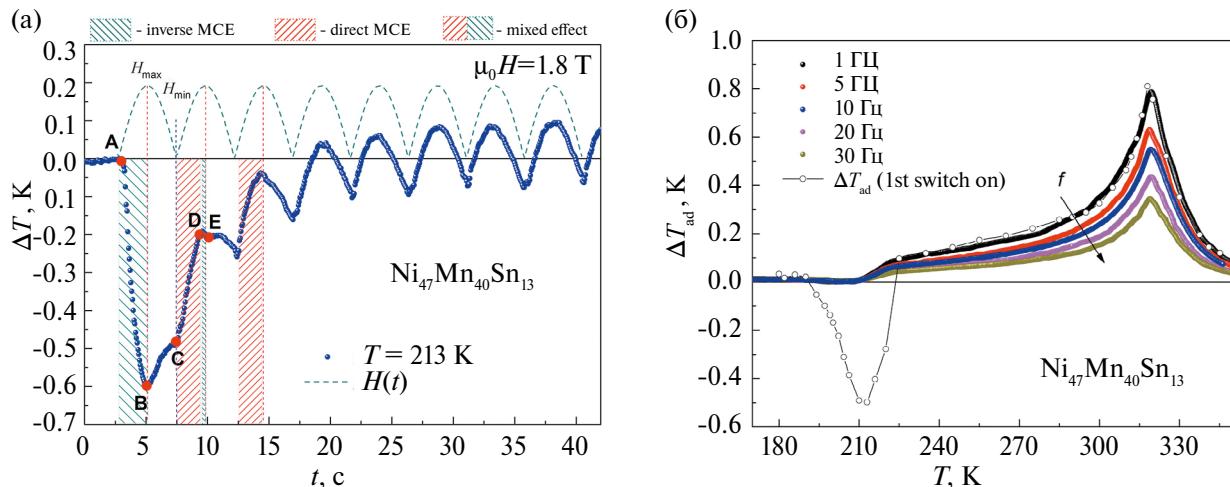
**Рис. 1.** (а) Температурная зависимость намагниченности  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$  в магнитном поле с индукцией 20 мТл (на графике заменить FCC и FCH на охлаждение и нагрев; (б) температурная зависимость  $\Delta T_{\text{ад}}$  в циклическом магнитном поле с индукцией 1.8 Тл в режимах нагрева и охлаждения при различных скоростях изменения температуры образца. Сплошные кружки — значения  $\Delta T_{\text{ад}}$  при разовом включении магнитного поля 1.8 Тл в режиме нагрева.

на обратного эффекта. Такое поведение находит свое объяснение, если проследить за детальным изменением  $\Delta T(t)$  при циклическом приложении магнитного поля.

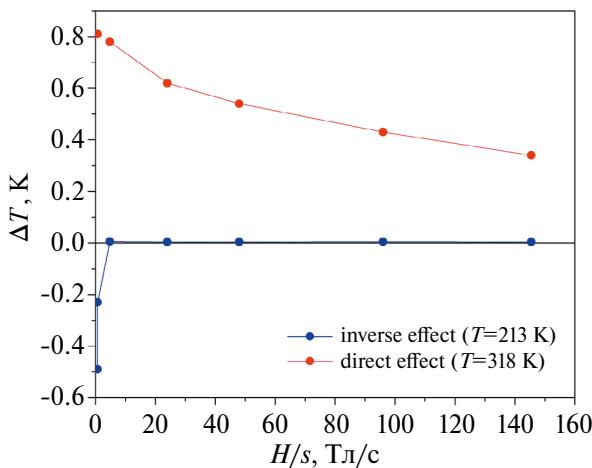
На рис. 2а приведена зависимость  $\Delta T(t)$  для  $T=212$  К при циклическом приложении магнитного поля с индукцией 1.8 Тл и частотой 0.2 Гц. Как видим, при первом включении магнитного поля наблюдается обратный эффект  $\Delta T_{\text{ад}} = -0.62$  К, при последующих циклах наблюдается постепенный кроссовер обратный МКЭ — прямой МКЭ. Наблюдаемый эффект на примере зависимости  $\Delta T(t)$  можно объяснить следующим образом. При приложении магнитного поля (при росте магнитного поля) в первом цикле наблюдается обратный МКЭ с  $\Delta T_{\text{ад}} = -0.62$  К, обусловленный переходом низкотемпературный АФМ-мартенсит — высокотемпературный ФМ-аустенит (область А—В). Но переход в ферромагнитную фазу происходит не во всем объеме образца, только часть мартенсита переходит в аустенит. Какая часть мартенсита переходит в аустенит зависит как от величины поля, так и от температуры. В данном случае поле с индукцией 1.8 Тл недостаточно, чтобы произошел полный (во всем объеме образца) переход из мартенситного состояния в аустенитную. Для части образца, которая перешла в аустенитную фазу, температура обратного перехода из-за гистерезиса равна  $\sim 192$  К. А так как температура образца  $T=212$  К, то при выключении поля (уменьшении поля) ферромагнитная фаза не переходит обратно в мартенсит. Поэтому при выключении магнитного поля величина  $\Delta T_{\text{ад}}$ , из-за необратимости

МСФП, не возвращается в исходное положение в точку А, а двигается по участку В—С). При последующем приложении магнитного поля вначале наблюдается прямой МКЭ за счет ферромагнитной фазы, которая появилась при первом включении магнитного поля (область С—Д). При достижении определенной величины магнитного поля произойдет переход части оставшейся мартенситной фазы в аустенит, поэтому наблюдается охлаждение образца (область Д—Е). Фактически наблюдаемый в области С—Е эффект будет являться суммой прямого и обратного эффектов. В последующих циклах выключения—включения поля наблюдается постепенное уменьшение обратного МКЭ, за счет уменьшения объема мартенситной фазы. При этом с каждым циклом будет увеличиваться и величина магнитного поля, необходимого для индуцирования перехода мартенсит—аустенит. На рис. 2а штриховкой отмечены области, где вклады от обратного и прямого эффекта преобладают. Как видим, с каждым циклом включения/выключения магнитного поля доля обратного эффекта по величине уменьшается и после 3 цикла обратный эффект практически исчезает.

Влияние частоты циклического магнитного поля 1.2 Тл на температурную зависимость  $\Delta T_{\text{ад}}$  в сплаве  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$  приведены на рис. 2б. Там же для сравнения приведена температурная зависимость  $\Delta T_{\text{ад}}$  при разовом включении магнитного поля 1.2 Тл (открытые кружки), полученная экспрессионным методом. Как видим, с ростом частоты от 1 до 30 Гц в поле с индукцией 1.2 Тл величина  $\Delta T_{\text{ад}}$  вблизи  $T_C$  убывает от 0.78 К до 0.35 К,



**Рис. 2.** (а) Временная зависимость  $\Delta T_{\text{ад}}$  в циклическом магнитном поле с индукцией 1.8 Тл ( $f=0.2$  Гц) при  $T=213$  К; (б) температурная зависимость  $\Delta T_{\text{ад}}$  в циклическом магнитном поле с индукцией 1.2 Тл при разных частотах циклического магнитного поля 1, 5, 10, 20 и 30 Гц. Открытые кружки — значения  $\Delta T_{\text{ад}}$  при разовом включении магнитного поля 1.2 Тл.



**Рис. 3.** Зависимость максимума прямого и обратного эффектов от скорости развертки магнитного поля.

т.е. более чем в 2 раза, при этом максимальное значение  $\Delta T_{\text{ад}}$  вблизи  $T_C$ , полученное при разовом включении поля, равно 0.81 К, что незначительно отличается от значений при частоте 1 Гц. Вблизи МСФП величина  $\Delta T_{\text{ад}}$  при разовом включении магнитного поля равна -0.49 К, тогда как в циклических магнитных полях 1.2 Тл и  $f=1-30$  Гц наблюдается полное исчезновение — “коллапс” обратного магнитокалорического эффекта (см. рис. 2б).

Сильная частотная зависимость величины  $\Delta T_{\text{ад}}$  вблизи ФП мартенсит–аустенит может быть как следствием проявления необратимости МСФП из-за гистерезиса, так и наличия фазовых неоднородностей, которые влияют на кинетику фазового перехода. В работе [10] было изу-

чено динамическое поведение сплавов Гейслера  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  и  $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}\text{Co}_5$  вблизи магнитоструктурного фазового перехода путем прямых измерений эволюции  $\Delta T_{\text{ад}}$  при различных скоростях развертки поля (0.01–1500 Тл/с). Было показано, что относительно медленная стадия зарождения “новой” фазы доминирует над динамическим процессом мартенситного превращения, что приводит к сильной зависимости мартенситного превращения от времени.

На рис. 3 приведены зависимости максимума прямого и обратного эффекта от скорости развертки магнитного поля. Начальные точки для обоих эффектов соответствуют разовым включениям магнитного поля с разверткой 0.72 Тл/с. Последующие точки соответствуют циклическому воздействию магнитного поля с разверткой от 1 Тл/с до 145 Тл/с. Известно, что происхождение гистерезиса для материалов, претерпевающих фазовый переход первого рода, может быть связано как с внутренними свойствами, так и внешними факторами, которые могут влиять на поведение гистерезиса, обуславливая процесс зарождения и роста основной фазы. К внутренним свойствам можно отнести магнитоструктурную связь, движение доменных стенок, магнитную анизотропию, электронную структуру, спиновые флуктуации и т. д. К внешним факторам относятся микроструктура, в том числе дефекты, размер зерна, напряжение на границе раздела фаз индуцированное внешним полем.

Если сильная частотная зависимость  $\Delta T_{\text{ад}}$  вблизи ФП первого рода может быть интерпретирована процессами зародышеобразования и роста основной фазы, связанный с кинетикой

протекания ФП, то сильная частотная зависимость  $\Delta T_{\text{ад}}$  вблизи ФП второго рода не поддается столь однозначной трактовке. Физические механизмы, лежащие в основе наблюдаемого явления, до сих пор окончательно не установлены. В качестве одной из возможных версий можно рассматривать уширение петли гистерезиса (увеличение коэрцитивной силы  $H_c$ ) при увеличении скорости развертки магнитного поля. В работе [19] было показано влияние скорости развертки магнитного поля на управляемый магнитным полем метамагнитный переход в системе  $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ . Авторы показали, что при увеличении скорости развертки поля от 1 до 18 мТл/с ширина петли М–Н гистерезиса увеличивается от 0.18 до 0.40 Тл, т.е. увеличивается примерно на 120%, что приводит к резкому уменьшению непосредственно измеряемой  $\Delta T_{\text{ад}}$ . В работе [20] в рамках теоретической модели было показано, что величина  $\Delta S_M$  уменьшается более чем на 50 % при увеличении скорости развертки поля. Было показано, что микроструктура, связанная с дефектами, размером зерна и межфазным напряжением, могут влиять на гистерезис. В частности, показано, что слабая зависимость гистерезиса от скорости развертки магнитного поля проявляется в сплаве  $\text{LaFe}_{11.71}\text{Co}_{0.19}\text{Si}_{1.11}$ , когда материал разбивается на мелкие фрагменты из которых далее склеивается конструкция объемного образца. Учитывая, что в наших экспериментах скорости развертки магнитного поля заметно выше, чем в описанных работах, можно предположить, что наблюдаемый эффект сильной частотной зависимости  $\Delta T_{\text{ад}}$  вблизи  $T_C$  для сплава  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$  может быть также следствием микроструктурных неоднородностей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведены исследования частотной и температурной зависимости адиабатического изменения температуры в сплаве Гейслера  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$  как в циклических магнитных полях, так и при разовых включениях магнитного поля.

Обнаружено, что максимальная величина обратного эффекта при измерении в циклическом магнитном поле с индукцией 1.8 Тл зависит от скорости температурного сканирования: чем больше скорость нагрева/охлаждения, тем выше по абсолютной величине обратный МКЭ. Это связано с тем, что при таких измерениях не измеряются эффекты первого включения, сигнал формируется на основе нескольких циклов. Поэтому чем медленнее идет изменение температуры образца в области магнитоструктурного фазового перехода, тем больше циклов включения/

выключения поля происходит в единицу времени, и, соответственно, большая часть образца переходит в аустенитную фазу, и наблюдаемая величина обратного эффекта мала.

Установлено, что в сплаве  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$  при долговременном воздействии циклического магнитного поля происходит постепенное уменьшение и коллапс обратного МКЭ, что связывается с необратимостью МСФП в исследуемых магнитных полях.

Обнаружена сильная зависимость величины  $\Delta T_{\text{ад}}$  от частоты изменения магнитного поля вблизи  $T_C$ . Физические механизмы, лежащие в основе резкого уменьшения величины  $\Delta T_{\text{ад}}$  вблизи  $T_C$  в сплаве  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$  с ростом частоты изменения магнитного поля, не поддаются однозначной трактовке и требуют дальнейших экспериментальных и теоретических исследований.

Авторы выражают благодарность профессору Р. Kameli за предоставленные образцы для исследования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-19-00610, <https://rscf.ru/en/project/22-19-00610/>, Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского Федерального исследовательского центра РАН.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krenke T., Duman E., Acet M., Wassermann E.F., Moya X., Mañosa L. & Planes A. Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni–Mn–Sn alloys // Nature Mater. 2005. V. 4. P. 450–454.
2. Liu J., Gottschall T., Skokov K.P., Moore J.D. & Gutfleisch O. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions // Nature Mater. 2012. V. 11. P. 620–626.
3. Соколовский В.В., Мирошкина О.Н., Бучельников В.Д., Марченков В.В. Магнитокалорический эффект в металлах и сплавах // ФММ. 2022. Т. 123. № 4. С. 339–343.
4. Kholaylo V.V., Skokov K.P., Gutfleisch O., Miki H., Kaninuma R., Kanomata T. Reversibility and irreversibility of magnetocaloric effect in a metamagnetic shape memory alloy under cyclic action of a magnetic field // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. P. 052503.
5. Law J.Y., Moreno-Ramírez L.M., Díaz-García Á., Franco V. Current perspective in magnetocaloric materials research // J. Appl. Phys. 2023. V. 133. P. 040903.
6. Gamzatov A.G., Aliev A.M., Varzanah A.G., Kameli P., Sarsari I.A., and Yu S.C. Inverse-direct magnetocaloric effect crossover in  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{12.5}\text{Cu}_{0.5}$  Heusler alloy in cyclic magnetic fields // Appl. Phys. Lett. 2018. V 113. P. 172406.
7. Varzaneh A.Gh., Kameli P., Sarsari I.A., Zavareh M.G., Mejia C.S., Amiri T., Skourski Y., Luo J.L., Etsell T.H.,

- Chernenko V.A.* Magnetic and magnetocaloric properties of  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13-x}\text{Zn}_x$  alloys: Direct measurements and first-principles calculations // Phys. Rev. B. 2020. V. 101. P. 134403.
8. *Kitanovski A.* Energy applications of magnetocaloric materials // Adv. Energy Mater. 2020. V. 10. P. 1903741.
  9. *Zhong Z., Ma S., Wang D., Du Y.* A Review on the Regulation of Magnetic Transitions and the Related Magnetocaloric Properties in Ni–Mn–Co–Sn Alloys // J. Mater. Sci. Technol. 2012. V. 28. P. 193–199.
  10. *Gottschall T., Skokov K.P., Scheibel F., Acet M., Zavareh M., Ghorbani, Skourski Y., Wosnitza J., Farle M., and Gutfleisch O.* Dynamical Effects of the Martensitic Transition in Magnetocaloric Heusler Alloys from Direct  $\Delta T_{\text{ad}}$  Measurements under Different Magnetic-Field-Sweep Rates // Phys. Rev. Applied. 2016. V. 5. P. 024013.
  11. *Aliev A.M., Gamzatov A.G.* Magnetocaloric effect in manganites in alternating magnetic fields // J. Magn. Magn. Mater. 2022. V. 553. P. 169300.
  12. *Zheng Z.G., Chen X.L., Liu J.Y., Wang H.Y., Da S., Qiu Z.G., Zeng D.C.* Dynamical response of Gadolinium in alternating magnetic fields up to 9 Hz // International Journal of Refrigeration. 2023. V. 146. P. 100–107.
  13. *Yusuke Hirayama, Ryo Iguchi, Xue-Fei Miao, Kazuhiko Hono, Ken-ichi Uchida.* High-throughput direct measurement of magnetocaloric effect based on lock-in thermography technique // Appl. Phys. Lett. 2017. V. 111. P. 163901.
  14. *Abdulkadirova N.Z., Gamzatov A.G., Kamilov K.I., Kadirkardee A.T., Aliev A.M., Popov Y.F., Vorob'ev G.P., Gebara P.* Magnetostriction and magnetocaloric properties of  $\text{LaFe}_{11.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$  alloy: Direct and indirect measurements // J. Alloy. Compd. 2022. V. 929. P. 167348.
  15. *Aliev A.M., Gamzatov A.G., Abdulkadirova N.Z., Gebara P.* Magnetocaloric properties of  $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$  compound through direct measurements under cyclic magnetic fields up to 30 Hz // International J. Refrigeration. 2023. V. 151. P. 146–151.
  16. *Qiao K., Wang J., Zuo S., Zhou H., Hao J., Liu Y., Hu F., Zhang H., Gamzatov A.G., Aliev A., Zhang C., Li J., Yu Z., Gao Y., Shen F., Ye R., Long Y., Bai X., Wang J., Sun J., Huang R., Zhao T., Shen B.* Enhanced Performance of  $\Delta T_{\text{ad}}$  upon Frequent Alternating Magnetic Fields in FeRh Alloys by Introducing Second Phases // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2022. V. 14. P. 18293–18301.
  17. *Gamzatov A.G., Batdalov A.B., Khizriev Sh.K., Aliev A.M., Varzaneh A.G., Kameli P.* High frequency dependence of the magnetocaloric effect in the  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$  alloy: direct measurement // J. Mater. Sci. 2023. V. 58. P. 8503–8514.
  18. *Gamzatov A.G., Batdalov A.B., Khizriev Sh.K., Aliev A.M., Varzaneh A.G., Kameli P.* The nature of the frequency dependence of the adiabatic temperature change in  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22-x}(\text{Cu}, \text{Zn})_x$  Heusler alloys in cyclic magnetic fields // J. Alloy. Compd. 2023. V. 965. P. 171451.
  19. *Lovell E., Pereira A.M., Caplin A.D., Lyubina J., Cohen L.F.* Dynamics of the first-order metamagnetic transition in magnetocaloric La (Fe, Si) 13: Reducing hysteresis // Adv. Energ. Mater. 2015. V. 5(6). P. 1401639.
  20. *Costa R.M., Lovell E., Almeida R., Pinto R.M.C., Cohen L.F., Pereira A.M., Araujo J.P., Belo J.H.* Landau theory-based relaxational modelling of first-order magnetic transition dynamics in magnetocaloric materials // J. Phys. D: Appl. Phys. 2023. V. 56. P. 155001.

## COLLAPSE OF THE INVERSE MAGNETOCALORIC EFFECT IN THE $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$ ALLOY IN CYCLIC MAGNETIC FIELDS

A. G. Gamzatov<sup>1,\*</sup>, A. B. Batdalov<sup>1</sup>, and A. M. Aliev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Amirkhanov Institute of Physics, DFRC, Makhachkala, 367003 Russia

\*e-mail: gamzatov\_adler@mail.ru

The results of direct measurements for the adiabatic temperature change  $\Delta T_{\text{ad}}$  in the  $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$  alloy in cyclic magnetic fields by the magnetic field modulation method are presented. In the temperature dependence of the magnetocaloric effect (MCE), direct ( $\Delta T_{\text{ad}} > 0$ ) and inverse ( $\Delta T_{\text{ad}} < 0$ ) MCE are detected. The inverse effect value in a cyclic magnetic field depends on the temperature scanning rate. An increase in the frequency of a cyclic magnetic field with an induction of 1.2 T from 1 to 30 Hz decreases the direct effect value by more than 2 times. In a cyclic magnetic field with an induction of 1.2 T at frequencies  $f \geq 1$  Hz, complete disappearance (“collapse”) is observed for the inverse magnetocaloric effect, while  $\Delta T_{\text{ad}}$  during the one-time actuation of magnetic field is  $-0.49$  K. The dependence of the inverse effect value on the temperature scanning rate, along with its strong frequency dependence, results from both the manifestation of irreversibility in the magnetostructural phase transition due to hysteresis and the presence of phase inhomogeneities influencing the phase transition kinetics.

**Keywords:** magnetocaloric effect, Heusler alloys, cyclic magnetic field

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.216.2:537.621.2:537.623

### ТЕПЛОВЫЕ И СПИН-ОРБИТАЛЬНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ДЕЙСТВИИ ТОКА НА СПИНОВЫЕ КЛАПАНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ СЛОИ $\beta$ -Ta И СПЛАВА NiFeCr

© 2024 г. Л. И. Наумова<sup>a,\*</sup>, Р. С. Заворницын<sup>a</sup>, М. А. Миляев<sup>a</sup>, А. А. Гермизина<sup>a</sup>,  
И. К. Максимова<sup>a</sup>, Т. А. Чернышова<sup>a</sup>, А. Ю. Павлова<sup>a</sup>, В. В. Проглядо<sup>a</sup>, В. В. Устинов<sup>a</sup>

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

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

Поступила в редакцию 13.06.2024 г.

После доработки 22.07.2024 г.

Принята к публикации 29.07.2024 г.

Для микрообъектов на основе спиновых клапанов наблюдали изменения магнитного состояния под действием кратковременного пропускания постоянного тока. Показано, что при достижении определенной величины плотности тока происходит поворот магнитного момента свободного слоя. Угол поворота возрастает при увеличении плотности тока. Поворот магнитного момента происходит преимущественно за счет теплового действия тока. Обнаружены изменения угла поворота, обусловленные спиновой аккумуляцией в слоях Ta или сплава NiFeCr и передачей спин-орбитального крутящего момента электронов магнитному моменту свободного слоя.

**Ключевые слова:** спиновый клапан, спин-орбитальное взаимодействие, спин-орбитальный крутящий момент, SOT-эффект, сплав NiFeCr

**DOI:** 10.31857/S0015323024120026, **EDN:** IJPWPX

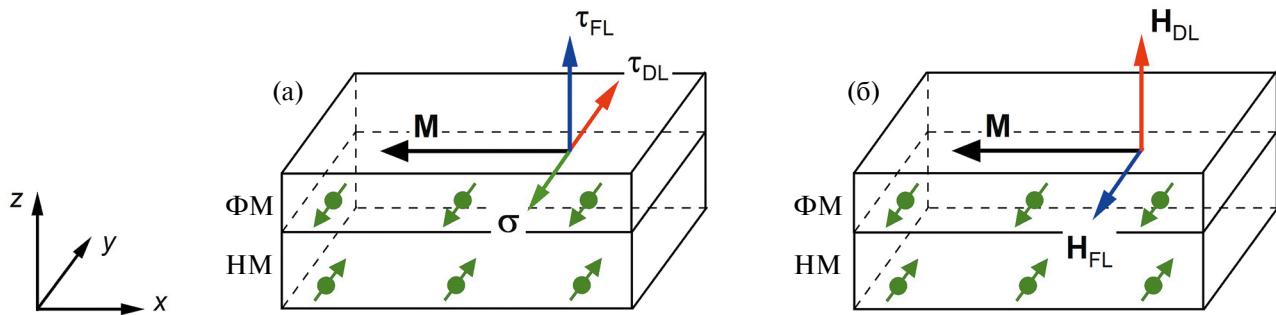
#### ВВЕДЕНИЕ

Управление намагниченностью в наноструктурах, обладающих эффектом гигантского магнитосопротивления, является актуальной тематикой исследований в контексте разработки устройств спинtronики [1, 2]. Одним из наиболее универсальных и энергоэффективных механизмов переключения намагниченности является использование спин-орбитального крутящего момента (spin orbit torque — SOT) [3–6]. SOT генерируется в материалах, обладающих сильным спин-орбитальным взаимодействием, в частности, немагнитных металлах (НМ) — Ta, Pt, W. Вследствие спинового эффекта Холла в таких металлах при протекании зарядового тока в попечном направлении возникает чисто спиновый ток с поляризацией  $\sigma$ . При этом на границах слоя НМ происходит аккумуляция электронов с противоположными спинами, которая может быть подавлена внешним магнитным полем [7, 8]. Степень конверсии зарядового тока в спиновый характеризуется спиновым углом Холла ( $\theta_{\text{SH}}$ ).

Протекание электрического тока в наноструктурах, в которых соседствуют слои НМ с сильным спин-орбитальным взаимодействием

и ферромагнитных (ФМ) металлов, приводит к тому, что спиновый ток, возникший в НМ, поглощается ФМ-слоем. При этом на магнитный момент ФМ-слоя ( $M$ ) действует спин-орбитальный крутящий момент. Характерная плотность электрического тока, при которой происходит переключение намагниченности ФМ-слоя, составляет величину порядка  $10^9$ – $10^{10}$  А/м<sup>2</sup> [9–11]. SOT позволяет переключать намагниченность ФМ-слоев как с перпендикулярной, так и с плоскостной магнитной анизотропией. Системы с перпендикулярной магнитной анизотропией отличаются быстрой динамикой переключения [3, 6]. Однако для детерминированного переключения намагниченности к таким структурам необходимо прикладывать внешнее магнитное поле для нарушения симметрии [12, 13]. В системах с плоскостной магнитной анизотропией переключение намагниченности возможно и без внешнего магнитного поля, только за счет SOT, подобно механизму передачи вращательного спинового момента [13].

В общем случае SOT имеет две компоненты: подавляющий (damping-like)  $\tau_{\text{DL}} \sim M \times (M \times \sigma)$  и полевой (field-like)  $\tau_{\text{FL}} \sim (M \times \sigma)$  крутящие момен-



**Рис. 1.** Схематичное изображение двухслойной структуры немагнитный металл/ферромагнетик, магнитного момента  $M$ , компонент  $\tau_{DL}$  и  $\tau_{FL}$  (а) и соответствующих им эффективных полей  $H_{DL}$  и  $H_{FL}$  (б). Электрический ток, протекающий в НМ слое вдоль оси  $x$ , генерирует спиновый ток вдоль оси  $z$  со спиновой поляризацией  $\sigma$ , коллинеарной оси  $y$  ( $\sigma = \pm y$ ).

ты. Этим моментам соответствуют эффективные поля  $H_{DL}$  и  $H_{FL}$  (рис. 1). Сообщается [3, 14], что при переключении магнитного момента действие  $\tau_{DL}$  (и поля  $H_{DL}$ ) является преобладающим в сравнении с  $\tau_{FL}$  ( $H_{FL}$ ). Отмечается, однако, что для высокорезистивной модификации тантала ( $\beta$ -Ta) вклады  $\tau_{DL}$  и  $\tau_{FL}$  соизмеримы друг с другом [15].

Обладающих эффектом гигантского магнитосопротивленияnanoструктурах типа “спиновый клапан” (СК) магнитный момент референтного или пиннингованного ферромагнитного слоя связан обменным взаимодействием с соседним слоем антиферромагнетика. Второй ферромагнитный слой, называемый свободным, отделен от пиннингованного медной прослойкой. В верхней части nanoструктуры находится защитный слой, а в нижней части — буферный. Взаимодействие между пиннингованным и антиферромагнитным слоями характеризуется полем обменного смещения петли гистерезиса перемагничивания. Взаимодействие между свободным и пиннингованным слоями характеризуется полем сдвига ( $H_{int}$ ) петли перемагничивания свободного слоя от  $H = 0$ . Величина  $H_{int}$  мала и составляет от 0 до десятков эрстед.

При напылении в магнитном поле обменное взаимодействие на границе ферромагнетик/ антиферромагнетик приводит к формированию в СК однонаправленной анизотропии, характеризуемой осью однонаправленной анизотропии (ООА). Нагрев СК до температуры блокировки ( $T_b$ ) приводит к исчезновению обменного смещения петли перемагничивания пиннингованного слоя, а при последующем охлаждении в магнитном поле формируется новая ООА. Такая процедура термомагнитной обработки традиционно используется для изменения однонаправленной анизотропии в СК.

Имеются публикации, в которых показано, что ООА в СК можно изменить при воздействии импульса тока. Прохождение зарядового тока сопровождается выделением тепловой энергии,

а также появлением на границах соседствующего с пиннингованным слоя НМ областей неравновесной спиновой плотности, индуцирующих спиновый ток. Поворот ООА при этом может быть обусловлен как нагревом спинового клапана до  $T_b$ , так и изменением направления магнитного момента пиннингованного слоя под действием спинового тока (SOT). В работе [16] показано, что при длительности импульсов постоянного тока 0.3 с нагрев играет решающую роль в изменении однонаправленной анизотропии. В работе [17] было получено изменение ООА импульсами тока длительностью 0.1 с, обусловленное действием спинового момента на магнитные моменты в интерфейсе ферромагнетик/антиферромагнетик. Изменение обменного смещения в nanoструктуре IrMn/NiFe при протекании импульсов тока длительностью 0.03 с наблюдали в работе [18]. Авторы обсуждают термический и SOT-эффекты и делают вывод о том, что изменение ООА происходит за счет взаимодействия обменно-связанных магнитных моментов в IrMn и NiFe со спиновым током.

Имеется ряд работ, сообщающих о переключении спинового клапана между высоко- и низкорезистивными состояниями путем поворота магнитного момента свободного слоя за счет SOT-эффекта. При этом спиновая аккумуляция и генерация спинового тока происходят в соседних со свободным слоем слоях немагнитного металла:  $\beta$ -Ta [13, 19, 20],  $\beta$ -W [21] или Pt [22].

В спиновых клапанах с верхним или нижним расположением антиферромагнетика свободный слой находится, соответственно, в нижней или верхней части nanoструктуры и соседствует с немагнитными буферным или защитным слоем. Обычно в качестве материала этих немагнитных слоев используют Ta. Для формирования текстуры  $<111>$  в обладающих гранецентрированной кубической структурой слоях ФМ в качестве подслоя часто используют сплав  $[Ni_{80}Fe_{20}]_{60}Cr_{40}$ . Это приводит к ослаблению магнитного гисте-

резиса и увеличению максимального магнито-сопротивления [23–26]. Для синтеза наноструктур, магнитное состояние которых изменяется током, важно знать, происходит ли на противоположных границах слоя сплава  $[Ni_{80}Fe_{20}]_{60}Cr_{40}$  аккумуляция электронов с противоположными спинами. Ранее в наноструктурах Ni/Cr наблюдали эффекты, обусловленные спиновой аккумуляцией [27], а для пленок хрома был обнаружен обратный спиновый эффект Холла и близкий по величине к W, Ta и Pt отрицательный спиновый угол Холла [28], независящий от наличия антиферромагнитного упорядочения [29]. На данный момент в печати отсутствует информация о наблюдении эффектов, связанных со спиновой аккумуляцией, а также о величине и знаке спинового угла Холла для сплавов NiFeCr.

В настоящей работе исследуется изменение магнитного состояния спиновых клапанов с нижним расположением антиферромагнетика после кратковременного пропускания постоянного тока. Объяснение дано с учетом теплового действия зарядового тока и SOT-эффекта, обусловленного спиновой аккумуляцией в верхних немагнитных слоях  $\beta$ -Ta и сплава  $[Ni_{80}Fe_{20}]_{60}Cr_{40}$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Спиновые клапаны композиции  $[Ni_{80}Fe_{20}]_{60}Cr_{40}$ (5нм)/ $Ni_{80}Fe_{20}$ (3нм)/ $Fe_{50}Mn_{50}$ (12нм)/ $Co_{90}Fe_{10}$ (2нм)/Cu(4.4нм)/ $Co_{90}Fe_{10}$ (4.5нм)/[Ta или  $[Ni_{80}Fe_{20}]_{60}Cr_{40}$ ](5нм) с разным составом верхнего защитного слоя изготовлены методом магнетронного напыления при комнатной температуре на подложках из стекла. В процессе напыления в плоскости подложки было приложено магнитное поле напряженностью  $H = 80$  Э. Давление рабочего газа Ar при напылении составляло 0.1 Па. При таких условиях магнетронного напыления в пленках tantalа формируется высокорезистивная аллотропная модификация  $\beta$ -Ta [30–32]. Результаты исследования микроструктуры и гальваномагнитных свойств напыляемых нами пленок tantalа опубликованы ранее [33, 34]. В этих работах показано, что в слоях tantalа формируется фаза  $\beta$ -Ta, обладающая тетрагональной структурой, высоким удельным сопротивлением и отрицательным температурным коэффициентом электросопротивления. В работе [34] проведена оценка эффективного спинового угла Холла и показано, что его минимальное возможное значение в пленках  $\beta$ -Ta составляет 0.0155.

Микрообъекты в виде мостов Холла шириной 200 мкм и длиной 2000 мкм изготовлены методом фотолитографии так, что ОЛН была направлена перпендикулярно направлению тока. Кон-

тактные площадки изготовлены при помощи lift-off процедуры.

Измерения проведены в установке, собранной на базе электромагнита фирмы Bruker и температурного контроллера LakeShore 336. Сопротивление измеряли четырехконтактным методом. Магнитосопротивление определяли как  $MR=(R(H)-R_s)/R_s$ , где  $R(H)$  — сопротивление образца в магнитном поле,  $R_s$  — сопротивление в поле насыщения.

При исследовании действия тока на магнитное состояние спиновых клапанов ток фиксированной плотности  $j$  из диапазона от  $2.8 \cdot 10^9$  до  $8.4 \cdot 10^9$  А/м<sup>2</sup> пропускали в течение 0.75 с. После выключения тока и термической стабилизации при температуре  $293 \pm 0.1$  К проводили измерение электросопротивления. Плотность тока при измерении была максимально минимизирована и составляла  $j = 1.4 \cdot 10^7$  А/м<sup>2</sup>. Весь эксперимент проводили в постоянном магнитном поле.

Для визуализации магнитной структуры использовали многофункциональный сканирующий зондовый микроскоп СОЛВЕР НЕКСТ в режиме атомного силового микроскопа.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

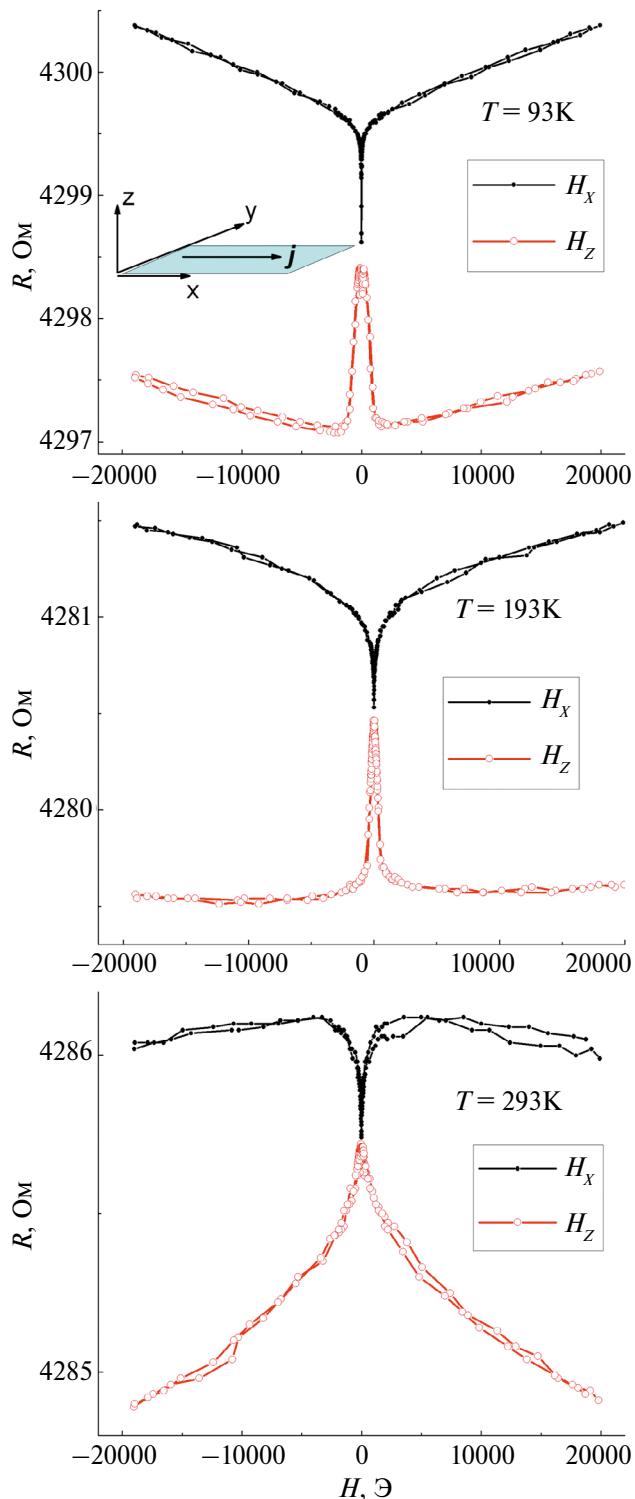
**Спиновая аккумуляция на границах слоя сплава  $[Ni_{80}Fe_{20}]_{60}Cr_{40}$ .** В исследуемых спиновых клапанах с нижним расположением антиферромагнетика, в зависимости от материала верхнего защитного слоя, свободный слой соседствует со слоями  $\beta$ -Ta или сплава  $[Ni_{80}Fe_{20}]_{60}Cr_{40}$ . Следующие эксперименты направлены на обнаружение эффектов, обусловленных возникновением неравновесной спиновой плотности в слое  $[Ni_{80}Fe_{20}]_{60}Cr_{40}$ .

Согласно [35], слои сплава  $(Ni_{80}Fe_{20})_{100-x}Cr_x$  при  $x = 40$  находятся в парамагнитном состоянии при комнатной температуре. Для пленки толщиной 11 нм температура перехода в ферромагнитное состояние ( $T_C$ ) близка к 200 К [35].

Полевые зависимости сопротивления пленки сплава  $[Ni_{80}Fe_{20}]_{60}Cr_{40}$  в поле, приложенном параллельно и перпендикулярно плоскости пленки и току, были получены при температурах ниже, близкой и выше  $T_C$  (рис. 2).

В малых полях наблюдается резкий минимум продольного магнитосопротивления. При  $T = 93$  и 193 К, соответствующих ферромагнитному состоянию, реализация данного минимума продольного и соответствующего максимума поперечного магнитосопротивления может быть связана с эффектом анизотропного магнитосопротивления ферромагнитной пленки.

При  $T = 293$  К пленка сплава  $[Ni_{80}Fe_{20}]_{60}Cr_{40}$  находится в парамагнитном состоянии, и на-



**Рис. 2.** Полевые зависимости продольного (темные символы) и поперечного (светлые символы) электросопротивления пленки сплава  $[Ni_{80}Fe_{20}]_{60}Cr_{40}$  толщиной 3 нм, полученные при температурах 93, 193 и 293 К.

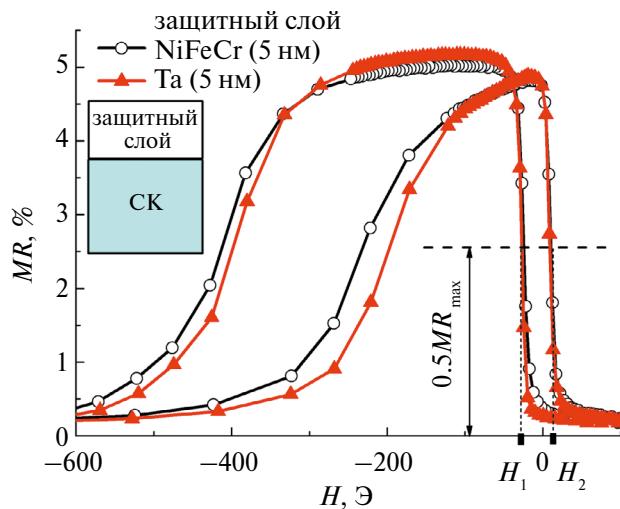
блодаемое в широком полевом интервале поперечное отрицательное магнитосопротивление можно объяснить уменьшением электросопро-

тивления при выстраивании локальных магнитных моментов в парамагнетике вдоль направления приложенного поля. Появление резкого минимума продольного магнитосопротивления в малых полях при  $T = 293$  К может быть связано с изменением ориентации локальных магнитных моментов атомов Ni и Fe и соответствующих изменений неравновесной спиновой плотности вблизи границ пленки. Подобные зависимости магнитосопротивления наблюдали ранее [7, 36] для пленок Pt и  $\beta$ -Ta на подложках железоиттриевого граната, и резкое уменьшение магнитосопротивления в малых полях связывали с перемагничиванием ферромагнитной подложки. В этих же работах в интервале больших полей наблюдали положительное продольное магнитосопротивление, которое связывали с проявлением прямого и обратного спинового эффекта Холла.

В результате совместного действия прямого и обратного спинового эффекта Холла в пленках металлов с сильным спин-орбитальным взаимодействием происходит следующее. Зарядовый ток вызывает появление ортогонального спинового тока, и вблизи верхней и нижней поверхностей пленки аккумулируются электроны с противоположными спинами. Удельное электросопротивление этих областей ниже, чем в областях с равновесной спиновой плотностью. Если приложенное магнитное поле имеет ортогональную вектору спиновой поляризации компоненту, то спиновая аккумуляция подавляется, и электросопротивление пленки возрастает.

В наших экспериментах по измерению продольного и поперечного магнитосопротивления пленки сплава NiFeCr приложенное поле всегда было перпендикулярно вектору спиновой поляризации, который на границах пленки коллинеарен оси  $y$ . Соответственно, в больших полях при низких температурах  $T \leq 193$  К наблюдало возрастание сопротивления с увеличением приложенного поля. Такой характер полевой зависимости электросопротивления не может быть связан с действием силы Лоренца и обычным магнитосопротивлением, так как в этом случае положительное магнитосопротивление в поле  $H_z$ , приложенном перпендикулярно току, должно быть больше, чем в поле  $H_x$ . Для объяснения наблюдавшихся в больших полях изменений сопротивления можно предположить существование и подавление магнитным полем неравновесности спиновой плотности на границах пленки. При повышении температуры спиновое упорядочение разрушается тепловым движением, и положительное магнитосопротивление не наблюдается.

Если в спиновых клапанах на границах слоя NiFeCr, так же как на границах слоя Ta, происходит накопление спин-поляризованных элек-



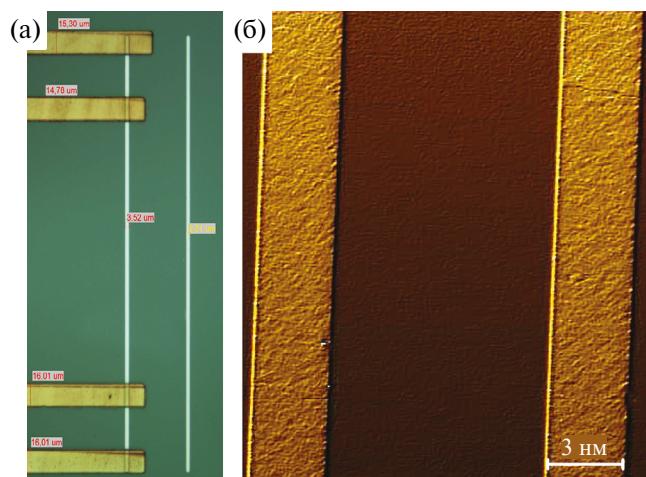
**Рис. 3.** Полевые зависимости магнитосопротивления спиновых клапанов Ni–FeCr/NiFe/FeMn/CoFe/Cu/CoFe/[Ta или NiFeCr] с разным составом верхнего защитного слоя.

tronov, тогда возможно частичное отражение и прохождение спинового тока через интерфейс (NiFeCr или Ta)/CoFe и передача спинового вращательного момента магнитному моменту  $M_F$  свободного слоя CoFe. Эти условия зависят от взаимной ориентации  $M_F$  и вектора спиновой поляризации  $\sigma$  в прилегающей к ферромагнетику границе немагнитного слоя.

**Перемагничивание спиновых клапанов.** На рис. 3 показаны полевые зависимости магнитосопротивления спиновых клапанов, с разным составом верхнего защитного слоя:  $\beta$ -Ta или сплав NiFeCr. Отличия в форме магниторезистивных кривых и величине максимального магнитосопротивления ( $MR_{\max}$ ) пренебрежимо малы.

Магнитное поле и ООА перпендикулярны направлению тока. В полях, соответствующих максимальному магнитосопротивлению ( $MR_{\max}$ ), векторы  $M_F$  и  $\sigma$  коллинеарны ( $M_F \parallel \sigma$ ), а при  $MR \approx 0.5 MR_{\max}$  в полях  $H_1$  и  $H_2$  (рис. 3) взаимная ориентация  $M_F$  и  $\sigma$  близка к ортогональной.

Отметим, что ортогональная ориентация  $M_F$  и  $\sigma$  реализуется только в том случае, когда перемагничивание свободного слоя происходит путем когерентного вращения магнитного момента. При перемагничивании за счет движения доменных границ, взаимная ориентация  $M_F$  и  $\sigma$  будет меняться от параллельной на антипараллельную без возникновения ортогональной ориентации. Для визуализации изменений магнитного состояния после пропускания тока из пленки спинового клапана с верхним немагнитным слоем Та был изготовлен специальный микрообъект с двумя параллельными микрополосками (рис. 4а). К одной из полосок подходят



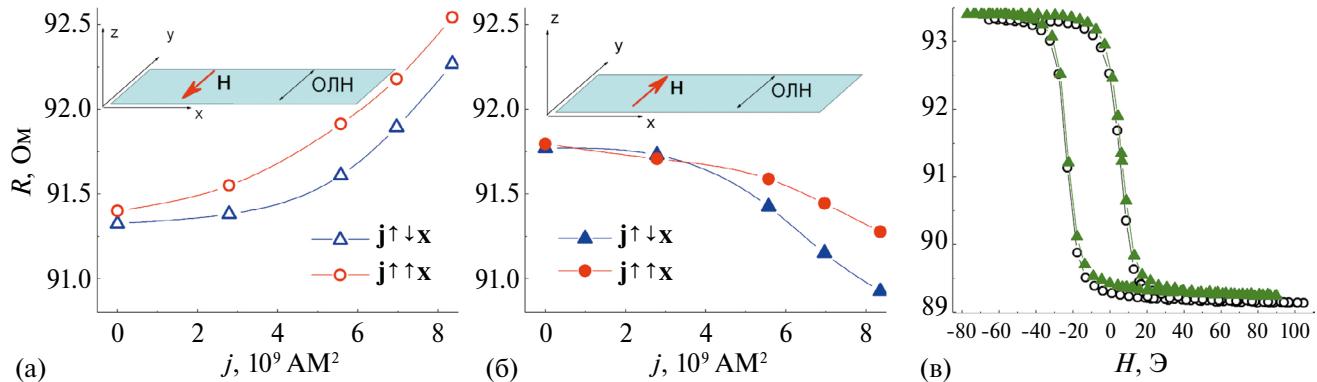
**Рис. 4.** (а) Фотография микрообъекта для исследования магнитной структуры; (б) изображения магнитной структуры микрополосок спинового клапана после прохождения тока (слева) и без прохождения тока (справа).

медные контактные дорожки для пропускания тока и измерения сопротивления четырехконтактным методом. В процессе эксперимента обе полоски находились в одинаковом магнитном поле, но ток проходил только по одной из них.

На рис. 4б показаны изображения обеих микрополосок, полученные методом магнитной силовой микроскопии. На левой и правой сторонах обеих полосок видны светлые и темные линии. Такие линии соответствуют разным по знаку максимальным величинам перпендикулярной составляющей полей рассеяния от поверхности образца. Они обычно возникают, если магнитный момент полосок ориентирован перпендикулярно длинным сторонам полосок, что и ожидаемо, исходя из условий приготовления образцов. Однородный цвет полосок свидетельствует о том, что разбиение на домены отсутствует. Видно, что пропускание тока не вызывает появления доменных границ. Подобные изображения магнитной структуры СК наблюдали в работе [37] при перемагничивании свободного слоя когерентным вращением намагниченности.

**Изменение магнитного состояния спинового клапана постоянным током.** Исследуем изменения электросопротивления и формы магниторезистивной кривой СК, вызванные кратковременным воздействием действием тока, для случая  $M_F \perp \sigma$ .

Электрический ток пропускали в течение промежутков времени 0.75 с, последовательно, шаг за шагом увеличивая силу тока. Измерения электросопротивления СК проводили после каждого шага. Затем направление тока меняли на противоположное и повторяли измерения.



**Рис. 5.** Зависимости сопротивления спинового клапана после пропускания тока от плотности тока, полученные во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H}$ , равном по величине  $H_1$  (а) и  $H_2$  (б). Полевые зависимости электросопротивления спинового клапана, измеренные до (светлые круги) и после (темные треугольники) пропускания импульсов постоянного тока (в).

На рис. 5а показаны результаты измерений для СК с верхним слоем NiFeCr, проведенных при приложении постоянного внешнего магнитного поля  $H \approx H_1$ . Поле соответствует ветви петли гистерезиса, на которой магнитосопротивление возрастает (рис. 3) и противонаправлено ООА. Видно, что с увеличением плотности тока электросопротивление возрастает. Тенденция к возрастанию не зависит от направления тока, тем не менее при  $j \uparrow \uparrow x$  электросопротивление и, соответственно, магнитосопротивление СК больше, чем при  $j \uparrow \downarrow x$ . Затем начальное магнитное состояние спинового клапана изменили путем приложения постоянного магнитного поля  $H \approx H_2$ , сонаправленного ООА и соответствующего ветви петли гистерезиса, на которой магнитосопротивление СК уменьшается (рис. 3). Магнитосопротивление СК уменьшалось после каждого прохождения тока (рис. 5б), независимо от его направления, однако и в этом случае при  $j \uparrow \uparrow x$  магнитосопротивление СК больше, чем при  $j \uparrow \downarrow x$ .

На рис. 5в показаны полевые зависимости электросопротивления спинового клапана, измеренные до начала и после окончания эксперимента. Зависимости практически совпадают. Следовательно, пропускание тока не привело к изменению обменного взаимодействия на границе ферромагнетик/антиферромагнетик, а также к межслойной диффузии. Вероятно, наблюдавшиеся изменения магнитосопротивления обусловлены поворотом магнитного момента свободного слоя под действием тока.

Для оценки угла ( $\Theta$ ) отклонения магнитного момента  $\mathbf{M}_F$  от ООА воспользуемся зависимостью сопротивления спинового клапана от угла ( $\varphi$ ) между магнитными моментами свободного и пиннингованного слоев [38]:

$$R(\varphi) = R_p + (R_{AP} - R_p)(1 - \cos\varphi) / 2. \quad (1)$$

В исследуемом интервале полей магнитный момент пиннингованного слоя параллелен ОЛН  $\parallel$  ООА и направлен против оси  $y$  (рис. 4), соответственно, угол  $\Theta$  равен по величине углу  $\varphi$ . Оценивая  $R_p$  и  $R_{AP}$  как сопротивления СК в высокорезистивном ( $R_{max}$ ) и низкорезистивном ( $R_{min}$ ) состояниях (рис. 4в), получаем для величины угла  $\Theta$  выражение:

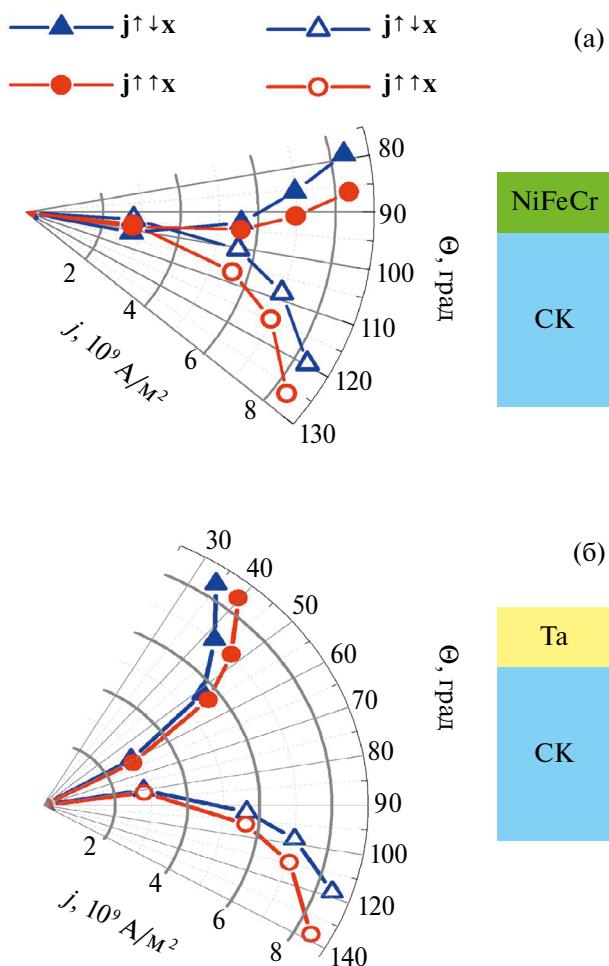
$$\Theta = \arccos\left(1 - \frac{2(R - R_{min})}{R_{max} - R_{min}}\right), \quad (2)$$

где  $R$  соответствует сопротивлению СК после пропускания постоянного тока.

На рис. 6 показаны зависимости угла  $\Theta$  от плотности и направления тока для спиновых клапанов с разным составом немагнитного металла, соседствующего со свободным слоем.

Для спиновых клапанов со слоями NiFeCr и Ta, прилегающими к свободному слою CoFe, при возрастании тока получено увеличение или уменьшение угла  $\Theta$  во внешнем поле  $H_1$  или  $H_2$  соответственно. Эти тенденции не зависят от направления  $j$ , однако наблюдается также и особенность, определяемая именно направлением  $j$ . При  $j \uparrow \uparrow x$  угол  $\Theta$  всегда больше, чем при  $j \uparrow \downarrow x$ , независимо от направления внешнего поля и состава верхнего немагнитного слоя.

**Поворот магнитного момента свободного слоя за счет теплового действия постоянного тока.** В экспериментах, результаты которых показаны на рис. 6, взаимная ориентация  $\mathbf{M}_F$  и ООА перед пропусканием тока была близка к ортогональной, а угол  $\Theta$  близок к  $90^\circ$ . Если начальное магнитное состояние СК соответствовало ветви петли гистерезиса, на которой магнитосопротивление увеличивается ( $H = H_1$ ,  $\mathbf{H} \uparrow \downarrow \text{OOA}$ ), то после пропускания тока любого направления угол  $\Theta$  всегда увеличивался. Если начальное со-

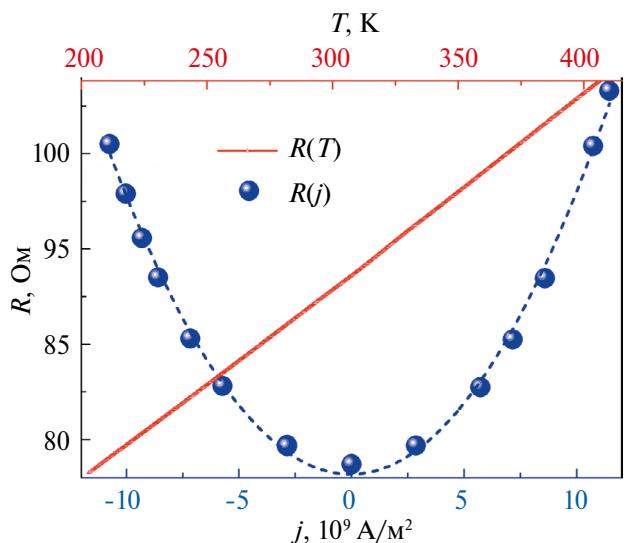


**Рис. 6.** Величины углов между магнитным моментом свободного слоя и ООА в зависимости от плотности и направления тока в спиновых клапанах композиции NiFeCr/NiFe/FeMn/CoFe/Cu/ CoFe/NiFeCr (а) и NiFeCr/NiFe/FeMn/CoFe/Cu/ CoFe/Ta (б) с разным составом немагнитного металла в верхнем защитном слое. Светлыми и темными символами показаны зависимости, полученные во внешних полях  $H_1$  и  $H_2$ , противонаправленном и сонаправленном ООА соответственно.

стояние относилось к ветви петли с уменьшением магнитосопротивления ( $H = H_2$ ,  $\mathbf{H} \uparrow\uparrow \text{ООА}$ ), то после пропускания тока любого направления угол  $\Theta$  всегда уменьшался. Эти изменения обусловлены тепловым действием тока.

Для спинового клапана с верхним слоем NiFeCr провели измерения сопротивления в моменты прохождения тока различной плотности при температуре 203 К и, для сравнения, изменения сопротивления при нагревании образца от 203 до 410 К. Результаты показаны на рис. 7.

Зависимость  $R(j)$  аппроксимирована полиномом второго порядка. Изменение сопротивления происходит одинаково при противоположных направлениях тока (положительных и отрицательных величинах  $j$ ). Из сравнения зави-

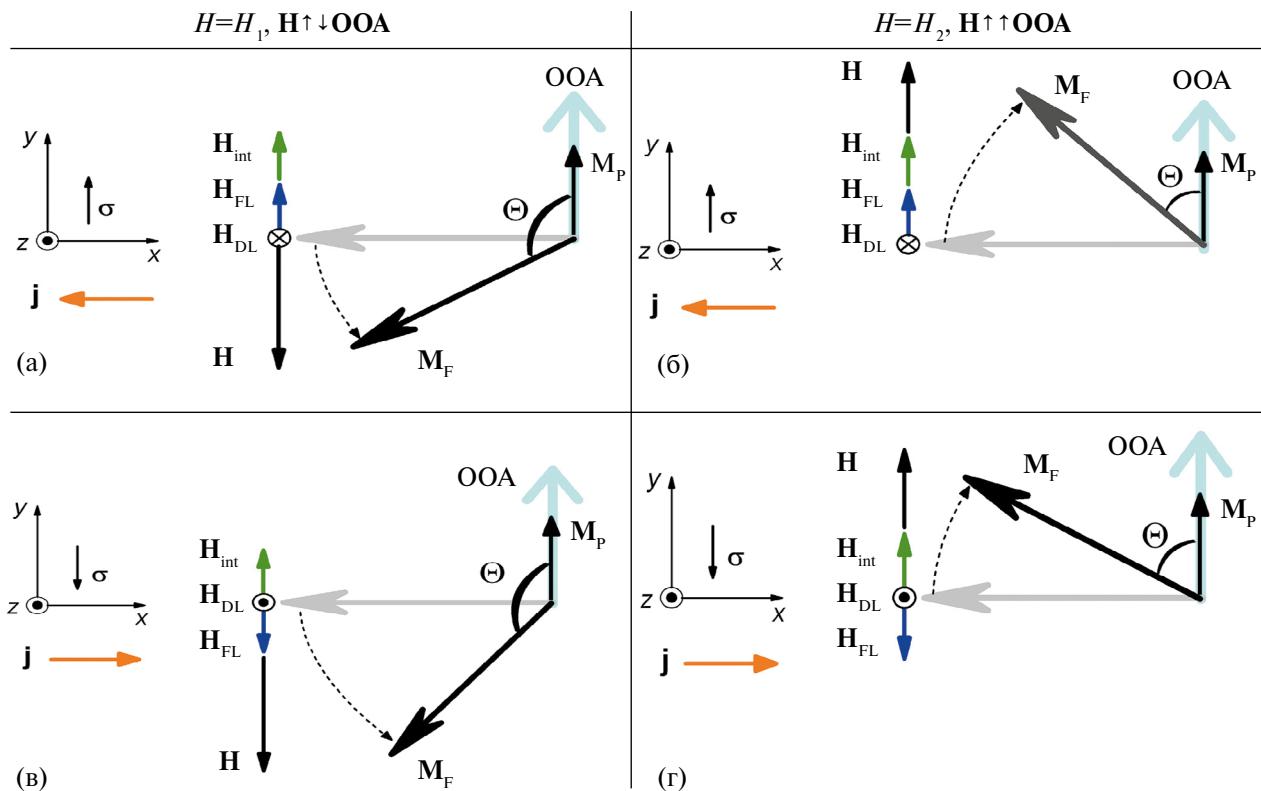


**Рис. 7.** Зависимости электросопротивления образца спинового клапана NiFeCr/NiFe/FeMn/ CoFe/Cu/CoFe/ NiFeCr от температуры (сплошная линия) и от плотности тока при начальной температуре 203 К и пропускании постоянного тока (символы). Штриховой линией показан результат аппроксимации полиномом второго порядка.

симостей  $R(j)$  и  $R(T)$  следует, что используемые в наших экспериментах и продолжительность прохождения, и плотности тока приводят к нагреву образцов.

Соответственно, при прохождении тока из-за повышения температуры изменяются магнитные характеристики спинового клапана, в частности, уменьшается ширина низкопольевой петли гистерезиса. В результате происходит поворот магнитного момента свободного слоя и изменение угла  $\Theta$ . После выключения тока температура образца понижается до исходной, однако новая ориентация  $\mathbf{M}_F$  и произошедшее изменение  $\Theta$  сохраняются. Подобное явление было исследовано в работе [39], в которой для быстрого локального нагрева материала и ослабления гистерезиса использовали луч лазера. В этой работе было предложено использовать вызванное локальным нагревом изменение магнитного состояния для термомагнитной записи (Heat-assisted magnetic recording (HAMR)).

**Поворот магнитного момента свободного слоя, обусловленный SOT-эффектом.** Для объяснения зависящих от направления тока изменения магнитосопротивления рассмотрим возможные факторы, которые зависят от направления тока и могут действовать на магнитный момент свободного слоя: 1) магнитное поле подводящих проводов, 2) магнитное поле тока в образце, а также 3) SOT-эффект. По оценкам, величина магнитного поля, обусловленного токами в подводящих проводах и в самом образце, составляет



**Рис. 8.** Схематичное изображение поворота магнитного момента свободного слоя в фиксированном поле **H** антипараллельном (а, в) и параллельном (б, г) ОOA после пропускания тока, сонаправленного (а, б) и противонаправленного (в, г) начальному направлению магнитного момента.

сотые доли Эрстеда. Для объяснения наблюдаемых различий в углах  $\Theta$  для  $j \uparrow\uparrow x$  и  $j \uparrow\downarrow x$  таких поэзий недостаточно.

Рассмотрим поворот магнитного момента свободного слоя при протекании тока с точки зрения действия спин-орбитального крутящего момента и возникающих при этом эффективных полей  $\mathbf{H}_{FL}$  и  $\mathbf{H}_{DL}$ . На рис. 8 схематически показаны магнитные моменты свободного и пиннигованного ( $\mathbf{M}_P$ ) слоев, направления тока и ОOA, поле взаимодействия между свободным и пиннигованным слоем  $\mathbf{H}_{int}$ , внешнее приложенное поле  $\mathbf{H}$ , а также поля  $\mathbf{H}_{FL}$  и  $\mathbf{H}_{DL}$ , направление которых зависит от направления вектора спиновой поляризации  $\sigma$  для электронов, аккумулированных вблизи границы между немагнитным верхним слоем и свободным ферромагнитным слоем.

Перед пропусканием тока взаимное расположение  $\mathbf{M}_F$  и ОOA близко к ортогональному. После прохождения тока происходит поворот  $\mathbf{M}_F$  и угол  $\Theta$  изменяется. За исключением  $\mathbf{H}_{DL}$ , все действующие на  $\mathbf{M}_F$  поля лежат в плоскости пленки ( $xy$ ). Поля  $\mathbf{H}_{DL}$  коллинеарно оси  $z$ . Из-за размерных эффектов, обусловленных малой толщиной пленки, пренебрегаем действием направленного вдоль нормали к пленке поля  $\mathbf{H}_{DL}$  и рассмотрим

только вклад поля  $\mathbf{H}_{FL}$  в поворот  $\mathbf{M}_F$ . Если ток направлен против оси  $x$  ( $j \uparrow\downarrow x$ ) (рис. 8а, б), то  $\mathbf{H}_{FL}$  сонаправлено с  $\mathbf{H}_{int}$ , то есть действие такого поля поворачивает  $\mathbf{M}_F$  в направлении ОOA и вносит вклад в уменьшение угла  $\Theta$ . При изменении направления тока на противоположное ( $j \uparrow\uparrow x$ ) (рис. 8в, г), поле  $\mathbf{H}_{FL}$  противонаправлено с  $\mathbf{H}_{int}$  и, соответственно, отклоняет  $\mathbf{M}_F$  от ОOA и способствует увеличению угла  $\Theta$ . Эти представления полностью согласуются с результатами экспериментов.

На рис. 6 видно, что при  $j \uparrow\downarrow x$  угол  $\Theta$  всегда на 5–10 градусов меньше, чем при  $j \uparrow\uparrow x$ . Этую тенденцию, обусловленную направлением тока, наблюдали как в поле  $H_1$ , противонаправленном ОOA, так и в поле  $H_2$ , сонаправленном ОOA, как для слоя Ta, так и для сплава NiFeCr, прилегающих к свободному слою спинового клапана.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования гальваномагнитных свойств спиновых клапанов, в которых свободный слой сплава  $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$  соседствует с немагнитными слоями  $\beta\text{-Ta}$  или сплава  $[\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}]_{60}\text{Cr}_{40}$ , позволяют сделать следующие выводы.

Постоянный электрический ток длительностью 0.75 с приводит к повороту магнитного момента свободного слоя в спиновом клапане. Это изменение магнитного состояния сохраняется после прекращения воздействия тока.

Поворот магнитного момента свободного слоя при протекании тока индуцируется преимущественно нагревом спинового клапана. Тем не менее имеются изменения угла поворота, которые обусловлены спиновой аккумуляцией в слоях Та и сплава  $[Ni_{80}Fe_{20}]_{60}Cr_{40}$  вблизи границы слоя CoFe и передачей спин-орбитального крутящего момента электронов магнитному моменту свободного слоя. Таким образом, SOT-эффект проявляется в виде добавочного фактора, который приводит к увеличению или уменьшению угла поворота магнитного момента свободного слоя в зависимости от направления тока.

Для слоев Та и  $[Ni_{80}Fe_{20}]_{60}Cr_{40}$  наблюдали одинаковые обусловленные SOT-эффектом изменения угла поворота магнитного момента свободного слоя. Это позволяет предположить, что, так же, как и для  $\beta$ -Ta, спиновый угол Холла для сплава  $[Ni_{80}Fe_{20}]_{60}Cr_{40}$  имеет отрицательный знак.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и Правительства Свердловской обл. в рамках проекта № 24-12-20022, <https://rscf.ru/project/24-12-20022/> ФГБУН Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, Свердловская обл.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Самардак А.С., Давыденко А.В., Стеблий М.Е., Огнев А.В. Топологически нетривиальные спиновые текстуры в тонких магнитных пленках // ФММ. 2022. Т. 123. С. 260–283.
- Звездин К.А., Екомасов Е.Г. Спиновые токи и нелинейная динамика вихревых спин-трансферных на-ноосцилляторов // ФММ. 2022. Т. 123. С. 219–239.
- Fert A., Ramesh R., Garcia V., Casanova F., Bibes M. Electrical control of magnetism by electric field and current-induced torques // Rev. Mod. Phys. 2024. V. 96. P. 015005.
- Shao Q., Li P., Liu L., Yang H., Fukami S., Razavi A., Wu H., Wang K., Freimuth F., Mokrousov Yu., Stiles M.D., Emori S., Hoffman A., Akerman J., Roy K., Wang J.-P., Yang S.-H., Garello K., Zhang W. Roadmap of spin-orbit torques // IEEE Trans. Magn. 2021. V. 57. P. 1–39.
- Manchon A., Zelezny J., Miron I.M., Jungwirth T., Sinova J., Thiaville A., Garello K., Gambardella P. Current-induced spin-orbit torques in ferromagnetic and antiferromagnetic systems // Rev. Mod. Phys. 2019. V. 91. P. 035004.
- Han X., Wang X., Wan C., Yu G., Lv X. Spin-orbit torques: Materials, physics, and devices // App. Phys. Lett. 2021. V. 118. P. 120502.
- Velez S., Golovach V.N., Bedoya-Pinto A., Isasa M., Sagasta E., Abadia M., Rogero C., Hueso L.E., Bergeret F.S., Casanova F. Hanle Magnetoresistance in Thin Metal Films with Strong Spin-Orbit Coupling // Phys. Rev. Lett. 2016. V. 116. P. 016603.
- Li J., Comstock A.H., Sun D., Xu X. Comprehensive demonstration of spin Hall Hanle effects in epitaxial Pt thin films // Phys. Rev. B. 2022. V. 106. P. 184420.
- He Z., Zhao Y., Zhao S., Li Y., Liu J., Zha X., Zhao M., Du Y., Wang R., Jiang Y., Zhou Z., Liu M. Enhancing spin-orbit torques with a low voltage in metallic multi-layered heterostructures // J. Appl. Phys. 2023. V. 134. P. 153901.
- Wang W., Liu J., Su W., Han Y., Du Q., Wu J., Hu Z., Wang C., Jiang Z., Wang Z., Liu M. Heat-assisted magnetization switching in flexible spin-orbit torque devices // Nano Lett. 2024. V. 24. P. 2003–2010.
- Garello K., Miron I.M., Avci C.O., Freimuth F., Mokrousov Y., Blugel S., Auffret S., Boulle O., Gaudin G., Gambardella P. Symmetry and magnitude of spin-orbit torques in ferromagnetic heterostructures // Nat. Nanotech. 2013. V. 8. P. 587–593.
- Liu L., Lee O.J., Gudmundsen T.J., Ralph D.C., Buhrman R.A. Current-induced switching of perpendicularly magnetized magnetic layers using spin torque from spin hall effect // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 109. P. 096602.
- Fukami S., Anekawa T., Zhang C., Ohno H. A spin-orbit torque switching scheme with collinear magnetic easy axis and current configuration // Nat. Nanotech. 2016. V. 11. P. 621–626.
- Zhu L., Ralph D.C., Buhrman R.A. Maximizing spin-orbit torque generated by the spin Hall effect of Pt // App. Phys. Rev. 2021. V. 8. P. 031308.
- Zhang X., Wan C.H., Yuan Z.H., Zhang Q.T., Wu H., Huang L., Kong W.J., Fang C., Khan U., Han X.F. Electrical control over perpendicular magnetization switching driven by spin-orbit torques // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. P. 174434.
- Dai N.V., Thuan N.C., Hong L.V., Phuc N.X., Lee Y.P., Wolf S.A., Nam D.N.H. Impact of in-plane currents on magnetoresistance properties of an exchange-biased spin valve with an insulating antiferromagnetic layer // Phys. Rev. B. 2008. V. 77 P. 132406.
- Tang X.L., Zhang H.W., Su H., Jing Y.L., Zhong Z.Y. Changing the exchange bias of spin valves by means of current pulses: Role of the Joule heating // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. P. 073914.
- Kang J., Ryu J., Choi J.-G., Lee T., Park J., Lee S., Jang H., Jung Y.S., Kim K.-J., Park B.-G. Current-induced manipulation of exchange bias in IrMn/NiFe bilayer structures // Nature Comm. 2021. V. 12. P. 6420.
- Liu L., Pai C.-F., Li Y., Tseng H.W., Ralph D.C., Buhrman R.A. Spin-Torque Switching with the Giant Spin Hall Effect of Tantalum // Sci. 2012. V. 336. P. 555–558.
- Inokuchi T., Yoda H., Kato Y., Shimizu M., Shirotori S., Shimomura N., Koi K., Kamiguchi Y., Sugiyama H., Oikawa S., Ikegami K., Ishikawa M., Altansargai B., Tiwari A., Ohsawa Y., Saito Y., Kurobe A. Improved read disturb and

- write error rates in voltage-control spintronics memory (VoCSM) by controlling energy barrier height // Appl. Phys. Lett. 2017. V. 110. P. 252404 (1–4).
21. *Pai C.-F., Liu L., Li Y., Tseng H.W., Ralph D.C., Buhrman R.A.* Spin transfer torque devices utilizing the giant spin Hall effect of tungsten // Appl. Phys. Lett. 2012. V 101. P. 122404 (1–4).
  22. *Lau Y.-C., Betto D., Rode K., Coey J.M.D., Stamenov P.* Spin–orbit torque switching without an external field using interlayer exchange coupling // Nature Nanotechnology. 2016. V. 11. P. 758–763.
  23. *Yan S., Chen W., Zhou Z., Li Z., Cao Z., Lu S., Zhu D., Zhao W., Leng Q.* Reversal of the Pinning Direction in the Synthetic Spin Valve with a NiFeCr Seed Layer // Nanomaterials. 2022. V. 12. P. 2077.
  24. *Bannikova N.S., Milyaev M.A., Naumova L.I., Krinitsina T.P., Patrakov E.I., Proglyado V.V., Chernyshova T.A., Ustinov V.V.* NiFeCo/Cu Superlattices with High Magnetoresistive Sensitivity and Weak Hysteresis // Physics of the Solid State. 2016. V. 58. N. 10. P. 2011–2017.
  25. *Vas'ko V.A., Kief M.T.* Effect of grain size on the properties of the CoFe–NiFe/NiMn top spin valve // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. P. 8409.
  26. *An Y., Liu J., Ma Y.* Influence of seed layer on structure and magnetic properties of NiFe/PtMn bilayers // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. P. 013905 (1–5).
  27. *Bose A., Singh H., Kushwaha V.K., Bhuktare S., Dutta S., Tulapurkar A.A.* Sign Reversal of Fieldlike Spin–Orbit Torque in an Ultrathin Cr/Ni Bilayer // Phys. Rev. Appl. 2018. V. 9. P. 014022 (8).
  28. *Bleser S.M., Greening R.M., Roos M.J., Hernandez L.A., Fan X., Zink B.L.* Negative spin Hall angle and large spin-charge conversion in thermally evaporated chromium thin films // J. Appl. Phys. 2022. V. 131. P. 113904 (1–7).
  29. *Qu D., Huang S.Y., Chien C.L.* Inverse spin Hall effect in Cr: Independence of antiferromagnetic ordering // Phys. Rev. B. 2015. V. 92. P. 020418 (R).
  30. *Abadias G., Colin J.J., Tingaud D., Djemi Ph., Belliard L., Tromas C.* Elastic properties of  $\alpha$ - and  $\beta$ -tantalum thin films // Thin Solid Films. 2019. V. 688. P. 137403.
  31. *Ellis E.A.I., Chmielus M., Baker Sh.P.* Effect of sputter pressure on Ta thin films: Beta phase formation, texture, and stresses // Acta Mater. 2018. V. 150. P. 317–326.
  32. *Magnuson M., Greczynski G., Eriksson F., Hultman L., Högberg H.* Electronic Structure of  $\beta$ -Ta Films from X-ray Photoelectron Spectroscopy and First-principles Calculations // Appl. Sulf. Sci. 2019. V. 470. P. 607–612.
  33. *Наумова Л.И., Заворницын Р.С., Миляев М.А., Девятериков Д.И., Русалина А.С., Криницина Т.П., Павлова А.Ю., Проглядо В.В., Устинов В.В.* Гелимагнитная и кристаллографическая текстуры роста нанослоев диспрозия на буферных слоях Co90Fe10, Nb и  $\beta$ -Ta // ФММ. 2023. Т. 124. С. 692–702.
  34. *Устинов В.В., Наумова Л.И., Заворницын Р.С., Ясюлевич И.А., Максимова И.К., Криницина Т.П., Павлова А.Ю., Проглядо В.В., Миляев М.А.* Размерные эффекты в магнитосопротивлении нанослоев тантала со спин-орбитальным взаимодействием // ЖЭТФ. 2024. Т. 165. С. 114–127.
  35. *Devonport A., Vishina A., Singh R.K., Edwards M., Zheng K., Domenico J., Rizzo N.D., Kopas C., van Schilfgaarde M., Newman N.* Magnetic properties of chromium-doped Ni80Fe20 thin films // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 460. P. 193–202.
  36. *Wu H., Zhang X., Wan C.H., Tao B.S., Huang L., Kong W.J., Han X.F.* Hanle magnetoresistance: The role of edge spin accumulation and interfacial spin current // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. P. 174407.
  37. *King J.P., Chapman J.N., Kools J.C.S., Gillies M.F.* On the free layer reversal mechanism of FeMn-biased spin-valves with parallel anisotropy // J. Phys. D: Appl. Phys. 1999. V. 32. P. 1087–1096.
  38. *Kools J.C.S.* Exchange-biased spin-valves for magnetic storage // IEEE Trans. Magn. 1996. V. 32 (4). P. 3165–3184.
  39. *Kryder M.H., Gage E.C., McDaniel T.W., Challenger W.A., Rottmayer R.E., Ju G., Hsia Y.-T., Erden M.F.* Heat Assisted Magnetic Recording // Proc. IEEE. 2008. V. 96. N. 11. P. 1810 –1835.

## THERMAL AND SPIN-ORBITAL EFFECTS UNDER THE ACTION OF CURRENT ON SPIN VALVES CONTAINING $\beta$ -Ta AND NiFeCr ALLOY LAYERS

**L. I. Naumova<sup>1,\*</sup>, R. S. Zavornitsyn<sup>1</sup>, M. A. Milyaev<sup>1</sup>, A. A. Germizina<sup>1</sup>, I. K. Maksimova<sup>1</sup>,  
T. A. Chernyshova<sup>1</sup>, A. Yu. Pavlova<sup>1</sup>, V. V. Proglyado<sup>1</sup>, and V. V. Ustinov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia*

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

For microobjects based on spin valves, changes in the magnetic state are observed under the action of short-term direct current. It has been shown that the magnetic moment of the free layer rotates when a certain current density is attained. The rotation angle grows with increasing current density. The magnetic moment rotates predominantly due to the thermal effect of current. Rotation angle changes caused by spin accumulation in Ta or NiFeCr layers and the transfer of the spin-orbit torque of electrons to the magnetic moment of the free layer have been revealed.

**Keywords:** spin valve, spin-orbit interaction, spin-orbit torque, SOT effect, NiFeCr alloy

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.216.2:537.624

### МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА GdTbDyHoEr В ОБЪЕМНОМ И БЫСТРОЗАКАЛЕННОМ СОСТОЯНИЯХ

© 2024 г. А. В. Свалов<sup>a,\*</sup>, Д. С. Незнахин<sup>a</sup>, А. В. Архипов<sup>a</sup>, С. В. Андреев<sup>a</sup>, А. С. Русалина<sup>a</sup>,  
А. И. Медведев<sup>b</sup>, И. В. Бекетов<sup>a,b</sup>, А. А. Пасынкова<sup>a,c</sup>, Г. В. Курляндская<sup>a</sup>

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

<sup>b</sup>Институт электрофизики УрО РАН, ул. Амундсена, 106, Екатеринбург, 620016 Россия

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

\*e-mail: andrey.svalov@urfu.ru

Поступила в редакцию 02.07.2024 г.

После доработки 02.07.2024 г.

Принята к публикации 29.07.2024 г.

Высокоэнтропийный магнитный сплав GdTbDyHoEr в объемном состоянии был получен методом индукционной плавки и в виде лент методом быстрой закалки из расплава. Проанализированы особенности структуры, магнитных и магнитокалорических свойств данных материалов. Оба состояния сплава характеризуются наличием гексагональной структуры. Изменение магнитной части энтропии  $\Delta S_M$  было определено по данным измерений магнитных изотерм на основе соотношения Максвелла. Максимальная величина  $\Delta S_M$  наблюдается при температуре 175 К и для амплитуды изменения магнитного поля 2 Тл составляет примерно 1.8 и 2.6 Дж/кг×К для объемного и быстрозакаленного состояний сплава, соответственно. С учетом полученных параметров магнитокалорического эффекта данные материалы можно считать перспективными для приложений в устройствах магнитного охлаждения.

**Ключевые слова:** высокоэнтропийный сплав, редкоземельные элементы, фазовые переходы, кривые намагничивания, магнитокалорический эффект, хладоемкость

**DOI:** 10.31857/S0015323024120037, **EDN:** IJPGMU

#### ВВЕДЕНИЕ

Магнитное охлаждение рассматривается в качестве перспективной и востребованной технологии как с экономической, так и экологической точек зрения [1]. Процесс магнитного охлаждения осуществляется на основе магнитокалорического эффекта (МКЭ), заключающегося в обратимом изменении температуры магнитного материала под действием внешнего магнитного поля [2]. Эффективность магнитного охлаждения зависит от свойств материала, используемого в качестве твердотельного хладагента, основными из которых являются величина адиабатического изменения температуры, величина изменения магнитной части энтропии и хладоемкость [1–3]. В свою очередь, эти величины во многом определяются типом магнитного фазового перехода (первого или второго рода), происходящего в материале хладагента, и особенностями этого перехода [4]. Наиболее пер-

спективными материалами с точки зрения МКЭ считаются тяжелые редкоземельные элементы, имеющие наибольшие значения магнитных моментов, а также системы на их основе [5, 6]. В последнее время разработка новых эффективных магнитокалорических материалов проводится и с учетом концепции высокоэнтропийных сплавов (ВЭС). В рамках данной концепции пять и более металлических компонентов, взятых в равных мольных долях, могут образовывать однофазный кристаллический сплав. При этом атомы разных типов располагаются в узлах кристаллической решетки случайным образом. ВЭС является разупорядоченным твердым раствором замещения, в котором для каждого типа атомов дальний порядок отсутствует. Неупорядоченное положение всех атомов в узлах кристаллической решетки приводит к повышенной конфигурационной энтропии такой фазы. Кроме того, высокоэнтропийные сплавы обла-

дают улучшенными механическими свойствами [7]. Начавшиеся сравнительно недавно исследования магнитокалорических свойств ВЭС на основе тяжелых редкоземельных элементов продемонстрировали перспективность данных материалов как рабочего тела магнитных рефрижераторов в определенном интервале температур [8]. Этому способствуют как присущая редкоземельным элементам большая величина изменения магнитной части энтропии, так и, для некоторых из них, наличие двух последовательных фазовых переходов при уменьшении температуры: парамагнетик–геликоидальный антиферромагнетик и геликоидальный антиферромагнетик–ферромагнетик, следствием чего является увеличение хладоемкости [9–11]. В настоящее время предпринимаются попытки повысить эффективность МКЭ в высокоэнтропийных сплавах на основе тяжелых редкоземельных элементов путем варьирования их элементного состава [12–14].

Эффективность магнитного холодильника определяется не только материалом его рабочего тела, но и формой, в которой он представлен. Металлическая лента — одна из наиболее востребованных форм материала для конструирования рабочего тела, так как она позволяет достичь высокой эффективности теплообмена благодаря большой удельной площади поверхности [15–17]. Активно используемым способом получения металлических лент является метод спиннингования, позволяющий получать быстрозакаленные сплавы в виде ленты путем закалки из жидкого состояния на врачающийся охлаждающий диск [18, 19]. Однако, как это было показано на примере лент Dy, быстрая закалка тяжелых редкоземельных элементов может приводить к снижению температуры магнитных фазовых переходов и уменьшению максимального значения магнитокалорического эффекта. Возможной причиной этого называют большое количество интерфейсных атомов в нанокристаллических лентах с меньшим числом атомов ближайших соседей [20].

Настоящая работа посвящена сравнительному исследованию особенностей кристаллической структуры, магнитных и магнитокалорических свойств высокоэнтропийного сплава GdTbDyHoEr в объемном и быстрозакаленном состоянии.

## ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Высокоэнтропийный магнитный сплав GdTbDyHoEr был приготовлен индукционным плавлением в атмосфере аргона исходных металлических компонентов, взятых в равных до-

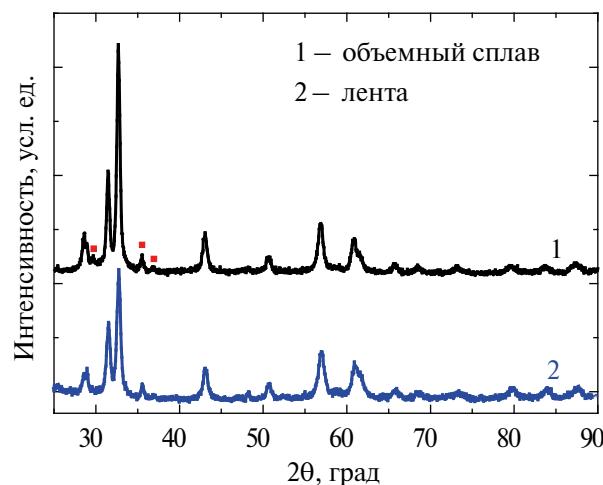
лях. Быстрозакаленные ленты того же состава были получены методом спиннингования. Закалку проводили на поверхности медного диска в защитной атмосфере аргона. Линейная скорость вращения диска в момент разливки была 10 м/с. Ширина и толщина полученной ленты составляли 3 мм и 100 мкм, соответственно.

Рентгенофазовый анализ исходного (объемного) сплава GdTbDyHoEr и быстрозакаленной ленты того же состава осуществляли на дифрактометре D8 DISCOVER (излучение Cu  $K\alpha_{1,2}$ ,  $\lambda=1.542$  Å), обработка дифрактограмм выполнена с использованием программы полнопрофильного анализа TOPAS 3 (Bruker, Германия).

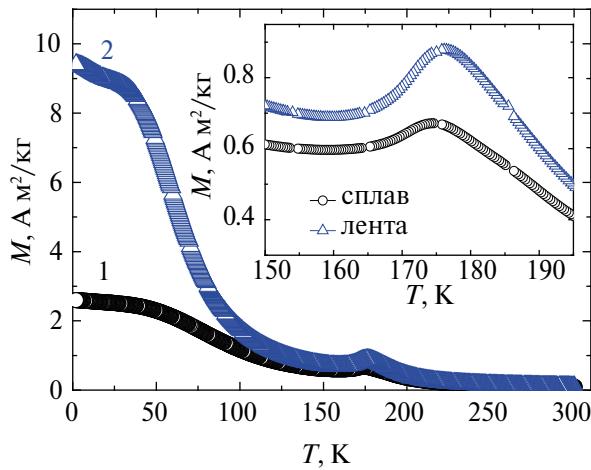
Магнитные измерения проводили на базе измерительного комплекса PPMS DynaCool 9Т. Измеряли как температурные зависимости намагниченности  $M(T)$ , так и кривые намагничивания при разных температурах в температурном интервале от 25 до 220 К при амплитуде внешнего магнитного поля до 9 Тл.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ показал, что сплав GdTbDyHoEr в объемном состоянии имеет гексагональную структуру (пространственная группа  $P63/mmc$ ) (рис. 1). Кроме того, на дифрактограмме присутствуют линии, относящиеся к другим фазам. Наиболее яркие из этих линий отмечены на дифрактограмме красными квадратами. Малая интенсивность линий не позволяет определить соответствующие им фазы. Это может быть твердый раствор редкоземельных элементов с симметрией  $Fm-3m$  [21]. Чаще же считается, что эти линии относятся к сложно-



**Рис. 1.** Дифрактограмма сплава GdTbDyHoEr в объемном (1) и быстрозакаленном состоянии (2). Красными квадратами обозначены наиболее интенсивные линии неустановленной фазы.



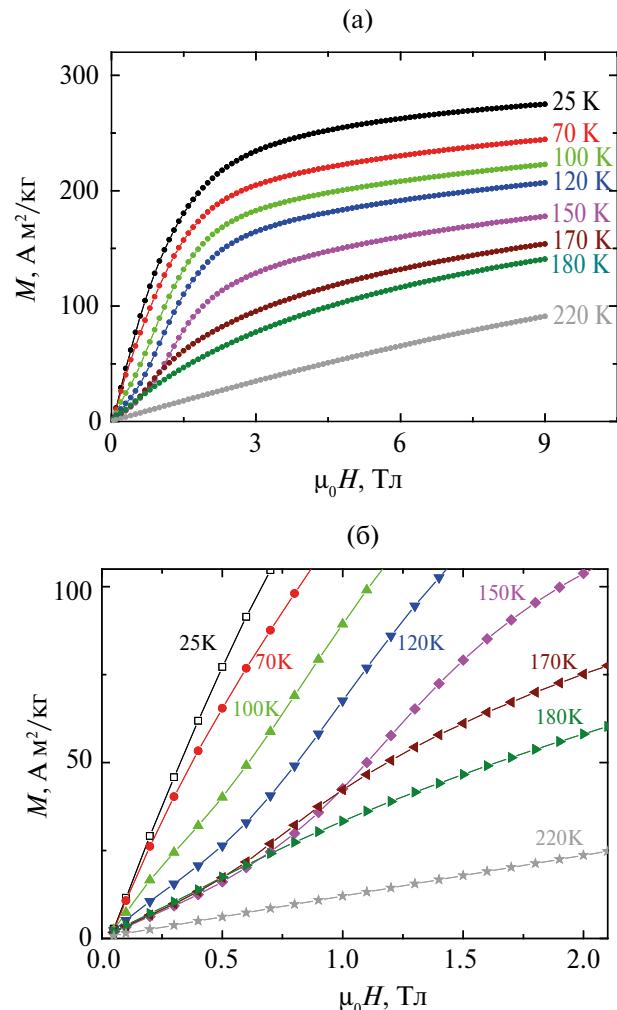
**Рис. 2.** Зависимости магнитного момента от температуры сплава GdTbDyHoEr в объемном (1) и быстrozакаленном состояниях (2), измеренные при охлаждении образца в поле  $\mu_0 H = 0.01$  Тл. На вставке более подробно показаны зависимости  $M(T)$  вблизи температуры магнитного фазового перехода “парамагнетик–геликоидальный антиферромагнетик”.

му оксиду редкоземельных металлов типа  $R_2O_3$  [13]. Добавим, что содержание примесей не превышало 5 мас.%. Средний размер кристаллитов, определенный по формуле Шеррера с использованием параметров самого интенсивного пика ( $2\theta = 32.7^\circ$ ), составил  $27 \pm 3$  нм.

Анализ дифрактограмм лент не выявил заметных изменений структуры сплава GdTbDyHoEr в быстrozакаленном состоянии (рис. 1), только величина среднего размера кристаллитов уменьшилась до  $21 \pm 2$  нм.

На рис. 2 показаны температурные зависимости намагниченности  $M(T)$  сплава, измеренные при охлаждении образцов от температуры 300 К в поле  $\mu_0 H = 0.01$  Тл. На каждой зависимости наблюдается локальный максимум вблизи температуры  $T \approx 175$  К, обусловленный фазовым переходом второго рода из парамагнитного состояния (ПМ) в состояние геликоидального антиферромагнетика (ГАФМ) [9]. Указанная температура близка к температуре фазового ПМ–ГАФМ–перехода в диспрозии — температуре Нееля  $T_N = 179$  К [9, 11], а также значениям  $T_N$  для сплава GdTbDyHoEr, полученным в других работах [8, 14].

Для всех составляющих редкоземельных элементов данного сплава, за исключением Gd, известно, что при  $T < T_N$  в отсутствие внешнего магнитного поля при определенной температуре происходит фазовый переход, который в первом приближении можно охарактеризовать как переход из ГАФМ в ферромагнитное (ФМ) состояние [22]. Внешнее магнитное поле способствует разрушению геликоидальной антиферромагнитной структуры и формированию ферромагнит-



**Рис. 3.** Кривые намагничивания для объемного сплава GdTbDyHoEr, измеренные при разных температурах (а). Вид тех же кривых намагничивания в области относительно малых магнитных полей (б).

ной структуры. При этом температура ГАФМ–ФМ–перехода повышается при увеличении величины магнитного поля [9]. Кроме того, недавно было показано, что в упомянутых тяжелых редкоземельных элементах переход ГАФМ–ФМ осуществляется через формирование различных промежуточных магнитных фаз, температурный диапазон существования которых зависит от величины внешнего магнитного поля [23]. Таким образом, наблюдаемый рост намагниченности на зависимостях  $M(T)$  при  $T < 150$  К (рис. 2) можно связать с размытым по температуре сложным фазовым переходом ГАФМ–ФМ.

Наличие магнитных фазовых переходов при изменении температуры подтверждается и особенностями на кривых намагничивания, измеренных при разных температурах. На рис. 3 показаны некоторые зависимости  $M(H)$  для

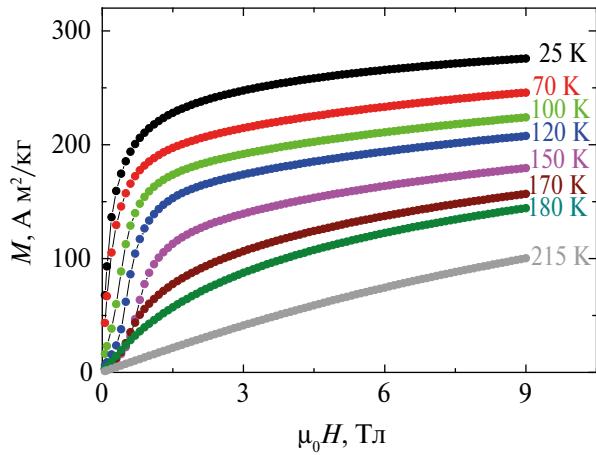


Рис. 4. Кривые намагничивания для сплава GdTbDyHoEr в быстрозакаленном состоянии, измеренные при разных температурах.

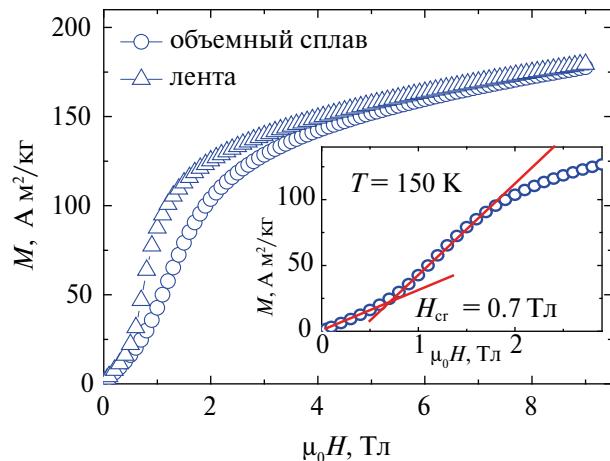


Рис. 5. Кривые намагничивания для сплава GdTbDyHoEr в объемном и быстрозакаленном состояниях, измеренные при  $T = 150$  К. На вставке показан способ определения  $H_{cr}$ .

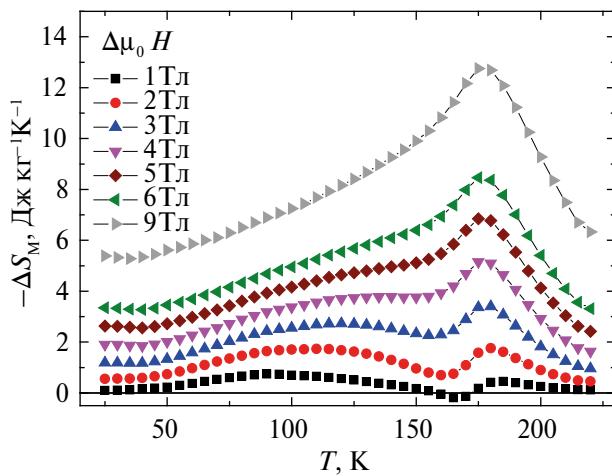


Рис. 6. Температурная зависимость изменения магнитной части энтропии объемного сплава GdTbDyHoEr.

объемного сплава GdTbDyHoEr. В интервале температур примерно от 150 К до 100 К на кривых намагничивания линейный участок в малых полях сменяется более быстрым увеличением намагниченности  $M$  в больших полях, свидетельствуя о метамагнитном переходе ГАФМ–ФМ, индуцированном внешним магнитным полем.

Аналогичная картина наблюдается для сплава GdTbDyHoEr в быстрозакаленном состоянии. На рис. 4 в качестве примера приведены кривые намагничивания  $M(H)$  для некоторых наиболее характерных температур. При этом в области температур метамагнитного перехода ГАФМ–ФМ воздействие внешнего магнитного поля в случае быстрозакаленной ленты оказывается более эффективным (рис. 5). На вставке рис. 5 показан способ определения величины крити-

ческого поля  $H_{cr}$ , при которой начинает разрушаться магнитная структура ГАФМ, как точка пересечения двух прямых, являющихся экстраполяциями двух участков кривой намагничивания. При  $T = 150$  К величина  $H_{cr}$  составила 0.7 Тл и 0.5 Тл для сплава GdTbDyHoEr в объемном и быстрозакаленном состояниях соответственно. Изменение магнитной части энтропии  $\Delta S_M$  было определено по данным измерений магнитных изотерм на основе соотношения Максвелла:

$$\Delta S_M = - \int_{H_2}^{H_1} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH, \quad (1)$$

где  $H$  – магнитное поле,  $M$  – намагниченность,  $T$  – температура.

На рис. 6 представлены температурные зависимости  $-\Delta S_M(T)$  объемного сплава GdTbDyHoEr для различных амплитуд изменения внешнего поля  $\Delta \mu_0 H$ . Видно, что при  $\Delta \mu_0 H < 4$  Тл на кривых  $-\Delta S_M(T)$  наблюдается локальный минимум при  $T \sim 160$  К. Подобный характер зависимостей наблюдали для редкоземельных элементов, в частности, для Dy и Tm [9]. Пик вблизи  $T_N$  связан с тем, что происходит выделение тепла вследствие возрастания степени магнитного порядка под действием внешнего магнитного поля и уменьшения энтропии магнитной подсистемы, что в свою очередь приводит к возрастанию энтропии кристаллической решетки. При более низких температурах внешнее поле способствует не только увеличению степени магнитного порядка, но и разрушению антиферромагнитной структуры, что сопровождается поглощением тепла. В интервале температур от  $T_N$  до 160 К эффект разрушающего действия поля преобладает, что приводит к уменьшению величины –

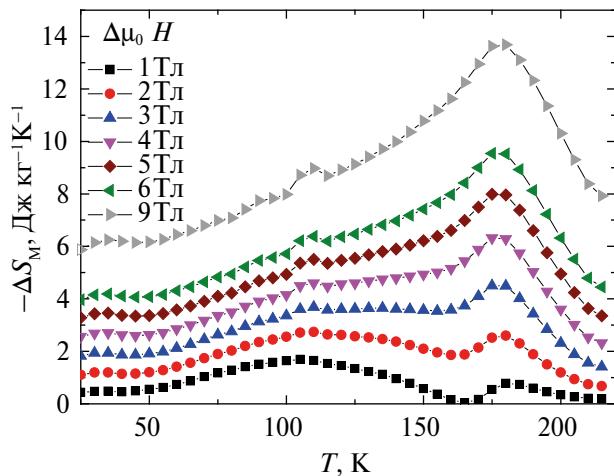


Рис. 7. Температурная зависимость изменения магнитной части энтропии сплава GdTbDyHoEr в быстрозакаленном состоянии.

$\Delta S_M(T)$ , а для  $\Delta\mu_0 H = 1$  Тл в узком интервале температур наблюдается даже отрицательный МКЭ. При дальнейшем понижении температуры увеличение степени порядка в результате воздействия поля на разрушающуюся антиферромагнитную структуру становится преобладающим, и  $-\Delta S_M(T)$  снова увеличивается. При  $\Delta\mu_0 H \geq 4$  Тл поле подавляет образование фазы ГАФМ, поэтому при понижении температуры реализуется фазовый переход ПМ–ФМ, минуя фазу ГАФМ, а зависимость  $-\Delta S_M(T)$  приобретает типичный для такого фазового перехода вид с одним максимумом.

Температурные зависимости  $-\Delta S_M(T)$  сплава GdTbDyHoEr в быстрозакаленном состоянии характеризуются аналогичными особенностями, только величина поля, при которой исчезает локальный минимум вблизи  $T \sim 160$  К уменьшается и составляет примерно 3 Тл (рис. 7). Кроме того, при  $\Delta\mu_0 H = 1$  Тл наблюдается только положительный МКЭ, хотя при  $T \sim 160$  К величина  $-\Delta S_M(T)$  уменьшается до нуля. Полевые зависимости максимальной величины изменения магнитной части энтропии для сплава GdTbDyHoEr (рис. 8) свидетельствуют, что для быстрозакаленного состояния величина  $-\Delta S_M^{\max}$  больше.

Эффективность рабочего тела магнитного холодильника определяется не только величиной  $\Delta S_M^{\max}$ , но и так называемой хладоемкостью,  $RC$ , показывающей количество теплоты, передаваемое при охлаждении 1 кг материала за один термодинамический цикл при определенном изменении магнитного поля [1, 17]. Величина  $RC$  рассчитывается в процессе интегрирования как площадь под кривой  $-\Delta S_M(T)$ . При этом преде-

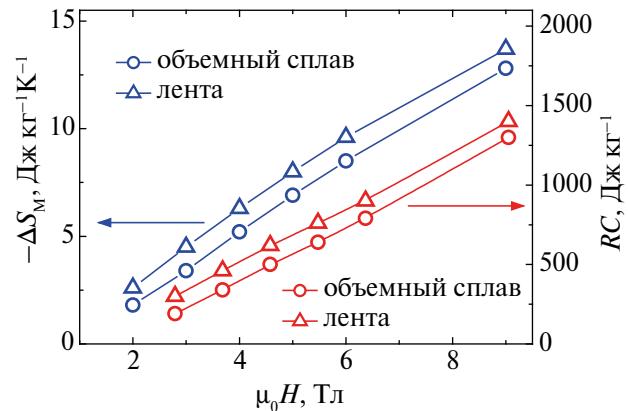


Рис. 8. Полевые зависимости изменения магнитной части энтропии и хладоемкости сплава GdTbDyHoEr в объемном и быстрозакаленном состояниях.

лами интегрирования служат температуры на половине высоты пика:

$$RC = \int_{T_1}^{T_2} |\Delta S_M(T)| dT, \quad (2)$$

где  $T_1$  и  $T_2$  — температуры, соответствующие величине  $-\Delta S_M(T)$  на половине высоты пика. Для быстрозакаленного состояния сплава величина  $RC$  также выше (рис. 8). Таким образом, быстрая закалка сплава GdTbDyHoEr не только не ухудшает, а даже повышает его показатели МКЭ. Кроме того, имеющиеся в литературе данные для  $RC \sim 630$  Дж/кг [8, 14] при  $\Delta\mu_0 H = 5$  Тл для объемного сплава GdTbDyHoEr позволяют констатировать, что полученная в нашей работе величина  $RC = 760$  Дж/кг для быстрозакаленного сплава GdTbDyHoEr превосходит указанные величины. Превосходит она и значение  $RC$ , полученное для быстрозакаленных лент сплава GdTbDyHoEr ( $\leq 630$  Дж/кг) [24]. С точки зрения практических применений и максимальных магнитных полей, создаваемых системами с использованием современных постоянных магнитов, логичнее оперировать параметрами, характеризующими величину магнитокалорического эффекта, при  $\Delta\mu_0 H \leq 2$  Тл [17]. В настоящей работе для быстрозакаленного сплава GdTbDyHoEr при  $\Delta\mu_0 H = 2$  Тл была достигнута величина  $RC = 300$  Дж/кг, что примерно в полтора раза больше, чем для фольги Gd толщиной 0.215 мм, полученной холодной прокаткой [16]. При этом отметим, что температура 293 К, при которой наблюдается максимум на зависимости  $-\Delta S_M(T)$  для фольги Gd, конечно же, гораздо более привлекательна с практической точки зрения, чем температура 175 К, при которой аналогичный пик наблюдается для высокоэнтропийного бы-

строзакаленного сплава GdTbDyHoEr, рассматриваемого в настоящем исследовании.

Таким образом, при переводе сплава GdTbDyHoEr в быстрозакаленное состояние сохраняется последовательность фазовых переходов ПМ–ГАФМ–ФМ при понижении температуры. Осуществление магнитных фазовых переходов через формирование различных промежуточных магнитных фаз, температурный диапазон существования которых зависит от величины внешнего магнитного поля, является причиной большой величины  $RC$ . Более высокие значения  $-\Delta S_m(T)$  и  $RC$  для быстрозакаленного сплава GdTbDyHoEr обусловлены, видимо, его более интенсивным откликом на действие внешнего магнитного поля, о чем свидетельствуют меньшая величина поля  $H_{cr}$ , при которой начинает разрушаться магнитная структура ГАФМ, и более крутой ход зависимости  $M(H)$  в области относительно малых полей (рис. 5). Два последних факта обусловлены, скорее всего, меньшей эффективной магнитной анизотропией сплава GdTbDyHoEr в быстрозакаленном состоянии в сравнении с объемным состоянием.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в настоящей работе результаты дают характеристику структурных, магнитных и магнитокалорических свойств высокоэнтропийного сплава GdTbDyHoEr, полученного в объемном состоянии методом индукционной плавки и в быстрозакаленном состоянии методом спиннингования. Оба состояния сплава характеризуются существованием гексагональной структуры. Средний размер кристаллитов составил примерно 27 нм и 21 нм для объемного и быстрозакаленного состояний сплава, соответственно.

Показано, что величина критического магнитного поля, индуцирующего метамагнитный переход ГАФМ–ФМ, меньше, а такие показатели МКЭ как максимальное значение изменения магнитной части энтропии  $\Delta S_m$  и хладоемкости  $RC$  выше для быстрозакаленного сплава. Скорее всего, это обусловлено тем, что в быстрозакаленном состоянии сплав GdTbDyHoEr характеризуется меньшей эффективной магнитной анизотропией.

Величина  $RC$  для быстрозакаленного сплава превосходит аналогичную величину для объемных сплавов того же состава, имеющихся в литературе, а также для фольги Gd, полученной холодной прокаткой.

Таким образом, быстрозакаленные ленты сплава GdTbDyHoEr с учетом высоких пара-

метров МКЭ и большой удельной площади поверхности могут рассматриваться как перспективный материал для рабочего тела магнитного рефрижератора.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00199, <https://rscf.ru/project/24-29-00199/>, ФГАОУ ВО “Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина”, Свердловская обл.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tishin A.M., Spichkin Y.I. The Magnetocaloric Effect and Its Applications. Series in Condensed Matter Physics. Institute of Physics Publishing, 2003.
2. Соколовский В.В., Мирошкина О.Н., Бучельников В.Д., Марченков В.В. Магнитокалорический эффект в металлах и сплавах // ФММ. 2022. Т. 123. № 4. С. 339–343.
3. Кашин С.Н., Коплак О.В., Валеев Р.А., Пискорский В.П., Бурканов М.В., Моргунов Р.Б. Влияние механической деформации на магнитные свойства и магнитокалорический эффект в пленках Gd // ФТТ. 2023. Т. 65. Вып. 5. С. 782–789.
4. Соколовский В.В., Загребин М.А., Бучельников В.Д., Марченков В.В. Современные магнитокалорические материалы: существующие проблемы и перспективы исследований // ФММ. 2023. Т. 124. № 11. С. 1019–1024.
5. Панкратов Н.Ю., Терешина И.С., Никитин С.А. Магнитокалорический эффект в редкоземельных магнетиках // ФММ. 2023. Т. 124. № 11. С. 1093–1101.
6. Taskaev S., Skokov K., Khovaylo V., Ulyanov M., Bataev D., Karpenkov D., Radulov I., Dyakonov A., Gutfleisch O. Magnetocaloric effect in cold rolled foils of  $Gd_{100-x}In_x$  ( $x = 0, 1, 3$ ) // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 459. P. 46–48.
7. Рогачев А.С. Структура, стабильность и свойства высокоэнтропийных сплавов // ФММ. 2020. Т. 121. № 8. С. 807–841.
8. Yuan Y., Wu Y., Tong X., Zhang H., Wang H., Liu X.J., Ma L., Suo H.L., Lu Z.P. Rare-earth high-entropy alloys with giant magnetocaloric effect // Acta Mater. 2017. V. 125. P. 481–489.
9. Андреенко А.С., Белов К.П., Никитин С.А., Тишин А.М. Магнитокалорические эффекты в редкоземельных магнетиках // УФН. 1989. Т. 158. Вып. 4. С. 553–579.
10. Gimaev R.R., Zverev V.I., Mello V.D. Magnetic properties of single-crystalline terbium and holmium — Experiment and modeling // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 505. P. 166781.
11. Zverev V.I., Gimaev R.R., Komlev A.S., Kovalev B.B., Queiroz F.G., Mello V.D. Magnetic properties of dys-

- prosium — Experiment and modeling // *J. Magn. Magn. Mater.* 2021. V. 524. P. 167593.
12. *Uporov S.A., Estemirova S.Kh., Sterkhov E.V., Balyakin I.A., Rempel A.A.* Magnetocaloric effect in ScGdTbDyHo high-entropy alloy: Impact of synthesis route // *Intermetallics*. 2022. V. 151. P. 107678.
  13. *Uporov S.A., Sterkhov E.V., Balyakin I.A., Bykov V.A., Sipatov I.S., Rempel A.A.* Synthesis and magnetic properties of some monotectic composites containing ultra-dispersed particles of YGdTbDyHo high-entropy alloy // *Intermetallics*. 2024. V. 165. P. 108121.
  14. *Wang L., Lu Z., Guo H., Wu Y., Zhang Y., Zhao R., Jiang S., Liu X., Wang H., Fu Z., Zhao J., Ma D., Lu Z.* Multi-principal rare-earth Gd-Tb-Dy-Ho-Er alloys with high magnetocaloric performance near room temperature // *J. Alloys Compd.* 2023. V. 960. P. 170901.
  15. *Kuz'min M.D.* Factors limiting the operation frequency of magnetic refrigerators // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. P. 251916.
  16. *Taskaev S.V., Buchelnikov V.D., Pellenen A.P., Kuz'min M.D., Skokov K.P., Karpenkov D.Yu., Bataev D.S., Gutfleisch O.* Influence of thermal treatment on magnetocaloric properties of Gd cold rolled ribbons // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 113. P. 17A933.
  17. *Kitanovski A.* Energy applications of magnetocaloric materials // *Adv. Energy Mater.* 2020. V. 10. P. 1903741.
  18. *Шишкин Д.А., Волегов А.С., Андреев С.В., Баранов Н.В.* Магнитное состояние и магнитотепловые свойства быстрозакаленных сплавов  $Gd_{75}M_{25}$  ( $M = Co, Ni$ ) // *ФММ*. 2012. Т. 113. № 5. С. 485–491.
  19. *Svalov A.V., Andreev S.V., Larrañaga A., Orue I., Kurlyandskaya G.V.* Rapidly quenched non-strained nanocrystalline Gd ribbons: Structural features and magnetic properties // *J. Magn. Magn. Mater.* 2019. V. 490. P. 165529.
  20. *Zvonov A.I., Pankratov N.Yu., Karpenkov D.Yu., Smarzhevskaya A.I., Karpenkov A.Yu., Nikitin S.A.* The change of crystallite sizes and magnetocaloric effect in rapidly quenched dysprosium // *Phys. Status Solidi C*. 2014. V. 11. № 5–6. P. 1149–1154.
  21. *Curzon A.E., Chlebek H.G.* The observation of face centred cubic Gd, Tb, Dy, Ho, Er and Tm in the form of thin films and their oxidation // *J. Phys. F: Metal Phys.* 1973. V. 3. P. 1–5.
  22. *Никитин С.А.* Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. М.: Изд-во МГУ, 1989. 247 с.
  23. *Gimaev R.R., Komlev A.S., Davydov A.S., Kovalev B.B., Zverev V.I.* Magnetic and electronic properties of heavy lanthanides (Gd, Tb, Dy, Er, Ho, Tm) // *Crystals*. 2021. V. 11. P. 82.
  24. *Zhu W.H., Ma L., He M.F., Lu S.F., Li Z.K., Rao G.H., Li L., Li X.M., Yin C.Q.* Magnetic properties and magnetocaloric effect of GdTbHoEr-based high-entropy alloy ribbons // *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 2022. V. 33. P. 25930–25938.

## MAGNETIC AND MAGNETOCALORIC PROPERTIES OF BULK AND RAPIDLY QUENCHED GdTbDyHoEr HIGH-ENTROPY ALLOYS

**A. V. Svalov<sup>1,\*</sup>, D. S. Neznakhin<sup>1</sup>, A. V. Arkhipov<sup>1</sup>, S. V. Andreev<sup>1</sup>, A. S. Rusalina<sup>1</sup>, A. I. Medvedev<sup>2</sup>, I. V. Beketov<sup>1,2</sup>, A. A. Pasynkova<sup>1,3</sup>, and G. V. Kurlyandskaya<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620002 Russia*

<sup>2</sup>*Institute of Electrophysics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620016 Russia*

<sup>3</sup>*Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia*

\*e-mail: andrey.svalov@urfu.ru

The bulk GdTbDyHoEr magnetic high-entropy alloy is prepared by induction melting; the same alloy in the form of ribbons is prepared by rapid quenching from the melt. Peculiarities of the structure and magnetic and magnetocaloric properties of these materials are analyzed. The both states of the alloy are characterized by the hexagonal structure. The magnetic entropy change  $\Delta S_M$  is determined using measured magnetic isotherms and Maxwell's relations. The maximum  $\Delta S_M$  is observed at 175 K and, for a magnetic field change of 2 T, it is 1.8 and 2.6 J/kg K for the bulk and rapidly quenched alloys, respectively. Taking into account the determined parameters of magnetocaloric effect, the alloys show promise as materials for applications in magnetic refrigeration devices.

**Keywords:** high-entropy alloy, rare earth elements, phase transitions, magnetization curves, magnetocaloric effect, refrigeration capacity

---

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

---

УДК 539.216.2:537.311.3

### ОПТИЧЕСКИЕ РЕЗОНАТОРЫ НА ОСНОВЕ ГРАДИЕНТНЫХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ВАНАДИЯ

© 2024 г. А. А. Сыров<sup>a</sup> \*, С. Д. Ляшко<sup>a</sup>, А. Л. Кудряшов<sup>a</sup>, И. А. Наухацкий<sup>a</sup>,  
В. Н. Бержанский<sup>a</sup>, С. В. Томилин<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, пр-т Вернадского, 4, Симферополь, 295006 Россия

\*e-mail: anatoly199824@rambler.ru

Поступила в редакцию 23.11.2023 г.

После доработки 25.07.2024 г.

Принята к публикации 29.07.2024 г.

Представлены экспериментальные результаты синтеза и исследования тонких пленок поликристаллического диоксида ванадия ( $\text{VO}_2$ ), а также многослойных опторезонансных структур на их основе. Показана роль влияния термического отжига на структурные, электрофизические и оптические свойства пленок  $\text{VO}_2$ . На основе данных пленок изготовлены фотонно-кристаллические гетероструктуры, в которых наблюдается возбуждение оптических резонансных мод типа Фабри–Перо. Исследование оптического пропускания такой структуры показало, что спектральным положением моды Фабри–Перо можно управлять, варьируя толщину градиентного оптического слоя  $\text{VO}_2$ . Показано, что фазовый переход I рода “полупроводник – металл”, который имеет место в пленках  $\text{VO}_2$  и сопровождается изменением их электропроводности на 3–5 порядков величины, приводит к изменению оптических параметров как самих пленок, так и многослойных опторезонансных структур.

**Ключевые слова:** магнетронное напыление, диоксид ванадия, фазовый переход, температурный гистерезис, электропроводность, оптическое пропускание, оптический резонатор

**DOI:** 10.31857/S0015323024120049, **EDN:** IJLPFM

#### ВВЕДЕНИЕ

Системы с перестраиваемыми свойствами представляют большой фундаментальный и прикладной интерес. В таких системах изменение электронной структуры под действием внутренних и внешних факторов приводит к изменению электрических, оптических и других характеристик [1]. Не меньший интерес представляют системы с сильной анизотропией оптических, магнитных свойств [2, 3], а также системы, в которых реализуются фазовые переходы “металл – изолятор” (например, переколяционный переход в композитных системах [4]). Непосредственный фазовый переход “металл – изолятор” (“металл – полупроводник”), связанный с изменением кристаллической и электронной структуры, демонстрирует диоксид ванадия  $\text{VO}_2$ .

В последнее десятилетие мировой научный интерес к диоксиду ванадия ( $\text{VO}_2$ ) обусловлен исследованиями интеграции материалов с перестраиваемыми электрическими или оптическими свойствами, позволяющими дополнительно контролировать характеристики материалов. Оксид ванадия является перспективным мате-

риалом, в котором наблюдается резкое изменение физических характеристик, возникающее в результате обратимого структурно-фазового перехода первого рода “полупроводник – металл” в этом материале при температуре около 67°C [5]. Суть данного фазового перехода в диоксиде ванадия  $\text{VO}_2$  заключается в изменении типа кристаллической решетки с моноклинной (низкотемпературная полупроводниковая фаза) на тетрагональную (высокотемпературная металлическая фаза) [6]. Это свойство диоксида ванадия открывает множество возможностей в прикладном и фундаментальном плане. Нелинейные эффекты в оптике находят применение в широком спектре практических задач, от узкополосного радиочастотного зондирования до оптической коммутации. В частности, для широкого применения в устройствах передачи данных, электромеханических системах, системах генерации тепловых модуляций и для задач формирования волнового фронта [6–12].

При фазовом переходе первого рода в тонких пленках  $\text{VO}_2$  симметрия кристаллической решетки изменяется, в результате чего происхо-

дит изменение энергетической зонной структуры кристалла, что приводит к изменению электрических и оптических постоянные материала. Точку фазового перехода можно изменять с помощью легирования или за счет интеграции наночастиц [6]. Во время фазового перехода электропроводность пленок  $\text{VO}_2$  увеличивается на 3–5 порядков. При этом изменяются и оптические свойства: показатель преломления уменьшается от 2.5 до 2 [5].

Температура фазового перехода, температурная ширина перехода и гистерезис в тонкой пленке  $\text{VO}_2$  будут сильно зависеть от микроструктуры (в частности, ориентации зерен) и от напряжений, вызванных механическими и температурными деформациями [13].

Подобные уникальные свойства диоксида ванадия позволяют использовать его в виде термоуправляемых оптических слоев в фотонных резонаторах (фотонных кристаллах). Слои  $\text{VO}_2$  могут как встраиваться в периодическую структуру фотонного кристалла [14, 15], так и выступать в качестве оптического функционального слоя в резонаторах типа Фабри–Перо [16]. Теоретическое исследование свойств подобных фотонно-кристаллических структур с использованием моделей эффективной среды [14, 15] и метода матриц переноса [16] показывает возможность термоуправления характеристиками таких структур за счет изменения свойств функциональных слоев  $\text{VO}_2$  при фазовом переходе “полупроводник – металл”. Практическая же реализация подобных оптических резонаторов на основе тонких слоев диоксида ванадия для микро- и нанофотоники является актуальной прикладной задачей.

Соответственно, настоящая работа посвящена экспериментальному синтезу и исследованию свойств функциональных слоев диоксида ванадия ( $\text{VO}_2$ ) и оптических резонаторов типа Фабри–Перо на их основе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ

В настоящей работе синтез образцов диоксида ванадия и функциональных оптических слоев выполнен на вакуумной установке для нанесения слоев методом магнетронного распыления “МВУ ТМ Магна 09” (НИИ ТМ, Зеленоград). Распыление мишений исходного материала  $\text{VO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  (диаметр 76 мм, чистота 99.95%) проводили с помощью ВЧ-магнетронов (13.6 МГц, 150 Вт) в плазме  $\text{Ar}^+$  ( $6.6 \cdot 10^{-1}$  Па). Для отработки методики и исследования свойств функциональных слоев  $\text{VO}_2$  осаждение осуществляли на разогретые сапфировые подложки ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ориентация  $[−1, 1, −2]$  с двусторонней полировкой) при температурах 475 и 550°C, скорость осажде-

ния 2.5 нм/мин, толщина слоев 220 нм. Нагрев подложек реализован бесконтактно с помощью галогенных ламп мощностью 600 Вт.

Для получения оптимальных однородных кристаллизованных структур  $\text{VO}_2$  и улучшения электрофизических и оптических свойств, а также релаксации внутренних напряжений пленки, после осаждения проводили послеростовой термический отжиг образцов в течение 120 мин в атмосфере  $\text{O}_2$  ( $P = 6 \cdot 10^{-3}$  Па) при температуре 475 и 550°C, аналогично температуре подложки при осаждении.

Исследование фазового перехода “полупроводник–металл” в синтезированных тонких пленках  $\text{VO}_2$  проводили путем измерения температурной зависимости электропроводности по стандартной двухзондовой методике. Экспериментальный измерительный стенд с прижимными протяженными контактами Au обеспечивает измерение сопротивления пленки при ее циклическом нагреве от комнатной температуры до 100°C с шагом 2°C, с последующим остыванием, что позволяет оценить температуру фазового перехода и исследовать температурный гистерезис проводимости.

Непосредственно кристаллизация пленки  $\text{VO}_2$  в моноклинную фазу в результате послеростового отжига экспериментально подтверждена результатами рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3 с цифровым интерфейсом.

Оптические свойства пленок  $\text{VO}_2$  и фотонных резонаторов на их основе исследовали на спектрофотометре КФК-3 на основе оптической схемы Черни–Тернера (диапазон 400 – 950 нм, разрешение 2 нм).

### ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{VO}_2$

Для исследования влияния фазового перехода на электрофизическкие параметры в полученных образцах тонких пленок  $\text{VO}_2$  измерена температурная зависимость электропроводности (рис. 1).

Как показано на рис. 1а, для пленки непосредственно после напыления, которую не подвергали термическому отжигу, изменение электропроводности составляет всего 1.5 порядка величины, при этом точка фазового превращения при характерной температуре 68–69°C явно не выражена. Видно, что при циклическом нагреве–охлаждении образца наблюдается петля температурного гистерезиса проводимости шириной примерно 6°C.

На рис. 1б показана петля термогистерезиса электропроводности в пленке  $\text{VO}_2$  после термической обработки. Можно видеть, что изменение электропроводности в точке фазового перехода

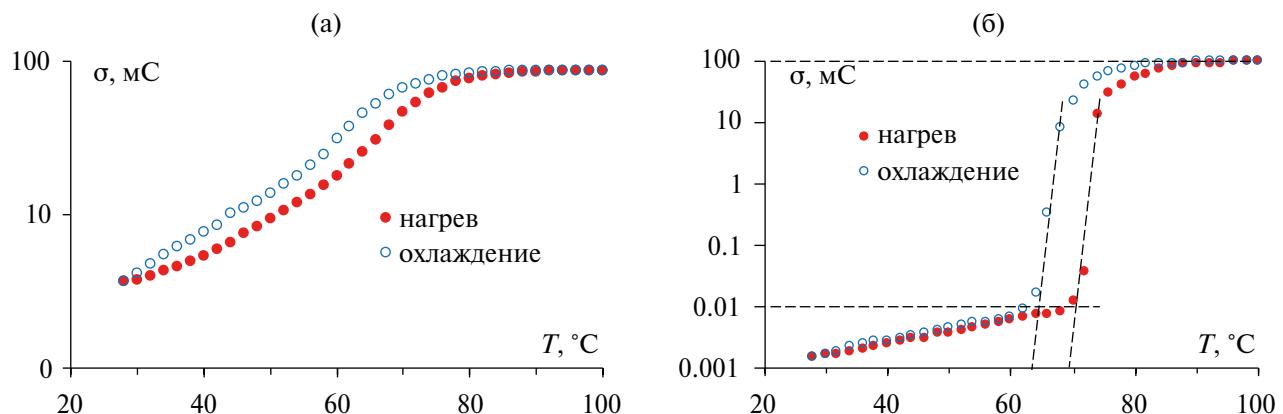


Рис. 1. Температурный гистерезис электропроводности в пленке  $\text{VO}_2$  толщиной 220 нм: а — после вакуумного напыления, б — после кристаллизационного отжига.

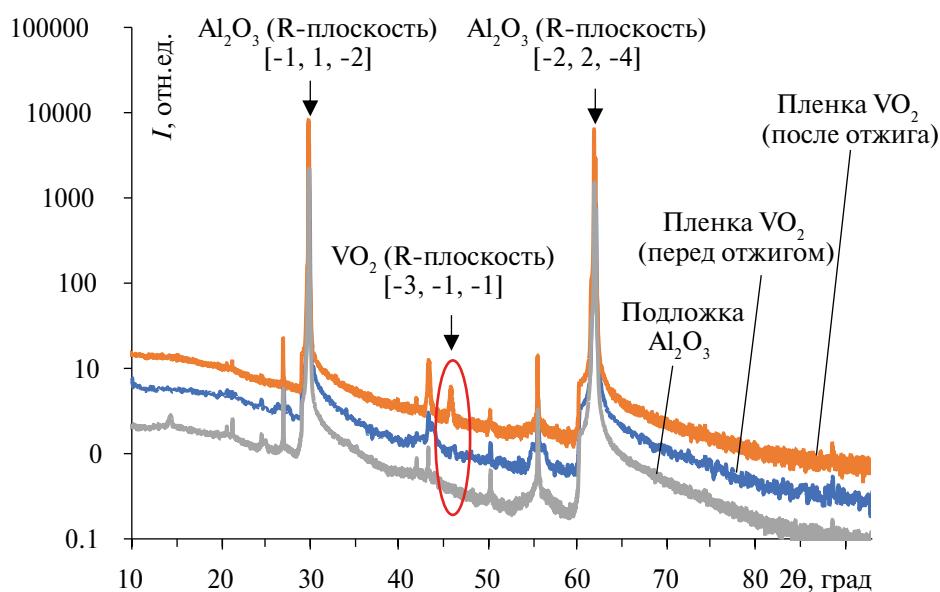


Рис. 2. Результаты рентгеновского дифракционного анализа пленки  $\text{VO}_2$  на подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\lambda = 1.78897 \text{ \AA}$ ,  $\text{K}\alpha_1$ , анод  $\text{Co}$ ).

составляет более четырех порядков величины: от 0.01 мС при 70°C до 100 мС при 90°C и более. Ширина петли гистерезиса после отжига сохранилась в пределах 6–7°C.

Увеличение скачка проводимости в точке фазового перехода вызвано изменением его структурно-фазового состава в результате отжига в окислительной среде, который приводит к рекристаллизации пленки. Авторы [13, 17] связывают величину скачка проводимости при фазовом переходе с ростом размеров кристаллитов и, как следствие, понижением внутреннего напряжения в пленке.

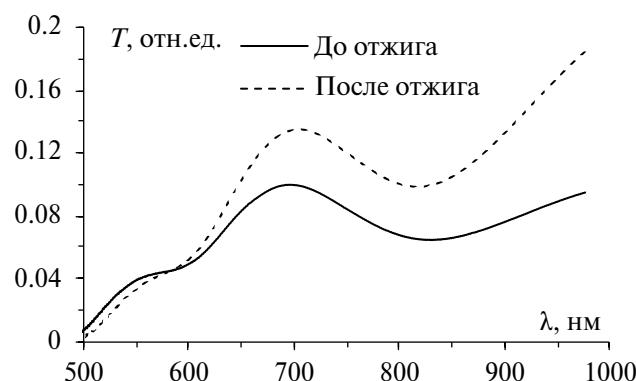
На рис. 2 представлены результаты рентгеновского дифракционного анализа пленки  $\text{VO}_2$  на подложке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до и после кристаллизационного отжига. Для сравнения представлена также рентгенограмма чистой сапфировой подложки.

Характерные пики на 29.78 и 61.86 градусах соответствуют дифракции от монокристаллической сапфировой подложки и соответствуют семействам плоскостей отражения  $[-1, 1, -2]$  и  $[-2, 2, -4]$ . Пик на 45.79 градуса соответствует семейству плоскостей  $[-3, -1, -1]$  в пленке  $\text{VO}_2$  [18]. Данный пик отсутствует на рентгенограмме чистой подложки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (все остальные пики присутствуют на всех рентгенограммах). Видно, что в пленке оксида ванадия непосредственно после напыления присутствует слабый рефлекс  $[-3, -1, -1]$ , который становится существенно более выраженным после кристаллизационного отжига. Данная симметрия относится к моноклинной сингонии, характерной для низкотемпературной полупроводниковой фазы  $\text{VO}_2$ .

Анализ средних размеров кристаллитов по ширине рефлекса на полувысоте дал значения

**Таблица 1.** Параметры синтезированных образцов тонких пленок VO<sub>2</sub>

Образец	Синтез $T_s$ , °C	$\sigma_{\min}$ , мС	$\sigma_{\max}$ , мС	$\sigma_{\max}/\sigma_{\min}$	Гистерезис $\Delta T$ , °C
475 (до отжига)	475	11.3	571.4	50.6	10
475_120 (после отжига)		$1.4 \cdot 10^{-3}$	8.2	$5.9 \cdot 10^3$	6
550 (до отжига)	550	3.7	86.1	23.3	6
550_120 (после отжига)		$1.5 \cdot 10^{-3}$	91.4	$6.1 \cdot 10^4$	6

**Рис. 3.** Спектры пропускания тонкой пленки VO<sub>2</sub> до отжига (сплошная линия) и после отжига (штриховая линия).

22.8 нм для неотожженной пленки и 51.5 нм для отожженной. Данный результат хорошо коррелирует с результатами работ [13, 17].

В табл. 1 приведены сравнительные параметры для двух образцов тонких пленок VO<sub>2</sub>. В данном случае толщина пленок была одинаковой, но отличалась температура синтеза. Видно, что при меньшей температуре синтеза и отжига (475°C) величина изменения проводимости при фазовом переходе на порядок меньше, чем при большей температуре (550°C).

На рис. 3 показаны спектры оптического пропускания образца пленки VO<sub>2</sub> толщиной 220 нм на подложке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до отжига (сплошная линия) и отожженного (пунктирная линия). Спектры пропускания показывают увеличение коэффициента пропускания  $T$  в 1.35 раза на краю видимой области и дальнейшее его увеличение в длинноволновой области спектра.

## ОПТИЧЕСКИЕ РЕЗОНАТОРЫ

На основе функциональных слоев VO<sub>2</sub> синтезированы многослойные структуры типа фотонных кристаллов (ФК), в которых слой VO<sub>2</sub> заключен между двумя зеркалами Брэгга и играет роль оптического дефекта. Толщина слоя VO<sub>2</sub> составляет половину длины волны света и нару-

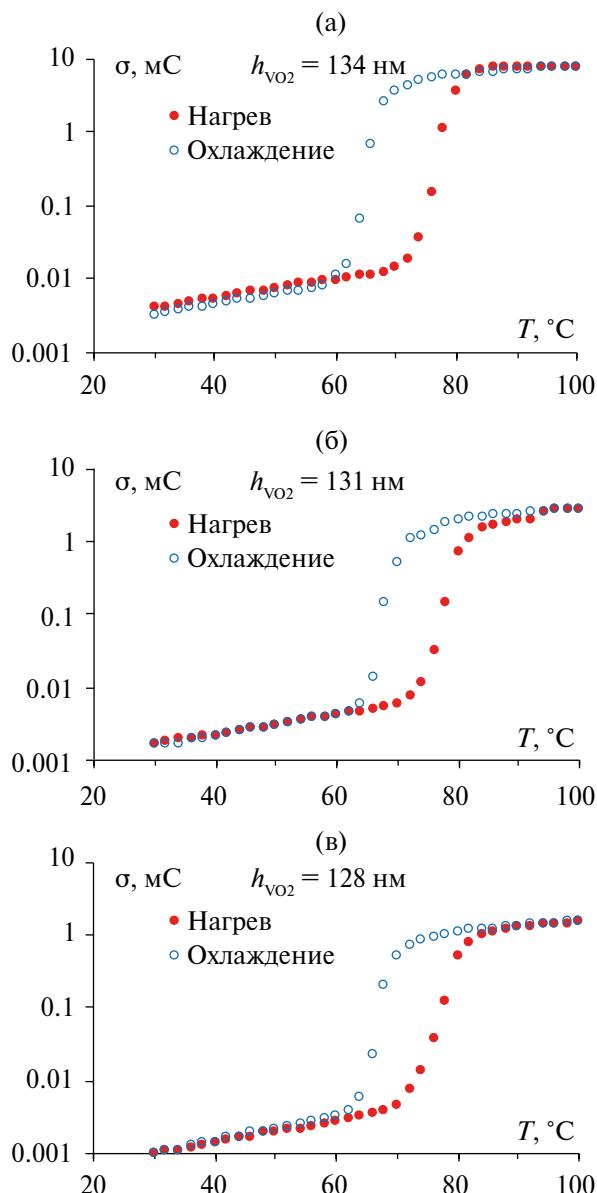
шает четвертьволновую периодичность фотонного кристалла. Синтез ФК проводили методом вакуумного напыления, при котором четыре пары слоев SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> осаждали на полированную подложку из монокристалла гадолиний галлиевого граната Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (GGG), формируя нижнее зеркало Брэгга. Толщины структурных слоев брэгговских зеркал для SiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> соответственно равны 110 нм и 71 нм.

Поверх нижнего брэгговского зеркала напыляли слой VO<sub>2</sub>. В процессе напыления функционального слоя VO<sub>2</sub> применяли методику синтеза покрытия с градиентом толщины вдоль выбранного направления, что позволяет получать на различных участках образца различную толщину слоя [19]. В данной методике градиент толщины покрытия формируется в результате напыления в неоднородном потоке вещества, который образуется при огибании механических препятствий. Толщина VO<sub>2</sub> в пределах образца на длине 10 мм варьировалась от 125 до 135 нм, что соответствует градиенту толщины 1 нм/мм. Кристаллизацию слоя VO<sub>2</sub> осуществляли посредством отжига в атмосфере O<sub>2</sub> ( $P = 6 \cdot 10^{-3}$  Па) при температуре 550°C в течение 120 мин.

Результаты исследования температурного гистерезиса проводимости при фазовом переходе в оптическом слое VO<sub>2</sub> на разных участках градиента толщины показаны на рис. 4.

Видно, что изменение электропроводности функционального слоя VO<sub>2</sub> на всех участках градиента толщины в области фазового перехода (от 70 до 85°C) составляет около трех порядков величины. Ширина петли температурного гистерезиса проводимости практически не зависит от толщины слоя VO<sub>2</sub> и составляет 10 – 11°C. Различия наблюдаются лишь в абсолютном значении проводимости на различных участках градиента, что обусловлено толщиной проводящего слоя.

Поверх кристаллизованного слоя VO<sub>2</sub> формировали второе 4-парное зеркало Брэгга TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> с параметрами, аналогичными нижнему зеркалу. Таким образом, структура фотонного кристалла

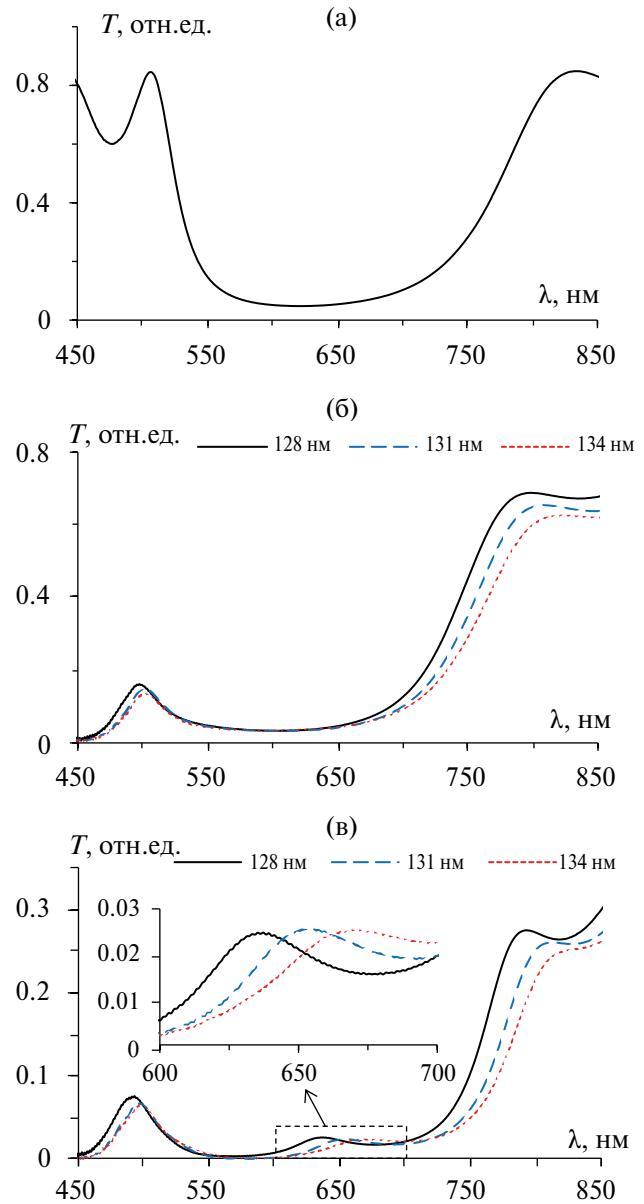


**Рис. 4.** Температурные петли гистерезиса электропроводности оптического слоя  $VO_2$  в различных участках градиента толщины: а —  $h = 134$  нм; б —  $h = 131$  нм; в —  $h = 128$  нм.

с оптическим дефектом  $VO_2$  может быть описана формулой  $GGG/[SiO_2/TiO_2]^4/VO_2/[TiO_2/SiO_2]^4$ . В таком виде фотонный кристалл представляет собой оптический резонатор Фабри–Перо.

На рис. 5 показаны спектры оптического пропускания фотонного резонатора Фабри–Перо  $GGG/[SiO_2/TiO_2]^4/VO_2/[TiO_2/SiO_2]^4$  на всех стадиях синтеза. Так, на рис. 5а показан спектр пропускания “нижнего” зеркала Брэгга  $GGG/[SiO_2/TiO_2]^4$  до напыления слоя  $VO_2$ . Видно, что в спектре присутствует четко выраженная фотонная запрещенная зона ( $\Phi 33$ ) на спектральном участке 500–800 нм.

После нанесения поверх зеркала Брэгга оптического слоя  $VO_2$  (рис. 5б) левый край  $\Phi 33$  стал



**Рис. 5.** Спектры пропускания фотонно-кристаллической структуры с оптическим дефектом  $GGG/[SiO_2/TiO_2]^4/VO_2/[TiO_2/SiO_2]^4$  на разных этапах синтеза при комнатной температуре: а — 4-парное зеркало Брэгга  $GGG/[SiO_2/TiO_2]^4$ ; б — структура с оптическим слоем  $GGG/[SiO_2/TiO_2]^4/VO_2$ ; в — фотонный кристалл с оптическим дефектом в различных участках градиента толщины  $VO_2$  (на вставке показан участок в увеличенном масштабе).

существенно ниже, чем правый, что связано с сильным поглощением в слое  $VO_2$  (см. рис. 3).

При этом внутри самой  $\Phi 33$  какие-либо изменения (резонансные моды) отсутствуют. После нанесения второго зеркала Брэгга, состоящего из 4 пар слоев  $TiO_2/SiO_2$ , в спектрах пропускания в видимой и ближней ИК-области фотонного кристалла  $GGG/[SiO_2/TiO_2]^4/VO_2/[TiO_2/SiO_2]^4$  с оптическим дефектом наблюдаются следующие изменения (рис. 5в). Внутри  $\Phi 33$

появляются разрешенные оптические состояния (пики пропускания), связанные с возбуждением резонансных мод типа Фабри–Перо на длинах волн 635, 651 и 667 нм.

Спектральное положение пика такой микрорезонаторной моды определяется толщиной оптического слоя (дефекта)  $\text{VO}_2$  и связано с условием формирования стоячей волны внутри слоя. Соответственно увеличение толщины слоя  $\text{VO}_2$  приводит к “красному” спектральному сдвигу резонансного пика моды Фабри–Перо.

## ВЫВОДЫ

В работе представлены экспериментальные результаты синтеза тонких пленок диоксида ванадия  $\text{VO}_2$ , которые при нагревании испытывают фазовый переход I рода “полупроводник–металл”, сопровождающийся изменением электропроводности пленки на 3–5 порядков величины и, как следствие, изменением оптических параметров.

На основе градиентной пленки  $\text{VO}_2$  изготовлена фотонно-кристаллическая структура с оптическим дефектом (оптический резонатор Фабри–Перо), в которой наблюдается возбуждение резонансных мод в виде стоячих волн внутри оптического слоя  $\text{VO}_2$ . Исследование оптического пропускания такой структуры показало, что спектральным положением моды Фабри–Перо можно управлять за счет варьирования толщины оптического слоя-дефекта  $\text{VO}_2$  при пространственном перемещении оптического луча вдоль градиента толщины.

Практический интерес может представлять возможность температурного управления модами Фабри–Перо за счет изменения проводимости оптического слоя  $\text{VO}_2$  и связанной с ней диэлектрической проницаемости при фазовом переходе, что приведет к изменению оптической толщины слоя и спектральному сдвигу резонанса.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Государственного Совета Республики Крым, постановление № 653-2/23 от 30.01.2023.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Силантьев А.В. Влияние деформации на энергетический спектр и оптические свойства фуллера  $\text{C}_{20}$  в модели Хаббарда // ФММ. 2018. Т. 119. Вып. 6. С. 541–549.
- Махнев А.А., Номерованная Л.В. Анизотропия оптических свойств гексагональных мanganитов  $\text{RMnO}_3$  ( $\text{R} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ) // ФММ. 2013. Т. 114. Вып. 11. С. 988–996.
- Кодесс Б.Н., Сидоренко Ф.А. Анизотропия магнитной восприимчивости силицида  $\text{V}_3\text{Si}$  // Физика металлов и металловедение. 2021. Т. 122. Вып. 4. С. 370–376.
- Старостенко С.Н., Розанов К.Н., Лагарьков А.Н. Электрические и магнитные свойства “модели смешения бинарных гетерогенных систем” // ФММ. 2021. Т. 122. Вып. 4. С. 347–369.
- Sangwook L., Kedar H., Fan Y., Jiawang H., Changhyun K., Joonki S., Kai L., Kevin W., Jeffrey U.J. Anomalous low electronic thermal conductivity in metallic vanadium dioxide // Science. 2017. V. 355. P. 371–374.
- Мутшин С.В., Гайдук А.Е., Яковкина Л.В., Комонов А.И., Соомс Р.А., Капогузов К.Е., Голод С.В., Принц В.Я. Электрические и оптические переключения вnanoструктурах диоксида ванадия, декорированных наночастицами золота // Сибирский физич. журнал. 2023. Т. 18. Вып. 3. С. 71–82.
- Ilinskii A.V., Nikulin E.I., Shadrin E.B. Comparative analysis of semiconductor-metal phase transition mechanisms in vanadium oxides ( $\text{V}_2\text{O}_3$  and  $\text{VO}_2$ ) // Physics of Complex Systems. 2020. V. 1 (3). P. 113–122.
- Неустроев И.Д., Легкова Т.К., Цымбалюк А.А., Комлев А.Е. Тонкие пленки диоксида ванадия для применения в СВЧ-ключах с электрическим управлением // Изв. вузов. Радиоэлектроника. 2023. Т. 26. Вып. 3. С. 48–57.
- Кузьмин Д.А., Усик М.О., Бычков И.В., Вахитов М.Г., Клыгач Д.С. Отражение СВЧ-волны от слоя композита  $\text{VO}_2-\text{SiO}_2$  в окрестности фазового перехода // Челябинский физико-математический журнал. 2023. Т. 8. Вып. 2. С. 271–279.
- Cueff S., John J., Zhang Zh., Parra J., Sun J., Orobtochouk R., Ramanathan Sh., Sanchis P.  $\text{VO}_2$  nanophotonics // APL Photon. 2020. V. 5. P. 110901.
- Cakir M.C., Kocer H., Durna Y., Yildirim D.U., Ghobadi A., Hajian H., Aydin K., Kurt H., Saglam N., Ozbay E. Unveiling the optical parameters of vanadium dioxide in the phase transition region: a hybrid modeling approach // RSC Advances. 2020. V. 10. P. 29945.
- Grandi F., Amaricci A., Fabrizio M. Unraveling the Mott–Peierls intrigue in vanadium dioxide // Phys. Rev. Research. 2020. V. 2. P. 013298.
- Алиев Р.А., Андреев В.Н., Капралова В.М., Климов В.А., Соболев А.И., Шадрин Е.Б. Влияние размера зерен на фазовый переход металл–полупроводник в тонких поликристаллических пленках диоксида ванадия // ФТТ. 2006. Т. 48. Вып. 5. С. 874–879.
- Gnawali R., Haus J.W., Reshetnyak V., Banerjee P.P., Evans D.R. Optical properties of titanium dioxide – vanadium dioxide multilayer thin-film structures // IEEE Research and Applications of Photonics In Defense Conference. 2018. P. 91–92.
- Певцов А.Б., Грудинкин С.А., Поддубный А.Н., Каплан С.Ф., Курдюков Д.А., Голубев В.Г. Переключение фотонной запрещенной зоны в трехмерных пленочных фотонных кристаллах на основе композитов опал –  $\text{VO}_2$  в спектральной области 1.3 –

- 1.6 мкм // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44. Вып. 12. С. 1585–1590.
16. Scotognella F. Vanadium oxide metal-insulator phase transition in different types of one-dimensional photonic microcavities // Front. Photonics. 2023. V. 4. P. 1081521.
17. Bruckner W., Opperman H., Reichelt W.F., Terukov E.I., Tschudnovskii F.A. Vanadium Dioxide. Berlin: Akademie-Verlag, 1994. V. 1983. 252 p.
18. Ho D.J., Seob H.S., Hee K.K., Woo J.P., Hosun L. Electrical and optical properties of VO<sub>2</sub> thin films grown on various sapphire substrates by using RF sputtering deposition // Journal of the Korean Physical Society. 2016. V. 69 (12). P. 1787–1797.
19. Tomilin S.V., Berzhansky V.N., Yanovsky A.S., Tomilina O.A. Features of the Electrical Conductivity of Fe, Ni, Ti, and Pt Nanoisland Films: Hysteresis and Ion-Field Processes // J. Surf. Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2016. V. 10 (4). P. 868.

## OPTICAL RESONATORS BASED ON VANADIUM DIOXIDE GRADIENT FILMS

**A. A. Syrov<sup>1,\*</sup>, S. D. Lyashko<sup>1</sup>, A. L. Kudryashov<sup>1</sup>,  
I. A. Nauhatsky<sup>1</sup>, V. N. Berzhansky<sup>1</sup>, and S. V. Tomilin<sup>1</sup>**

*<sup>1</sup>V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Republic of Crimea, 295006 Russia*

*\*e-mail: anatoly199824@rambler.ru*

The article presents experimental results of the synthesis and study of thin films of polycrystalline vanadium dioxide (VO<sub>2</sub>), as well as multilayer optoresonance structures based on them. The role of the influence of thermal annealing on the structural, electrical and optical properties of VO<sub>2</sub> films is shown. Based on these films, photonic crystal heterostructures were fabricated, in which excitation of optical resonance modes of the Fabry–Perot type is observed. A study of the optical transmission of such a structure showed that the spectral position of the Fabry–Perot mode can be controlled by varying the thickness of the VO<sub>2</sub> gradient optical layer. It is shown that the first-order semiconductor-metal phase transition, which occurs in VO<sub>2</sub> films and is accompanied by a change in their electrical conductivity by 3–5 orders of magnitude, leads to a change in the optical parameters of both the films themselves and multilayer optoresonance structures.

**Keywords:** magnetron sputtering, vanadium dioxide, phase transition, temperature hysteresis, electrical conductivity, optical transmission, optical resonator

---

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

---

УДК 539.216.2:537.624

### ВЛИЯНИЕ БУФЕРНОГО СЛОЯ НА СТРУКТУРУ, МОРФОЛОГИЮ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК $Mn_xGe_y$ , СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ПОДЛОЖКАХ Si(111)

© 2024 г. М. В. Рауцкий<sup>a</sup>, А. В. Лукьяненко<sup>a, b</sup>, С. В. Комогорцев<sup>a, c</sup>, И. А. Соболев<sup>a, b</sup>,  
Л. В. Шанидзе<sup>a</sup>, И. А. Бондарев<sup>a</sup>, М. А. Бондарев<sup>a</sup>, Е. В. Еремин<sup>a, b, c</sup>, И. А. Яковлев<sup>a</sup>,  
А. Л. Сухачев<sup>a</sup>, М. С. Молокеев<sup>a</sup>, Л. А. Соловьев<sup>a</sup>, С. Н. Варнаков<sup>a</sup>, С. Г. Овчинников<sup>a, b</sup>,  
Н. В. Волков<sup>a</sup>, А. С. Тарасов<sup>a, b, \*</sup>

<sup>a</sup>Институт физики им. Л. В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок, 50/38, Красноярск, 660036 Россия

<sup>b</sup>Сибирский федеральный университет, пр-т Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

<sup>c</sup>Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнева,  
пр. им. газеты "Красноярский рабочий", 31, Красноярск, 660037 Россия

<sup>d</sup>Институт химии и химической технологии ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 Россия

\*e-mail: taras@iph.krasn.ru

Поступила в редакцию 05.07.2024 г.

После доработки 29.07.2024 г.

Принята к публикации 02.08.2024 г.

Исследовано влияние буферного слоя  $Mn_xGe_y$  на морфологию, транспортные и магнитные свойства тонких пленок  $Mn_xGe_y$ , выращенных на подложках Si(111). С помощью рентгеноструктурного анализа и атомно-силовой микроскопии обнаружено, что изменение толщины и строения буферного слоя с градиентным составом  $Mn_xGe_y$  позволяет управлять кристаллическим качеством и гладкостью эпитаксиальных пленок. Изменение микроструктуры и рельефа не влияет на температуру фазовых переходов, выявленных из температурных зависимостей удельного сопротивления и намагниченности при 75 К и 300 К. Показано, что особенности формы кривой намагничивания для пленок с различными буферными слоями тесно связаны с неоднородностью пленок по толщине и рельефу при сохранении микромагнитных констант и ориентации оси легкого намагничивания. Была рассчитана величина изменения магнитной части энтропии  $\Delta S$ , которая составила 2.1 Дж  $\text{kg}^{-1} \text{K}^{-1}$  при 1 Т, что сравнимо с эффектом в гадолинии и превышает эффект в пленках  $Mn_xGe_y(001)$ , выращенных на подложках GaAs.

**Ключевые слова:** германиды марганца, тонкие пленки, магнитные свойства, транспортные свойства

**DOI:** 10.31857/S0015323024120055, **EDN:** IJKGUZ

#### ВВЕДЕНИЕ

Одной из целей спинtronики является создание более быстрых и менее энергоемких, а также энергонезависимых устройств электроники с повышенной плотностью интеграции за счет использования спиновой степени свободы электрона [1, 2]. Воплощение данной концепции в значительной степени зависит от способности внедрения, управления и обнаружения спин-поляризованных носителей заряда в полупроводнике [3–6]. В поисках новых материалов для спинtronики исследуется множество ферромагнитных металлов [7–11] и соединений [12–15]. Это необходимо для преодоления различных

препятствий спиновой инжекции и детектирования в полупроводниках, а также в гибридных структурах типа ферромагнетик/полупроводник [16–20]. Ферромагнитные силициды или германиды имеют высокие перспективы из-за возможной интеграции в полупроводниковую электронику на основе Si, а также в комплементарную технологию металл — оксид — полупроводник [21]. Одним из таких материалов является гексагональный германид марганца  $Mn_xGe_y$  [22]. Данный материал имеет настраиваемую температуру магнитного порядочения, примерно от 200 К до 400 К, за счет замещения как марганца на железо [23], кобальт [23] или алюминий

[24], так и германия на кремний [25], сурьму [26] или углерод [27]. Температура перехода вблизи комнатной и сильное изменение энтропии [28] также делает  $Mn_5Ge_3$  перспективным для магнитокалорических эффектов [29]. Исходя из этого пленки  $Mn_5Ge_3$  можно рассматривать как материал для спиновой калоритроники [30] в мультислойных наноструктурах [31, 32], как источник температурного градиента и/или источник спинового тока или спин-поляризованных электронов для реализации спин-зависимых термоэлектрических эффектов [33].

Для создания новых устройств, основанных на многослойных и гибридных структурах ферромагнетик/полупроводник [34–37], необходимо развивать технологии получения новых материалов на полупроводниковых подложках и понимать влияние условий синтеза на магнитные и транспортные свойства. В случае тонких пленок методы напыления и параметры технологии приготовления критически влияют на итоговые характеристики образцов. Для пленок  $Mn_5Ge_3$  сообщали о влиянии типа [38] и ориентации [39] монокристаллических подложек, толщины буферного слоя [40], температуры осаждения [41] или условий отжига [42]. Дополнительно, контролируемый синтез на подложках кремния осложнен ввиду относительно большого (около 8%) рассогласования параметра решеток Si и  $Mn_5Ge_3$ , а также термодинамически более выгодному формированию силицидов в интерфейсном слое. К основным методам получения пленок  $Mn_5Ge_3$  можно отнести молекуллярно-лучевую [43] и твердофазную эпитаксию [44] на подложках германия и, реже, кремния. Синтез на кремнии проводят с использованием толстого буферного слоя Ge, как правило, толщиной более 100 нм [45]. Ранее мы продемонстрировали возможность роста высокоориентированного  $Mn_5Ge_3$  на кремнии с помощью роста градиентного по толщине буферного слоя  $Mn_xGe_y$  [46] толщиной около 20–25 нм и исследовали его магнитные свойства [47]. В настоящей работе изучается влияние градиентного буферного слоя  $Mn_xGe_y$  на кристаллическое качество, магнитные и транспортные свойства  $Mn_5Ge_3$ .

## СИНТЕЗ И МЕТОДЫ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ ОБРАЗЦОВ

Пленки германида марганца  $Mn_5Ge_3$  были синтезированы на подложках кремния Si(111) в сверхвысоковакуумной камере Ангара (базовый вакуум  $6.5 \times 10^{-8}$  Па), оснащенной шестью эффиционными ячейками, *in situ* дифракцией отраженных быстрых электронов (ДОБЭ) и одноволновой эллипсометрией. Перед осаждением

подложки отжигали при высокой температуре до получения атомарно чистой поверхности Si, что контролировали с помощью ДОБЭ. Последующую температуру для роста поддерживали на уровне 390°C или 330°C. Стехиометрию двухкомпонентной пленки регулировали путем изменения соотношения скоростей испарения марганца и германия  $V_{Ge}:V_{Mn}$ .

В этой работе мы исследуем три типа образцов с различными буферными слоями. Схематическая диаграмма технологического процесса показана на рис. 1. Для образца 1, после осаждения 3 нм при скорости  $V_{Mn} = 0.2$  нм/мин и  $V_{Ge} = 0.33$  нм/мин, следовал слой толщиной 25 нм с равномерным увеличением скорости до  $V_{Mn} = 0.58$  нм/мин. Далее,  $V_{Mn}$  уменьшали до 0.3 нм/мин и оставляли неизменной в течение 4 ч 16 мин (около 150 нм), в ходе которых картина ДОБЭ оставалась неизменной и представляла собой “тяжи” (рис. 1а). В образце 2 технологии получения буферного слоя и его толщина были изменены: первый подслой напыляли при той же скорости ( $V_{Mn} = 0.2$  нм/мин и  $V_{Ge} = 0.32$  нм/мин), второй слой — при  $V_{Mn} = 0.32$  нм/мин и  $V_{Ge} = 0.18$  нм/мин, а основная пленка — при  $V_{Mn} = 0.44$  нм/мин и  $V_{Ge} = 0.24$  нм/мин в течение 1 ч 22 мин (ориентировочная толщина 55 нм). Согласно картинам ДОБЭ (рис. 1б), на которых отчетливо видно полосы, пленка имеет аналогичное высокое кристаллическое качество, как и образец 1. В образце 3 буферный слой осаждали при комнатной температуре подложки при скорости источников  $V_{Mn} = 0.27$  нм/мин и  $V_{Ge} = 0.14$  нм/мин в течение 1 мин. Затем напыление прекращали и проводили нагрев и отжиг

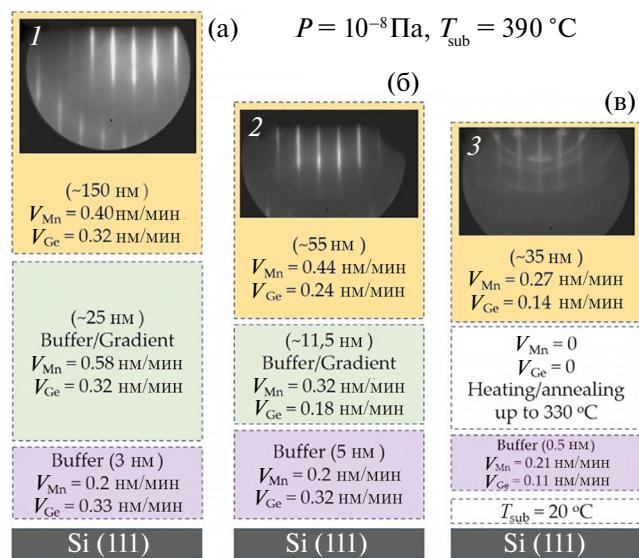


Рис. 1. Схематическая диаграмма процесса синтеза трех образцов.

при 330°C в течение 50 мин. Далее напыление возобновляли на скорости  $V_{\text{Mn}} = 0.27 \text{ нм/мин}$  и  $V_{\text{Ge}} = 0.14 \text{ нм/мин}$ . После завершения синтеза на картине ДОБЭ можно видеть (рис. 1в): явные полосы от плоских ориентированных областей, кольца от поликристалла и диффузные точки от островков. Толщины всех слоев отмечены на рис. 1.

Более детальную характеристицию структуры образцов проводили с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре PANalytical X'Pert PRO с твердотельным детектором PIXcel и Cu-К $\alpha$ -источником и дифрактометре Naoyuan DX-2700BH с Cu-К $\alpha$ -источником и линейным детектором, а также методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), используя NanoInk DPN 5000. Удельное сопротивление измеряли четырехконтактным методом на установке PPMS (Quantum Design). Магнитные свойства исследовали на вибрационном магнитометре LakeShore VSM 8600.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *I. Структура и Морфология*

Дифрактограммы исследованных образцов показаны на рис. 2. Идентифицированные пики отмечены индексами плоскостей Mn<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>. Дополнительно выявлены пики примесных фаз, соответствующие одной ориентации гексагонального силицида марганца Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> и двум ориентациям кубического моносилицида марганца MnSi. Помимо максимумов от подложки, наиболее интенсивными являются максимумы (002) и (004), соответствующие плоскости 001 Mn<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>. Интенсивность других пиков, соответствующих другим ориентациям кристаллитов, значительно ниже основных, это означает, что все образцы являются высокотекстуризованными на ось с гексагонального кристалла, ориентированную параллельно нормали к поверхности пленки. В образцах 2 и 3 ширина на полувысоте для пиков (002) и (004) больше, появляются дополнитель-

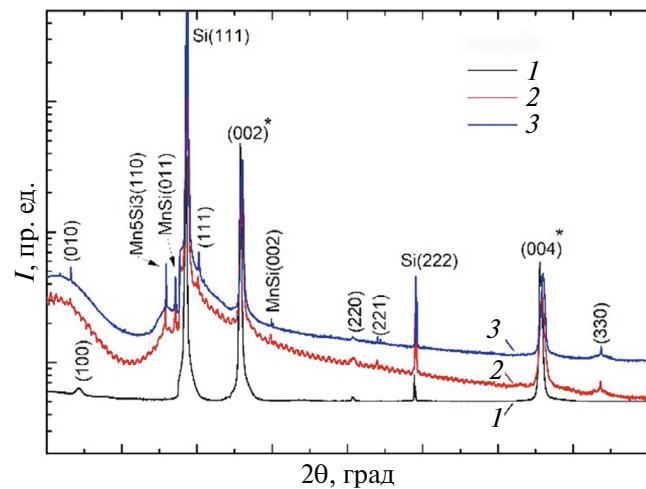


Рис. 2. Дифрактограммы для трех разных образцов. \* отмечены наиболее интенсивные пики, идентифицированные как дифракция от плоскости 001 кристалла Mn<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>.

ные пики от других ориентаций кристаллитов, а также от кубического MnSi и гексагонального Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> силицидов марганца. Более того, интенсивность сигнала от этих фаз (MnSi и Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>) увеличивается в образце 3. В итоге, из РСА следует, что кристаллическое качество образца 1 выше остальных.

На АСМ-изображениях (рис. 3) можно заметить значительное различие морфологии поверхности образцов. Латеральный размер неоднородностей рельефа, то есть корреляционная длина ( $B$ ), у образца 1 примерно в два раза больше, чем у образца 2. В образце 3 размер  $B$  близок к таковому у образца 2, а также наблюдается появление более мелких неоднородностей в рельефе. Средняя шероховатость у образца 3  $R_a(3) = 2.4 \text{ нм}$  практически в два раза выше, чем у образца 2  $R_a(2) = 1.2 \text{ нм}$ .

Основываясь на данных ДОБЭ, РСА и АСМ, можно заключить, что уменьшение толщины буферного слоя от 20–30 нм до 10–15 нм приводит к уменьшению размеров неоднородностей рельефа и появлению небольшого количества силицидов марганца. Исходя из АСМ, обра-

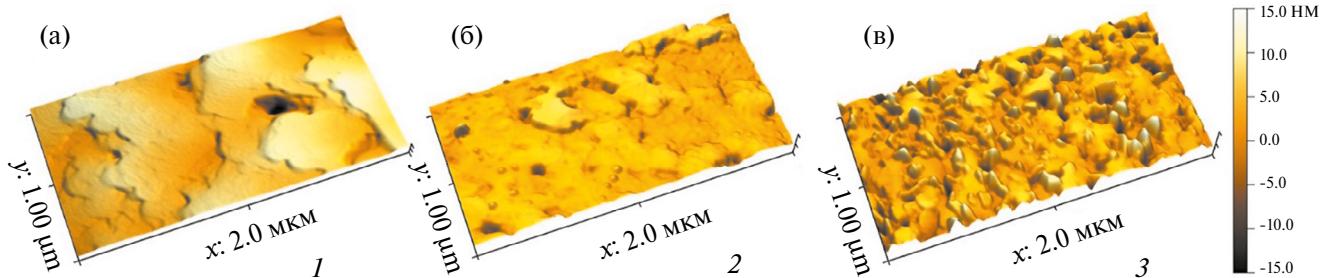


Рис. 3. АСМ-изображения поверхности образцов 1 (а), 2 (б) и 3 (в).

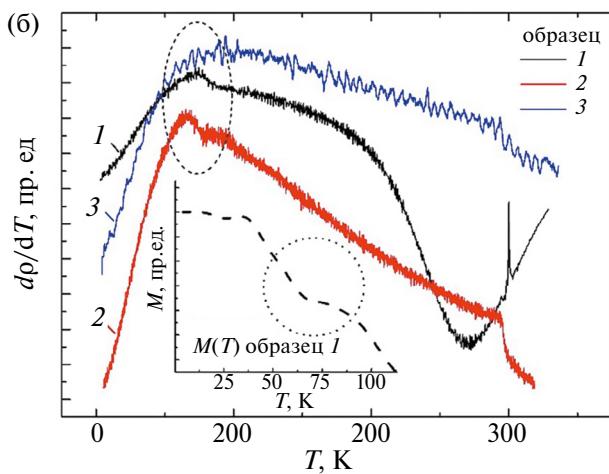
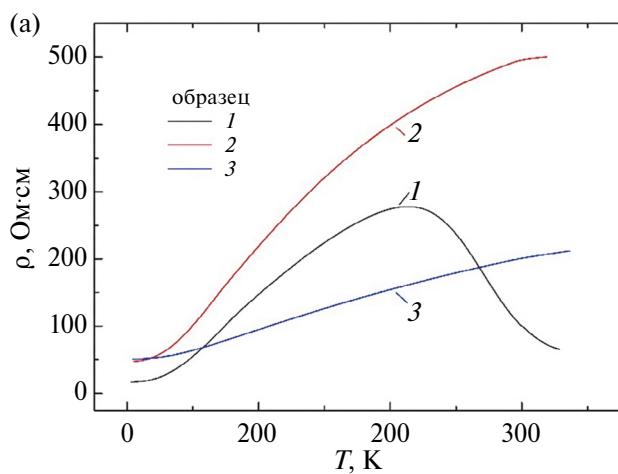
зец 2, как и 1, имеет однородную поверхность (рис. 3б). На основании этого можно предположить, что MnSi и Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, выявленные с помощью РСА в образце 2, располагаются вблизи интерфейса пленка/подложка. Сильное утоньшение буферного слоя до 1 нм в образце 3 приводит к увеличению включений силицидов марганца и ухудшению кристаллического качества, что сказывается на шероховатости поверхности. Различие в морфологии поверхности должно отражаться на физических свойствах пленок, в частности, на удельном сопротивлении.

## II. Температурное поведение удельного сопротивления и намагниченности

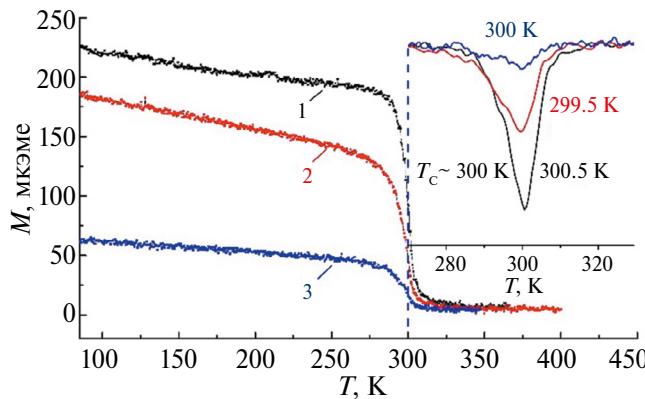
Температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho(T)$  и его производной представлены на рис. 4. Все пленки имеют близкое удельное сопротивление при 4 К, величина которого хорошо согласуется с данными для других пленок Mn<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub> [48]. Образцы 1 и 2 демонстрируют практически одинаковое поведение в диапазоне от 4 К до 100 К. Более низкое удельное сопротивление обусловлено шунтированием тока подложкой. В эксперименте использовали два типа подложек: *p*-Si(111), легированная бором, с удельным сопротивлением 0.02–0.04 Ом·см для образца 1 и *n*-Si(111), легированная фосфором, с удельным сопротивлением 3000–7000 Ом·см для образцов 2 и 3. С этой же причиной связан эффект “переключения каналов проводимости” [49, 50, 51], наблюдающийся для образца 1 при температуре около 215 К. Выше этой температуры ток бежит преимущественно по подложке. Также следует отметить более пологую кривую  $\rho(T)$  для образца 3, в сравнении с остальными, что обычно связывают с большим вкладом рас-

сения на примесях при низких температурах. В нашем случае это хорошо коррелирует с малыми размерами неоднородностей в рельефе.

Анализируя производную удельного сопротивления  $d\rho(T)/dT$ , можно отследить фазовые переходы. При температуре 300 К для всех образцов наблюдается особенность, соответствующая температуре магнитного упорядочения. Следует отметить, что для образца 3, обладающего буферным слоем наименьшей толщины, скачок производной наименее ярко выражен, что, очевидно, связано с его пониженным кристаллическим качеством и высокой шероховатостью. Можно предположить, что в образце 3 рассеяние носителей заряда на дефектах преобладает над рассеянием на магнитных ионах. Кроме того, при температуре около 75 К наблюдается другая аномалия, что указывает на наличие еще одного перехода. Согласно работам [52, 53] в низких температурах могут наблюдаться более сложные магнитные структуры в сравнении с однородной ферромагнитной структурой (магнитные моменты ионов марганца в двух разных позициях различны). Переход в области 75 К может быть связан с перестроением между низко- и высокотемпературной модификацией структуры. Данная особенность неярко прослеживается на температурной зависимости намагниченности только для образца 1 (вставка на рис. 4б). Для образца 3 такого типа аномалия слабо прослеживается, наиболее вероятно, вследствие дефектности структуры образца, тем самым данный переход плохо выражен. Однако ни для одной из пленок не наблюдается дополнительных транспортных эффектов ниже 50 К, что обычно характерно для кубических моносилицидов и моногерманидов с



**Рис. 4.** Температурные зависимости удельного сопротивления (а), его производной (б) и намагниченности (на вставке) для пленок Mn<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>.



**Рис. 5.** Температурные зависимости намагниченности  $M(T)$  в поле 100 Э для трех образцов. На вставке показаны производные  $dM/dT$ .

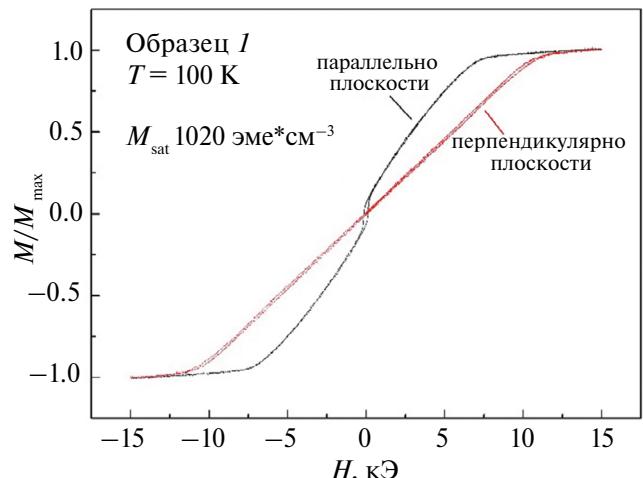
геликоидальной магнитной структурой [54]. Также вблизи 105 К, что является температурой магнитного упорядочения  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ , дополнительных особенностей не обнаружено ни на зависимости  $d\rho(T)/dT$ , ни на температурной зависимости намагниченности  $M(T)$  (рис. 5). Все это может указывать на отсутствие относительно толстых интерфейсных слоев (больше нескольких нм) с паразитной магнитной фазой  $\text{MnSi}$  и/или  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ .

Температура перехода в парамагнитное состояние была установлена из прямых измерений намагниченности (рис. 5) и составила 300 К для всех образцов, что подтверждает данные транспортных измерений. На рис. 6 показаны полевые зависимости намагниченности  $M(H)$  для образца 1, измеренные при приложении поля параллельно и перпендикулярно плоскости пленки.

### III. Кривые намагничивания

Для всех образцов намагниченность насыщения  $M_s$  составила около  $1000 \pm 70$  эмэ/см<sup>3</sup> ( $1000 \pm 70$  кА/м) при  $T=100$  К, что хорошо соотносится с  $M_s = 1070$  эмэ/см<sup>3</sup> для объемных монокристаллов [55], а также со значениями для тонких пленок [56]. Петли гистерезиса в поле, ориентированном вдоль плоскости пленки (рис. 6), имеют вид, характерный для пленок в закритическом состоянии [57–59].

Это состояние возникает в пленках с магнитной анизотропией типа ось легкого намагничивания, перпендикулярной пленке, вследствие чего реализуется страйп-структура намагниченности в малых полях. При этом характерная форма кривой намагничивания, например, на нисходящей ветви петли, отражает эволюцию микромагнитного состояния от квазиоднородного (не содержащего замыкающих магнитных доменов) выше поля насыщения  $H_s$  до возникновения и развития страйп-структуры в нулевом



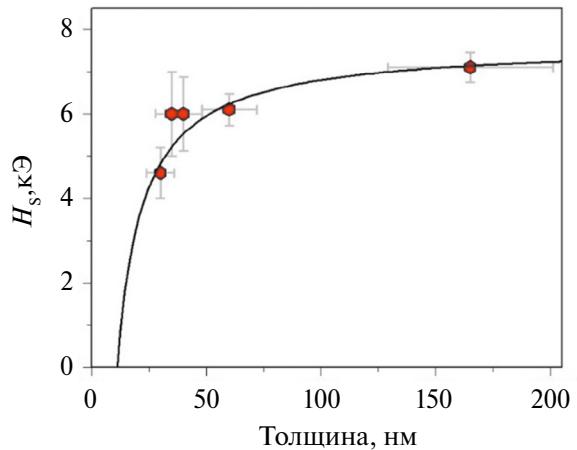
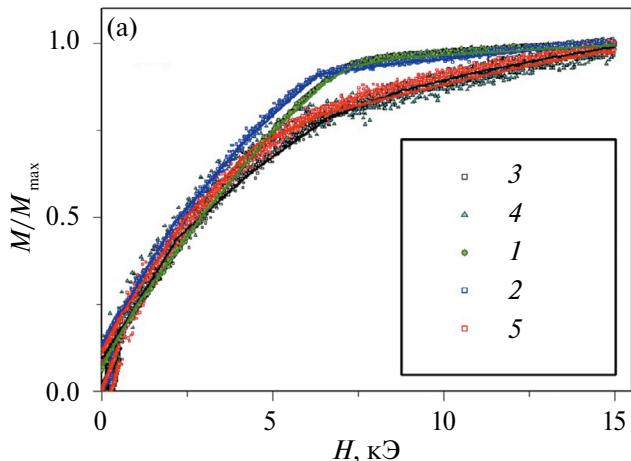
**Рис. 6.** Полевые зависимости намагниченности  $M(H)$  образца 1 при температуре 100 К в магнитном поле, параллельном и перпендикулярно плоскости пленки.

поле [57]. Поле насыщения  $H_s$  здесь связано с магнитными константами и параметрами пленки уравнением [57]:

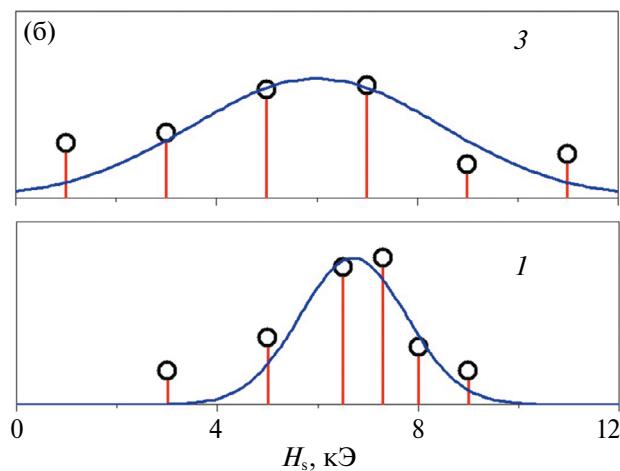
$$1 - \frac{H_s}{H_p} = 2\pi \sqrt{\frac{2A}{H_{0p}M_s}} \cdot L^{-1} \left[ 1 + \frac{H_p}{4\pi M_s} \right]^{-1/2}. \quad (1)$$

Здесь  $L$  — толщина пленки,  $A$  — обменная жесткость,  $M_s$  — намагниченность насыщения,  $H_p$  — поле перпендикулярной анизотропии ( $H_p = 2K_p / M_s$ ). Величины  $H_s$  и  $M_s$  были определены из петель  $M(H)$  (рис. 6 и данные [47]), константа  $A = 0.42 \cdot 10^{-6}$  эрг/см взята из работы [60]. С помощью уравнения (1) мы оценили  $H_p$  и константу магнитной анизотропии  $K_p$ . Обнаруженное хорошее согласие перпендикулярной магнитной анизотропии пленки с константой магнитной анизотропии  $K_1$  монокристалла  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  [61] свидетельствует о том, что ось легкого намагничивания пленки совпадает с гексагональной осью кристалла — эпитаксиального слоя  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ . Однако, как показывает рис. 7а, не всегда удается наблюдать излом на кривой намагничивания и таким образом определить поле насыщения  $H_s$ . Учитывая данные АСМ, можно ожидать, что морфология и микроструктура должны вносить значительный вклад в магнитное поведение пленок.

Предполагая, что исчезновение четко наблюдаемого излома связано с некой неоднородностью образца, приводящей к неоднородности  $H_s$ , мы провели описание ветви кривых намагничивания, данных на рис. 7а, согласно следующей процедуре:



**Рис. 8.** Поле насыщения  $H_s$  для пленок различных толщин. Сплошная линия — уравнение (1).



**Рис. 7.** Кривые намагничивания пленок и их описание (сплошные линии) выражением (2) — а; неоднородность поля  $H_s$ , определенная с помощью описания кривых намагничивания выражением (2), на примере образцов 3 и 1 (высота столбца соответствует статистическому весу  $f_i$  участка пленки, характеризующегося полем  $H_{si}$ ) — б.

$$M(H) = \begin{cases} M_s \sum f_i \cdot \left( \frac{M_r}{M_s} + \frac{H}{H_{si}} \left( 1 - \frac{M_r}{M_s} \right) \right), & |H| < H_{si}, \\ M_s, & |H| > H_{si} \end{cases} \quad (2)$$

где  $M_s$  — намагниченность насыщения,  $H_{si}$  — парциальное поле насыщения,  $f_i$  — статистический вес участка пленки, характеризующегося полем  $H_{si}$ . Описание кривой намагничивания таким образом (см. сплошную линию на рис. 7а) позволило как оценить среднюю величину  $H_s$ , так и количественно оценить неоднородность этого параметра  $\delta H_s$  (рис. 7б). Уравнение (1) удовлетворительно описывает данные по  $H_s$  для пленок различных толщин в предположении, что микромагнитные константы и ориентация оси легкого намагничивания материала всех пленок одинаковы (рис. 8). В частности, из этого

следует, что ось  $c$  для всех пленок хорошо соответствует нормали к поверхности пленки.

Таким образом, можно предположить, что кривая намагничивания исследуемых пленок во многом определяется толщиной пленок, при этом локальная неоднородность толщины также влияет на  $M(H)$ . В частности, уравнение (1) показывает, что неоднородность локальной толщины пленки будет приводить к неоднородности величины  $H_s$ . Дополнительный статистический анализ морфологии пленок по площади  $100 \text{ мкм}^2$  позволил найти параметры, характеризующие гладкость пленок и коррелирующие с неоднородностью парциального поля насыщения  $\delta H_s$ . Помимо средней шероховатости  $A$  были рассчитаны корреляционная длина  $B$  и их отношения к толщине  $A/L$  и  $B/L$ , данные представлены в таблице 1. Действительно, из таблицы видно, что образцы 1 и 2 с наименьшей неоднородностью толщины (0.02) и гладкостью рельефа (0.04 и 0.02, соответственно), характеризуются также наибольшей однородностью  $H_s$  (0.07 и 0.10, соответственно) и, как следствие, четко определенным изломом на  $M(H)$ . Образцы 4 и 5, добавленные для проверки модели описания кривых намагничивания, синтезированы без буферного слоя при комнатной температуре и при  $390^\circ\text{C}$ , соответственно. Это привело к тому, что они, как и образец 3, имеют схожие параметры рельефа и, как следствие, форму  $M(H)$ .

#### IV. Магнитокалорические свойства

Дополнительно из полевых зависимостей  $M(H)$  был оценен экстенсивный магнитокалорический эффект (МКЭ), т. е. изменение энтропии в изотермических условиях, с помощью уравнения Maxwella для связи между намагниченностью и энтропией:

**Таблица 1.** Параметры рельефа пленок ( $A$  — средняя шероховатость;  $B$  — корреляционная длина;  $L$  — толщина) в сопоставлении с параметрами магнитной неоднородности пленок

Образец	$A$ , нм	$B$ , нм	$L$ , нм	$a/L$	$b/L$	$\delta H_s / H_s$
1	4.03	132	165	0.02	0.04	0.07
2	0.96	69	60	0.02	0.02	0.10
3	2.30	34	40	0.06	0.09	0.18
4	5.50	60	35	0.16	0.12	0.31
5	4.85	67	30	0.16	0.10	0.17

**Таблица 2.** Максимальное изменение энтропии  $|\Delta S|$ , нормированное на 1 Т, и температура  $T_s$ , при которой это наблюдается, для пленок  $Mn_5Ge_3$  и других материалов

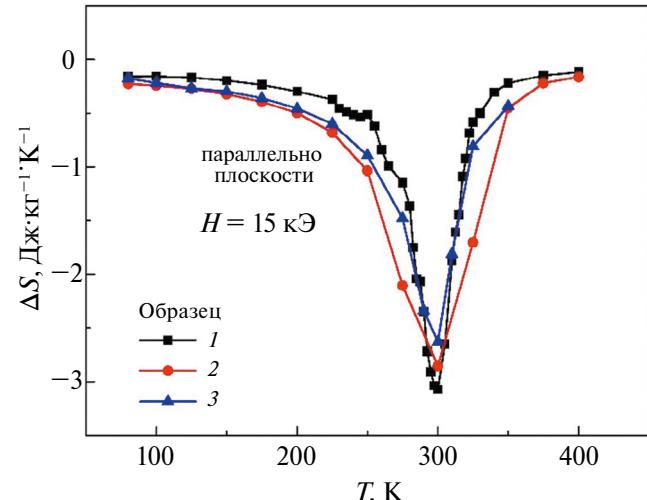
Пленка/подложка или объемный материал	Направление поля	$ \Delta S $ , Дж $\text{кг}^{-1} \text{K}^{-1}$	$T_s$ , К	Ссылка
$Mn_5Ge_3(001)/Si(111)$ образец 1	$H \parallel ab \parallel IP$	2.10	300	
$Mn_5Ge_3(001)/Si(111)$ образец 2	$H \parallel ab \parallel IP$	1.90	300	
$Mn_5Ge_3(001)/Si(111)$ образец 3	$H \parallel ab \parallel IP$	1.75	300	
$Mn_5Ge_3(001)/GaAs(111)$	$H \parallel ab \parallel IP$	1.75	290	[39]
Монокристалл $Mn_5Ge_3$	$H \parallel ab$	2.15	296	[61]
Монокристалл $Mn_5Ge_3$	$H \parallel c$	2.5	296	[61]
Gd/Si(001)	$H \parallel IP$	2.5	293	[62]
Tb(001)/Nb/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$H \parallel a \parallel IP$	3.14	232	[63]

$$\left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H. \quad (3)$$

Из уравнения (3) можно получить выражения для численной оценки изменения энтропии  $\Delta S$  в ходе магнитного упорядочения

$$\Delta S_m(T, \Delta H) = \int_{H_i}^{H_f} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH = \frac{1}{T_{i+1} - T_i} \int_0^H [M(T_{i+1}, H) - M(T_i, H)] dH. \quad (4)$$

Результаты расчетов МКЭ из изотерм намагнченности в поле до  $H = 15$  кЭ представлены на рис. 9. Для расчетов использована табличная плотность  $Mn_5Ge_3$ , составляющая  $7.45 \text{ г}/\text{см}^3$ . Максимальная величина  $|\Delta S| = 3.157 \pm 0.221 \cdot 10^5 \text{ эрг}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  ( $3.157 \pm 0.221 \text{ Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ) наблюдается для образца 1 при 300 К, т. е. при температуре упорядочения. Для сравнения полученной для пленок  $Mn_5Ge_3$   $\Delta S$  с МКЭ в монокристалле и других материалах величины, представленные в табл. 2, нормированы на 1 Т. В среднем наблюдаемая нами величина эффекта для трех образцов близка к таковой в монокристалле, что говорит о высоком структурном качестве пленок. Для более неоднородного по толщине и шероховатости образца 3 ожидаемо наблюдается снижение величины  $\Delta S$ . Сравнивая величину МКЭ с литературными данными, можно отметить, что рассчитанный МКЭ сравним с гадолинием [62] и превышает эффект в пленках  $Mn_5Ge_3(001)$ , выращенных на подложках GaAs [39]. Кроме того,



**Рис. 9.** Изменение магнитной энтропии  $\Delta S$  в трех разных образцах  $Mn_5Ge_3/Si$ , рассчитанное из кривых намагничивания, измеренных в поле до 15 кЭ, приложенном параллельно плоскости пленки в направлении [001]  $Mn_5Ge_3$ .

Физика металлов и металловедение том 125 № 12 2024

для всех образцов обнаружена анизотропия МКЭ,  $\Delta S$  при приложении магнитного поля в плоскости пленки больше примерно на 10%, чем при приложении поля параллельно нормали к пленке, то есть вдоль оси с кристалла. Однако в монокристалле наблюдается противоположная ситуация, МКЭ вдоль оси с выше [61]. Мы полагаем, что причиной этому является то, что эффективная магнитная анизотропия образца определяется не только магнитокристаллической анизотропией, но и анизотропией формы образца.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изменение условий синтеза буферного слоя  $Mn_x(Ge,Si)_y$  приводит к изменениям микроструктуры и морфологии тонких пленок  $Mn_5Ge_3$ . Согласно ДОБЭ и РСА, получение буферного слоя при комнатной температуре с последующим отжигом ведет к повышенному образованию кубической фазы  $Mn(Ge,Si)$  и, вероятно, увеличению содержания кремния в буферном слое, а также появлению дополнительных ориентаций, помимо  $Mn_5Ge_3(001)$ . Снижение толщины буферного слоя приводит к образованию чистой фазы гексагонального силицида марганца  $Mn_5Si_3$  в интерфейсном слое. При этом морфология пленок претерпевает сильные изменения.

Температура Кюри  $T_C$ , установленная из магнитных и транспортных измерений, для всех образцов совпадает в пределах ошибки и составляет 300 К, что соответствует  $T_C$  монокристалла. Намагниченность насыщения близка к таковой для монокристаллов. Кроме того, для более высокоориентированных образцов обнаружена еще одна температура перехода (вблизи 80 К), характерная для  $Mn_5Ge_3$  и  $Mn_5Si_3$ . Дополнительных низкотемпературных особенностей не было выявлено, что указывает на незначительную концентрацию кубической фазы  $Mn(Ge, Si)$ . Основное различие пленок  $Mn_5Ge_3$ , выращенных на упрощенном буферном слое или без него, заключается в изменении морфологии (размеров и формы неоднородностей поверхности). Показано, что изменение формы кривой намагничивания для синтезированных структур  $Mn_5Ge_3(001)/Si(111)$  связано только с неоднородностью толщины и рельефа пленок.

Рассчитан экспансивный магнитокалорический эффект, который составил 2.1 Дж  $\text{kg}^{-1} \text{K}^{-1}$  при 1 Т, что сравнимо с эффектом в гадолинии и превышает эффект в пленках  $Mn_5Ge_3(001)$ , выращенных на подложках GaAs. Мы надеемся, что наша работа будет полезна для развития технологий синтеза ферромагнитных пленок на подложках кремния, что, в свою очередь, важно для спинtronики.

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда №23-22-10033, <https://rscf.ru/project/23-22-10033/>, Красноярского краевого фонда науки.

Авторы выражают благодарность за предоставленное оборудование Красноярскому региональному центру коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН и лаборатории магнитных MAX материалов, созданной в ходе реализации Мегагранта (соглашение № 075-15-2019-1886).

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Žutić I., Fabian J., Sarma S.D. Spintronics: Fundamentals and applications // Rev. Mod. Phys. 2004. V. 76(2). P. 323.
- Ustinov V.V., Yasyulevich I.A., Bebenin N.G. Playing Pure Spin Current in Helimagnets: Toward Chiral Spin-Orbitronics // Phys. Met. Metal. 2023. V. 124(14). P. 1745–1767.
- Bhatti S., Shbaa R., Hirohata A., Ohno H., Fukami S., Piramanayagam S.N. Spintronics based random access memory: A review // Mater. Today. 2017. V. 20. P. 530–548.
- Jansen R. Silicon spintronics // Nat. Mater. 2012. V. 11. P. 400–408.
- Liu W., Wong P.K.J., Xu Y. Hybrid spintronic materials: Growth, structure and properties // Prog. Mater. Sci. 2019. V. 99. P. 27–105.
- Bebenin N.G. Spin Diffusion and Oscillations of the Magnetization at High-Frequency Spin Injection // JETP Letters. 2023. V. 118(5). P. 336–338.
- Izmozherov I.M., Baikenov E.Z., Zverev V.V. Transformations of the Domain-Wall Fine Structure in the Course of Magnetization Change Processes in Co (0001) Film // Phys. Met. Metal. 2021. V. 122(3). P. 213–222.
- Fomin L.A., Malikov I.V., Berezin V.A. Magnetoresistance of  $Co_2FeAl$  Films on the A-Plane of Sapphire // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2022. V. 16(2). P. 448–452.
- Tarasov A.S., Rautskii M.V., Lukyanenko A.V., Volochaev M.N., Eremin E.V., Korobtsov V.V., Balashev V.V., Vikulov V.A., Solovyov L.A., Volkov N.V. Magnetic, transport, and magnetotransport properties of the textured  $Fe_3O_4$  thin films reactively deposited onto  $SiO_2/Si$  // J. Alloys Compd. 2016. V. 688. P. 1095–1100.
- Edelman I., Esters M., Johnson D.C., Yurkin G., Tarasov A., Rautsky M., Volochaev M., Lyashchenko S., Ivantsov R., Petrov D., Solovyov L.A. The competition between magnetocrystalline and shape anisotropy on the magnetic and magneto-transport properties of crystallographically aligned  $CuCr_2Se_4$  thin films // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 443. P. 107–115.
- Balashev V.V., Ermakov K.S., Samardak K.S., Ognev A.V., Samardak A.V., Komogortsev A.V., Volochaev M.N., Tarasov A.S., Korobtsov A.S. Crystal texture-depen-

- dent magnetic and magnetotransport properties of half-metallic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  films grown on oxidized Si substrates by reactive deposition // Phys. Rep. 2020. V. 815. P. 152398.
12. Marchenkov V.V., Irkhin V.Y. Half-Metallic Ferromagnets, Spin Gapless Semiconductors, and Topological Semimetals Based on Heusler Alloys: Theory and Experiment // Phys. Metals Metal. 2021. V. 122. P. 1133–1157.
  13. Buchelnikov V.D., Baigutlin D.R., Sokolovskiy V.V., Miroshkina O.N. The Influence of Exchange Correlation Effects on the Stabilization of the Half-Metallic Properties of  $\text{Mn}_2\text{VAl}$  and  $\text{Mn}_2\text{VSi}$  Alloys // Phys. Metals Metalogr. 2023. V. 124. P. 118–125.
  14. Samardak A.S., Kolesnikov A.G., Davydenko A.V., Steblii M.E., Ognev A.V. Topologically Nontrivial Spin Textures in Thin Magnetic Films // Phys. Metals Metalogr. 2022. V. 123. P. 238–260.
  15. Chaala R., Bensaid D., Doumi D., Hebri S., Bouzouira N., Azzaz Y. The Preservation of the Half-Metallicity during the Substitution of Manganese in  $\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$  Alloy // Phys. Met. Metal. 2021. V. 122. P. 1272–1278.
  16. Tarasov A.S., Lukyanenko A.V., Tarasov I.A., Bondarev I.A., Smolyarova T.E., Kosyrev N.N., Komarov V.A., Yakovlev I.A., Volochaev M.N., Solovyov L.A., Shemukhin A.A. Approach to form planar structures based on epitaxial  $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$  films grown on Si (111) // Thin Solid Films. 2017. V. 642. P. 20–24.
  17. Tarasov A.S., Bondarev I.A., Rautskii M.V., Lukyanenko A.V., Tarasov I.A., Varnakov S.N., Ovchinnikov S.G., Volkov N.V. Room Temperature Spin Accumulation Effect in Boron Doped Si Created by Epitaxial  $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{p-Si}$  Schottky Contact // J. Surf. Investig. 2018. V. 12. P. 633–637.
  18. Tarasov A.S., Lukyanenko A.V., Bondarev I.A., Rautskii M.V., Baron F.A., Smolyarova T.E., Yakovlev I.A., Varnakov S.N., Ovchinnikov S.G., Volkov N.V. Fabrication and DC/AC Characterization of 3-Terminal Ferromagnet/Silicon Spintronics Devices // J. Semiconductors. 2018. V. 52. P. 1875–1878.
  19. Tarasov A.S., Lukyanenko A.V., Rautskii M.V., Bondarev I.A., Smolyakov D.A., Tarasov I.A., Yakovlev I.A., Varnakov S.N., Ovchinnikov S.G., Baron F.A. and Volkov N.V. Spin-dependent electrical hole extraction from low doped p-Si via the interface states in a  $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{p-Si}$  structure // Semicond. Sci. Technol. 2019. V. 34(3). P. 035024.
  20. Тарасов А.С., Лукьяненко А.В., Бондарев И.А., Яковлев И.А., Варнаков С.Н., Овчинников С.Г., Волков Н.В. Эффект спиновой аккумуляции в epitаксиальной структуре  $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{n-Si}$  и влияние на него электрического смещения // Письма в ЖТФ. 2020. V. 46(13). P. 43–46.
  21. Nikonorov D.E., Young I.A. Overview of Beyond-CMOS Devices and a Uniform Methodology for Their Benchmarking // Proc. IEEE 2013. V. 101. P. 2498–2533.
  22. Spiesser A., Saito H., Jansen R., Yuasa S., Ando K. Large spin accumulation voltages in epitaxial  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  contacts on Ge without an oxide tunnel barrier // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. P. 205–213.
  23. Kim Y., Kang K.H., Kim J.H., Kim E.J., Choi K., Han W.B., Kim H.S., Oh Y., Yoon C.S. Magnetocaloric refrigerator with wide operating temperature range based on  $\text{Mn}_{5-x}\text{Ge}_3$  ( $\text{Co}, \text{Fe})_x$  composite // J. Alloys Compd. 2015. V. 644. P. 464.
  24. Zheng T.F., Shi Y.G., Fan J.Y., Shi D.N., Tang S.L., Lv L.Y., Zhong W. Critical behavior and the universal curve for magnetocaloric effect in textured  $\text{Mn}_5\text{Ge}_{3-x}\text{Al}_x$  ribbons // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. P. 17A944.
  25. Zhao F.Q., Dagula W., Tegus O., Buschow K.H.J. Magnetic-entropy change in  $\text{Mn}_5\text{Ge}_{3-x}\text{Si}_x$  alloys // J. Alloys Compd. 2006. V. 416. P. 43–45.
  26. Songlin, Dagula W., Tegus O., Brück E., De Boer F.R., Buschow K.H.J. Magnetic and magnetocaloric properties of  $\text{Mn}_5\text{Ge}_{3-x}\text{Sb}_x$  // J. Alloys Compd. 2002. V. 377(1–2). P. 269–271.
  27. Spiesser A., Slipukhina I., Dau M.T., Arras E., Le Thanh V., Michez L., Pochet P., Saito H., Yuasa S., Jamet M., Derrien J. Control of magnetic properties of epitaxial  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$  films induced by carbon doping // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 165–203.
  28. Rathi A., Verma A.K., Gahtori B., Gautam A., Pant R.P., Babu P.D., Basheed G.A. Field dependence of magnetic entropy change in  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  near room temperature // J. Alloys Compd. 2011. V. 876. P. 159908.
  29. Emelyanova S.M., Bebenin N.G., Dyakina V.P., Chistyakov V.V., Dyachkova T.V., Tyutyunnik A.P., Wang R.L., Yang C.P., Sauerzopf F., Marchenkov V.V. Magnetocaloric Effect in  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Sb}_{14-x}\text{Z}_x$  ( $\text{Z} = \text{Al}, \text{Ge}; x = 0, 2$ ) Heusler Alloys // Phys. Met. Metalogr. 2018. V. 119. P. 121–126.
  30. Slonczewski, J.C. Initiation of spin-transfer torque by thermal transport from magnons // Phys. Rev. B. 2010. V. 82(5). P. 054403.
  31. Bauer G.E., Saitoh E., Van Wees B.J. Spin caloritronics // Nat. Mater. 2012. V. 11(5). P. 391–9.
  32. Naumova L.I., Bebenin N.G., Zavornitsyn R.S., Milyaev M.A., Maksimova I.K., Proglyado V.V., Ustinov V.V. Longitudinal Magnetoresistance of Ta/Dy/Ta Nanostructures // Phys. Metals Metal. 2023. V. 124. P. 1768–1775.
  33. Hu J., Ernst B., Tu S., Kuveždić M., Hamzić A., Tafra E., Basletić M., Zhang Y., Markou A., Felser C., Fert A. Anomalous Hall and Nernst effects in  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  and  $\text{Co}_2\text{Ti}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{Sn}$  Heusler thin films // Phys. Rev. Appl. 2018. V. 10(4). P. 044037.
  34. Lukyanenko A.V., Tarasov A.S., Shanidze L.V., Volochaev M.N., Zelenov F.V., Yakovlev I.A., Bondarev I.A., Volkov N.V. Technique for Fabricating Ferromagnetic/Silicon Active Devices and Their Transport Properties // J. Surf. Investig. 2021. V. 15. P. 65–69.
  35. Tarasov A.S., Tarasov I.A., Yakovlev I.A., Rautskii M.V., Bondarev I.A., Lukyanenko A.V., Platunov M.S., Volochaev M.N., Efimov D.D., Goikhman A.Y., Belyaev B.A. Asymmetric Interfaces in Epitaxial Off-Stoichiometric  $\text{Fe}_{3+x}\text{Si}_{1-x}/\text{Ge}/\text{Fe}_{3+x}\text{Si}_{1-x}$  Hybrid Structures: Effect on Magnetic and Electric Transport Properties // Nanomaterials. 2021. V. 12(1). P. 131.
  36. Naumova L.I., Zavornitsyn R.S., Milyaev M.A., Devyatyerikov D.I., Rusalina A.S., Krinityna T.P., Pavlova A.Y., Proglyado V.V., Ustinov V.V. Helimagnetic

- and Crystallographic Growth Textures of Dysprosium Nanolayers on  $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ , Nb, and  $\beta$ -Ta Buffer Layers // *Phys. Metals Metal.* 2023. V. 124. P. 763–773.
37. Tarasov A.S., Lukyanenko A.V., Yakovlev I.A., Tarasov I.A., Bondarev I.A., Sukhachev A.L., Shanidze L.V., Smolyakov D.A., Varnakov S.N., Ovchinnikov S.G., Volkov N.V. Ferromagnetic Silicides and Germanides Epitaxial Films and Multilayered Hybrid Structures: Synthesis, Magnetic and Transport Properties // *Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys.* 2023. V. 87(Suppl 1). P. S133–S146.
  38. Dung D.D., Odkhuu D., Le Vinh T., Cheol Hong S., Cho S. Strain-induced modification in the magnetic properties of  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  thin films // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 114. P. 073906.
  39. de Oliveira R.C., Demaille D., Casaretto N., Zheng Y.J., Marangolo M., Mosca D.H., Varalda J. Magnetic and structural properties of  $\text{Mn}_{5+x}\text{Ge}_{3+y}$  thin films as a function of substrate orientation // *J. Appl. Phys.* 2021. V. 539. P. 168325.
  40. Yasasun B.T., Onel A.C., Aykac I.G., Gulgur M.A., Arslan L.C. Effect of Ge layer thickness on the formation of  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  thin film on  $\text{Ge}/\text{Si}(111)$  // *J. Magn. Magn. Mater.* 2018. V. 473. P. 348–354.
  41. Petit M., Michez L., Dutoit C.E., Bertaina S., Dolocan V.O., Heresau V., Stoffel M., Le Thanh V. Very low-temperature epitaxial growth of  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  and  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.2}$  films on Ge (111) using molecular beam epitaxy // *Thin Solid Films.* 2018. V. 589. P. 427–432.
  42. Spiesser A., Le Thanh V., Bertaina S., Michez L.A. Thermal stability of epitaxial  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  and carbon-doped  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  films // *Appl. Phys. Lett.* V. 2011. 99(12). P. 427–432.
  43. Olive-Mendez S., Spiesser A., Michez L.A., Le Thanh V., Glachant A., Derrien J., Devillers T., Barski A., Jamet M. Epitaxial growth of  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}$  (111) heterostructures for spin injection // *Thin Solid Films.* 2011. V. 517(1). P. 191–196.
  44. Spiesser A., Olive-Mendez S.F., Dau M.T., Michez L.A., Watanabe A., Le Thanh V., Glachant A., Derrien J., Barski A., Jamet M. Effect of thickness on structural and magnetic properties of  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  films grown on Ge (111) by solid phase epitaxy // *Thin Solid Films.* 2010. V. 518(6). P. S113–S117.
  45. Bechler S., Kern M., Funk H.S., Colston G., Fischer I.A., Weißhaupt D., Myronov M., van Slageren J., Schulze J. Formation of  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  by thermal annealing of evaporated Mn on doped Ge on Si (111) // *Semicond. Sci. Technol.* 2018. V. 33(9). P. 095008.
  46. Yakovlev I., Tarasov I., Lukyanenko A., Rautskii M., Solovyov L., Sukhachev A., Volochaev M., Efimov D., Goikhman A., Bondarev I., Varnakov S. Sublayer-Enhanced Growth of Highly Ordered  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  Thin Film on Si(111) // *Nanomaterials.* 2022. V. 12. P. 4365.
  47. Tarasov A.S., Komogortsev S.V., Lukyanenko A.V., Yakovlev I.A., Tarasov I.A., Sukhachev A.L., Rautskii M.V., Solovyov L.A., Andryushchenko T.A., Bondarev I.A., Varnakov S.N. Structure, magnetic and magnetocaloric properties of the  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  thin film grown on Si(111) // *J. Mater. Sci.* 2024. P. 1–14.
  48. Sürgers C., Fischer G., Winkel P., Löheynsen H.V. Magnetotransport in ferromagnetic  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ ,  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.8}$ , and  $\text{Mn}_5\text{Si}_3\text{C}_{0.8}$  thin films // *Phys. Rev. B.* 2014. V. 90(10). P. 104421.
  49. Volkov N.V., Tarasov A.S., Eremin E.V., Varnakov S.N., Ovchinnikov S.G., Zharkov S.M. Magnetic-field- and bias-sensitive conductivity of a hybrid  $\text{Fe}/\text{SiO}_2/\text{p-Si}$  structure in planar geometry // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 109(12).
  50. Vikulov V.A., Dimitriev A.A., Balashov V.V., Pisarenko T.A., Korobtsov V.V. Low-temperature conducting channel switching in hybrid  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{n-Si}$  structures // *Mater. Sci. Eng. B.* 2016. V. 211. P. 33–36.
  51. Volkov N.V., Tarasov A.S., Rautskii M.V., Lukyanenko A.V., Bondarev I.A., Varnakov S.N., Ovchinnikov S.G. Magneto-transport phenomena in metal/ $\text{SiO}_2/\text{n(p)}$ -Si hybrid structures // *Magn. Magn. Mater.* 2018. V. 451. P. 143–158.
  52. Slipukhina I., Arras E., Mavropoulos P., Pochet P. Simulation of the enhanced Curie temperature in  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{Cx}$  compounds // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 94(19). P. 192505.
  53. Forsyth J.B., Brown P.J. The spatial distribution of magnetisation density in  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  // *J. Condens. Matter Phys.* 1990. V. 2(11). P. 2713.
  54. Yokouchi T., Kanazawa N., Tsukazaki A., Kozuka Y., Kikkawa A., Taguchi Y., Kawasaki M., Ichikawa M., Kagawa F., Tokura Y. Formation of in-plane skyrmions in epitaxial MnSi thin films as revealed by planar hall effect // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2015. V. 84(10). P. 104708.
  55. Kappel G., Fischer G., Jaegle A. On the saturation magnetization of  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  // *Phys. Lett. A.* 1973. V. 45. P. 267–268.
  56. Spiesser A., Virot F., Michez L.A., Hayn R., Bertaina S., Favre L., Petit M., Le Thanh V. Magnetic anisotropy in epitaxial  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  films // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 86. P. 035211.
  57. Solovev P.N., Izotov A.V., Belyaev B.A., Boev N.M. Magnetic anisotropy in epitaxial  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  films // *Phys. Rev. B.* 2021. V. 604. P. 412699.
  58. Komogortsev S.V., Vazhenina I.G., Kleshnina S.A., Iskhakov R.S., Lepalovskij V.N., Pasynkova A.A., Svalov A.V. Advanced characterization of feni-based films for the development of magnetic field sensors with tailored functional parameters // *Sensors.* 2022. V. 22(9). P. 3324.
  59. Svalov A.V., Aseguinolaza I.R., Garcia-Arribas A., Orue I., Barandiaran J.M., Alonso J., Fernández-Gubieda M.L., Kurlyandskaya G.V. Structure and magnetic properties of thin permalloy films near the “transcritical” state // *IEEE Trans. Magn.* 2010. V. 46. P. 333–336.
  60. Kuz'Min M.D., Skokov K.P., Diop L.V.B., Radulov I.A., Gutfleisch O. Exchange stiffness of ferromagnets // *Eur. Phys. J. Plus.* 2020. V. 135(3). P. 1–8.
  61. Marayta N., Voigt J., Salazar Mejía C., Friese K., Skourski Y., Perßon J., Salman S.M., Brückel T. Anisotropy of the magnetocaloric effect: Example of  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  // *J. Appl. Phys.* 2020. V. 128(10). P. 103903.

62. Ba D.N., Becerra L., Casaretto N., Duvauchelle J.E., Marangolo M., Ahmim S., Almanza M., Lobue M. Magnetocaloric Gadolinium thick films for energy harvesting applications // AIP Adv. 2020. V. 10(3). P. 035110.
63. El Hadri M.S., Polewczyk V., Xiao Y., Mangin S., Fullerton E. Large anisotropic magnetocaloric effect in all-sputtered epitaxial terbium thin films // Phys. Rev. Mater. 2020. V. 4(12). P.124404.

## BUFFER LAYER EFFECT ON THE STRUCTURE, MORPHOLOGY, AND MAGNETIC PROPERTIES OF $\text{Mn}_x\text{Ge}_y$ FILMS SYNTHESIZED ON Si(111) SUBSTRATES

M. V. Rautskii<sup>1</sup>, A. V. Lukyanenko<sup>1,2</sup>, S. V. Komogortsev<sup>1,3</sup>, I. A. Sobolev<sup>1,2</sup>, L. V. Shanidze<sup>1</sup>, I. A. Bondarev<sup>1</sup>, M. A. Bondarev<sup>1</sup>, E. V. Eremin<sup>1,2,3</sup>, I. A. Yakovlev<sup>1</sup>, A. L. Sukhachev<sup>1</sup>, M. S. Molokeev<sup>1</sup>, L. A. Solovyov<sup>4</sup>, S. N. Varnakov<sup>1</sup>, S. G. Ovchinnikov<sup>1,2</sup>, N. V. Volkov<sup>1</sup>, and A. S. Tarasov<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS, Krasnoyarsk, 660036 Russia

<sup>2</sup>Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041 Russia

<sup>3</sup>Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, 660037 Russia

<sup>4</sup>Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the RAS, Krasnoyarsk, 660036 Russia

\*e-mail: taras@iph.krasn.ru

The effect of the  $\text{Mn}_x\text{Ge}_y$  buffer layer on the morphology, transport and magnetic properties of  $\text{Mn}_x\text{Ge}_y$  thin films grown on substrates Si(111) has been studied. Using X-ray diffraction analysis and atomic force microscopy, it has been found that changing the thickness and structure of the buffer layer with a gradient  $\text{Mn}_x\text{Ge}_y$  composition has made it possible to control the crystalline quality and smoothness of epitaxial films. Changes in the microstructure and surface roughness has not affected the temperature of the phase transitions revealed from the temperature dependences of the resistivity and magnetization at 75 and 300 K. It has been shown that the features of the magnetization curve shape for films with different buffer layers have been closely related to the inhomogeneity of the films in thickness and surface roughness while maintaining the micromagnetic constants and orientation of the easy magnetization axis. The value of the change in the magnetic part of entropy  $\Delta S$  has been calculated to be  $2.1 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  at 1 T, which is comparable with the value for gadolinium and exceeds that for  $\text{Mn}_x\text{Ge}_y$ (001) films grown on GaAs substrates.

**Keywords:** manganese germanides, thin films, magnetic properties, transport properties

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.216.2:537.624

### МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА БИСЛОЙНОЙ ПЛЕНКИ С РЕШЕТКОЙ АНТИТОЧЕК: МОНТЕ-КАРЛО-МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2024 г. С. В. Белим<sup>a,\*</sup>, С. С. Симакова<sup>a</sup>, И. В. Тихомиров<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Омский государственный технический университет, пр. Мира, 11, Омск, 644050 Россия

\*e-mail: sbelim@mail.ru

Поступила в редакцию 19.06.2024 г.

После доработки 13.08.2024 г.

Принята к публикации 18.08.2024 г.

Методом Монте-Карло моделируются магнитные свойства бислойной пленки с решеткой антиточек. Рассматриваемая система состоит из двух пленок с различной магнитной восприимчивостью (магнитомягкий и магнитотвердый слои). Толщина магнитотвердого слоя остается постоянной, а толщина магнитомягкого слоя варьируется. В пленке формируется решетка антиточек, как массив квадратных пор, расположенных в узлах регулярной сетки. Для описания магнитных свойств используется модель Изинга. В рассматриваемой модели слои пленки имеют различные обменные константы. Исследуется зависимость температуры Кюри системы от толщины магнитомягкого слоя и периода решетки антиточек. Температура фазового перехода нелинейно зависит от обоих параметров. На втором этапе изучается процесс перемагничивания пленки. Решетка антиточек и магнитомягкий слойискажают петлю гистерезиса. Исследована зависимость коэрцитивной силы и энергии перемагничивания от параметров системы.

**Ключевые слова:** двухслойные тонкие пленки, решетка антиточек, метод Монте-Карло, компьютерное моделирование, ферромагнитный фазовый переход

DOI: 10.31857/S0015323024120063, EDN: IJAOPR

#### ВВЕДЕНИЕ

Тонкие ферромагнитные пленки служат основой большого количества устройств спин-троники. В связи с этим важной является задача регулирования их магнитных свойств. Температура Кюри и коэрцитивная сила тонких пленок может зависеть от толщины пленки [1], структуры подложки [2] и деформаций подложки [3]. Отдельной задачей стоит создание тонких пленок с заданными магнитными свойствами. В этом направлении существует большое количество технологических методов. Особый интерес в регулировании магнитных свойств тонких пленок представляют два подхода. Первый состоит в создании бислойных ферромагнитных пленок [4–6]. Данные материалы представляют собой две эпитаксиальные пленки, выполненные из материалов с различными магнитными свойствами. Первый слой выполнен из магнитомягкого материала и обладает низкой коэрцитивной силой. Второй слой изготавливается из магнитотвердого материала с высокой коэрцитивностью. Взаимодействие пленок на интерфейсе обеспечивает их взаимное влияние.

Магнитотвердый слой оказывает упорядочивающее влияние на магнитомягкую составляющую. Магнитомягкая пленка, в свою очередь, может приводить к понижению намагниченности магнитотвердого слоя. Магнитные свойства бислойной пленки можно регулировать за счет выбора толщины двух составляющих.

Второй подход по влиянию на магнитные свойства состоит в формировании решетки антиточек в тонкой бислойной пленке. Решетка антиточек представляет собой массив пор нанометрового размера, расположенный в узлах прямоугольной или гексагональной сетки [7–10]. Магнитные свойства таких пленок можно изменять в широком диапазоне путем выбора размеров пор и расстояния между ними. Влияние антиточек состоит в создании локальных мест закрепления намагниченности [11–13].

Оба этих подхода могут значительно изменять температуру Кюри и коэрцитивную силу ферромагнитной пленки. В связи с этим интерес представляет изучение их совместного влияния на свойства пленок. С технологической точки зрения перспективными являются бислойные

пленки с перпендикулярной анизотропией [14, 15]. Такие системы позволяют создавать устройства памяти с высокой емкостью, так как снижают площадь поля записи [16, 17].

Экспериментальное исследование бислойных пленок с решеткой антиточек выполнено преимущественно для системы Co/Pu [18, 19]. Изучение процесса перемагничивания показало, что петля гистерезиса изменяет свою форму и размеры как при изменении толщины магнитомягкого слоя, так и при варьировании размеров антиточек и расстояния между ними.

Компьютерное моделирование методом Монте-Карло показало [20, 21], что решетка антиточек в однослойных системах изменяет как температуру Кюри, так и коэрцитивную силу. При фиксированном размере пор температура фазового перехода растет логарифмически при увеличении периода решетки. Также нелинейным является рост коэрцитивной силы.

Данная статья посвящена компьютерному моделированию бислойных пленок с решеткой антиточек квадратной формы.

## МОДЕЛЬ

Бислойная пленка включает две составляющие. Первый слой, толщиной  $D_1$ , состоит из магнитотвердого материала. Второй слой, толщиной  $D_2$ , состоит из магнитомягкого материала. Пленки расположены параллельно плоскости  $OXY$ . Первая пленка ограничена плоскостями  $z=0$  и  $z=D_1-1$ . Вторая пленка ограничена плоскостями  $z=D_1$  и  $z=D_1+D_2-1$ . Геометрия исследуемой системы представлена на рис. 1.

Для описания магнитных свойств системы будем использовать модель Изинга. В данной модели каждому атому с номером  $i$  сопоставляется спин  $S_i$ , который может принимать одно из двух значений ( $+1/2$  или  $-1/2$ ). Спины атомов направлены перпендикулярно плоскости

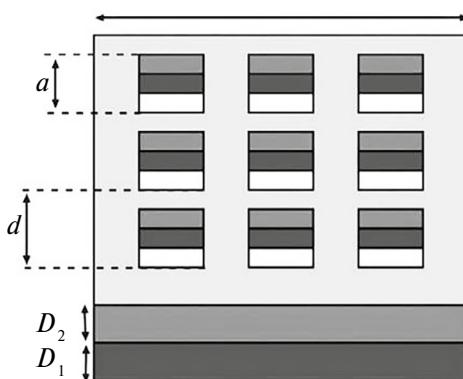


Рис. 1. Геометрические параметры системы.

пленки. Такая конфигурация модели описывает внеплоскостную намагниченность в бислойной пленке. Моделирование ограничивается простой кубической решеткой, для которой можно получить все основные закономерности поведения системы. Переход к другим кристаллическим решеткам вносит поправки в результаты, полученные для кубической решетки, не изменения основных закономерностей. В каждой из пленок взаимодействие между атомами задается своим значением обменного интеграла. В магнитотвердой пленке обменный интеграл равен  $J_1$ , а в магнитомягкой пленке  $J_2$ . При этом выполняется неравенство  $J_1 > J_2$ .

Гамильтониан такой системы состоит из суммы парных взаимодействий спинов системы:

$$\begin{aligned} H_0 = & -J_1 \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{0 \leq z_1, z_2 < D_1} S_i(z_1) S_j(z_2) - \\ & -J_2 \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{D_1 \leq z_1, z_2 < D_1 + D_2} S_i(z_1) S_j(z_2) - \\ & -\sqrt{J_1 J_2} \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{z_1 = D_1 - 1, z_2 = D_1} S_i(z_1) S_j(z_2) - \\ & -\mu_B h_0 \sum_i S_i(z). \end{aligned} \quad (1)$$

Первое слагаемое гамильтониана описывает энергию взаимодействия в магнитотвердой пленке. Второе слагаемое определяет обменную энергию во второй пленке. Третье слагаемое определяет взаимодействие на интерфейсе пленок. Для обменного интеграла на интерфейсе использовано правило объединения Лоренца–Бертло [22]. Суммирование в первых трех слагаемых выполняется по парам ближайших соседей  $\langle i, j \rangle$ . Четвертое слагаемое описывает взаимодействие с внешним магнитным полем напряженностью  $h_0$ ,  $\mu_B$  — магнетон Бора.

При компьютерном моделировании более удобными являются относительные величины. Гамильтониан системы будем записывать в единицах обменного интеграла магнитотвердой составляющей  $J_1$ :

$$\begin{aligned} H = H_0 / J_1 = & - \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{0 \leq z_1, z_2 < D_1} S_i(z_1) S_j(z_2) - \\ & -R \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{D_1 \leq z_1, z_2 < D_1 + D_2} S_i(z_1) S_j(z_2) - \\ & -\sqrt{R} \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{z_1 = D_1 - 1, z_2 = D_1} S_i(z_1) S_j(z_2) - h \sum_i S_i(z); \\ R = J_2 / J_1, \quad h = \mu_B h_0 / J_1. \end{aligned} \quad (2)$$

Для отношения обменных интегралов выполняется неравенство  $R < 1$ .

Система исследуется при различных температурах. Для удобства моделирования температуру  $T$  также будем измерять в относительных единицах:

$$T = k_B t / J_1. \quad (3)$$

Здесь  $t$  — термодинамическая температура,  $k_B$  — постоянная Больцмана.

Для описания магнитного упорядочивания в пленках введем их намагниченности, которые играют роль параметров порядка при фазовых переходах. Намагниченность вычисляется как среднее значение спина пленки. Намагниченность магнитотвердой пленки обозначим  $m_1$ , магнитомягкой —  $m_2$ :

$$\begin{aligned} m_1 &= \left( \sum_i S_i(z) \right) / (L^2 D_1); \\ m_2 &= \left( \sum_i S_i(z) \right) / (L^2 D_2), \end{aligned} \quad (4)$$

$L$  — линейные размеры пленки вдоль осей  $OX$  и  $OY$ . Вдоль этих осей накладываются периодические граничные условия.

Для описания фазового перехода второго рода необходимо рассматривать бесконечные системы. Компьютерное моделирование позволяет описывать только системы конечного размера  $L$ . Для получения свойств неограниченных систем используется теория конечно-размерного скейлинга [23]. В данном подходе исследуются системы различного конечного размера, после чего результаты аппроксимируются на бесконечные системы.

Для исследования термодинамических характеристик системы использован алгоритм Метрополиса [24]. Конфигурации спинов формируются методом Монте-Карло при различных температурах  $T$ . Для вычисления термодинамических функций проводится усреднение параметров по спиновым конфигурациям. Наиболее точный метод определения температуры фазового перехода основан на вычислении кумулянтов Биндера четвертого порядка  $U_1$  и  $U_2$  [23]:

$$U_1 = 1 - \frac{\langle m_1^4 \rangle}{3 \langle m_1^2 \rangle^2}, \quad U_2 = 1 - \frac{\langle m_2^4 \rangle}{3 \langle m_2^2 \rangle^2}. \quad (5)$$

Угловыми скобками обозначено усреднение по спиновым конфигурациям. Кумулянты Биндера имеют значение  $2/3$  в упорядоченной фазе

и убывают до нулевого значения при переходе в неупорядоченную фазу. Согласно теории конечно-размерного скейлинга [24], при температуре фазового перехода значение кумулянта Биндера не зависит от линейных размеров системы  $L$ . Поэтому графики зависимости кумулянтов Биндера от температуры для систем различного размера будут пересекаться в одной точке, соответствующей температуре фазового перехода в ферромагнитную фазу. В компьютерном эксперименте рассчитываются кумулянты Биндера для обеих составляющих бислойной системы при различных температурах  $T$  для систем нескольких размеров  $L$ . Далее строятся графики зависимости  $U_1(L, T)$  и  $U_2(L, T)$ , по пересечениям которых определяются температуры фазовых переходов  $T_1$  и  $T_2$ .

Кроме этого, исследованы магнитные восприимчивости обеих пленок:

$$\begin{aligned} \chi_1 &= \frac{\partial m_1}{\partial h} \Big|_{h=0} = \frac{L^2 D_1}{T} \left( \langle m_1^2 \rangle - \langle m_1 \rangle^2 \right); \\ \chi_2 &= \frac{\partial m_2}{\partial h} \Big|_{h=0} = \frac{L^2 D_2}{T} \left( \langle m_2^2 \rangle - \langle m_2 \rangle^2 \right). \end{aligned} \quad (6)$$

На графике зависимости магнитной восприимчивости от температуры наблюдаются резкие пики в точке фазового перехода.

Эти же действия выполнены для исследования бислойной пленки как целой системы. Для этого вычислена общая намагниченность  $m$ :

$$m = \left( \sum_i S_i(z) \right) / (L^2 (D_1 + D_2)). \quad (7)$$

После чего вычисляли кумулянт Биндера  $U$  при различных температурах и размерах системы:

$$U = 1 - \frac{\langle m^4 \rangle}{3 \langle m^2 \rangle^2}. \quad (8)$$

На основе точки пересечения графиков кумулянтов Биндера определена общая температура фазового перехода всей пленки  $T_C$ .

Для всей бислойной пленки также вычислена зависимость магнитной восприимчивости от температуры:

$$\chi = \frac{\partial m}{\partial h} \Big|_{h=0} = \frac{L^2 (D_1 + D_2)}{T} \left( \langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2 \right). \quad (9)$$

Решетка антиточек реализована в виде пор, размещенных в узлах квадратной сетки с периодом  $d$ . Поры имеют квадратное сечение со стороной  $a$ . Внутри пор отсутствуют атомы, а, следовательно, спины имеют нулевое значение. В

компьютерном эксперименте размеры пор оставались неизменными, а период решетки антиточек варьировали. Такой подход приводит к изменению общего количества спинов системы, что существенно сказывается на свойствах системы. Варьировали также толщину магнитомягкой пленки  $D_2$ .

Для исследования перемагничивания системы рассчитывали намагниченность всей бислойной пленки  $m$  при различной напряженности внешнего магнитного поля  $h$ . Сначала систему приводили в состояние равновесия при температуре ниже точки Кюри всей бислойной пленки ( $T < T_C$ ) при большом значении внешнего магнитного поля  $h_{\max}$ . После этого напряженность магнитного поля снижали на величину  $\Delta h$  и систему снова приводили в состояние равновесия и определяли ее намагниченность. Таким образом напряженность поля понижали до значения  $-h_{\max}$ , после чего опять повышали до  $h_{\max}$ . По полученным значениям намагниченности строили петлю гистерезиса в координатах  $m, h$ . Коэрцитивную силу определяли по точкам пересечения петли гистерезиса с осью абсцисс.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Компьютерное моделирование проводили для пленок с фиксированной толщиной магнитотвердого слоя  $D_1=8$  ML (ML — моноатомный слой). Толщину магнитомягкого слоя изменили от  $D_2=2$  ML до  $D_2=8$  ML с шагом  $\Delta D_2=2$  ML. Размеры системы изменяли от  $L=32$  до  $L=96$  с шагом  $\Delta L=16$ . Отношение обменных интегралов варьировали от  $R=0.4$  до  $R=0.8$  с шагом  $\Delta R=0.1$ . При моделировании пленки с решеткой антиточек использовали поры с линейными размерами  $a=2$ . Период решетки антиточек принимал значения:  $d=4, d=8, d=16$ . Количество шагов Монте-Карло на спин составляло  $2 \times 10^6$ . Половину шагов выполняли для приведения системы в состояние равновесия, а вторую половину — для усреднения термодинамических параметров. Для каждой решетки антиточек выполняли вычисление температур фазовых переходов в обеих пленках и всей бислойной пленке. На первом этапе исследовали температуры фазовых переходов в непрерывной пленке и пленке с решеткой антиточек. Температуры определяли с помощью кумулянтов Биндера четвертого порядка [25, 26]. Типичное поведение кумулянтов для пленки с толщиной слоев  $D_1=8, D_2=6$  и периодом решетки антиточек  $d=8$  представлены на рис. 2. На всех графиках присутствует точка пересечения, позволяющая определить температуру фазового перехода. При этом следует отметить, что для магнитомягкой составляющей кумулянты

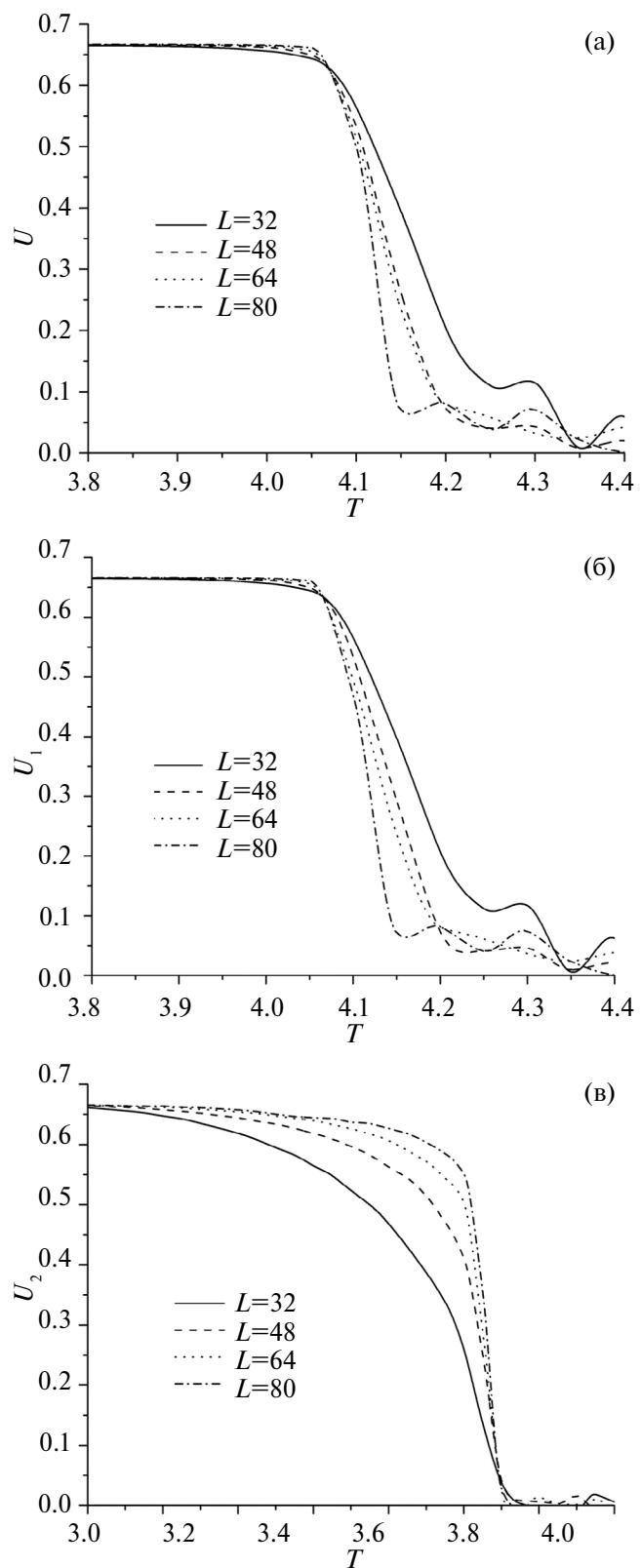


Рис. 2. Кумулянты Биндера для бислойной пленки с толщиной слоев  $D_1=8, D_2=6$  и периодом решетки антиточек  $d=8$ : (а) для всей бислойной пленки; (б) для магнитотвердого слоя; (в) для магнитомягкого слоя.

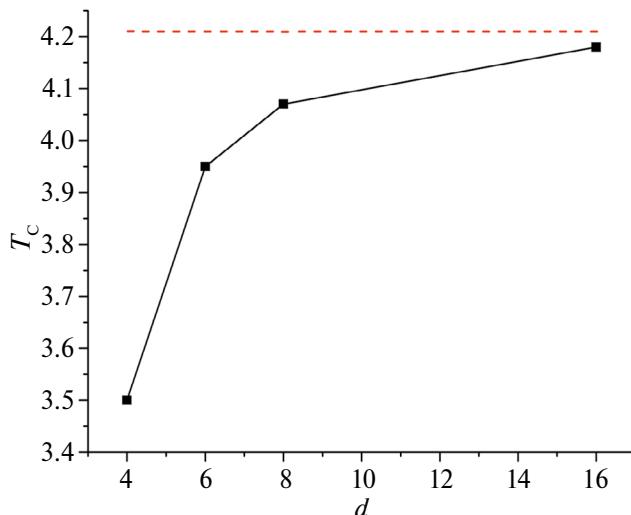


Рис. 3. Зависимость температуры фазового перехода  $T_c$  бислойной пленки от периода решетки антиточек. Красной пунктирной линией показана температура непрерывной пленки без решетки антиточек.

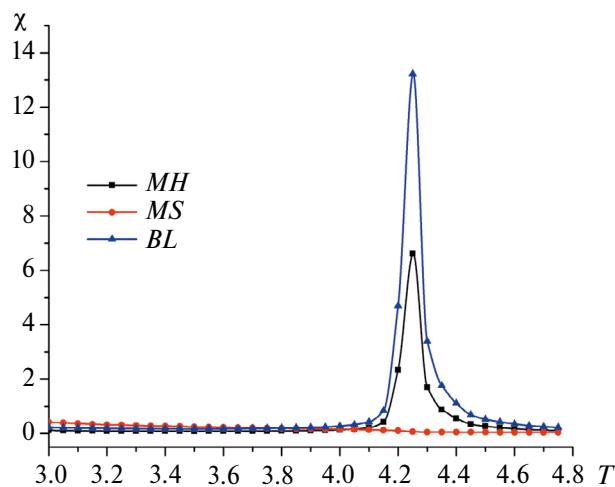


Рис. 4. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры как для слоев пленки, так и для двухслойной пленки в целом. (MH — график восприимчивости для магнитотвердого слоя; MS — график восприимчивости для магнитомягкого слоя; BL — график восприимчивости для бислойной пленки.)

Биндера пересекаются вблизи нуля и определение температуры может представлять некоторую трудность. Данное поведение кумулянтов является типичным для спиновой системы во внешнем поле.

Расчеты показали, что общая температура фазового перехода в бислойной пленке не зависит от толщины магнитомягкого слоя и практически совпадает с температурой Кюри магнитотвердого слоя. Эта закономерность наблюдается как для сплошной пленки, так и пленки с решет-

кой антиточкой при любом периоде  $d$ . При этом температура Кюри зависит от периода решетки антиточек (рис. 3).

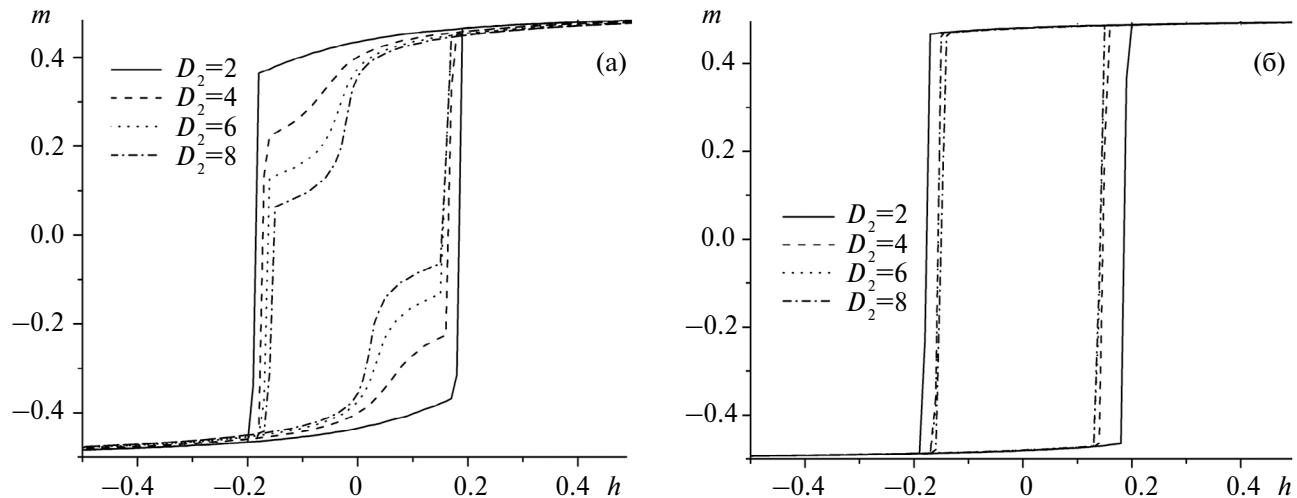
Из рис. 3 видно, что температура фазового перехода нелинейно растет с увеличением периода решетки антиточек и стремится к значению, характерному для непрерывной пленки. На рис. 4 показана зависимость магнитной восприимчивости от температуры как для пленочных слоев, так и для пленки в целом. Расчеты показали, что в магнитомягком слое не происходит самостоятельного фазового перехода. Поведение всех термодинамических функций в этом слое является характерным для тонких пленок во внешнем магнитном поле. Роль внешнего поля играет магнитотвердый слой. Поэтому температура фазового перехода бислойной пленки не зависит ни от толщины магнитомягкой составляющей, ни от значения обменного интеграла в ней.

На втором этапе компьютерного моделирования исследовали процесс перемагничивания в бислойной пленке с решеткой антиточек. расчеты выполняли при температуре  $T=2.5$ , что обеспечивает нахождение в ферромагнитной фазе обоих слоев пленки. Сначала была получена петля гистерезиса для сплошной бислойной пленки с различным отношением обменных интегралов  $R$  и различной толщиной магнитомягкого слоя  $D_2$ . Результаты моделирования представлены на рис. 5.

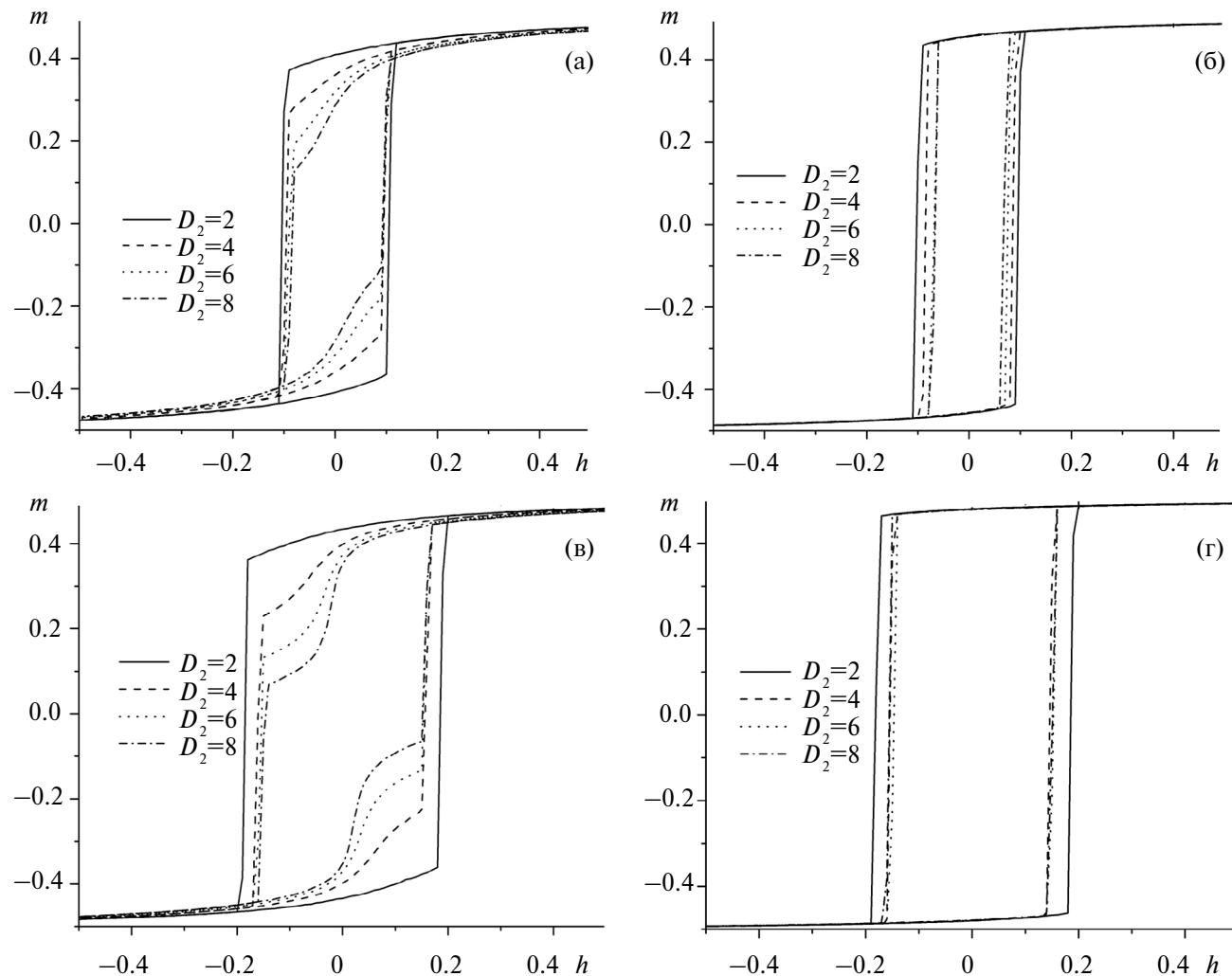
Как видно из рис. 5, магнитомягкая составляющая пленки оказывает существенное влияние на процесс перемагничивания бислойной пленки только при значительном отличии их обменных интегралов. Если обменные интегралы слоев близки по значению ( $R \geq 0.8$ ), то форма петли гистерезиса не изменяется. При этом происходит небольшое снижение коэрцитивной силы с увеличением магнитомягкого слоя. Этот эффект объясняется упорядочиванием спинов в магнитомягком слое при более низких магнитных полях и его влиянием на магнитотвердый слой через интерфейс. При большом отличии величины обменных интегралов ( $R < 0.5$ ) наблюдается искажение формы петли гистерезиса и более значительное снижение коэрцитивной силы с увеличением толщины магнитомягкого слоя.

Бислойная пленка с решеткой антиточек ведет себя аналогично сплошной пленке. На рис. 6 представлены петли гистерезиса для пленки с решеткой антиточек при различной толщине магнитомягкого слоя и различных отношениях обменных интегралов.

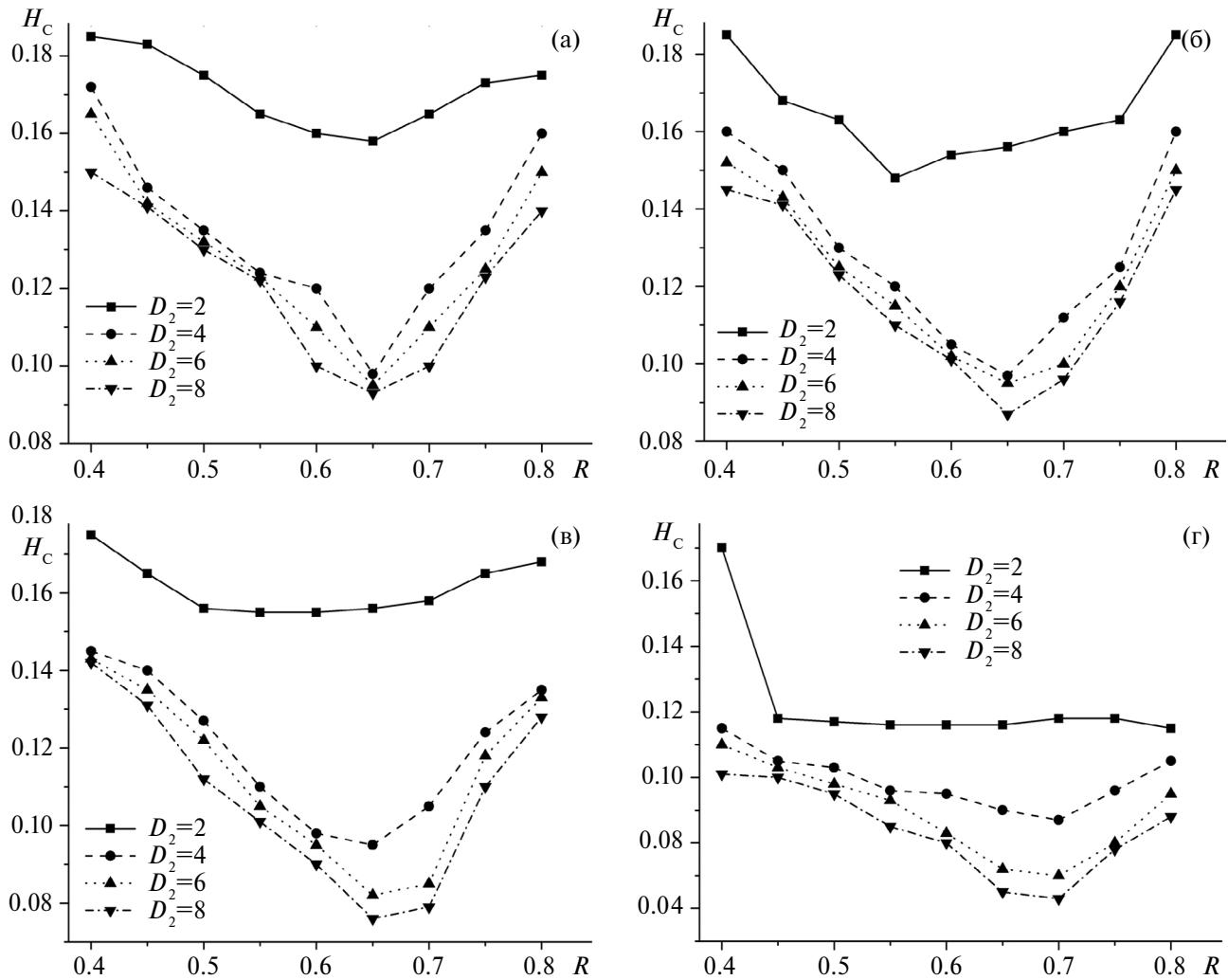
Как видно из рис. 6, при большом периоде решетки антиточек ( $d=16$ ) относительная площадь пор на поверхности пленки является малой и свойства системы близки к непрерывной плен-



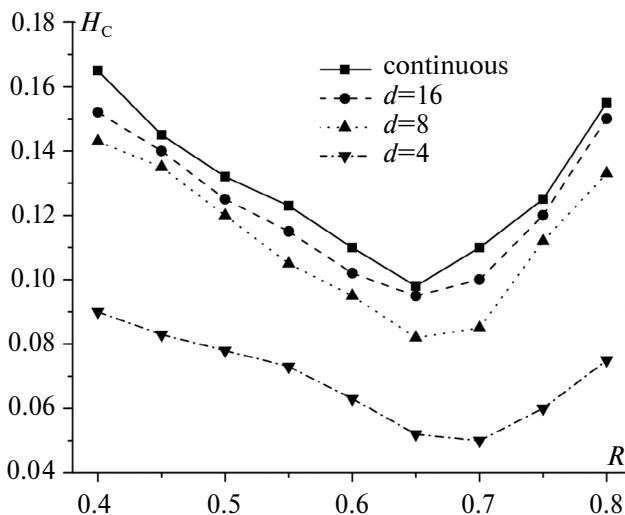
**Рис. 5.** Петли гистерезиса для пленок с различной толщиной магнитомягкого слоя  $D_2$  и отношением обменных интегралов  $R$ : (а)  $R=0.4$ ; (б)  $R=0.8$ .



**Рис. 6.** Петли гистерезиса для пленок с различной толщиной магнитомягкого слоя  $D_2$ , отношением обменных интегралов  $R$  и периодом решетки антиточек  $d$ : (а)  $R=0.4, a=2, d=4$ ; (б)  $R=0.4, a=2, d=8$ ; (в)  $R=0.8, a=2, d=16$ ; (г)  $R=0.8, a=2, d=16$ .



**Рис. 7.** Зависимость коэрцитивной силы  $H_c$  от отношения обменных интегралов  $R$  при различной толщине магнитомягкой составляющей  $D_2$  для сплошной пленки и пленки с разными периодами решетки антиточек  $d$ : (а) сплошная пленка; (б)  $d=16$ ; (в)  $d=8$ ; (г)  $d=4$ .



**Рис. 8.** Зависимость коэрцитивной силы  $H_c$  от отношения обменных интегралов  $R$  для пленок с толщиной магнитомягкого слоя  $D_2=6$  и различным периодом решетки антиточек  $d$ .

ке. Если же период решетки антиточек уменьшается ( $d=4$ ), то увеличивается число пор на единицу площади, что приводит к сужению петли гистерезиса. Искажение формы петли гистерезиса также становится меньше (рис. 6а).

На рис. 7 представлена зависимость коэрцитивной силы  $H_c$  от отношения обменных интегралов  $R$  при различной толщине магнитомягкой составляющей  $D_2$  для сплошной пленки и пленки с различными периодами решетки антиточек  $d$ .

Проведем сравнение коэрцитивной силы для пленок с различным периодом решетки антиточек и одинаковой толщиной магнитомягкого слоя ( $D_2=6$ ). Зависимости коэрцитивной силы от отношения обменных интегралов для пленок с различным периодом решетки антиточек и одинаковым магнитомягким слоем представлены на рис. 8.

Как видно из рис. 8, при уменьшении периода решетки антиточек снижается коэрцитивная си-

ла. При этом общий характер зависимости остается неизменным. Это снижение можно объяснить уменьшением общего количества спинов в системе. При использовании тонких пленок в устройствах спиритроники важным параметром является не только величина коэрцитивной силы, но и энергия, необходимая для перемагничивания пленки, так как это напрямую влияет на потребление энергии устройством. Энергия перемагничивания пленки прямо пропорциональна площади петли гистерезиса. Площадь петли дает значение энергии перемагничивания  $E_m$  в относительных единицах.

На рис. 9 представлены графики зависимости энергии перемагничивания двуслойной пленки от отношения обменных интегралов при различных значениях толщины магнитомягкого слоя и разных значениях периода решетки антиточек.

Как видно из рис. 9, на графиках зависимости энергии перемагничивания от отношения обменных интегралов также присутствует минимум в интервале  $0.6 \leq R \leq 0.7$ . При этом наблюдается снижение энергии перемагничивания при увеличении толщины магнитомягкого слоя.

Проведем сравнение энергии перемагничивания одинаковых по толщине пленок с различным периодом решетки антиточек, зависимость которой от отношения обменных интегралов при  $D_2=6$  приведена на рис. 10. Из рисунка видно, что уменьшение периода антиточек, т. е. увеличение плотности пор, приводит к существенному снижению энергии, необходимой для перемагничивания всей пленки.

Результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными. Бислойная пленка Co/Ru толщиной 20 нм/27 нм с

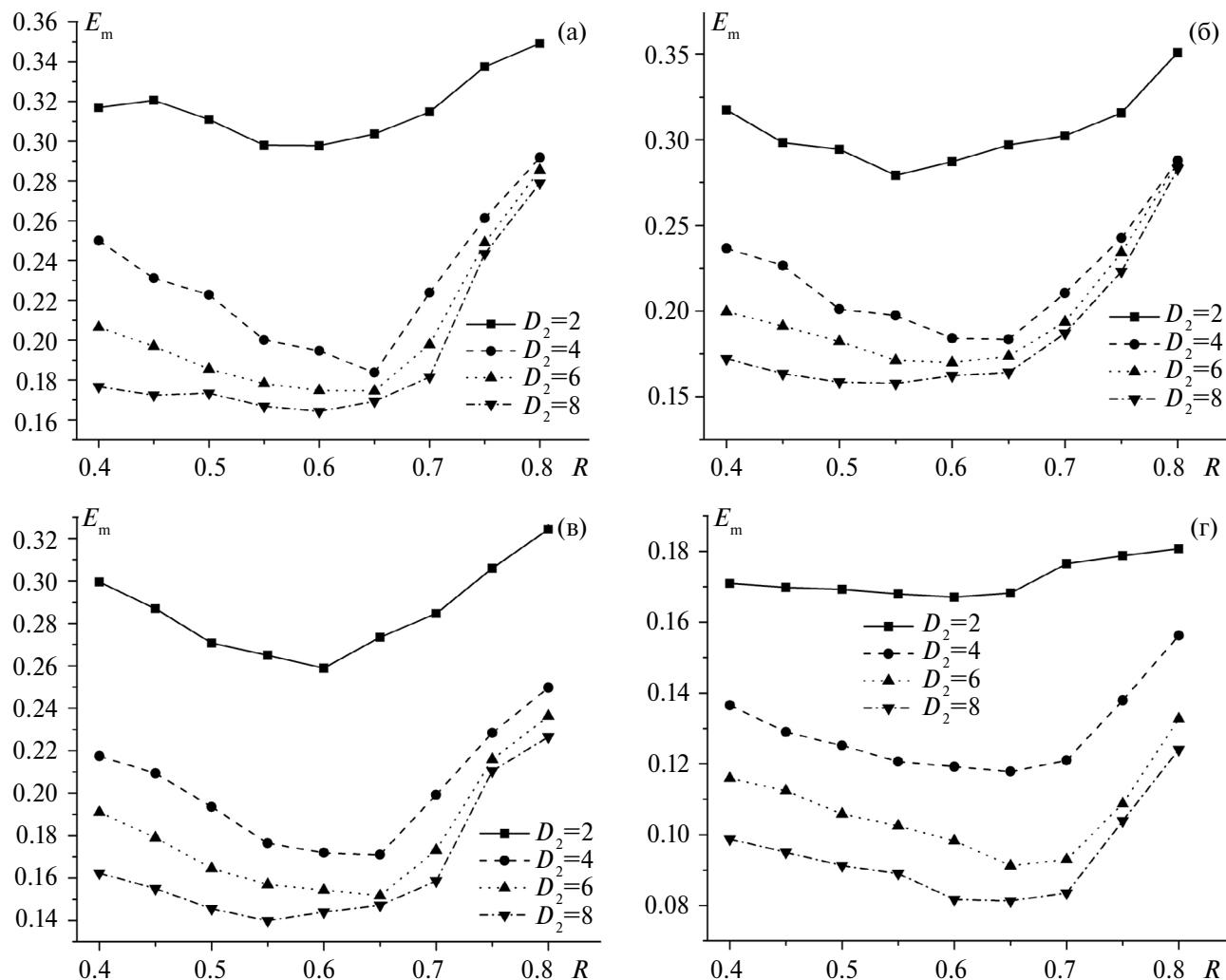
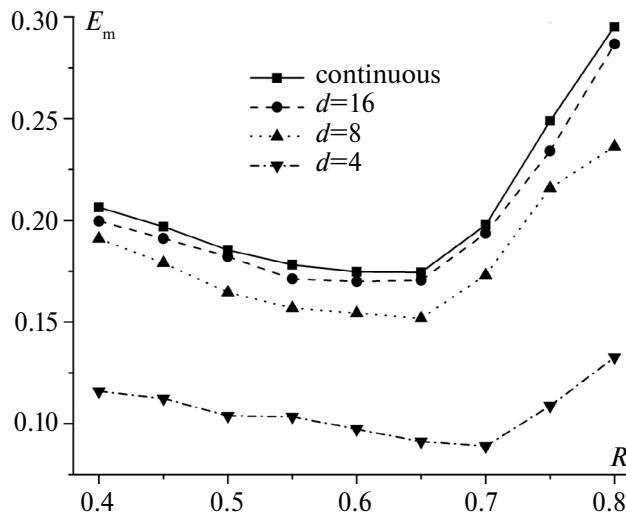


Рис. 9. Зависимость энергии перемагничивания  $E_m$  от отношения обменных интегралов  $R$  при различной толщине магнитомягкой составляющей  $D_2$  для сплошной пленки и пленки с разными периодами решетки антиточек  $d$ : (а) сплошная пленка; (б)  $d=16$ ; (в)  $d=8$ ; (г)  $d=4$ .



**Рис. 10.** Зависимость энергии перемагничивания от отношения обменных интегралов при  $D_2=6$  и различном периоде решетки антиточек.

решеткой антиточек диаметром 35 нм и периодом 103 нм исследована с помощью комбинации магнитооптического эффекта Керра и метода кривой обращения первого порядка [18]. Исследования показывают анизотропию магнитных свойств перпендикулярно плоскости пленки. Зависимость коэрцитивной силы от периода решетки антидотов обнаружена экспериментально [2] для бислойной пленки из тех же материалов. Аналогичные изменения формы и размеров петли гистерезиса для бислойной системы FeNi(10 нм)/TbCo(30 нм) и решетки антиточек с периодом 75 нм и 105 нм [27].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом Монте-Карло выполнено моделирование магнитных свойств бислойных пленок с решеткой антиточек. Результаты моделирования показывают, что определяющее влияние на температуру фазового перехода оказывает магнитотвердый слой. Магнитомягкий слой испытывает размытый фазовый переход под влиянием магнитотвердого слоя. Совпадение температур фазовых переходов в отдельных слоях и всей пленке в целом связан с достаточно сильным обменным взаимодействием на интерфейсе. Данное взаимодействие позволяет магнитотвердому слою оказывать сильное влияние на намагниченность магнитомягкого слоя. Уменьшение расстояния между порами при их фиксированном размере приводит к снижению температуры Кюри системы.

Магнитомягкая составляющая пленки влияет на форму петли гистерезиса при большом отличии обменных интегралов двух слоев, приво-

дя к искажению ее формы. Одним из следствий данного искажения является снижение энергии перемагничивания системы. При отношении обменных интегралов в интервале от 0.6 до 0.7 на графике зависимости коэрцитивной силы от обменного интеграла присутствует четко выраженный минимум, положение которого зависит от толщины пленки. Эта закономерность наиболее ярко выражена для сплошной пленки. Минимум также присутствует в зависимости энергии перемагничивания от отношения обменных интегралов. Решетка антиточек приводит к сглаживанию кривой коэрцитивной силы вблизи минимального значения.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 23-29-00108. <https://rscf.ru/project/23-29-00108/> ФГАОУ ВО “Омский государственный технический университет”, Омская обл.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krupinski M., Sobieszczyk P., Zieliński P., Marszałek M. Magnetic reversals in perpendicularly magnetized antidot arrays with intrinsic and extrinsic defects // Sci. Rep. 2019. V. 9. P. 13276.
2. Belim S.V., Tikhomirov I.V. Computer simulation of Fe epitaxial films on a Cu(100) substrate // Physica Scripta. 2023. V. 98. P. 105973.
3. Belim S.V. Investigation of Phase Transitions in Ferromagnetic Nanofilms on a Non-Magnetic Substrate by Computer Simulation // Materials 2022. V. 15. P. 2390.
4. Kaidatzis A., del Real R.P., Alvaro R., Niarchos D., Vazquez M., García-Martín J.M. Nanopatterned hard/soft bilayer magnetic antidot arrays with long-range periodicity // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 498. P. 166142.
5. Salaheldeen M., Martínez-Goyeneche L., Álvarez-Alonso P., Fernández A. Enhancement the perpendicular magnetic anisotropy of nanopatterned hard/soft bilayer magnetic antidot arrays for spintronic application // Nanotechnology. 2020. V. 31. P. 485708.
6. Challab N., Faurie D., Haboussi M., Adeyeye A.O., Zighem F. Differentiated Strain-Control of Localized Magnetic Modes in Antidot Arrays // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. P. 29906–29915.
7. Ruiz-Feal I., Lopez-Diaz L., Hirohata A., Rothman J., Guertler C.M., Bland J.A.C., Garcia L.M., Torres J.M., Bartolome J., Bartolome F., Natali M., Decanini D., Chen Y. Geometric coercivity scaling in magnetic thin film antidot arrays // J. Magn. Magn. Mater. 2002. V. 242–245. P. 597–600.
8. Vavassori P., Gubbiotti G., Zangani G., Yu C.T., Yin H., Jiang H., Mankey G.J. Lattice symmetry and magne-

- tization reversal in micron-size antidot arrays in permalloy film // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. P. 7992.
9. Heyderman L.J., Nolting F., Backes D., Czekaj S., Lopez-Diaz L., Kläui M., Rüdiger U., Vaz C.A.F., Bland J.A.C., Matelon R.J., Volkmann U.G., Fischer P. Magnetization reversal in cobalt antidot arrays // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 214429.
  10. Brigneti E.V., Ramos C.A., Ureña E.B., Pirota K., Vázquez M., Prieto P., Sanz J.M. Ferromagnetic resonance and magnetization in permalloy films with nanostructured antidot arrays of variable size // J. Magn. Magn. Mater. 2008. V. 320. P. 257.
  11. Paul D.I. General theory of the coercive force due to domain wall pinning // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. P. 2362.
  12. Barnard J.A., Fujiwara H., Inturi V.R., Jarratt J.D., Scharf T.W., Weston J.L. Nanostructured magnetic networks // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. P. 2758.
  13. Tripathy D., Vavassori P., Porro J.M., Adeyeye A.O., Singh N. Magnetization reversal and anisotropic magnetoresistance behavior in bicomponent antidot nanostructures // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. P. 042512.
  14. Suess D., Schrefl T., Fahler S., Kirschner M., Hrkac G., Dorfbauer F., Fidler J. Exchange spring media for perpendicular recording // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. P. 012504.
  15. Asti G., Ghidini M., Pellicelli R., Pernechele C., Solzi M., Albertini F., Casoli F., Fabbrici S., Paret L. Magnetic phase diagram and demagnetization processes in perpendicular exchange-spring multilayer // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 094406.
  16. Schmoor D.S., Apolinario A., Casoli F., Albertini F. Ferromagnetic resonance study of Fe/FePt coupled films with perpendicular anisotropy // IEEE Trans. Magn. 2008. V. 44. P. 3087–3090.
  17. Navas D., Torrejon J., Béron F., Redondo C., Batallan F., Toperverg B.P., Devishvili A., Sierra B., Castaño F., Pirota K.R., Ross C.A. Magnetization reversal and exchange bias effects in hard/soft ferromagnetic bilayers with orthogonal anisotropies // New J. Phys. 2012. V. 14. P. 113001.
  18. Béron F., Kaidatzis A., Velo M.F., Arzuza L.C.C., Palmero E.M., del Real R.P., Niarchos D., Pirota K.R., García-Martín J.M. Nanometer Scale Hard/Soft Bilayer Magnetic Antidots // Nanoscale Res. Lett. 2016. V. 11. P. 86.
  19. Salaheldeen M., Nafady A., Abu-Dief A.M., Díaz Crespo R., Fernández-García M.P., Andrés J.P., López Antón R., Blanco J.A. Enhancement of Exchange Bias and Perpendicular Magnetic Anisotropy in CoO/Co Multilayer Thin Films by Tuning the Alumina Template Nanohole Size // Nanomaterials. 2022. V. 12. P. 2544.
  20. Belim S.V., Belim S.S., Tikhomirov I.V., Bychkov I.V. Computer Simulation of Phase Transitions in Thin Films with an Antidote Lattice // Coatings. 2022. V. 12. P. 1526.
  21. Belim S.V., Simakova S.S., Tikhomirov I.V. Effect of disorder on phase transitions in antidote lattice thin films: computer simulations // Letters Mater. 2023. V. 13(4). P. 304–307.
  22. Waldman M., Hagler A.T. New combining rules for rare gas van der Waals parameters // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1077–1084.
  23. Binder K. Critical Properties from Monte-Carlo Coarse-Graining and Renormalization // Phys. Rev. Lett. 1981. V. 47. P. 693.
  24. Landau D.P., Binder K. Phase Diagrams and Multi-critical Behavior of a Three-Dimensional Anisotropic Heisenberg Antiferromagnet // Phys. Rev. B. 1978. V. 17. P. 2328–2342.
  25. Babaev A.B., Murtazaev A.K. The tricritical point of the site-diluted three-dimensional 5-state Potts model // J. Magn. Magn. Mater. 2022. V. 563. P. 169864.
  26. Бабаев А.Б., Муртазаев А.К. Моделирование трехкомпонентной модели Поттса на гексагональной решетке методом Монте–Карло // ФММ. 2023. Т. 124(7). С. 577–583.
  27. Kulesh N.A., Vázquez M., Lepalovskij V.N., Vas'kovskiy V.O. Antidot patterned single and bilayer thin films based on ferrimagnetic Tb–Co alloy with perpendicular magnetic anisotropy // Nanotechnology 2018. V. 29(6). P. 065301.

## MAGNETIC PROPERTIES OF BILAYER FILM WITH ANTIDOTE LATTICE: MONTE CARLO MODELING

S. V. Belim<sup>1,\*</sup>, S. S. Simakova<sup>1</sup>, and I. V. Tikhomirov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Omsk State Technical University, Omsk, 644050 Russia

\*e-mail: sbelim@mail.ru

The article simulates the magnetic properties of a bilayer film with an antidote lattice using the Monte Carlo method. The system consists of two films with different magnetic susceptibility (magnetosoft and magnetohard layers). The thickness of the magnetohard layer remains constant and the thickness of the magnetosoft layer varies. The antidote lattice is formed in the film. The antidote lattice is an array of square pores located at regular lattice nodes. The Ising model is used to describe the magnetic properties of the system. The film layers have different exchange constants in this model. The article studies the dependence of the Curie temperature for the system on the thickness of the soft magnetic layer and the period of the antidote lattice. The phase transition temperature depends non-linearly on both parameters. The second stage examines the process of magnetization. The antidote lattice and the magnetosoft layer distort the hysteresis loop. Dependence of coercive force and magnetization energy on system parameters is investigated.

**Keywords:** bilayer thin films, antidot lattice, Monte Carlo method, computer simulation, ferromagnetic phase transition.

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622

# ПРИМЕНЕНИЕ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ ПРОГНОЗА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2024 г. В. А. Милютин<sup>a,\*</sup>, Н. Н. Никульченков<sup>a</sup>

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

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

Поступила в редакцию 27.05.2024 г.

После доработки 22.07.2024 г.

Принята к публикации 18.08.2024 г.

Машинное обучение — мощный инструмент, позволяющий существенно ускорить и упростить разработку новых материалов и оптимизацию их функциональных свойств. В последние несколько лет наблюдается экспоненциальный рост количества научных публикаций, посвященных использованию машинного обучения в науке о материалах. С помощью такого подхода активно разрабатываются и исследуются различные материалы, в том числе магнитные. Целью статьи является реализация критического обзора исследований, в которых используется машинное обучение для прогнозирования функциональных свойств магнитомягких и магнитотвердых материалов. Статья состоит из трех частей: в первой части описываются общие принципы и алгоритмы машинного обучения, а также особенности его использования для решения практических задач в материаловедении; во второй части представлены современные достижения в области разработки магнитных функциональных сплавов с помощью машинных алгоритмов; в последней части приводится критический анализ использования методов машинного обучения в данной области, проанализированы его достоинства и недостатки, и даны рекомендации по организации таких исследований.

**Ключевые слова:** машинное обучение, прогнозирование свойств, магнитомягкие материалы, магнитотвердые материалы

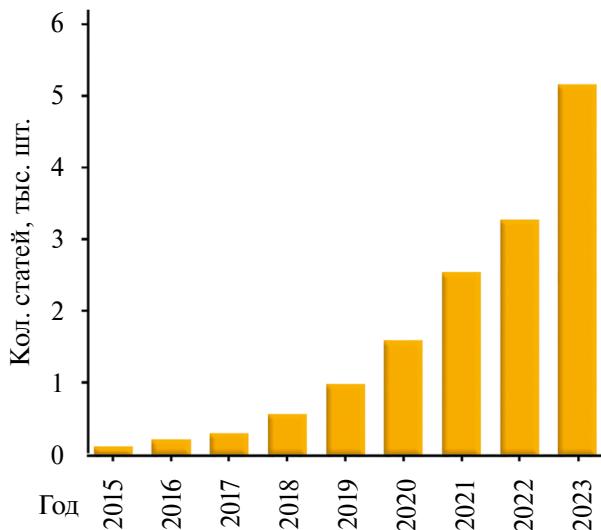
**DOI:** 10.31857/S0015323024120076, **EDN:** IIZXFK

## ВВЕДЕНИЕ

Концепция больших данных, развитие искусственного интеллекта и алгоритмов машинного обучения (МО) значительно изменили современную науку: быстро набирает обороты четвертая парадигма науки, заключающаяся в том, что исследования проводятся с использованием поиска закономерностей в огромных массивах данных [1]. Перспективы, открывающиеся с применением МО в различных научных областях, сильно отличаются и зависят от характера исследований. Очень большим потенциалом обладает сочетание МО с химией и наукой о материалах. В последние несколько лет наблюдается экспоненциальный рост количества научных публикаций, связанных с использованием МО в материаловедении (рис. 1). Публикационная динамика наглядно демонстрирует высокий спрос на такие исследования. Кроме того, большие перспективы данного подхода привели к появлению таких программ, как “Materials Genome

Initiative”, “Novel Materials Discovery”, “Materials design at the eXascale”, и многих других, призванных направить, поддержать и систематизировать подобные исследования.

Применительно к материаловедению существует несколько основных направлений использования МО. Например, углубленный и/или автоматический анализ структуры методами электронной [2] или оптической микроскопии [3], обнаружение дефектов и прогноз вероятности разрушения металлических объектов при их экспресс анализе [4]. Использование МО позволяет автоматизировать технический контроль различных изделий без существенной потери качества по сравнению с анализом, проведенным человеком. Особенно актуален такой подход при работе с протяженными или труднодоступными объектами, такими как железнодорожные пути [5] или подводные конструкции [4], постоянный контроль которых затруднителен или опасен для человека. В научных исследованиях МО используют для расширения возможностей компью-



**Рис. 1.** Количество статей в Web of Science core collection по запросу “machine learning + materials science”. Для компенсации ошибок поиска использован поправочный коэффициент 0.8.

терного моделирования, например, для расчета межатомных потенциалов с использованием в качестве данных для обучения значений энергий и межчастичных сил, полученных путем *ab initio* расчетов [6].

Такой подход позволяет реализовывать моделирование больших атомных ансамблей различных систем с точностью, сопоставимой с традиционными методами моделирования, при этом используя гораздо меньшие вычислительные мощности [7, 8]. Несомненно, все эти и другие способы использования МО являются полезными и перспективными и заслуживают отдельных обзоров. Настоящая статья посвящена использованию МО для решения другой задачи — прогноза функциональных свойств материалов на основе комбинации независимых переменных (химический состав, параметры изготовления и обработки). Поиск возможности прогноза свойств и эксплуатационных характеристик функциональных материалов с высокой точностью является одной из важнейших задач современного материаловедения. Ее решение позволит, во-первых, эффективно разрабатывать материалы со свойствами, требуемыми для конкретных технических применений, а во-вторых, открывать неизвестные ранее перспективные материалы гораздо быстрее, чем это можно сделать экспериментальным путем. Использование алгоритмов МО и различных инструментов визуализации данных позволяет продвигаться в установлении и понимании зависимостей в цепочке: химический состав + параметры обра-

ботки → структура → свойства. Более того, часто МО позволяет найти скрытые корреляции, являющиеся незаметными для человека и простых статистических инструментов [9, 10]. Например, удалось добиться большого прогресса в определении связей между структурой и свойствами с помощью МО благодаря созданию Crystal Graph Convolutional Neural Networks (CGCNN) [11]. Таким образом, помимо разработки новых материалов и усовершенствования существующих, МО позволяет углубить понимание корреляции между структурой и свойствами, что является одной из задач науки о материалах. МО имеет здесь огромный потенциал, однако одно лишь его применение не гарантирует надежных и положительных результатов. При всех своих достоинствах данный подход имеет ряд ограничений и недостатков, которые будут рассмотрены в настоящей статье.

Крайне высокая динамика развития материаловедения, основанного на данных, появление новых областей применения, эволюция методов и подходов приводят к необходимости систематизации и анализа текущих результатов. Каждый год публикуются десятки обзоров по этой тематике. Разумеется, ни один отдельный обзор не способен охватить всего объема результатов, получаемых с помощью МО в области материаловедения, и описать все используемые инструменты. Стоит отметить, что подавляющее большинство работ направлено на разработку определенных материалов. В частности, полупроводников [12], материалов для хранения энергии [13], ферроэлектриков [14] и высокоэнтропийных сплавов [15] и др. Несмотря на то что инструменты МО применяли к разработке множества материалов, конкретные направления исследований все еще не сформировались. Поэтому информация, которая приводится в многочисленных обзорах, часто дублируется, в то время как некоторые темы остаются нераскрытыми. Одной из таких тем является разработка функциональных магнитных материалов с помощью МО. Данная обзорная статья посвящена анализу и обобщению результатов, достигнутых в области разработки подходов прогнозирования функциональных свойств в магнитных материалах с помощью МО. Кроме того, рассмотрены общие принципы организации работы по применению МО для прогнозирования свойств материалов, а также достоинства и недостатки такого подхода. Таким образом, данную статью можно рассматривать не только как обзор, но и частично как практическое руководство по организации исследований, целью которых является поиск возможности высокоточного прогнозиро-

вания свойств различных материалов на основе ряда параметров.

## 1. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ В ОБЛАСТИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ

МО часто определяют как подраздел искусственного интеллекта, который изучает разработку алгоритмов, позволяющих вычислительным машинам извлекать знания из данных и самостоятельно обучаться на основе опыта, без явного программирования, и использовать эти знания для прогноза новых, ранее неизвестных результатов. При разработке новых материалов с использованием машинного обучения чаще всего решают две задачи: регрессия и классификация, обе из которых попадают в категорию обучения на размеченных (labeled) данных или обучения с учителем (supervised machine learning). В таком случае они выглядят как множество пар независимых переменных (признаков, дескрипторов) и соответствующих им целевых переменных. Необходимо отметить, что для этих целей, помимо обучения с учителем, также могут быть использованы другие категории и подходы МО, такие как обучение без учителя (unsupervised learning), обучение с подкреплением (reinforcement learning), эволюционные алгоритмы (evolutionary algorithms) и другие.

Классификация позволяет разделять материалы по определенным категориям или типам, основываясь на наборе независимых переменных. Классификация материалов может быть полезна, например, при прогнозировании фазового состава [16] или принадлежности материала к определенному классу или категории в среде огромного массива данных. Например, установить на основе состава, является ли конкретное соединение типа  $AB_2C$  сплавом Гейслера [17].

Задача регрессии заключается в поиске отношения между зависимой переменной  $y$  и независимыми переменными  $X = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$  в предположении, что между ними имеется причинная связь. В общем случае такая связь может быть описана следующим образом:

$$y = f(X) + \varepsilon, \quad (1)$$

где  $f(X)$  — функция регрессии,  $\varepsilon$  — ошибка.

Цель обучения — создать наиболее подходящую функцию с минимальным значением  $\varepsilon$ . С помощью регрессии можно прогнозировать непрерывные характеристики материалов (зависимые переменные), такие как ширина запрещенной зоны [12], твердость [18], теплопроводность

[19], индукция насыщения [20] и любые другие свойства на основе набора входных данных (независимых переменных), например, химического состава, структурных дескрипторов и параметров термической обработки. Модели, в которых в качестве независимых переменных использован химический состав и параметры синтеза, можно объединить в одну группу, а модели, в которых независимые переменные извлекаются из структуры материала — в другую. Кроме того, возможно сочетание этих двух подходов.

Чаще всего для разработки моделей МО с целью прогноза свойств в магнитных материалах решается задача регрессии с помощью обучения с учителем. Поэтому практически вся нижеизложенная информация относится к этому вопросу.

### 1.1. Типичная схема исследований, направленных на прогнозирование свойств различных материалов с помощью МО

Процесс создания моделей МО, способных прогнозировать свойства материалов, обычно имеет несколько основных этапов (рис. 2). В первую очередь, необходимо каким-либо образом получить размеченные данные. Далее происходит этап очистки и подготовки данных, целью которого является повышение их качества и пригодности для обучения моделей МО. В этот этап, например, входит удаление сомнительных значений, устранение выбросов и больших разрывов между данными. После того как данные подготовлены, необходимо осуществить выбор наиболее подходящего алгоритма МО. Это можно сделать исходя из общих принципов работы разных алгоритмов и особенностей имеющихся данных (количество, характер распределения) путем сравнения основных метрик качества для



Рис. 2. План стандартного исследования, направленного на разработку новых материалов, путем разработки моделей для прогнозирования их свойств.

различных алгоритмов, обученных на валидационной выборке. Кроме того, после выбора наиболее подходящего алгоритма необходимо провести оптимизацию его гиперпараметров для достижения наилучшей производительности. Следующим этапом является собственно обучение выбранного алгоритма и аттестация на тестовой выборке для оценки качества прогноза.

Затем обученную модель используют для прогнозирования свойств с целью обнаружения новых сочетаний химических составов и образов. Крайне рекомендуется произвести экспериментальную валидацию обученной модели путем сравнения спрогнозированных значений с реальными результатами.

Опционально, полученные экспериментальные результаты можно также внести в исходную базу данных для ее увеличения и последующего повторения всех предыдущих этапов уже с использованием расширенной базы данных. Такой подход получил название активное обучение.

Конечной целью вышеописанного является разработка новых материалов и способов их обработки для достижения требуемых функциональных характеристик, что является последним этапом.

### *1.2. Данные для обучения моделей*

Как отмечено ранее, базы данных, используемые для обучения и валидации моделей МО при прогнозе свойств, должны содержать наборы переменных, отражающих, например, состав, параметры обработки или структурные дескрипторы (независимые переменные или признаки) и свойства, соответствующие каждому набору таких переменных (зависимые или целевые переменные). Таким образом, ключевым фактором для обеспечения высокой точности прогноза свойств в каких-либо материалах, в том числе магнитных, является наличие качественных баз данных. При планировании работы неизбежно возникает проблема поиска подходящих данных хорошего качества. Если исходная база данных содержит некорректные значения, то обученная на них модель будет не способна выполнять прогноз свойств реальных материалов с приемлемой точностью. Помимо очевидного требования к качеству данных, имеется также требование к их количеству. Как правило, имеется прямо пропорциональная зависимость между количеством данных и качеством прогноза свойств, оцененным по основным метрикам [21, 22]. Проблема заключается в том, что обычно в науке о материалах сложно создавать большие массивы данных, особенно в том случае, когда их источником является эксперимент [23]. Поэтому работа по обучению моделей МО в данной области зна-

ний часто ведется с использованием баз данных, близких по размеру к нижней допустимой границе. Уровень этой границы условен, поскольку зависит от качества данных, характера их распределения и корреляции между независимыми и зависимыми переменными, количества независимых переменных, а также от алгоритмов, которые планируется использовать. Существует мнение, что минимально допустимое количество наборов данных для обучения классических алгоритмов МО (которые не основаны на искусственных нейронных сетях) в материаловедении составляет порядка 100 [24, 25], тогда как для эффективного обучения алгоритмов глубокого обучения, основанных на нейронных сетях, требуется по меньшей мере 500 наборов данных [25]. Это связано с тем, что для качественной оптимизации параметров искусственных нейронных сетей (веса и значения смещений) в процессе обучения требуется большое количество данных [26]. Как правило, многие классические алгоритмы превосходят нейронные сети при малом количестве данных. По мере увеличения количества данных разница в точности прогноза сначала нивелируется, а затем алгоритмы, основанные на нейронных сетях, начинают превосходить классические. Таким образом, при планировании работы по прогнозу свойств с помощью МО и выборе подходящего алгоритма необходимо отталкиваться от имеющихся данных. В области науки о материалах возможные источники данных для обучения уместно разделить на три группы:

**Репозитории баз данных.** Готовые базы данных для обучения моделей МО с целью прогноза свойств можно найти на специализированных порталах, таких как Materials Project, AFWLOW, Citrination, Materials cloud, Fighare, Mendeley data и многие другие. Такие данные легко получить, и обычно они уже готовы к использованию. Проблемой является то, что возможности прогноза свойств в этом случае ограничены существующими данными. Кроме того, базы данных, находящиеся в открытом доступе, как правило, уже используются различными исследовательскими коллективами для обучения моделей, и получить новые уникальные результаты с использованием стандартных алгоритмов проблематично.

**Сбор данных из научной литературы.** Такой подход более вариативен, поскольку он позволяет получать данные для решения требуемой задачи даже в случае, когда репозитории не содержат подходящей информации. Основной проблемой данных, полученных таким образом, является их неоднородность и, в некоторых случаях, низкое качество. Это связано с тем, что, результаты, получаемые разными авторами, могут отличаться

из-за различий в условиях экспериментов и используемом оборудовании. Более подробно эта проблема обсуждается в разд. 4.1.

**Генерация новых данных.** Такие данные облашают максимальной надежностью и качеством по сравнению с предыдущими случаями (при условии правильно организованных экспериментов или расчетов). Можно получать данные любого характера, а не опираться на полученные ранее, что обеспечивает высокую вариативность такого подхода. Главной проблемой являются большие ресурсо-, время- и трудозатраты, особенно в случае экспериментальных исследований. Таким образом, получение больших массивов данных этим способом затруднительно.

Важно подчеркнуть, что при создании наборов данных для обучения моделей МО необходимо придерживаться принятых в научном сообществе правил, наиболее распространенные из которых обозначают аббревиатурой FAIR (Findable, Accessible, Interoperable, Reusable) [27].

### 1.3. Способы оценки качества моделей при прогнозе свойств

Для того чтобы оценивать прогнозирующую способность моделей, исходную выборку (еще до обучения) разбивают на три: обучающую (O), валидационную (B) и тестовую (T). Выборку O используют для обучения алгоритмов, B — для выбора алгоритмов и настройки гиперпараметров, T — для финальной оценки качества обученных моделей. Каждая из выборок представляет собой массив размеченных данных. Как правило используют соотношение O:B:T — 70:15:15, но допустимы и другие. На выборке O происходит обучение различных моделей машинного обучения, затем с помощью оценки по выборке B подбираются гиперпараметры и сравниваются разные алгоритмы для определения самого эффективного. После этих операций лучший алгоритм рассматривают как обученную рабочую модель. Затем в эту модель подают данные из выборки T с целью оценки способности прогноза целевого свойства на новых данных. Таким образом, сравниваются значения зависимой переменной из тестовой выборки с результатом прогноза модели, путем оценки точности с применением различных метрик, которые будут описаны ниже. Стоит отметить, что при увеличении размера T повышается надежность оценки, однако при этом из-за уменьшения количества данных, используемых в обучающей выборке, может ухудшиться качество модели, особенно в случае работы с небольшими базами данных.

Возможны также подходы, при которых валидационная выборка отсутствует. В таком случае

настройку гиперпараметров проводят с помощью кросс-валидации на обучающей выборке. Кросс-валидация бывает разных видов, наиболее простым и распространенным вариантом является  $k$ -fold. При таком подходе осуществляется  $k$ -кратное изменение подвыборок данных, используемых для обучения и для валидации. Обучающая выборка делится на  $k$  блоков, а каждой итерации проверки модели присуждается номер  $i$ , который лежит в промежутке от 1 до  $k$ . В свою очередь, в каждой итерации выбор блока данных  $t$ , который будет использован в качестве тестового, осуществляется как  $t=k-i$ . Чаще всего  $k$  выбираются в диапазоне от 5 до 10, оптимальное значение зависит от количества данных. На примере  $k=5$  в первой итерации обучающими данными будут блоки под номерами от 1 до 4, тогда  $t=5$ . На второй итерации данные для обучения это блоки 1–3 и 5,  $t=4$  и т.д. до  $i=5$ .

Вне зависимости от того, каким образом организована работа по обучению и валидации моделей МО, необходимо соблюдать одно правило, которое заключается в следующем: нельзя использовать тестовую выборку до того момента, пока каким-либо способом не будет выбран лучший алгоритм и комбинация гиперпараметров. В противном случае будет иметь место искусственная подгонка под наилучший результат на тестовой выборке, который не отражает реальную прогнозирующую способность модели. Многократное использование тестовой выборки с целью подгонки наилучших алгоритмов и гиперпараметров для достижения максимального качества прогноза может привести к тому, что несмотря на хорошие показатели метрик модели, она не будет способна к обобщению, то есть качественному прогнозу целевого свойства на новых данных.

Для оценки качества обученных моделей используют набор стандартных для регрессионного анализа метрик: коэффициент детерминации  $R^2$ , скорректированный (adjusted) коэффициент детерминации, среднеквадратичная ошибка (mean squared error, MSE), корень среднеквадратичной ошибки (root mean square error, RMSE), средняя абсолютная ошибка (mean absolute error, MAE) и средняя абсолютная процентная ошибка (mean absolute percent error, MAPE). Подробное описание данных метрик представлено ниже.

Коэффициент детерминации  $R^2$  является самым распространенным показателем оценки качества прогноза модели, который рассматривают как универсальную метрику. Он показывает, какую долю изменчивости зависимой переменной можно объяснить с помощью данной модели.  $R^2$ -находят по следующей формуле:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2}, \quad (2)$$

где  $y_i$  и  $\hat{y}_i$  — действительное и спрогнозированное значение,  $\bar{y}_i$  — среднее значение  $y$ ,  $n$  — количество образцов данных. Результатом вычисления  $R^2$  являются значения от 0 до 1, где 0 означает, что модель не имеет прогнозирующей способности, 1 — это идеальная модель, где все точки графика в координатах: спрогнозированное значение — действительное значение лежат на прямой линии.

Существует проблема оценки с помощью классического коэффициента детерминации, заключающаяся в том, что при увеличении количества независимых переменных происходит увеличение значения  $R^2$ , не связанное с увеличением качества прогноза [28]. По этой причине не вполне корректно использовать  $R^2$  для сравнения между собой моделей, обученных на массивах данных с разным количеством независимых переменных. Для решения этой проблемы был предложен adjusted, или скорректированный, коэффициент детерминаций:

$$R_{adj}^2 = 1 - \left(1 - R^2\right) \frac{N-1}{N-k-1}, \quad (3)$$

где  $N$  — объем выборки,  $k$  — количество независимых переменных.

Среднеквадратичная ошибка ( $MSE$ ) показывает отклонение прогноза от экспериментальных значений и рассчитывается путем суммирования квадратов разницы между ними:

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2, \quad (4)$$

Цель этой метрики — подчеркнуть большие ошибки, демонстрируемые моделью, за счет того, что разница между реальным и спрогнозированным значением возводится в квадрат. Однако по этой же причине данную метрику сложно интерпретировать, и по ее значениям не всегда удобно оценивать точность прогноза.

Существует аналогичная метрика, лишенная этого недостатка, а именно, корень среднеквадратичной ошибки ( $RMSE$ ), которая является квадратным корнем из  $MSE$ :

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}. \quad (5)$$

$RMSE$  метрика в отличие от  $MSE$  используется в случае, когда требуется сохранить размерность прогнозируемых параметров. Чем ниже значения  $MSE$  и  $RMSE$ , тем более точно модель делает прогноз.

Абсолютная средняя ошибка ( $MAE$ ) показывает точное отклонение между прогнозом и экспериментальным значением в тех же единицах измерения, что и измеряемый параметр (как и  $RMSE$ ), к примеру, при прогнозе  $H_c$  ее  $MAE$  будет иметь размерность А/м.  $MAE$  вычисляется по следующей формуле:

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i - \hat{y}_i|. \quad (6)$$

Существует также модификация  $MAE$  — средняя абсолютная процентная ошибка ( $MAPE$ ), которая показывает отклонение прогноза от реальных значений, как в процентах, так и в долях. Для получения значений в процентах  $MAPE$  рассчитывается по формуле:

$$MAPE = 100 \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|y_i - \hat{y}_i|}{y_i}. \quad (7)$$

Стоит отметить, что для оценки качества работы моделей на разных данных (и при прогнозировании разных свойств) правильно использовать  $R_{adj}^2$  и  $MAPE$ , поскольку они показывают качество прогноза без привязки к единицам измерения и нечувствительны к дополнительным параметрам, таким как количество независимых переменных. В то же время в рамках оценки качества различных моделей при работе с одними и теми же данными, удобно использовать  $MSE$ ,  $RMSE$  и  $MAE$ , поскольку они дают больше информации о точности прогноза.

Необходимо отметить, что в регрессионном анализе существует гораздо больше разнообразных метрик. Так, например, в модуле “metrics” в популярной библиотеке для анализа данных scikit-learn на сегодняшний момент реализовано 18 метрик для оценки качества регрессионных моделей. Выше приведены только основные, которые чаще всего встречаются в работах по прогнозированию свойств, в том числе и в магнитных материалах.

#### 1.4. Основные алгоритмы МО, используемые при прогнозе свойств

К настоящему моменту разработаны десятки различных алгоритмов для решения задачи регрессии, многие из которых используются при прогнозе свойств материалов, в том числе магнитных. Существует несколько подходов к их классификации. Один из наиболее простых подходов предполагает деление всего на две группы: классические алгоритмы и алгоритмы глубокого обучения. Классическими алгоритмами считаются те, которые не задействуют в своей работе искусственные нейронные сети (Artificial Neural Networks). Алгоритмами глубокого обучения,



Рис. 3. Классификация алгоритмов машинного обучения для решения задач регрессии.

напротив, называют любые алгоритмы, основанные на искусственных нейронных сетях. В свою очередь, в группе классических алгоритмов можно выделить подгруппу ансамблевых алгоритмов (рис. 3).

Ансамбли основаны на стратегии объединения нескольких базовых моделей (чаще всего деревьев решений), каждая из которых обучается на подмножестве данных, что позволяет получать более точные прогнозы. Существуют разные способы объединения, такие как bagging, boosting и другие, которые подробно описаны в работе [29]. В разных случаях наилучшую производительность при прогнозе свойств демонстрируют разные алгоритмы МО, поэтому нет универсального решения для всех задач. Часто в работах по прогнозированию свойств выбор оптимального алгоритма в каждом отдельном случае осуществляется путем перебора. Обучение набора алгоритмов и выбора наилучшего происходит путем их сравнения по результатам оценки метрик. Однако такой подход может приводить к излишним затратам времени при ограниченных вычислительных ресурсах. Несмотря на то, что при прогнозировании свойств материалов как правило используется малое количество данных, в некоторых случаях процесс обучения и, в особенности, настройка гиперпараметров, может занимать продолжительное время. Для того чтобы минимизировать эти издержки, необходимо перед первичным выбором подходящих алгоритмов анализировать исходные данные с точки зрения характера их распределения, наличия выбросов и по другим критериям. Затем по результатам анализа ограничивать список потенциально применимых к данному случаю алгоритмов на основе особенностей их работы. Более подробная информация по этому вопросу может быть найдена в работе [23].

В табл. 1 перечислены и расшифрованы названия алгоритмов, упоминаемых в статье.

Помимо того, что эти и другие алгоритмы можно использовать для предсказания свойств по отдельности, существует подход, позволяющий объединять прогноз сразу нескольких алго-

Таблица 1. Основные алгоритмы машинного обучения

Алгоритм	Расшифровка
SVR	Support Vector Regressor
KNN	K-Nearest Neighbors
LR	Linear Regression
DTR	Decision Tree Regressor
RFR	Random Forest Regressor
GB	Gradient Boosting
XGBoost	Extreme Gradient Boosting
LightGBM	Light Gradient-Boosting Machine
ANN	Artificial Neural Network
RNN	Recurrent Neural Network
CNN	Convolutional Neural Network
DNN	Deep Neural Network

ритмов в один общий результат. Модели, объединяющие несколько алгоритмов, называются составные или сложенные (stacked). В таком случае имеется две или более базовые модели, часто называемые моделями нулевого уровня, и метамодель, которая объединяет прогнозы базовых моделей, ее часто называют модель первого уровня. Задача метамодели состоит в том, чтобы в процессе обучения научиться наилучшим образом комбинировать прогнозы базовых моделей для достижения результата прогноза с минимальной ошибкой. Более подробная информация о таком подходе может быть найдена, например, в работе [30]. Такой подход довольно часто (но не всегда) показывает лучшую точность по сравнению с одиночными моделями.

По степени привлечения эмпирической информации модели МО, используемые для предсказания свойств, могут быть data-ориентированными (data-driven) и гибридными [31]. Data-ориентированные модели основаны исключительно на данных — их параметры подбираются в процессе обучения на основе имеющихся данных и как правило не имеют физической интерпретации. Поэтому их часто называют “черным ящиком” или эмпирическими моделями. Это наиболее распространенный и простой тип, который повсеместно используется в МО. Гибридная модель объединяет data-ориентированную модель МО и первопринципную модель. Первопринципные модели являются противоположностью data-ориентированных, поскольку они полностью основаны на фундаментальных законах физики, химии, термодинамики и др., а не на данных. Объединение этих двух подходов в гибридных моделях можно осуществлять разными способами и с разной целью. На-

пример, в data-ориентированную модель вводят ограничения, обусловленные физическими законами, для корректировки прогнозирования, или первопринципная модель корректируется с использованием data-ориентированной для изучения феномена, который неизвестен первой. Еще один способ — с помощью первопринципных вычислений и экспериментальных данных создается суррогатная модель (data-ориентированная), с помощью которой калибруется первопринципная модель и определяются расхождения между результатами моделирования и наблюдаемыми данными. Описанные в данном обзоре результаты в основном получены с помощью data-ориентированных моделей.

## 2. РАЗРАБОТКА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ СПЛАВОВ С ПОМОЩЬЮ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ.

По характеру перемагничивания магнитные материалы традиционно разделяют на магнитомягкие, магнитотвердые и полумагнитотвердые. Все они обладают разными наборами функциональных свойств, при этом конкретная комбинация требуемых характеристик зависит от условий эксплуатации материала. В разных ситуациях приоритет отдают разным свойствам. В любом случае, возможность знать свойства материала еще до его изготовления является крайне востребованной. Традиционно ведутся работы, направленные на разработку новых магнитных материалов с помощью классических вычислительных подходов [32, 33]. МО расширяет возможности данного направления. Например, было показано, что с помощью МО можно с хорошей точностью прогнозировать температуру Кюри ферромагнетиков на основе их состава [34]. В данном разделе обобщены и проанализированы результаты работ, опубликованных в научной литературе, целью которых было прогнозирование функциональных свойств магнитомягких и магнитотвердых материалов с помощью МО на основе набора независимых переменных (химический состав, параметры обработки, структурные дескрипторы).

### 2.1. Прогнозирование свойств в магнитомягких материалах

Магнитомягкие материалы играют ключевую роль в преобразовании энергии, широко используются в трансформаторах, электрических двигателях и многих других электротехнических устройствах [35]. По мере общемирового роста энергопотребления, а также развития тенденций к миниатюризации и появления новых областей применения электротехнических

устройств, возрастают потребность в разработке новых магнитомягких материалов и улучшении уже существующих. Такие материалы должны обладать низкой коэрцитивной силой  $H_c$ , высокой магнитной проницаемостью  $\mu$ , высокой магнитной индукцией  $B_s$ , низкой магнитострикцией  $\lambda$  и высоким электрическим сопротивлением  $\rho$ . Часто также важна высокая температура Кюри  $T_C$ . По этой причине МО обычно используют для прогноза именно этих свойств. Самой популярной группой магнитомягких материалов, в которых реализуются такие исследования, являются многокомпонентные сплавы типа FINEMET. В первую очередь, в этих сплавах стремятся повысить  $B_s$ , улучшить температурную стабильность магнитных свойств, при этом не допустив ухудшения остальных функциональных свойств и стеклообразующей способности. Главным инструментом воздействия на свойства сплавов этой группы является варьирование химического состава. Проблема заключается в том, что выбор оптимального состава, обеспечивающего требуемые свойства, осложнен огромным пространством возможных комбинаций. Это связано с тем, что на сегодняшний день при их разработке используют более двадцати различных элементов таких как Fe, Co, Ni, Si, B, Cu, Nb, P, Zr, V, Ge, Ga, Mn, Mo, W, Hf, C, Та и другие [36, 37]. Существуют определенные стратегии разработки химического состава новых сплавов, например частичное или полное замещение исходных элементов, входящих в состав FINEMET, способных выполнять аналогичные функции [36]. Поэтому количество возможных комбинаций существенно меньше, чем могло бы быть при равноценном использовании всех элементов. Тем не менее оно все еще слишком велико для того, чтобы имелась хотя бы гипотетическая возможность экспериментально исследовать все потенциально перспективные сочетания. Помимо состава можно варьировать параметры изготовления аморфных сплавов (например, скорость охлаждения расплава) и их термообработки, что еще сильнее увеличивает пространство возможных комбинаций переменных. В связи с этим прогнозирование свойств с помощью МО становится особенно актуальным, поскольку оно позволяет выбирать из огромного многообразия вариантов только те, которые с высокой вероятностью будут обладать требуемыми свойствами. Аморфные сплавы уже довольно давно являются объектом исследований с применением МО, например, при прогнозе стеклообразующей способности [38]. Однако работы по прогнозированию магнитных свойств в аморфных и частично кристаллизованных сплавах начались всего несколько лет назад. В

одной из первых работ по этой теме с целью прогноза  $B_s$  и температуры начала кристаллизации  $T_x$  была разработана модель на основе алгоритма XGBoost [39]. Для ее обучения использовали не только состав, но и другие расчетные показатели: усредненная разница атомных радиусов, концентрация валентных электронов, электроотрицательность и другие. Данные для обучения были взяты из литературы (252 состава), точность моделей ( $R^2$ ) составила 0.93 для  $B_s$  и 0.94 для  $T_x$ . Экспериментальная валидация на семи выбранных составах показала хорошее соответствие спрогнозированных и экспериментальных значений. В результате удалось разработать 2 сплава с сочетанием относительно высокой индукции насыщения ( $>1.4$  Тл) и высокой температурной стабильности ( $T_x > 800$  К), в частности сплав  $\text{Fe}_{77.05}\text{B}_{14.79}\text{Si}_{3.9}\text{Ta}_{1.5}\text{Zr}_{2.76}$ . В работе [40] были осуществлены попытки прогноза  $B_s$ ,  $H_c$ ,  $\lambda$ ,  $T_c$  и размера зерна магнитомягких сплавов типа FINEMET на основе железа. Данные для обучения алгоритмов были собраны из научных статей, посвященных разработке и исследованию подобных сплавов, опубликованных в период с 1988 по 2018 год. В качестве независимых переменных, в дополнение к составу, использовали параметры отжига (температуру и время) и толщину лент. Для обучения задействовали 5 различных алгоритмов, среди которых наилучшую производительность при прогнозе всех свойств, оцениваемую по величине  $R^2$ , продемонстрировал RFR. Экспериментальная валидация была реализована только для двух основных свойств  $B_s$  и  $H_c$  на нескольких составах, которые были получены с использованием обученных моделей и стохастической оптимизации. Показано, что в случае  $H_c$  спрогнозированная и реальная величины расходятся в несколько раз, а в случае  $B_s$  расхождение достигает 50%. Вероятно, причиной такого результата являлся неправильный выбор алгоритма и подбор гиперпараметров, а также некачественные данные. Тем не менее, несмотря на проблемы с точностью прогноза, данная работа, наряду с [39], показала возможности, которые открывает МО в области разработки и исследования новых многокомпонентных магнитомягких сплавов. С этого момента количество работ по данной тематике начало расти.

Наиболее часто усилия исследователей сосредоточены на поиске составов с повышенным значением  $B_s$  за счет разработки моделей МО для прогнозирования этого свойства [20, 41–45]. Это связано с тем, что низкая  $B_s$  в сплавах типа FINEMET по сравнению с электротехнической сталью, является одной из ключевых проблем. В этом случае для обучения моделей

всегда используют данные, собранные из научной литературы. Количество строк в таких базах данных варьируется в пределах нескольких сотен. Чаще всего в этих сплавах для обучения используют ансамблевые алгоритмы (RFR, XGBoost, LightGBM), поскольку они демонстрируют лучшую прогнозирующую способность среди остальных опробованных алгоритмов. В некоторых случаях высокие показатели основных метрик демонстрируют также искусственные нейронные сети, в частности ANN [46] и CNN [43].

Помимо  $B_s$ , довольно точно прогнозируют и другие свойства, в частности коэрцитивную силу [20, 46], температуру Кюри [44, 46] и магнитную проницаемость [46]. Это подтверждается как высокими метриками, полученными на тестовых данных ( $R^2 > 0.8$ ), так и результатами экспериментальной валидации.

В результате таких исследований был разработан ряд сплавов, обладающих экспериментально доказанным перспективным сочетанием свойств, например,  $\text{Fe}_{83}\text{B}_9\text{P}_3\text{C}_4\text{Nb}_1$  с  $B_s=1.71$  Тл и  $H_c=0.5$  А/м в нанокристаллическом состоянии [46]. Таким образом, продемонстрированы перспективы, которые открывает прогноз свойств с помощью МО в разработке многокомпонентных магнитомягких сплавов нового поколения.

Необходимо отметить, что прогноз магнитных свойств с помощью МО по отношению к другим группам магнитомягких материалов применяется гораздо реже. В первую очередь, это связано с отсутствием подходящих наборов данных, которые можно использовать для обучения. Существуют только отдельные работы по данному направлению. В одной из них авторы использовали алгоритм XGBoost для оптимизации параметров селективного лазерного сплавления магнитомягких композитов на основе порошка Fe–3.5Si–4.5Cr [47]. Для этого был реализован обширный эксперимент, в котором образцы изготавливали при варировании основных параметров данного метода, таких как концентрация кислорода, мощность лазера и скорость печати. У изготовленных образцов в форме колец изменили магнитные потери и проницаемость при разных частотах. В результате удалось создать базу данных, с помощью которой была успешно обучена модель, способная точно ( $R^2 > 0.85$ ) прогнозировать функциональные свойства магнитомягких композитов данного типа на основе параметров изготовления [47].

Единичными пока являются работы по прогнозу функциональных свойств в классических поликристаллических магнитомягких сплавах. Например, в работе [48] были впервые разработаны модели, которые способны с высокой

точностью прогнозировать магнитную поляризацию, коэрцитивную силу, начальную проницаемость и удельное электросопротивление в зависимости от состава в тройном сплаве FeSiAl.

## 2.2. Прогнозирование свойств в магнитотвердых материалах

В магнитотвердых материалах основными функциональными свойствами, помимо  $B_s$  и  $H_c$  (которая в данном случае должна быть как можно более высокой), являются остаточная индукция  $B_r$ , максимальное энергетическое произведение  $(BH)_{\max}$  и температура Кюри  $T_C$  [49]. Электротехническая промышленность критически зависит от данного класса материалов, что стимулирует их постоянное развитие. Современные широко используемые магнитотвердые материалы (главным образом 4f-3d-соединения SmCo и NdFeB в разных вариациях) содержат большое количество дорогих редкоземельных элементов, что негативным образом оказывается на их цене. Таким образом, в области разработки магнитотвердых материалов нового поколения необходимо решать две задачи: повышать функциональные свойства материалов и находить пути снижения содержания дорогих редкоземельных элементов. В этом направлении ведутся работы как по снижению доли редкоземельных элементов в составе сплавов [50], так и по разработке и исследованию материалов, не содержащих в составе редкоземельных элементов [51]. В связи с этим использование МО открывает широкие перспективы, поскольку такой подход может помочь быстро находить составы, которые будут обладать повышенными свойствами и/или сниженным содержанием редкоземельных металлов.

Первые работы в этом направлении начали появляться 10–15 лет назад [52, 53]. Здесь, как и в случае с магнитомягкими сплавами, часто применяется подход простого обучения моделей МО с использованием данных химического состава и параметров обработки. В частности, в работе [54] для обучения нейронной сети были задействованы массивы данных из литературы по постоянным магнитам на основе самария, полученным с помощью быстрой закалки из расплава. Данные делили по содержанию Nb, Ti и Zr для систем Sm–Fe–Co–Nb–N, Sm–Fe–Co–Ti–N и Sm–Fe–Co–Zr–N соответственно. Кроме того, был использован общий массив данных без ограничений по входящим в него химическим элементам, размером 805 строк. Помимо химического состава в качестве независимых переменных были задействованы параметры изготовления и обработки лент: скорость вращения колеса при разливке, температура, время отжига и другие. Прогнозируемыми свойствами были  $B_r$ ,

и коэрцитивная сила  $H_{cj}$ . В результате показано, что в данном классе сплавов можно довольно точно прогнозировать указанные свойства с помощью МО ( $R^2 > 0.83$ ). Исключением являются химические составы, которые сильно отличаются по содержанию элементов от составов, входящих в массив данных, используемых для обучения нейросети.

Зачастую преимуществом МО перед другими расчетными методами является более высокая точность. В работе [55] показано, что с помощью МО можно прогнозировать изменение  $T_C$  при замещении Fe и Nd в  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}_1$  другими элементами точнее, чем это позволяют сделать первопринципные расчеты. В данной работе опробовано большое количество алгоритмов МО, лучшие из них демонстрируют  $MAE$  около 15 К. В работе [56] эти же авторы разработали составную модель МО для высокоточного прогноза намагниченности насыщения при замещении железа различными элементами в аналогичной системе. Сравнение реальных и спрогнозированных величин поляризации насыщения показало, что  $MAE$  не превышает 0.1 Тл. Кроме того, ими был предложен способ прогнозирования плотности сплавов типа  $\text{TM}_{14}\text{RE}_2(\text{B}, \text{C})$  (TM — переходный металл, RE — редкоземельный элемент) на основе химического состава с помощью алгоритма линейной регрессии [57].

В большом количестве работ в области магнитотвердых материалов МО не является самостоятельным инструментом, а одним из элементов многоэтапной стратегии разработки новых составов и способов обработки сплавов с повышенными свойствами. Так, например, в работе [58] с помощью высокопроизводительного скрипинга (HTS) и расчетов функциональной теории плотности (DFT) было создано несколько тысяч фаз путем комбинаторной замены атомов в определенных положениях. В них определяли такие свойства, как намагниченность, константа анизотропии и энергия относительной фазовой стабильности. Эти данные были использованы для обучения алгоритма SVR. Такой подход позволил разработать ряд сплавов с термодинамически стабильной решеткой типа  $\text{ThMn}_{12}$ , с подходящим уровнем функциональных свойств и сниженным содержанием редкоземельных элементов. Используются также подходы, сочетающие микромагнитное моделирование и МО. В работе [59] с помощью пакета Mimax3 было генерировано 1000 микроструктур поликристаллов NdFeB, затем для каждой структуры смоделированы  $B$ – $H$ -кривые, из которых были получены значения  $H_c$  и  $(BH)_{\max}$ , а их использовали для обучения в качестве целевых

переменных. В качестве дескрипторов были использованы параметры, извлеченные из смоделированных микроструктур, такие как средний размер зерна и степень несоосности легких осей.

Аналогичный подход, сочетающий перво-принципные расчеты с моделированием и МО, был использован и в других работах [60–62]. Таким образом, исследователи успешно создают новые многообещающие методы разработки функциональных материалов. Например, в работе [60] с помощью подобного метода было разработано и синтезировано соединение  $\text{Fe}_3\text{CoB}_2$ , обладающее магнитной анизотропией  $K_1 = 1.2 \text{ МДж/м}^3$ , и поляризацией насыщения  $J_s = 1.39 \text{ Тл}$ .

Для ускорения и облегчения исследований, основанных на данных в области магнитотвердых материалов и разработки перспективных сплавов без редкоземельных элементов, в 2019 году была создана обширная база данных Novomag [63]. С ее помощью был получен ряд результатов, в частности, предложены соединения с высокой намагниченностью насыщения и константой анизотропии, которые могут быть потенциальной заменой традиционных магнитотвердых сплавов [64].

МО применяется также для прогнозирования свойств других магнитотвердых материалов, например, ферритов. В работе [65] разработана методика прогнозирования магнитных свойств гексаферритов стронция. Для этого был реализован обширный эксперимент, в котором при изготовлении порошка методом твердофазного

синтеза варьировали содержание  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  и тем самым состав конечного продукта. В синтезированных образцах измеряли  $B_s$  и  $H_{cj}$ , которые задействовали в качестве целевых переменных. Используемым алгоритмом был SVR с применением различных приемов оптимизации гиперпараметров. В результате удалось не только разработать модель для высокоточного прогноза  $B_s$  и  $H_{cj}$  в гексаферритах стронция в зависимости от состава, но и проанализировать влияние различных элементов на свойства.

Другими группами материалов, которые также становятся объектами подобных исследований, являются сплавы Гейслера [66, 67] и халькогениды на основе железа [68]. Например, в работе [67] с помощью алгоритма RFR и данных, собранных из литературы, прогнозировали магнитный момент, константу кристаллической решетки и энергию формирования фаз в сплавах Гейслера. На тестовых данных созданная модель демонстрирует значение  $R^2$  в диапазоне 0.80–0.94, что свидетельствует об ее эффективности. Тестирование показало, что при сравнении прогноза с расчетными и экспериментальными данными, взятыми из литературы, наблюдается высокая точность модели.

Описанные выше результаты, как для магнитомягких, так и для магнитотвердых сплавов обобщены в табл. 2. Они показывают, что МО применимо для прогнозирования магнитных свойств широкого круга материалов с разными структурными особенностями.

**Таблица 2.** Примеры использования машинного обучения для прогноза свойств различных магнитных материалов. Указано общее количество данных до разделения на выборки. Значение  $R^2$  приводится до второго знака после запятой без округления

Класс материалов	Прогнозируемое свойство	Кол-во данных	Алгоритм	$R^2$	Ссылка
Сплавы типа FINEMET	Магнитная индукция	252	XGBoost	0.93	[39]
Сплавы типа FINEMET	Температура кристаллизации	252	XGBoost	0.94	[39]
Сплавы типа FINEMET	Коэрцитивная сила	742	RFR	0.76	[40]
Сплавы типа FINEMET	Температура Кюри	114	RFR	0.78	[40]
Сплавы типа FINEMET	Проницаемость	441	RFR	0.58	[40]
Сплавы типа FINEMET	Магнитная индукция	295	RFR	0.86	[40]
Сплавы типа FINEMET	Магнитострикция	204	RFR	0.82	[40]
Сплавы типа FINEMET	Магнитная индукция	622	CNN	0.96	[43]
Сплавы типа FINEMET	Намагниченность	1045	ANN	0.98	[46]
Сплавы типа FINEMET	Коэрцитивная сила	217	ANN	0.9	[46]
Сплавы типа FINEMET	Температура Кюри	205	ANN	0.92	[46]
Сплавы типа FINEMET	Максимальная проницаемость	209	ANN	0.96	[46]
Магнитомягкий композит на основе FeSiCr	Потери при перемагничивании	624	XGBoost	0.93	[47]
Магнитомягкий композит на основе FeSiCr	Проницаемость	624	XGBoost	0.99	[47]

Окончание таблицы 2.

Класс материалов	Прогнозируемое свойство	Кол-во данных	Алгоритм	$R^2$	Ссылка
Сплав Fe–Si–Al	Коэрцитивная сила	122	ANN	0.93	[48]
Сплав Fe–Si–Al	Электросопротивление	104	ANN	0.98	[48]
Сплав Fe–Si–Al	Магнитная поляризация	65	ANN	0.96	[48]
Сплав Fe–Si–Al	Начальная проницаемость	147	ANN	0.89	[48]
Сплав Fe–Si–Al	Максимальная проницаемость	147	XGB	0.68	[48]
Быстрозакаленные сплавы Sm, Fe, Co, Nb	Остаточная индукция	81	ANN	0.83	[54]
Быстрозакаленные сплавы Sm, Fe, Co, Nb	Коэрцитивная сила	81	ANN	0.92	[54]
Быстрозакаленные сплавы Sm, Fe, Co, Ti	Остаточная индукция	97	ANN	0.85	[54]
Быстрозакаленные сплавы Sm, Fe, Co, Ti	Коэрцитивная сила	97	ANN	0.87	[54]
Быстрозакаленные сплавы Sm, Fe, Co, Zr	Остаточная индукция	126	ANN	0.74	[54]
Быстрозакаленные сплавы Sm, Fe, Co, Zr	Коэрцитивная сила	126	ANN	0.90	[54]
Быстрозакаленные сплавы Sm, Fe, Co, Nb	Остаточная индукция	81	ANN	0.83	[54]
Быстрозакаленные сплавы Sm, Fe, Co, Nb	Коэрцитивная сила	81	ANN	0.92	[54]
Быстрозакаленные сплавы Sm, Fe, Co, Ti	Остаточная индукция	97	ANN	0.85	[54]
Быстрозакаленные сплавы без ограничения входящих в состав элементов	Остаточная индукция	805	ANN	0.95	[54]
Быстрозакаленные сплавы без ограничения входящих в состав элементов	Коэрцитивная сила	805	ANN	0.92	[54]
Магнитотвердые соединения типа 14:2:1	Температура Кюри	449	Stacked (4 базовых модели)	0.95	[55]
Магнитотвердые соединения типа 14:2:1	Намагниченность	198	Stacked (4 базовых модели)	0.97	[56]
Магнитотвердые соединения типа 14:2:1	Плотность	189	LR	0.97	[57]
Nd2Fe14B	Коэрцитивная сила	1000	Kernel ridge regression	0.89	[59]
Nd2Fe14B	Максимальное энергетическое произведение	1000	ANN	0.87	[59]
Гексаферрит стронция	Коэрцитивная сила	145	SVR	0.98	[65]
Гексаферрит стронция	Намагниченность	145	SVR	0.99	[65]
Халькогениды на основе железа	Магнитный момент	4348	Stacked, (6 базовых моделей)	0.94	[68]

### 3. ПЕРСПЕКТИВЫ И ПРОБЛЕМЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МО ПРИ РАЗРАБОТКЕ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

С момента появления концепции искусственного интеллекта в 1950-х годах его развитие сопровождается волнобразным изменением интереса к этой области [69]. Периоды упадка

получили название “зима искусственного интеллекта”, тогда как периоды повышенного интереса и бурного развития, напротив, называют “весна ...” или “лето искусственного интеллекта”. В настоящее время наблюдается очередная “весна”, которая по уровню вовлеченности как научных и инженерных сообществ, так и общества в целом, вероятно, превосходит все пре-

дыдущие подобные периоды. Дополнительный ажиотаж также создают недавние успехи популярных языковых моделей Generative Pretrained Transformer (например, GPT-3, GPT-4 и многие другие) [70].

Разумеется, такой всплеск интереса к МО распространяется на разные области, в том числе и на науку о материалах. Это связано, главным образом, с теми успехами, которых уже удалось добиться за последние десять лет в этом направлении. В свою очередь, возможность достижения успехов обусловлена сочетанием по меньшей мере трех факторов:

1. Уровень развития аппаратного обеспечения (hardware), обеспечивающий широкий доступ к вычислительным возможностям, достаточным для обучения как классических алгоритмов, так и глубоких искусственных нейронных сетей. Этому также способствует развитие GPU вычислений, которые хорошо подходят для перемножения матриц, что требуется при работе с нейронными сетями [71].

2. Уровень развития программного обеспечения (software). В результате работы множества исследователей и разработчиков к настоящему моменту создано большое количество алгоритмов, демонстрирующих отличные результаты на разнообразных данных. Разрабатываются как новые алгоритмы и архитектуры, например, XGBoost [72] или автокодировщик (Autoencoder) [73], так и специализированные алгоритмы и пайплайны (pipeline) для прогноза свойств материалов, такие как CrabNet [74], Modnet [22], Automatminer [75]. Еще более важным фактором в контексте развития прикладного МО, в том числе при прогнозе свойств различных материалов, является развитие инструментов, позволяющих использовать алгоритмы машинного обучения, включая искусственные нейронные сети, без большого опыта в области программирования. Развитие таких библиотек как Scikit-learn, PyTorch, TensorFlow и многих других, кардинально понизило порог входа в прикладное МО, за счет чего специалисты из разных областей науки могут легко использовать этот инструмент в своих целях и вносить вклад в развитие направления.

3. Накопление большого количества данных в разных областях. В материаловедении к настоящему моменту имеется возможность создавать базы данных большого объема, например, такие ресурсы как AFLOW [76] и Materials Project [77] содержат расчетные данные для сотен тысяч соединений. За счет того, что многие группы материалов исследуются уже десятки лет, сегодня появилась возможность создавать базы данных достаточного размера на основе опубликованных экспериментальных и теоретических результатов.

Однако на волне повышенного интереса и ажиотажа вокруг МО крайне важно понимать все ограничения и недостатки данного инструмента для того, чтобы правильно его использовать.

### *3.1. Проблемы, связанные с качеством и количеством данных*

Для обучения моделей используют массив данных, каждая строка которого содержит набор независимых переменных и целевое свойство.

Часто для создания таких объектов используется информация из опубликованных статей [78, 79]. Проблем у такого подхода несколько. Во-первых, в научном сообществе принято публиковать только успешные результаты. Это приводит к тому, что неудачные результаты экспериментов при разработке новых материалов в лучшем случае остаются в архивах лабораторий и не попадают в открытый доступ. Такая предвзятость отчетности (*reporting bias*) приводит к сильному искажению статистического распределения данных, что плохо сказывается на процессе обучения алгоритмов. В работах [80, 81] показано, что включение неудачных результатов в массив данных позволяет существенно повысить прогнозирующую способность моделей. При таком подходе *MAE* и *R<sup>2</sup>* в некоторых случаях могут улучшаться более чем на 50% по сравнению с моделями, обученными только на “хороших” данных. Для решения этой проблемы необходимо повсеместное внедрение практики сохранения и структурирования неудачных результатов с последующим их размещением в открытом доступе. В последние годы начали появляться возможности публикации таких результатов, например, журнал ACS Omega, или группа журналов The All Results Journals.

Еще одной проблемой при формировании больших данных в материаловедении является их неоднородность. Как правило, исследователи не располагают большими объемами достоверных, полученных при одинаковых условиях данных. Чтобы сформировать массивы данных приемлемого размера, приходится пренебрегать такими факторами, как различия в оборудовании, незначительные различия в условиях эксперимента, разница в исследовательских протоколах или отсутствие некоторых подробностей процессов изготовления образцов и измерения свойств. Однако даже в таком случае количество данных, которые можно реально использовать для обучения остается невысоким. Например, в работе [40] с использованием информации из статей, опубликованных с 1988 по 2018 годы, была создана база данных размером 1440 строк, посвященная аморфным/нанокристаллическим сплавам типа FINEMET. Однако из-за различий в условиях,

при которых данные были получены, и отсутствия необходимой информации, часть данных была исключена, а часть упрощена. В результате для обучения моделей были использованы наборы данных размером от 114 до 802 строк, в зависимости от прогнозируемого свойства.

Во-вторых, возникает проблема с качеством данных. Результаты, полученные разными научными группами, даже в случае одних и тех же образцов и методов исследования, часто могут различаться. Это показывают результаты round-robin тестов, например, расхождение значений магнитострикции образцов электротехнической стали, полученных одним и тем же методом в девяти различных лабораториях, достигает 5% [82]. Эту проблему можно минимизировать путем использования баз данных, полученных в рамках одного эксперимента.

Еще одной проблемой при создании баз данных с использованием экспериментальных результатов является сложность исчерпывающего представления всех условий эксперимента в виде количественных или категоризованных параметров, которые можно подавать в модель МО. Можно легко использовать некоторые параметры, такие как температура или длительность изотермического отжига, в качестве количественных независимых переменных. Однако в некоторых случаях извлекать независимые переменные из методики изготовления образцов гораздо сложнее. Например, в случае многоступенчатых отжигов, когда варьируется скорость нагрева, температура, время выдержки и скорость охлаждения на разных стадиях термообработки. Таким образом, часть данных неизбежно теряется. Для решения этой проблемы недавно была предложена идея использования инструментов обработки естественного языка в дополнение к классическим количественным и категоризированным параметрам [83].

В целом, вышеобозначенные проблемы можно нивелировать за счет использования базы данных, созданной в рамках одного обширного эксперимента одним коллективом исследователей на одном оборудовании в одинаковых известных условиях, как было сделано, например, в работах [47, 48, 65]. Качество таких данных выше, чем при создании базы данных на основе литературных источников, однако основной минус этого подхода — он время- и ресурсозатратен. Это приводит к тому, что количество данных, которые можно получить, сильно ограничено. Таким образом, удается повышать качество данных цепной уменьшения (как правило) их количества.

В случае когда источником данных являются расчеты, например, методом DFT, размер создаваемых баз данных существенно возрастает по

сравнению со случаем, когда источник данных — эксперимент, иногда на несколько порядков. Такой подход также лишен недостатков, связанных с разнородностью данных при условии, если все расчеты проводили при одинаковых параметрах. В целом, сочетание первопринципных расчетов и МО позволяет существенно ускорять расчеты и получать новые результаты [58, 68]. Однако в области прогноза функциональных свойств материалов потенциал такого подхода ограничен. Как правило, наблюдаются расхождения между значениями свойств, полученных с помощью расчетов и экспериментально. Если такие данные использовать для обучения моделей МО, это расхождение, в свою очередь, будет накладываться на расхождение, которое неизбежно имеется между прогнозом МО и реальным значением. Это может привести к тому, что модель, обученная на таких данных, не будет способна с требуемой точностью предсказывать свойства реальных материалов для их практического использования.

### *3.2. Проблемы интерпретируемости машинного обучения*

Алгоритмы МО способны быстро и эффективно решать задачи поиска корреляций в многомерном пространстве и прогнозировать свойства на основе комбинации переменных. Однако проблемой, за которую часто критикуют работы по использованию МО, является то, что создание модели, которая путем нахождения корреляции между независимыми и зависимыми переменными способна с хорошей точностью прогнозировать определенные свойства, не приводит к получению нового научного знания. Это связано с низкой интерпретируемостью ряда алгоритмов МО, многие из них (в основном искусственные нейронные сети) обладают большим потенциалом в решении задач регрессии, но при этом являются “черным ящиком”, поскольку отсутствует возможность напрямую понять, каким образом обученная модель принимает решения.

Необходимо отметить, что эта проблема в полной мере еще не решена, однако в последние годы активно разрабатываются подходы, направленные на повышение интерпретируемости моделей МО [84]. Этого добиваются путем сочетания нескольких подходов. Для этого осуществляют замену (или дополнение) признаков, отвечающих содержанию различных химических элементов, на признаки, которые вычисляются на основе химического состава (концентрация валентных электронов, электроотрицательность, разница атомных размеров, усредненная температура плавления, энтальпия смешения и другие). С точки зрения инструментов это мож-

но делать вручную либо с использованием готовых пакетов для преобразования химического состава в векторы в многомерном пространстве, например, CBFV или matminer.featureizers. Затем модель, обученная с использованием этих параметров, применяют для оценки вклада каждого отдельного параметра в прогнозируемое свойство. Это позволяет делать выводы о механизмах формирования свойств в данных материалах. Такой подход был использован во многих работах, в том числе по магнитным материалам [20, 39]. С точки зрения инструментов, для этого чаще всего используют либо функцию *importance*, встроенную в библиотеку Scikit-learn, которая позволяет оценивать вклад каждой независимой переменной в решения, принимаемые ансамблевыми моделями, либо так называемые SHAP величины. В основе этого метода лежит определение значений Шепли [86], которые используются в теории игр. Еще одним методом является LIME (Local Interpretable Model-agnostic Explanations) [87]. В целом за последнее время удалось достигнуть существенного прогресса в повышении интерпретируемости моделей МО, используемых при прогнозе свойств и соответственно в получении новой научной информации из работ, основанных на данных [85]. С учетом бурного развития методов и инструментов, используемых в МО, существуют основания ожидать дальнейшего прогресса в решении этой проблемы.

### *3.3. Перспективы подхода прогнозирования свойств с помощью МО и общие рекомендации по организации таких исследований*

В данной статье приведено много примеров успешного использования алгоритмов МО для прогнозирования свойств различных магнитных материалов. Большинство работ, в которых были реализованы такие исследования, опубликованы за последние несколько лет, что демонстрирует актуальность и динамику развития этого направления. Более того, в обзоре не освещено направление разработки новых магнитных материалов со специальными свойствами, например, с гигантским магнитокалорическим эффектом [88], с помощью МО, которое также активно развивается в последние годы. Тем не менее остается еще много нерешенных задач. Во-первых, с точки зрения объектов таких исследований. К настоящему моменту практически отсутствуют работы по прогнозу свойств в традиционных поликристаллических магнитомягких сплавах. В данном случае не всегда имеется возможность варьировать химический состав в широком диапазоне, и соответственно использовать его в качестве независимых пере-

менных для МО. Однако можно использовать схему: параметры обработки — функциональные свойства. Такой подход мог бы быть востребован при разработке путей повышения свойств электротехнической стали Fe–Si, производимой в промышленных масштабах. Для этого необходимо создание баз данных, содержащих изменяющиеся параметры обработки, такие как степень деформации при прокатке, температура, длительность и атмосфера отжигов, и многие другие с соответствующими каждому набору параметров свойствами. Во-вторых, необходимо повышать точность разрабатываемых моделей МО и улучшать их обобщающую способность. В общем случае для этого необходимо повышать качество и количество данных, а также использовать оптимальные алгоритмы и гиперпараметры для конкретных данных. Одним из перспективных направлений развития МО, которое может помочь решить обозначенные проблемы, является машинное обучение на основе физики (*physics informed machine learning*) [89]. Данное направление находится на пересечении физики и МО. В ее сути лежит внедрение физики в модели машинного обучения, чтобы повысить их качество, фактически создаются гибридные модели, о которых упоминали в разделе 1.4. С одной стороны, такой подход позволяет уменьшать размеры выборки и повышать точность модели, с другой стороны, упростить интерпретируемость обученных моделей, что может приводить к открытию новых физических моделей. Реализация внедрения физики в машинное обучения заключается в том, что в модель вводятся физические формулы в явном виде, чтобы она учитывала их при принятии решений. Повышение интерпретируемости обусловлено извлечением полученных формул из модели. Более подробная информация по данной теме может быть найдена в работах [89–91].

Существует несколько рекомендаций, которых нужно придерживаться при обучении моделей МО прогнозировать свойства различных материалов:

1. Большое внимание необходимо уделять качеству данных, которое в данном случае зачастую даже более важно, чем их количество. Для этого базы данных необходимо подвергать тщательному анализу и осуществлять очистку от заведомо ненадежных данных. С точки зрения эффективности обучения алгоритмов, лучше уменьшить исходный массив данных на несколько строк, чем реализовать обучение на некачественных данных. Необходимо также осуществлять преобразование данных (стандартизация, нормализация) с целью минимизации влияния выбросов и, по возможности, приближения распределе-

ния данных к Гауссовому. Некоторые алгоритмы особенно чувствительны к характеру распределения данных (SVM, ANN).

2. Нельзя во всех случаях ожидать наилучшего качества прогнозирования от одного и того же алгоритма. На каждого новых данных необходимо тестировать различные алгоритмы. Кроме того, большое внимание необходимо уделять подбору гиперпараметров, поскольку разница в качестве обучения одного и того же алгоритма на одних и тех же данных при разных гиперпараметрах существенна. Для эффективного подбора гиперпараметров можно использовать стандартные инструменты, такие как random search и grid search, а также специальные библиотеки и сервисы, например, Optuna и comet.ml.

3. Крайне важно не настраивать гиперпараметры по тестовой выборке, для этого следует использовать либо третью выборку (валидационную), либо кросс-валидацию на данных для обучения. В противном случае существует риск снижения обобщающей способности модели, настроенной таким образом.

4. Для оценки качества обученной модели нельзя полагаться только на метрики. Делать вывод о применимости модели для прогнозирования свойств реальных материалов можно только после экспериментальной валидации.

## ВЫВОДЫ

В статье продемонстрированы широкие возможности, которые открывает МО в области прогнозирования функциональных свойств магнитных материалов. Показано, что в магнитомягких и магнитотвердых сплавах удается с высокой точностью прогнозировать намагниченность насыщения, коэрцитивную силу, остаточную индукцию, температуру Кюри и другие свойства, главным образом на основе химического состава и набора параметров изготовления и обработки образцов. Даны рекомендации по организации работы прогноза свойств с использованием МО и рассмотрены основные проблемы, которые могут возникать.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства Науки и Высшего Образования Российской Федерации (Шифр “Магнит”, номер 122021000034-9).

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Agrawal A., Choudhary A. Perspective: Materials informatics and big data: Realization of the “fourth para-

adigm” of science in materials science // APL Materials. 2016. V. 4. P. 053208.

2. Ziatdinov M., Dyck O., Maksov A., Li X., Sang X., Xiao K., Unocic R.R., Vasudevan R., Jesse S., Kalinin S.V. Deep Learning of Atomically Resolved Scanning Transmission Electron Microscopy Images: Chemical Identification and Tracking Local Transformations // ACS Nano. 2017. V. 11. P. 12742–12752.
3. Chen X., Xu S., Shabani S., Zhao Y., Fu M., Millis A.J., Fogler M.M., Pasupathy A.N., Liu M., Basov D.N. Machine Learning for Optical Scanning Probe Nanoscopy // Adv. Mater. 2022. V. 35. P. 2109171.
4. Wu Y., Liu J., Wei Y., An D., Duan Y., Li W., Li B., Chen Y., Wei Q. Intelligent control method of underwater inspection robot in netcage. Aquac. Res. John Wiley & Sons, Ltd, 2022. V. 53. P. 1928–1938.
5. Gibert X., Patel V.M., Chellappa R. Deep Multitask Learning for Railway Track Inspection // IEEE trans Intell Transp Syst. 2017. V. 18. P. 153–164.
6. Deringer V.L., Caro M.A., Csányi G. Machine Learning Interatomic Potentials as Emerging Tools for Materials Science // Adv. Mater. 2019. V. 31. P. 1902765.
7. Balyakin I.A., Vlasov M.I., Pershina S. V., Tsymbarenko D.M., Rempel A.A. Neural network molecular dynamics study of LiGe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: Investigation of structure // Comput. Mater. Sci. 2024. V. 239. P. 112979.
8. Balyakin I.A., Ryltsev R.E., Chtchelkatchev N.M. Liquid–Crystal Structure Inheritance in Machine Learning Potentials for Network-Forming Systems // JETP Letters. 2023. V. 117. P. 370–376.
9. Tamura R., Watanabe M., Mamiya H., Washio K., Yano M., Danno K., Kato A., Shoji T. Materials informatics approach to understand aluminum alloys // Sci. Technol. Adv. Mater. 2020. V. 21. P. 540–551.
10. Gubernatis J.E., Lookman T. Machine learning in materials design and discovery: Examples from the present and suggestions for the future // Phys. Rev. Mater. 2018. V. 2. P. 120301.
11. Xie T., Grossman J.C. Crystal Graph Convolutional Neural Networks for an Accurate and Interpretable Prediction of Material Properties // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 120. P. 145301.
12. Wang T., Zhang K., Thé J., Yu H. Accurate prediction of band gap of materials using stacking machine learning model // Comput. Mater. Sci. 2022. V. 201. P. 110899.
13. Liu Y., Guo B., Zou X., Li Y., Shi S. Machine learning assisted materials design and discovery for rechargeable batteries // Energy Stor. Mater. 2020. V. 31. P. 434–450.
14. He J., Li J., Liu C., Wang C., Zhang Y., Wen C., Xue D., Cao J., Su Y., Qiao L., Bai Y. Machine learning identified materials descriptors for ferroelectricity // Acta Mater. 2021. V. 209. P. 116815.
15. Liu X., Zhang J., Pei Z. Machine learning for high-entropy alloys: Progress, challenges and opportunities // Prog. Mater. Sci. 2023. V. 131. P. 101018.

16. Krishna Y.V., Jaiswal U.K., Rahul R.M. Machine learning approach to predict new multiphase high entropy alloys // *Scr. Mater.* 2021. V. 197. P. 113804.
17. Oliynyk A.O., Antono E., Sparks T.D., Ghadbeigi L., Gaulois M.W., Meredig B., Mar A. High-Throughput Machine-Learning-Driven Synthesis of Full-Heusler Compounds // *Chem. Mater.* 2016. V. 28. P. 7324–7331.
18. Bhattacharya S.K., Sahara R., Božić D., Ružić J. Data analytics approach to predict the hardness of copper matrix composites // *Metallurgical and Materials Engineering* 2020. V. 26. P. 357–364.
19. Antunes L.M., Vikram, Plata J.J., Powell A.V., Butler K.T., Grau-Crespo R. Machine Learning Approaches for Accelerating the Discovery of Thermoelectric Materials // *ACS Symp. Ser.* 2022. V. 1416.
20. Zhang N., He A., Zhang G., Cai P., Zhang B., Ling Y., Dong Y., Li J., Man Q., Shen B. Interpretable machine learning-assisted design of Fe-based nanocrystalline alloys with high saturation magnetic induction and low coercivity // *J Mater. Sci. Technol.* 2024. V. 188. P. 73–83.
21. Murdock R.J., Kauwe S.K., Wang A.Y.T., Sparks T.D. Is Domain Knowledge Necessary for Machine Learning Materials Properties? // *J. Theor. Comput. Chem.* 2020. V. 9. P. 221–227.
22. De Breuck P.P., Hautier G., Rignanese G.M. Materials property prediction for limited datasets enabled by feature selection and joint learning with MODNet // *NPJ Comput. Mater.* 2021. V. 7. P. 83.
23. Xu P., Ji X., Li M. Small data machine learning in materials science // *NPJ Comput. Mater.* 2023. V. 9. P. 42.
24. Zhang Y., Ling C. A strategy to apply machine learning to small datasets in materials science // *NPJ Comput. Mater.* 2018. V. 4. P. 25.
25. Choudhary K., DeCost B., Chen C., Jain A., Tavazza F., Cohn R., Park C.W., Choudhary A., Agrawal A., Billinge S.J.L., Holm E., Ong S.P., Wolverton C. Recent advances and applications of deep learning methods in materials science // *NPJ Comput. Mater.* 2022. V. 8. P. 59.
26. Emmert-Streib F., Yang Z., Feng H., Tripathi S., Dehmer M. An Introductory Review of Deep Learning for Prediction Models With Big Data // *Front. Artif. Intell.* 2020. V. 3.
27. Wilkinson M.D., Dumontier M., Aalbersberg I., Appleton G., Axton M., Baak A., Blomberg N., Boiten J.W., da Silva Santos L.B., Bourne P.E., Bouwman J., Brookes A.J., Clark T., Crosas M., Dillo I., Dumon O., Edmunds S., Evelo C.T., Finkers R., Gonzalez-Beltran A., Gray A.J.G., Groth P., Goble C., Grethe J.S., Heringa J., Hoen P.A.C., Hooft R., Kuhn T., Kok R., Kok J., Lusher S.J., Martone M.E., Mons A., Packer A.L., Persson B., Rocca-Serra P., Roos M., van Schaik R., Sansone S.A., Schultes E., Sengstag T., Slater T., Strawn G., Swertz M.A., Thompson M., van der Lei J., van Mulligen E., Velterop J., Waagmeester A., Wittenburg P., Wolstencroft K., Zhao J., Mons B. The FAIR Guiding Principles for scientific data management and stewardship // *Sci. Data.* 2016. V. 3. P. 160018.
28. Miles J. R Squared, Adjusted R Squared / Wiley Stats-Ref: Statistics Reference Online. 2014.
29. Mienye I.D., Sun Y. A Survey of Ensemble Learning: Concepts, Algorithms, Applications, and Prospects // *IEEE Access*. 2022. V. 10. P. 99129–99149.
30. Ting K.M., Witten I.H. Issues in stacked generalization // *J. Artif. Intell. Res.* 1999. V. 10. P. 271–289.
31. Bradley W., Kim J., Kilwein Z., Blakely L., Eydenberg M., Jalvin J., Laird C., Boukouvala F. Perspectives on the integration between first-principles and data-driven modeling // *Comput. Chem. Eng.* 2022. V. 166. P. 107898.
32. Rahamanian Koshkaki S., Allahyari Z., Oganov A.R., Solozhenko V.L., Polovov I.B., Belozerov A.S., Katanin A.A., Anisimov V.I., Tikhonov E.V., Qian G.-R., Maksimtsev K.V., Mukhamadeev A.S., Chukin A.V., Korolev A.V., Mushnikov N.V., Li H. Computational prediction of new magnetic materials // *J. Chem. Phys.* 2022. V. 157. P. 124704.
33. Zhang H. High-throughput Design of Magnetic Materials // *Electron. Struct.* 2021. V. 3. P. 033001.
34. Nelson J., Sanvito S. Predicting the Curie temperature of ferromagnets using machine learning // *Phys. Rev. Mater.* 2019. V. 3. P. 104405.
35. Silveyra J.M., Ferrara E., Huber D.L., Monson T.C. Soft magnetic materials for a sustainable and electrified world // *Science*. 2018. V. 362. P. 6413.
36. Gheiratmand T., Hosseini H.R.M. Finemet nanocrystalline soft magnetic alloy: Investigation of glass forming ability, crystallization mechanism, production techniques, magnetic softness and the effect of replacing the main constituents by other elements // *JMMM*. 2016. V. 408. P. 177–192.
37. Qi X., You J., Zhou J., Qiu K., Cui X., Tian J., Li B. A Review of Fe-Based Amorphous and Nanocrystalline Alloys: Preparations, Applications, and Effects of Alloying Elements // *Phys Status Solidi A*. 2023. V. 220. P. 2300079.
38. Hart G.L.W., Mueller T., Toher C., Curtarolo S. Machine learning for alloys // *Nat. Rev. Mater.* 2021. V. 6. P. 730–755.
39. Lu Z., Chen X., Liu X., Lin D., Wu Y., Zhang Y., Wang H., Jiang S., Li H., Wang X., Lu Z. Interpretable machine-learning strategy for soft-magnetic property and thermal stability in Fe-based metallic glasses // *NPJ Comput. Mater.* 2020. V. 6. P. 187.
40. Wang Y., Tian Y., Kirk T., Laris O., Ross J.H., Noebe R.D., Keylin V., Arróyave R. Accelerated design of Fe-based soft magnetic materials using machine learning and stochastic optimization // *Acta Mater.* 2020. V. 194. P. 144–155.
41. Li X., Shan G., Shek C.H. Machine learning prediction of magnetic properties of Fe-based metallic glasses considering glass forming ability // *J. Mater. Sci. Technol.* 2022. V. 103. P. 113–120.

42. *Li X., Shan G., Pang S., Shek C.H.* Efficient property-oriented optimization of magnetic high-entropy metallic glasses via a multi-stage design strategy // *Appl. Mater. Today.* 2023. V. 35. 101977.
43. *Nam C.* Convolutional neural network guided prediction of saturation magnetic flux density of Fe-based metallic glasses // *Comput. Mater. Sci.* 2023. V. 225. P. 112198.
44. *Pang B., Long Z., Long T., He R., Liu X., Pan M.* Accelerated discovery of Fe-based amorphous/nanocrystalline alloy through explicit expression and interpretable information based on machine learning // *Mater. Des.* 2023. V. 231. P. 112054.
45. *Nam C.* Deep learning-based prediction of saturation magnetic flux density in Fe-based metallic glasses via transfer learning // *Mater. Chem. Phys.* 2024. V. 315. P. 129076.
46. *Tang Y., Wan Y., Wang Z., Zhang C., Han J., Hu C., Tang C.* Machine learning and Python assisted design and verification of Fe-based amorphous/nanocrystalline alloy // *Mater. Des.* 2022. V. 219. P. 110726.
47. *Chang T.W., Liao K.W., Lin C.C., Tsai M.C., Cheng C.W.* Predicting magnetic characteristics of additive manufactured soft magnetic composites by machine learning // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2021. V. 114. P. 3177–3184.
48. *Milyutin V.A., Bures R., Faberova M., Bircakova Z., Molcanova Z., Kunca B., Stashkova L.A., Kollar P., Fuzer J.* Machine learning assisted optimization of soft magnetic properties in ternary Fe–Si–Al alloys // *J. Mater. Res. Technol.* 2024. V. 29. P. 5060–5073.
49. *Coey J.M.D.* Hard magnetic materials: A perspective // *IEEE Trans. Magn.* 2011. V. 47. P. 4671–4681.
50. *Protasov A.V., Popov A.G., Volegov A.S., Gaviko V.S., Shitov A.V., Golovnya O.A.* The Microstructure and Magnetic Properties of the Strip-Cast (Sm,Zr)<sub>(Fe,Co)10.3Ti0.7</sub> Alloy // *Phys. Met. Metallogr.* 2023. V. 124. P. 15–21.
51. *Mohapatra J., Liu J.P.* Rare-Earth-Free Permanent Magnets: The Past and Future // *Handbook of Magnetic Materials.* 2018. V. 27. P. 1–57.
52. *Huiyu W., Yuanhua R., Jianfeng P.* NdFeB magnet composite design based on BP network / Proceedings — International Conference on Intelligent Computation Technology and Automation. 2008. P. 204–208.
53. *Cheng W.* Prediction of magnetic remanence of Nd-FeB magnets by using novel machine learning intelligence approach — Support vector regression // Proceedings of 2014 IEEE 13th International Conference on Cognitive Informatics and Cognitive Computing. 2014. P. 431–435.
54. *Hosokawa H., Calvert E.L., Shimojima K.* Machine learning prediction for magnetic properties of Sm-Fe-N based alloys produced by melt spinning // *JMM.* 2021. V. 526. P. 167651.
55. *Choudhary A.K., Kini A., Hohs D., Jansche A., Bernthalter T., Csizsár O., Goll D., Schneider G.* Machine learning-based Curie temperature prediction for magnetic 14:2:1 phases // *AIP Adv.* 2023. V. 13. P. 035112.
56. *Choudhary A.K., Hohs D., Jansche A., Bernthalter T., Goll D., Schneider G.* A data-driven approach to predict the saturation magnetization for magnetic 14:2:1 phases from chemical composition // *AIP Adv.* 2024. V. 14. P. 015060.
57. *Kini A., Kumar Choudhary A., Hohs D., Jansche A., Baumgartl H., Büttner R., Bernthalter T., Goll D., Schneider G.* Machine learning-based mass density model for hard magnetic 14:2:1 phases using chemical composition-based features // *Chem. Phys. Lett.* 2023. V. 811.
58. *Möller J.J., Körner W., Krugel G., Urban D.F., Elsässer C.* Compositional optimization of hard-magnetic phases with machine-learning models // *Acta Mater.* 2018. V. 153. P. 53–61.
59. *Park H.K., Lee J.H., Lee J., Kim S.K.* Optimizing machine learning models for granular NdFeB magnets by very fast simulated annealing // *Sci. Rep.* 2021. V. 11.
60. *Xia W., Sakurai M., Balasubramanian B., Liao T., Wang R., Zhang C., Sun H., Ho K.M., Chelikowsky J.R., Sellmyer D.J., Wang C.Z.* Accelerating the discovery of novel magnetic materials using machine learning-guided adaptive feedback // *PNAS.* 2022. V. 119(47).
61. *Giaremis S., Katsikas G., Sempros G., Gjoka M., Sarafidis C., Kioseoglou J.* Ab initio, artificial neural network predictions and experimental synthesis of mischmetal alloying in Sm-Co permanent magnets // *Nanoscale.* 2022. V. 14. P. 5824–5839.
62. *Kovacs A., Fischbacher J., Oezelt H., Kornell A., Ali Q., Gusenbauer M., Yano M., Sakuma N., Kinoshita A., Shoji T., Kato A., Hong Y., Grenier S., Devillers T., Dempsey N.M., Fukushima T., Akai H., Kawashima N., Miyake T., Schrefl T.* Physics-informed machine learning combining experiment and simulation for the design of neodymium-iron-boron permanent magnets with reduced critical-elements content // *Front. Mater.* 2023. V. 9.
63. *Nieves P., Arapan S., Maudes-Raedo J., Marticorena-Sánchez R., Del Brío N.L., Kovacs A., Echevarria-Bonet C., Salazar D., Weischenberg J., Zhang H., Vekilova O.Y., Serrano-López R., Barandiaran J.M., Skokov K., Gutfleisch O., Eriksson O., Herper H.C., Schrefl T., Cuesta-López S.* Database of novel magnetic materials for high-performance permanent magnet development // *Comput. Mater. Sci.* V. 168. P. 188–202.
64. *Mal S., Sen P.* Leveraging available data for efficient exploration of materials space using Machine Learning: A case study for identifying rare earth-free permanent magnets // *JMMM.* 2024. V. 589. P. 171590.
65. *Liu R., Wang L., Xu Z., Qin C., Li Z., Yu X., Liu D., Gong H., Zhao T., Sun J., Hu F., Shen B.* The magnetic properties prediction and composition design of La-Co substitution Sr-hexaferrite based on high-through experiments and machine learning // *Mater. Today Commun.* 2022. V. 32(2). P. 103996.
66. *Filanovich A.N., Povzner A.A., Lukyanov A.V.* Machine learning prediction of thermal and elastic properties of double half-Heusler alloys // *Mater. Chem. Phys.* 2023. V. 306. P. 128030.

67. Mitra S., Ahmad A., Biswas S., Kumar Das A. A machine learning approach to predict the structural and magnetic properties of Heusler alloy families // Computational Materials Science. 2023. V. 216. P. 111836.
68. Pant D., Pokharel S., Mandal S., Kc D.B., Pati R. DFT-aided machine learning-based discovery of magnetism in Fe-based bimetallic chalcogenides // Sci. Rep. 2023. V. 13. P. 3277.
69. Haenlein M., Kaplan A. A brief history of artificial intelligence: On the past, present, and future of artificial intelligence // Calif Manage Rev. 2019. V. 61. P. 5–14.
70. Brown T., Mann B., Ryder N., Subbiah M., Kaplan J.D., Dhariwal P., Neelakantan A., Shyam P., Sastry G., Askell A., Agarwal S., Herbert-Voss A., Krueger G., Henighan T., Child R., Ramesh A., Ziegler D., Wu J., Winter C., Hesse C., Chen M., Sigler E., Litwin M., Gray S., Chess B., Clark J., Berner C., McCandlish S., Radford A., Sutskever I., Amodei D. Language Models are Few-Shot Learners // Advances in Neural Information Processing Systems. 2020. V. 33. P. 1877–1901.
71. Oh K.S., Jung K. GPU implementation of neural networks // Pattern Recognit. 2004. V. 37. P. 1311–1314.
72. Chen T., Guestrin C. XGBoost: A scalable tree boosting system // Proceedings of the ACM SIGKDD International Conference on Knowledge Discovery and Data Mining. 2016. V. 13. P. 785–794.
73. Hinton G.E., Salakhutdinov R.R. Reducing the Dimensionality of Data with Neural Networks // Science. 2006. V. 313. P. 504–507.
74. Wang A.Y.T., Kauwe S.K., Murdock R.J., Sparks T.D. Compositionally restricted attention-based network for materials property predictions // NPJ Comput. Mater. 2021. V. 7. P. 77.
75. Dunn A., Wang Q., Ganose A., Dopp D., Jain A. Benchmarking materials property prediction methods: the Matbench test set and Automatminer reference algorithm // NPJ Comput. Mater. 2020. V. 6. P. 138.
76. Curtarolo S., Setyawan W., Hart G.L.W., Jahnatek M., Chepulkii R.V., Taylor R.H., Wang S., Xue J., Yang K., Levy O., Mehl M.J., Stokes H.T., Demchenko D.O., Morgan D. AFLOW: An automatic framework for high-throughput materials discovery // Comput. Mater. Sci. 2012. V. 58. P. 218–226.
77. Jain A., Ong S.P., Hautier G., Chen W., Richards W.D., Dacek S., Cholia S., Gunter D., Skinner D., Ceder G., Persson K.A. The materials project: A materials genome approach to accelerating materials innovation // APL Mater. 2013. V. 1. № 1. P. 011002.
78. Fan X., Chen S., Steingrimsson B., Xiong Q., Li W., Liaw P.K. Dataset for Fracture and Impact Toughness of High-Entropy Alloys // Sci. Data. 2023. V. 10. P. 37.
79. Zhang Z., Tang H., Xu Z. Fatigue database of complex metallic alloys // Sci. Data 2023. V. 1. 447.
80. Strieth-Kalthoff F., Sandfort F., Kühnemund M., Schäfer F.R., Kuchen H., Glorius F. Machine Learning for Chemical Reactivity: The Importance of Failed Experiments // Angew. Chem. Int. Ed. 2022. V. 61. № 29. P. e202204647.
81. Raccuglia P., Elbert K.C., Adler P.D.F., Falk C., Wenney M.B., Mollo A., Zeller M., Friedler S.A., Schrier J., Norquist A.J. Machine-learning-assisted materials discovery using failed experiments // Nature. 2016. V. 533. P. 73–76.
82. Kobori J., Takahashi Y., Fujiwara K. The international round robin test of magnetostriction measurement of grain-oriented electrical steel by means of a single sheet tester and an optical sensor // JMMM. 2020. V. 513. P. 166541.
83. Sasidhar K.N., Siboni N.H., Mianroodi J.R., Rohwerder M., Neugebauer J., Raabe D. Enhancing corrosion-resistant alloy design through natural language processing and deep learning // Sci. Adv. 2023. V. 9. № 32. P. 7992.
84. Oviedo F., Ferres J.L., Buonassisi T., Butler K.T. Interpretable and Explainable Machine Learning for Materials Science and Chemistry // Acc. Chem. Res. 2022. V. 3. P. 597–607.
85. Zhang Y.F., Ren W., Wang W.L., Li N., Zhang Y.X., Li X.M., Li W.H. Interpretable hardness prediction of high-entropy alloys through ensemble learning // J. Alloys Compd. 2023. V. 945(12). P. 169329.
86. Lundberg S.M., Lee S.I. A unified approach to interpreting model predictions // Advances in Neural Information Processing Systems. 2017. P. 4766–4775.
87. Ribeiro M.T., Singh S., Guestrin C. “Why Should I Trust You?” Explaining the Predictions of Any Classifier // Conference of the North American Chapter of the Association for Computational Linguistics: Human Language Technologies, Proceedings of the Demonstrations Session. 2016. P. 97–101.
88. De Castro P.B., Terashima K., Yamamoto T.D., Hou Z., Iwasaki S., Matsumoto R., Adachi S., Saito Y., Song P., Takeya H., Takano Y. Machine-learning-guided discovery of the gigantic magnetocaloric effect in HoB<sub>2</sub> near the hydrogen liquefaction temperature // NPG Asia Mater. 2020. V. 12. P. 35.
89. Karniadakis G.E., Kevrekidis L.L., Perdikaris P., Wang S., Yang L. Physics-informed machine learning // Nat. Rev. Phys. 2021. V. 3. № 6. P. 422–440.
90. Khatamsaz D., Neuberger R., Roy A.M., Zadeh S.H., Otis R., Arróyave R. A physics informed bayesian optimization approach for material design: application to NiTi shape memory alloys // NPJ Comput. Mater. 2023. V. 9. P. 221.
91. Ghosh A. Towards physics-informed explainable machine learning and causal models for materials research // Comput. Mater. Sci. 2024. V. 233. P. 112740.

# MACHINE LEARNING APPLICATION FOR FUNCTIONAL PROPERTIES PREDICTION IN MAGNETIC MATERIALS

V. A. Milyutin<sup>1,\*</sup> and N. N. Nikul'chenkov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia*

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

Machine learning (ML) has proven to be a powerful tool, significantly speeding up and simplifying the development of new materials while enhancing their functional characteristics. In recent years, there has been an exponential growth in the number of scientific publications exploring the use of ML in materials science. Using this approach, various materials, including magnetic ones, are being actively developed and studied. This article aims to critically review research that applies ML to predict the functional characteristics of soft and hard magnetic materials. The paper is divided into three sections: the first outlines the basic principles and algorithms of machine learning, highlighting its use in addressing practical materials science challenges; the second discusses recent advances in developing magnetic functional alloys using ML; the last section provides a critical analysis of the use of machine learning methods in this area, analyzes its advantages and disadvantages, and gives recommendations for organizing such research.

**Keywords:** machine learning, property prediction, soft magnetic materials, hard magnetic materials

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 669.74'71:538.958

### ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА $Mn_3Z$ (Z=Al, Ga, Si, Sn)

© 2024 г. Е. И. Шредер<sup>a,\*</sup>, А. Д. Свяжин<sup>a</sup>, В. В. Марченков<sup>a</sup>

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

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

Поступила в редакцию 15.07.2024 г.

После доработки 12.08.2024 г.

Принята к публикации 18.08.2024 г.

Представлены результаты экспериментального исследования оптических свойств сплавов Гейслера  $Mn_3Z$  (Z=Al, Ga, Si, Sn). Обнаружено аномальное для металлических систем поведение оптических характеристик сплавов в ИК-области спектра — отсутствие вклада от внутризонного поглощения и наличие интенсивного межзонного поглощения. Структура спектров оптической проводимости находит качественное объяснение на основе имеющихся первопринципных расчетов зонной структуры.

**Ключевые слова:** сплавы Гейслера, оптические свойства, электронная структура

**DOI:** 10.31857/S0015323024120081, **EDN:** IIХOIP

### ВВЕДЕНИЕ

Сплавы Гейслера с формулой  $X_2MnZ$  (full-Heusler alloys) либо  $XMnZ$  (half-Heusler alloys) (здесь X, M — переходные металлы, Z — элемент III—V групп Периодической таблицы) являются объектами интенсивного исследования благодаря разнообразию структурных и магнитных свойств [1]. Как было показано в ряде первоосновных расчетов, во многих сплавах Гейслера (СГ) реализуется состояние полуметаллического ферромагнетика, характеризующееся 100%-ной спиновой поляризацией электронов проводимости [2, 3]. Это делает данные материалы перспективными для применения в устройствах спиновой электроники. Сплавы Гейслера состава  $Mn_2MnZ$  (или  $Mn_3Z$ ) выявляют ряд необычных физических свойств. В частности, в массивных образцах ( $\beta$ -Mn-структура) и пленках ( $D0_3$ -структура) сплава  $Mn_3Al$  наблюдают температурную зависимость электросопротивления с отрицательным наклоном кривой  $\rho(T)$  [4, 5]. В закаленном образце данного сплава со структурой  $\beta$ -Mn наблюдают участки с положительным и отрицательным наклоном кривой  $\rho(T)$  [4], при этом остаточное сопротивление  $\rho_0$  уменьшилось в несколько десятков раз по сравнению с медленно охлажденным образцом. Поведение  $\rho(T)$  в соединении  $Mn_3Si$  совершенно типично для металлических сплавов [6]. Температурный

ход электросопротивления тонких пленок сплава  $Mn_3Ga$  существенно зависел от кристаллической структуры, и для кубической фазы имел полупроводниковый вид, а для тетрагональной фазы — металлический [7], при этом наблюдаемые величины  $\rho_0$  были типичными для металлов. Сплав  $Mn_3Sn$  демонстрирует металлический характер  $\rho(T)$  [8]. В сплаве были экспериментально обнаружены магнитные фермионы Вейля [8, 9, 10]. С их присутствием связано наличие ряда необычных свойств, а именно, магнитооптического эффекта Керра [11], аномального теплового [12] и топологического [13] эффекта Холла, а также аномального эффекта Нернста [14]. Сплав  $Mn_3Sn$  показывает большой гистерезис коэффициента переворота при изменении магнитного поля, что позволяет использовать его как эффективный поляризатор нейтронов [15].

В соответствии с результатами зонных расчетов, проведенных для кубической  $D0_3$ -фазы, множество соединений  $Mn_3Z$  выявляют полную спиновую поляризацию носителей тока [16]. Так,  $Mn_3Al$  является полностью скомпенсированным ферримагнетиком с нулевой плотностью состояний на уровне Ферми в подзоне со спинами “вниз”. Сплавы  $Mn_3Si$  и  $Mn_3Sn$  являются полуметаллическими ферримагнетиками. Сплав  $Mn_3Ga$  не является полуметаллическим ферро- или ферримагнетиком. Расчеты для тетрагональной решетки данного сплава показы-

вают, что частичное замещение Mn практически любым металлом 3d-ряда в данном соединении приводит к существенному росту спиновой поляризации носителей заряда [17].

Спектроскопические (оптические) данные несут информацию об электронной структуре, параметрах носителей заряда. Тем самым являются надежной базой для проверки моделей электронного спектра. Оптическими методами электронные свойства сплава  $Mn_3Al$  были исследованы в работе [18]. Авторами были определены плазменная  $\omega_p$  и релаксационная  $\gamma$  частоты электронов проводимости, а также их эффективная концентрация  $N_{\text{эфф}}$ . Следует отметить, что образец, исследованный в работе, был двухфазным.

Оптические свойства сплава  $Mn_3Sn$  как функция температуры были исследованы в работе [8], где оптическая проводимость рассчитана по соотношениям Крамерса–Кронига из измерений отражательной способности. В инфракрасной области спектра авторы наблюдали частотную дисперсию оптической проводимости, характерную для металлов. Были определены  $N_{\text{эфф}}$ , эффективная масса электронов проводимости  $m^*$  и  $\omega_p(T)$ , а характер дисперсии оптической проводимости  $\sigma(\omega)$  подтверждал существование фермионов Вейля в данном сплаве. Насколько нам известно, в научной литературе нет сведений, как теоретических, так и экспериментальных, об исследовании оптических свойств сплавов  $Mn_3Ga$  и  $Mn_3Si$ .

Цель настоящей работы — исследование оптических свойств сплавов  $Mn_3Z$  ( $Z=Al, Ga, Si, Sn$ ) и их эволюции при изменении  $Z$ -элемента, установление связи особенностей дисперсии оптических функций с электронной структурой.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объемные поликристаллические образцы сплавов  $Mn_3Z$  ( $Z=Al, Ga, Si, Sn$ ) были синтезированы в индукционной печи в атмосфере очищенного аргона.

Приготовленные слитки отжигали в течение 72 ч при  $650^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью  $\sim 100$  град/ч. Рентгеноструктурные исследования порошковых образцов проведены при комнатной температуре на дифрактометре высокого разрешения Empyrean, в фильтрованном  $\text{Cu}-\text{Ka}$ -излучении ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) в интервале углов  $17^\circ$ – $95^\circ$  с шагом сканирования  $0.02^\circ$ . Первичную обработку, рентгенофазовый анализ, расчет параметров и заполнение узлов решетки проводили в пакете программ HighScore Plus. Результаты определения структурного состояния сплавов представлены в табл. 1. Отметим, что все сплавы кристаллизуются в разные типы структуры. В сплаве  $Mn_3Si$  присутствует незначительное количество второй фазы, которую не удалось идентифицировать из-за малого количества пиков на рентгенограмме. Наличие второй фазы обнаружено также в сплаве  $Mn_3Sn$ . Формирование разных типов структуры было показано теоретически в расчетах из первых принципов структурной стабильности и магнитных свойств кубической, тетрагональной и гексагональной фазы в сплавах  $Mn_3Z$  ( $Z=Ga, Sn, Ge$ ) в работе [19],  $\beta$ -Mn фазы в  $Mn_3Al$  [20], ГЦК-структуре в  $Mn_3Si$  [21].

Зеркальные поверхности для оптических исследований получены шлифованием образцов на микропорошках карбida бора разной дисперсности и полированием на окиси хрома. Частотная зависимость действительной  $\epsilon_1(\omega)$  и мнимой  $\epsilon_2(\omega)$  части диэлектрической проницаемости ( $\omega$  — циклическая частота световой волны) исследована эллипсометрическим методом Битти при комнатной температуре на воздухе в интервале спектра (0.08–5) эВ ( $\lambda=(0.25–15) \text{ мкм}$ ). Точность измерений составляла 2–5% в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра. Значения статической проводимости при комнатной температуре получены стандартным четырехконтактным методом.

**Таблица 1.** Кристаллическая структура сплавов

Сплав	Фазовый состав, группа симметрии	Объемная доля фаз, вес.%	Параметр решетки, $\text{\AA}$
$Mn_3Al$	$\beta$ -Mn ( $P4_32$ )	100	6.397
$Mn_3Ga$	ГЦК ( $Fm-3m$ )	100	3.795
$Mn_3Si$	ГЦК ( $Fm-3m$ ) ГЦК	95 5	5.725 5.958
$Mn_3Sn$	$Mn_3Sn P63/mmc$ $Mn_2Sn P63/mmc$	90 10	5.667/4.534 4.387/5.494

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектральная зависимость действительной  $\epsilon_1$  и мнимой  $\epsilon_2$  части диэлектрической проницаемости сплавов представлена на рис. 1. Наблюдается монотонное увеличение  $\epsilon_2$  с увеличением длины волны падающего света и отрицательные значения  $\epsilon_1$  вплоть до границы исследованного интервала. Такое поведение характерно для материалов с металлическим типом проводимости и обусловлено вкладом электронов на уровне Ферми. Однако абсолютные значения  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  низкие, что свидетельствует о существенном ослаблении металлических свойств сплавов. Из анализа частотной зависимости  $\epsilon_1(\omega)$  и  $\epsilon_2(\omega)$  в ИК-области спектра можно определить параметры электронов:  $\omega_p^2$  — квадрат плазменной частоты, пропорциональный эффективной концентрации свободных носителей;  $\gamma$  — частота релаксации, которая включает в себя все механизмы рассеяния электронов. Из зависимости  $(1-\epsilon_1)^{-1}=f(\omega^2)$  на участках, где она описывается прямой линией, получены оценки квадрата плазменной частоты  $\omega_p^2$ :  $\sim 0.4 \cdot 10^{30} \text{ с}^{-2}$  для  $\text{Mn}_3\text{Sn}$ ,  $\sim 1.2 \cdot 10^{30} \text{ с}^{-2}$  для  $\text{Mn}_3\text{Al}$ ,  $\sim 2.2 \cdot 10^{30} \text{ с}^{-2}$  для  $\text{Mn}_3\text{Si}$  и  $\text{Mn}_3\text{Ga}$ . Эффективная концентрация свободных носителей  $N_{\text{эфф}} = \omega_p^2 \cdot m / 4\pi e^2$  изменяется при этом в интервале  $\sim (1-7) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , что на 1–2 порядка меньше, чем в нормальных металлах. Для определения частоты релаксации необходимо, чтобы зависимость  $\epsilon_2(\omega) = f(\epsilon_1)$  (диаграмма Арганда) имела прямолинейный участок в ИК-области спектра, где влияние межзонных переходов было бы минимальным. В нашем случае ни для одного сплава это условие не выполняется.

При анализе экспериментальных данных с целью выявления механизма, определяющего оп-

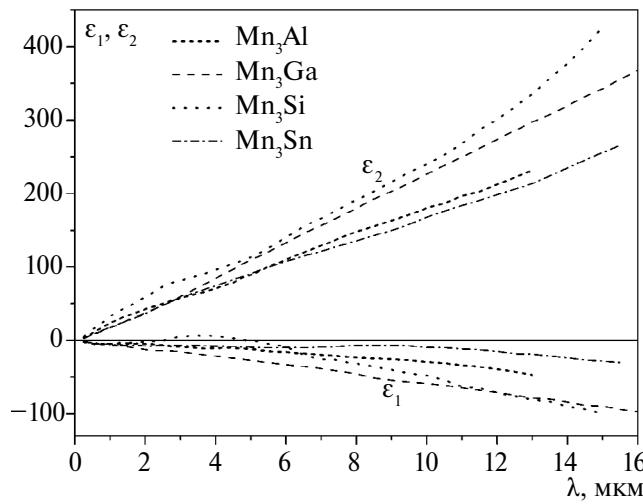


Рис. 1. Дисперсия действительной  $\epsilon_1$  и мнимой  $\epsilon_2$  части диэлектрической проницаемости сплавов.

тические свойства металла в данном диапазоне спектра, используют оптическую проводимость  $\sigma(\omega)=\epsilon_2 \cdot \omega / 4\pi$ . В ИК-области спектра для металлов характерно наличие друлевского подъема на кривой  $\sigma(\omega)$ , обусловленного вкладом от поглощения энергии падающей волны свободными электронами (внутризонное поглощение) [22]. По мере увеличения частоты падающего света включается, а затем начинает доминировать механизм квантового возбуждения электронов. В оптической проводимости появляется вклад от межзонного поглощения, дающего информацию об электронном энергетическом спектре.

На всем исследованном участке спектра для всех исследованных сплавов доминирующую роль в формировании оптических свойств играют межзонные переходы, формируя сложную спектральную зависимость  $\sigma(\omega)$  (рис. 2). Наиболее интенсивное межзонное поглощение отмечено в сплаве  $\text{Mn}_3\text{Si}$ , можно выделить “плечо” в области 0.11–0.2 эВ, а также пики при энергиях 0.5, 1.2 эВ. В видимой и УФ-области интенсивность межзонного поглощения постепенно снижается до уровня  $\sigma(\omega) \sim 35 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ . В сплаве  $\text{Mn}_3\text{Al}$  полоса межзонного поглощения имеет меньшую интенсивность, на кривой можно выделить пики при энергиях 0.16, 1.13, 2.1 эВ, затем наблюдается постепенное уменьшение до уровня  $\sigma(\omega) \sim 25 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ . В сплаве  $\text{Mn}_3\text{Ga}$  можно выделить “плечо” в области  $E < 0.35$  эВ, по-видимому, на фоне слабого друлевского подъема “плечо” в области 0.43–0.8 эВ, слабый максимум при 1.5 эВ, далее идет бесструктурный спад до уровня  $\sigma(\omega) \sim 15 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$  в УФ-области. В сплаве  $\text{Mn}_3\text{Sn}$  в ИК-области следует выделить слабый максимум с центром около 0.5 эВ. В широкой области

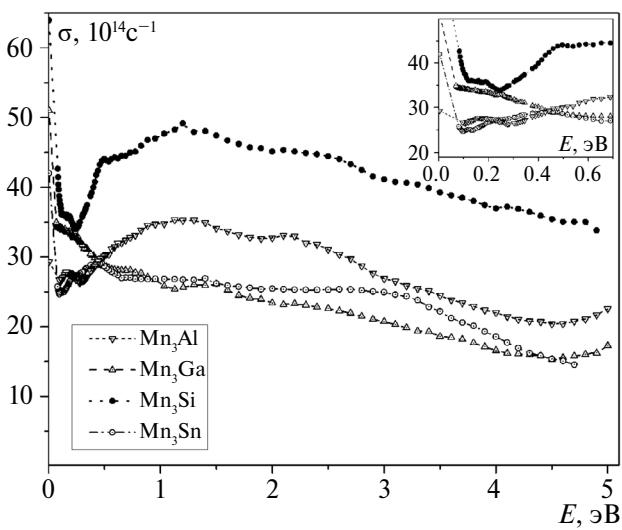


Рис. 2. Дисперсия оптической проводимости сплавов. На вставке — более подробно ИК-область.

энергий 0.65–3.0 эВ оптическая проводимость держится на уровне  $(27\text{--}25)\cdot10^{14}\text{ с}^{-1}$  и затем снижается до  $\sigma(\omega)\sim15\cdot10^{14}\text{ с}^{-1}$  в УФ-области.

Наличие друдевской составляющей оптической проводимости, пропорциональной  $1/\omega^2$ , в ИК-области спектра (вклад от внутризонного поглощения) отмечено только в сплаве  $Mn_3Si$  в области энергий  $E<0.12$  эВ. Для остальных сплавов рост оптической проводимости только наметился на низкоэнергетическом крае исследованного интервала. Дисперсия диэлектрической проницаемости (рис. 1) свидетельствует о наличии вклада, обусловленного внутризонным поглощением. Однако этот вклад достаточно слабый и не проявился в дисперсии оптической проводимости.

В пределе  $\omega\rightarrow 0$  оптическая проводимость  $\sigma(\omega)$  выходит на значение статической проводимости при комнатной температуре, которая, однако, невысока для всех сплавов (точки на оси ординат на рис. 2). Очевидно, что при дальнейшем уменьшении энергии падающей световой волны ожидается рост оптической проводимости. Таким образом, имеется согласие оптических данных в ИК-области спектра и статической проводимости — более высоким значениям оптической проводимости для  $Mn_3Si$  соответствует более высокая статическая проводимость в сравнении с  $Mn_3Ga$ ,  $Mn_3Al$ ,  $Mn_3Sn$ .

Обсуждение экспериментальных результатов проведем на основе имеющихся в литературе первоосновных расчетов электронной структуры. Для сплава  $Mn_3Al$  с  $\beta$ -Mn структурой показано, что уровень Ферми расположен в области высокой плотности  $3d$ -состояний Mn в обеих спиновых подсистемах [18, 20]. По этой причине носители тока слабо участвуют в проводимости и формировании вклада от внутризонных переходов. Таким образом, оптические данные свидетельствуют о низкой эффективной концентрации носителей заряда. Выполненный в работе [18] расчет спектра оптической проводимости прогнозирует наличие значительного межзонного поглощения в области энергий ниже 1 эВ, что находится в хорошем согласии с экспериментальным спектром.

В сплаве  $Mn_3Ga$  уровень Ферми расположен в области высокой плотности состояний в одной спиновой подсистеме, и более низкой — в другой [17]. Исходя из такой картины плотности состояний, можно ожидать межзонные переходы практически с нулевой энергией. Низкая интенсивность межзонного поглощения во всей исследованной области может быть связана со слабой гибридизацией  $d$ -состояний Mn и  $p$ -состояний Ga.

Сплав  $Mn_3Si$ , по данным рентгеноструктурного анализа, имеет ГЦК-структуру. Согласно зонным расчетам, сплав является полуметаллическим антиферромагнетиком ниже  $T_N=23$  К: уровень Ферми для одной из спиновых подсистем расположен в энергетической щели [23] или в области близкой к нулю [16] плотности состояний. Тот факт, что в сплаве  $Mn_3Si$  наблюдается наиболее интенсивная полоса межзонного поглощения (рис. 2) можно связать с более сильной гибридизацией  $d$ -состояний Mn и  $p$ -состояний Si, чем в сплавах с  $Z=Al$ ,  $Ga$ ,  $Sn$ .

Сплав  $Mn_3Sn$  кристаллизуется в гексагональную структуру. Литературные данные (см., напр. [8, 24]) свидетельствуют, что в зонном спектре сплава вблизи уровня Ферми имеются плоские зоны, что формирует высокую плотность состояний, и узлы Вейля. Можно выделить линейный участок на кривой оптической проводимости в диапазоне (0.138–0.214) эВ, который можно связать с проявлением узлов Вейля в зонном спектре. Полученные нами результаты находятся в согласии с данными, полученными в работе [8].

Во всех исследованных сплавах, имеющих разную кристаллическую структуру, выявлено наличие пиков поглощения в ИК-области спектра. Это свидетельствует о существовании низкоэнергетических щелей в их зонном спектре. Действительно, для всех изученных сплавов зонные расчеты показали, что уровень Ферми расположен в области высокой плотности состояний хотя бы для одной спиновой подсистемы. Это создает условия для межзонных переходов при низких энергиях.

Ранее подобное поведение  $\sigma(\omega)$  — отсутствие друдевского подъема — неоднократно наблюдалось для большой группы сплавов Гейслера, таких как  $Fe_2VAl$ ,  $Co_2MnAl$ ,  $Mn_2CrAl$ ,  $Mn_2FeAl$ , которое связывали с наличием энергетической щели в зонном спектре в одной или обеих спиновых подсистемах [25, 26], либо, напротив, с положением уровня Ферми в области высокой плотности состояний [27, 28].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование оптических свойств сплавов  $Mn_3Z$ ,  $Z=Al$ ,  $Ga$ ,  $Si$ ,  $Sn$  выполнено эллипсометрическим методом Битти.

Анализ дисперсии действительной части диэлектрической проницаемости в ИК-области указывает на ослабление, по сравнению с нормальными металлами, проводящих свойств сплавов — получены низкие значения эффективной концентрации свободных носителей.

Анализ дисперсии оптической проводимости указывает на доминирующую роль межзонных

переходов в формировании оптических свойств, в том числе в ИК-области спектра. Вклад внутризонного поглощения в ИК-области достаточно слабый, проявился в дисперсии оптической проводимости только для сплава Mn<sub>3</sub>Si.

Наличие пиков поглощения в ИК-области спектра свидетельствует о существовании низкоэнергетических щелей в зонном спектре исследованных сплавов. Имеющиеся в литературе картины зонного спектра позволяют дать качественное объяснение особенностей дисперсии оптической проводимости и диэлектрической проницаемости.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема “Электрон”, № 122021000039-4). Рентгеноструктурные данные получены с использованием оборудования ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марченков В.В., Ирхин В.Ю. Полуметаллические ферромагнетики, спиновые бесщелевые полупроводники и топологические полуметаллы на основе сплавов Гейслера: теория и эксперимент // ФММ. 2021. Т. 122. № 12. С. 1221–1246.
2. De Groot R.A., Mueller F.M., Mueller P.G., van Engen P.G., Bushow K.H.J. New class of materials — half-metallic ferromagnets // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 50. P. 2024–2027.
3. Katsnelson M.I., Irkhin V.Yu., Chioncel L., Lichtenstein A.I., De Groot R.A. Half-metallic ferromagnets: from band structure to many-body effects // Rev. Mod. Phys. 2008. V. 80(2). P. 315–378.
4. Марченков В.В., Ирхин В.Ю., Семянникова А.А., Коренистов П.С., Марченкова Е.Б. Электросопротивление, магнитные и гальваномагнитные свойства литого и быстрозакаленного сплава Гейслера Mn<sub>3</sub>Al // ФММ. 2023. 124 № 4. С. 339–345.
5. Jamer M.E., Wang Y.J., Stephen G.M., McDonald I.J., Grutter A.J., Sterbinsky G.E., Arena D.A., Borchers J.A., Kirby B.J., Lewis L.H., Barbiellini B., Bansil A., and Heiman D. Compensated Ferrimagnetism in the Zero-Moment Heusler Alloy Mn<sub>3</sub>Al // Phys. Rev. Appl. 2017. V. 7 (6). P. 064036.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.7.064036>
6. Pfleiderer C., Bœuf J., Löhneysen H.V. Stability of Antiferromagnetism at High Magnetic Fields in Mn<sub>3</sub>Si // Phys. Rev. B. 2002. V. 65 (17). P. 172404.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.172404>
7. Bang H.W., Yoo W., Kim C., Lee S., Gu J., Park Y., Lee K., Jung M.H. Structural, Magnetic, and Electrical Properties of Collinear Antiferromagnetic Heteroepitaxy Cubic Mn<sub>3</sub>Ga Thin Films // Appl. Phys. Lett. 2019. V. 115. (1). P. 012402.  
<https://doi.org/10.1063/1.5088790>
8. Cao L.Y., Xu Z.A., Gao B.X., Wang L., Zhang X.T., Zhang X.Y., Guo Y.F., Chen R.Y. Optical Study of Three-Dimensional Weyl Semimetal Mn<sub>3</sub>Sn // Phys. Rev. B. 2023. V. 108 (23). P. 235109.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.108.235109>
9. Kuroda K., Tomita T., Suzuki M.T., Bareille C., Nugroho A.A., Goswami P., Ochi M., Ikhlas M., Nakayama M., Akebi S., Noguchi R., Ishii R., Inami N., Ono K., Kumigashira H., Varykhalov A., Muro T., Koretsune T., Arita R., Shin S., Takeshi K., Nakatsuji S. Evidence for Magnetic Weyl Fermions in a Correlated Metal // Nature Mater. 2017. V. 16. P. 1090–1095.  
<https://doi.org/10.1038/NMAT4987>
10. Yang H., Sun Y., Zhang Y., Shi W.J., Parkin S.S.P., Yan B. Topological Weyl Semimetals in the Chiral Antiferromagnetic Materials Mn<sub>3</sub>Ge and Mn<sub>3</sub>Sn // New J. Phys. 2017. V. 19 (1). P. 015008.  
<https://doi.org/10.1088/1367-2630/aa5487>
11. Higo T., Man H., Gopman D.B., Wu L., Koretsune T., Van 'T Erve O.M.J., Kabanov Y.P., Rees D., Li Y., Suzuki M.T., Patankar S., Ikhlas M., Chien C.L., Arita R., Shull R.D., Orenstein J., Nakatsuji S. Large Magneto-Optical Kerr Effect and Imaging of Magnetic Octupole Domains in an Antiferromagnetic Metal // Nature Photonics. 2018. V. 12 (2). P. 73–78.  
<https://doi.org/10.1038/s41566-017-0086-z>
12. Li X., Xu L., Ding L., Wang J., Shen M., Lu X., Zhu Z., Behnia K. Anomalous Nernst and Righi-Leduc Effects in Mn<sub>3</sub>Sn: Berry Curvature and Entropy Flow // Phys. Rev. Lett. 2017. V. 119 (5). P. 056601.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.056601>
13. Rout P.K., Madduri P.V.P., Manna S.K., Nayak A.K. Field-Induced Topological Hall Effect in the Non-coplanar Triangular Antiferromagnetic Geometry of Mn<sub>3</sub>Sn // Phys. Rev. B. 2019. V. 99 (9). P. 094430.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.094430>
14. Ikhlas M., Tomita T., Koretsune T., Suzuki M.T., Nishio-Hamane D., Arita R., Otani Y., Nakatsuji S. Large Anomalous Nernst Effect at Room Temperature in a Chiral Antiferromagnet // Nature Phys. 2017. V. 13 (11). P. 1085–1090.  
<https://doi.org/10.1038/nphys4181>
15. Tomiyoshi S., Yamaguchi Y., Ito Y. A Mn<sub>3</sub>Sn Neutron Polarizer // Phys. B: Condens. Matter. 1995. V. 213–214 (C). P. 932–934.  
[https://doi.org/10.1016/0921-4526\(95\)00326-5](https://doi.org/10.1016/0921-4526(95)00326-5)
16. Chinnadurai K., Natesan B. Influence of Main-Group Elements on Structural, Electronic, Magnetic and Half-Metallic Properties of DO<sub>3</sub>-Type Mn<sub>3</sub>Z (Z = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, As and Sb) Alloys — A DFT Study // Comput. Condens. Matter. 2024. V. 38. P. e00871.  
<https://doi.org/10.1016/j.cocom.2023.e00871>
17. Chadov S., D'Souza S.W., Wollmann L., Kiss J., Fecher G.H., Felser C. Chemical Disorder as an Engineering Tool for Spin Polarization in Mn<sub>3</sub>Ga -Based Heusler Systems // Phys. Rev. B. 2015. V. 91 (9). P. 094203.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.094203>
18. Князев Ю.В., Лукоянов А.В., Кузьмин Ю.И., Даши Ш., Патра А.К., Васундхара М. Электронная структу-

- ра и спектральные характеристики соединения Mn<sub>3</sub>Al // ФММ. 2021. Т. 122. № 10. С. 954–960.
19. Zhang D., Yan B., Wu S.-C., Kübler J., Kreiner G., Parkin S.S.P. and Felser C. First-principles study of the structural stability of cubic, tetragonal and hexagonal phases in Mn<sub>3</sub>Z (Z=Ga, Sn and Ge) Heusler compounds // J. Phys.: Condens. Matter. 2013. V. 25. P. 206006.
20. Kostenko M.G., Lukyanov A.V. Magnetic properties and electronic structure of Mn–Al alloys in the β-Mn structure // JMMM. 2022. V. 542. P. 168600–168602.
21. Hortamani M., Sandratskii L., Zahn P., Mertig I. Physical origin of the incommensurate spin spiral structure in Mn<sub>3</sub>Si // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. P. 07E506.
22. Соколов А.В. Оптические свойства металлов. М.: Физ.-мат. лит., 1961. 464 с.
23. Jeong T. Magnetic properties of Mn<sub>3</sub>Si from first-principles studies // Physica B: Condensed Matter. 2012. V. 407. P. 888–890.
24. Tianye Yu, Rui Liu, Yiran Peng, Pengyu Zheng, Guangwei Wang, Xiaobo Ma, Zhihong Yuan, and Zhiping Yin. Correlated electronic structure of the kagome metal Mn<sub>3</sub>Sn // Phys. Rev. B. 2022. V. 106. P. 205103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.106.205103>
25. Шредер Е.И., Свяжин А.Д., Махнев А.А. Эволюция электронной структуры и оптических свойств сплавов Гейслера на основе железа // Оптика и спектроскопия. 2015. Т. 119. № 5. С. 96–100.
26. Шредер Е.И., Кириллова М.М., Дякина В.П. Оптические, электрические свойства и электронные характеристики сплавов Co<sub>2</sub>MnZ (Z = Al, Ga, Si, Sn, Sb) // ФММ. 1996. Т. 81. Вып. 4. С. 82–90.
27. Шредер Е.И., Лукоянов А.В., Мухачев Р.Д., Филанович А.Н., Дац Ш., Патра А.К., Васундхара М. Электронная структура и оптические свойства сплавов Гейслера Mn<sub>2-x</sub>Fe<sub>1+x</sub>Al (x = -0.5, 0, 0.5, 1) // ФММ. 2023. Т. 124. № 3. С. 257–263.
28. Шредер Е.И., Филанович А.Н., Чернов Е.Д., Лукоянов А.В., Марченков В.В., Сташкова Л.А. Электронная структура, термоэлектрические и оптические свойства сплавов Гейслера Mn<sub>2</sub>MeAl (Me=Ti, V, Cr) // ФММ. 2023. Т. 124. № 7. С. 608–615.

## OPTICAL PROPERTIES OF HEUSLER ALLOYS Mn<sub>3</sub>Z (Z=Al, Ga, Si, Sn)

E. I. Shreder<sup>1,\*</sup>, A. D. Svyazhin<sup>1</sup>, and V. V. Marchenkov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia

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

The paper presents the findings of an experimental investigation into the optical properties of Mn<sub>3</sub>Z (Z = Al, Ga, Si, Sn) Heusler alloys. The behavior of the optical characteristics of the alloy in the IR region of the spectrum, anomalous for metallic systems, was revealed, specifically, the absence of contribution from intraband absorption and the presence of intense interband absorption. The structure of the optical conductivity spectra is explained qualitatively on the basis of the available first-principles calculations of the band structure.

**Keywords:** Heusler alloys, optical properties, electronic structure

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.613

### ДВУМЕРНЫЕ МАГНИТНЫЕ ВИХРИ

© 2024 г. А. Б. Борисов<sup>a,\*</sup>

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

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

Поступила в редакцию 02.07.2024 г.

После доработки 19.08.2024 г.

Принята к публикации 22.08.2024 г.

В предлагаемом обзоре по возможности полно и подробно описана структура своеобразных топологических возбуждений магнитоупорядоченных сред — так называемых двумерных магнитных вихрей. Магнитные вихри являются частным случаем дефектов в физике конденсированных сред. Поэтому в начале обзора кратко изложена структура вихрей в гидродинамике и сверхтекучей жидкости и дислокаций в физике твердого тела. Определенная часть обзора посвящена выявлению структуры плоских вихрей, инстантонов, спиральных вихрей, магнитных “мишеней”, вихревых полос и их взаимодействие аналитическими методами. Методами дифференциальной геометрии представлено общее решение двумерного изотропного ферромагнетика. Обсуждаются двумерные вихри с анизотропным обменным взаимодействием. Значительная часть обзора посвящена геликоидальным структурам и вихрям (скирмионам) в киральных магнетиках, включая их теоретическое описание на основе функционала с взаимодействием Дзялошинского–Мория, и приводятся результаты первых экспериментов обнаружения одномерных спиральных структур. Дано теоретическое описание скирмиона и двумерной скирмионной решетки в объемном кристалле. Отмечено, что взаимодействие Дзялошинского–Мория существенно меняет морфологию скирмионов с произвольным топологическим зарядом. Такие структуры представляют из себя “мешок”, оболочкой которого являются  $k\pi$ -скирмионы. Описаны архимедовы спиральные вихри, наблюдаемые в эксперименте, и предсказана новая равновесная фаза — гексагональная решетка архимедовых спиралей.

**Ключевые слова:** вихрь, вихревая полоса, инстантон, спиральные структуры, скирмион, взаимодействие Дзялошинского–Мория, вихревая решетка

**DOI:** 10.31857/S0015323024120091, **EDN:** IISPRX

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Цель предлагаемого обзора — по возможности полно и подробно описать структуру и динамику своеобразных топологических возбуждений магнитоупорядоченных сред — так называемых *магнитных вихрей*. Отметим, что сам термин “магнитный вихрь”, по-видимому, впервые появился в статье [1] еще в 1979 году. Впервые двумерные и трехмерные вихревые структуры были описаны в фундаментальной монографии [2] и обзоре [3]. К настоящему времени существует обширная литература по структуре, физическим свойствам и динамике скирмионов, включая технические приложения (см., напр., монографии [4–9] и обзоры [10–18]). В настоящем обзоре приведены основные теоретические и экспериментальные результаты по исследованию магнитных скирмионов в основном в пленках изотропных киральных магнетиков. Существен-

ную часть в нем составляют новые достижения, не вошедшие в прежние монографии и обзоры. В последующих разделах изложены в основном результаты, которых были получены за последние 30 лет, с привлечением при необходимости основных результатов, изложенных в [10–18].

Статья спланирована следующим образом.

Поскольку магнитные вихри являются частным случаем дефектов в физике конденсированных сред, которые наблюдали и теоретически исследовали в различных средах достаточно давно, то в гл. 1 кратко описана структура вихрей в гидродинамике и сверхтекучей жидкости. Вихревые состояния в физике твердого тела также представлены дислокациями в этом разделе. Кроме того, математический аппарат описания вихрей в этих разделах физики конденсированных сред будет использован и для описания магнитных вихрей.

В гл. 2 описаны вихревые структуры в стандартном ферромагнетике без учета взаимодействия Дзялошинского–Мория, плоские вихри, инстантоны. Далее с помощью дифференциальных связей и специальных подстановок предсказаны спиральные вихри, магнитные “мишени”, вихревые полосы и их взаимодействие. Методами дифференциальной геометрии представлено общее решение двумерного изотропного ферромагнетика. Наконец, в конце главы обсуждаются двумерные вихри с анизотропным обменным взаимодействием.

Гл. 3 начинается с краткого введения в геликоидальные структуры в киральных магнетиках, включая их теоретическое описание на основе функционала с взаимодействием Дзялошинского–Мория (DM-взаимодействие). Здесь приводятся результаты первых экспериментов по обнаружению одномерных спиральных структур. Затем дано теоретическое описание скирмиона и двумерной скирмационной решетки в объемном кристалле. Далее приведены результаты наблюдения группой Токуры скирмационной решетки в реальном пространстве в тонкой пленке  $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ . Полученная ими экспериментальная фазовая диаграмма магнитных структур в тонкой пленке указывает на существенные **отличия от фазовых диаграмм в объемном кристалле**. В конце главы описаны двумерные скирмионы. Отметим, что к настоящему времени установлен трехмерный характер скирмионов. Поэтому из обширной “скирмационной” литературы были выбраны и изложены в обзоре лишь те свойства скирмионов, которые сохраняются при переходе от 2D к 3D. Также отмечено, что DM-взаимодействие существенно меняет морфологию скирмионов с произвольным топологическим зарядом. Такие структуры представляют из себя “мешок”, оболочкой которого являются  $k\pi$ -скирмионы. В конце главы описаны архимедовы спиральные вихри, наблюдавшиеся в эксперименте, и предсказана новая равновесная фаза — гексагональная решетка архимедовых спиралей (PAC) с различным числом витков. Эти структуры остаются стабильными при малых возмущениях и не трансформируются в геликоидальную fazу.

## ГЛАВА 1. ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ВИХРИ, ДИСЛОКАЦИИ

Магнитные вихри являются частным случаем дефектов в физике конденсированных сред, которые наблюдали и исследовали в различных средах достаточно давно.

Впервые вихри рассматривали в гидродинамике, в которой они представляют собой вполне

наблюдаемые объекты (водовороты размером в метры и океанические вихри диаметром в сотни километров). Проще всего гидродинамические вихри выглядят при их описании для несжимаемой жидкости.

Гидродинамические вихри и дислокации обычно рассматриваются в рамках линейных теорий: гидродинамики несжимаемой жидкости и теории упругости. Изложим кратко структуру двумерных вихрей в двумерной гидродинамике несжимаемой жидкости и теории упругости.

Напомним (см., напр., [19, 20]), что для движения невязкой жидкости со скоростью  $\mathbf{V}$  условия несжимаемости и потенциальности имеют вид:

$$\operatorname{div} \mathbf{V} = 0, \quad \operatorname{rot} \mathbf{V} = 0. \quad (1)$$

Второе уравнение в (1) представляет необходимое и достаточное условие существования *потенциала скоростей*  $w$ , такого что

$$\mathbf{V} = \mathbf{grad} w. \quad (2)$$

Для плоского установившегося течения жидкости  $\mathbf{V} = (V_1(x, y), V_2(x, y))$  первое условие в (1) записывается в виде:

$$\frac{\partial V_1}{\partial x} + \frac{\partial V_2}{\partial y} = 0$$

и автоматически удовлетворяется, если компоненты скорости выражаются соотношениями

$$V_2 = -\frac{\partial \Psi}{\partial x}, \quad V_1 = \frac{\partial \Psi}{\partial y} \quad (3)$$

через *функцию тока*  $\Psi$ . Из этих соотношений следует, что потенциал скоростей и функция тока связаны уравнениями Коши–Римана:

$$\frac{\partial w}{\partial x} = \frac{\partial \Psi}{\partial y}, \quad \frac{\partial w}{\partial y} = -\frac{\partial \Psi}{\partial x}. \quad (4)$$

Два уравнения точно такой же формы, как и (4), хорошо известны в теории функций комплексного переменного как условия Коши – Римана для комплексной величины  $w + i\Psi$ , являющейся функцией  $x$  и  $y$  такого специального вида, что она зависит только от комбинации  $x + iy$ . В обычной терминологии это означает, что соотношения (4) представляют собой необходимые и достаточные условия того, чтобы функция

$$\Omega = w + i\Psi, \quad (5)$$

которую называют *комплексным потенциалом течения*, была аналитической (или регулярной) функцией комплексного аргумента  $z = x + iy$ .

Многие течения отличаются тем, что в окрестности некоторой линии значения скорости значительно больше, чем в других местах течения.

Полезная идеализация — сделать эту окрестность бесконечно малой. Тогда аналитичность  $\Omega(z)$  нарушается в некоторой точке. Именно такие структуры (*вихревые нити*) и представляют интерес для дальнейшего изложения.

*Изолированные особые точки аналитической функции  $\Omega(z)$*  имеют простую гидродинамическую интерпретацию. Так, комплексному потенциальному

$$\Omega(z) = \frac{N}{2\pi} \ln z, N \in R \quad (6)$$

соответствует поле скорости при наличии источника (стока) мощности  $N$  (рис. 1а):

$$V = \left( \frac{xN}{2\pi r^2}, \frac{yN}{2\pi r^2} \right). \quad (7)$$

Плоский вихрь с постоянной  $\Gamma$  описывается комплексным потенциалом

$$\Omega(z) = \frac{i\Gamma}{2\pi} \ln z, \Gamma \in R. \quad (8)$$

Наконец, *вихреисточник* представляет собой объединение в одной точке источника (стока) и вихря. Он характеризуется комплексным потенциалом

$$\Omega(z) = \frac{1}{2\pi} (N + i\Gamma) \ln z \quad (9)$$

и полем скорости, которое образуется вблизи воронок:

$$V = \left( \frac{xN - y\Gamma}{2\pi r^2}, \frac{yN + x\Gamma}{2\pi r^2} \right). \quad (10)$$

В указанных выше примерах скорость течения сингулярна ( $|V| \rightarrow 1/r, r \rightarrow 0$ ). Поэтому для наглядности на рис. 1 изображено распределение нормированной скорости ( $V_1r, V_2r$ ) для вихрей (7), (10).

В итоге двумерный вихрь в гидродинамике представляет собой особое течение жидкости, при котором частицы жидкости совершают круговое вращение вокруг начала координат. Кроме того, такое движение характерно тем, что циркуляция вектора скорости (завихренность)  $\Gamma$  по любой замкнутой кривой вокруг бесконечной прямолинейной вихревой нити на оси  $Ox_3$  отлична от нуля:

$$\oint V d\mathbf{r} = \Gamma. \quad (11)$$

В физике твердого тела вихревоподобные состояния представлены *дислокациями* [21], активно изучаемыми с 30-х годов прошлого века. Отметим, что вихри в гидродинамике играют фундаментальную роль в объяснении явления турбулентности и дислокации — в вопросах прочности и пластичности реальных твердых тел.

Дислокации в кристаллах представляют собой линии, вдоль которых нарушено правильное расположение атомных слоев. Дислокация вызывает нарушение регулярности решетки лишь в малой окрестности некоторой линии (оси дислокации). Дислокационная деформация решетки обладает следующим свойством: при обходе по любому замкнутому контуру, окружающему линию дислокации, вектор упругого смещения получает приращение  $b_i$ , пропорциональное одному из периодов решетки:

$$\oint d\mathbf{u}_i = \oint \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_k = b_i.$$

В реальных кристаллах дислокации образуются смещением плоскостей кристаллической решетки относительно друг друга на межатомное расстояние. Типичными дефектами являются краевая и винтовая дислокация (рис. 2).

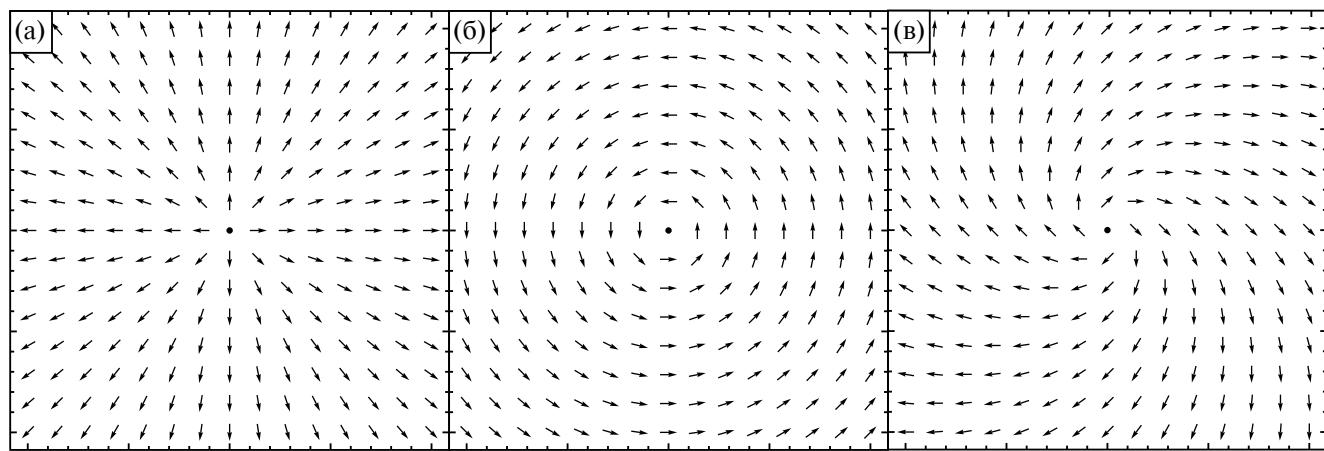
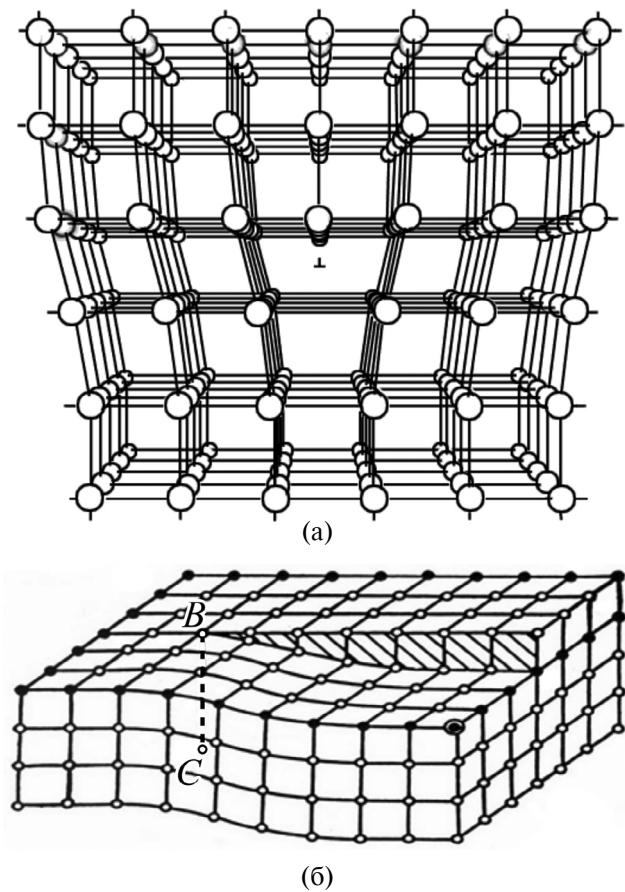


Рис. 1. Распределение нормированной скорости стока (а), вихря (б), вихреисточника (в).



**Рис. 2.** (а) Краевая дислокация образована наличием не законченной полуплоскости атомов; (б) винтовая дислокация — полный сдвиг участка решетки.

В теории упругости изотропного кристалла поле  $u_z(x, y)$  смещения по оси  $z$  удовлетворяет уравнению Лапласа:

$$\partial_x^2 u_z + \partial_y^2 u_z = 0,$$

одно из решений которого имеет вид:

$$u_z(x, y) = \frac{b}{2\pi} \varphi, \quad (12)$$

где  $\varphi$  — полярный угол,  $b$  — период решетки. Такое решение описывает винтовую дислокацию. Она представляет некоторую условную линию внутри кристалла, вокруг которой закручены атомные плоскости. Такой дефект можно считать линейным, так как искажения кристаллической решетки наблюдаются только вокруг такой линии  $BC$  на рис. 2б.

Общим свойством описанных здесь винтовых дислокаций является их нетривиальный характер: при обходе по замкнутому контуру вокруг линии дислокации происходит изменение значения параметра порядка:

$$U = \oint du_z. \quad (13)$$

Кроме того, дислокация, в отличие от гидродинамического вихря, является также примером квантованного вихря — величина  $U$  должна быть кратна периоду решетки  $b$ :

$$U = nb.$$

Позже началось исследование вихрей, имеющих квантовую природу. В квантовых жидкостях и слабо неидеальных Бозе-газах они представлены вихрями Гросса—Питаевского [22, 23], а в сверхпроводниках второго рода — вихрями Абрикосова [24], которые наиболее близки по своим свойствам к магнитным вихрям, представляющим предмет данного обзора.

В модели слабо неидеального Бозе-газа сверхтекущее состояние  ${}^2\text{He}$  описывается макроскопической волновой функцией  $\psi(r, t)$ :

$$\psi(r, t) = \sqrt{n(r, t)} \exp i\Phi(r, t),$$

где  $n(r, t)$  — плотность Бозе-конденсата,  $\Phi(r, t)$  — фаза волновой функции. Из квантовомеханического выражения для потока плотности вероятности можно получить выражение для поля скорости Бозе-газа скорости:

$$\mathbf{V} = \frac{\hbar}{m} \nabla \Phi.$$

Поэтому наблюдаемое в эксперименте движение сверхтекущей жидкости связано только с неоднородностью фазы, и циркуляция скорости вокруг замкнутого может быть выражена через фазу волновой функции

$$\oint \mathbf{V} dr = \frac{\hbar}{m} \Delta \Phi.$$

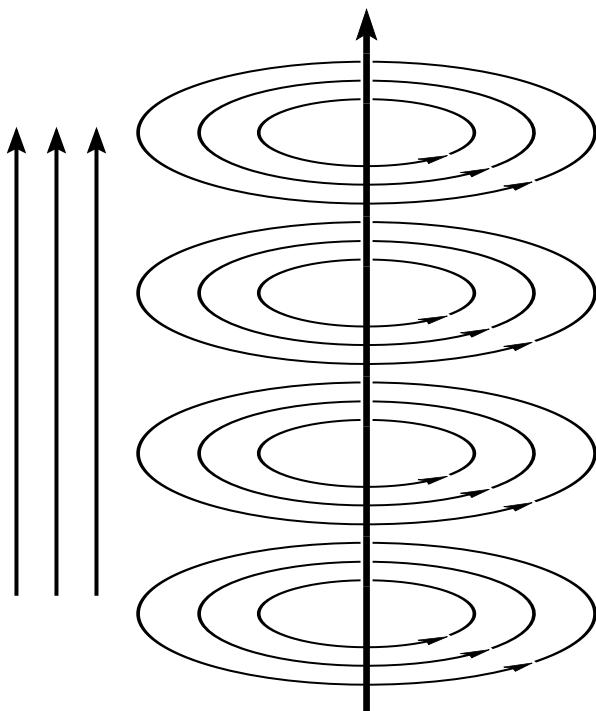
Поскольку волновая функция однозначна, то изменение фазы  $\Delta \Phi$  при возвращению в исходную точку должно быть кратно  $2\pi$ :

$$\Delta \Phi(r, t) = 2\pi n.$$

Фазу  $\Phi(r, t)$  можно выбрать в качестве топологической характеристики вихря. Поскольку  $n$  — целое, то о таких вихрях говорят, как о **квантованных вихрях**. При этом о решении при  $n = 1$  говорят, как о **вихре**, а о решении при  $n = -1$  — как об **антивихре**.

В теории сверхпроводимости  $\Psi$  — волновая функция конденсата куперовских пар [24] с неоднозначной фазой  $\Phi$  и условием для  $\Delta \Phi(r, t)$  выше. Вихревым решениям соответствуют стационарные сверхпроводящие токи, которые окружают и экранируют нити внешнего магнитного поля в толще сверхпроводников второго рода (рис. 3).

Наконец, была предсказана и экспериментально обнаружена решетка вихрей (рис. 4).



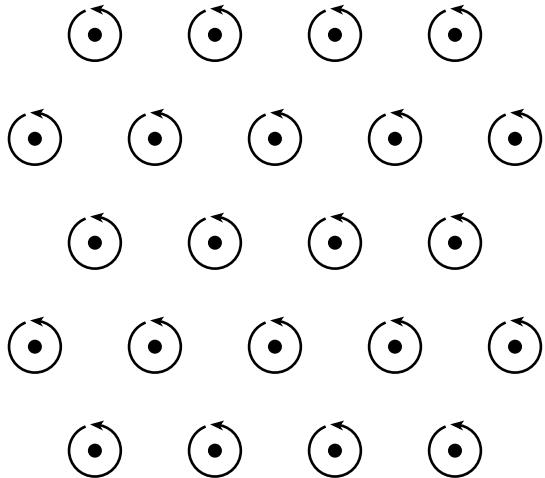
**Рис. 3.** Схематическое изображение вихря в сверхпроводнике II рода. Вихрь параллелен внешнему магнитному полю. Силовые линии поля снаружи проводника и в центре вихря обозначены прямыми стрелками, а вихревые токи — замкнутыми круговыми стрелками.

При дальнейшем повышении напряженности количества вихрей увеличивается, а расстояние между ними уменьшается, т.е. магнитное поле как бы сжимает решетку вихрей до тех пор, пока она не разрушится; тогда вихри сольются и произойдет переход в нормальное состояние. Только в этот момент исчезает сверхпроводимость. Это происходит при достижении верхнего критического поля  $H_{c2}$ .

## ГЛАВА 2. ДВУМЕРНЫЕ МАГНИТНЫЕ ВИХРИ В ФЕРРОМАГНЕТИКАХ БЕЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЗЯЛОШИНСКОГО–МОРИЯ

### 2.1. Классическая модель ферромагнетика

В приведенных выше примерах вихревые решения описывали циркулярное движение жидкости или Бозе-газа, т.е. реальное вращательное движение частиц или смещения атомов в дислокациях. Однако очень сходные, но статические состояния существуют и в магнетиках. Ограничимся классическим описанием ферромагнитно упорядоченных магнетиков при низких



**Рис. 4.** Треугольная решетка вихрей, если смотреть в направлении магнитного поля. Каждый кружок со стрелкой условно изображает вихревой ток, а точка в середине кружка — направленную к нам силовую линию магнитного поля. Каждые три соседних вихря образуют правильный треугольник.

температурах [25]. Макроскопическая теория ферромагнетика основана на возможности его описания в терминах классического вектора намагниченности  $\mathbf{M}$ , равного магнитному моменту единицы объема кристалла и меняющегося в пространстве и времени с сохранением своей величины  $M_0$  ( $\mathbf{M}^2 = M_0^2$ ). Гамильтониан, определяющий магнитные структуры в ферромагнетиках, учитывает довольно много взаимодействий (таких как обменное, магнитодипольное, взаимодействие Дзялошинского–Мория, взаимодействие с внешним полем, магнитостатическую энергию и т. д.), которые образуют определенную иерархию. Однако наибольший вклад вносит обменное взаимодействие энергии Гейзенберга. Кроме того, из теоремы Хоббартта–Деррика [26, 27] следует, что локализованные двумерные магнитные структуры в соизмеримых ферромагнетиках с конечной энергией существуют только в обменном приближении.

Плотность  $H$  энергии двусного ферромагнетика без взаимодействия Дзялошинского–Мория записывается в виде [25]:

$$H = \frac{\alpha}{2} \nabla \mathbf{M} \nabla \mathbf{M} - \frac{\beta_1}{2} M_1^2 - \frac{\beta_3}{2} M_3^2. \quad (14)$$

Здесь  $\alpha$  — константа обменного взаимодействия,  $\beta_1, \beta_3$  — постоянные анизотропии. При  $\beta_1 = 0$  ферромагнетик называется одноосным. Если к тому же  $\beta_3 > 0$ , то в основном состоянии вектор намагниченности направлен вдоль легкой оси — оси  $Oz$  (легкоосный ферромагнетик). При  $\beta_1 = 0, \beta_3 < 0$  имеет место анизотропия типа

легкой плоскости, вектор намагниченности лежит в плоскости  $xOy$ .

Для описания структур удобно воспользоваться сферическими координатами для единичного вектора  $\mathbf{n} = \mathbf{M} / M_0$ :

$$n = (\cos\Phi\sin\theta, \sin\Phi\sin\theta, \cos\theta). \quad (15)$$

Тогда из (14) следуют уравнения:

$$\begin{aligned} 4\alpha(\Delta\theta - \sin 2\theta / 2(\nabla\Phi)^2) + \\ + \sin 2\theta(2\beta_1\cos^2\Phi - 2\beta_3) = 0; \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \alpha(2\cos\theta\nabla\theta\nabla\Phi + \sin\theta\Delta\Phi) - \\ - \frac{\beta_1}{2}\sin\theta\sin 2\Phi = 0. \end{aligned} \quad (17)$$

Простейшие типы вихрей этой системы были подробно описаны ранее [9]. Пусть выполнены условия  $\beta_1 > 0$ ,  $\beta_3 < 0$ ,  $|\beta_1| / |\beta_3| \ll 1$ , тогда имеем сильную кристаллографическую анизотропию, которая стремится “положить” вектор намагниченности среды в плоскость  $x_1Ox_2$ . В плоскости  $x_1Ox_2$  более слабая остаточная анизотропия выделяет “легкое” направление — ось  $Ox_1$ . Отсюда следует, что угол  $\theta$  близок к значению  $\pi / 2$ . В итоге наша модель в безразмерных переменных сводится к популярному стационарному уравнению sin-Gordon:

$$\Delta\Phi = \sin 2\Phi. \quad (18)$$

Было показано, что вихри и их решетки в этой системе с топологическим зарядом  $Q = 4$  образуются пересечением доменных границ [28–30] или, как предсказано в [28], при разрыве доменных границ, а также на их концах. Отметим, что наибольший вклад в энергию ферромагнетика вносит энергия обменного взаимодействия Гейзенберга, которая и порождает вихревые структуры. Поэтому один из подходов к исследованию новых магнитных состояний заключается в минимизации обменной энергии Гейзенберга:

$$E = \frac{\alpha}{2} \nabla\mathbf{M}\nabla\mathbf{M} \quad (19)$$

и получении тем самым метастабильных состояний, дальнейшая структура которых определяется следующими по значению членами иерархии гамильтониана. Поэтому в дальнейшем обсуждается система уравнений:

$$\Delta\theta - \frac{1}{2}\sin 2\theta(\nabla\Phi)^2 = 0, \quad (20)$$

$$2\cos\theta\nabla\theta\nabla\Phi + \sin\theta\Delta\Phi = 0, \quad (21)$$

минимизирующих (19). Наконец, модель Гейзенберга (19) часто называется  $O(3)$ -моделью. Она имеет многочисленные приложения в теории поля и физике жидких кристаллов, где совпадает с энергией деформации жидкого кристалла в

одноконстантном приближении [31, 32]. Модель инвариантна относительно группы  $SO(3) \times SO(3)$  спиновых и пространственных вращений, что и позволяет найти широкий класс точных решений.

Далее часть главы посвящена аналитическим методам выявления структуры вихревых состояний изотропного магнетика аналитическими методами. Хотя применимость аналитических методов ограничена, их научная значимость не вызывает сомнений. Они позволяют достаточно полно исследовать свойства нелинейных структур и качественно предсказать влияние других взаимодействий, не входящих в первоначальную модель. Кроме того, точные решения являются “затравочными” функциями при компьютерном моделировании многих систем. Точные решения служат прекрасными тестами для приближенных методов интегрирования моделей и дают представления о структуре общего решения. Этим не исчерпывается значение точных решений. Их знание позволяет изучить свойства структур и глубоко проникнуть в физику явлений, описываемых моделями.

Рассматриваемый магнитный вихрь является статическим состоянием, однако с предыдущими разделами имеется следующая связь. Как и в случае Бозе-газа, параметром вихревой структуры является поле  $\Phi$ . В гидродинамическом вихре отлична от нуля циркуляция скорости жидкости вокруг вихревой нити. В ферромагнетике вокруг линии вихря имеется аналогичная циркуляция магнонов [2]. Действительно, плотность полного импульса намагниченности  $\mathbf{p}$  имеет вид:

$$\mathbf{p} = -(1 - n_3^2)\nabla\Phi. \quad (22)$$

Если трактовать множитель  $(1 - n_3^2)$  как число спиновых отклонений (от оси  $\theta = \pi / 2$ ), то величина  $\nabla\Phi$  приобретает смысл групповой скорости магнонов [2, 3], “вращающихся” вокруг оси вихря, как вращающиеся реальные частицы в гидродинамике.

## 2.2. Плоские вихри

Простейшее решение

$$\theta = \frac{\pi}{2}, \Phi = Q\phi + \phi_0 \quad (23)$$

уравнений (20), (21) в обменном приближении или  $\beta_1 = 0$ ,  $|\beta_2| \ll 1$  для (14) в полярной системе координат описывает магнитную структуру, называемую легкоплоскостным вихрем (плоский вихрь) в плоскости с центром в начале координат. Распределение вектора  $\mathbf{n}$  в плоскости идентично распределению вектора скорости вихря несжимаемой невязкой жидкости и при разных значениях параметров  $q$  и  $\phi_0$  приведены на рис. 5. На рис. 5а–в изображены распределения намагни-

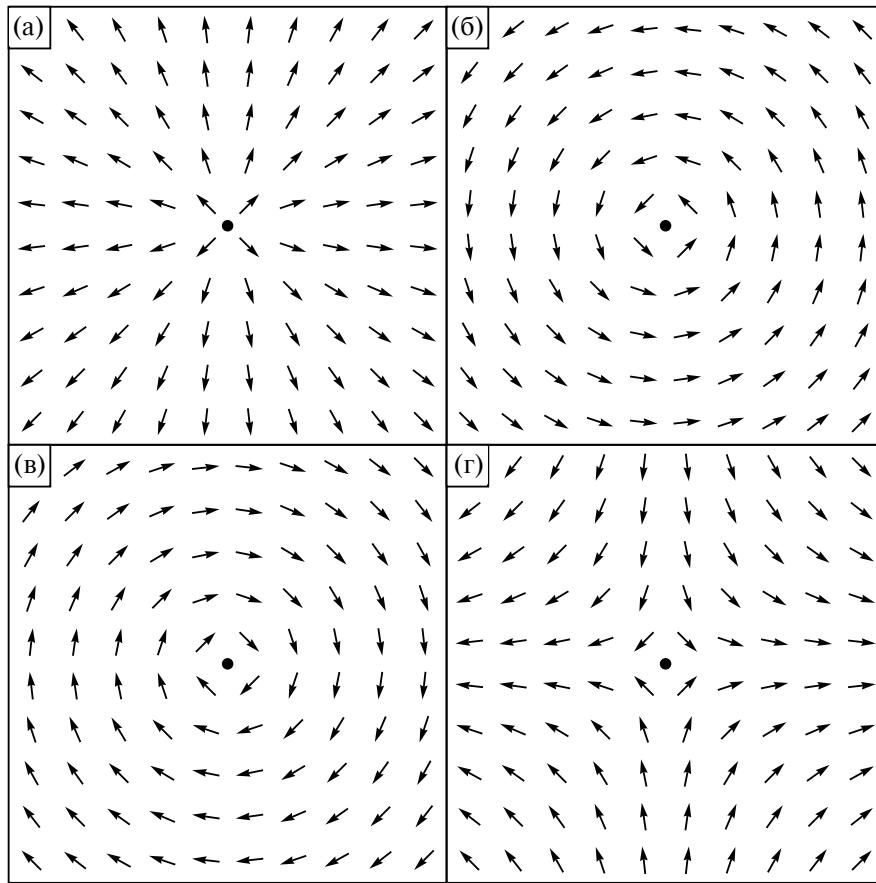


Рис. 5. Распределение вектора  $n$  в плоскости для плоского вихря при  $Q = 1$  (а, б, в) и  $Q = -1$  (г).

ченности в вихрях с  $Q = 1$  и  $\phi_0 = 0, +\pi/2, -\pi/2$ , на рис. 5г — в антивихре с  $Q = -1$ .

Отображение  $\phi \rightarrow \Phi$  имеет интересные особенности. Рассмотрим поведение  $\Phi(\phi)$  на любой замкнутой кривой (например, окружности с параметром  $\phi$ ), окружающей начало координат. Областью изменения параметра порядка  $\Phi$  является окружность (сфера  $S^1$ ). Поэтому  $\Phi(\phi)$  отображает окружность в окружность. При полном обходе окружности в плоскости против часовой стрелки функция  $\Phi(\phi)$  должна приобретать приращение, кратное  $2\pi$ :  $\Phi(\phi + 2\pi) = \Phi(\phi) + 2\pi Q$ . Как доказано в топологии, все отображения  $S^1 \rightarrow S^1$  разделяются на классы, характеризуемые целым числом

$$Q = \frac{1}{2\pi} \oint d\Phi, \quad (24)$$

названным топологическим зарядом, которые остаются неизменными при любых непрерывных деформациях. Поэтому вихри в плоскости — топологически стабильные конфигурации.

Установлено, что такие структуры ответственны за топологический фазовый переход в двумерном ферромагнетике [33, 34] и во многих

двумерных системах. Существует его элегантное термодинамическое описание. Энергия  $E$  вихря (23) в магнетике с геометрическим размером  $R$  при  $Q = 1$  равна

$$E = \frac{\alpha M_0^2}{4\pi} \ln \frac{R}{l},$$

где  $l$  — радиус кора (сердцевины вихря). На расстояниях  $r < l$  неприменимо континуальное приближение и нужно использовать аппроксимацию решений или учитывать дискретность решетки. Энергетический барьер между энергией вихря и основным состоянием не препятствует зарождению вихрей тепловыми флуктуациями. Число возможных позиций вихря в образце размером  $R$  равно  $(R/l)^2$ . Тогда, согласно Больцману, энтропия системы:

$$S = 2kT \ln(R/l)$$

и свободная энергия Гемгольца  $F$ :

$$F = E - TS = \ln \frac{R}{l} \left( \frac{\alpha M_0^2}{4\pi} - 2k_B T \right). \quad (25)$$

Из минимизации свободной энергии следует, что при температуре

$$T_c = \frac{\alpha M_0^2}{8k_B \pi} \quad (26)$$

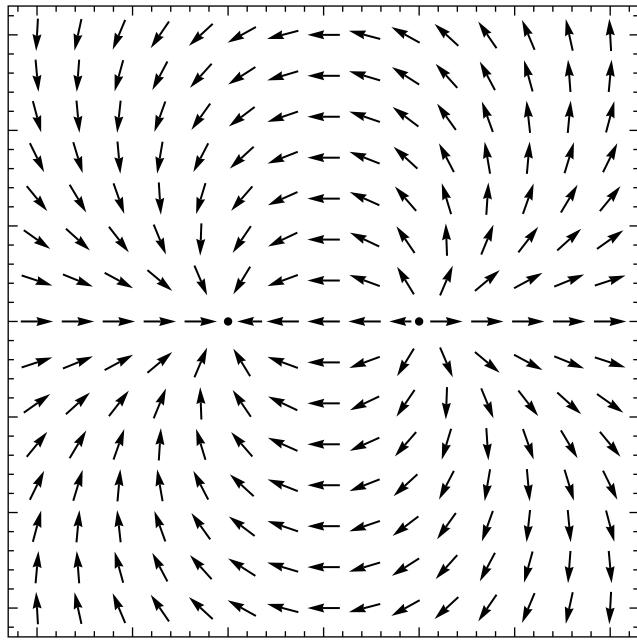


Рис. 6. Распределение вектора  $n$  в двухвихревой структуре при  $Q_1 = Q_2 = 1$ .

происходит фазовый переход Березинского–Костерлица–Таулеса [33, 34]. При  $T < T_c$  существуют только связанные пары “вихрь–антивихрь” с противоположными зарядами. При  $T > T_c$  наблюдаются свободные вихри.

Плоские вихри описываются линейным уравнением  $\Delta\Phi = 0$ , и нетрудно получить общую формулу для системы вихрей. Например, формула

$$\theta = \frac{\pi}{2}, \Phi = \left( Q_1 \arctan \frac{y}{x} + Q_2 \arctan \frac{y}{x-a} \right) \frac{1}{2i} \quad (z = x + iy) \quad (27)$$

описывает два вихря с центрами в точках  $(x, y) = (0, 0)$  и  $(x, y) = (a, 0)$  с топологическими зарядами  $Q_1$  и  $Q_2$  соответственно (рис. 6).

Прямые вычисления показывают, что энергия  $E$  их взаимодействия на расстоянии  $a$  равна:

$$E = 2\pi Q_1 Q_2 \ln \frac{a}{l}. \quad (28)$$

### 2.3. Инстантоны

Следующей популярной вихревой структурой в плоскости является инстантон [35]. Подстановка  $\theta = \theta(r), \Phi = \Phi(\phi)$  в уравнения (20), (21) в обменном приближении приводит к нетривиальному решению:

$$\theta = 2 \arctan r^N, \Phi = N\phi \quad (N \in Z). \quad (29)$$

Такие двумерные вихревые структуры с однородной асимптотикой на пространственной бесконечности ( $r \rightarrow \infty$ )

$$\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n}_0 = (0, 0, \pm 1) \quad (30)$$

характеризуются другим топологическим зарядом [35, 36]. Областью значений поля  $\mathbf{n}(x, y)$  является двумерная сфера  $S^2$ . Напомним, что стереографическая проекция [37]

$$x = \cot \frac{\theta}{2} \cos \varphi, y = \cot \frac{\theta}{2} \sin \varphi$$

сферы на плоскость (рис. 7) устанавливает взаимно однозначное и непрерывное соответствие между точками сферы  $S^2$  и двумерной  $(x, y)$ -плоскости вместе с бесконечно удаленной точкой  $|x + iy| = \infty$  (расширенная плоскость). Поэтому двумерная  $(x, y)$ -плоскость вместе с бесконечно удаленной точкой  $|z| = \infty$  (расширенная плоскость) топологически эквивалентна двумерной сфере  $S^2$ . В итоге поле  $n(x, y)$  осуществляет отображение  $S^2 \rightarrow S^2$  расширенной плоскости на сферу  $\mathbf{n}^2 = 1$ , которая также является двумерной. Однородному основному состоянию  $\mathbf{n} = \mathbf{n}_0$  соответствует точка на сфере. Но возможны пространственные распределения намагниченности на плоскости  $(x, y)$ , которым на сфере  $|\mathbf{n}| = 1$  отвечают области, которые не могут быть сведены непрерывной деформацией к основному состоянию.

Неоднородные состояния, которые отображаются на всю поверхность сферы, называются *топологическими*. Поэтому все поля  $\mathbf{n}(x, y)$  можно классифицировать целым числом  $N$ , которое показывает, сколько раз вектор  $n$  покрывает сферу  $\mathbf{n}^2 = 1$ , когда координаты  $(x, y)$  пробегают плоскость. Когда координаты  $(x, y)$  пробегают плоскость, вектор  $n$  покрывает сферу  $\mathbf{n}^2 = 1$  целое число  $|N|$  раз. Топологический заряд  $N$  вычисляется по формуле [35]:

$$N = \frac{1}{4\pi} \int q d^2r, \\ q = \frac{1}{2} \epsilon_{\mu\nu} \left( [\partial_\nu n \times \partial_\mu n] \cdot n \right) = \\ = \sin \theta d\theta d\Phi, \quad (31)$$

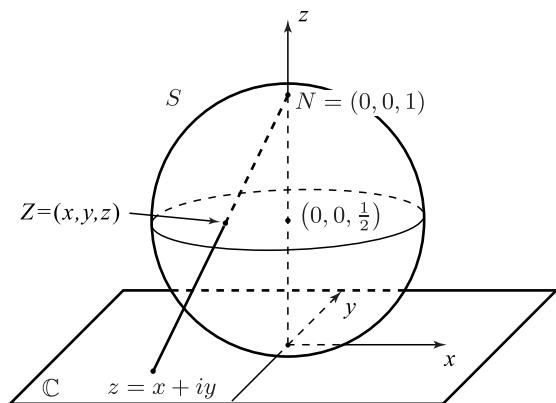


Рис. 7. Стереографическая проекция сферы на плоскость.

где  $\epsilon_{\mu\nu}$  — двумерный антисимметричный тензор ( $\epsilon_{12} = 1$ ). В формуле (31)  $N = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ , так как в противном случае отображение будет разрывным.

Характерная особенность распределений намагниченности с  $N = 0$  состоит в том, что непрерывной деформацией поля  $\mathbf{n}(x_1, x_2)$  их можно преобразовать в однородное распределение. Напротив, отображения с  $N \neq 0$  отвечают распределениям намагниченности, которые непрерывным изменением функции  $n(x_1, x_2)$  невозможно свести к равновесному состоянию.

Магнитные возбуждения и структуры, которые непрерывной деформацией поля  $\mathbf{n}(\mathbf{r}, t)$  нельзя свести в основное состояние, называют *топологическими*.

Уравнения (20), (21) можно записать в терминах комплексного поля  $w(z, z^*)$  ( $z = x_1 + ix_2$ ,  $z^* = x_1 - ix_2$ ) [35]:

$$\begin{aligned} w &= w_1 + iw_2, \\ w_1 &= \cot \frac{\theta}{2} \cos \Phi, \\ w_2 &= \cot \frac{\theta}{2} \sin \Phi, \end{aligned} \quad (32)$$

и комплексно сопряженного ему  $w^*$  в следующем виде:

$$\partial_z \partial_{z^*} w = \frac{2w^* \partial_z w \partial_{z^*} w}{1 + |w|^2}.$$

В фундаментальной работе [35] показано, что статические топологические конфигурации имеют минимальную энергию при условии

$$W = 4\pi|N|.$$

Это эквивалентно утверждению, что распределение намагниченности  $\mathbf{n}(x_1, x_2)$  удовлетворяет одному из замечательных уравнений дуальности Белавина–Полякова:

$$\partial_\mu n_i = \epsilon_{\mu\nu} \epsilon_{ijk} n_j \partial_\nu n_k, \quad (33)$$

где  $\epsilon_{ijk}$  — абсолютно антисимметричный единичный тензор ( $\epsilon_{123} = 1$ ). Тогда согласно [35] в переменных  $w_1, w_2$  уравнения дуальности имеют простой вид:

$$\partial_x w_1 = \partial_y w_2, \quad \partial_x w_2 = -\partial_y w_1. \quad (34)$$

Равенства (34) совпадают с условиями Коши–Римана для комплексной функции  $w = w_1 + iw_2$ . Поэтому решение уравнений дуальности (33) имеет простой вид:

$$w = F(z), \quad z = x + iy \quad (35)$$

с непрерывной функцией  $F(z)$ , которая имеет особенности в виде полюсов. Так, случаю  $w = z^N$

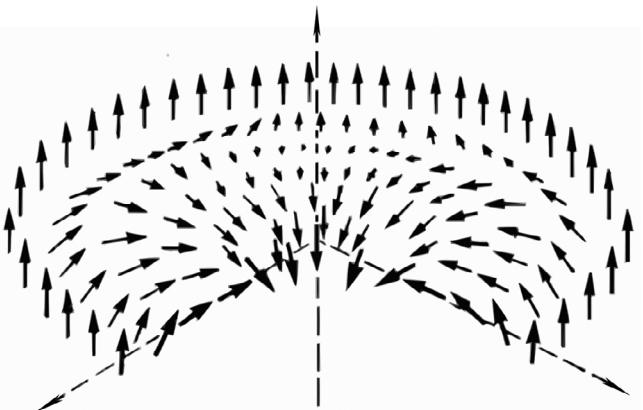


Рис. 8. Распределение намагниченности в двумерном вихре(инстантоне) с  $N = 1$ .

отвечает распределение намагниченности (27). В общем случае (35) описывает не только структуру, но и взаимодействие двумерных вихрей. Более детально вихревое распределение намагниченности для решения с топологическим зарядом  $N = 1$  представлено на рис. 8.

Ясно видна вихревая структура проекции векторного поля на плоскость  $(x, y)$ . В центре вихря  $\theta = \pi$  и слагаемое  $\sin^2 \theta (\nabla \Phi)^2 = \sin^2 \theta / r^2$  в обменной энергии не дает вклад в энергию структуры. Это обстоятельство и приводит к конечному значению энергии инстантона  $H = 4\pi N$ .

Из уравнения (32) сразу следует, что не только (35) есть их решение, но и [38]

$$w = \sqrt{\frac{F(z)}{F^*(z)}} \quad (36)$$

также есть их решение. Соответствующие структуры плоскостного типа с  $\theta = \pi/2$  и называются *меронами*.

Предложенный авторами [35] метод решения интенсивно исследовали впоследствии для других моделей (см., напр., обзоры [36, 39, 40]). Кроме того, глобальные решения таких уравнений с помощью гармонических отображений (экстремальных для функционала энергии) из римановых поверхностей в римановы многообразия детально изложены в лекциях [41].

#### 2.4. Дифференциальные связи и двумерные спиральные вихри

Интегрирование системы уравнений (20), (21) в  $D = 2$  существенно упрощается наложением на нее дифференциальных связей — дополнительных уравнений. В работе [42] на систему (20), (21) были наложены дифференциальные связи:

$$\nabla \theta \nabla \Phi = 0, \quad (\nabla \theta)^2 = (\nabla \Phi)^2. \quad (37)$$

При зависимости поля  $\theta$  от вспомогательного поля  $a(x, y)$ :  $\theta = \theta(a)$  уравнения (20), (21) редуцируются в системы уравнений, которые справедливы в  $R^2$ :

$$\partial_a^2 \theta(a) = \sin \theta(a) \cos \theta(a), \quad (38)$$

$$\Delta a = \Delta \Phi = 0, \nabla a \nabla \Phi = 0, (\nabla a)^2 = (\nabla \Phi)^2. \quad (39)$$

Одно из решений (38) выражается через эллиптический синус  $sn$  с модулем  $k$ :

$$\cos \theta(a) = sn\left(\frac{a}{k}, k\right), 0 < k < 1. \quad (40)$$

В терминах комплексного поля

$$\Omega = a + i\Phi \quad (41)$$

уравнения (39) в независимых комплексных переменных  $z = x + iy$ ,  $z^* = x - iy$  записываются как

$$\partial_{z^*} \partial_z \Omega(z, z^*) = 0, \partial_z \Omega(z, z^*) \partial_{z^*} \Omega(z, z^*) = 0. \quad (42)$$

Отсюда следует, что как и в (35),  $\Omega(z, z^*)$  должна быть аналитической (антианалитической) функцией  $z(z^*)$ . Показано, что требование однозначности распределения намагниченности и свойство периодичности эллиптического синуса:  $sn(u, k) = sn(u \pm 4K, k)$  ( $K = K(k)$  — полный эллиптический интеграл первого рода) приводят к выбору  $\Omega(z)$  суммой логарифмических функций от  $z$ , описывающих вихреисточники (9) в гидродинамике. Это приводит к общему решению для системы магнитных дефектов с центрами в точках  $z = c_i$ :

$$\begin{aligned} \Omega &\equiv a(x, y) + i\Phi(x, y) = \\ &= \sum_{i=1}^n \left( \frac{2i}{\pi} k K N_i + Q_i \right) \ln(z - c_i) + w(z), \end{aligned} \quad (43)$$

где  $w(z)$  — произвольная аналитическая функция и  $N_i$ ,  $Q_i$  — целые числа. При  $w(z) = \text{const}$  структура и взаимодействие дефектов характеризуется  $3n+1$  параметрами. В пределе  $k \rightarrow 1$  формула (40) упрощается:

$$\cos \theta = \tanh a, \quad (44)$$

и при  $N_i = 0$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) структура магнитных дефектов описывается многоинстанционными решениями Белавина–Полякова:

$$\exp \Omega = \cot\left(\frac{\theta}{2}\right) \exp[i\Phi] = \prod_{j=1}^n (z - c_j)^{Q_j}.$$

Изолированный магнитный дефект с дискретными параметрами  $S \neq 0$ ,  $Q \neq 0$  представля-

ет собой спиральный вихрь с перпендикулярной к плоскости  $xOy$  компонентой намагниченности

$$n_3 = \operatorname{sn}\left[\frac{Q}{k} \ln \frac{r}{r_0} - \frac{2K}{\pi} S(\varphi - \varphi_0), k\right] \quad (45)$$

и азимутальным углом

$$\Phi = Q(\varphi - \varphi_0) + \frac{2k}{\pi} K(k) S \ln \frac{r}{r_0} \quad (46)$$

в полярных координатах.

Компонента  $n_3$  постоянна на кривых в плоскости  $xOy$ , которые являются логарифмическими спиралью  $r = C \exp[2kK(k)N\varphi / (\pi Q)]$ . Поскольку  $kK(k)$  — монотонно возрастающая функция от  $k$ , параметр  $k$  определяет степень закрученности спирали. Поле  $\Phi$  (46) имеет вихревую структуру с топологическим зарядом  $Q$ . Поэтому в дальнейшем решения вида (45), (46) уместно называть *спиральными вихрями*. Для  $N = 1$  это решение представляет собой два спиральных домена с противоположным направлениям намагниченности, разделенные двумя логарифмически-спиральными границами (рис. 9).

Конфигурации с бесконечным действием могут быть физически значимыми, если действие логарифмически расходится в зависимости от объема [38].

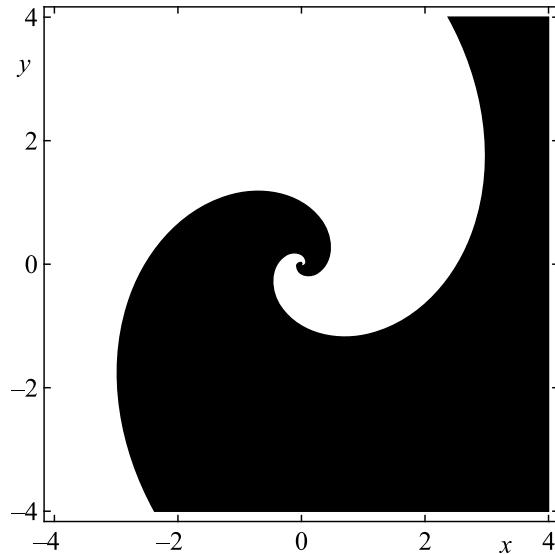
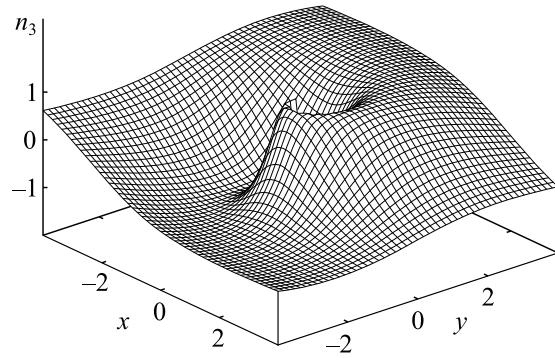
Случаю  $N = 0$  соответствует система концентрических (по переменной  $r$ ) кольцевых доменов — магнитная “мишень” (рис. 10), которая является бесконечной полосовой доменной структурой вихревых диполей. Различные типы диполей проанализированы в монографии [9].

## 2.5. Вихревые полосы (плоские кольца) в двумерном ферромагнетике

Как уже отмечено во введении, в классической гидродинамике исследованы вихревые движения жидкости в одно связанных ограниченных областях плоскости, среди которых особый интерес представляют вихревые образования, существующие в ограниченной области на плоскости, вне которой течение жидкости потенциально. Эти структуры были найдены решением линейных уравнений и применением аппарата теории аналитических функций.

В ходе исследования новых типов вихрей нелинейных уравнений (20), (21) в работе [43] была использована новая подстановка

$$\theta = \theta(r), \Phi = Q\varphi + G(\theta(r)), Q \in Z, \quad (47)$$

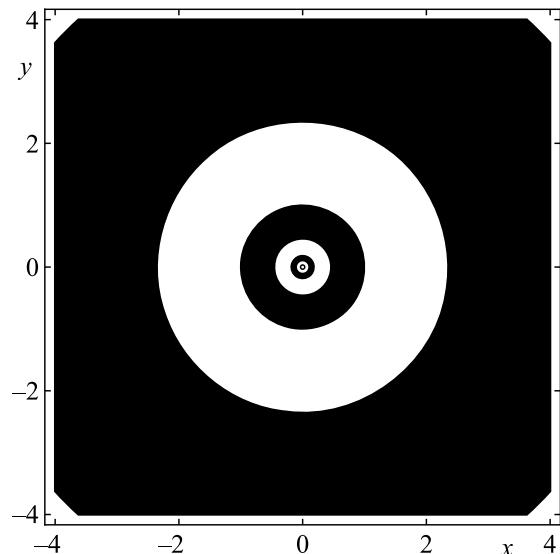
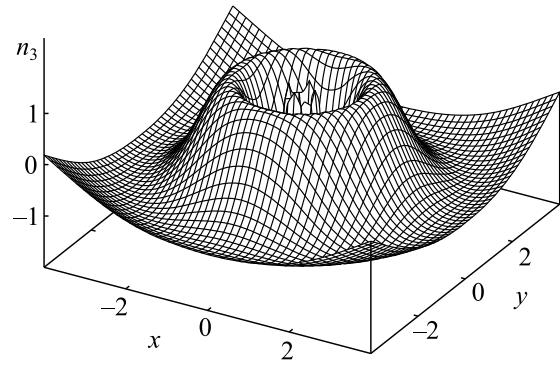


**Рис. 9.** Структура ядра (поверхность  $n_3 = n_3(x, y)$ ), соответствующая однозаходной спирали ( $N = 1$ ,  $Q = 1$ ,  $r_0 = 1$ ,  $k = 1/2$ ). Снизу изображены области на плоскости  $xOy$  с положительными (белый цвет) и отрицательными (черный цвет) значениями компоненты намагниченности  $n_3$ . Энергия спирального вихря, как и для плоского вихря, пропорциональна  $InR/l$ .

которая позволяет сравнительно просто получить нетривиальные решения уравнений в неявном виде. После перехода к полярной системе координат и применения подстановки (48) уравнения (20), (21) приобретают следующий вид:

$$\frac{1}{r} \partial_r [r \partial_r \theta] - \frac{1}{2} \sin 2\theta \left[ (G'(\theta) \partial_r \theta)^2 + \left( \frac{Q}{r} \right)^2 \right] = 0; \quad (48)$$

$$2 \cos \theta G'(\theta) (\partial_r \theta)^2 + \sin \theta \left[ \frac{1}{r} \partial_r (r G'(\theta) \partial_r \theta) \right] = 0. \quad (49)$$



**Рис. 10.** Структура типа магнитной “мишени”.

Исключение  $\partial_r^2 \theta$  из системы (48), (49) позволяет выразить  $\partial_r \theta$  как функцию от  $\theta$ ,  $G'(\theta)$ ,  $G''(\theta)$ :

$$G'(\theta) = \pm \frac{\csc \theta}{\sqrt{F_2(\theta)}}, \quad (50)$$

$$\partial_r \theta(r) = \pm \frac{|Q|}{2U} \frac{\sqrt{F_2(\theta(r))}}{r \sin \theta(r)}, \quad (51)$$

где

$$F_2(\theta) = -1 - 4U^2(1 - \cos^2 \theta)(A + \cos^2 \theta), \quad U > 0. \quad (52)$$

Ясно, что требование положительной определенности функции  $F_2(\theta)$  при конкретных значениях  $U$  и  $A$  ограничивает диапазон допустимых значений поля  $\theta(r)$  и задает область существования структуры (48) в плоскости  $xOy$ .

Рассмотрим в качестве примера следующий набор постоянных:

$$A = -1, U = 1. \quad (53)$$

График функции  $F_2(\theta)$  изображен на рис. 11. Видно, что область допустимых значений поля  $\theta(r)$ , при которой положительна  $F_2(\theta(r))$ , определяется интервалом  $\theta(r) \in (\pi/4, 3\pi/4)$ .

Интегрируя (16), получим неявное выражение, определяющее поле  $\theta(r)$ :

$$\begin{aligned} F\left[i\operatorname{arcsinh}\left(\sqrt{\frac{2}{T_+}}U\cos\theta\right), k\right] &= \\ &= \pm \frac{|Q|}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{1+4AU^2}{T_+}} \ln \frac{r}{a}, \end{aligned} \quad (54)$$

где  $a$  — параметр,  $F[u, k]$  — эллиптический интеграл первого рода с модулем  $k = \sqrt{-T_+/T_-}$  [44] и

$$T_{\pm} = \sqrt{U^2 + (1+A)^2 U^4} \pm (A-1)U^2.$$

Обращение эллиптического интеграла в (54) приводит к простой формуле:

$$\cos\theta(r) = \frac{1}{U} \sqrt{\frac{-T_+}{2}} \operatorname{sn}\left[\pm \frac{|Q|}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{1+4AU^2}{T_+}} \ln \frac{r}{a}, k\right], \quad (55)$$

где  $\operatorname{sn}(u, k)$  — эллиптическая функция с модулем  $k$  [44],  $a$  — радиус кора. Тогда  $G(\theta)$  определяется прямым интегрированием формулы (51):

$$\begin{aligned} G(\theta) &= \pm \frac{1}{\sqrt{2}U} \sqrt{\frac{T_+}{1+4AU^2}} \times \\ &\times \Pi\left[-\frac{T_+}{2U^2}, i\operatorname{arcsinh}\sqrt{\frac{2}{T_+}}U\cos\theta, k\right], \end{aligned} \quad (56)$$

где  $\Pi(m, u, k)$  — эллиптический интеграл третьего рода [44]. Без ограничения общности далее будем рассматривать положительные ветви решений (55), (56).

Интервал вещественности поля  $\theta(r)$  задает область существования решения  $(r_1, r_2)$  на плоскости  $xOy$ . Из (55) сразу следует, что при выборе постоянных (53):

$$\begin{aligned} r_1 &= r\left(\frac{3\pi}{4}\right) = a \exp\left[-\frac{1}{Q\sqrt{\frac{2}{3}}K(k_1)}\right], \\ r_2 &= r\left(\frac{\pi}{4}\right) = a \exp\left[\frac{1}{Q\sqrt{\frac{2}{3}}K(k_1)}\right], \\ k_1 &= \sqrt{\frac{1}{3}}, \end{aligned} \quad (57)$$

где  $K(k_1)$  — полный эллиптический интеграл первого рода с модулем  $k_1$  [44]. Поэтому описан-

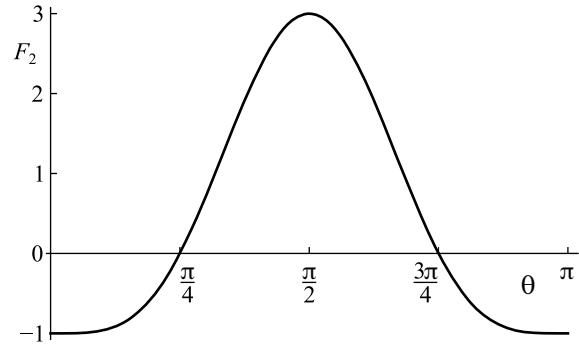


Рис. 11. График функции  $F_2(\theta)$  при  $A = -1, U = 1$ .

ное выше решение существует только в круговой полосе, ограниченной двумя концентрическими окружностями радиусов  $r_1$  и  $r_2$ .

Интеграл

$$I = \frac{1}{2\pi\Gamma} \oint \nabla\Phi \, d\mathbf{r}$$

по любому замкнутому контуру  $\Gamma$ , обходящему начало координат внутри полосы против часовой стрелки, равен, согласно (48),  $Q$ , и решение (48), (55), (56) является вихревой круговой полосой, которую уместно назвать *плоским кольцевым вихрем*. Его примечательной особенностью, в отличие от известных ранее вихревых структур, является отсутствие центра вихря, область определения структуры ограничена. Кроме того, последнее обстоятельство не позволяет классифицировать эти структуры топологическим зарядом  $N$  (31), так как невозможно отобразить вихревую полосу в сферу  $S^2$  и нет отображения  $S^2 \rightarrow S^2$ . Вихревая природа полосы отчетливо видна на рис. 12. Хорошо заметны области с  $n_z < 0, n_z = 0$  и  $n_z > 0$ .

Другая важная особенность решения — ограниченность полной энергии полоски. Как уже отмечали, из теоремы Хоббарта—Деррика следует, что локализованные двумерные магнитные структуры в соизмеримых ферромагнетиках с конечной энергией существуют только в обменном приближении. В нашем случае плотность энергии (19)  $E_1 = (\alpha/2)E_0$  после подстановки (48) равна:

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{Q^2 \sin^2\theta(r)}{2r} + \\ &+ \frac{1}{2} \left(1 + G'(\theta)^2 \sin^2\theta(r)\right) (\partial_r\theta(r))^2, \end{aligned} \quad (58)$$

с учетом соотношения

$$G'(\theta)\partial_r\theta = \frac{Q}{2U r \sin^2\theta}$$

конечна во всем интервале  $(r_1, r_2)$  и не зависит от размера образца. Так, для констант интегрирования (54) и  $Q = 1$  имеем:

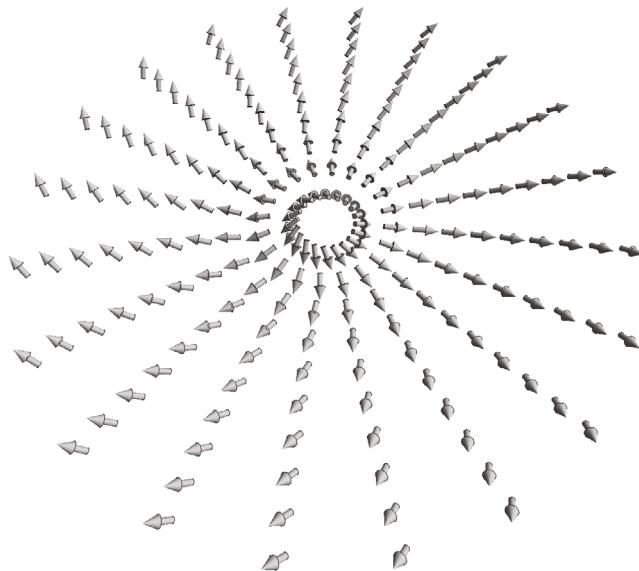


Рис. 12. Распределение векторного поля  $n$  в круговой полосе при  $A = -1$ ,  $U = 1$ .

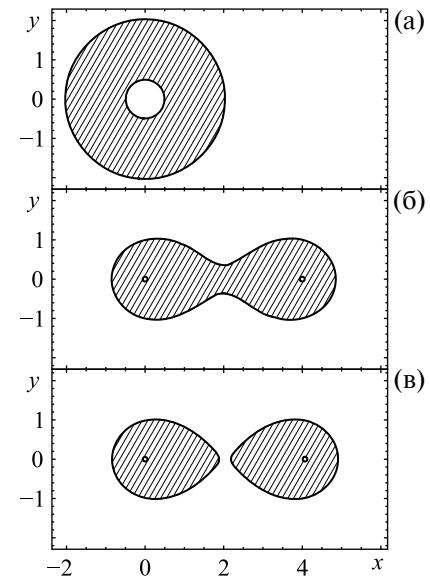


Рис. 13. Области определения двухвихревой структуры при  $b = 0$  (а),  $b = 1.97\sqrt{r_2}$  (б),  $b = 2.005\sqrt{r_2}$  (в).

$$r_1 \approx 0.24a, r_2 \approx 4.12a,$$

и полная энергия

$$E_1 = 1.04.$$

Предсказанные вихревые полосы могут наблюдаться на торцевой стороне сквозного наноцилиндра с поверхностной анизотропией на его боковых поверхностях, согласованной с граничными условиями кольцевого вихря.

## 2.6. Взаимодействие кольцевых вихрей

Необычная структура описанных выше вихрей влияет на их взаимодействие. Для их исследования применим конформное преобразование  $z \rightarrow f(z) = z(z - b)$  в (55), (56). В результате получим двухвихревую структуру. Из-за специфики задачи, в первую очередь изменится область определения вихревой структуры. Новая область определяется неравенством:

$$r_1 < r(x, y) < r_2,$$

$$r(x, y) = \sqrt{z(z - b)z^*(z^* - b)}. \quad (59)$$

Видеофильм области (59) с непрерывным изменением  $b$  приведен в [45], где ясно видна деформация кругового кольца. При  $b = 2\sqrt{r_1}$  ( $b = 2\sqrt{r_2}$ ) внутренняя (внешняя) окружность кольца трансформируется в “восьмерку” и при  $b > 2\sqrt{r_2}$  область существования двухвихревой структуры являются два несвязанных деформированных кольца. На рис. 13 это изменение области представлено при отдельных значениях параметра  $b$ .

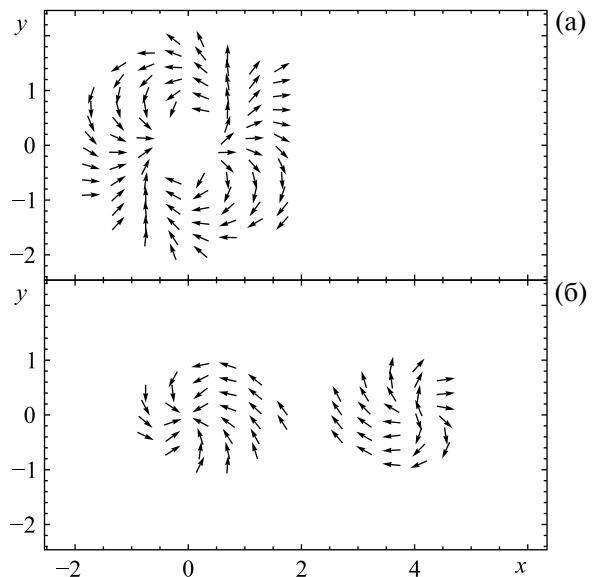


Рис. 14. Двухвихревая структура при  $b = 0$  (а),  $b = 2.005\sqrt{r_2}$  (б).

Видеофильм вектора  $(\cos\Phi, \sin\Phi)$  двухвихревой структуры с непрерывным изменением  $b$  приведен [46], и на рис. 14 для начального и конечного состояния.

Широкий класс точных решений изотропной двумерной модели Гейзенберга был найден в работе [47] методами дифференциальной геометрии. Было отмечено, что поля  $\Theta(x, y)$ ,  $\Phi(x, y)$  не являются независимыми полями, а изначально подчиняются определенному дифференциальному уравнению. Действительно, преобразование  $(x, y) \rightarrow (\Theta, \Phi)$  есть замена декартовых

координат, для которых метрический тензор  $g_{ij}$  в метрике

$$ds^2 = g_{ij}dx_i dx_j (x_1 = x, x_2 = y)$$

постоянен и равен  $\delta_{ij}$  ( $i, j = 1, 2$ ), и преобразование  $(x, y) \rightarrow (y_1 = \theta, y_2 = \Phi)$  означает введение криволинейной системы координат с определенным метрическим тензором  $\bar{g}_{ij}$ :

$$ds^2 = \bar{g}_{ij}dy_i dy_j,$$

$$\bar{g}_{ij} = \frac{\partial x_p}{\partial y^i} \frac{\partial x_p}{\partial y^j}.$$

Поскольку независимые переменные вначале были евклидовы, то тензор кривизны в терминах введенной метрики  $\bar{g}_{ij}$  равен нулю. Уравнения изотропной модели Гейзенберга могут быть записаны в терминах метрического тензора  $\bar{g}_{ij}$  и его производных. В итоге была получена самосогласованная система трех уравнений для определения компонент метрического тензора. Их решение позволяет далее по формулам классической геометрии найти решение для искомой модели в виде неявных функций. Так, при условии  $\nabla\theta\nabla\Phi = 0$  общее решение принимает вид:

$$z = x + iy = i \int \exp[-T_1(X)] dX$$

с произвольной функцией  $T_1(X)$  от

$$X = -i \int \sqrt{V(y^1)} dy^1 + y^2, V(y^1) = -\frac{2}{2C + \cos(2y^1)}.$$

При линейной зависимости  $T_1(X)$  от  $X$  эти формулы воспроизводят известные ранее решения, кроме плоского вихря.

### 2.7. Двумерные вихри в модели с анизотропным обменным взаимодействием

Реальный магнетик представляет собой дискретную, а не сплошную среду бесконечного размера. Поэтому континуальное приближение неправильно вблизи сердцевины (кора) вихря. В статьях [48, 49] исследована структура вихрей в дискретной модели с анизотропией обмена типа "легкая плоскость" с гамильтонианом

$$W = -J \sum_{n,m} (S_n^x S_m^x + S_n^y S_m^y + S_m^z S_n^z) - J\lambda \sum_n S_n^{z^2}, \quad (60)$$

где  $J$  — константа обменного взаимодействия,  $\lambda$  — характеристика анизотропии обменного взаимодействия, и суммирование производится по близлежащим узлам. Классический вектор спина на узле  $S_n$  параметризован двумя углами  $\theta_n$  и  $\Phi_n$ :  $S_n = S(\cos\theta_n \cos\Phi_n, \cos\theta_n \sin\Phi_n, \sin\theta_n)$ . Ав-

торы исследовали устойчивость плоского вихря ("in plane"-вихря) и неплоскостного вихря ("out plane"-вихря) с  $S_n^z$  неравным нулю в некоторой области и вихревым распределением  $S_n^x, S_n^y$ . Они интегрировали дискретные уравнения, выведенные из (60) с затуханием Ландау—Гильберта методом Рунге—Кутты с временным шагом 0.04 (в единицах  $h / JS$ ). Показано, что при  $\lambda < \lambda_c$  плоский вихрь остается стабильной конфигурацией, а при  $\lambda > \lambda_c$  наблюдается выход спинов из плоскости в некоторой области вблизи центра вихря. При этом критическое значение параметра анизотропии  $\lambda_c$  равно  $\lambda_c = 0.72$  для квадратной решетки,  $\lambda_c = 0.86$  для гексагональной и  $\lambda_c = 0.715$  для треугольной решеток. При этом радиус области, где  $\sin\theta_n$  заметно отличается от нуля, порядка трех постоянных решетки для  $\lambda = 0.80$  и увеличивается с увеличением  $\lambda$ . При  $\lambda < \lambda_c$  начальная конфигурация с "out plane"—вихрем релаксирует к плоскому вихрю. В итоге  $\lambda > \lambda_c$  ( $\lambda < \lambda_c$ ) "out plane"-вихрь ("in plane"-вихрь) стабилен.

Структура вихря с анизотропным обменом и одноосной анизотропии исследована также в статье [50]. Гамильтониан

$$H = \sum_{j,k} (S_j^x S_{j+k}^x + S_j^y S_{j+k}^y + \lambda S_j^z S_{j+k}^z) - K \sum_j (S_j^z)^2$$

с энергией анизотропии  $-K \sum_n (S_n^z)^2$  в континуальном пределе при подстановке:

$$\Phi = \varphi \pm \frac{\pi}{2}, \theta = \theta(r)$$

приводит к уравнению

$$\begin{aligned} \cos^2 \theta + \lambda \sin^2 \theta \frac{d^2 \theta}{dr^2} + \\ + \frac{1}{r} \frac{d\theta}{dr} = \left[ (1 - \lambda) \frac{d\theta^2}{dr} - \frac{\varepsilon}{l_0^2} \right] \sin \theta \cos \theta, \\ \frac{\varepsilon}{l_0^2} = \frac{4(1 - \lambda) - K/J}{a^2} \end{aligned}$$

для поля  $\theta$ , где величина  $\varepsilon = \pm 1$  и определяется знаком эффективной постоянной анизотропии  $4(1 - \lambda) - K/J$ . При выборе  $\Phi$  в виде  $\varphi \pm \pi/2$  поля размагничивания равны нулю. Было показано, что в легкоосном магнетиком ( $\varepsilon = -1$ ) краевая задача для этого уравнения с граничными условиями:

$$\theta \rightarrow 0, \partial_r \theta < \infty (r \rightarrow 0)$$

$$\theta \rightarrow \pi, \partial_r \theta \rightarrow 0 (r \rightarrow \infty)$$

не имеет решения и, следовательно, не существует локализованных вихревых структур, регулярных в начале координат и стремящихся к основному состоянию на бесконечности. Выясняется, что для легкоплоскостного ферромагне-

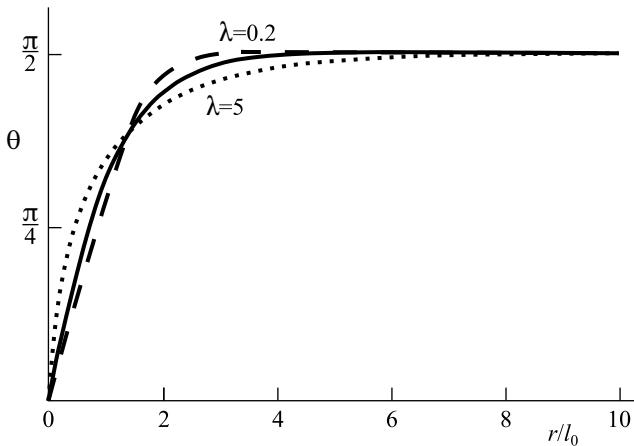


Рис. 15. Графики функций  $\Theta(r)$  для регулярных решений. Сплошная линия соответствует вихрю в отсутствие анизотропного обмена.

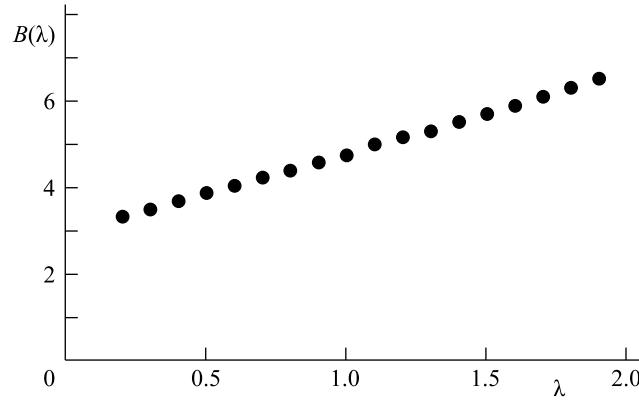


Рис. 16. Зависимость параметра  $B(\lambda)$  от постоянной анизотропного обмена.

тика ( $\epsilon = 1$ ) нелинейная краевая задача (60) с граничными условиями:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \theta = 0, \lim_{r \rightarrow \infty} \theta = \frac{\pi}{2} + \frac{C_1}{\sqrt{r}} \exp\left(-\frac{r}{\lambda_0}\right)$$

имеет решение только для дискретных значений  $\partial_r \theta(0)$ . Вид функций  $\theta(r)$ , вычисленных методом “стрельбы”, для различных значений  $\lambda$  представлен на рис. 15. Видно, что с увеличением  $\lambda$ , начиная с  $\lambda = 0$ , вихрь становится более локализованным вблизи начала координат и более медленно приближается к равновесному значению  $\theta = \pi/2$ .

Зависимость энергии решений вихря от размера системы  $R$  и параметров  $\lambda, l_0$  удобно представить в виде:

$$E = 2\pi\alpha \ln\left[\frac{L}{l_0} B(\lambda)\right].$$

График величины  $B(\lambda)$  приведен на рис. 16. Из сравнения этой величины с энергией плоско-

го вихря  $E_0 = 2\pi\alpha \ln[L/r_0]$  с радиусом кора  $r_0$  порядка нескольких решетки. следует, что внеплоскостной вихрь предпочтителен при неравенстве

$$\frac{l_0}{r_0} > B(\lambda),$$

которое предполагает довольно сложную зависимость от параметров обменной и одноосной анизотропии.

### ГЛАВА 3. МАГНИТНЫЕ ВИХРИ (СКИРМИОНЫ) В КИРАЛЬНЫХ МАГНЕТИКАХ

Термин скирмийон были предложен Тони Скирмом в 1960-х годах для обозначения решения с топологической особенностью в нелинейной сигма-модели из области физики элементарных частиц [51–53]. Со временем этой ранней работы многие различные варианты понятия “скирмийон” использовали для названия состояний и частицеподобных возбуждений в различных конденсированных средах, включая двумерные электронные газы с квантовым эффектом Холла [54], конденсаты Бозе–Эйнштейна [55] и жидкие кристаллы [56]. Однако в последние годы этот термин используется и в области твердотельного магнетизма, где спиновые структуры называются скирмийонами. Эти текстуры представляют собой магнитные вихри, но в отличие от исследованных ранее вихревых структур, они образуются в магнитных кристаллах без центра инверсии (киральные ферромагнетики). В таких системах конкуренция между обменным взаимодействием и взаимодействием Дзялошинского–Мория, обусловленным спин-орбитальным взаимодействием, приводит к возникновению неколлинеарных или некомпланарных спиновых структур, таких как магнитные вихри, доменные стенки и спирали. Теоретически магнитные вихри, как структуры с конечной энергией, были предсказаны в нецентральносимметричных магнитных кристаллах еще в 1989–1990 гг. [57–59]. Такие вихри позднее были названы магнитными скирмийонами. Несколько позже по аналогии с вихревой решеткой Абрикосова в сверхпроводников второго рода, Богданов с соавторами указали на возможность образования решетки скирмийонов в определенном интервале магнитных полей у ряда нецентральносимметричных кристаллов [60–64]. В 2010 году эксперименты, выполненные группой Токуры на тонкой пленке  $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$  методами просвечивающей электронной микроскопии, обнаружили стабильную двумерную скирмийонную решетку в широком диапазоне температур, вплоть до почти нулевой температуры [66]. После этой работы началась

лавина публикаций исследований скирмионов и других текстур в объемных и тонкопленочных киральных магнетиках. Скирмионы характеризуются квантованным топологическим числом и привлекают значительное внимание исследователей, поскольку их своеобразная динамика во внешних полях содержит многообещающие свойства для приложений в спинtronике. В этой главе приведены основные теоретические и экспериментальные результаты по исследованию магнитных скирмионов в пленках изотропных киральных магнетиков.

### 3.1. Геликоидальные структуры в кубических киральных магнетиках

Рассмотрим вначале магнитные локализованные структуры в кристаллах без центра симметрии. Типичными примерами являются силицид марганца ( $\text{MnSi}$ ) (первая подробно изученная магнитная система без центра инверсии [10, 11],  $\text{FeGe}$  и  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ .

Этот параграф и параграф 2 начинаются с краткого введения в геликоидальные структуры в киральных магнетиках, включая их теоретическое описание на основе функционала Гинзбурга–Ландау, и результаты первых экспериментов обнаружения одномерных спиральных структур. Затем в параграфе 3 дано теоретическое описание скирмиона и двумерной скирмионной решетки в объемном кристалле. В конце параграфа приведены результаты наблюдения группой Токуры скирмионной решетки в реальном пространстве в тонкой пленке  $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$  методами скирмионной решетки. Полученная ими экспериментальная фазовая диаграмма магнитных структур в тонкой пленке указывала на существенные отличия от фазовых диаграмм в объемном кристалле. Первые трехмерные расчеты киральных модулированных состояний в тонких пленках кубических гелиомагнетиков изложены в параграфе 4. Показано, конические модуляции геликоидов и скирмионных решеток обеспечивают конкретный механизм стабилизации этих структур в широком диапазоне магнитных полей и низких температур.

Напомним, что центром симметрии элементарной ячейки называется математическая точка, характеризующаяся тем, что прямая, проведенная через центр симметрии, встречает атомы одного сорта по обе стороны от центра на одинаковых расстояниях. Соединение  $\text{MnSi}$  — это ферромагнитный  $3d$ -металл с кубической кристаллической структурой  $B20$  без центра симметрии (пространственная группа  $P2_13$ , рис. 17). Оно существует в двух модификациях, являющихся зеркальными отражениями друг друга (правая и левая модификации). Такие кристаллы называют энантиоморфными.

Координаты атомов правой модификации  $\text{MnSi}$  равны:

$$(x, x, x), \left( \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, -x \right), \\ \left( -x, \frac{1}{2} + x, -x \right), \left( \frac{1}{2} - x, -x, \frac{1}{2} + x \right),$$

где  $x$  измеряется в единицах постоянной решетки:  $x_{\text{Mn}} = 0.137$  и  $x_{\text{Si}} = 0.845$ . Левая модификация соответствует замене  $x$  на  $1 - x$ . Магнетики без центра симметрии часто называют киральными или геликоидальными. Для теоретического описания магнитных структур соединения  $\text{MnSi}$  используется микроскопическая модель гейзенберговского ферромагнетика с энергией вида:

$$E = \sum_i \sum_{j(i \neq j)} \left( -J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + D_{ij} [\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j] \right) - g\mu_B H \sum_i \mathbf{S}_i. \quad (61)$$

В кубических кристаллах с кристаллической структурой типа  $B20$  из-за потери симметрии инверсии возникает нетривиальное взаимодействие Дзялошинского–Мория [68, 69], обусловленное спин-орбитальным взаимодействием соседних атомов:  $H = \lambda (\mathbf{S}_1 \mathbf{L}_1 + \mathbf{S}_2 \mathbf{L}_2)$ . Для двух ближайших спинов оно имеет простой вид  $D_{12} [\mathbf{s}_1 \times \mathbf{s}_2]$ . Это взаимодействие минимизируется при перпендикулярном расположении соседних спинов. В конечном счете из-за конкуренции взаимодействий Гейзенберга и Дзялошинского–Мория в структурах типа  $B20$  устанавливается неоднородное основное состояние — спиральная (винтовая) структура [70].

Для макроскопического описания магнитных структур в соединениях  $B20$  используется модель с плотностью энергии:

$$E = A \frac{\partial \mathbf{n}}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial \mathbf{n}}{\partial x_i} + D \mathbf{n} \cdot \text{rot } \mathbf{n} - M \mathbf{H} \cdot \mathbf{n}, \quad (62)$$

где  $\mathbf{n}$  — единичный вектор вдоль направления намагниченности,  $M$  — спонтанная намагниченность материала.

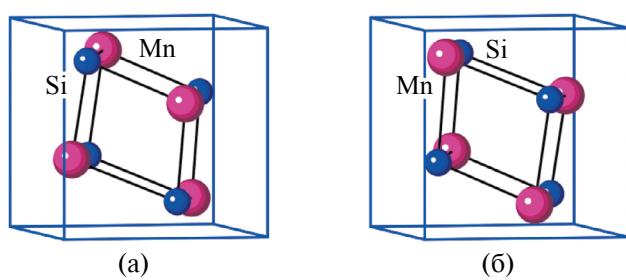
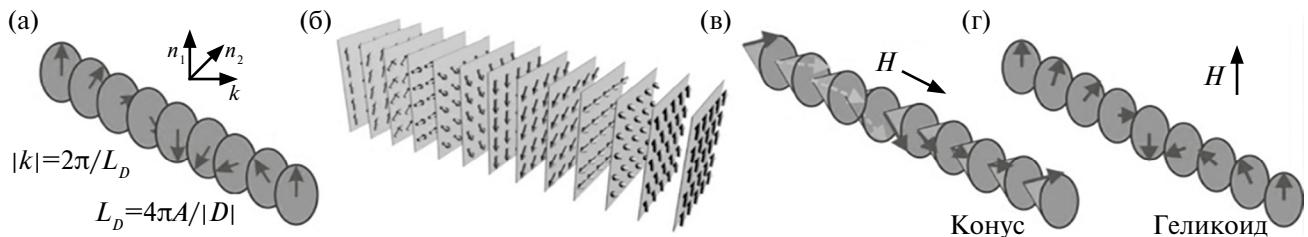


Рис. 17. Кристаллическая структура правой (а) и левой (б) модификаций  $\text{MnSi}$ .



**Рис. 18.** Схематическое представление различных модулированных состояний в киральных магнитиках. (а) Спиновая спираль в отсутствие магнитного поля с волновым вектором  $\mathbf{k}$  вдоль оси  $Oz$ ; (б) расположение спирали в плоскостях. Под влиянием магнитного поля спираль (а) преобразуется в конусную спираль; (в) с наклонной намагниченностью и волновым вектором вдоль магнитного поля или в продольный геликоид (г).

Теоретическое исследование одномерных киральных структур проведено в работах [62, 67, 69]. В отсутствие поля основным состоянием является спираль с вектором  $\mathbf{k} = (0, 0, k)$  и периодом  $L_D$ :

$$\theta = \frac{\pi}{2}, \Phi = kz, k = \frac{|D|}{2A}, L_D = \frac{2\pi}{k} \quad (63)$$

с распределением намагниченности:

$$\mathbf{n} = (\cos kz, \sin kz, 0) \quad (64)$$

и плотностью энергии:

$$E_{\text{hel}} = -\frac{1}{2} H_D M, H_D = \frac{D^2}{2AM},$$

изображенная на рис. 18а, б. Стрелки на этом рисунке указывают направления вектора  $\mathbf{n}$  (64) в плоскостях  $z = \text{const}$ , где магнитные моменты сопротивлены. Изменение их ориентации происходит при переходе от слоя к слою, образуя спиральную волну с периодом  $L_D$ , который задается постоянными обменного и спин-орбитального взаимодействий. При уменьшении последнего  $L_D$  стремится к бесконечности, что соответствует переходу к однородному ферромагнитному состоянию. В различных магнетиках типа *B20* период структуры  $L_D$  меняется от единиц до сотен нанометров. В кубических гелимагнетиках в отсутствие поля основными состояниями будут также все геликоидальные структуры, которые получаются из (64) одновременными поворотами спинового и координатного пространств.

В магнитном поле существуют два основных состояния, которые различаются направлениями магнитного поля и намагниченности. В параллельном вектору спирали магнитном поле  $\mathbf{H} = (0, 0, H)$  спины отклоняются к направлению поля и простая спираль преобразуется в конусную (образующую конусную fazу). В этой fazе (рис. 18в) распределение намагниченности имеет вид:

$$\cos \theta = \frac{H}{H_D}, \Phi = \frac{2\pi}{L_D} z \quad (65)$$

с плотностью энергии:

$$E_{\text{cone}} = -\frac{H^2 + H_D^2}{2H_D} M. \quad (66)$$

В критическом поле  $H = H_D$  коническая fazа переходит в ферромагнитное состояние, в котором все спины сопротивлены полю и плотность энергии  $E_{\text{sat}} = -HM$  ( $H \geq H_D$ ). Из сравнения плотностей энергии следует, что переход по полу коническая fazа–ферромагнетик — это fazовый переход второго рода.

Если магнитное поле  $\mathbf{H} = (0, 0, H)$  перпендикулярно вектору спирали  $\mathbf{k} = (k, 0, 0)$  и  $\Phi = \pi/2$  (как в блоховской доменной границе), то вектор  $\mathbf{n}$  лежит в плоскости  $yOz$ :

$$\mathbf{n} = \mathbf{e}_y \sin \theta(x) + \mathbf{e}_z \cos \theta(x), \quad (67)$$

где угол  $\theta(x)$  определяет модулированную геликоидальную структуру (рис. 18г). Ее явный вид

$$\begin{aligned} \cos \frac{\theta}{2} &= \operatorname{sn}\left(\frac{2\sqrt{H}x}{k^2 L_D \sqrt{H_D}}, k\right), \\ \sin \frac{\theta}{2} &= \operatorname{cn}\left(\frac{2\sqrt{H}x}{k^2 L_D \sqrt{H_D}}, k\right) \end{aligned} \quad (68)$$

вычисляется интегрированием уравнений Эйлера:

$$2A \frac{d^2\theta}{dx^2} - HM \sin \theta = 0$$

для функционала (62). Здесь  $\operatorname{sn}(x, k)$ ,  $\operatorname{cn}(x, k)$  — эллиптические функции Якоби с модулем  $k$  ( $0 \leq k \leq 1$ ). Параметр  $k$  определяется минимизацией средней энергии  $\bar{E}$ , приходящейся на один период  $L$ -структурь:

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{1}{L} \int_0^L E dz = \\ &= MH \left( 1 - \frac{2}{k^4} + \frac{4E(k)}{K(k)} \right) - \frac{D\pi}{k^2 K(k)} \sqrt{\frac{HM}{2A}}, \end{aligned} \quad (69)$$

где  $K(k)$  и  $E(k)$  — полные эллиптические интегралы первого и второго рода соответственно. Непосредственные вычисления показывают, что средняя энергия минимальна, если  $k$  удовлетворяет неявному уравнению

$$k^2 \pi \sqrt{H_D} - 4\sqrt{H} E(k) = 0. \quad (70)$$

Тогда равновесная средняя энергия и период геликоида равны:

$$\bar{E} = \frac{1}{m^2} H (k^2 - 2) M,$$

$$L = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{H_D}{H}} k L_D K(k) = \frac{4}{\pi^2} L_D K(k) E(k). \quad (71)$$

Уравнение (70) имеет решения при условии:

$$\sqrt{\frac{H_D}{H}} > \frac{4}{\pi}.$$

Формулы (69) — (71) дают полное описание геликоидальной структуры в аналитическом виде. Период геликоида непрерывно увеличивается от  $L = L_D$  при  $H = 0$  (так как  $E(0) = K(0) = \pi / 2$  при  $k = 0$ ) до бесконечности в критическом поле  $H_c$  (при  $k = 1$ ):

$$H_c = \frac{\pi^2}{16} H_D.$$

При этом явный вид геликоидальной структуры изменяется от

$$\cos \theta = \cos \frac{2\pi}{L_D} x (H = 0)$$

до

$$\cos \theta = 1 - \frac{2}{\cosh(\pi^2 x / 2L_D)^2} (H = H_c).$$

В магнитных полях  $H > H_c$  уравнение (71) не имеет решений. Основным состоянием является  $\theta = 0$  (ферромагнитное упорядочение).

В ряде экспериментальных работ (см. напр., [71–78] и цитированную там литературу) методом нейтронного рассеяния исследованы спиральные структуры в соединениях  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$  и  $\text{MnSi}$ . В изотропном гелимагнетике  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$  методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) наблюдали спиральную структуру с вектором  $\mathbf{k} = (k, 0, 0)$  вдоль направления [100] и на-магнитенностью  $\mathbf{M} = |\mathbf{M}|(0, \sin(kx), \cos(kx))$  [79].

### 3.2. Решетки скирмионов

Как уже упоминали во введении, двумерные магнитные вихри-скирмионы (сокращенно СК) в кристаллах без центра инверсии впервые предсказаны в 1989–1990 годах по аналогии с вихрями в сверхпроводниках второго рода. В таких магнетиках могут существовать локализованные структуры с конечной энергией, которые стабилизируются отрицательным взаимодействием Дзялошинского–Мория. В работе [62] посредством численного интегрирования уравнений Лагранжа–Эйлера для функционала энергии (62) исследована структура изолированных скирмионов при разных значениях магнитного

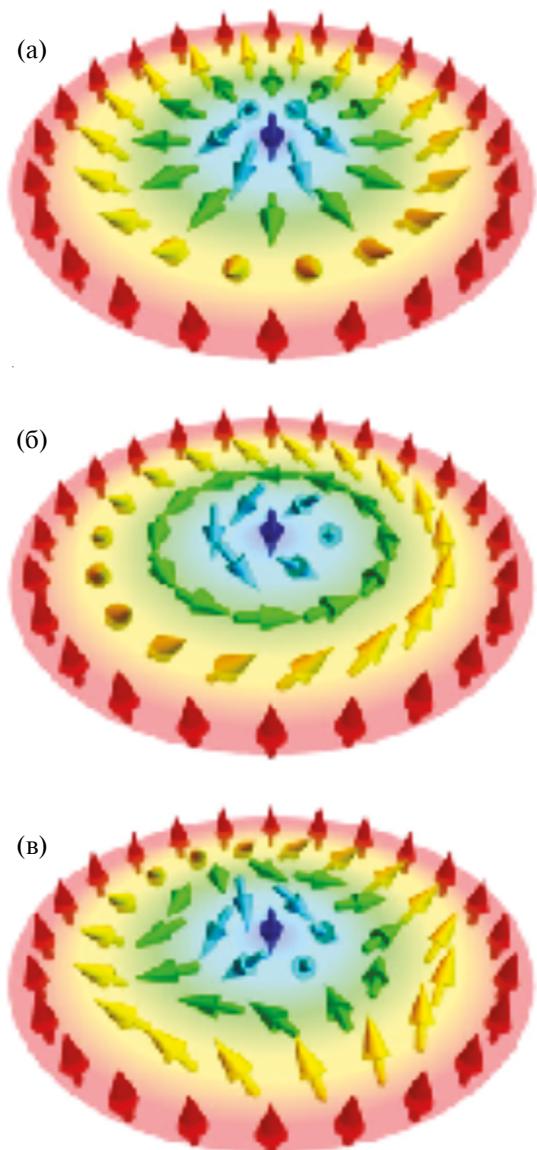


Рис. 19. Топологические спиновые текстуры: а — скирмийон типа Нееля  $N = 1$ ; б — скирмийон типа Блоха  $N = 1$ ; в — антискирмийон  $N = -1$ .

поля и параметра легкоосной анизотропии в киральных магнетиках кристаллических классов  $D_n$   $C_{nv}$  ( $n = 3, 4, 6$ ). Профили скирмионов задавали подстановками:

$$\theta = \theta(\rho), \Phi = \varphi + \frac{\pi}{2}, \quad (72)$$

$$\theta = \theta(\rho), \Phi = \varphi \quad (73)$$

и асимптотическими условиями  $\theta(\infty) = 0, \theta(0) = \pi$  в цилиндрической системе координат  $(\rho, \varphi)$ . Такие структуры получили название скирмионов типа Блоха и Нееля соответственно (рис. 19а, б).

Топологический заряд (31) таких структур с зависимостью  $\theta = \theta(\rho), \Phi = \varphi + \varphi_0$  вычисляется по простой формуле:

$$N = \frac{1}{4\pi} \iint \sin \theta \, d\Phi d\theta = -\frac{1}{2} (\cos \theta(\infty) - \cos \theta(0))$$

и равен единице (рис. 19а).

Кроме того, в работах [59, 60] предсказана двумерная решетка скирмионов, аналогичная решетке вихрей Абрикосова в сверхпроводниках второго рода. Шестиугольные ячейки решетки были аппроксимированы круговыми ячейками, и в этом приближении численно исследована энергия единицы площади спиновой текстуры:

$$w = \frac{2}{R^2} \int_0^R E(\theta(r), r) dr$$

при граничных условиях

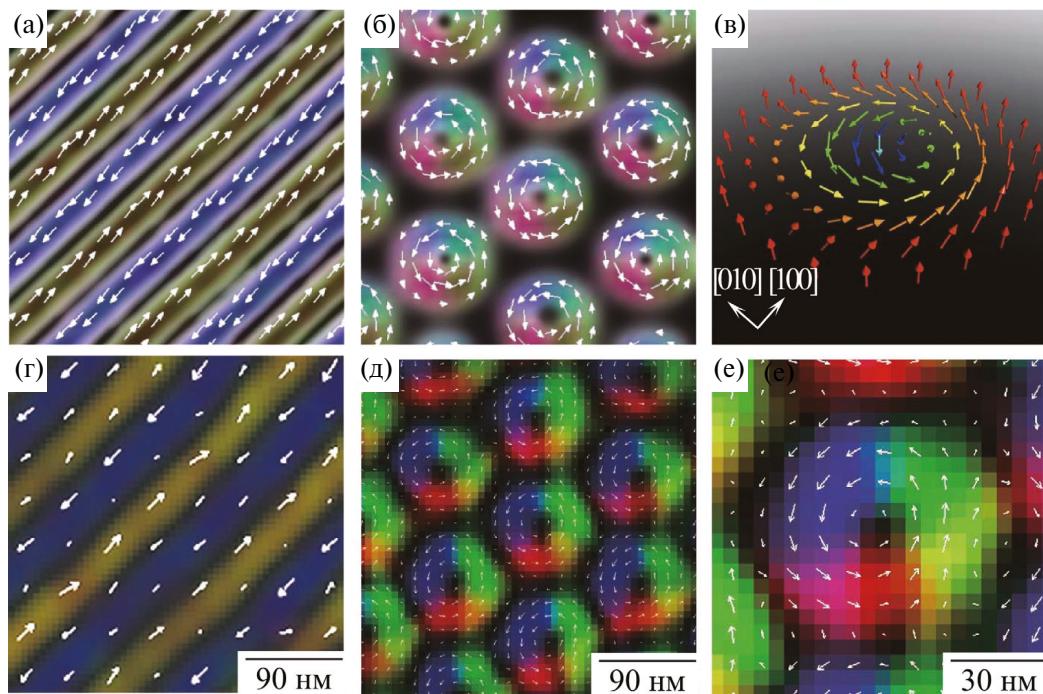
$$\theta(0) = \pi, \theta(R) = 0.$$

Здесь  $E(\theta(r), r)$  — плотность энергии магнетика,  $R$  — радиус ячейки. Результаты вычислений дают равновесный радиус  $R$  вихревой ячейки, который зависит от внешнего магнитного поля и параметра анизотропии. Наконец, в работе [63] в рамках модели, допускающей изменения спонтанной намагниченности (характерный пример — металлические магнетики), показано, что скирмийонные текстуры, как основные состояния, могут существовать во многих киральномагнетиках, в том числе на поверхностях тонких пленок и объемных образцов.

Эксперименты по малоугловому рассеянию нейтронов в соединениях MnSi [65] и  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$  [67] показали, что наблюдается шесть пиков брэгговских отражений от гексагональной решетки в ограниченной области параметров “температура — магнитное поле”. Было высказано предположение, что они отвечают новой магнитной фазе, названной “А-фаза”. Намагниченность в этой фазе можно аппроксимировать суперпозицией намагниченостей трех геликоидальных структур, перпендикулярных внешнему полю и повернутых относительно друг друга на  $120^\circ$ . Спиновую текстуру с наименьшей энергией можно рассматривать как двумерную решетку магнитных вихрей, для которых намагниченность в центре антипараллельна приложенному полю. Авторы статей [65], [67] в результате анализа теоретических и экспериментальных данных пришли к выводу, что в А-фазе решетка скирмионов стабилизирована тепловыми флуктуациями.

Впервые двумерную скирмийонную решетку в реальном пространстве наблюдали в тонкой пленке  $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$  методами просвечивающей электронной микроскопии [66].

Моделирование методом Монте-Карло для дискретной версии гамильтониана (62) во внешнем магнитном поле предсказывает, что спиральная структура (рис. 20а) преобразуется в



**Рис. 20.** Топологические спиновые текстуры в пленке  $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$  [66]. Геликоидальная (а) и скирмийонная (б) структуры, предсказанные с помощью моделирования методом Монте-Карло; (в) схема спиновой конфигурации скирмиона. Экспериментально наблюдаемые в реальном пространстве изображения спиновых текстур (г—е), по данным ПЭМ: (г) спиральная структура в отсутствие магнитного поля, (д) структура скирмионного кристалла при наличии слабого магнитного поля (50 мТл), направленного по нормали к пластине, (е) увеличенный вид отдельного скирмиона. Карта цвета и белые стрелки обозначают направление намагниченности в каждой точке пленки.

двумерную решетку скирмионов (рис. 20б), когда толщина пленки близка к периоду спиральной структуры. Наблюдения ПЭМ в нулевом поле ниже температуры магнитного перехода (38 К) ясно показывает полосовую структуру (рис. 20б) с поперечной составляющей намагниченности и периодом 90 нм. Спиральная структура образуется вдоль направлений [100] или [010]. Если магнитное поле (50 мТл) приложено по нормали к пластине, то, как и предсказывает моделирование, наблюдается двумерная гексагональная решетка скирмионов (рис. 20д). Схема спиновой конфигурации скирмиона в увеличенном масштабе приведена на рис. 20е. Период решетки того же порядка величины, что и период исходной полосовой структуры — 90 нм. Каждый скирмийон имеет выигрыш в энергии взаимодействия Дзялошинского–Мория. Области между скирмионами дают выигрыш в энергии магнитного поля. Таким образом, плотноупакованная гексагональная решетка скирмионов имеет выгоды от обоих энергий. Закрутка спинов против часовой стрелки в области каждого скирмиона отражает знак взаимодействия Дзялошинского–Мория кирального магнетика.

В этой работе также исследованы полевые и температурные зависимости спиновых текстур. Во-первых, было изучено изотермическое изменение спиновой текстуры в магнитном поле, приложенном по нормали (001) к поверхности пленки. Конфигурация магнитной структуры в отсутствие поля (рис. 21а) совпадает со спиральной структурой вдоль направления [100] с краевой дислокацией, отмеченной на рисунке стрелкой. При увеличении магнитного поля до 20 мТл (рис. 21в) в полосовой структуре зарождается фрагмент гексагональной решетки скирмионов (рис. 19б). При дальнейшем увеличении магнитного поля до 50 мТл полосовые домены полностью преобразуются в гексагональную решетку скирмионов. Такая решетка занимает всю поверхность (001) образца, за исключением области, содержащей дислокацию (отмечена белой стрелкой на рис. 21а). Решетку скирмионов сменяет однородное ферромагнитное упорядочение спинов в магнитном полях порядка 80 мТл (рис. 21г).

Аналогичная картина зарождения скирмионов наблюдается при изменении температуры в постоянном магнитном поле (50 мТл), направленном по нормали к поверхности пленки (рис. 21и–м). Полосовая спиновая текстура, наблюдалась при 5 К, при 15 К переходит в смешанную структуру из полос и скирмионов, далее при 25 К образуется гексагональная решетка скирмионов, при 40 К неоднородное спиновое упорядочение исчезает.

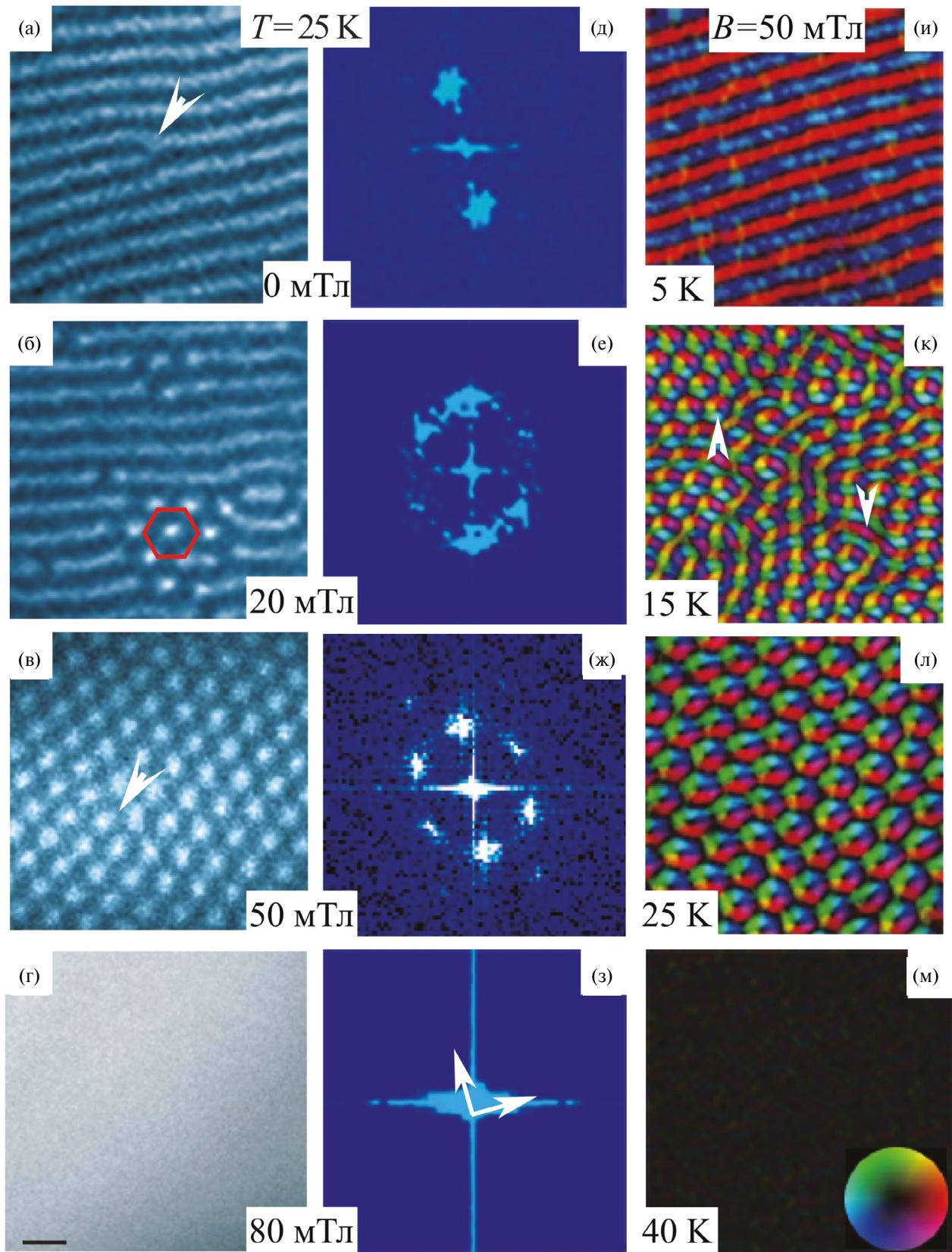
Экспериментальная фазовая диаграмма спиновых текстур тонкой пленки  $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$  (рис. 22) хорошо согласуется с результатами моделирования методом Монте-Карло 2D-модели (62). Магнитное поле и температура нормированы с использованием произвольных постоянных  $B_c$  и  $T_c$ . Цветные полоски справа на фазовой диаграмме показывают плотность скирмионов в единицах  $10^{-12} \text{ м}^2$  на  $d^2$ , где  $d$  — длина волны геликоида. Штриховые линии служат границами фаз между РС (скирмионным кристаллом), ГЛ (геликоидальной структурой) и ФМ (ферромагнетиком). Наблюдаются хорошее согласие не только границ между геликоидальной фазой ГЛ и скирмионным кристаллом РС, но также областей существования ГЛ-, ФМ- и РС-состояний. Видно, что переход в скирмионную фазу даже в слабом магнитном поле зависит от температуры.

Кроме того, в работе [66] отмечены существенные отличия фазовых диаграмм тонкой пленки и объемного кристалла. Скирмионная фаза пленки на фазовой “ $T - B$ ”-плоскости занимает сравнительно большую область. В объемном кристалле скирмионная фаза существует только в узком окне “ $T - B$ ”-плоскости: при магнитной индукции порядка 10 мТл и температурах в интервале 35–40 К [13]. По сравнению с трехмерным случаем, критическое поле в ферромагнитной области пленки усиливается (до 100 мТл при 5 К). Интересно и важно, что фаза СК в пленке может быть получена с помощью магнитного поля, перпендикулярного пленке, даже при низких температурах, когда малы тепловые флуктуации.

### 3.3. $k\pi$ -скирмионы

Как уже отмечено, топологический заряд  $N$  первого предсказанного скирмиона равен единице. В пионерской работе [64] авторы систематически численно исследовали локализованные состояния в виде изолированных вихрей для дифференциальных уравнений модели одноосного ферромагнетика в магнитном поле с взаимодействием Дзялошинского–Мория и с учетом диполь–дипольного взаимодействия. Помимо ранее исследованных вихрей, были найдены новые типы локализованных вихревых решений, названных  $k\pi$ -скирмионами. Для радиально симметричных полей  $\theta(r)$  они определяются граничными условиями  $\theta(r=0) = k\pi$ ,  $\theta(r) \rightarrow 0$  при  $r \rightarrow \infty$  в решениях дифференциальных уравнений (рис. 23).

Устойчивость  $k\pi$ -скирмионов по отношению к малым радиальным искажениям исследовали путем решения задачи на собственные значения для энергии возмущения. Оказалось, что такие



**Рис. 21.** Влияние магнитного поля и температуры на изменение спиновой текстуры в  $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ : (а–г) — ПЭМ-изображения зависимости текстуры от магнитного поля; (д–з) — обработка быстрым фурье-анализом ПЭМ-изображений (а–г); (и–м) — температурная зависимость спиновой текстуры в магнитном поле 50 мТл. Магнитное поле направлено по нормали (001) к поверхности пленки. Цветовое колесо определяет направление намагниченности в каждой точке.

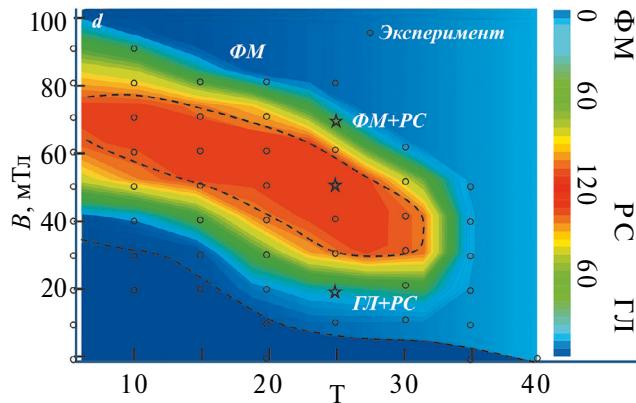


Рис. 22. Экспериментальная фазовая диаграмма магнитной структуры в тонкой пленке Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Si в переменных "магнитная индукция — температура" (B — T).

вихри устойчивы в определенных областях параметров. Размеры и энергии активации  $k\pi$ -скирмионов на дискретной решетке определены с использованием уравнения Ландау—Лифшица—Гильберта и метода геодезической упругой ленты в работе [80].

На рис. 24, взятом из этой работы, приведены графики цветовой карты компоненты  $S_z$  классического спина для первых  $k\pi$ -скирмионных состояний при внешнем магнитном поле  $B = 1$  Тл.

#### 3.4. Киральные магнитные скирмионы с произвольным топологическим зарядом

Существенный прогресс в понимании топологии скирмионов был сделан в работе [81]. Авторы заметили, что ко времени написания статьи (2018 г.) все разнообразие скирмионов ограничивалось изучением их только с топологическим зарядом  $N = \pm 1$ . Авторы показали, что на самом деле базовая модель кирального магнетика обладает бесконечным числом скирмионов с различными значениями и знаками топологического

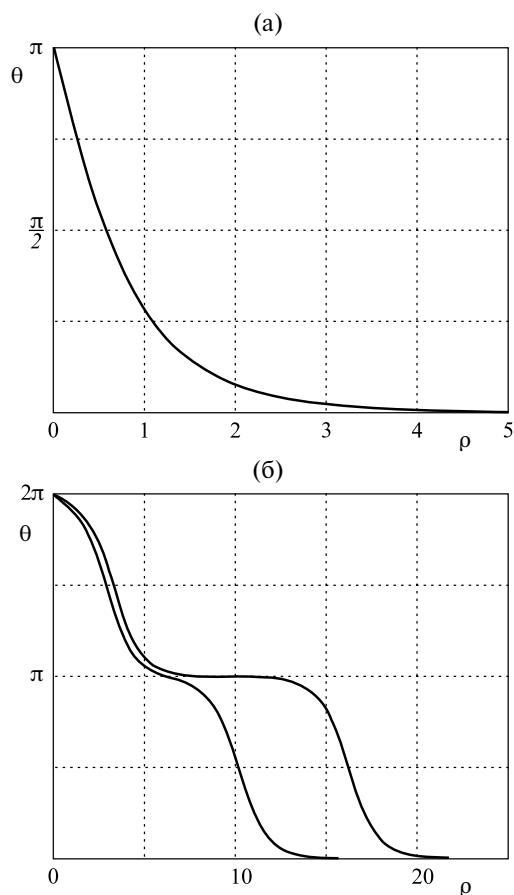


Рис. 23. График  $\theta(r)$  для 1 $\pi$ - и 2 $\pi$ -скирмионов.

заряда и разнообразной морфологии. Базовая модель энергии  $E$  кирального магнетика

$$E = \iint \left[ A \sum_{i=1}^3 (\nabla n_i)^2 + Dw(\mathbf{n}) + U(n_3) \right] dx dy \quad (74)$$

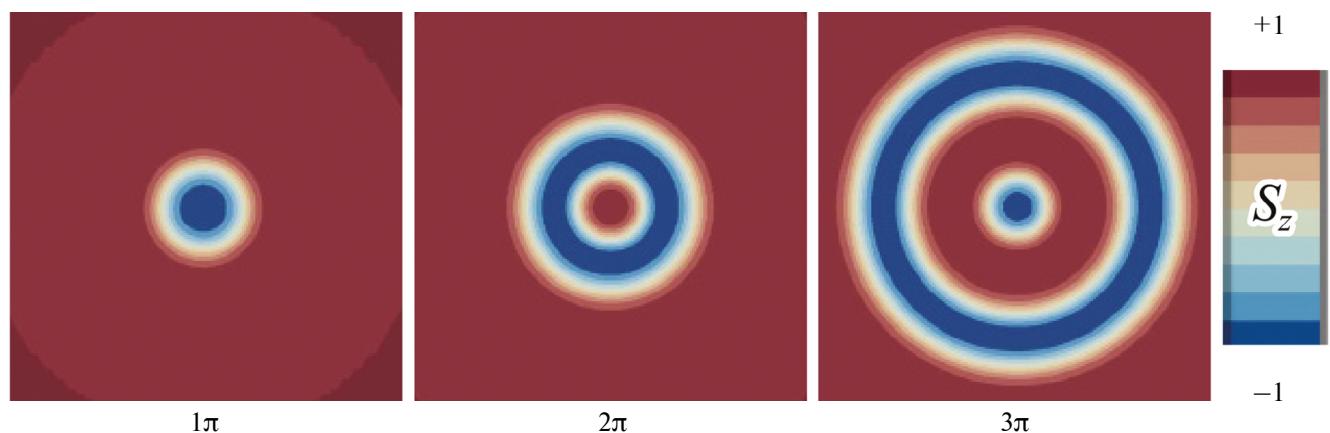


Рис. 24. Цветная карта для  $S_z$  первых  $k\pi$ -скирмионов.

включает обменную энергию с постоянной  $A$ , взаимодействие Дзялошинского–Мория с постоянной  $D$  и потенциальный член, включающий энергию Зеемана  $U_{z_3} = B_{\text{ext}} n_3$  или энергию анизотропии  $U_a = K(1 - n_3^2)$ . Член  $w(\mathbf{n})$  взаимодействия Дзялошинского–Мория представляет линейную комбинацию инвариантов Лифшица:

$$\Lambda_{ij}^k = n_i \frac{\partial n_j}{\partial x_k} - n_j \frac{\partial n_i}{\partial x_k}.$$

Для поиска энергетически стабильных скирмионов авторы провели энергетическую минимизацию функционала (74) на основе нелинейного метода сопряженных градиентов, реализованного для архитектуры NVIDIA CUDA. Все результаты далее приведены в безразмерных единицах:

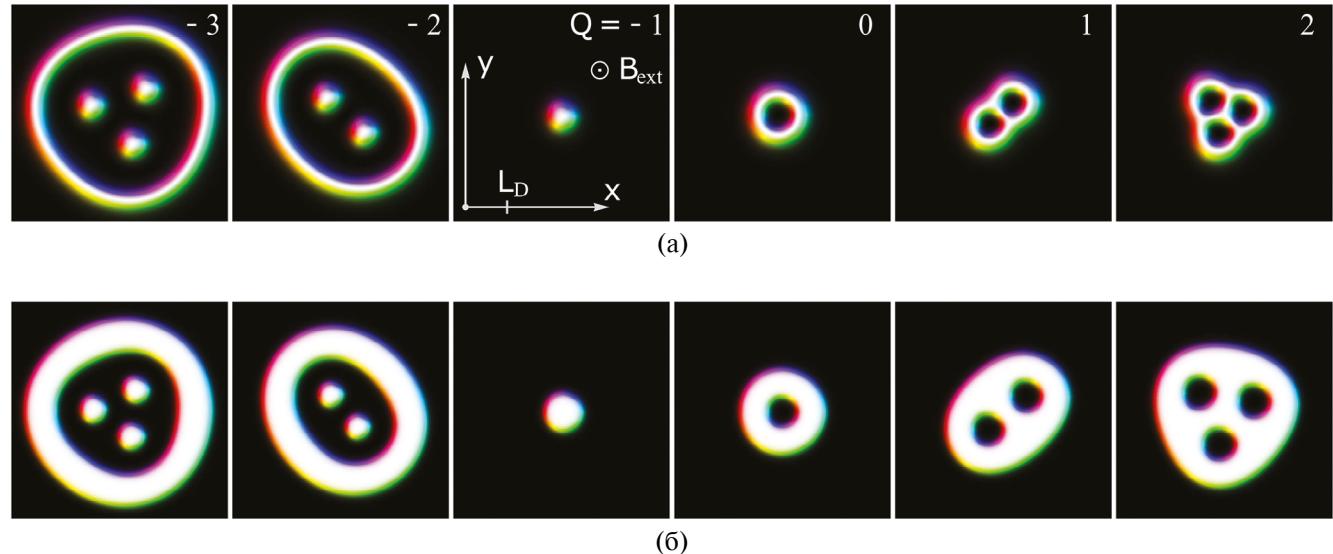
$$h = \frac{B_{\text{ext}}}{B_D}, u = \frac{K}{B_D M_s}, \frac{E}{E_0}, E_0 = 2At, B_D = \frac{D^2}{2AM_s},$$

где  $t$  — толщина пленки.

Морфология стабильных киральных скирмионов с топологическими зарядами  $|Q| > 1$  изображена на рис. 25.

Скирмion с  $N < -1$  содержит  $|N|$  количество  $1\pi$ -скирмионов внутри “мешка”, представляющего собой замкнутую доменную  $2\pi$ -стенку (рис. 25). Видеофильмы [82] иллюстрируют процесс создания начальных состояний для различных ожидаемых морфологий скирмионных решений и процесс минимизации энергии. Зам-

кнутая доменная граница играет роль оболочки скирмиона и имеет тенденцию уменьшаться до равновесного размера замкнутой доменной границы. Межчастичное отталкивание  $1\pi$ -скирмионов, в свою очередь, старается предотвратить такое сокращение. Для скирмиона с  $Q > 0$  роль “мешка” или оболочки играет замкнутая  $1\pi$ -доменная стенка, обладающая ненулевым топологическим зарядом  $N = -1, Q = -1$ . Домен внутри замкнутого контура имеет намагниченность, противоположную окружающему ферромагнитному фону. Благодаря противоположной полярности каждый  $1\pi$ -вихрь внутри такого “мешка” имеет собственный топологический заряд, равный единице. В результате полный топологический заряд есть  $N = N_{\text{core}} - 1$ , где  $N_{\text{core}}$  — количество ядер, равное количеству “дырок”. На рис. 25 для  $N=1$  и  $2$  эти ядра выглядят как “дырки” внутри белой области. Были найдены решения с абсолютными значениями  $N$ , равными единицам, десяткам, сотням и даже тысячам ( таким образом, есть все основания полагать, что  $Q$  может быть равно любому произвольно большому целому числу). Установлено, что зависимость энергии скирмиона от его топологического заряда хорошо аппроксимируется кусочно-линейной функцией при малых  $|Q|$ , а в некоторых точках незначительно отклоняются от линейного закона. Известно, что та же линейная зависимость  $E(Q)$  хороша и для модели изотропного ферромагнетика [35].



**Рис. 25.** Морфология стабильных киральных скирмионов с топологическими зарядами  $N = -3, -2, \dots, 2$ . Верхний ряд изображений (а) соответствует нулевой магнитокристаллической анизотропии ( $u = 0$ ) во внешнем магнитном поле, приложенном перпендикулярно плоскости,  $h = 0.65$ . Нижний ряд изображений (б) соответствует случаю одноосной анизотропии,  $u = 1,3$  и нулевого внешнего поля,  $h = 0$ . Цвета отражают направление  $\mathbf{n}$  векторов по схеме: черный и белый обозначают спины вверх и вниз соответственно, а красный–зеленый–синий отражать азимутальный угол относительно оси  $Ox$ .

### 3.5. Спиральные структуры в киральных магнетиках

Спиральные структуры, названные “swiss-roll-like vortex”, впервые экспериментально наблюдали [83] в гелимагнетике FeGe (рис. 26а) при нагревании образца выше температуры Нелля  $T_N = 280\text{ K}$  с последующим охлаждением до  $200\text{ K}$ . На рис. 26б представлено изображение такой спиновой структуры. Ясно видна вихреподобная незамкнутая спиновая полоса без особой точки в центре.

Спиновая полоса образуется из геликоидальной структуры и как целое закручивается вокруг

некоторого центра. Схематическое представление “swiss-roll-like vortex” приведено на рис. 26в. Аналогичную картину вихреподобных спиновых полос, показанную на рис. 26а, наблюдали и на других фрагментах образца.

В работе [84] в рамках стандартной модели аналитическими и численными методами исследована структура этих спиральных текстур. Аналитическая формула для строения спирали вне ее ядра согласуется с численными расчетами и позволяет исследовать основные особенности спиралей, включая их поведение в магнитном поле. Уравнения Эйлера–Лагранжа для функ-

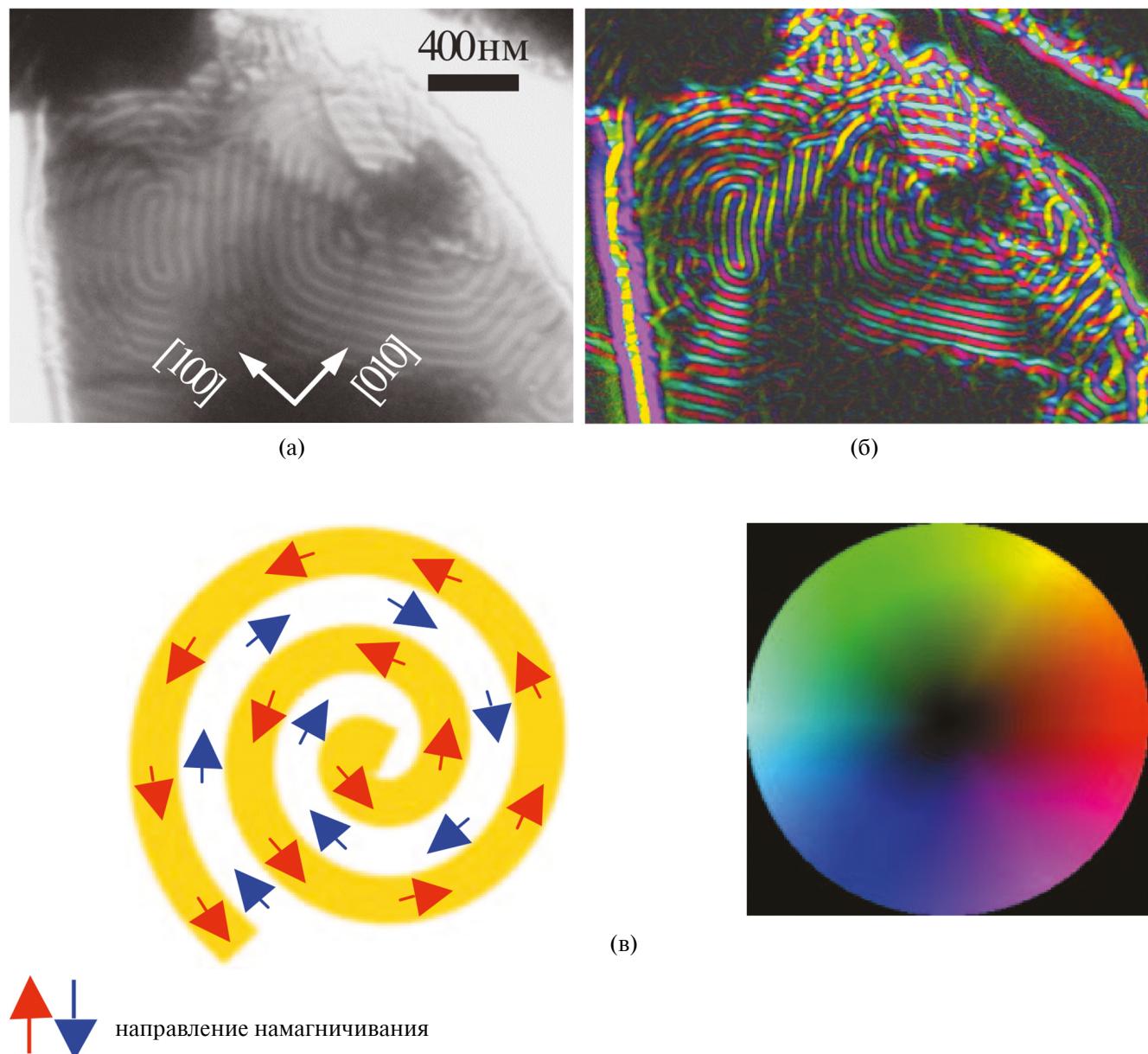


Рис. 26. Вихреподобные полосовые спиновые узоры.

ционала энергии (62) в полярной системе координат  $(r, \phi)$  имеют вид:

$$\begin{aligned} & -\sin \theta \cos \theta \left[ (\partial_r \Phi)^2 + \frac{(\partial_\phi \Phi)^2}{r^2} \right] + \\ & + \frac{4\pi(\sin \theta)^2}{L_D} \left[ \cos(\phi - \Phi) \partial_r \Phi - \sin(\phi - \Phi) \frac{\partial_\phi \Phi}{r} \right] + \\ & + \Delta \theta - \frac{4\pi^2 h}{L_D^2} \sin \theta = 0; \end{aligned} \quad (75)$$

$$\begin{aligned} & \sin \theta \Delta \Phi + 2 \cos \theta \left[ \frac{1}{r^2} \partial_\phi \Phi \partial_\phi \theta + \partial_r \Phi \partial_r \theta \right] + \\ & + \frac{4\pi \sin \theta}{L_D} \left[ \frac{1}{r} \sin(\phi - \Phi) \partial_\phi \theta - \cos(\phi - \Phi) \partial_r \theta \right] = 0, \end{aligned} \quad (76)$$

где  $\Delta$  — оператор Лапласа:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

$$и h = H / H_D.$$

Для решения уравнений (75), (76) применяли метод минимизации функционала энергии (62). В результате были найдены различные типы спиральных структур, которые описываются далее. Кроме того, исходя из анализа численных результатов, удалось провести и аналитические исследования. Было найдено асимптотическое поведение при  $r \rightarrow \infty$  решений системы (75), (76) для спиральной структуры. Так при  $h = 0$  имеем:

$$\begin{aligned} \Phi &= \frac{\pi}{2} + \phi - \frac{NL_D}{2\pi r} + O\left(\frac{1}{r^2}\right), \\ \theta &= c_1 - \frac{2\pi}{L_D} r + N\phi + O\left(\frac{1}{r}\right), \quad (r \rightarrow \infty), \end{aligned} \quad (77)$$

где  $N \in \mathbb{Z}$ . Здесь и в следующей формуле опущены логарифмические слагаемые с произвольными постоянными, связанные с обменными спиральами, аналитическая формула для которых была получена в [42]. Эти постоянные при минимизации энергии (62) необходимо положить равными нулю.

Тогда решения для  $n_3 = \cos \theta$  представляют собой  $2N$ -спиральных домена, разделенных архimedовыми спиральами. Можно показать, что при  $h > 0$  асимптотическое решение имеет вид:

$$\begin{aligned} \Phi &= \frac{\pi}{2} + \phi - \frac{NL_D}{2\pi r} + O\left(\frac{1}{r^2}\right), \\ \theta &= \pi - 2 \operatorname{am} \left[ F\left(\frac{\pi - c_1}{2}, k\right) + \frac{2K}{L_D} r - \right. \\ & \left. - \frac{2KN}{\pi} \phi + O\left(\frac{1}{r}\right) \right], \quad (r \rightarrow \infty), \end{aligned}$$

где  $\operatorname{am}(x, k)$  — амплитуда Якоби,  $F(x, k)$  — не полный эллиптический интеграл 1-го рода,  $K = K(k)$  — полный эллиптический интеграл 1-го рода. Модуль эллиптических функций и интегралов  $k$  зависит только от  $h$  и определяется уравнением

$$\pi k - 4\sqrt{h}E = 0,$$

где  $E = E(k)$  — полный эллиптический интеграл 2-го рода. Примечательно, что период спиральных витков

$$L = 4L_D \frac{EK}{\pi^2}$$

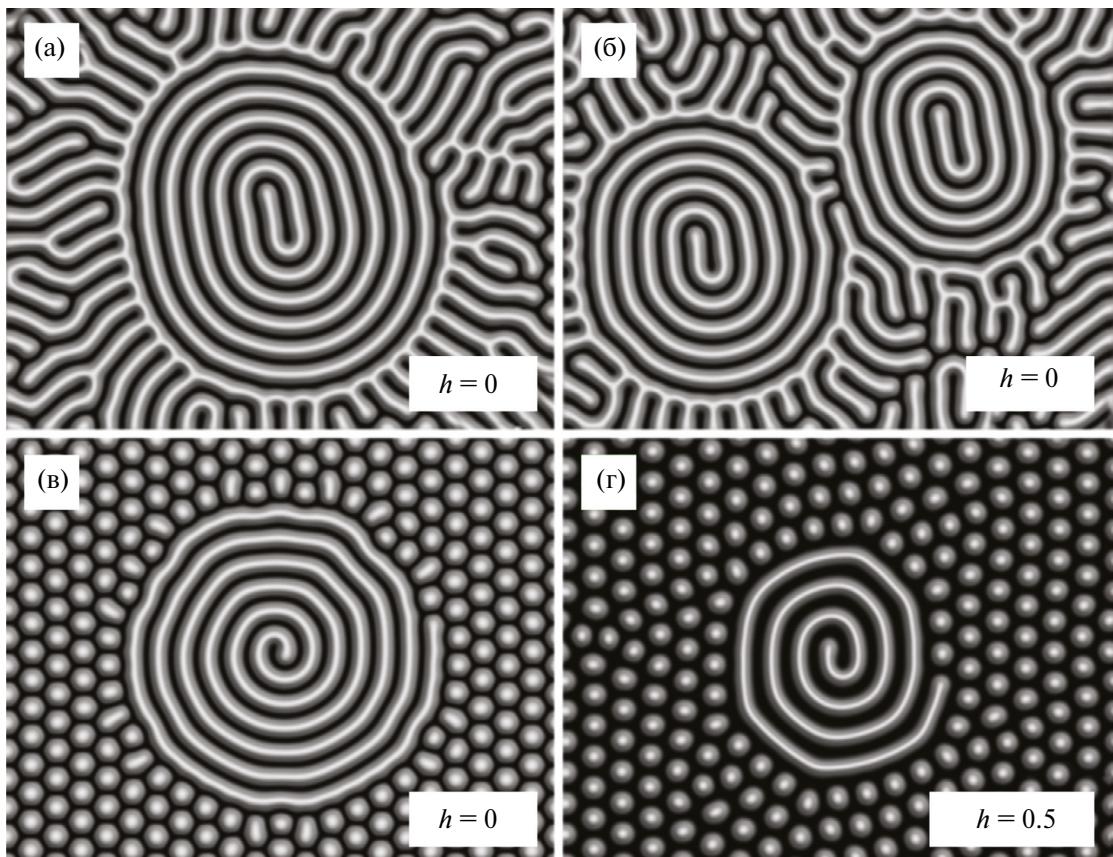
совпадает с периодом геликоида (71). При  $N = 1$  линии уровня  $n_3 = \operatorname{const}$  образуют архимедову спираль (АС) (при  $N > 1$  спираль оказывается многорукавной).

Как показывает численный расчет, спиральные текстуры как метастабильные состояния могут существовать в окружении либо лабиринтных структур (рис. 27а, б), либо скирмионов (рис. 27в). Светлые участки соответствуют направлению вектора намагниченности против поля, темные — по полю.

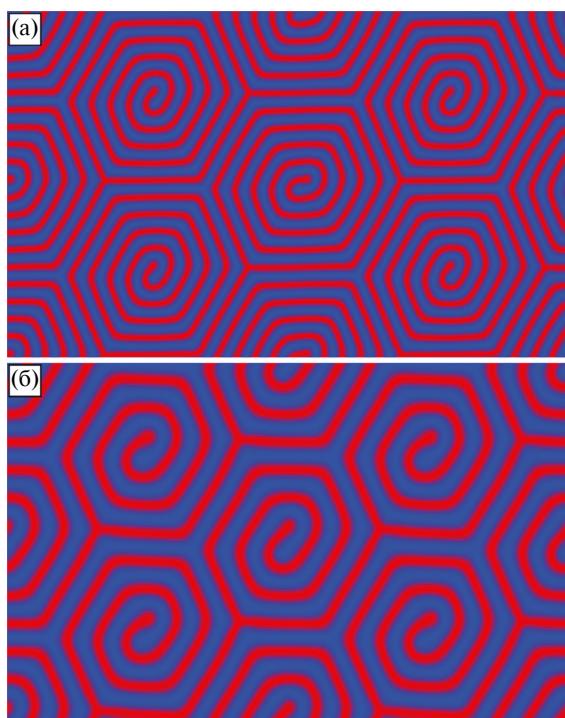
Векторное поле АС всюду непрерывно и не содержит особенностей. Между тем оно топологически нетривиально. При увеличении поля период АС увеличивается, а участки витков спирали, намагниченные против поля, утончаются (см. видео [85]). Локализованная АС (рис. 27в) непрерывной деформацией поля может быть стянута в двумерный вихрь с единичным топологическим индексом. При некотором пороговом значении магнитного поля АС, приведенная на (рис. 27в), теряет стабильность и трансформируется в такой же скирмion, что образуют окружающую скирмionную решетку.

Существование одиночных топологических дефектов в конденсированных средах (дислокаций, дисклинаций, вихрей, скирмионов и т.д.), как правило, сопровождается образованием их периодических структур. Методом минимизации средней плотности энергии с периодическими граничными условиями была предсказана новая равновесная фаза — гексагональная решетка архimedовых спиралей (РАС) с различным числом витков. Такие структуры остаются стабильными при малых возмущениях и не трансформируются в геликоидальную фазу.

На рис. 28 приведены примеры равновесных решеток из архimedовых спиралей. Хотя эта фаза внешне напоминает решетки спиральных доменов, которые наблюдаются в пленках феррит-гранатов [86], ее существование обусловлено локальным взаимодействием Дзялошинского—Мория, а не дальнодействующим и нелокальным магнитостатическим взаимодействием.



**Рис. 27.** Рассчитанные АС в окружении различных структур: а, б — АС в лабиринтной структуре при отсутствии магнитного поля; в — в скирмийонной решетке при отсутствии поля; г — в поле  $h = 0.5$ .



**Рис. 28.** Структура РАС с пятью витками в отсутствие магнитного поля (а) и тремя витками в поле  $h = 0.15$  (б).

Численный анализ энергий различных двумерных структур при нулевой температуре приводит к следующим выводам. Основное состояние системы в виде решетки архимедовых спиралей возможно только при ненулевой температуре и магнитном поле в диапазоне  $0 \leq h < 0.2$ . При таких условиях свободная энергия РАС должна быть ниже энергии геликоидальной фазы, поскольку решетка спиралей имеет гораздо больше степеней свободы, чем одномерный геликоид.

Метастабильную решетку АС можно возбудить переменным магнитным полем, подобно тому как это делается для генерирования метастабильных спиральных доменов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что в двумерном ферромагнетике существуют большое разнообразие вихревых структур, структура и свойства которых существенно отличаются от известных ранее вихревых структур в гидродинамике. Нет сомнения, что даже в ферромагнетике есть еще не открытые вихревые текстуры, которые могут найти полезные технические приложения.

Работа выполнена в рамках государственно-го задания Минобрнауки России (тема “Квант”, номер г.р. 122021000038-7).

Как автор данной работы заявляю, что у меня нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковалев А.С., Косевич А.М., Маслов К.В. Магнитный вихрь — топологический солитон в ферромагнетике с анизотропией типа легкая ось // Письма в ЖЭТФ. 1979. Т. 30. № 6. С. 321–324.
2. Косевич А.М., Иванов Б.А., Ковалев А.С. Нелинейные волны намагниченности. Динамические и топологические солитоны. Киев: Наукова думка, 1983. 192 с.
3. Kosevich A.M., Ivanov B.A., Kovalev A.S. Magnetic Solitons // Phys. Reports. 1990. V. 194. № 3–4. P. 117–238.
4. Seidel J. Topological structures in ferroic materials: domain walls, vortices and skyrmions. Springer, Berlin. 2016. 249 p.
5. Seki S. and Mochizuki M. Skyrmions in magnetic materials. Cham, Switzerland: Springer, 2016. 69 p.
6. Jung Hoon Han. Skyrmions in condensed matter. Springer Tracts in Modern Physics. Springer. 2017. 278 p.
7. Liu J.P., Zhang Z.D. and Zhao G.P. Skyrmions: Topological structures, properties, and applications. Boca Raton, London, New York: CRC Press, 2016. 481 p.
8. Gupta S. and Saxena A. The role of topology in materials. Springer International Publishing AG, 2018. 307 p.
9. Борисов А.Б., Киселев В.В. Двумерные и трехмерные топологические дефекты, солитоны и текстуры в магнетиках. М.: Физматлит, 2022. 455 с.
10. Göbel B., Mertig I., Tretiakov O.A. Beyond skyrmions: Review and perspectives of alternative magnetic quasiparticles // Phys. Reports. 2021. V. 895. P. 1–28.
11. Стишов С.М., Петрова А.Е. Геликоидальный зонный магнетик MnSi // УФН. 2011. Т. 181. № 12. С. 1157–1170.
12. Изюмов Ю.А. Модулированные или длиннопериодические магнитные структуры кристаллов // УФН. 1984. Т. 144. № 3. С. 439–474.
13. Fert A., Reyren N. and Cros V. Magnetic skyrmions: advances in physics and potential applications // Nat. Rev. Mater. 2017. V. 2. Article # 17031.
14. Nagaosa N. and Tokura Y. Topological properties and dynamics of magnetic skyrmions // Nature Nanotech. 2013. V. 8. P. 899–911.
15. Finocchio G., Büttner F., Tomasello R. et al. Magnetic skyrmions: from fundamental to applications // J. Phys. D: Applied Physics. 2016. V. 49. Article No. 423001.
16. Bihlmayer G., Buhl P.M., Dupré B., Fernandes I.L., Freimuth F., Gayles J., Heinze S., Kiselev N.S., Lounis S., Mokrousov Yu., Blügel S. Magnetic skyrmions: structure, stability, and transport phenomena // Scientific Highlight of the Month. 2018. No. 139, February.
17. Звездин К.А., Екомасов Е.Г. Спиновые токи и нелинейная динамика вихревых спин–трансферных наноосцилляторов // ФММ. 2022. Т. 123. № 3. С. 219–239.
18. Самардак А.С., Колесников А.Г., Давыденко А.В., Стеблик М.Е., Огнев А.В. Топологически нетривиальные спиновые текстуры в тонких магнитных пленках // ФММ. 2022. Т. 123. № 3. С. 260–283.
19. Лаврентьев М.А., Шабат Б.В. Проблемы гидродинамики и их математические модели. М.: Наука, 1973. 416 с.
20. Ламб Г. Гидродинамика. Т. 1, 2. М.: “ОГИЗ”, 1947. 929 с.
21. Хирт Дж., Ломе И. Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 599 с.
22. Питаевский Л.П. Вихревые нити в неидеальном Бозе–газе // ЖЭТФ. 1961. Т. 40. С. 646–651.
23. Gross E.P. Structure of a quantized vortex in boson systems // Il Nuovo Cimento. 1961. V. 20. № 3. P. 454–457.
24. Абрикосов А.А. Сверхпроводники второго рода и вихревая решетка // УФН. 2004. Т. 174. № 11. С. 1234–1239.
25. Ахиезер А.И., Барьяттар В.Г., Пелетминский С.В. Спиновые волны. М.: Наука, 1967. 368 с.
26. Derrick G.M. Comments on Nonlinear Wave Equations as Models for Elementary Particles // J. Math. Phys. 1964. V. 5. № 9. P. 1252–1254.
27. Hobart R.H. On the Instability of a Class of Unitary Field Models // Proc. Phys. Soc. 1963. V. 82. № 2. P. 201–203.
28. Борисов А.Б., Танкеев А.П., Шагалов А.Г. Новые типы двумерных вихреподобных состояний в магнетиках // ФТТ. 1989. Т. 31. № 5. С. 140–147.
29. Khodenkov H.E. Nonstationary equations of motion for magnetic bubble domains // Phys. St. Sol. (a). 1981. V. 63. № 2. P. 461–473.
30. Hudák O. On vortex configurations in two-dimensional sine-Gordon systems with applications to phase transitions of the Kosterlitz-Thouless type and to Josephson junctions // Phys. Lett. A. 1982. V. 89. № 5. P. 245–248.
31. Сонин А.С. Введение в физику жидких кристаллов. М.: Наука, 1983. 320 с.
32. Курик М.В., Лаврентович О.Д. Дефекты в жидких кристаллах: гомотопическая теория и экспериментальные исследования // УФН. 1988. Т. 154. № 3. С. 381–431.
33. Березинский В.Л. Разрушение дальнего порядка в одномерных и двумерных системах с непрерывной группой симметрии I. Классические системы // ЖЭТФ. 1970. V. 59. № 3. С. 907–920.
34. 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.

35. Белавин А.А., Поляков А.М. Метастабильные состояния двумерного изотропного ферромагнетика // Письма в ЖЭТФ. 1975. Т. 22. № 10. С. 503–506.
36. Рожков С.С. Топология, многообразия и гомотопия: основные понятия и приложения к моделям π- поля // УФН. 1986. Т. 149. № 2. С. 259–273.
37. Розенфельд Б.А., Сергеева Н.Д. Стереографическая проекция. Серия “Популярные лекции по математике”. Вып. 53. М.: Наука, 1973. 48 с.
38. Gross D.J. Meron configurations in the two-dimensional O(3) σ-model // Nucl. Phys. B. 1978. V. 132. № 5. P. 439–456.
39. Переломов А.М. Решения типа инстантонов в киральных моделях // УФН. 1981. Т. 134. № 4. С. 577–609.
40. Perelomov A.M. Chiral models: geometrical aspects // Phys. Rep. 1987. V. 146. № 3. P. 135–213.
41. Сергеев А.Г. Гармонические отображения. Лекц. курсы НОЦ, 10. М.: МИАН, 2008. С. 3–117.
42. Борисов А.Б. Спиральные вихри в ферромагнетике // Письма в ЖЭТФ. 2001. Т. 73. № 5. С. 279–282.
43. Борисов А.Б., Долгих Д.В. Вихревые полосы в двумерном ферромагнетике // ФММ. 2023. Т. 124. № 4. С. 375–381.
44. Byrd P.F. and Friedman M.D. Handbook of Elliptic Integrals for Engineers and Scientists. Springer-Verlag, New-York, Heidelberg, Berlin. 1971. 373 p.
45. Изменение области определения двухвихревой структуры. Видеофильм <https://youtu.be/vgMpEnrZSIY>.
46. Двухвихревая структура. Видеофильм <https://youtu.be/gh0IbYMpflU>.
47. Борисов А.Б. Интегрирование двумерной модели Гейзенберга методами дифференциальной геометрии // ТМФ. 2023. Т. 216. № 2. С. 302–314.
48. Gouva M.E., Wysin G.M., Bishop A.R., Mertens F.G. Vortices in the classical two-dimensional anisotropic Heisenberg model // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 16. P. 11840–11849.
49. Wysin G.M. Instability of in-plane vortices in two-dimensional easy-plane ferromagnets // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. № 13. P. 8780–8789.
50. Борисов А.Б., Зыков С.А., Микушина Н.А. Вихри и магнитные структуры типа “мишени” в двумерном ферромагнетике с анизотропным обменным взаимодействием // ФТТ. 2002. Т. 44. № 2. С. 313–320.
51. Skyrme T.H.R. A non-linear field theory // Proc. R. Soc. Lond. A. V. 260. P. 127–138.
52. Skyrme T.H.R. Particle states of a quantized meson field // Proc. R. Soc. Lond. A. 1961. V. 262. P. 237–245.
53. Skyrme T.H.R. A unified field theory of mesons and baryons // Nucl. Phys. 1962. V. 31. P. 556–569.
54. Sondhi S.L., Karlhede A., Kivelson S.A. and Rezayi E.H. Skyrmions and the crossover from the integer to fractional quantum Hall effect at small Zeeman energies // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. № 24. P. 16419–16426.
55. Khawaja U.A., Stoof H. Skyrmions in a ferromagnetic Bose–Einstein condensate // Nature. 2001. V. 411. P. 918–920.
56. Fukuda J., Žumer S. Quasi-two-dimensional Skyrmiон lattices in a chiral nematic liquid crystal // Nat. Commun. 2011. № 2. Article No. 246.
57. Богданов А.Н., Яблонский Д.А. Термодинамические устойчивые “вихри” в магнитоупорядоченных кристаллах. Смешанное состояние магнетиков // ЖЭТФ. 1989. Т. 95. № 1. С. 178–182.
58. Богданов А.Н., Кудинов М.В., Яблонский Д.А. К теории магнитных вихрей в легкоосных ферромагнетиках // ФТТ. 1989. Т. 31. С. 99–104.
59. Ivanov B.A., Stephanovich V.A., Zhmudskii A.A. Magnetic vortices — The microscopic analogs of magnetic bubbles // J. Magn. Magn. Mater. 1990. V. 88. № 1–2. P. 116–120.
60. Bogdanov A.N., Hubert A. Thermodynamically stable magnetic vortex states in magnetic crystals // JMMM. 1994. V. 138. № 3. P. 255–269.
61. Богданов А.Н. Новые локализованные решения нелинейных полевых уравнений // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 62. № 3. С. 231–235.
62. Bogdanov A., Hubert A. Thermodynamically stable magnetic vortex states in magnetic crystals // J. Magn. Magn. Mater. 1994. V. 138. № 3. P. 255–269.
63. Rößler U.K., Bogdanov A.N., Pfleiderer C. Spontaneous skyrmion ground states in magnetic metals // Nature. 2006. V. 442. P. 797–801.
64. Bogdanov A., Hubert A. The stability of vortex-like structures in uniaxial ferromagnets // J. Magn. Magn. Mater. 1999. V. 195. № 1. P. 182–192.
65. Mühlbauer S., Binz B., Jonietz F. et al. Skyrmion Lattice in a Chiral Magnet // Science. 2009. V. 323. P. 915–919.
66. Yu X.Z., Onose Y., Kanazawa N. et al. Real-space observation of a two-dimensional skyrmion crystal // Nature 2010. V. 465. P. 901–904.
67. Munzer W., Neubauer A., Adams T. et al. Skyrmion lattice in the doped semiconductor  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$  // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. Article No. 041203(R).
68. Moriya T. Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism // Phys. Rev. 1960. V. 120. № 1. P. 91–98.
69. Дзялошинский И.Е. Теория геликоидальных структур в антиферромагнетиках. III // ЖЭТФ. 1964. Т. 47. № 3. С. 992–1002.
70. Bak P., Jensen M.H. Theory of helical magnetic structures and phase transitions in MnSi and FeGe // J. Phys. C: Solid State Phys. 1980. V. 13. № 31. P. L881–L885.
71. Chizhikov V.A., Dmitrienko V.E. Frustrated magnetic helices in MnSi-type crystals // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. № 1. Article No. 014421.
72. Ishikawa Y., Tajima K., Bloch D., Roth M. Helical spin structure in manganese silicide MnSi // Solid State Commun. 1976. V. 19. № 6. P. 525–528.
73. Maleyev S.V. Investigation of Spin Chirality by Polarized Neutrons // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 75. № 25. P. 4682–4685.
74. Grigoriev S.V., Maleyev S.V., Okorokov A.I., Chetverikov Yu.O. and Eckerlebe H. Field-induced reorienta-

- tion of the spin helix in MnSi near  $T_c$  // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. № 22. Article No. 224440.
75. Grigoriev S.V., Maleyev S.V., Dyadkin V.A., Menzel D., Schoenes J. and Eckerlebe H. Principal interactions in the magnetic system Fe $1-x$ CoxSi: Magnetic structure and critical temperature by neutron diffraction and SQUID measurements // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. № 9. Article No. 092407.
76. Grigoriev S.V., Dyadkin V.A., Menzel D., Schoenes J., Chetverikov Yu.O., Okorokov A.I., Eckerlebe H. and Maleyev S.V. Magnetic structure of Fe $1-x$ CoxSi in a magnetic field studied via small-angle polarized neutron diffraction // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. № 22. Article No. 224424.
77. Grigoriev S.V., Maleyev S.V., Okorokov A.I., Chetverikov Yu.O., Böni P., Georgii R., Lamago D., Eckerlebe H. and Pranzas K. Magnetic structure of MnSi under an applied field probed by polarized small-angle neutron scattering // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. № 21. Article No. 214414.
78. Grigoriev S.V., Chernyshov D., Dyadkin V.A., Dmitriev V., Maleyev S.V., Moskvin E.V., Menzel D., Schoenes J. and Eckerlebe H. Crystal Handedness and Spin Helix Chirality in Fe $1-x$ CoxSi // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. № 3. Article No. 037204.
79. Uchida M., Onose Y., Matsui Y., Tokura Y. Real-space observation of helical spin order // Science. 2006. V. 311. P. 359–361.
80. Siemens A., Ryzsa L., Vedmedenko E.Y. Controlled creation and stability of  $k\pi$ -skyrmions on a discrete lattice // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. № 17. Article No. 174436.
81. Rybakov F.N., Kiselev Ni.S. Chiral magnetic skyrmions with arbitrary topological charge // Phys. Rev. B. 2019. V. 99. № 6. Article No. 064437.
82. Видеофильмы “Skyrmionic sacks” <https://www.youtube.com/@skyrmionicsacks4892>.
83. Uchida M., Nagaosa N., Tokura Y., Matsui Y. Topological spin textures in the helimagnet FeGe // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. № 18. Article No. 184402.
84. Борисов А.Б., Рыбаков Ф.Н. Спиральные структуры в геликоидальных магнетиках // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 96. № 8. С. 572–575.
85. Видеофильм “Archimedian spiral” <https://www.youtube.com/watch?v=LVapNv850OA>.
86. Мамалуй Ю.А., Сирюк Ю.А. Устойчивые спиральные домены в пленках ферритов-гранатов // Изв. РАН. Сер. физическая. 2008. Т. 72. № 8. С. 1091–1093.

## TWO-DIMENSIONAL MAGNETIC VORTICES

A. B. Borisov<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia

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

In the proposed review, the structure of peculiar topological excitations of magnetically ordered media, the so-called two-dimensional magnetic vortices, is described as completely and in detail as possible. Magnetic vortices represent a distinct category of defects within the field of condensed matter physics. Accordingly, the structure of vortices in hydrodynamics and superfluids, as well as dislocations in solid-state physics, is presented at the beginning of the review. A specific section of the review is dedicated to elucidating the structural characteristics of plane vortices, instantons, spiral vortices, magnetic “targets,” vortex stripes, and their interactions employing analytical methods. A general solution of a two-dimensional isotropic ferromagnetic system is presented using methods of differential geometry. The discussion encompasses twodimensional vortices with anisotropic exchange interactions. A substantial portion of the review is devoted to helicoidal structures and vortices (skyrmions) in chiral magnets, encompassing their theoretical characterization based on a functional incorporating the DMI, as well as the outcomes of the early experiments on the detection of one-dimensional helical structures. A theoretical description of skyrmions and two-dimensional skyrmion lattices in bulk crystals is provided. It is observed that the DMI significantly alters the morphology of skyrmions with an arbitrary topological charge. Such structures can be represented as a “sack” with the shell comprised of  $k\pi$ -skyrmions. The observed Archimedean spiral vortices are described, and a hexagonal lattice of Archimedean spiral is predicted to represent a new equilibrium phase.

**Keywords:** vortex, vortex stripe, instanton, spiral structures, skyrmion, Dzyaloshinsky–Moriya interaction, vortex lattice

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622.4

# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НАМАГНИЧЕННОСТИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ЖЕЛЕЗОКРЕМНИСТЫХ МАГНИТОМЯГКИХ СПЛАВОВ ДО И ПОСЛЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ОБРАБОТОК

© 2024 г. Н. В. Ершов<sup>a,\*</sup>, Н. М. Клейнерман<sup>a</sup>, В. А. Лукшина<sup>a</sup>, А. В. Тимофеева<sup>a</sup>

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

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

Поступила в редакцию 27.06.2024 г.

После доработки 31.08.2024 г.

Принята к публикации 03.09.2024 г.

Методом мессбауэровской спектроскопии определено распределение намагниченности в монокристаллических образцах кремнистого железа. Образцы, изготовленные в виде тонких дисков, подвергались термическим обработкам под действием магнитного поля или механического напряжения. При содержании 5 и 8 ат.% Si, образцы имели кубическую ( $\{100\}<001>$ ), а при 6 ат.% Si — гессовскую ( $\{011\}<100>$ ) ориентацию кристаллографических осей. Используя параметры подспектров, полученных в результате разложения мессбауэровских спектров сплавов, определены относительные доли магнитных моментов атомов железа, ориентированных параллельно осям легкого намагничивания  $<100>$ . Показано, что отжиг и охлаждение в ферромагнитном состоянии под внешним воздействием (поле или напряжение), приложенными вдоль плоскости образца, перераспределяет магнитные моменты в пользу легких осей, лежащих в его плоскости. Наибольший эффект достигается во время отжига в постоянном магнитном поле. В то же время имеется довольно большая доля намагниченности, ориентированная вне плоскости образца, что, возможно, объясняется действием размагничивающего фактора.

**Ключевые слова:** железокремнистые сплавы, монокристаллы, эффект Мессбауэра, распределение намагниченности, оси легкого намагничивания

**DOI:** 10.31857/S0015323024120107, **EDN:** II0EFC

### ВВЕДЕНИЕ

Железокремнистые сплавы с небольшим содержанием кремния являются базовыми ферромагнитными материалами для производства магнитопроводов различных машин и аппаратов, которые имеют продолжительную историю открытия, развития технологии промышленного производства, совершенствования эксплуатационных свойств [1]. Легирование железа кремнием способствует увеличению электросопротивления, повышению магнитной проницаемости и уменьшению коэрцитивной силы. С помощью процедуры, сочетающей холодную прокатку и отжиг, из железокремнистых сплавов могут быть изготовлены листы с довольно большими кристаллами. Плоскости (110) кристаллов параллельны плоскости листа, а лежащие в плоскости листа оси [001] кристаллов ориентированы вдоль направления прокатки [2]. Магнитные свойства такой стали отличаются низкой коэрцитивной силой и высокой максимальной

проницаемостью [3]. Последующее повышение качества электротехнических сталей связано с дальнейшим совершенствованием кристаллической ориентации [4], изолирующими покрытиями, термомагнитной или термомеханической обработкой.

Кристаллы железа и магнитомягких сплавов на его основе, обладающие объемно-центрированной кубической решеткой, характеризуются острой зависимостью магнитных свойств (например, намагниченности) от направления относительно кристаллографических осей — кристаллической магнитной анизотропией [5]. В кристаллах имеются оси легкого намагничивания (ОЛН), которые совпадают с кристаллическими осями тетрагонального типа  $<100>$ , вдоль которых работа намагничивания образца до насыщения, производимая внешним магнитным полем, минимальна. Направления вдоль пространственной диагонали куба  $<111>$  являются осями наиболее трудного намагничивания.

Если внешнее поле на образец не действует, то намагнченность в отдельных областях — доменах (размером порядка  $10^{-2}$  см<sup>3</sup>) направлена вдоль одной из ОЛН (спонтанная намагнченность). Домены разделены доменными стенками, толщина которых оценивается в пределах 10–100 нм. В сплавах наряду с магнитной кристаллической анизотропией имеет место наведенная магнитная анизотропия, от которой в большой степени зависят магнитные свойства и доменная структура [6–9]. Наведенная магнитная анизотропия (НМА) возникает вследствие отжига в магнитном поле (термомагнитная обработка — ТМО) или в поле механических напряжений (термомеханическая обработка — ТМехО). Направление наведенной магнитной анизотропии совпадает с одной из ОЛН — <100>, которая при отжиге и охлаждении составляла наименьший угол с направлением приложенного магнитного поля или растягивающей механической нагрузки. Наведенная магнитная анизотропия формируется в результате направленного ближнего упорядочения примесных атомов диффузионным путем при повышенных температурах в ферромагнитном состоянии, накладывается на кристаллическую и существенно меняет характер зависимости магнитных свойств от направления в кристалле. Вдоль направления наведенной магнитной анизотропии происходит рост остаточной магнитной индукции, понижение коэрцитивной силы, петля магнитного гистерезиса становится более прямоугольной [6].

Современные представления о природе наведенной магнитной анизотропии, основанные на гипотезе Нееля, Танигучи и Ямамото [10, 11] и прямых структурных наблюдениях одноосных анизотропных дефектов в монокристаллах сплава железо-кремний, изложены в статье [12]. Там же приведено распределение намагнченности вдоль осей легкого намагничивания <100> в монокристаллических образцах сплавов, содержащих 5, 6 и 8 ат.% кремния, предварительно подвергнутых закалке в воде после выдержки в парамагнитном состоянии и отжигу в ферромагнитном состоянии. Распределение намагнченности определяли оригинальным способом, используя параметры отдельных подспектров — компонент (секстетов), полученные в результате дискретной аппроксимации мессбауэровских спектров [13, 14].

Мессбауэровские спектры монокристаллических образцов сплавов железа, подвергнутых разным термическим обработкам [13–15], аппроксимировали минимальным набором секстетов. Для каждого секстета с помощью программы SPEC-TR, входящей в специализированный пакет программ MSTOOLS [16], варьировали параметры,

моделирующие сдвиги, сверхтонкое поле, интенсивности и ширины линий поглощения, в том числе отношение интенсивностей двух крайних линий поглощения (второй к первой —  $A_2/A_1$  или пятой к шестой —  $A_5/A_6$ ). Интенсивности секстетов были распределены по соответствующим значениям сверхтонкого поля (СТП) на ядре поглощающего атома <sup>57</sup>Fe. Анализ этих распределений показал, что во всех монокристаллах, независимо от условий термической обработки, в первой координационной сфере атома железа имеются два атома кремния, расположенные на концах ребра ОЦК-ячейки. Атомы кремния в таких парах являются вторыми соседями, оси пар Si—Si ориентированы вдоль осей <100>, которые являются осями легкого намагничивания. Было показано, что не все атомы кремния составляют пары, и их доля в Si—Si-парах зависит от концентрации кремния. При 5 ат.% Si она составляет около 60%, при 6 ат.% — 70% и при 8 ат.% — 90%. При термических обработках количество пар атомов кремния не изменяется, поэтому предполагается, что Si—Si-пары образуются в парамагнитном состоянии, а во время отжига в ферромагнитном состоянии перераспределяются между ОЛН в пользу одной из них, составляющей наименьший угол с направлением приложения магнитного поля или механического растяжения.

В настоящей работе используется определенный в результате подгонки мессбауэровских спектров параметр  $A_2/A_1$  (или  $A_5/A_6$ ), величина которого зависит от ориентации намагнченности относительно оси пучка  $\gamma$ -квантов. Как показано в [12], с помощью элементарных вычислений можно установить относительные объемные доли намагнченности, которая ориентирована вдоль каждой из трех осей <100> в монокристаллах сплавов до и после термических обработок в магнитном поле или в поле механического напряжения. Выяснить, какие условия термических обработок и насколько влияют на распределение намагнченности параллельно осям легкого намагничивания, как лежащим в плоскости тонкого образца, так и выходящим из нее. Установить влияние условий термических обработок на распределение намагнченности параллельно осям легкого намагничивания, как лежащим в плоскости тонкого образца, так и выходящим из нее. Предложить объяснение полученных результатов в соответствии с современными представлениями о формировании атомной структуры и магнитных свойств железокремнистых сплавов.

## ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящем исследовании объектами служили монокристаллические образцы сплавов

$\alpha$ -FeSi ( $C_{\text{Si}} = 0.05, 0.06$  и  $0.08$ ), которые ранее использовали для проведения рентгеноструктурного анализа [17–21] и мессбауэровских исследований ближнего порядка в расположении атомов кремния в решетке  $\alpha$ -Fe [13–15]. Монокристаллические образцы с кубической ориентацией (КО) осей  $<100>$  и плоскости (100) в виде тонких дисков (толщина 0.3 мм, диаметр 8–9 мм) вырезали из монолитных кристаллов (5 и 8 ат.% Si), выращенных по методу Бриджмена. Образцы с «госсовской» ориентацией (ГО) осей  $<100>$  и плоскости (110) (толщина 0.35 мм, диаметр 10 мм) вырезали из зерен рекристаллизации листовой промышленной стали (6 ат.% Si). Для рафинирования и снятия напряжений все образцы проходили отжиг в вакууме  $5 \times 10^{-6}$  мм рт. ст. при температуре  $1050^{\circ}\text{C}$  в течение 4 ч, после которого содержание углерода не превышало 0.005 вес.% [22]. Ориентация образцов с КО и ГО относительно осей  $<100>$  показана на рис. 1.

Образцы были подвергнуты термическим обработкам, перечисленным в таблице 1.

Три образца с разным содержанием кремния закаливали в воду после 10-минутной выдержки в парамагнитном состоянии при температуре  $850^{\circ}\text{C}$  ( $T_{\text{an}} > T_c$ ) со скоростью охлаждения около  $400^{\circ}\text{C}/\text{с}$ . Два образца: с ГО и 6 ат.% Si и с КО и 8 ат.% Si отжигали в течение часа в ферромагнитном состоянии при температуре  $450^{\circ}\text{C}$  ( $T_{\text{an}} < T_c$ ), после чего медленно охлаждали в печи. Несколько образцов было подвергнуто термомагнитной обработке — ТМО, заключавшейся в отжиге при  $450^{\circ}\text{C}$  на воздухе в течение нескольких минут и охлаждении до комнатной температуры в присутствии постоянного (dc) или переменного (ac) магнитного поля, направленного параллельно плоскости образца вдоль ОЛН ( $\parallel [001]$ ) или перпендикулярно ей  $[001]$  ( $\perp [001]$ ). Напряженность постоянного магнитного поля — 15 кЭ, переменного — около 6 кЭ при частоте 50 Гц. Образцы с КО кристаллографических осей подвергали ТМО в постоянном вращающемся (rot) вокруг оси [010]

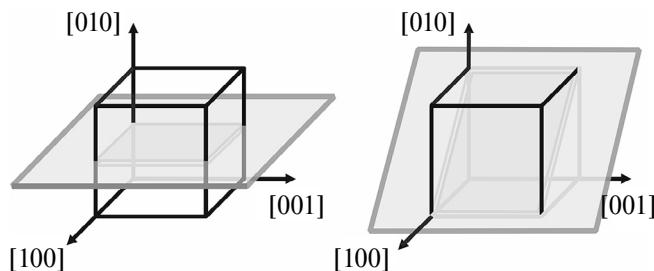


Рис. 1. Ориентация плоскости тонкого монокристаллического образца (показана серой плоскостью) относительно кристаллографических осей  $<100>$  и кубической элементарной ячейки (куб из широких черных линий) в случае КО образцов — слева и в случае ГО — справа.

магнитном поле со скоростью 8 оборотов в минуту. Образцы с ГО кристаллографических осей — термомеханической обработке — ТМехО: отжиг и охлаждение под действием растягивающей нагрузки (напряжение  $\sim 20$  МПа), приложенной вдоль ( $\parallel [001]$ ) и перпендикулярно ( $\perp [001]$ ) оси [001].

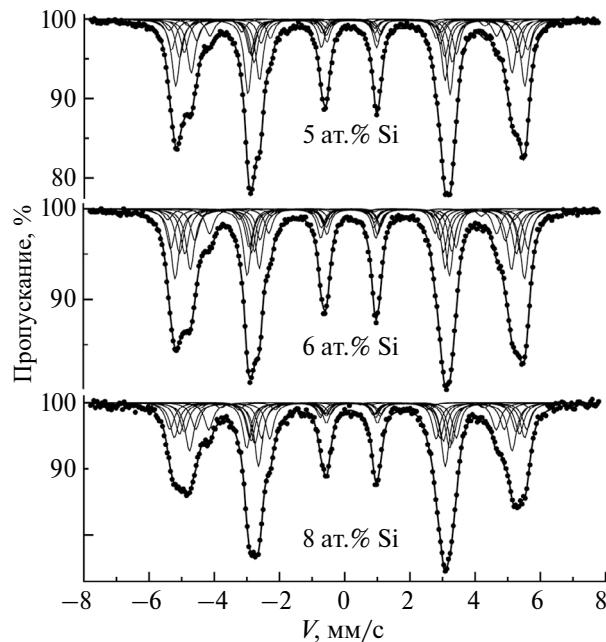
После термических обработок толщину образцов уменьшали механической и химической полировкой до оптимальной для мессбауэровских исследований. Мессбауэровские спектры были измерены на спектрометре ЯГРС-4М в режиме постоянных скоростей. Источником служил  $^{57}\text{Co}$  в матрице Cr. Количество каналов на спектр составляло 512. Спектры всех образцов были приведены ранее в работах [13–15]. Здесь на рис. 2 показаны спектры трех монокристаллических образцов, предварительно подвергнутых термической обработке в постоянном магнитном поле.

Для измерения мессбауэровских спектров во внешнем постоянном магнитном поле был подготовлен один образец сплава с ГО кристаллографических осей и содержанием кремния 6 ат.%. Он был медленно охлажден после четырехчасового рафинирующего отжига при  $1050^{\circ}\text{C}$  и не был подвергнут другим термическим обработкам. Магнитное поле прикладывали в плоскости образца параллельно ОЛН [001] и под углом  $45^{\circ}$  и  $90^{\circ}$  к ней. Напряженность поля составляла 5 кЭ.

Информацию о сверхтонких взаимодействиях на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  извлекали подгонкой экспе-

Таблица 1. Содержание кремния, текстура и термические обработки исследованных монокристаллических образцов сплавов железо–кремний

Содержание Si, ат.%	Ориентация	Термическая обработка
6	ГО	закалка в воде
6	ГО	отжиг при $450^{\circ}\text{C}$
6	ГО	ac ТМО $\parallel [001]$
6	ГО	ac ТМО $\perp [001]$
6	ГО	dc ТМО $\parallel [001]$
6	ГО	dc ТМО $\perp [001]$
6	ГО	TMexO $\parallel [001]$
6	ГО	TMexO $\perp [001]$
5	КО	закалка в воде
5	КО	dc ТМО $\parallel [001]$
5	КО	rot ТМО
5	КО	ac ТМО $\parallel [001]$
8	КО	закалка в воде
8	КО	отжиг при $450^{\circ}\text{C}$
8	КО	dc ТМО $\parallel [001]$
8	КО	rot ТМО



**Рис. 2.** Мессбауэровские спектры (сплошные кружки) и результат (сплошная линия) их подгонки подспектрами (тонкие линии) образцов сплава железо–кремний с 5, 6 и 8 ат.% Si, подвергнутых ТМО в постоянном магнитном поле и, в следствие этого, имеющих одноосную наведенную магнитную анизотропию [14].

риментальных спектров суперпозицией подспектров (компонент спектра) с помощью программы SPECTR, входящей в программный пакет MSTOOLS [16]. При подгонке секстетов варьировали: изомерный и квадрупольный сдвиги, сверхтонкое магнитное поле, ширины линий поглощения, относительные площади подспектров и отношения площадей линий ( $A_2/A_1$  или  $A_5/A_6$ ). Предполагали равенство вероятностей эффекта Мессбауэра для ядер  $^{57}\text{Fe}$  в различных неэквивалентных позициях (локальных окружениях) и однородность ближнего порядка в расположении атомов во всем объеме образца.

Результаты математической обработки спектров были представлены в виде столбцов на гистограммах распределения относительных площадей отдельных подспектров по СТП [13–15]. Интерпретация таких распределений была выполнена на основе результатов как экспериментальных [23, 24], так и теоретических исследований [25–27] зависимости СТП от количества атомов кремния в ближайших координационных сферах атома железа и результатами анализа спектров разупорядоченных  $\alpha$ -FeSi-сплавов, приведенных в работах [13, 14].

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для полноты изложения на рис. 2 приведены мессбауэровские спектры образцов сплава, со-

держащих 5, 6 и 8 ат.% Si, подвергнутых термо-магнитной обработке — отжиг и охлаждение в постоянном магнитном поле, приложенном вдоль оси  $<100>$ , лежащей в плоскости образца (таблица 1 — dc ТМО  $\parallel [001]$ ). Не прибегая к математической обработке экспериментальных спектров, видно, что в каждом из них второй и пятый пики гораздо интенсивнее крайних (первого и шестого). Следовательно, отношения площадей  $A_2/A_1$  или  $A_5/A_6$  явно превосходит единицу, что указывает на то, что угол между направлением потока гамма-квантов и направлением магнитного поля в монокристаллических образцах превосходит  $45^\circ$ , когда  $A_2/A_1 = A_5/A_6 \approx 0.44$ , и приближается к  $90^\circ$  —  $A_2/A_1 = A_5/A_6 \approx 1.33$  [28].

Распределение интенсивностей подспектров по значениям сверхтонкого поля на ядре атома железа, которое детально проанализировано в работах [13, 14], показало, что в спектрах сплавов имеется довольно большая доля локальной координации 6:2, которая соответствует двум атомам кремния в первой координационной сфере атома железа. Такую пару Si–Si составляют атомы кремния, расположенные по ребру ОЦК-ячейки, вдоль ОЛН  $<100>$  и являющиеся вторыми ближайшими соседями, что соответствует ближнему порядку  $B2$ -типа. При термической обработке в ферромагнитном состоянии происходит перестройка ориентации осей пар Si–Si под действием магнитного поля или поля механического напряжения. Анизотропия пространственного распределения областей с локальным упорядочением  $B2$ -типа в монокристаллах железокремнистых сплавов с 5 и 6 ат.% кремния была обнаружена методом рентгеновской дифракции [19]. Показано, что протяженность  $B2$ -областей вдоль оси НМА больше, а в поперечном направлении меньше, потому что большинство  $B2$ -кластеров преимущественно ориентируется вдоль этой оси. Таким образом, получено прямое доказательство направленного упорядочения пар атомов кремния в сплавах железо–кремний, объясняющее возникновение и стабильность одноосной магнитной анизотропии [29].

В любом монокристаллическом образце сплава железа с кремнием, имеющим ОЦК-решетку, имеется три ОЛН  $<100>$ , вдоль которых стремится ориентироваться вектор намагниченности. Более того, намагниченность ориентируется вдоль одной из таких осей в пределах одного домена. Между доменами имеются доменные стени, в пределах которых происходит разворот намагниченности и реализуются другие ориентации локальной намагниченности. Но их влиянием на намагниченность в образце в данном рассмотрении можно пренебречь из-за их относительной тонкости, которая составляет 10–100 нм при дли-

не ребра домена около  $10^6$  нм, и, следовательно, из-за их малой доли в общем объеме образца.

Для осей легкого намагничивания кристаллов, распределение намагниченности в которых рассматривается здесь (рис. 1), характерны следующие значения угла  $\theta$  — угла между направлением потока гамма-квантов и осями  $<100>$  и соответствующих отношений площадей линий в секстетах  $A_2/A_1$  или  $A_5/A_6$  [28]. Если магнитные моменты атомов железа ориентированы параллельно кристаллографическим осям (рис. 1), а гамма-кванты падают нормально к плоскости образца, то для этих условий характерны следующие значения угла  $\theta$  между направлением потока гамма-квантов и осями  $<100>$  и соответствующие отношения площадей линий в секстетах  $A_2/A_1$  или  $A_5/A_6$  [28]. В случае кристалла с КО ось [010] параллельна потоку гамма-квантов, угол  $\theta = 0^\circ$  и отношение  $A_2/A_1 = A_5/A_6 = 0$ . Перпендикулярные потоку оси [100] и [001] в случае КО кристалла и ось [001] в случае кристалла с ГО составляют с ним угол  $\theta = 90^\circ$  и отношение  $A_2/A_1 = A_5/A_6 = 1.33(3)$ . Если при ГО кристалла намагниченность параллельна одной из осей [100] и [010], угол  $\theta = 45^\circ$ , а отношение  $A_2/A_1 = A_5/A_6 = 0.44(4)$ . Перечислены только те углы  $\theta$ , которые соответствуют возможным ориентациям осей  $<100>$  изучаемых кристаллов относительно пучка гамма-квантов.

Пусть  $v_1$ ,  $v_2$  и  $v_3$  — относительные доли объемов образца, которые намагниченны параллельно осям [100], [010] и [001], приведенным для кристаллов образцов с КО и ГО осей на рис. 1 соответственно. Эти доли подчинены условию — сумма трех долей составляет весь объем образца:

$$v_1 + v_2 + v_3 = 1.$$

Если из экспериментального спектра определить отношение интегральных интенсивностей  $\alpha = A_2/A_1 = A_5/A_6$ , то для вычисления относительной объемной доли областей образца, которые намагниченны вдоль оси [001], лежащей в плоскости образца с ГО, можно использовать соотношение [12]:

$$v_3 = \frac{\alpha - \alpha_1}{\alpha_3 - \alpha_1}.$$

Объемные доли намагниченности вдоль других осей ([100] и [010]):

$$v_1 = v_2 = \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{(\alpha - \alpha_1)}{(\alpha_3 - \alpha_1)} \right] \text{ или } v_1 = v_2 = \frac{1 - v_3}{2},$$

где

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \frac{A_2}{A_1} = \frac{4}{9} = 0.44(4),$$

$$\alpha_3 = \frac{A_2}{A_1} = \frac{4}{3} = 1.33(3).$$

В случае ГО кристаллографических осей оси [100] и [010] являются полностью равноправными (рис. 1), поэтому объемные доли намагниченности  $v_1$  и  $v_2$ , независимо от условий термических обработок, перечисленных в табл. 1, одинаковые.

Для образцов с КО осей имеют место аналогичные соотношения [12]. Относительная объемная доля областей образца  $v_1 + v_3$ , которые намагниченны вдоль осей [100] и [001], определяется по формуле:

$$v_1 + v_3 = \frac{\alpha}{\alpha_1},$$

а доля намагниченности, ориентированной вдоль перпендикулярной к ним оси [010]:

$$v_2 = 1 - \frac{\alpha}{\alpha_1},$$

где  $\alpha = A_2/A_1 = A_5/A_6$  и  $\alpha_1 \approx 1.33$ . Сумма  $v_1 + v_3$  является долей намагниченности, лежащей в плоскости образца. Каждая из долей  $v_1$  и  $v_3$  не может быть определена отдельно, и они могут быть неравными. Например, если при отжиге внешнее магнитное поле или растягивающее напряжение было приложено вдоль оси [100], то эта ось становится осью НМА. И тогда  $v_1 > v_3$ , потому что доменная структура и, соответственно, намагниченность преимущественно выстраиваются вдоль оси [100].

Параметры секстетов (подспектров)  $A_2/A_1 = A_5/A_6$  мессбауэровских спектров образцов, подвергнутых разным термическим обработкам и содержащих 6, 5 и 8 ат.% кремния, и результаты вычислений долей  $v_1$ ,  $v_2$  и  $v_3$  приведены в табл. 2–4. В табл. 2 — доли намагниченности в образцах с ГО осей, в табл. 3 — в образцах с КО осей и в табл. 4 — результаты опытов с образцом с ГО осей во внешнем магнитном поле. Для сравнения здесь приводятся результаты, полученные для закаленных в воде после выдержки при  $850^\circ\text{C}$  и отожженных в ферромагнитном состоянии образцов, опубликованные ранее в статье [12].

В закаленных образцах как с ГО, так и с КО кристаллографических (легких) осей распределение намагниченности по легким осям примерно равновероятное. Отжиг в ферромагнитном состоянии приводит к перераспределению намагниченности в направлениях  $<100>$ , лежащих в плоскости образца. Эти наблюдения в статье [12] объясняются или разупорядочением (после закалки), или локальным направленным упорядочением пар атомов кремния ( $B2$ -кластеров). В парамагнитном состоянии магнитные моменты

**Таблица 2.** Распределение намагниченности по направлениям (в процентах). Образцы с ГО осей.  $v_3$  — доля намагниченности, параллельной ОЛН [001], лежащей в плоскости образца,  $v_1$  и  $v_2$  — доли намагниченности, параллельной ОЛН [100] и [010] соответственно, направленным под углом 45° к плоскости образца

$C_{\text{Si}}$ , ат.%	Обработка	$\frac{A_2}{A_1} = \frac{A_5}{A_6}$	$v_1$	$v_2$	$v_3$
6	закалка	0.76(4)	32.5(1.6)	32.5(1.6)	35.0(1.7)
6	отжиг	0.99(4)	19.1(0.9)	19.1(0.9)	61.9(2.8)
6	ac TMO    [001]	1.04(4)	16.4(0.6)	16.4(0.6)	67.2(2.5)
6	ac TMO ⊥ [001]	0.87(3)	26.2(1.0)	26.2(1.0)	47.6(1.8)
6	dc TMO    [001]	1.01(3)	18.3(0.6)	18.3(0.6)	63.5(2.1)
6	dc TMO ⊥ [001]	0.86(2)	26.8(0.7)	26.8(0.7)	46.4(1.3)
6	TMexO    [001]	1.01(3)	18.3(0.6)	18.3(0.6)	63.4(2.2)
6	TMexO ⊥ [001]	0.89(2)	25.2(0.6)	25.2(0.6)	49.7(1.2)

**Таблица 3.** Распределение намагниченности по направлениям (в процентах). Образцы с КО осей.  $v_1$  и  $v_3$  — доли намагниченности, параллельной ОЛН [100] и [001] соответственно, лежащих в плоскости образца,  $v_2$  — доля намагниченности, параллельной ОЛН [010], направленной под углом 90° к плоскости образца

$C_{\text{Si}}$ , ат.%	Обработка	$\frac{A_2}{A_1} = \frac{A_5}{A_6}$	$v_1$	$v_3$	$v_2$
5	закалка	0.81(3)	30.4(1.0)	30.4(1.0)	39.3(1.3)
5	dc TMO    [001]	1.03(3)	23.0(0.8)	54.0(1.3)	23.0(0.8)
5	rot TMO	0.93(4)	34.9(1.4)	34.9(1.4)	30.2(1.2)
5	ac TMO    [001]	0.98(3)	26.7(0.9)	46.7(1.2)	26.7(0.9)
8	закалка	0.87(2)	32.6(0.9)	32.6(0.9)	34.9(0.9)
8	отжиг	1.05(6)	39.2(2.2)	39.2(2.2)	21.5(1.2)
8	dc TMO    [001]	1.19(8)	10.5(0.7)	79(3)	10.5(0.7)
8	rot TMO	1.01(3)	37.7(1.3)	37.7(1.3)	24.5(0.8)

**Таблица 4.** Перераспределение намагниченности по направлениям в монокристалле с ГО осей (в процентах) под действием внешнего магнитного поля. Один образец без поля и в магнитном поле под углом 0, 45 и 90° к оси [001].  $v_1$ ,  $v_2$  и  $v_3$  — доли намагниченности такие же, как в табл. 2

$C_{\text{Si}}$ , ат.%	Условия	$\frac{A_2}{A_1} = \frac{A_5}{A_6}$	$v_1$	$v_2$	$v_3$
6	без поля	0.88(4)	25.7(1.1)	25.7(1.1)	48.6(2.1)
6	0°	1.06(3)	15.5(0.5)	15.5(0.5)	69.1(2.2)
6	45°	1.04(3)	16.7(0.5)	16.7(0.5)	66.6(2.2)
6	90°	1.02(5)	17.6(0.8)	17.6(0.8)	64.9(2.9)

на атомах железа ориентируются равновероятно по всем направлениям, поэтому образуется равновероятное распределение пар Si–Si вдоль осей <100>, которое при быстром охлаждении замораживается из-за резкого снижения диффузионной активности атомов в сплаве. И, напротив, во время отжига в ферромагнитном состоянии в каждом домене под действием спонтанной намагниченности происходит диффузионное перераспределение  $B2$ -кластеров так, чтобы оси пар Si–Si были ориентированы вдоль направле-

ния локального магнитного поля. После охлаждения сложившийся направленный близкий порядок сохраняется и становится причиной стабилизации доменной структуры с преимущественной ориентацией намагниченности в плоскости образца и небольшим количеством за-мыкающих доменов. При ГО осей имеет место доменная структура в виде полосовых доменов со 180-градусными границами, а при КО — в виде взаимно замыкающих доменов с 90-градусными границами.

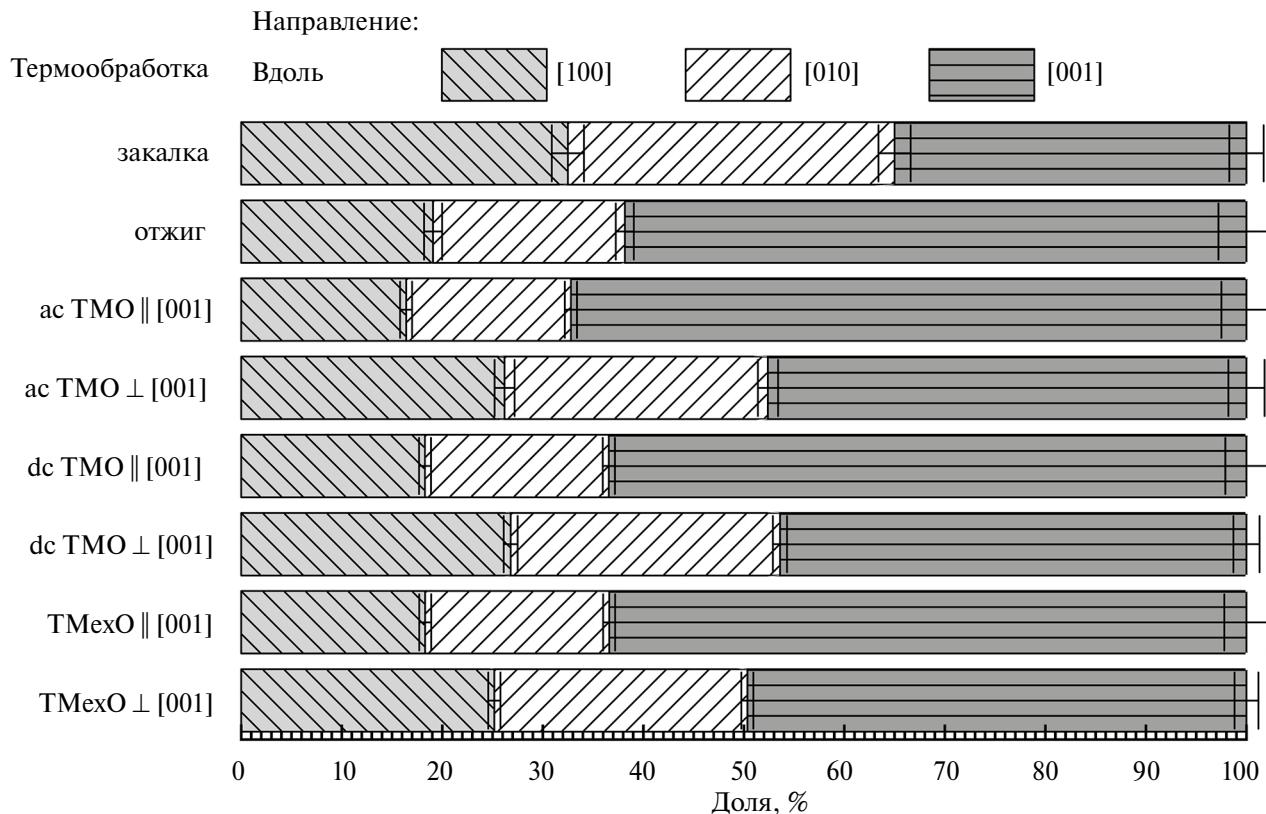


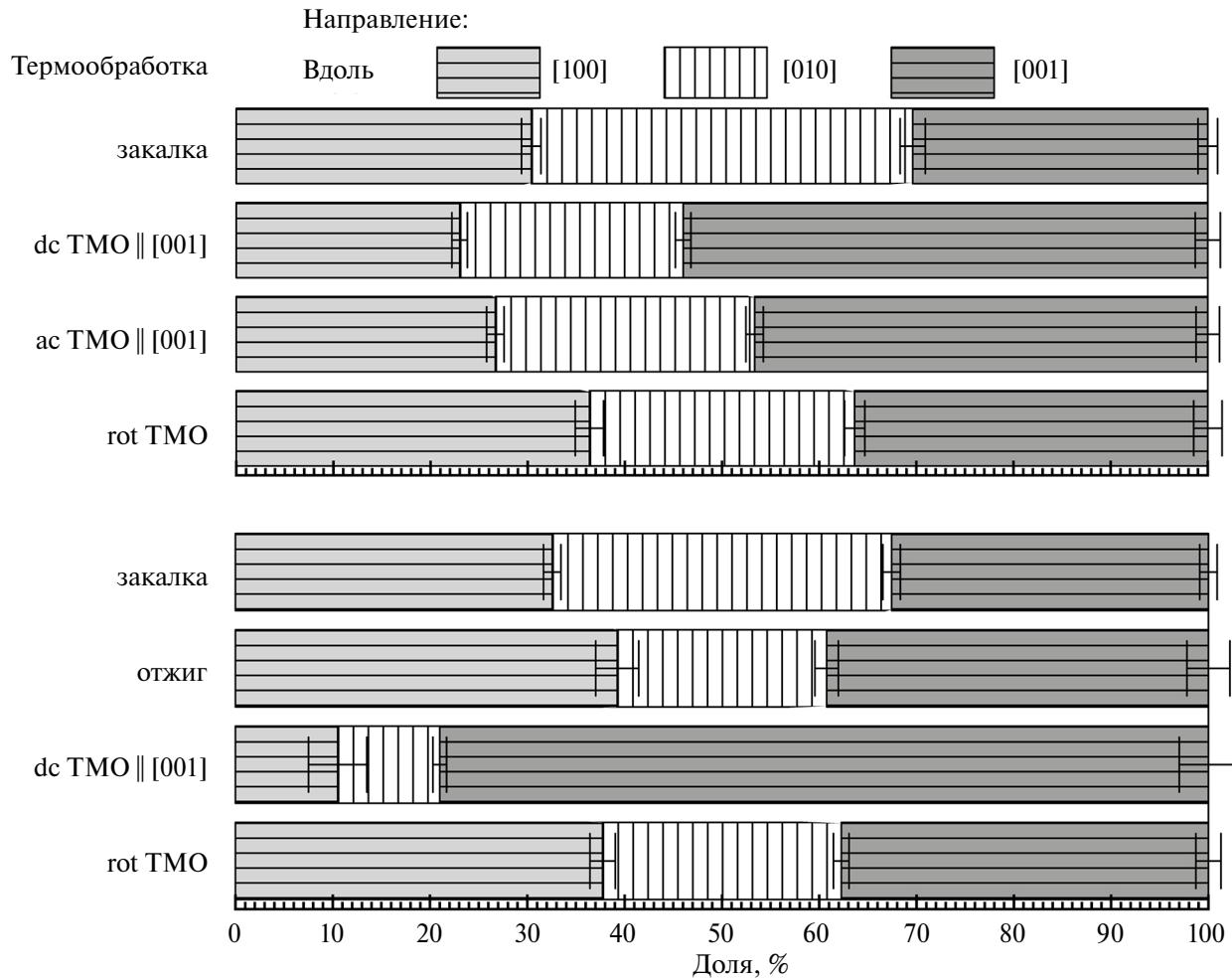
Рис. 3. Диаграммы распределений относительных объемных долей намагниченности по направлениям в монокристаллах с ГО осей (6 ат.% Si) после термических обработок при условиях, приведенных в табл. 1.

Приведенные в табл. 2 распределения относительных объемных долей намагниченности по направлениям  $\langle 100 \rangle$  в кристалле изображены в виде диаграмм на рис. 3. В образцах с ГО осей после термической обработки под действием магнитного поля или растягивающей нагрузки, которые были приложены параллельно ОЛН [001], наблюдаются наибольшие значения доли  $v_3$ , от 63 до 67% при погрешности 2–3%. Доля намагниченности по двум другим осям [100] и [010] составляет от 33 до 37% или 16–19% по каждой из них.

В образцах с ГО были проведены термические обработки, при которых магнитное поле (TMO  $\perp$  [001]) или механическое напряжение (TMexO  $\perp$  [001]) прилагали вдоль оси [110] и перпендикулярно оси [001]. Оси [110] и [001] лежат в плоскости дискового образца (рис. 1). Результаты приведены в табл. 2 и на диаграмме рис. 3. При подгонке спектров были получены близкие значения отношений  $A_2/A_1 = A_5/A_6$ , равные 0.87(3), 0.86(2) и 0.89(2), — одинаковые с учетом экспериментальной погрешности. Поэтому относительные объемные доли намагниченности, лежащей в плоскости образца и ориентированной вдоль ОЛН [001], определены как 46–50%

(в среднем 48%). На долю двух других осей, которые перпендикулярны к первой и составляют с плоскостью образца угол  $45^\circ$ , приходится по 25–27%. Ни одна термическая обработка в ферромагнитном состоянии не дает равновероятного или близкого к нему распределения намагниченности по осям  $\langle 100 \rangle$ . Довольно большая доля магнитных моментов атомов железа ориентирована в плоскости образца. И в то же время не достигается близкая к 100 процентам доля намагниченности, направленной вдоль ОЛН [001], лежащей в плоскости образца.

В образцах с КО кристаллографических осей (табл. 3 и рис. 4) в результате ТМО в постоянном магнитном поле (dc TMO || [001]) 77% намагниченности лежит в плоскости при 5 ат.% Si и 90% — при 8 ат.% Si. Остальная доля намагниченности — 23 и 10% соответственно ориентирована перпендикулярно этой плоскости. К сожалению, доли намагниченности  $v_1$  и  $v_3$ , направленные вдоль равноправных осей [100] и [001], лежащих в плоскости образца (рис. 1) и нормальных к направлению распространения гамма-квантов, раздельно не определяются. Но здесь сделано предположение, что две легкие оси, которые во время ТМО (dc TMO или ac TMO || [001], табл. 1)

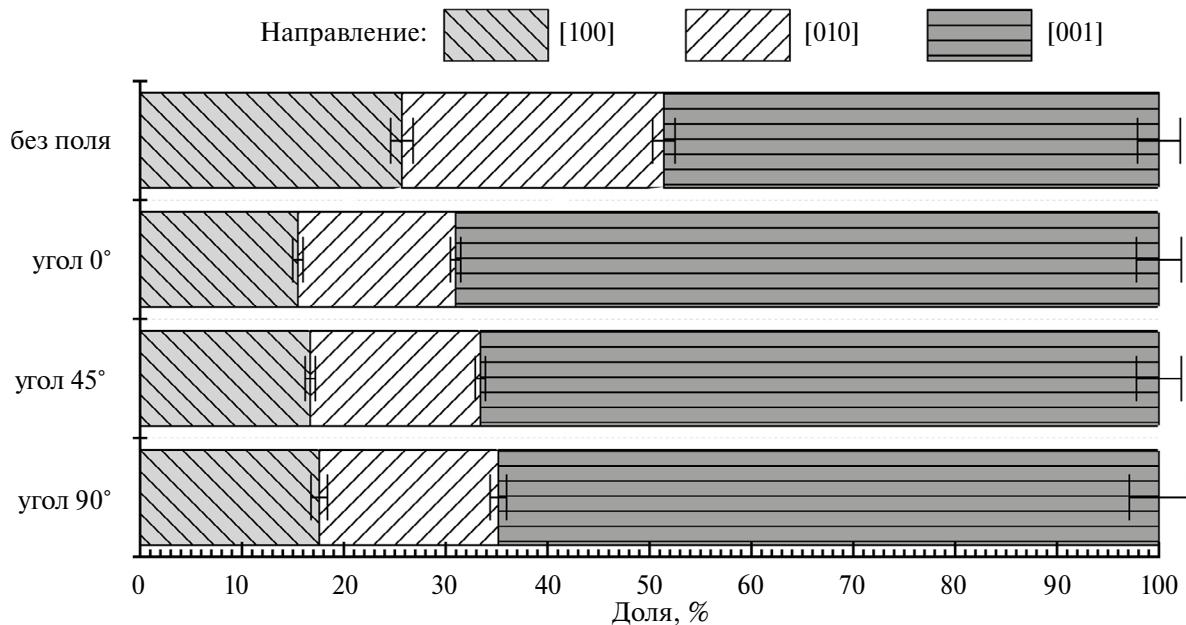


**Рис. 4.** Диаграммы распределения относительных объемных долей намагниченности по направлениям в монокристаллах с КО кристаллографических осей (в верхней части — 5 и в нижней — 8 ат.-% Si) после термических обработок при условиях, приведенных в табл. 1.

ориентированы перпендикулярно направлению приложения поля, например, [100] и [010], содержат одинаковые объемные доли намагниченности ( $v_1 = v_2$ ). Тогда доля намагниченности, направленной вдоль оси [001], параллельно которой при ТМО было приложено магнитное поле, равна  $(100 - v_1 - v_2)\%$  или около 54% (при 5 ат.-% Si) и около 80% (при 8 ат.-% Si). Соответственно, доли намагниченности  $v_1 + v_2$ , направленной перпендикулярно оси [001], равны 46 и 20%. Все эти эффекты объясняются преобладающей ориентацией пар атомов кремния (*B2*-кластеров) где ОЛН, вдоль которой при отжиге было приложено магнитное поле. Ранее было установлено [15], что по мере увеличения содержания кремния в монокристаллах сплава увеличивается количество пар Si–Si, поскольку около 60% атомов кремния состоят в парах при 5 ат.-% Si, около 70% — при 6 ат.-% Si и около 90% — при 8 ат.-% Si.

ТМО в постоянном вращающемся магнитном поле (rot TMO, табл. 1) подвергали два образца с

КО кристаллографических осей, содержащих 5 и 8 ат.-% Si. Результаты расчета объемных долей по-разному ориентированной намагниченности приведены в таблице 3 и на диаграмме рис. 4. Образцы содержат высокую долю намагниченности, ориентированной в плоскости, которая все же меньше, чем после dc TMO || [001]. Так как в этом случае, оси [100] и [001] при ТМО примерно равное время находились под действием продольного к каждой из них магнитного поля, то, наверняка, доли  $v_1$  и  $v_3$  равны (табл. 3). Тогда объемная доля намагниченности, ориентированной параллельно осям [100] и [001] и лежащей в плоскости образца, при 5 ат.-% кремния — 70(2)% (по 35% на каждую ОЛН), а перпендикулярно к ней — 30(1)%, и при 8 ат.-% кремния в плоскости — 76(2)% (по 38%), а перпендикулярно к ней — 24(1)%. Напомним, что после термической обработки в постоянном поле (dc TMO || [001]) доля намагниченности, лежащей в плоскости образца, 77 и 90% соответственно.



**Рис. 5.** Диаграммы распределений относительных объемных долей намагниченности по направлениям в монокристаллах с ГО кристаллографических осей. Опыты с одним и тем же образцом без и с внешним магнитным полем, приложенным под углом  $0^\circ$ ,  $45^\circ$  и  $90^\circ$  к ОЛН [001] — рис. 1.

Постоянное магнитное поле при измерении мессбауэровских спектров было приложено к образцу с ГО кристаллографических осей. Объемные доли намагниченности, ориентированной перпендикулярно направлению распространения гамма-квантов, приведены в табл. 4 и в виде столбчатой диаграммы на рис. 5. В исходном образце и без внешнего поля около 49(2)% намагниченности лежало в его плоскости и, скорее всего, было ориентировано вдоль оси [001] и по 26(1)% вдоль осей [100] и [010] (см. рис. 1). Включение постоянного магнитного поля напряженностью 5 кЭ вызывает увеличение доли намагниченности в плоскости  $v_3$  на 20%, до 69(2)% и уменьшение долей  $v_1$  и  $v_2$  до 16(1)% соответственно.

Наблюдается значительное увеличение объемной доли намагниченности  $v_3$ , ориентированной в плоскости образца вдоль ОЛН [001]. Тем не менее она не достигает 100%. Возможно, причиной этого является размагничивающий фактор [30–32]. Дело в том, что на поверхности ферромагнитного образца, помещенного в однородное магнитное поле, создается дополнительное магнитное поле, направленное внутри образца противоположно внешнему полю и намагниченности. На внешнее поле накладывается собственное, размагничивающее поле, а коэффициент размагничивания зависит от формы намагничиваемого образца. Коэффициент размагничивания точно рассчитывается только для образцов, имеющих форму эллипсоида. Образ-

цы другой формы в однородном внешнем магнитном поле намагничиваются неоднородно. В случае образца в виде тонкого диска сумма долей, намагниченных не вдоль внешнего поля,  $v_1 + v_2$ , составляет около 30%.

После поворота поля на  $45^\circ$  и на  $90^\circ$  объемная доля намагниченности в плоскости образца уменьшается последовательно до 67(2)% и до 65(3)%. Но с учетом погрешности эти изменения незначительные, что показывает высокую магнитную мягкость железокремнистого сплава. В магнитном поле напряженностью 5 кЭ намагниченность легко разворачивается в плоскости образца в направлениях, составляющих угол и  $45^\circ$ , и  $90^\circ$  с ОЛН [001]. Под влиянием размагничивающего поля остается 30–35% объема образца.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Известно, что в сплавах кремнистого железа при содержании кремния от 5 до 10 ат.% имеются  $B2$ -клusterы, состоящие из двух элементарных ячеек  $B2$ -фазы (упорядочение типа  $CsCl$ ). Они имеют анизотропную форму — вытянуты вдоль одной из ОЛН  $\langle 100 \rangle$  и центрированы парами атомов  $Si-Si$ , являющимися вторыми соседями. Ближний порядок  $B2$ -типа формируется при высоких температурах в парамагнитном состоянии ( $T_{an} > T_c$ ), но из-за разупорядочения магнитных моментов атомов железа в сплаве  $Si-Si$ -пары равновероятно распределены вдоль осей  $\langle 100 \rangle$ . В результате быстрого охлаждения закалкой в

воду хаотичное распределение  $B2$ -кластеров сохраняется, намагниченность в объеме образца равновероятно распределяется вдоль осей  $<100>$ , доменная структура дестабилизируется.

При медленном охлаждении сплава в поле спонтанной намагниченности или при отжиге в магнитном поле, или в поле механического напряжения диффузионным путем формируются преимущественная ориентация  $B2$ -кластеров вдоль одной из осей  $<100>$ . Именно направленный ближний порядок является ответственным за определенную ориентацию магнитных моментов атомов железа и стабилизацию доменной структуры в железокремнистых сплавах. Во время ферромагнитного отжига ( $T_{an} < T_c$ ) пары Si–Si преимущественно выстраиваются вдоль силовых линий локального поля. После охлаждения наблюдается стабилизация доменной структуры, намагниченность преимущественно лежит в плоскости образца: около 60% в случае ГО осей и около 80% в случае КО.

В случае образцов с ГО осей примерно одинаковое распределение намагниченности получается в результате ферромагнитного отжига без внешнего поля, в продольном постоянном и переменном поле и под продольно приложенной нагрузкой. Доля в плоскости образца от 62 до 67%, и по 18–20% вдоль двух других осей. Если внешнее воздействие при отжиге было направлено перпендикулярно ОЛН [001], то доля лежащей в плоскости образца намагниченности уменьшается до 46–50%, а доля намагниченности, ориентированной параллельно осям [100] и [010] возрастает до 25–27% на каждую.

В образцах с КО осей после ТМО во вращающемся магнитном поле доля намагниченности, которая лежит в плоскости образца (вдоль осей [100] и [001]), при содержании кремния 5 ат.% составляет 70%, а при содержании 8 ат.% – 75%. Это наблюдение соответствует отмеченному ранее увеличению доли атомов кремния, составляющих пары от 60% при 5 ат.% Si до 90% при 8 ат.% Si. Поскольку чем больше пар Si–Si, тем больше объем областей, в которых при отжиге формируется их направленное упорядочение, лежащее в плоскости образца, вдоль осей [100] и [001]. В тоже время доля нормально, вдоль оси [010] ориентированной намагниченности при 5 ат.% Si больше (~ 30%), а при 8 ат.% меньше (~ 25%).

Измерения мессбауэровских спектров во внешнем магнитном поле, приложенном в плоскости образца с ГО кристаллографических осей, показало, что эффектом от включения внешнего поля является увеличение доли намагниченности, ориентированной в плоскости образца, на 20%. При вращении внешнего поля на 45° и 90° эта доля практически не меняется, око-

ло 30–35% объема образца находится под влиянием размагничивающего поля, величина которого зависит от формы образца.

Используя чувствительность сверхтонкой структуры мессбауэровских спектров к ориентации намагниченности относительно направления испускания гамма-квантов, определены относительные объемные доли магнитных моментов атомов железа, ориентированных вдоль осей  $<100>$ . Для объяснения наблюдавшихся эффектов использованы современные представления о формировании структуры и свойств железокремнистых сплавов. Показано, что изменения ориентации намагниченности при термических обработках связаны с разупорядочением или, наоборот, направленным упорядочением анизотропных кластеров  $B2$ -фазы, центрированных парами атомов кремния — парами Нееля.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема «Магнит», г. р. № 122021000034-9), с использованием оборудования ЦКП «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Enz U. Magnetism and Magnetic Materials: Historical Developments and Present Role in Industry and Technology / Handbook of Magnetic Materials. V. 3. Ed. E.P Wohlfarth. North-Holland Publishing Company, 1982. P. 1–36.
2. Goss N.P. New Development in Electrical Strip Steels Characterized by Fine Grain Structure Approaching the Properties of a Single Crystal // Trans. American Soc. Metals. 1935. V. 23. P. 511–531.
3. Tebble R.S., Craik D.J. Magnetic Materials. London: John Wiley, 1969. 520 p.
4. Taguchi S., Yamamoto T., Sakakura A. New grain-oriented silicon steel with high permeability "ORIENTCORE HI-B" // IEEE Trans. Magn. 1974. V. 10. No. 2. P. 123–127.
5. Бозорт Р. Ферромагнетизм. М.: Иностранная литература, 1956. 784 с.
6. Лесник А.Г. Наведенная магнитная анизотропия. Киев: Наукова думка, 1976. 163 с.
7. Грехем Ч. Термомагнитная обработка / Магнитные свойства металлов и сплавов: семинар по магнитным свойствам металлов и сплавов, Кливленд, 25–26 октября 1958 г. / ред. С. В. Вонсовский; пер. с англ. Л. А. Шубина. М.: Иностранная литература, 1961. 440 с.
8. Губернаторов В.В., Сычева Т.С., Драгошанский Ю.Н. Формирование свойств ферромагнитных сплавов при термомагнитной и термо-

- механической обработках // Физика металлов и металловедение. 2004. Т. 98. № 1. С. 31–37.
9. Williams H.J. Magnetic Properties of Single Crystals of Silicon Iron // Phys. Rev. 1937. V. 52. No. 7. P. 747–750.
  10. Neél L. Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d'orientation // J. de Phys. Radium. 1954. V. 15. No. 4. P. 225–239.
  11. Taniguchi S., Yamamoto M. A note on a theory of the uniaxial ferromagnetic anisotropy induced by cold work or by magnetic annealing in cubic solid solutions // Sci. Reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A, Physics, Chemistry and Metallurgy. 1954. V. 6. P. 330–332.
  12. Ершов Н.В., Клейнерман Н.М., Лукишина В.А., Тимофеева А.В. Распределение намагниченности в монокристаллах железокремнистых сплавов // ФММ. 2024. Т. 125. № 7.
  13. Ершов Н.В., Клейнерман Н.М., Лукишина В.А., Пильгин В.П., Сериков В.В. Особенности локальной атомной структуры сплава Fe–Si в  $\alpha$ -области фазовой диаграммы // Физика твердого тела. 2009. Т. 51. № 6. С. 1165–1171.
  14. Сериков В.В., Клейнерман Н.М., Лукишина В.А., Ершов Н.В. Ближний порядок в сплавах  $Fe_{1-x}Si_x$  ( $x=0.05–0.08$ ) с наведенной магнитной анизотропией // ФТТ. 2010. Т. 52. № 2. С. 316–322.
  15. Ершов Н.В., Лукишина В.А., Клейнерман Н.М., Сериков В.В. Магнитная доменная и локальная атомная структура сплава  $Fe_{0.94}Si_{0.06}$  до и после термо-магнитной обработки в переменном магнитном поле // ФТТ. 2012. Т. 54. № 3. С. 480–489.
  16. Русаков В.С. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. Алматы: ОПНИ ИЯФ НЯЦ РК, 2000. 438 с.
  17. Черненков Ю.П., Федоров В.И., Лукишина В.А., Соколов Б.К., Ершов Н.В. Ближний порядок в монокристаллах  $\alpha$ -Fe–Si // ФММ. 2001. Т. 92. № 2. С. 95–100.
  18. Chernenkov Yu.P., Fedorov V.I., Lukshina V.A., Sokolov B.K., Ershov N.V. Short-range order in  $\alpha$ -Fe–Si single crystals // J. Magn. Magn. Mater. 2003. V. 254–255. P. 346–348.
  19. Chernenkov Yu.P., Ershov N.V., Lukshina V.A., Fedorov V.I., Sokolov B.K. An X-ray diffraction study of the short-range ordering in the soft-magnetic Fe–Si alloys with induced magnetic anisotropy // Physica B. 2007. V. 396. № 1–2. P. 220–230.
  20. Ершов Н.В., Черненков Ю.П., Лукишина В.А., Федоров В.И. Рентгенодифракционные исследования особенностей атомной структуры сплава Fe–Si в  $\alpha$ -области фазовой диаграммы // ФТТ. 2009. Т. 51. № 3. С. 417–422.
  21. Ершов Н.В., Черненков Ю.П., Лукишина В.А., Федоров В.И. Структура сплавов  $\alpha$ -FeSi с 8 и 10 ат.% кремния // ФТТ. 2012. Т. 54. № 9. С. 1813–1819.
  22. Старцева Е.В., Шулика В.В. Связь эффективности термо-магнитной обработки и формы кривой температурной зависимости начальной проницаемости железокремнистых сплавов // ФММ. 1974. Т. 37. № 1. С. 98–106.
  23. Stearns M.B. Internal Magnetic Fields, Isomer Shifts, and Relative Abundances of the Various Fe Sites in FeSi Alloys // Phys. Rev. 1963. V. 129. No. 3. P. 1136–1144.
  24. Stearns M.B. Spin-Density Oscillations in Ferromagnetic Alloys. I. "Localized" Solute Atoms: Al, Si, Mn, V, and Cr in Fe // Phys. Rev. 1966. V. 147. No. 2. P. 439–453.
  25. Arzhnikov A.K., Dobysheva L.V. Local magnetic moments and hyperfine magnetic fields in disordered metal–metalloid alloys // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. No. 9. P. 5324–5326.
  26. Arzhnikov A.K., Dobysheva L.V. Formation of magnetic characteristics and hyperfine fields in metal–metalloid alloys // Comput. Mater. Sci. 2002. V. 24. No. 1–2. P. 203–207.
  27. Ершов Н.В., Аржников А.К., Добышева Л.В., Черненков Ю.П., Федоров В.И., Лукишина В.А. Исказения кристаллической решетки вокруг примесных атомов в сплавах  $\alpha$ -Fe<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> // ФТТ. 2007. Т. 49. № 1. С. 64–71.
  28. Верхейм Г. Эффект Мессбауэра. Принципы и применения. М.: Мир, 1966. 250 с.
  29. Горбатов О.И., Кузнецов А.Р., Горностырев Ю.Н., Рубан А.В., Ершов Н.В., Лукишина В.А., Черненков Ю.П., Федоров В.И. Роль магнетизма в формировании ближнего порядка в сплавах железокремний // ЖЭТФ. 2011. Т. 139. № 5. С. 969–982.
  30. Osborn J.A. Demagnetizing factors of the general ellipsoid // Phys. Rev. 1945. V. 67. No. 11–12. P. 351–357.
  31. Chen D.-X., Pardo E., Sanchez A. Demagnetizing factors for rectangular prisms // IEEE Trans. Magn. 2005. V. 41. No. 6. P. 2077–2088.
  32. Zverev V.I., Gimaev R.R., Tishin A.M., Mudryk Ya., Gschneidner Jr K.A., Pecharsky V.K. The role of demagnetization factor in determining the ‘true’ value of the Curie temperature // J. Magn. Magn. Mater. 2011. V. 323. P. 2453–2457.

## DISTRIBUTION OF MAGNETIZATION IN SINGLE-CRYSTALS OF IRON-SILICON SOFT MAGNETIC ALLOYS BEFORE AND AFTER HEAT TREATMENTS

N. V. Ershov<sup>1,\*</sup>, N. M. Kleinerman<sup>1</sup>, V. A. Lukshina<sup>1</sup>, and A. V. Timofeeva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia*

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

The distribution of magnetization in single-crystal samples of silicon iron made in the form of thin disks after heat treatments under the influence of a magnetic field or mechanical stress was determined by Mössbauer spectroscopy. At contents of 5 and 8 at% Si, the samples had a cubic ( $\{100\}$ ), and at 6 at% Si, a Gossian ( $\{011\}$ ) orientation of the crystallographic axes. Using the parameters obtained as a result of deconvolution of Mössbauer spectra, the relative fractions of the magnetic moments of iron atoms oriented along the easy magnetization axes are determined. It has been shown that annealing and cooling in a ferromagnetic state under an external influence of the field or stress applied along the plane of the sample redistributes the magnetic moments in favor of the easy magnetization axes lying in the sample plane. The greatest effect is achieved during annealing in a direct-current magnetic field. At the same time, there is a rather large fraction of magnetization oriented outside the plane of the sample, which may be explained by the action of a demagnetizing factor.

**Keywords:** iron-silicon alloys, single crystals, Mössbauer effect, magnetization distribution, easy magnetization axes

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622.4

# ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛУМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФЕРРОМАГНИТНЫХ СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА $\text{Co}_2\text{FeZ}$ ( $Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}$ )

© 2024 г. Ю. А. Перевозчикова<sup>a,\*</sup>, В. Ю. Ирхин<sup>a</sup>, А. А. Семянникова<sup>a</sup>, В. В. Марченков<sup>a, \*\*</sup>

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

\*e-mail: yu.perevozchikova@imp.uran.ru

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

Поступила в редакцию 05.09.2024 г.

После доработки 05.09.2024 г.

Принята к публикации 17.09.2024 г.

Исследованы электросопротивление, намагниченность и эффект Холла в ферромагнитных сплавах Гейслера  $\text{Co}_2\text{FeZ}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}$ ). Выявлено, что между электронными и магнитными характеристиками изученных сплавов существует ряд корреляций, проявляющихся при изменении атомного номера  $Z$ -компоненты. Для сплавов  $\text{Co}_2\text{FeAl}$  и  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ , которые являются полуметаллическими ферромагнетиками, величина намагниченности согласуется с правилом Слэтера–Полинга. Для соединений  $\text{Co}_2\text{FeAl}$ ,  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  и  $\text{Co}_2\text{FeGe}$  имеет место квадратичная температурная зависимость электросопротивления при температурах ниже 30 К и выше 65 К, а в области промежуточных температур (от 40 К до 65 К) наблюдается степенная зависимость  $\sim T^b$  с показателем  $3.5 \leq b \leq 4$ , что может быть обусловлено двухмагнонными процессами рассеяния.

**Ключевые слова:** сплав Гейслера, полуметаллический ферромагнетик, электронный транспорт, намагниченность, эффект Холла, электросопротивление

**DOI:** 10.31857/S0015323024120111, **EDN:** IHLPS

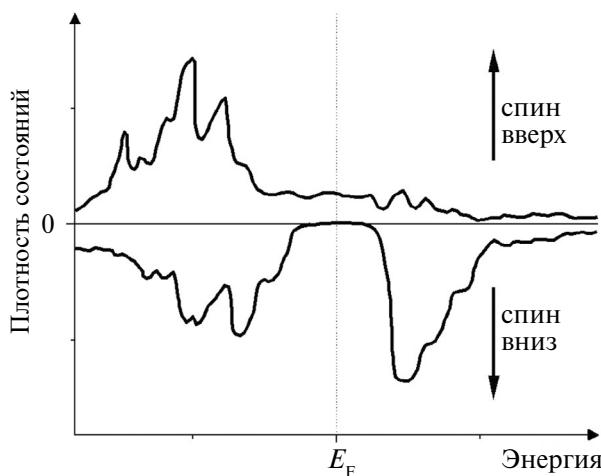
### 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время перспективными материалами для спинtronики, например, для магнитооптической записи информации или в качестве спиновых инжекторов, являются полуметаллические ферромагнетики (ПМФ) [1–4]. Предсказано [1–4], что в основном состоянии при  $T = 0$  К в них можно реализовать почти 100% спиновую поляризацию носителей заряда из-за их необычной зонной структуры (рис. 1): для одного направления спина (против направления намагниченности, спин вниз) на уровне Ферми наблюдается энергетическая щель, а для другого направления спина — щель отсутствует. ПМФ-состояние может быть реализовано в широком классе соединений Гейслера на основе  $\text{Co}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$  и др., например, в системах  $\text{Fe}_2\text{MeZ}$ ,  $\text{Co}_2\text{MeZ}$  или  $\text{Mn}_2\text{MeZ}$ , где Me — переходные 3d-элементы ( $\text{Ti}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Cr}$  и др.), а  $Z$  — p-элементы Периодической таблицы Д.И. Менделеева [см., напр., 5–8]. Согласно теоретическим расчетам [8–10], соединения  $\text{Co}_2\text{FeAl}$ ,  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  и

$\text{Co}_2\text{FeGe}$  являются ПМФ с полной поляризацией носителей заряда на уровне Ферми.

Из экспериментальных и теоретических работ известно [5–8], что при варьировании состава гейслеровых сплавов путем изменения 3d-элементов, происходят сильные изменения в плотности состояний на уровне Ферми  $E_F$ , а следовательно, и в их электронных транспортных и магнитных свойствах. Поэтому представляет интерес проследить за изменениями электронных и магнитных характеристик сплавов Гейслера при изменении p-элементов, т.е. Z-компоненты.

В качестве объектов исследования были выбраны сплавы системы  $\text{Co}_2\text{FeZ}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}$ ). Входящие в эту группу соединения  $\text{Co}_2\text{FeAl}$ ,  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  и  $\text{Co}_2\text{FeGe}$  являются ПМФ с высокой спиновой поляризацией [8–10], а температура Кюри этих сплавов много выше комнатной температуры (около 1000 К). Таким образом, высокая спиновая поляризация в этих соединениях может сохраняться и при комнатной температуре.



**Рис. 1.** Схематическое изображение плотности состояний полуметаллического ферромагнетика. Стрелками обозначены направления спинов для электронных состояний, пунктиром отмечен уровень Ферми  $E_F$ .

В данной работе исследованы электросопротивление, намагниченность и эффект Холла гейслеровых сплавов  $\text{Co}_2\text{FeZ}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}$ ) с целью установления закономерностей поведения их электронных и магнитных характеристик при изменении атомного номера  $Z$ -компоненты, т.е. при варьировании  $p$ -элементов.

## 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплавы Гейслера  $\text{Co}_2\text{FeZ}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}$ ) были синтезированы методом дуговой плавки в атмосфере очищенного аргона с последующим отжигом при 773 К в течение 120 ч в атмосфере очищенного аргона и охлаждением до комнатной температуры со скоростью  $\sim 100$  К/час, а также дополнительным отжигом при 873 К (1073 К для  $\text{Co}_2\text{FeGa}$ ,  $\text{Co}_2\text{FeSn}$ ) в течение 7 дней с последующей закалкой в ледяную воду для гомогенизации и получения необходимой фазы. Атомное содержание элементов в поликристаллическом сплаве контролировали с помощью растрового электронного микроскопа FEI Company Quanta 200, оборудованного устройством рентгеновского микроанализа EDAX. Результаты анализа представлены в табл. 1. Отклонение от стехиометрического состава во всех образцах оказалось незначительным. Структурная аттестация показала, что во всех исследованных сплавах основной является фаза  $L2_1$ .

Намагниченность измеряли на СКВИД-магнитометре MPMS-XL-5 фирмы Quantum Design. Электросопротивление и эффект Холла измеряли стандартным четырехзондовым методом на постоянном токе с коммутацией электрического

**Таблица 1.** Результаты элементного анализа образцов

Соединение	Состав по данным EDAX
$\text{Co}_2\text{FeAl}$	$\text{Co}_{2.04}\text{Fe}_{1.07}\text{Al}_{0.89}$
$\text{Co}_2\text{FeSi}$	$\text{Co}_{1.97}\text{Fe}_{0.98}\text{Si}_{1.05}$
$\text{Co}_2\text{FeGa}$	$\text{Co}_{1.86}\text{Fe}_{1.13}\text{Ga}_{1.01}$
$\text{Co}_2\text{FeGe}$	$\text{Co}_{2.15}\text{Fe}_{1.09}\text{Ge}_{0.76}$
$\text{Co}_2\text{FeSn}$	$\text{Co}_{1.90}\text{Fe}_{1.04}\text{Sn}_{1.06}$
$\text{Co}_2\text{FeSb}$	$\text{Co}_{1.98}\text{Fe}_{1.04}\text{Sb}_{0.98}$

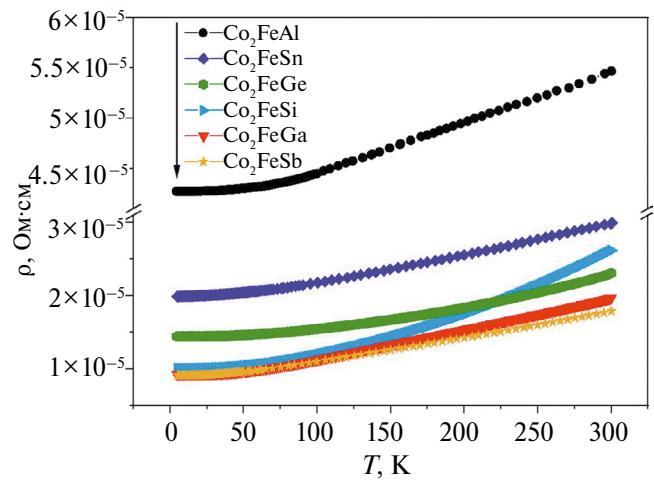
тока, протекающего через образец. Исследования структуры и магнитных свойств выполнены в Центре коллективного пользования “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1. Электросопротивление

Температурные зависимости удельного электросопротивления  $\rho(T)$  исследованных сплавов представлены на рис. 2. Видно, что  $\rho(T)$  всех сплавов монотонно возрастает с ростом температуры, т.е. имеет металлический вид. Остальное сопротивление варьируется в диапазоне от  $\sim 9$  мкОм·см для  $\text{Co}_2\text{FeGa}$  и  $\text{Co}_2\text{FeSb}$  до  $\sim 43$  мкОм·см для  $\text{Co}_2\text{FeAl}$  (табл. 2).

Согласно теоретическим представлениям [11] в ПМФ-состоянии одномагнонные процессы рассеяния подавлены и могут проявляться двухмагнонные процессы рассеяния, приводящие к степенной зависимости электросопротивления от температуры  $\rho_{\text{д-м.}} \sim T^b$ ,  $7/2 < b < 9/2$ . Подобные



**Рис. 2.** Температурные зависимости удельного электросопротивления сплавов  $\text{Co}_2\text{FeZ}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}$ ).

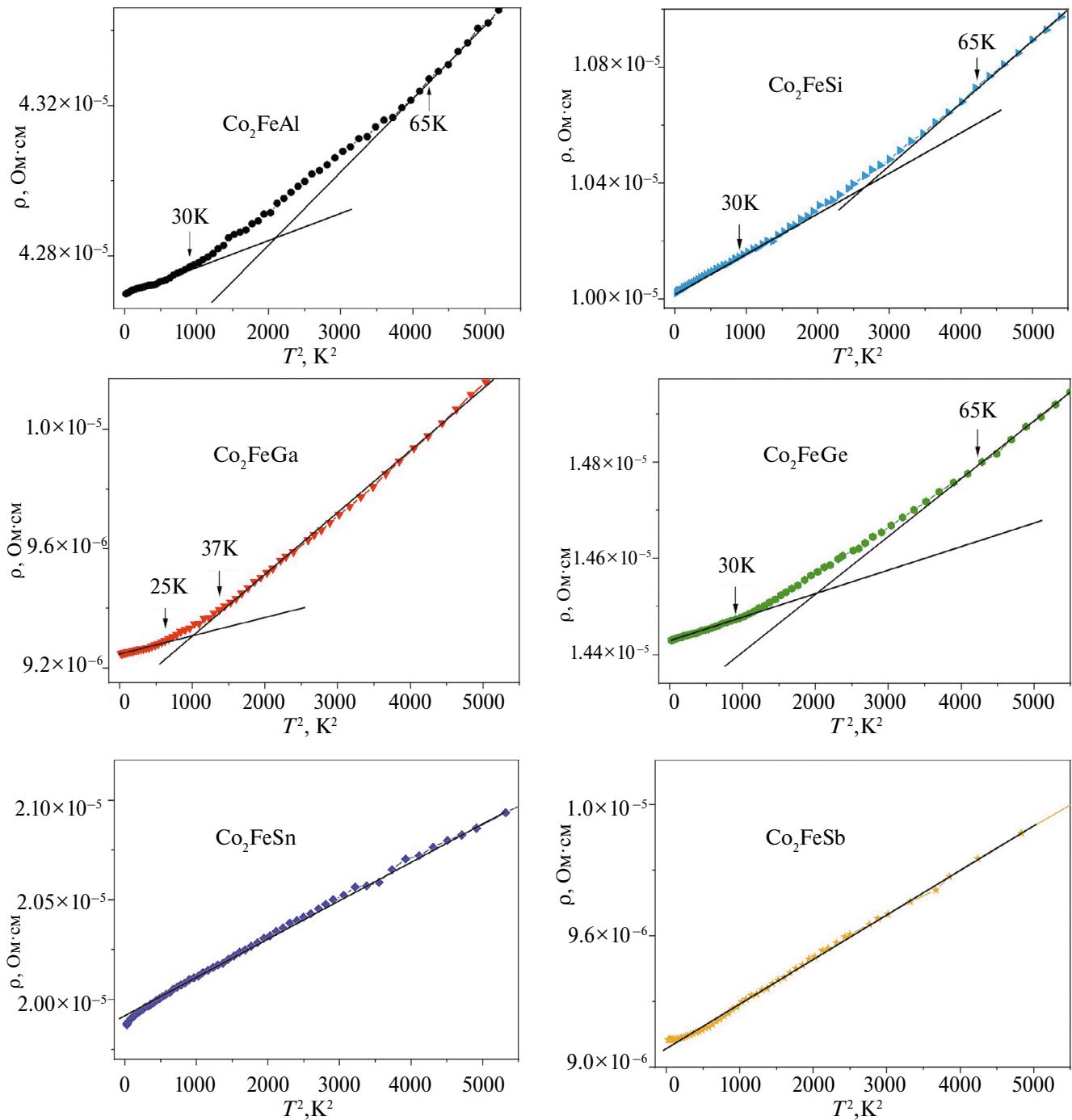
**Таблица 2.** Атомный номер элемента  $z$ , остаточное электросопротивление  $\rho_0$ , экспериментальное и литературное (расчетное или экспериментальное) значение магнитного момента, соответствующего намагниченности насыщения  $M_{S\text{ экс}}$  и  $M_{S\text{ ref}}$ , магнитный момент, рассчитанный по правилу Слэтера–Полинга  $M_{\text{Sl-Pol}}$ , температура Кюри  $T_C$  для системы сплавов  $\text{Co}_2\text{FeZ}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}$ )

Соединение	Ат. номер $z$ (Al, Si, Ga, Ge, Sn, Sb)	$\rho_0$ , мкОм·см	$M_{S\text{ экс}},$ $\mu_B/\text{ф.е.},$ $T = 4.2 \text{ K}$	$M_{\text{Sl-Pol}},$ $\mu_B/\text{ф.е.}$	$M_{S\text{ ref}},$ $\mu_B/\text{ф.е.}$	$T_C, \text{ K}$
$\text{Co}_2\text{FeAl}$	13	42.7	5.4	5	экспер.: 5.27 [15] теор.: 4.99 [16] 4.86–5.22 [17]	экспер.: 1098 [15] 1000 [17] $\geq 1100$ [18] теор.: 575–1275 [17]
$\text{Co}_2\text{FeSi}$	14	10.02	5.8	6	экспер.: 5.87 [15] 5.97 [19] теор.: 5.09–5.98 [17] 5.75 [19]	экспер.: 1039 [15] 1100 [17] 1030 [18] $1100 \pm 20$ [19] теор.: 650–1450 [17]
$\text{Co}_2\text{FeGa}$	31	9.25	6.4	5	экспер.: 5.17 [15] 3.25–5.4 [20] теор.: 5.02 [16] 4.93–5.4 [17] 5 [21] 5.06 [22]	экспер.: 1093 [15] 1056 [18] 1080 [23] теор.: 550–1225 [17] 1252–1369 [19] 1190–1330 [24]
$\text{Co}_2\text{FeGe}$	32	14.43	7.3	6	экспер.: 5.74 (БЗР ленты) [26] теор.: 5.29–5.98 [17] 5.39; 5.7; 5.99 [25] 5.61 [26]	экспер.: 1060 [18] 1000 [23] 981 (БЗР ленты) [26] теор.: 475–1350 [17] 972–1141 [19]
$\text{Co}_2\text{FeSn}$	50	19.87	5.1	6	экспер.: 4.3 (82 emu/g при комн. темп., наночастицы) [27]	экспер.: 968 [18]
$\text{Co}_2\text{FeSb}$	51	9.13	5.4	7	—	экспер.: $\geq 1100$ [18]

вклады в электросопротивление были обнаружены экспериментально в [12, 13]. С другой стороны, в монокристалле  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ , находящемся в ПМФ-состоянии, наблюдали температурную зависимость  $\rho(T)$ , близкую к квадратичной в области низких температур [14]. Поэтому представляет интерес проанализировать вид зависимостей  $\rho(T)$  в исследуемых сплавах.

На рис. 3 показаны результаты анализа температурной зависимости электросопротивления от 4.2 К до 75 К. Видно, что при низких температурах для всех соединений наблюдается квадратичная температурная зависимость, которая может быть обусловлена как одномагнонным, так и электрон-электронным рассеянием. При этом для сплавов  $\text{Co}_2\text{FeAl}$ ,  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  и  $\text{Co}_2\text{FeGe}$

при температуре выше 30 К наблюдаются сильные отклонения от закона  $T^2$ , которые могут быть описаны степенными зависимостями с более высокими показателями  $b$ . Такие отклонения практически отсутствуют в  $\text{Co}_2\text{FeSn}$  и  $\text{Co}_2\text{FeSb}$ . Чтобы определить показатель степени при более высоких температурах, для сплавов  $\text{Co}_2\text{FeAl}$ ,  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  и  $\text{Co}_2\text{FeGe}$  были построены соответствующие зависимости в логарифмических координатах  $\log(\rho - \rho_0 - aT^2) = f(\log T)$ . Здесь  $\rho_0$  – остаточное электросопротивление, коэффициент  $a$  при  $T^2$  определяли из эксперимента в интервале от 4.2 до 30 К. Видно (рис. 4), что  $b > 2$  и равен:  $b = 3.5$  для  $\text{Co}_2\text{FeAl}$ ,  $b = 4$  для  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  и  $b = 3.8$  для  $\text{Co}_2\text{FeGe}$  в интервале температур от 40 до 65 К. Именно в таком температурном ин-



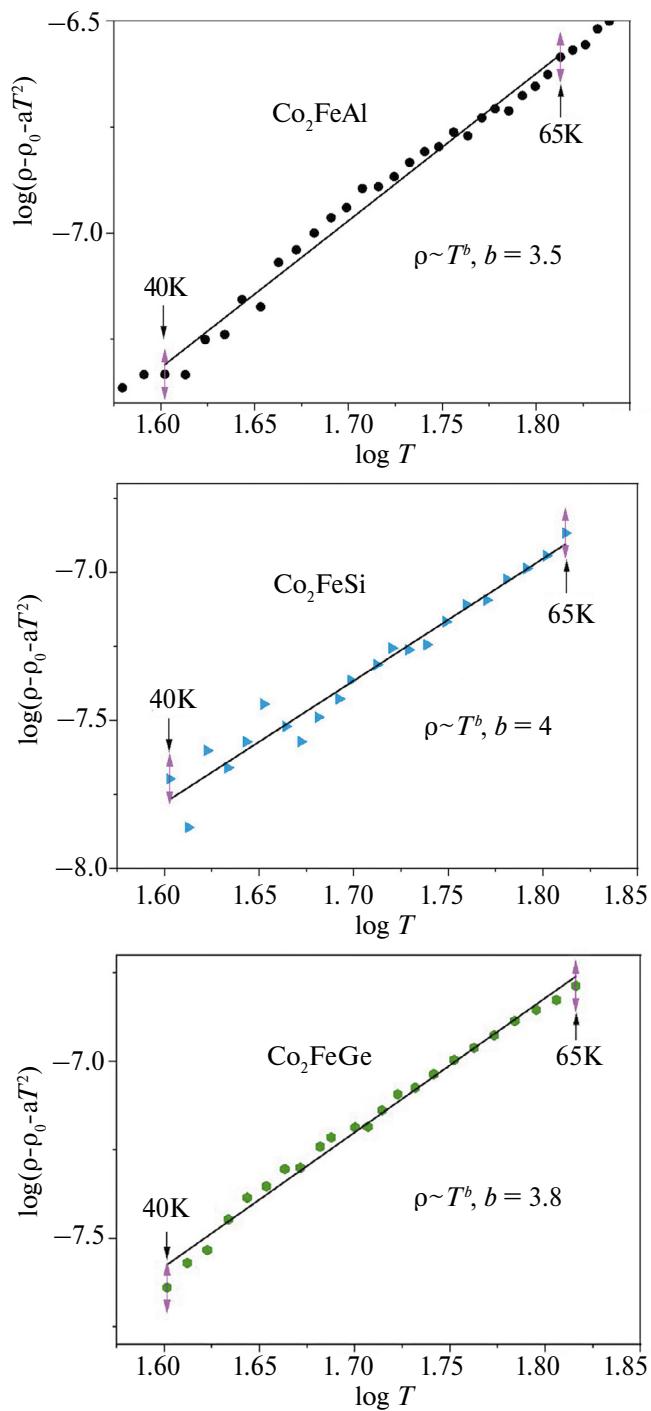
**Рис. 3.** Зависимости электросопротивления сплавов Co<sub>2</sub>FeZ (Z=Al, Si, Ga, Ge, Sn, Sb) от квадрата температуры в интервале от 4.2 К до 75 К.

тервале наблюдали вклад в сопротивление, пропорциональный  $T^b$ , где  $b = 4$ , в монокристалле Co<sub>2</sub>FeSi [13]. Это может быть одним из проявлений двухмагнитных процессов рассеяния, предсказанных в [11]. Недавно аналогичное поведение было найдено в ПМФ-сплаве Co<sub>2</sub>MnGe [28].

В сплавах Co<sub>2</sub>FeGa, Co<sub>2</sub>FeSn и Co<sub>2</sub>FeSb степенных зависимостей электросопротивления от температуры с показателем  $b > 2$  не наблюдали.

В сплаве Co<sub>2</sub>FeGa происходит переход от “низкотемпературной” (до ~25 K) к “высокотемпературной” (выше ~37 K) квадратичной температурной зависимости электросопротивления.

Согласно расчетам [19], Co<sub>2</sub>FeGa близок к состоянию полуметаллического ферромагнетика, однако по данным работы [29] электросопротивление хорошо описывается законом  $T^{2.1}$ ; впрочем, выделение высших по температуре членов в

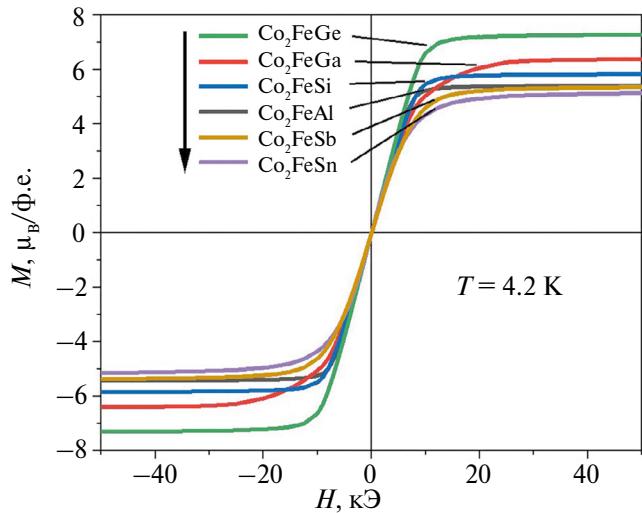


**Рис. 4.** Зависимости логарифма  $\log(\rho - \rho_0 - aT^2)$  от логарифма температуры  $\log(T)$  для  $\text{Co}_2\text{FeAl}$ ,  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  и  $\text{Co}_2\text{FeGe}$  в интервале температур от 40 К до 65 К.

ней не выполняли. Таким образом, эта ситуация требует дальнейших исследований.

### 3.2. Намагниченность

Полевые зависимости намагниченности сплавов при  $T = 4.2$  К приведены на рис. 5. Исследованные сплавы являются ферромагнит-



**Рис. 5.** Полевые зависимости намагниченности исследованных сплавов при  $T = 4.2$  К.

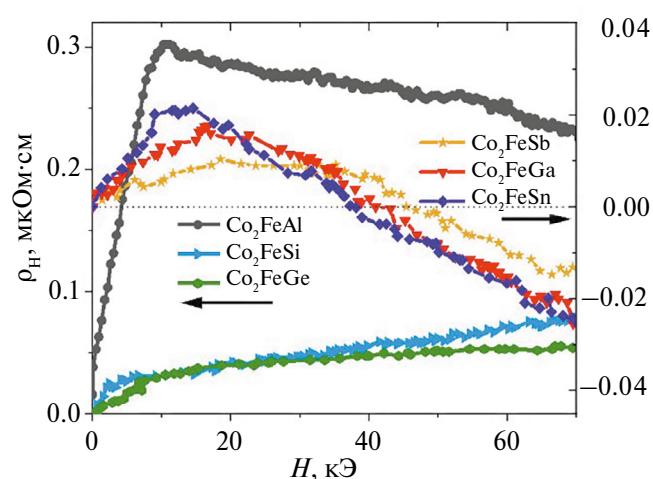
ными вплоть до  $T_C$ , а в полях свыше 20 кЭ их намагниченность выходит на насыщение. Значения намагниченности насыщения  $M_{S_{\text{эксп}}}$ , которые определяли как значения  $M$  в поле 50 кЭ при  $T = 4.2$  К, представлены в табл. 2. Для сравнения, в таблице представлены данные работ [15–27] по намагниченности насыщения  $M_{S_{\text{ref}}}$ . Согласно правилу Слэтера–Полинга, полный спиновый магнитный момент  $M_t$  связан с общим числом валентных электронов  $Z_t$  простым выражением:  $M_t = Z_t - 24$  [30]. Тогда магнитный момент для сплавов  $\text{Co}_2\text{FeAl}$ ,  $\text{Co}_2\text{FeGa}$  должен быть равен 5  $\mu_B/\text{ф.е.}$ , для  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{FeGe}$ ,  $\text{Co}_2\text{FeSn}$  – 6  $\mu_B/\text{ф.е.}$ , а для  $\text{Co}_2\text{FeSb}$  – 7  $\mu_B/\text{ф.е.}$  (табл. 2). Однако значения намагниченности насыщения близки к теоретическим только для  $\text{Co}_2\text{FeAl}$  и  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ . Возможно, определенная из эксперимента намагниченность не совпадает с предсказаниями [30] из-за отклонений от стехиометрии и неоднородностей в составах образцов  $\text{Co}_2\text{FeGa}$  и  $\text{Co}_2\text{FeGe}$ . Согласно данным [29], для  $\text{Co}_2\text{FeGa}$  намагниченность равна  $\approx 120$  эмэ/г, что соответствует магнитному моменту  $\approx 5.2 \mu_B/\text{ф.е.}$ .

### 3.3. Эффект Холла

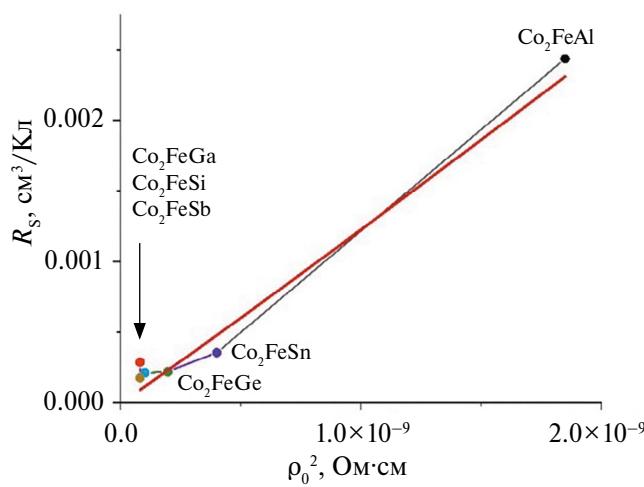
На рис. 6 показаны полевые зависимости соотивления Холла  $\rho_H$ . Из них были определены коэффициенты нормального и аномального эффектов Холла, а затем оценены тип основных носителей заряда (дырки для  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  и  $\text{Co}_2\text{FeGe}$ , для остальных – электроны), их концентрация и подвижность, используя однозонную модель и методику, описанную в работе [31]. Результаты оценок приведены в табл. 3. Стоит отметить, что измерения выполнены на поликристаллических образцах, поэтому оценки концентра-

**Таблица 3.** Атомный номер элемента  $z$ , тип основных носителей заряда, коэффициент нормального эффекта Холла  $R_0$ , коэффициент аномального эффекта Холла  $R_s$ , концентрация  $n$  и подвижность  $\mu$  носителей заряда

Соединение	Ат. номер $z$ (Al, Si, Ga, Ge, Sn, Sb)	Тип основных носителей заряда (электроны или дырки)	$R_0$ , $10^{-5} \text{ см}^3/\text{Кл}$	$R_s$ , $10^{-5} \text{ см}^3/\text{Кл}$	$n$ , $10^{22} \text{ см}^{-3}$	$\mu$ , $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
Co <sub>2</sub> FeAl	13	электроны	-9	244	7	2
Co <sub>2</sub> FeSi	14	дырки	7	21	9	7
Co <sub>2</sub> FeGa	31	электроны	-10	29	6.5	10.6
Co <sub>2</sub> FeGe	32	дырки	4	22	17	2.6
Co <sub>2</sub> FeSn	50	электроны	-9	36	7	4.5
Co <sub>2</sub> FeSb	51	электроны	-3	18	19	3.6



**Рис. 6.** Полевые зависимости холловского сопротивления исследованных сплавов при  $T = 4.2$  К.



**Рис. 7.** Зависимость коэффициента аномального эффекта Холла  $R_s$  от квадрата остаточного электросопротивления  $\rho_0^2$ .

ции и подвижности носителей заряда являются качественными. Тем не менее, даже такие качественные оценки позволяют проследить за изменениями электронных характеристик при из-

менении  $Z$ -компоненты в сплавах Гейслера  $X_2YZ$  (см., напр., [5, 6, 18]).

Согласно теории аномального эффекта Холла [31], аномальный коэффициент Холла  $R_s$  содержит вклады различных механизмов рассеяния — на примесях, фононах и спиновых неоднородностях, которые приводят как к линейным, так и к квадратичным членам в зависимости  $R_s$  от электросопротивления  $\rho$ . Как видно из рис. 7, эта зависимость для исследованных сплавов Co<sub>2</sub>FeZ ( $Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}$ ) может быть описана как  $R_s \sim \rho^k$ , где  $k = 2.06 \pm 0.18$ .

#### 3.4. Зависимости электронных и магнитных характеристик от атомного номера $Z$ -компоненты

При изменении  $Z$ -компоненты в системе сплавов Co<sub>2</sub>FeZ ( $Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}$ ), меняются их магнитные и электронные свойства. Для визуализации этих изменений на рис. 8 показаны зависимости остаточного электросопротивления, намагниченности насыщения, коэффициентов нормального и аномального эффектов Холла от атомного номера компонента  $z$ .

Остаточное электросопротивление максимально для Co<sub>2</sub>FeAl. С увеличением атомного номера оно уменьшается для Co<sub>2</sub>FeSi и Co<sub>2</sub>FeGa, затем вновь увеличивается, выходя на локальный максимум для Co<sub>2</sub>FeSn, и уменьшается для Co<sub>2</sub>FeSb (рис. 8а).

В простейшей однозонной модели проводимость  $\sigma$  (т.е. обратное электросопротивление  $1/\rho$ ) пропорциональна концентрации носителей заряда  $n$  и их подвижности  $\mu$ . Используя определенные из эксперимента значения концентрации и подвижности носителей тока (табл. 3), были построены зависимости  $(\mu \cdot n)^{-1} = f(z)$  для всех сплавов (рис. 8б). Видно, что имеет место хорошее качественное согласие между поведением  $\rho$  и  $(\mu \cdot n)^{-1}$  при изменении атомного номера  $Z$ -компоненты сплавов Co<sub>2</sub>FeZ.

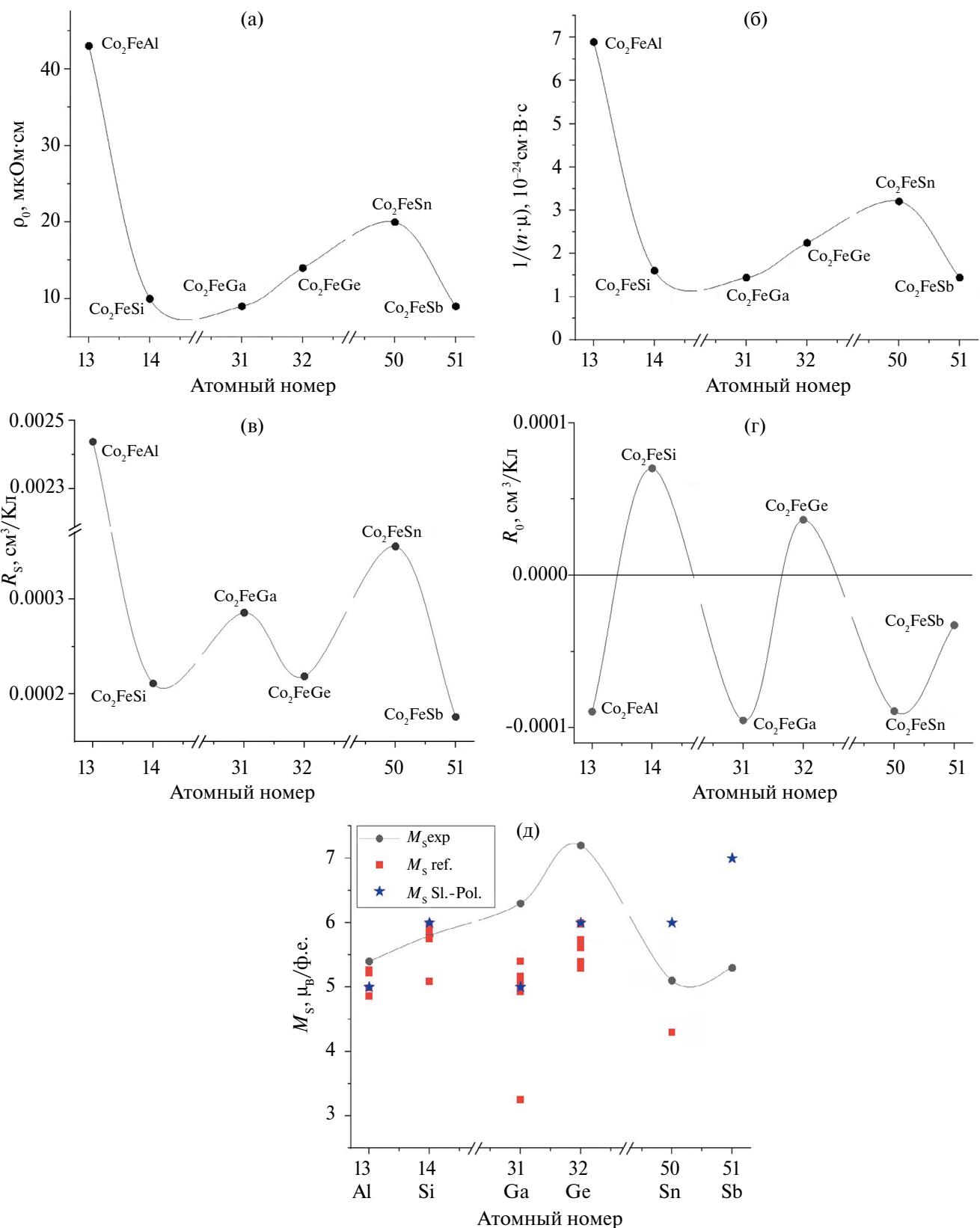


Рис. 8. Зависимости (а) остаточного электросопротивления  $\rho_0$ , (б) обратного произведения концентрации на подвижность  $1/(n\cdot\mu)$ , коэффициентов (в) аномального  $R_S$  и (г) нормального  $R_0$  эффекта Холла, (д) намагниченности насыщения  $M_s$  от атомного номера элемента  $Z$ .

Как между электросопротивлением и обобщенными коэффициентами Холла, так и между последними также наблюдаются определенные корреляции. Для  $\text{Co}_2\text{FeAl}$  имеет место максимальное значение электросопротивления и аномального коэффициента Холла (рис. 8а и 8в). Локальный максимум электросопротивления совпадает с таковым для аномального Холла в сплаве  $\text{Co}_2\text{FeSn}$ . При дальнейшем увеличении атомного номера — при переходе к  $\text{Co}_2\text{FeSb}$  — наблюдается уменьшение как электросопротивления, так и аномального коэффициента Холла (рис. 8а и 8в). Из сравнения аномального (рис. 8в) и нормального (рис. 8г) коэффициентов Холла видно, что максимальным значениям  $R_s$  соответствуют минимальные величины  $R_0$  и наоборот.

Из рис. 8д видно, что значения магнитного момента, полученные в настоящем исследовании, а также экспериментальные данные и теоретические расчеты других авторов сильно различаются, за исключением магнитных моментов для  $\text{Co}_2\text{FeAl}$  и  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ . Магнитный момент исследованных нами сплавов монотонно возрастает от  $5.4 \mu_B/\text{ф.е.}$  для  $\text{Co}_2\text{FeAl}$  до  $7.2 \mu_B/\text{ф.е.}$  для  $\text{Co}_2\text{FeGe}$ , уменьшаясь затем до  $5.1 \mu_B/\text{ф.е.}$  и  $5.3 \mu_B/\text{ф.е.}$  для  $\text{Co}_2\text{FeSn}$  и  $\text{Co}_2\text{FeSb}$  соответственно.

Тенденции изменения с атомным номером элемента  $Z$  магнитного момента в ПМФ как интегральной характеристики определяются правилом Слэтера–Полинга. Аналогично, в простой однозонной модели нормальный коэффициент Холла определяется лишь числом носителей заряда. В то же время другие кинетические характеристики существенно зависят от деталей процессов рассеяния, а следовательно, от спектра электронных состояний вблизи уровня Ферми. Поэтому объяснение соответствующих корреляций является более сложным. В работе [18] продемонстрировано, что удельное электросопротивление с увеличением температуры ведет себя как квадрат спонтанной намагниченности, зависящей от числа носителей заряда (в данных сплавах значения  $M_{\text{спонт}}$  близки с значениями  $M_{\text{S exp}}$ ).

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований магнитных и электрических характеристик соединений Гейслера  $\text{Co}_2\text{FeZ}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Sb}$ ) можно сделать следующие выводы.

Обнаружено, что для сплавов  $\text{Co}_2\text{FeAl}$ ,  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  и  $\text{Co}_2\text{FeGe}$  наблюдается квадратичная температурная зависимость электросопротивления при  $T < 30 \text{ K}$ , а в области промежуточных температур (от 40 К до 65 К) возникает степенная зависимость  $\sim T^b$  с показателем  $3.5 \leq b \leq 4$ . Это может быть проявлением двухмагнонных про-

цессов рассеяния, преобладающих в ПМФ-материалах [11].

Установлено, что аномальный коэффициент Холла  $R_s$  приближенно пропорционален квадрату электросопротивления  $\rho^2$ , что согласуется с теоретическими представлениями [31].

Показано, что значения намагниченности насыщения близки к теоретическим только для  $\text{Co}_2\text{FeAl}$  и  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ . Для других сплавов они сильно отличаются от теоретических, но неплохо согласуются с некоторыми литературными данными. Возможными причинами отличия полученных в эксперименте величин от теоретических предсказаний [30] могут быть отклонение от стехиометрии и наличие неоднородностей в составах образцов  $\text{Co}_2\text{FeGa}$  и  $\text{Co}_2\text{FeGe}$ .

Продемонстрировано, что между электронными и магнитными характеристиками изученных сплавов существует ряд корреляций, проявляющихся при изменении атомного номера  $Z$ -компонент, т.е. при варьировании  $p$ -элементов.

Полученные данные могут быть использованы при подборе материалов с оптимальными характеристиками устройств спинtronики, для которых наиболее благоприятно состояние полуметаллического ферромагнетизма. Из полученных соединений можно выделить сплав  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  в качестве перспективного для практического применения, поскольку в нем экспериментально наблюдали достаточно высокую спиновую поляризацию носителей заряда [32, 33] с относительно малым значением остаточного электросопротивления и достаточно высоким магнитным моментом.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (темы “Спин” № 122021000036-3 и “Квант” № 122021000038-7). Авторы благодарят Е.Б. Марченкову за помощь при выполнении данной работы.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марченков В.В., Ирхин В.Ю. Полуметаллические ферромагнетики, спиновые бесщелевые полупроводники и топологические полуметаллы на основе сплавов Гейслера: теория и эксперимент // ФММ. 2021. Т. 122. № 12. С. 1221–1246.
2. Marchenkov V.V., Irkhin V.Yu., Semiannikova A.A. Unusual kinetic properties of usual Heusler alloys // J. Supercond. Novel Magn. 2022. V. 35. P. 2153–2168.
3. Hirohata A., Lloyd D.C. Heusler alloys for metal spintronics // MRS Bulletin. 2022. V. 47. P. 593–599.
4. Elphick K., Frost W., Samiepour M., Kubota T., Takanashi K., Sukegawa H., Mitani S., Hirohata A. Heusler alloys for spintronic devices: review on recent

- development and future perspectives // STAM. 2021. V. 22. № 1. P. 235–271.
5. Marchenkov V.V., Irkhin V.Yu. Magnetic states and electronic properties of manganese-based intermetallic compounds  $Mn_2YAl$  and  $Mn_3Z$  ( $Y = V, Cr, Fe, Co, Ni$ ;  $Z = Al, Ge, Sn, Si, Pt$ ) // Materials. 2023. V. 16. № 19. P. 6351.
  6. Semiannikova A.A., Perevozchikova Yu.A., Irkhin V.Yu., Marchenkova E.B., Korenistov P.S., Marchenkov V.V. Electronic, magnetic and galvanomagnetic properties of Co-based Heusler alloys: possible states of a half-metallic ferromagnet and spin gapless semiconductor // AIP Adv. 2021. V. 11. P. 015139.
  7. Sunmonu R.S., Akinlami J.O., Dare E.O., Adebayo G.A. Effects of  $Y$  atom substitution on the structural, magnetic, electronic, elastic, mechanical, thermodynamic and thermoelectric properties of  $Co_2YAl$  ( $Y = Cr, Mn$ ) full Heusler alloys from first principles investigations // Comp. Condensed Matter. 2019. V. 21. P. e00412.
  8. Fadila B., Ameri M., Bensaid D., Noureddine M., Ameri I., Mesbah S., Al-Douri Y. Structural, magnetic, electronic and mechanical properties of full-Heusler alloys  $Co_2YAl$  ( $Y = Fe, Ti$ ): First principles calculations with different exchange-correlation potentials // JMMM. 2018. V. 448. P. 208–220.
  9. Amari S., Dahmane F., Bin Omran S., Doumi B., Yahiaoui I.E., Tadjer A., Khenata R. Theoretical investigation of the structural, magnetic and band structure characteristics of  $Co_2FeGe_{1-x}Si_x$  ( $x = 0, 0.5, 1$ ) full-Heusler alloys // J. Korean Phys. Society. 2016. V. 69. № 9. P. 1462–1468.
  10. Siakeng L., Mikhailov G.M., Rai D.P. Electronic, elastic and X-ray spectroscopic properties of direct and inverse full Heusler compounds  $Co_2FeAl$  and  $Fe_2CoAl$ , promising materials for spintronic applications: a DFT+U approach // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. P. 10341–10349.
  11. Irkhin V., Katsnelson M. Temperature dependences of resistivity and magnetoresistivity for half-metallic ferromagnets // Eur. Phys. J. B. 2002. V. 30. P. 481–486.
  12. Srinivas K., Raja M.M., Kamat S.V. Effect of partial substitution of silicon by other sp-valent elements on structure, magnetic properties and electrical resistivity of  $Co_2FeSi$  Heusler alloys // J. Alloys Compd. 2015. V. 619. P. 177.
  13. Marchenkov V.V., Kourov N.I., Irkhin V.Yu. Half-metallic ferromagnets and spin gapless semiconductors // Phys. Met. Metallogr. 2018. V. 119. P. 1321.
  14. Bombor D., Blum C.G.F., Volkonskiy O., Rodan S., Wurmehl S., Hess C., Buchner B. Half-metallic ferromagnetism with unexpectedly small spin splitting in the Heusler compound  $Co_2FeSi$  // PRL. 2013. V. 110. P. 066601.
  15. Umetsu R.Y., Okubo A., Fujita A., Kanomata T., Ishida K., Kainuma R. Spin wave-stiffness constants of half-metallic ferromagnets  $Co_2YZ$  ( $Y = Cr, Mn$ , and  $Fe$ ,  $Z = Ga, Al$ , and  $Si$ ) Heusler alloys // IEEE Trans. Magn. 2011. V. 47. № 10. P. 2451–2454.
  16. Ram S., Kanchana V. Fermi surface studies of Co-based Heusler alloys: Ab-initio study // AIP Conf. Proceed. 2013. V. 1512. P. 1102–1103.
  17. Chico J., Keshavarz S., Kvashnin Y., Pereiro M., Di Marco I., Etz C., Eriksson O., Bergman A., Bergqvist L. First-principles studies of the Gilbert damping and exchange interactions for half-metallic Heuslers alloys // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. P. 214439.
  18. Коуров Н.И., Марченков В.В., Пере佐чикова Ю.А., Weber H.W. Роль особенностей электронной структуры в электросопротивлении зонных ферромагнетиков  $Co_2FeZ$  ( $Z = Al, Si, Ga, Ge, In, Sn, Sb$ ) // ФТТ. 2017. Т. 59. № 5. С. 878–882.
  19. Balke B., Wurmehl S., Fecher G.H., Felser C., Kübler J. Rational design of new materials for spintronics:  $Co_2FeZ$  ( $Z = Al, Ga, Si, Ge$ ) // STAM. 2008. V. 9. P. 014102.
  20. Kukusta D.A., Antonov V.N., Yaresko A.N. X-ray magnetic circular dichroism in  $Co_2FeGa$ : First-principles calculations // Low Temp. Phys. 2011. V. 37. P. 684.
  21. Ahmadian F., Boochani A. Half-metallic properties of the  $Co_2Ti_{1-x}Fe_xGa$  Heusler alloys and  $Co_2Ti_{0.5}Fe_{0.5}Ga$  (001) surface // Physica B. 2011. V. 406. P. 2865–2870.
  22. Gao Q. Pressure-induced tunable magnetism and half-metallic stability in  $Co_2FeGa$  Heusler alloy // Applied Mechanics and Materials. 2014. V. 477–478. P. 1303–1306.
  23. Varaprasad B.S.D.Ch.S., Srinivasan A., Takahashi Y.K., Hayashi M., Rajanikanth A., Hono K. Spin polarization and Gilbert damping of  $Co_2Fe(Ga_xGe_{1-x})$  Heusler alloys // Acta Mater. 2012. V. 60. P. 6257–6265.
  24. Liu X.B., Altounian Z. Volume dependence of the exchange interaction and Curie temperature in  $Co_2MGa$  ( $M = Ti$  and  $Fe$ ): A first-principles study // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. P. 07B108.
  25. Rai D.P., Shankar A., Sandeep, Ghimire M.P., Thapa R.K. A comparative study of a Heusler alloy  $Co_2FeGe$  using LSDA and LSDA+U // Physica B. 2012. V. 407. P. 3689–3693.
  26. Kumar K.R., Bharathi K.K., Chelvane J.A., Venkatesh S., Markandeyulu G., Harishkumar N. First-principles calculation and experimental investigations on full-Heusler alloy  $Co_2FeGe$  // IEEE Trans. Magn. 2009. V. 45. № 10. P. 3997–3999.
  27. Li T., Duan J., Yang C., Kou X. Synthesis, microstructure and magnetic properties of Heusler  $Co_2FeSn$  nanoparticles // Micro and Nano Lett. 2013. V. 8. № 3. P. 143–146.
  28. Yadava E., Kumar S. Intrinsically dominated anomalous Hall effect in pulsed laser deposited epitaxial  $Co_2MnGe$  ferromagnetic full Heusler alloy thin films // RSC Adv. 2023. V. 13. P. 30101.
  29. Zhang M., Bruck E., de Boer F.R., Li Z., Wu G. The magnetic and transport properties of the  $Co_2FeGa$  Heusler alloy // J. Phys. D: Appl. Phys. 2004. V. 37. P. 2049–2053.
  30. Galanakis I. Slater–Pauling behavior in half-metallic Heusler compounds // Nanomaterials. 2023. V. 13. P. 2010.
  31. Ирхин В.Ю., Ирхин Ю.П. Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в  $d$ - и  $f$ -металлах и их соединениях. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2004. 472 с.

32. Karthik S.V., Rajanikanth A., Nakatani T.M., Gercsi Z., Takahashi Y.K., Furubayashi T., Inomata K., Hono K. Effect of Cr substitution for Fe on the spin polarization of  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$  Heusler alloys // J. Appl. Phys. 2007. V. 102. P. 043903.
33. Makinistian L., Faiz M.M., Panguluri R.P., Balke B., Wurmehl S., Felser C., Albanesi E.A., Petukhov A.G., Nadgorny B. On the half-metallicity of  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  Heusler alloy: Point-contact Andreev reflection spectroscopy and *ab initio* study // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 220402(R).

## REGULARITIES AND FEATURES IN THE BEHAVIOR OF ELECTRICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF $\text{Co}_2\text{FeZ}$ ( $Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, Sn, Sb}$ ) HALF-METALLIC FERROMAGNETIC HEUSLER ALLOYS

**Yu. A. Perevozchikova<sup>1, \*</sup>, V. Yu. Irkhin<sup>1</sup>, A. A. Semiannikova<sup>1</sup>, and V. V. Marchenkov<sup>1, \*\*</sup>**

<sup>1</sup>Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia

\*e-mail: yu.perevozchikova@imp.uran.ru

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

The electrical resistivity, magnetization, and Hall effect in  $\text{Co}_2\text{FeZ}$  ( $Z = \text{Al, Si, Ga, Ge, Sn, Sb}$ ) ferromagnetic Heusler alloys have been investigated. It has been demonstrated that there are a number of correlations between the electronic and magnetic characteristics of the alloys under study, which are manifested by changes in the atomic number of the  $Z$  component. For  $\text{Co}_2\text{FeAl}$  and  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  alloys, which are HMFs, the magnetization value agrees with the Slater–Pauling rule. The electrical resistivity of  $\text{Co}_2\text{FeAl}$ ,  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ , and  $\text{Co}_2\text{FeGe}$  compounds exhibits quadratic temperature dependence at temperatures below 30 K and above 65 K. In the range of intermediate temperatures (40 to 65 K), a power-law dependence of  $\sim T^b$  with an exponent of  $3.5 \leq b \leq 4$  has been revealed, which may be attributed to two-magnon scattering processes.

**Keywords:** Heusler alloy, half-metallic ferromagnet, electronic transport, magnetization, Hall effect, electrical resistivity

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.62

# О ВЛИЯНИИ ЛОКАЛЬНЫХ ПОЛЕЙ РАССЕЯНИЯ ЗЕРЕН В ОТОЖЖЕННЫХ МАЛОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЯХ НА ПРОЦЕССЫ ИХ ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ

© 2024 г. **В. Г. Кулев<sup>a</sup>, Е. Ю. Сажина<sup>a</sup>, Ю. Я. Реутов<sup>a,\*</sup>**

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

\*e-mail: poisk@imp.uran.ru; asija1@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.07.2024 г.

После доработки 27.08.2024 г.

Принята к публикации 30.08.2024 г.

Рассмотрен ряд новых эффектов, обусловленных локальными полями рассеяния зерен отожженных малоуглеродистых сталей при изменении намагниченности по спинке петли гистерезиса. Установлено, что только три составляющие намагниченности определяют характер перемагничивания стали в разных интервалах внутреннего магнитного поля. Показано, что эти составляющие в сумме всегда равны намагниченности насыщения. Учет локальных полей рассеяния зерен сталей приводит к различию внутренних магнитных полей в зернах указанных трех составляющих намагниченности, что объясняет влияние этого эффекта на особенности их перемагничивания. Выполненные эксперименты на образцах из отожженной стали 09Г2 согласуются с результатами теоретических расчетов.

**Ключевые слова:** внутренние, внешние и размагничающие поля, намагниченность, коэрцитивная сила, дифференциальная магнитная проницаемость, 180-градусные доменные границы, Remagraph C-500

**DOI:** 10.31857/S0015323024120126, **EDN:** IIFFUW

## ВВЕДЕНИЕ

В зернах отожженных малоуглеродистых сталей действуют остаточные напряжения второго рода  $\sigma_i^{(2)}$ , возникшие при медленном охлаждении от температуры отжига до комнатной температуры. Согласно [2] напряжения  $\sigma_i^{(2)}$  эквивалентны всестороннему сжатию и в каждом зерне взаимно уравновешены: величины сжимающих  $\sigma_i^{(2)} < 0$  и растягивающих  $\sigma_i^{(2)} > 0$  напряжений равны друг другу и занимают по 50% объема каждого зерна стали. В результате магнитоупругая энергия в таком зерне равна нулю, что объясняет отсутствие 90-градусных доменных границ (ДГ) в таких отожженных сталях и, соответственно, тот факт, что в них возможны только 180-градусные ДГ.

Ранее (см., напр., [3]), при описании процессов, происходящих при перемагничивании отожженных малоуглеродистых сталей, обычно не рассматривали возможное влияние на них локальных полей рассеяния, имеющих место в каждом зерне. В работах [4, 5] подробно рассмо-

трены механизмы изменения намагниченности в поликристаллах чистого железа. В частности, в этом случае остаточная намагниченность  $M_r = 0.832M_s$  во внутреннем магнитном поле  $H_i = 0$ , а направления магнитных моментов всех зерен в ОЦК-решетке, характеризуемые углом  $\theta$  относительно оси ОХ (направления поля, намагничающего образец вдоль длины), занимают конус в пределах 55°. В поле коэрцитивной силы  $H_i = H_c$  намагниченность равна нулю. В работе [4] указано также, что при наличии примесей, как это имеет место в малоуглеродистых сталях, величины  $M_r$  и  $H_c$  изменяются:  $M_r$  уменьшается, а  $H_c$ , напротив, растет. Конкретного объяснения такому поведению в [4] не было дано.

Между тем, если учсть вклады полей рассеяния двух типов, обусловленные размерами и формой стального образца

$$H_x^{\text{MCT}} = -4\pi N_x^0 M(H_i) = -\beta M, \quad (1)$$

а также локальные поля рассеяния, имеющие место в каждом зерне стали:

$$H_x^{\text{ЛОК}} = -4\pi N_x^* M_s \cos\theta = -\alpha \cos\theta, \quad (2)$$

то общее внутреннее магнитное поле в каждом зерне будет иметь вид:

$$H_i = H_0 - \beta M. \quad (3)$$

В формуле (1)  $M_x(H_i)$  — средняя намагниченность образца стали в поле  $H_i$ ;  $N_x^*$  — локальный коэффициент размагничивания данного зерна вдоль поля  $H_{0x}$  (и оси  $X$ ). Он равен его среднему значению по всем зернам с данным  $\theta$ . Очевидно, что  $N_x^*$ , ввиду большого числа таких зерен, одинаков при любом  $\theta$  и может быть оценен, исходя из экспериментальных данных. Постоянные  $\alpha$  и  $\beta$  введены, чтобы выделить линейную зависимость среднего поля рассеяния от  $M$  и локального поля рассеяния от  $\cos\theta$ .

Поскольку в ферромагнитных поликристаллах локальное поле рассеяния (2) уменьшается в  $\mu_d$  раз по сравнению с полем рассеяния свободного зерна (об этом см. [5]); здесь  $\mu_d >> 1$  диф-

ференциальная проницаемость), то локальные поля (2) малы, и обычно их действием пренебрегают [5]. На самом деле, несмотря на их малость, они могут серьезно повлиять на характер изменений намагниченности в разных интервалах магнитного поля на спинке петли гистерезиса. В частности, они могут изменить величины внутренних магнитных полей в разных компонентах общей намагниченности. Рассмотрению этого вопроса и посвящена настоящая работа.

## 1. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

Исследования выполнены на ряде образцов отожженной недеформированной стали 09Г2. Здесь приводятся результаты измерений для образцов размером 260×3×2 мм с постоянной величиной коэффициента размагничивания  $H_i$  [6, 7]. Для измерения статических петель гистерезиса  $B(H_i)$  и дифференциальной магнитной проницаемости  $\mu_d(H_i)$  использована автоматическая компьютеризованная установка Remograph C-500 производства Германии с замкнутой магнитной цепью. Измерения в разомкнутой магнитной цепи выполнены на установке, описанной в работах [8, 9], где перемагничивающее поле создается соленоидом.

Измерения внутреннего поля в образце выполнены на цифровом магнитометре индивидуального изготовления с преобразователем Холла фирмы Sentron, градуированном по аттестованному соленоиду. Магнитометр позволяет измерять постоянные поля в диапазоне  $\pm 5$  кА/м с разрешением 10 А/м. Преобразователь Холла располагали в одном миллиметре от поверхности исследуемого образца.

Экспериментальные результаты представлены на рис. 1–3 и в табл. 1 и 2. На рис. 1, рис. 2

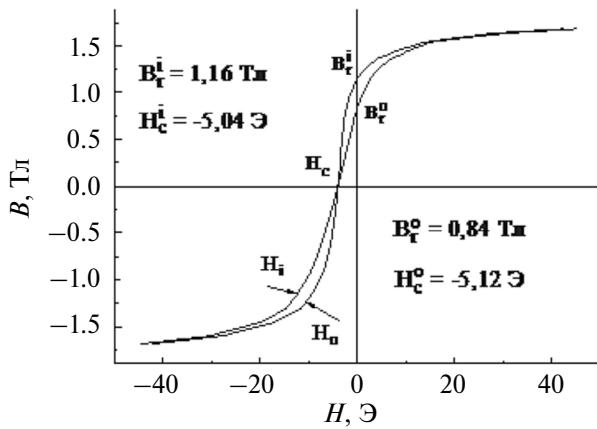


Рис. 1. Спинки петель гистерезиса в зависимости от  $H_i$  и  $H_r$ .

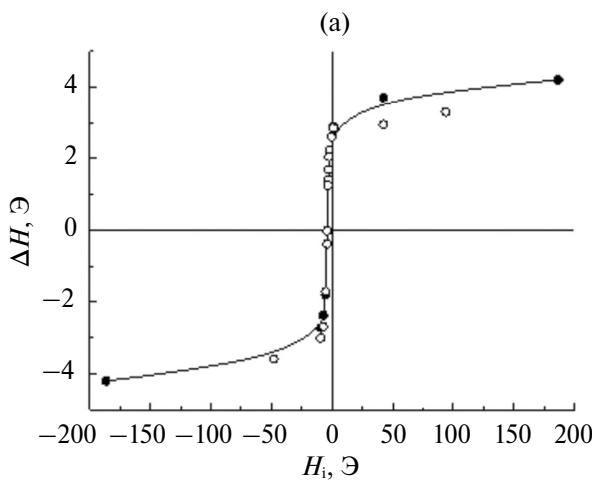
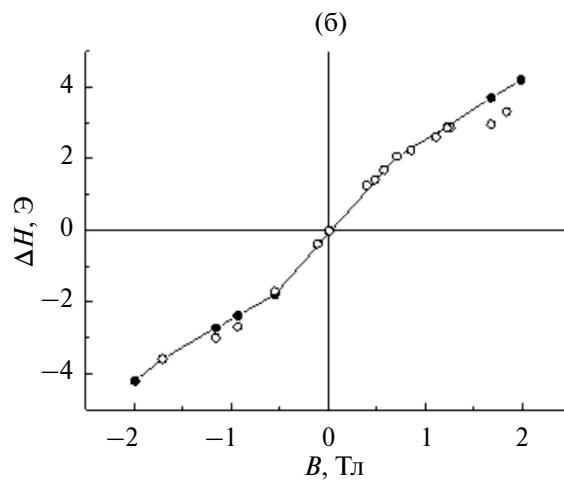
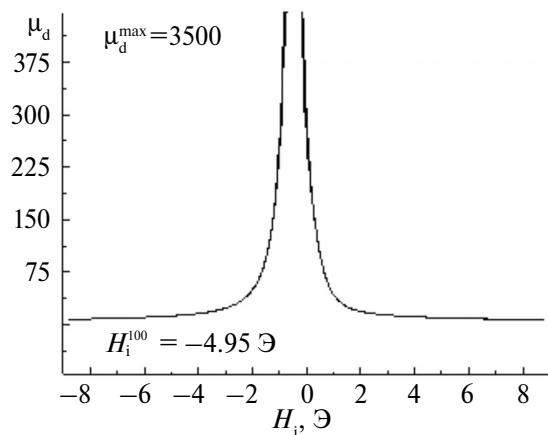


Рис. 2. Зависимости  $\Delta H$  от  $H_i$  и  $B$  в отожженном образце стали 09Г2. Сплошные линии представляют собой результат их теоретического определения.



**Таблица 1.** Изменения магнитных параметров на спинке петли гистерезиса

$H_0$ , А/м	$H_i$ , А/м	$\Delta H$ , А/м	$M$ , кА/м
18 860	18 260	600	125.7
9770	9430	340	116.6
5040	4690	350	86.
3040	2770	270	104.1
1000	740	260	91.4
450	160	290	80.4
220	-40	260	70.8
200	-64	260	68.7
90	-160	250	61.8
0	-220	220	54 400
-70	-280	190	45 200
-180	-320	140	30 800
-400	-400	0	600
-700	-540	-160	-34 900
-1020	-710	-310	-59 400
-1500	-1190	-310	-83 900
-3100	-2800	-300	-101 700
-5060	-4840	-220	-108 500

**Рис. 3.** Пик относительной дифференциальной магнитной проницаемости отожженной стали 09Г2 в зависимости от  $H_i$ .

показаны петли гистерезиса в функции внешнего и внутреннего полей.

## 2. РАСЧЕТ КОМПОНЕНТ НАМАГНИЧЕННОСТИ НА РАЗНЫХ УЧАСТКАХ ПЕТЛИ ГИСТЕРЕЗИСА

Рассмотрим несколько характерных интервалов на спинке петли гистерезиса, где изменяются как механизмы перемагничивания, так и число зерен в разных состояниях. Хорошо известно [4], что при уменьшении поля  $H_i$  от его максимально-го значения 18.2 кА/м магнитные моменты зерен обратимо поворачиваются от направления по-

ля (то есть от оси ОХ), стремясь в каждом зерне стали к своему легкому направлению [100], наиболее близкому к полю. Всегда имеется поле  $H_i^0$ , в котором магнитные моменты всех зерен стали занимают все легкие направления, наиболее близкие к полю, и представляют собой сферический конус, ограниченный углами  $\theta = \pm 55^\circ$ . При этом намагниченность равна своему характерному значению  $M_0 = 106.5$  кА/м =  $0.832M_s$  (в работе [4] эта величина названа  $M_r$ ). Для нашего образца отожженной стали 09Г2 это состояние достигается в поле  $H_i^0 = 4.32$  кА/м. Его особое значение связано с тем, что в полях, меньших этой величины, все магнитные моменты зерен стали находятся в своих легких направлениях типа [100].

При полях ниже 4.32 кА/м намагниченность уменьшается за счет необратимых переворотов магнитных моментов на  $180^\circ$  в части зерен из-за действия локальных полей рассеяния обратного знака по сравнению с обычными полями рассеяния (1), (2) [4].

Поля рассеяния обратного знака в малоуглеродистых сталях могут возникать вблизи примесей в условиях уменьшения энергии магнитного поля по сравнению с энергией магнитной анизотропии. Перемагничивание такого типа начинается в зернах с  $\theta = 0^\circ$ , где значение критического поля такого переворота минимально [4].

В результате образуется обратная магнитная фаза в виде конуса вокруг оси, обратной направлению магнитного поля  $H_{0x}$  с  $\theta = 180^\circ$  [4], где на-

магнитность  $M_{\text{irr}}^- < 0$  занимает конус с углами  $(180^\circ \pm \theta_1)$ . Этот необратимый процесс имеет место еще до появления 180-градусных ДГ, которые могут появиться при  $H_i = 0$  [4] и в рассматриваемом диапазоне полей  $4.32 \text{ кA/m} \geq H_i \geq 100 \text{ A/m}$  является единственным механизмом изменения величины намагниченности.

Как представлено в работе [4], средняя обратная намагниченность  $M_{\text{irr}}^-$  может быть легко вычислена при известных  $H_i$  и результирующей намагниченности  $M_x(H_i)$ . Добавочным упрощением здесь является тот факт, что в этом случае максимальное значение угла  $\theta_1$  не превышает  $45^\circ$ . В итоге обратная намагниченность определяется соотношением:

$$M_{\text{irr}}^- = 1.5M_s \sin^2 \theta_1. \quad (4)$$

Выражение (4) является общим выражением для средней обратной намагниченности  $M_{\text{irr}}^-$ , справедливым в интервале изменения результирующей намагниченности  $M_0 \geq M(H_i) \geq 0$ . В качестве примера вычислим с помощью (4) компоненты намагниченности и угол  $\theta_1$  в поле  $H_i = 100 \text{ A/m}$ , где  $M = 79 \text{ кA/m} = 0.617 M_s$  (см. табл. 1). Получим:

$$M(H_i) = M_s - 2|M_{\text{irr}}^-| = M_s(1 - 3\sin^2 \theta_1) = 0.617 M_s. \quad (5)$$

Учитывая, что в стали 09Г2  $M_s = 128 \text{ кA/m}$ , по формуле (5) получим:

$$\theta_1 = 20.9^\circ; M_{\text{irr}}^- = -24.5 \text{ кA/m}. \quad (6)$$

Вычитая эти два значения  $79 \text{ кA/m}$  и  $24.5 \text{ кA/m}$  из  $M_s$ , получим  $+24.5 \text{ кA/m}$ . Это означает, что при возникновении отрицательной намагниченности  $M_{\text{irr}}^-$  появляется компенсирующая ее намагниченность, которую далее обозначим  $M_{\text{ко}}^+$ . Всегда  $M_{\text{ко}}^+ = |M_{\text{irr}}^-|$ .

В итоге во всех точках кривой  $M(H_i)$ , меньших  $M_0 = 106.5 \text{ кA/m}$ , общая намагниченность стали разбивается на три компоненты: отрицательная обратная намагниченность  $M_{\text{irr}}^- < 0$ ; равная ей по величине положительная компенсирующая ее намагниченность, которую обозначим  $M_{\text{ко}}^+ > 0$ ; и результирующая измеренная намагниченность  $M_x(H_i)$ . Сумма этих составляющих всегда равна намагниченности насыщения:

$$|-24.5 \text{ кA/m}| + 24.5 \text{ кA/m} + 79 \text{ кA/m} = M_s = 128 \text{ кA/m}. \quad (7)$$

На рис. 4а показана схема образования отрицательной обратной намагниченности в полях, меньших  $4.32 \text{ кA/m}$ .

В паре зерен из  $M_{\text{irr}}^-$  и  $M_{\text{ко}}^+$  их общая намагниченность равна нулю (как и магнитная энергия такой пары). В итоге такие пары зерен не дадут вклад как в измеряемую намагниченность  $M(H_i)$ , так и в величину  $\Delta H$ . Поля в выражениях (1) и (2) также обращаются в ноль. В итоге, при наличии

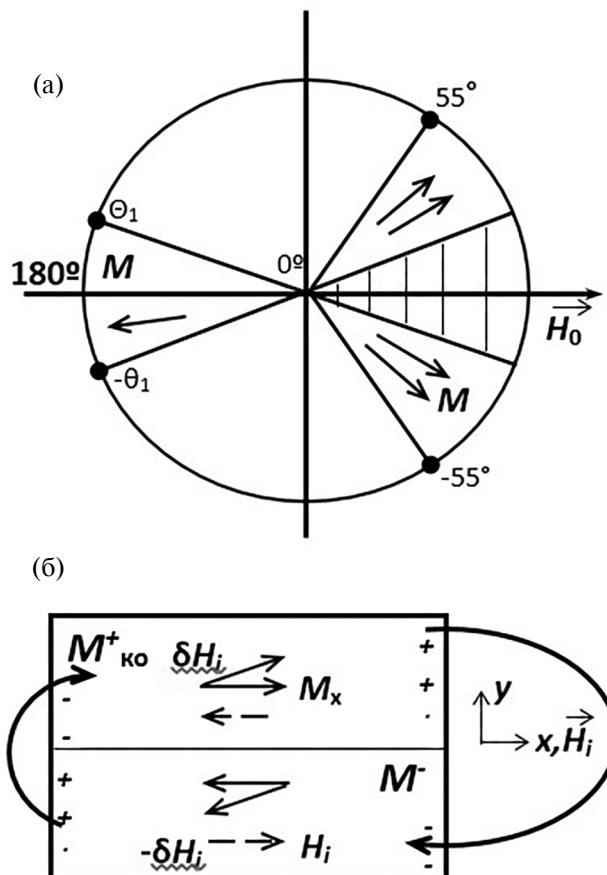


Рис. 4. (а) Схема образования обратной намагниченности  $M_{\text{irr}}^- < 0$ ; (б) схема взаимовлияния полей рассеяния в соседних зернах с  $M_{\text{irr}}^-$  и с  $M_{\text{ко}}^+$  на их результирующие внутренние поля.

обратного конуса со средней намагниченностью  $M_{\text{irr}}^- < 0$ , результирующее уменьшение намагниченности будет равно ее удвоенной величине (7). Эти процессы начинают реализовываться при полях, меньших  $H_i^0 = 43.2 \text{ кA/m}$  и приводят к ряду неожиданных следствий.

Существенно, что внутренние магнитные поля в зернах с тремя видами намагниченности будут отличаться друг от друга. Из-за магнитного взаимодействия намагниченности соседних зерен стали с антипараллельными направлениями намагниченности  $M_{\text{irr}}^-$  и  $M_{\text{ко}}^+$  получим (см. рис. 4б) и [6, 7]) уменьшение магнитного поля в зернах с  $M_{\text{irr}}^-$  на величину  $-\delta H_i$  (где  $\delta H_i < H_i$ ), а в зернах с  $M_{\text{ко}}^+$  такое же увеличение внутреннего магнитного поля:  $H_i(M_{\text{ко}}^+) = H_i + \delta H_i$ . Средние локальные поля рассеяния (3) имеют место только в зернах без 180-градусных ДГ, а их величина  $H_i$  имеет промежуточное значение:

$$H_i(M_{\text{irr}}^-) = H_i - \delta H_i < H_i < H_i + \delta H_i. \quad (8)$$

Это обстоятельство определит характер перемагничивания стали при меньших полях в

интервале  $100 \text{ A/m} > H_i > -400 \text{ A/m} = H_c^i$ , где намагниченность  $M(H_i)$  изменяется от  $79 \text{ kA/m}$  до нуля. Величина  $\delta H_i$  зависит от угла  $\theta$  и определяется значением намагниченности при данном значении поля  $H_i$ .

Решая уравнение (4) в полях  $H_i$ , равных  $-60$ ;  $-160$ ;  $-220$ ;  $-280$ ;  $-300$ ;  $-340$ ;  $-400 \text{ A/m}$ , определим поведение всех трех компонент намагниченности:  $M(H_i)$ ;  $M_{\text{irr}}^-$ ;  $M_{\text{ко}}^+$  и угла  $\theta_1$ , которое отражено в табл. 2. Из данных таблицы следует, что во всем рассматриваемом интервале полей компенсирующая часть намагниченности в точности равна намагниченности ее отрицательного обратного конуса  $M_{\text{irr}}^-$ . С уменьшением  $H_i$  величина результирующей намагниченности уменьшается, а величины пары намагниченостей  $M_{\text{irr}}^-$  и  $M_{\text{ко}}^+$  согласованно увеличиваются в полном согласии с законом сохранения (7), достигая полного равенства в поле коэрцитивной силы, где:

$$\begin{aligned} M_{\text{irr}}^- = -M_{\text{ко}}^+ &= -0.5 M_s = -64 \text{ kA/m}; \\ M_{\text{irr}}^- + M_{\text{ко}}^+ &= 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Отсюда следует, что в интервале  $100 > H_i > -400 \text{ A/m}$  из-за различия величин  $H_i$  (9) во всех зернах, отвечающих за отмеченные выше три составляющие намагниченности, не могут возникать 180-градусные ДГ, так как зерна с  $M_{\text{irr}}^-$  находятся в своем конечном состоянии и далее в этом интервале полей не могут изменяться; зерна с компенсирующей намагниченностью  $M_{\text{ко}}^+$  в состоянии, где  $M(H_c^i) = 0$ , не могут иметь 180-градусных ДГ, и не могут перемагничиваться в силу того, что внутреннее магнитное поле в них больше, чем  $H_c^i$ . Нужно увеличить отрицательное магнитное поле  $H_i$ , чтобы его величина стала больше коэрцитивной силы в зернах с компенсирующей намагниченностью  $M_{\text{ко}}^+$ .

Рассмотрим теперь оптимальный способ определения величины  $\Delta H$  в отожженной малоуглеродистой стали.

### 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ $\Delta H$ ПРИ УЧЕТЕ ПОГРЕШНОСТЕЙ ИЗМЕРЕНИЯ $H_0$ , $H_i$ , $M$

Анализ данных табл. 1 показывает большой и нерегулярный разброс значений  $\Delta H$ , особенно в области больших полей. Представим  $\Delta H$  в виде:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \langle \alpha \rangle + \beta M; \quad \langle \alpha \rangle = H_x^{\text{лок}} \langle \cos \theta \rangle; \\ \beta &= 4\pi N_x^0. \end{aligned} \quad (10)$$

Очевидно, что для определения двух величин  $\alpha$  и  $\beta$  необходимо использовать на спинке петли гистерезиса две пары значений  $\Delta H$  и  $M(H_i)$ . При больших полях погрешности определения  $H_0$ ;  $H_i$ ;  $M$  велики. В результате разброс значений  $\Delta H$  может достигать, как показывают оценки,

порядка 50%. Поэтому для правильного определения параметров  $\alpha$  и  $\beta$ , а следовательно и  $\Delta H$ , следует перейти в интервал малых полей (от  $100$  до  $-400 \text{ A/m}$ ), где погрешности определения полей  $H_0$  и  $H_i$  не превышают  $5 \text{ A/m}$ , а погрешность определения  $\Delta H$  не превышает, соответственно,  $10 \text{ A/m}$ .

Поэтому для нахождения параметров  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\Delta H$ , близких к их истинным значениям, используем  $\Delta H$  и  $M$  в полях  $H_i = 0$  и  $H_i = -225 \text{ A/m}$  (где  $H_0 = 0$ ) с намагниченностью, равной  $73.8 \text{ kA/m}$  и  $54.4 \text{ kA/m}$ . Подставляя эти данные в формулу (10), получим два уравнения для определения  $\alpha$ ,  $\beta$ , в соответствии с которыми:

$$\langle \alpha \rangle = 75 \text{ A/m}; \quad \beta = 0.00235; \quad N_x^* = 0.0022. \quad (11)$$

Поскольку  $\langle \alpha \rangle$  зависит от количества зерен без 180-градусных ДГ, которое известно (при известных  $H_0$ ;  $H_i$ ;  $M$ ), то уравнения (11) открывает возможность определения ее величины в разных интервалах изменения поля  $H_i$ . В поле  $H_i = 100 \text{ A/m}$  зерна, не содержащие 180-градусные ДГ, разориентированы от  $20.9^\circ$  до  $55^\circ$ . Используя метод вычисления среднего локального поля по (6), получим:

$$\begin{aligned} \langle \alpha \rangle &= 0.77 H_x^{\text{лок}} = 95 \text{ A/m}; \\ H_x^{\text{лок}} &= 123 \text{ A/m} = \max(\langle \alpha \rangle). \end{aligned} \quad (12)$$

В табл. 2 приведены данные по изменению величины  $\langle \alpha \rangle$  в отрицательных полях (от  $-65 \text{ A/m}$  до  $-400 \text{ A/m}$ ). Видно, что эта величина практически постоянна в интервале от  $-65 \text{ A/m}$  и вплоть до  $-300 \text{ A/m}$  и только потом начинает уменьшаться. Таким образом, начало образования 180-градусных ДГ может иметь место только в интервале полей  $-300 \text{ A/m} > H_i > -400 \text{ A/m}$ .

Заметим, что величины  $\beta$  и  $N_x^*$  являются константами на всех рассмотренных выше интервалах изменения поля  $H_i$ , что легко проверить. В частности, при максимальном поле  $18.2 \text{ kA/m}$  и  $M = 124 \text{ kA/m}$  из (10) получим:  $\Delta H = 420 \text{ A/m}$ . Именно по таким точкам построена прямая на рис. 2б и сплошная кривая на рис. 2а, а точки вокруг этих линий соответствуют полученным экспериментальным данным, на которых отражается влияние погрешностей измерения.

Из табл. 2 видим, что на большей части данного интервала изменения поля от  $100$  до  $-400 \text{ A/m}$  локальное поле рассеяния практически не изменяется, что свидетельствует об отсутствии 180-градусных ДГ в интервале от  $0$  до  $-400 \text{ A/m}$ .

Сказанное эквивалентно тому, что намагниченность, связанная с образованием 180-градусных ДГ, в интервале полей  $100 \text{ A/m} > H_i > -H_c^i$  пренебрежимо мала и не выходит за пределы погрешности измерений. Это обусловлено превышением внутреннего магнитного поля в зер-

**Таблица 2.** Изменения локального поля рассеяния в малых отрицательных полях

$H_i$ , А/м эксп.	$\beta M$ , А/м теор.	$\Delta H$ , А/м эксп.	$\alpha$ , А/м теор.	$-M_{\text{ирр}}^-$ , кА/м	$\Theta_1$ , град
-60	160	260	100	29.4	20.9
-160	140	250	100	33.04	23.1
-220	130	220	100	36.8	26.0
-280	100	210	100	41.44	27.6
-300	90	170	80	45.68	29.2
-340	60	130	60	51.28	34.0
-400	20	20	10	64	35.3

нах с  $M_{\text{ко}}^+$  над стандартной коэрцитивной силой, определяемой при равенстве нулю результирующей намагниченности. Поэтому отрицательные магнитные поля, большие по величине  $H_c^+$ , важны как для образования 180-градусных ДГ, так и для последующих 180-градусных переходов.

#### 4. РАСЧЕТ ПОЛЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ 180-ГРАДУСНЫХ ДГ И ПИКА ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ МАГНИТНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

Амплитуду пика дифференциальной проницаемости легко оценить по изменению результирующей индукции в данном диапазоне изменения поля. Например, при изменении поля от нуля до -400 А/м индукция изменяется от 73.8 кА/м до нуля, что дает среднее значение относительной дифференциальной проницаемости 2310. Ввиду близости к ее максимальному экспериментальному значению 2500 (см. рис. 3), очевидно, что оно отражает реальное положение дел.

Поле пика кривой  $\mu_d(H_i)$   $H_i^{180}$  можно найти из уравнения для 180-градусного перехода, исходя из условия: 180-градусное перемагничивание любого зерна имеет место, когда разность исходной и конечной энергий двух доменов, разделенных 180-градусной ДГ, становится равной энергии ее потенциального барьера (ПБ): ( $H_b^{180} M_s$ , см. [12]). В результате общее уравнение для 180-градусного перехода любого зерна с данным  $\theta$  имеет вид [12]:

$$-2 H_i M_s \cos\theta - 2 N_\perp M_s^2 \sin^2\theta = H_b^{180} M_s. \quad (13)$$

Здесь первое слагаемое это удвоенная энергия внутреннего магнитного поля, вклад в который дают как внешнее магнитное поле, так и параллельные ему поля рассеяния (2), (3); второе слагаемое обусловлено полем рассеяния, перпендикулярным направлению поля  $H_{0x}$ , вызванным компонентой намагниченности  $M_\perp$ . При 180-градусных переходах эту энергию необходимо учитывать из-за изменения знака  $M_\perp(\theta)$ .

Из выражения (13) получим общие выражения для поля пика кривой  $\mu_d(H_i)$   $H_i^{180}$  и полей образования 180-градусных ДГ  $H_i^0$ :

$$H_i^{180} = -(H_b^{180}/2\cos\theta) - (N_\perp M_s \sin^2\theta)/(\cos\theta), \quad (14)$$

$$H_i^0 = -(N_\perp M_s \sin^2\theta)/(\cos\theta). \quad (15)$$

В случае отожженной стали, когда отсутствуют остаточные сжимающие напряжения первого рода, можно не учитывать эффекты разбиения зерен стали на ансамбли с большеугловыми и малоугловыми соседствами [8, 9]. Это определяет выбор угла  $\theta$ : наибольшее число зерен находится в сферическом конусе при  $\theta = 55^\circ$ , и именно оно определяет поле пика кривой  $\mu_d(H_i)$ . С учетом этого окончательно получим:

$$H_i^{180} = -H_b^{180} - 320 \text{ (А/м).} \quad (16)$$

Конкретное значение поля пика (16) зависит от величины поля ПБ. В работе [13] был разработан метод определения величины  $H_b^{180}$  на примере стали Ст3, которая по магнитным свойствам близка к стали 09Г2. В [13] было получено  $H_b^{180} = 100$  А/м. Если подставить это значение в (16), то получим:  $H_i^{180} = -420$  А/м, в то время как на опыте  $H_i^{180} = 370$  А/м (рис. 3), что достаточно близко к опыту. Как следует из (14), при других  $\theta$  поля  $H_i^{180}(\theta)$  уменьшаются вплоть до -87 А/м при  $\theta=0$ .

Поля образования 180-градусных ДГ определяются соотношением (15), исходя из равенства энергий двух доменов данного зерна стали с данным  $\theta$ : они изменяются от  $H_i^0 = 0$  при  $\theta = 0^\circ$  до  $H_i^0 = -330$  А/м при  $\theta = 55^\circ$ . Отсюда следует, что в интервале полей от -400 до 950 А/м из-за наложения полей пиков на поля образования 180-градусных ДГ зерен стали с разными  $\theta$  характер изменения величины суммарных локальных полей рассеяния (величины  $\alpha$  из (12)) будет резко отличаться от данных табл. 2. В результате, в этом интервале нельзя достаточно точно определить постоянные  $\alpha$  и  $\beta$ , как это было сделано выше.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В экспериментальной части работы были получены петли магнитного гистерезиса отожженной стали 09Г2 (как в функции внутреннего  $M(H_i)$ , так внешнего  $M(H_{0x})$  полей; разности этих полей  $\Delta H$  в зависимости от  $H_i$  и  $B$ ; определено поле пика дифференциальной магнитной проницаемости  $H_i^{180}$ .

2. Рассчитаны необратимые перевороты магнитных моментов части зерен на  $180^\circ$ , создающие отрицательную намагниченность  $M_{irr}^- < 0$ ; доказано, что одновременно с ней возникает компенсирующая ее и равная ей по величине намагниченность  $M_{ko}^+$ ; в результате в общем случае регистрируемая на опыте намагниченность определяется суммой трех вкладов:  $M_{irr}^- < 0$ , равной ей по величине  $M_{ko}^+ > 0$  и результирующей намагниченности  $M(H_i)$ . В последнем случае зерна не содержат 180-градусных ДГ. Сумма этих намагниченностей всегда равна  $M_s$ .

3. Взаимодействие зерен, создающих антипараллельные намагниченности  $M_{irr}^-$  и  $M_{ko}^+$ , приведет к отличию внутренних полей в них от среднего поля  $H_i$ : поле в зернах с  $M_{irr}^-$  будет меньше  $H_i$  на величину  $\delta H_i$ , а поле в зернах из ансамбля  $M_{ko}^+$  будет больше на такую же величину. При этом среднее поле  $H_i$  определяется зернами без 180-градусных ДГ, создающих результирующую намагниченность  $M(H_i)$ . Эти отличия повлияют на особенности перемагничивания стали в интервале полей от 100 до  $-400$  А/м, так как в нем не происходит как образования, так и смещения 180-градусных ДГ. Эти процессы могут происходить только при полях, меньших коэрцитивной силы  $H_i < H_c^i$ . Вначале происходит образование 180-градусных ДГ в зернах с  $M_{ko}^+$ , а затем происходят 180-градусные переходы в этих зернах. В результате процесс перемагничивания завершится в поле  $H_i = -950$  А/м, когда намагниченность равна  $1.24$  Т (как в поле 100 А/м). Далее с ростом величины  $H_i$  снова будут идти необратимые перевороты на  $180^\circ$  до поля  $-4.72$  кА/м, где намагниченность равна характерной величине  $M^0 = -0.832M_s = -106.4$  кА/м.

4. Анализ выражений для определения полей пиков магнитной проницаемости  $H_i^{180}$  и полей образования 180-градусных ДГ  $H_i^0$  показал, что в интервале полей от  $-400$  до  $-950$  А/м, где возникают 180-градусные ДГ и их переходы, эти два вида полей при разных  $\theta$  накладываются друг на друга, благодаря чему здесь затруднительно

оценить постоянные  $\alpha$ ,  $\beta$  и величину  $\Delta H$ , как это было сделано в интервале полей от 100 до  $-400$  А/м (см. табл. 2), где были зерна без 180-градусных ДГ.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России тема «Диагностика», №122021000030-1.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. М.: Мир, 1979. Т. 2. 422 с.
2. Ландау Л.Д., Лишиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1965. 204 с.
3. Бозорт Р. Ферромагнетизм. М.: ИЛ, 1956. 784 с.
4. Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения. М.: Мир, 1987. 420 с.
5. Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. Магнитные свойства вещества. М.: Мир, 1983. 302 с.
6. Рейтов Ю.Я. Инверсия виртуального размагничивающего коэффициента при локальном намагничивании // Электричество. 2016. № 12. С. 44–49.
7. Зацепин Н.Н., Щербинин В.Е. К расчету магнитостатического поля поверхностных дефектов. 1. Топография полей моделей дефектов // Дефектоскопия. 1973. № 4. С. 95–101.
8. Кулев В.Г., Сташков А.Н., Царькова Т.П., Ничипурук А.П. Экспериментальное нахождение полей необратимых смещений 90-градусных доменных границ в пластически деформированных малоуглеродистых сталях // Дефектоскопия. 2018. № 10. С. 36–41.
9. Кулев В.Г., Дегтярев М.В., Сташков А.Н., Ничипурук А.П. О физической природе пиков дифференциальной магнитной проницаемости в пластически деформированных малоуглеродистых сталях // ФММ. 2019. Т. 120. № 2. С. 137–143.
10. Вонсовский С.В., Шур Я.С. Ферромагнетизм. М.: ОГИЗ, 1948. 816 с.
11. Schneider C.S., Semskens E.A. Vibration induced magnetization // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. P. 2425–2427.
12. Иванаев Д. Неразрушающий магнитный метод определения остаточных напряжений // Хихакай кэнса. 1974. Т. 23. № 3. С. 147–154.
13. Кулев В.Г. О влиянии постоянного тока в стальном стержне на зависимость магнитной проницаемости от перемагничивающего поля // Diagnostics, Resourse and Mechanics of Mater. Structures – Issue. 2021. V. 6. P. 70–78.

## ON THE INFLUENCE OF LOCAL GRAIN SCATTERING FIELDS IN ANNEALED LOW-CARBON STEELS ON THEIR MAGNETIZATION REVERSAL PROCESSES

**V. G. Kuleev<sup>1</sup>, E. Yu. Sazhina<sup>1</sup>, and Yu. Ya. Reutov<sup>1,\*</sup>**

*<sup>1</sup>Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia*

*\*e-mail: poisk@imp.uran.ru; asija1@yandex.ru*

A number of new effects caused by local scattering fields from grains of annealed low-carbon steels with a change in magnetization along the back of the hysteresis loop are considered. It is established that only three magnetization components determine the nature of steel magnetization reversal in different intervals of the internal magnetic field. It is shown that these components in sum are always equal to the saturation magnetization. Taking into account the local scattering fields from steels grains leads to a difference in the internal magnetic fields in the grains of the above three magnetization components, which explains the influence of this effect on the features of their magnetization reversal. The experiments performed on samples of annealed 09G2 steel agree with the results of theoretical calculations.

**Keywords:** internal, external and demagnetizing fields, magnetization, coercive force, differential magnetic permeability, 180-degree domain walls, Remagraph C-500

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622.4

### ПОВЫШЕНИЕ КОЭРЦИТИВНОЙ СИЛЫ МАГНИТОВ (Nd, Pr)–(Fe, Co, Cu, Al, Ga)–В БЕЗ ДОБАВКИ ТЯЖЕЛЬХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2024 г. Д. А. Колодкин<sup>a,\*</sup>, А. В. Протасов<sup>a</sup>, О. А. Головня<sup>a</sup>, Л. А. Сташкова<sup>a</sup>, В. С. Гавико<sup>a</sup>,  
Д. Ю. Василенко<sup>b</sup>, Д. Ю. Братушев<sup>b</sup>, А. В. Шитов<sup>a,b</sup>, А. Г. Попов<sup>a</sup>

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

<sup>b</sup>Уральский электромеханический завод, ул. Студенческая, 9, Екатеринбург, 620137 Россия

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

Поступила в редакцию 20.06.2024 г.

После доработки 14.08.2024 г.

Принята к публикации 30.08.2024 г

Изучено влияние различных термообработок на магнитные свойства и микроструктуру магнитов, изготовленных по низкокислородной технологии из сплава  $(\text{Nd}, \text{Pr})_{31.9}\text{Fe}_{\text{oct.}}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Al}, \text{Ga})_{1.7}\text{B}_{0.8}$  (вес. %). Показано, что двухступенчатая термообработка приводит к существенному увеличению коэрцитивной силы магнитов по сравнению с одноступенчатой. Получены магниты с характеристиками ( $B_r = 13.2$  кГс,  $M_H = 17.9$  кЭ,  $B_c = 12.5$  кЭ,  $(BH)_{\max} = 42.4$  МГсЭ,  $\alpha = -0.11\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ,  $\beta = -0.54\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ), соответствующими свойствам магнитов (Nd, Dy)–Fe–В, используемых для производства магнитных систем ветроэлектрогенераторов. Использование Pr и Ga позволяет снизить стоимость исходного сплава по сравнению со сплавами с Dy.

**Ключевые слова:** Nd–Fe–В, постоянный магнит, коэрцитивная сила

**DOI:** 10.31857/S0015323024120131, **EDN:** ПЕОЗГ

#### ВВЕДЕНИЕ

Достигнутое к настоящему времени максимальное энергетическое произведение  $(BH)_{\max}$  магнитов на основе тройной системы Nd–Fe–В составляет около 50 МГсЭ при коэрцитивной силе  $H_c = 10\text{--}13$  кЭ. Расширение температурного интервала работы магнитов требует повышения их коэрцитивной силы. Например, для магнитных систем ветроэлектрогенераторов магниты должны иметь  $H_c$  не менее 17 кЭ. Традиционным методом повышения  $H_c$  является замещение части Nd дефицитным и дорогостоящим Dy. Для достижения коэрцитивной силы 17–20 кЭ в магнитах (Nd, Dy)–Fe–В до трети Nd должно быть замещено Dy [1], это увеличивает стоимость исходного сплава для изготовления магнитов почти на 35%.

Недавно исследователями из Японии [2–4] и Китая [5–7] было показано, что  $H_c$  магнитов Nd–Fe–В может быть повышена до 17–20 кЭ даже при меньшем количестве диспрозия за счет дополнительного легирования сплавов (Nd, Dy)–(Fe, Cu, Al)–В галлием. Для более эффективного действия Ga можно также добавлять элементы M – Ti, W, Zr, Cr, Nb и др. в количестве 0.1–1.0 вес. % [5–8]. Стоимость магнитов при таком легировании практически не увеличивается.

Ведущие мировые производители в настоящее время стремятся снизить себестоимость постоянных магнитов за счет отказа от применения дорогостоящих тяжелых редкоземельных элементов (РЗМ) (Dy и Tb). Использование Pr в исходном сплаве вместо Dy для частичного замещения Nd и дополнительное легирование сплава галлием является экономически целесообразным при условии достижения уровня гистерезисных свойств магнитов (Nd, Dy)–Fe–В.

Основной структурной особенностью магнитов (Nd, Pr)–Fe–Cu–Ga–В, содержащих 0.1–0.5 вес.% Ga, является возникновение в тройных стыках зерен тетрагональной фазы  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{Ga}$  (пространственная группа  $I4/mcm$ ) после температурной обработки 450–750°C [2–5, 8–16]. Для формирования этой фазы требуется значительное количество атомов Fe и Nd, которые она заимствует из обогащенных неодимом соседних фаз в тройных стыках зерен:  $\text{NdO}_x$  (гранецентрированная кубическая фаза),  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  гексагональная плотноупакованная фаза), ДвГПУ–Nd (двойная гексагональная плотноупакованная фаза неодима), а также из магнитомягких фаз по границам зерен [1, 17]. В результате такой фазовой перестройки уменьшается намагниченность

фаз по границам зерен, ослабевает межзеренное обменное взаимодействие, что в итоге способствует повышению  $H_c$  магнитов.

Высококоэрцитивное состояние магнитов (Nd, Pr)–(Fe, Cu, Ga)–B реализуется после термообработки (ТО), включающей либо комбинацию из двух отжигов  $\text{TO}_1$  с  $T_1 = 800\text{--}900^\circ\text{C}$  и  $\text{TO}_2$  с  $T_2 = 460\text{--}520^\circ\text{C}$ , либо единственный отжиг при температурах  $T_2 = 460\text{--}520^\circ\text{C}$ . Как правило, в литературе вклад отжига  $\text{TO}_1$  в формирование окончательного структурного состояния и коэрцитивной силы магнитов, изготовленных из сплавов без содержания тяжелых РЗМ, не анализируется и не обсуждается.

Цель настоящей работы — получение высококоэрцитивных спеченных магнитов из сплава нового состава (Nd, Pr)–(Fe, Co, Cu, Al, Ga)–B и детальное исследование влияния режимов термообработки на гистерезисные магнитные свойства и микроструктуру магнитов.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходный сплав состава  $(\text{Nd}, \text{Pr})_{31.9}\text{Fe}_{\text{oct.}}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Al}, \text{Ga})_{1.7}\text{B}_{0.8}$  (вес.%) выплавили в индукционной печи с разливкой по методу полосового литья (strip casting) в среде аргона. Скорость вращения водоохлаждаемого медного барабана составляла 1 м/с. Пластиинки сплава для окрупчивания предварительно обрабатывали в водороде. Полученные крупнозернистые порошки измельчали в струйной мельнице в среде азота до размера частиц  $D_{\text{cp}} = 3.7$  мкм. Средний размер частиц порошка  $D_{\text{cp}}$  определяли по методу Фишера на Fisher sub-sieve sizer 95 от Allied Fisher Scientific. Измельченный порошок в низкокислородной атмосфере загружали в резиновую матрицу, текстуровали в импульсном магнитном поле напряженностью 40 кЭ и затем прессовали в гидростатическом прессе. Полученные заготовки спекали в вакууме при температуре  $T_{\text{сп}} = 1040^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. После спекания заготовки имели размер  $\uparrow 18 \times 30 \times 62$  мм<sup>3</sup> (с направлением текстуры вдоль размера 18 мм). Плотность заготовок составила 7.58–7.59 г/см<sup>3</sup>. Двухступенчатую первичную термообработку заготовок магнитов  $\text{TO}_1 + \text{TO}_2$  проводили при  $T_1 = 880^\circ\text{C}$  (1 ч) и затем при  $T_2 = 480^\circ\text{C}$  (2 ч). Все последующие дополнительные ТО проводили после первичной ТО.

Часть полученных из заготовок электроискровой резкой образцов размером  $\uparrow 7.3 \times 13.5 \times 15.0$  мм<sup>3</sup> отжигали в течение 30 мин при  $T = 1040^\circ\text{C}$  и зака-

ливали (в среде аргона). Затем отжиги всех образцов проводили по двум схемам: одноступенчатая ТО при  $T_2 = 480^\circ\text{C}$  (1 ч) либо двухступенчатая ТО, включающая ТО<sub>1</sub> при  $T_1 = 800\text{--}900^\circ\text{C}$  (1 ч) и ТО<sub>2</sub> при  $T_2 = 480^\circ\text{C}$  (1 ч).

После намагничивания образцов в импульсном поле напряженностью 70 кЭ измеряли кривые размагничивания магнитов в замкнутой магнитной цепи на установке “Permagraph”. Температурные зависимости магнитных свойств получали из измерений, выполненных на вибрационном магнетометре Lake Shore.

Значения температуры Кюри спеченных магнитов после спекания и дополнительных термообработок определяли из температурных зависимостей магнитной восприимчивости, измеренных поперек направления текстуры спеченных магнитов, методом трансформатора с компенсированными регистрирующими катушками в переменном поле напряженностью 10 Э и частотой 80 Гц в интервале температур 20–900°С.

Рентгеноструктурные исследования проведены на дифрактометре высокого разрешения PANalytical Empyrean, в Cu–K<sub>α</sub>-излучении. Дифрактограммы снимали как с порошковых образцов, так и со шлифов спеченных магнитов, плоскости которых были ориентированы перпендикулярно направлению оси текстуры. Анализ фазового состава и расчет размеров областей когерентного рассеяния выполнен в программе HighScore Plus.

Наблюдения микроструктуры и определение распределения концентрации элементов в магнитах были выполнены с применением сканирующего электронного микроскопа MIRA3 TESCAN, оборудованного микроанализатором.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 1. Магнитные свойства

Для проведения исследования по оптимизации режимов ТО воспользовались свойством обратимости магнитных характеристик при циклировании температур отжигов от температуры спекания до низкотемпературной термообработки при  $T_2$  ( $T_{\text{сп}} \leftrightarrow T_2$ ) [18, 19]. Магнитные гистерезисные свойства магнитов после первичной ТО представлены в таблице 1.

Кривые размагничивания магнитов после дополнительной ТО приведены на рис. 1. После двухступенчатой ТО ( $\text{TO}_1 + \text{TO}_2$ ) коэрцитивная сила  $H_c$  магнита увеличивается от 13.9 до 17.9 кЭ ( $(BH)_{\text{max}} = 42.4$  МГсЭ), а у магнита, отожженного

**Таблица 1.** Магнитные свойства заготовок после первичной ТО по двухступенчатой схеме

$T_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г}/\text{см}^3$	$B_r, \text{kГс}$	$_{\text{M}}H_c, \text{kЭ}$	$_{\text{B}}H_c, \text{kЭ}$	$(BH)_{\text{max}}, \text{МГсЭ}$
1040	7.58	13.1	17.5	12.3	40.9

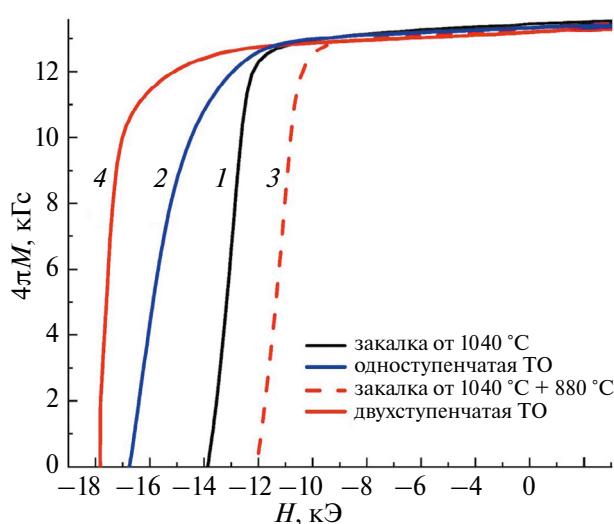


Рис. 1. Кривые размагничивания магнитов после первичной ТО, закалки от 1040°C (1) и последующих ТО: 2 — одноступенчатая ТО (TO<sub>2</sub> при  $T_2=480^\circ\text{C}$  (1 ч)); 3 — ТО при  $T_1=880^\circ\text{C}$  (1 ч); 4 — двухступенчатая ТО (TO<sub>1</sub> при  $T_1=880^\circ\text{C}$  (1 ч) + TO<sub>2</sub> при  $T_2=480^\circ\text{C}$  (1 ч)).

по одноступенчатой ТО (TO<sub>2</sub>), от 13.9 до 16.8 кЭ ( $(BH)_{\max} = 43.4 \text{ МГсЭ}$ ), соответственно. Значения  $H_c > 17$  кЭ магнитов после дополнительной ТО получены в работах [4, 9–11, 20]. Магнит после двухступенчатой ТО имеет более хорошую прямоугольность кривой размагничивания  $S$  (рис. 1, кривая 4). Параметры прямоугольности кривых размагничивания, оцененные как  $S=H_k/H_c$  ( $H_k$  — размагничивающее поле, при котором  $4\pi M=0.9B_r$ ) [4, 21–23], составляют 0.85 и 0.78 для магнитов после двухступенчатой и одноступенчатой ТО, соответственно. Таким образом, включение в схему TO<sub>1</sub> с  $T_1=880^\circ\text{C}$  благоприятно влияет на повышение  $H_c$ . Для более детального исследования влияния отжига TO<sub>1</sub>, включенного в двухступенчатую ТО, на свойства магнитов были выполнены отжиги в интервале температур  $T_1 = 800–900^\circ\text{C}$  с выдержкой 1 ч. В качестве исходных образцов была выбрана серия высококоэрцитивных магнитов, вырезанных из заготовки, после первичной ТО. Зависимость магнитных свойств от температуры отжига  $T_1$  представлена на рис. 2а. Образцы в ис-

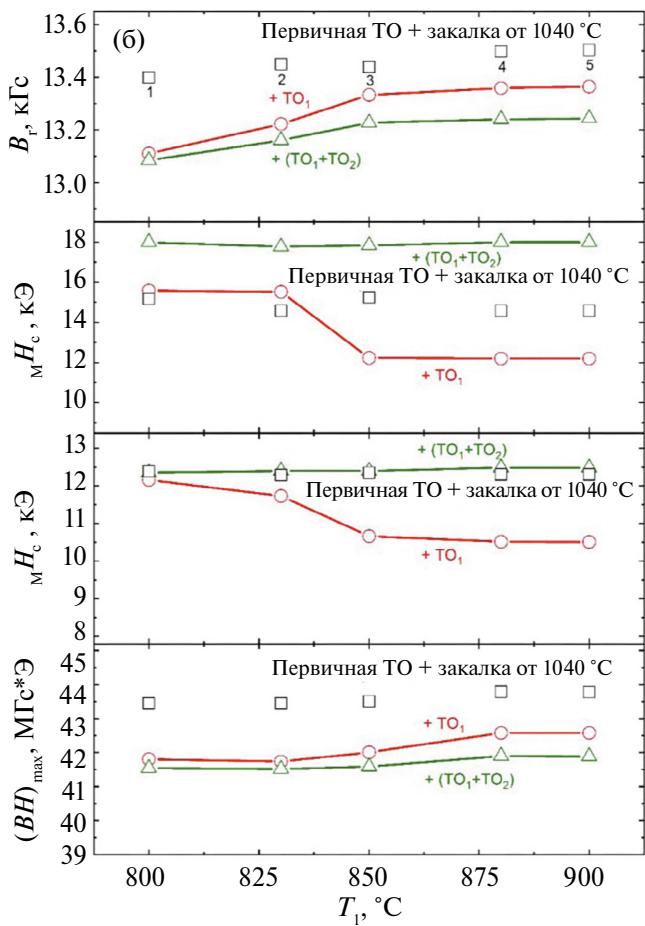
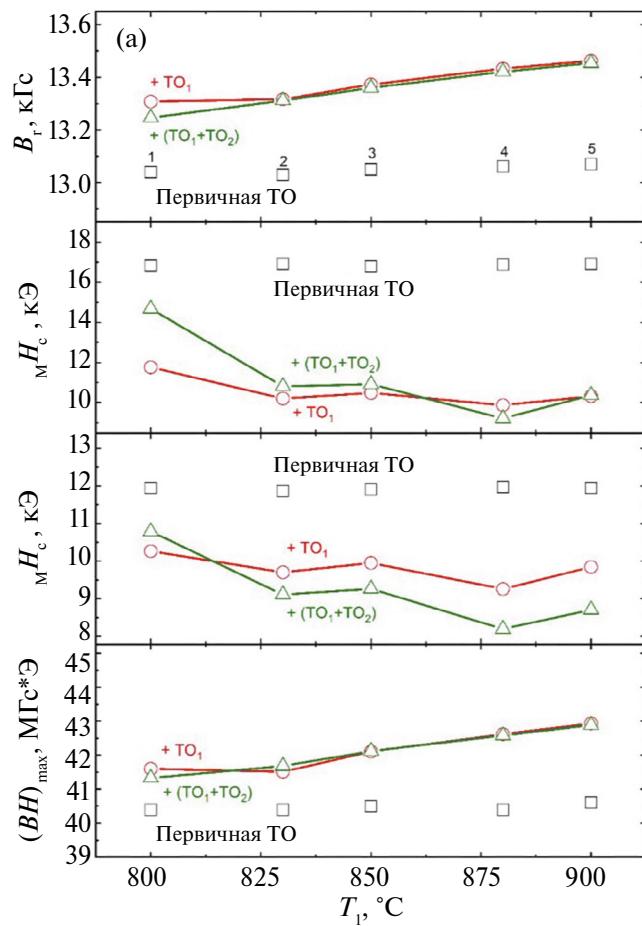
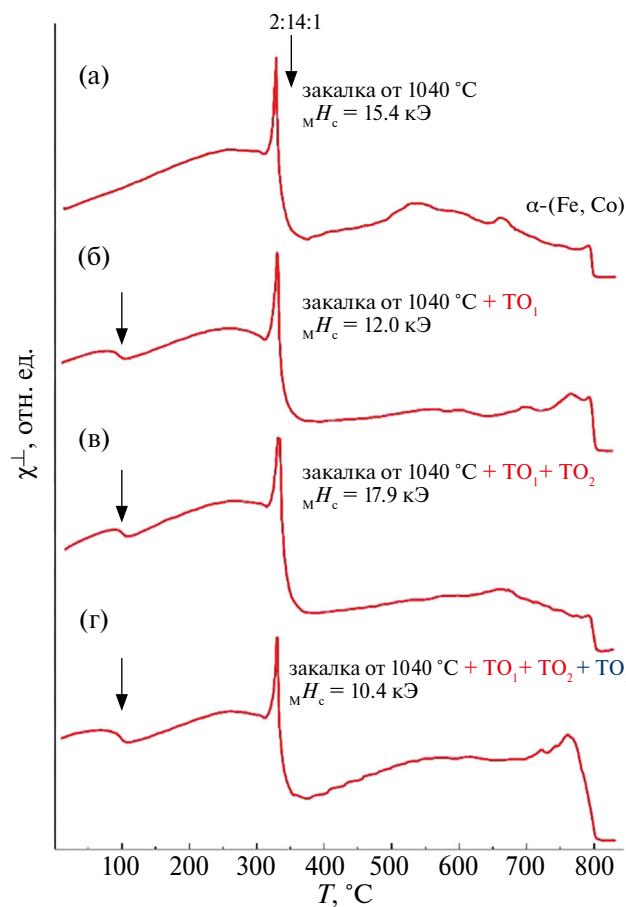


Рис. 2. Параметры кривых размагничивания магнитов после термообработок: (а) после первичной ТО: TO<sub>1</sub> при  $T_1 = 800–900^\circ\text{C} \rightarrow$  TO<sub>2</sub> при  $T_2 = 480^\circ\text{C}$ ; (б) после первичной ТО и последующей закалки от 1040°C: TO<sub>1</sub> при  $T_1 = 800–900^\circ\text{C} \rightarrow$  TO<sub>2</sub> при  $T_2 = 480^\circ\text{C}$ . Квадратными символами обозначены магнитные параметры заготовок для последующих ТО: после первичной ТО (а) и после закалки от 1040°C (б).



**Рис. 3.** Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\chi^{\perp}(T)$  магнитов, измеренные поперек направления текстуры, после закалки от  $1040^{\circ}\text{C}$  (а) и последующих ТО: (б) ТО<sub>1</sub> при  $T_1=880^{\circ}\text{C}$ ; (в) двухступенчатая ТО (ТО<sub>1</sub> при  $T_1=880^{\circ}\text{C}$  и ТО<sub>2</sub> при  $T_2=480^{\circ}\text{C}$ ); (г) двухступенчатая ТО + ТО<sub>1</sub> при  $T_1=900^{\circ}\text{C}$ .

ходном состоянии, вырезанные из одной и той же высококоэрцитивной заготовки, обладают достаточно близкими магнитными свойствами (рис. 2). После ТО<sub>1</sub> значения  $B_r$  и  $(BH)_{\max}$  заметно повысились, а значения  $M_H_c$  и  $V_H_c$  снизились. Наблюдается также некоторая тенденция повышения  $B_r$  и  $(BH)_{\max}$  и снижения  $H_c$  с увеличением температуры  $T_1$ . После ТО<sub>2</sub> при  $T_2=480^{\circ}\text{C}$  обратного увеличения коэрцитивной силы до исходного состояния не произошло. Таким образом, показано, что обратимость магнитных свойств при отжигах по схеме  $T_2 \rightarrow T_1 \rightarrow T_2$  не выполняется. По-видимому, обратимость магнитных свойств наблюдается только при ТО после повторной закалки от  $1040^{\circ}\text{C}$ .

В следующем эксперименте образцы после первичной ТО были закалены от  $T_{\text{cn}}=1040^{\circ}\text{C}$  и затем последовательно отожжены в интервале температур  $T_1=800-900^{\circ}\text{C}$ . Завершали ТО единственным отжигом для всех образцов при  $T_2=480^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч. Зависимость параметров кривых

размагничивания от температуры отжига  $T_1$  показана на рис. 2б.

Тенденция изменения магнитных свойств от температуры при  $T_1$  такая же, как и в предыдущем эксперименте: значения  $B_r$  и  $(BH)_{\max}$  заметно повышаются, а значения  $M_H_c$  и  $V_H_c$  монотонно снижаются. Однако после ТО<sub>2</sub> при  $T_2=480^{\circ}\text{C}$  значение  $M_H_c$  значительно увеличивается до  $17.9\text{ кЭ}$  и практически не зависит от  $T_1$ . Наилучшее сочетание магнитных свойств достигнуто после двухступенчатой ТО, включающей ТО<sub>1</sub> при  $T_1=880^{\circ}\text{C}$  и ТО<sub>2</sub> при  $T_2=480^{\circ}\text{C}$ :  $B_r=13.2\text{ кГс}$ ,  $M_H_c=17.9\text{ кЭ}$ ,  $V_H_c=12.5\text{ кЭ}$ ,  $(BH)_{\max}=42.4\text{ МГцЭ}$ .

На рис. 3 представлены результаты измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости перпендикулярно оси легкого намагничивания образцов  $\chi^{\perp}(T)$  после различных режимов ТО.

Восприимчивость закаленного от  $T_{\text{cn}}=1040^{\circ}\text{C}$  образца (а) в интервале температур от комнатной до температуры Кюри  $T_C$  фазы  $(\text{Nd}, \text{Pr})_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{V}$  ( $\sim 332^{\circ}\text{C}$ ) не имеет аномалий. Аномалии между  $T_C$  (2:14:1) и  $T_C$  фазы  $\alpha$ -( $\text{Fe}, \text{Co}$ ) ( $\sim 792^{\circ}\text{C}$ ) связаны либо с поверхностными дефектами, либо с возможными фазовыми перестройками. После ТО<sub>1</sub> при  $T_1=880^{\circ}\text{C}$  на кривой  $\chi^{\perp}(T)$  появляется аномалия с максимумом около  $90^{\circ}\text{C}$  (рис. 3б). Отметим, что значение  $M_H_c$  образца после ТО<sub>1</sub> понизилось на  $3.4\text{ кЭ}$ . Это снижение может быть связано с появлением наблюдаемой аномалии, которая возможно возникает от магнитомягкой фазы  $(\text{Nd}, \text{Pr})_2(\text{Fe}, \text{Ga})_{17}$  [24]. После двухступенчатой ТО вид кривой  $\chi^{\perp}(T)$  на рис. 3в практически совпадает с кривой на рис. 3б. Тем не менее  $H_c$  теперь уже возрастает на  $5.9\text{ кЭ}$  (до  $17.9\text{ кЭ}$ ). Как известно, рост  $H_c$  магнитов  $(\text{Nd}, \text{Pr})-(\text{Fe}, \text{Cu}, \text{Ga})-\text{V}$  после обработки  $T_2$  связывается с формированием в границе зерен и тройных стыках фазы  $(\text{Nd}, \text{Pr})_6\text{Fe}_{13}\text{Ga}$  [4–6, 9, 10, 18, 20, 25–29]. В таком случае аномалия  $\chi^{\perp}(T)$  на рис. 3в, возможно, является результатом фазового превращения:  $(\text{Nd}, \text{Pr})_2(\text{Fe}, \text{Ga})_{17} \rightarrow (\text{Nd}, \text{Pr})_6\text{Fe}_{13}\text{Ga}$  с участием других компонентов сплава.

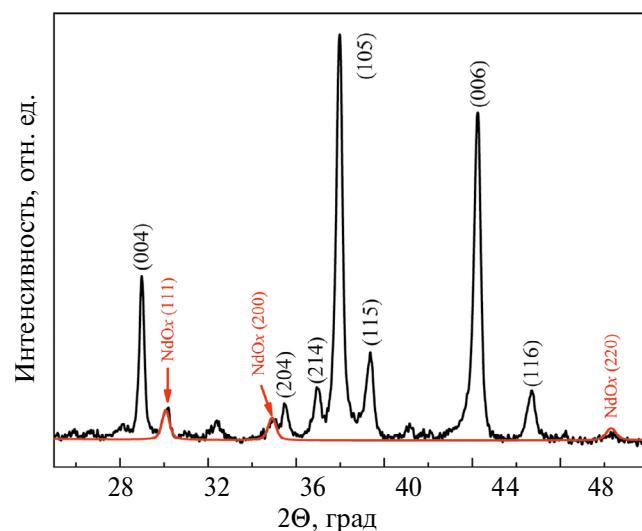
Как было показано выше при обсуждении рис. 2а, если высококоэрцитивный образец после двухступенчатой ТО с  $M_H_c=17.9\text{ кЭ}$  повторно отжечь при  $T_1$  без предварительной закалки от  $T_{\text{cn}}=1040^{\circ}\text{C}$ , например при  $T_1=900^{\circ}\text{C}$ , то при этом  $M_H_c$  понижается от  $17.9$  до  $10.4\text{ кЭ}$ . После повторения ТО<sub>2</sub> при  $T_2=480^{\circ}\text{C}$  повышения  $M_H_c$  не происходит. При этом на кривой  $\chi^{\perp}(T)$  аномалия при  $\sim 90^{\circ}\text{C}$  (рис. 3г) выявляется наиболее отчетливо. Вероятно, что наблюдаемая аномалия в этом состоянии появляется от суперпозиции магнитомягких фаз  $(\text{Nd}, \text{Pr})_6\text{Fe}_{13}\text{Ga}$  и  $(\text{Nd}, \text{Pr})_2(\text{Fe}, \text{Ga})_{17}$  [30, 31], что может быть од-

ним из факторов снижения  $H_c$ . Вероятно при повторной  $\text{TO}_2$  обратное фазовое превращение:  $(\text{Nd}, \text{Pr})_2(\text{Fe}, \text{Ga})_{17} \leftrightarrow (\text{Nd}, \text{Pr})_6\text{Fe}_{13}\text{Ga}$  не завершается полностью и коэрцитивная сила обратимо не восстанавливается (рис. 2а).

## 2. Фазовый состав магнитов

Рентгеновская дифрактограмма, снятая с поверхности шлифа магнита после первичной ТО, показана на рис. 4. Сравнение интенсивности линий (105) и (006) ( $I(105)/I(006)=1.22$ ) качественно характеризует степень текстуры магнита после спекания  $T_{\text{сп}}=1040^\circ\text{C}$  [32]. Кроме линий основной фазы  $(\text{Nd}, \text{Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  в дифрактограмме присутствуют линии (111), (200) и (220) фазы  $\text{NdO}_x$ .

На рис. 5 показаны порошковые дифрактограммы магнитов после закалки от  $T_{\text{сп}}$  (а), последующей ТО<sub>1</sub> при  $T_1=880^\circ\text{C}$  (б) и двухступенчатой



**Рис. 4.** Дифрактограмма с поверхности шлифа магнита после первичной ТО, включающей спекание при  $T_{\text{сп}}=1040^\circ\text{C}$  (1 ч) и двухступенчатую ТО (ТО<sub>1</sub> при  $T_1=880^\circ\text{C}$  (1 ч) и ТО<sub>2</sub> при  $T_2=480^\circ\text{C}$  (2 ч)).

**Таблица 2.** Фазовый состав образцов в состояниях после закалки от  $T_{\text{сп}}$ , последующей ТО<sub>1</sub> при  $T_1=880^\circ\text{C}$  и двухступенчатой ТО

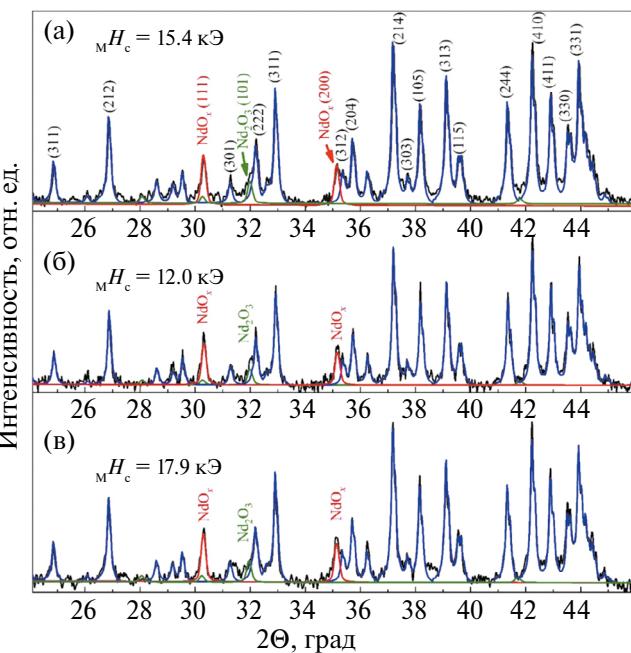
Образец	Фазовый состав	№ простр. группы	Объемная доля фаз, %	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$
Закалка от $T_{\text{сп}}=1040^\circ\text{C}$	2:14:1 $\text{NdO}$ $\text{Nd}_2\text{O}_3$	$P4_3/mnm$ $Fm-3m$ $P-3m1$	97 2 1	8.800 5.094 3.665	12.199 5.889
Закалка от $T_{\text{сп}}=1040^\circ\text{C} + \text{TO}_1$ при $T_1=880^\circ\text{C}$ (1 ч)	2:14:1 $\text{NdO}$ $\text{Nd}_2\text{O}_3$	$P4_3/mnm$ $Fm-3m$ $P-3m1$	96 3 1	8.799 5.092 3.659	12.199 5.890
Закалка от $1040^\circ\text{C}$ , 1 ч + двухступенчатая ТО (ТО <sub>1</sub> при $T_1=880^\circ\text{C}$ (1 ч) + ТО <sub>2</sub> при $T_2=480^\circ\text{C}$ (1 ч))	2:14:1 $\text{NdO}$ $\text{Nd}_2\text{O}_3$	$P4_3/mnm$ $Fm-3m$ $P-3m1$	96 3 1	8.800 5.094 3.670	12.204 5.897

TO, включающей ТО<sub>1</sub> при  $T_1=880^\circ\text{C}$  и ТО<sub>2</sub> при  $T_2=480^\circ\text{C}$  (в). В табл. 2 представлен фазовый состав образцов в этих состояниях. Несмотря на изменение коэрцитивной силы магнитов, дифрактограммы на рис. 5 практически не изменяются.

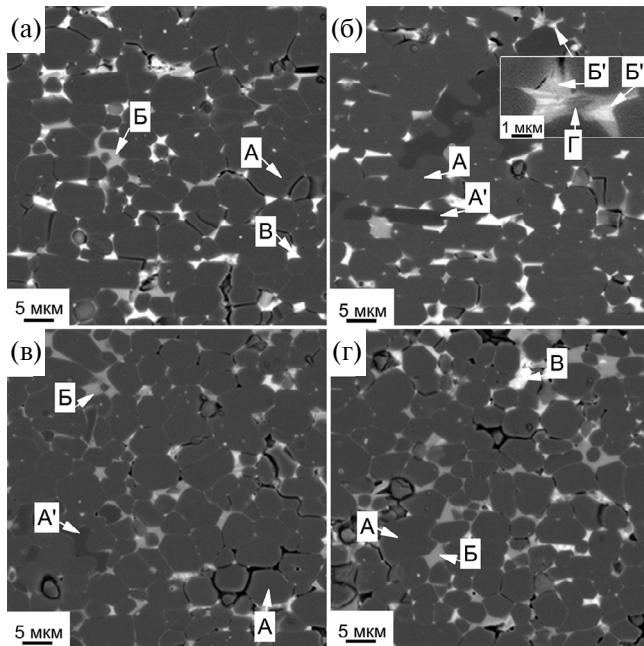
## 3. Микроструктура магнитов

Микроструктура спеченных магнитов из сплава  $(\text{Nd}, \text{Pr})_{31.9}\text{Fe}_{\text{ост.}}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Al}, \text{Ga})_{1.7}\text{B}_{0.8}$  после различных ТО показана на рис. 6.

В образце после закалки от  $T_{\text{сп}}$  (рис. 6а) помимо зерен основной фазы (A) с химическим



**Рис. 5.** Порошковые дифрактограммы образцов после закалки от  $T_{\text{сп}}$  (а) и последующих ТО: (б) ТО<sub>1</sub> при  $T_1=880^\circ\text{C}$ ; (в) двухступенчатая ТО (ТО<sub>1</sub> при  $T_1=880^\circ\text{C}$  и ТО<sub>2</sub> при  $T_2=480^\circ\text{C}$ ). Чёрная кривая — эксперимент, синяя кривая — расчет для основной фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , красная кривая — расчет для фазы  $\text{NdO}_x$ , зеленая кривая — расчет для фазы  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .



**Рис. 6.** Микроструктура магнитов после закалки от  $T_{\text{sn}}$  (а) и последующих ТО: (б) ТО<sub>1</sub> при  $T_1 = 880$  °С; (в) одноступенчатая ТО<sub>2</sub> при  $T_2 = 480$  °С; (г) двухступенчатая ТО (ТО<sub>1</sub> при  $T_1 = 880$  °С и ТО<sub>2</sub> при  $T_2 = 480$  °С).

составом, близким к составу основной магнитной фазы 2:14:1, присутствует светло-серая фаза (Б), которая локализуется по границам зерен и в тройных стыках, и белая фаза с наибольшим содержанием редкоземельных элементов и кислорода (В), определяемая как  $(\text{Nd}, \text{Pr})\text{O}_x$ . Галлий, медь и алюминий преимущественно локализованы в фазе Б.

Дополнительная ТО<sub>1</sub> при  $T_1 = 880$  °С (1 ч), которая приводит к снижению значения  $H_c$  на 3.4 кЭ (до 12 кЭ), существенно усложняет микроструктуру (рис. 6б). Появляется неоднородность по составу основной магнитной фазы 2:14:1. Кроме зерен основной фазы (А) можно наблюдать часть зерен, обедненных Nd и Pr (фаза А'). В тройных стыках зерен обнаруживается некоторое рассложение фазы Б на компоненты Б', Б'' и Г (вставка на рис. 6б), вероятно, связанное с перераспределением химических элементов. На рентгеновской дифрактометрии не удалось обнаружить вклады от составляющих межзеренной фазы Б', Б'' и Г (рис. 5б). Ранее результаты исследований температурных зависимостей магнитной восприимчивости позволили выявить аномалию на кривой вблизи 90 °С, вероятно связанную с наличием вклада от включений магнитомягкой фазы  $(\text{Nd}, \text{Pr})_2(\text{Fe}, \text{Ga})_{17}$  в межзеренной области (рис. 3б). Двухступенчатая ТО приводит к более однородному распределению по размерам зерна (рис. 6г), увеличению площади зернограничных фаз до 10 % (рис. 7б) и отсутствию зерен ос-

новной магнитной фазы 2:14:1 (А), обедненных Nd и Pr. Вероятно, при  $T_2 = 480$  °С в межзеренной области происходит формирование фазы  $(\text{Nd}, \text{Pr})_6(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Al})_{13}\text{Ga}$  [2–5, 8–16] благодаря заимствованию атомов Fe, Nd и Pr из обогащенных редкоземельными элементами соседних магнитомягких фаз. В результате это способствует снижению намагниченности фаз по границам зерен. Можно предположить, что наблюдаемая после ТО<sub>2</sub> фазовая перестройка приводит к улучшению магнитной изоляции зерен фазы 2:14:1 за счет ослабления межзеренного обменного взаимодействия. Кроме того, улучшение смачиваемости зерен поверхности жидкой фазой при спекании за счет легирующего элемента галлия [33] положительно влияет на магнитную изоляцию зерен. В результате двухступенчатой ТО значение  $_{\text{M}}H_c$  возрастает до 17.9 кЭ. Слабое увеличение  $_{\text{M}}H_c$  до значения 16.8 кЭ после одноступенчатой ТО (рис. 6в) можно объяснить рядом причин. Во-первых, отсутствует однородность по составу основной магнитной фазы 2:14:1 (А). В микроструктуре обнаруживаются зерна, обедненные редкоземельными элементами. Во-вторых, определено повышенное значение среднего размера зерна (рис. 7а) и меньшая площадь зернограничных фаз (рис. 7б). Кроме того, магнит имеет пониженное значение параметра прямоугольности кривой размагничивания  $S$  (рис. 1б). В-третьих, вероятно, в результате одноступенчатой ТО при  $T_2 = 480$  °С по сравнению с двухступенчатой формируется пониженное количество фазы  $(\text{Nd}, \text{Pr})_6(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Al})_{13}\text{Ga}$  в границе зерен и тройных стыках. Однако, известно, что значительное увеличение содержания фазы  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}\text{Ga}$  в тройных стыках приводит к уменьшению остаточной намагниченности и снижению параметра прямоугольности кривой размагничивания  $S$  [4, 34].

#### 4. Температурная стабильность магнитных свойств

Одним из главных прикладных аспектов работы является достижение соответствия уровня свойств магнитов, изготовленных на основе сплава  $(\text{Nd}, \text{Pr})-(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Al}, \text{Ga})-\text{B}$ , и их температурной стабильности уровня свойств класса магнитов  $(\text{Nd}, \text{Dy})-\text{Fe}-\text{B}$ , традиционно используемого в магнитных системах ветроэлектрогенераторов. Постоянные магниты для применения в магнитных системах ветроэлектрогенераторов должны обеспечивать следующие магнитные характеристики при комнатной температуре:  $B_r > 12.8$  кГс,  $_{\text{B}}H_c > 12$  кЭ,  $_{\text{M}}H_c > 17$  кЭ,  $(BH)_{\text{max}} > 40$  МГсЭ. При этом параметры температурной стабильности магнитных свойств в диапазоне рабочей температуры магнита

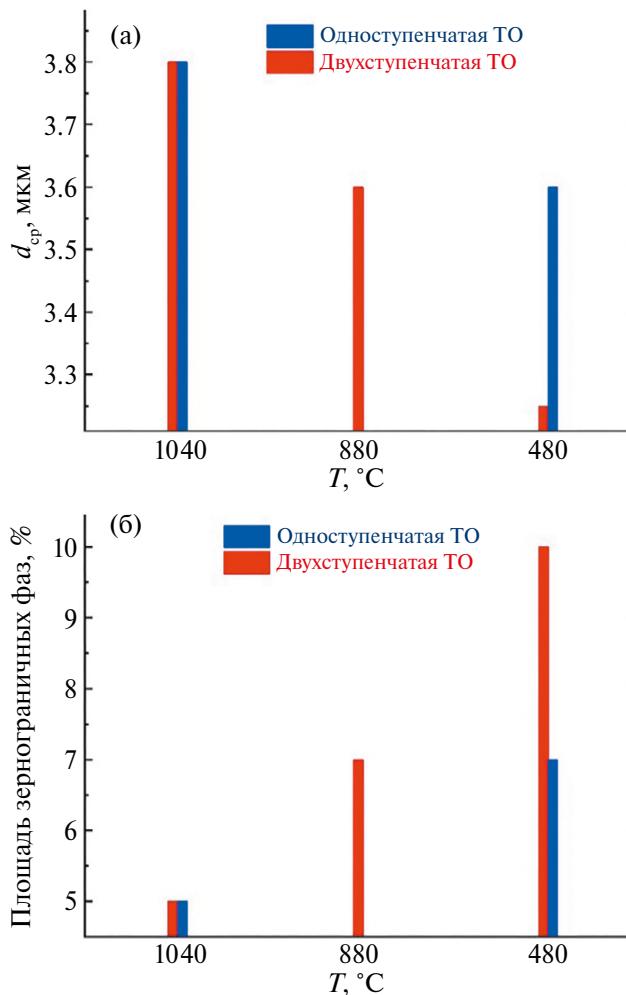


Рис. 7. Диаграммы значений среднего размера зерна (а) и площади зернограницых фаз (б) магнитов при ТО по одноступенчатой и двухступенчатой схемам.

$T_{\text{раб.}} = 23\text{--}120^\circ\text{C}$  должны соответствовать температурным коэффициентам остаточной индукции ( $\alpha$ ) и коэрцитивной силы по намагниченности ( $\beta$ ), по абсолютному значению не превышающими значения  $-0.11\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  и  $-0.65\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , соответственно.

Кривые размагничивания магнита из сплава состава  $(\text{Nd}, \text{Pr})_{31.9}\text{Fe}_{\text{oct.}}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Al}, \text{Ga})_{1.5}\text{B}_{0.8}$  (рис. 8) были измерены в диапазоне температур от комнатной до  $120^\circ\text{C}$ . Температурные коэффициенты  $\alpha$  и  $\beta$  рассчитаны по формулам (1) и (2), соответственно. Получены следующие значения:  $\alpha = -0.11\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $\beta = -0.54\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ :

$$\alpha = (B_r(120^\circ\text{C}) - B_r(23^\circ\text{C})) / (120 - 23); \quad (1)$$

$$\beta = (H_c(120^\circ\text{C}) - H_c(23^\circ\text{C})) / (120 - 23). \quad (2)$$

Оценка экономического эффекта с учетом рыночной стоимости металлов показывает, что легирование сплава галлием и частичное заме-

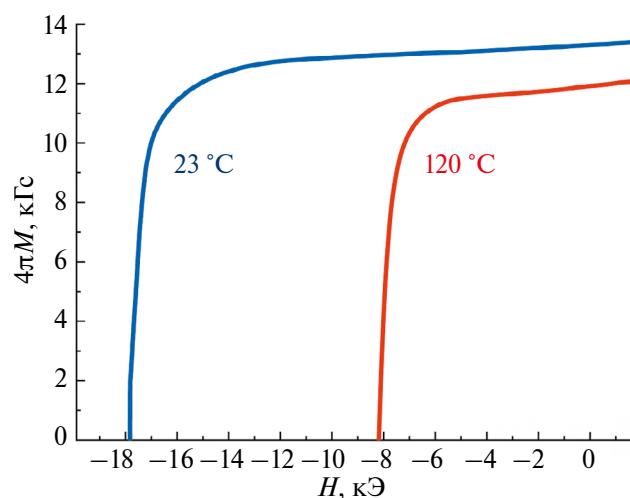


Рис. 8. Кривые размагничивания постоянного магнита из сплава состава  $(\text{Nd}, \text{Pr})_{31.9}\text{Fe}_{\text{oct.}}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Al}, \text{Ga})_{1.5}\text{B}_{0.8}$ .

щение Nd менее дорогостоящим и дефицитным Pr по сравнению с Dy позволяет снизить стоимость исходного сплава.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено детальное исследование влияния режимов термообработки на гистерезисные магнитные свойства и микроструктуру магнитов из сплава  $(\text{Nd}, \text{Pr})_{31.9}\text{Fe}_{\text{oct.}}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Al}, \text{Ga})_{1.5}\text{B}_{0.8}$  (вес. %), изготовленных по низкокислородной технологии.

Получены следующие основные результаты:

1. Подтверждена обратимость магнитных свойств магнитов системы  $(\text{Nd}, \text{Pr})-(\text{Fe}, \text{Ga})-\text{B}$  в интервале температур  $T_{\text{cn}} \leftrightarrow T_2$  [18, 19]. Это обстоятельство было положено в методическую основу выполнения эксперимента: после дополнительной закалки от  $T_{\text{cn}}$  магнитов проводили термообработки при различных температурах отжига. Вместе с тем обнаружено, что без закалки от  $T_{\text{cn}}$  обратимость магнитных свойств в интервале температур  $T_1 \leftrightarrow T_2$  отсутствует.

2. Показан положительный эффект влияния  $\text{TO}_1$  при  $T_1 = 880^\circ\text{C}$  на повышение коэрцитивной силы при выполнении термообработки по двухступенчатой схеме ( $\text{TO}_1 + \text{TO}_2$ ) по сравнению с одностепенчатой ( $\text{TO}_2$ ).

3. Включение  $\text{TO}_1$  в двухступенчатую схему термообработки оказывает существенное влияние на микроструктуру магнита. В результате  $\text{TO}_2$  при  $T_2 = 480^\circ\text{C}$ , вероятно, происходит формирование фазы  $(\text{Nd}, \text{Pr})_6(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Al})_{13}\text{Ga}$  в тройных стыках зерен и границе зерна за счет заимствования атомов Fe, Nd и Pr из соседних магнитомягких фаз в межзеренной области, со-

проводящем повышением значения  $H_c$  до 17.9 кЭ. Можно предположить, что такая фазовая перестройка приводит к снижению намагниченности фаз по границам зерен, улучшению магнитной изоляции зерен фазы 2:14:1 вследствие ослабления межзеренного обменного взаимодействия.

4. Легирование галлием сплава без содержания тяжелых редкоземельных элементов позволило снизить стоимость исходного сплава для изготовления постоянных магнитов и получить свойства ( $B_p = 13.2$  кГс,  $H_c = 17.9$  кЭ,  $H_{cr} = 12.5$  кЭ,  $(BH)_{max} = 42.4$  МГсЭ,  $\alpha = -0.11\%/\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\beta = -0.54\%/\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), соответствующие уровню свойств магнитов (Nd, Dy)-Fe-B, используемых для производства магнитных систем ветроэлектрогенераторов.

Рентгеноструктурные исследования проведены с использованием оборудования ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 24-12-20025, <https://rscf.ru/project/24-12-20025/>) и Правительства Свердловской области. Спеченые магниты были изготовлены в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема “Магнит”, № 122021000034-9) на Уральском электромеханическом заводе по методу, описанному в разделе “Методика эксперимента”.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Vasilenko D.Y., Shitov A.V., Bratushev D.Y., Podkorytov K.I., Popov A.G., Gaviko V.S., Golovnya O.A. Magnetic hysteresis properties and microstructure of high-coercivity (Nd,Dy)-Fe-B magnets with Dy less than 10 wt% and low oxygen // Phys. Met. Metal. 2022. V. 123. № 2. P. 145–154.
- Sasaki T.T., Ohkubo T., Takada Y., Sato T., Kato A., Kaneko Y., Hono K. Formation of non-ferromagnetic grain boundary phase in a Ga-doped Nd-rich Nd-Fe-B sintered magnet // Scripta Mater. 2016. V. 113. P. 218–221.
- Xu X.D., Sasaki T.T., Li J.N., Dong Z.J., Sepehri-Amin H., Kim T.H., Ohkubo T., Schrefl T., Hono K. Microstructure of a Dy-free Nd-Fe-B sintered magnet with 2 T coercivity // Acta Mater. 2018. V. 156. P. 146–157.
- Sasaki T.T., Takada Y., Okazaki H., Ohkubo T., Nakamura T., Sato T., Kato A., Kaneko Y., Hono K. Role of Ga on the high coercivity of Nd-rich Ga-doped Nd-Fe-B sintered magnet // J. Alloys Compd. 2019. V. 790. P. 750–759.
- Huang Q., Jiang Q., Shi Y., Rehman S. Ur, Wei X., Li Z., Shi D., Xu D., Zhong Z. Enormous improvement of the coercivity of Ga and Cu co-doping Nd-Fe-B sintered magnet by post-sinter annealing // J. Alloys Compd. 2022. V. 894. 162418.
- Huang Q., Jiang Q., Shi Y., Rehman S. Ur, Shi D., Fu G., Li Z., Xu D., Chen D., Zhong Z. The influence of Gallium doping on the magnetic performance and microstructure of Nd-Fe-B sintered magnets // JM-MM. 2022. V. 552. 169242.
- Zhu J., Ding G., Jin L., Jin Z., Zheng B., Guo S., Chen R., Yan A. Effects of Nd-Ga intergranular addition on microstructure and magnetic properties of heavy-rare-earth-free Nd-Fe-B sintered Magnets // J. Rare Earths. 2022. V. 40. P. 924–929.
- Xu X.D., Dong Z.J., Sasaki T.T., Tang X., Sepehri-Amin H., Ohkubo T., Hono K. Influence of Ti addition on microstructure and magnetic properties of a heavy-rare-earth-free Nd-Fe-B sintered magnet // J. Alloys Compd. 2019. V. 806. P. 1267–1275.
- Enokido Y., Miwe M., Goto S., Fujikawa Y. Effects of grain boundary phase on coercivity of dysprosium-free rare earth magnet // Mater. Trans. 2016. V. 57. № 11. P. 1960–1965.
- Ding G., Guo S., Chen L., Di J., Song J., Chen R., Lee D., Yan A. Coercivity enhancement in Dy-free sintered Nd-Fe-B magnets by effective structure optimization of grain boundaries // J. Alloys Compd. 2018. V. 735. P. 795–801.
- Billington D., Okazaki H., Toyoki K., Kotani Y., Takada Y., Sato T., Kaneko Y., Kato A., Sasaki T. T., Ohkubo T., Hono K., Nakamura T. Relationship between the microstructure, local magnetism and coercivity in Ga-containing Nd-Fe-B sintered magnets // Acta Mater. 2021. V. 205. 116517.
- Li J.Q., Zhang W.H., Yu Y.J., Liu F.S., Ao W.Q., Yan J.L. The isothermal section of the Nd-Fe-Ga ternary system at 773K // J. Alloys Compd. 2009. V. 487. P. 116–120.
- Gabay A., Zhang Y., Hadjipanayis G. Effect of very small additions on the coercivity of Dy-free Nd-Fe-(Co)-B magnets // JMMM. 2002. V. 238. P. 226–232.
- Bernardi J., Fidler J. Preparation and TEM-study of sintered Nd-Fe-B-Ga-Nb magnets // IEEE Trans. Magn. 1993. V. 29. P. 2773–2775.
- De Groot C.H., Buschow K. H. J., de Boer F. R., de Kort K. Two-powder Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B magnets with DyGa-addition // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. P. 388–393.
- Fidler J., Groiss C., Tokunaga M. The influence of Ga-substitution on the coercivity of Nd-(Fe,Co)-B sintered permanent magnets // IEEE Trans. Magn. 1990. V. 26. P. 1948–1950.
- Vasilenko D.Y., Shitov A.V., Bratushev D.Y., Podkorytov K.I., Gaviko V.S., Golovnya O.A., Popov A.G. Magnetics hysteresis properties and microstructure of high-energy (Nd,Dy)-Fe-B magnets with low oxygen content // Phys. Met. Metal. 2021. V. 122. № 12. P. 1173–1182.
- Woodcock T.G., Bittner F., Mix T., Müller K.-H., Sawatzki S., Gutfleisch O. On the reversible and fully repeatable increase in coercive field of sintered Nd-Fe-B magnets following post sinter annealing // JM-MM. 2014. V. 360. P. 157–164.

19. *Fu S., Liu X., Jin J., Zhang Z., Liu Y., Yan M.* Magnetic properties evolution with grain boundary phase transformation and their growth in Nd–Fe–Cu–Ga–B sintered magnet during post-sinter annealing process // *Intermetallics*. 2021. V. 137. 107303.
20. *Okamoto S., Miyazawa K., Yomogita T., Kikuchi N., Kitakami O., Toyoki K., Billington D., Kotani Y., Nakamura T., Sasaki T.T., Ohkubo T., Hono K., Takada Y., Sato T., Kaneko Y., Kato A.* Temperature dependent magnetization reversal process of a Ga-doped Nd–Fe–B sintered magnet based on first-order reversal curve analysis // *Acta Mater.* 2019. V. 178. P. 90–98.
21. *Branagan D.J., Kramer M.J., Tang Y.L., McCallum R.W.* Maximizing loop squareness by minimizing gradients in the microstructure // *J. Appl. Phys.* 1999. V. 85. P. 5923–5925.
22. *Perigo E.A., Takiishi H., Motta C.C., Faria R.N.* Microstructure and squareness factor: A quantitative correlation in (Nd,Pr)FeB sintered magnets // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 102. 113912.
23. *Haavisto M., Kankaanpää H., Santa-Nokki T., Tuominen S., Paju M.* Effect of stabilization heat treatment of time-dependent polarization losses in sintered Nd–Fe–B permanent magnets // *EPJ Web of Conf.* 2013. V. 40. 06001.
24. *Popov A.G., Kolodkin D.A., Gaviko V.S., Vasilenko D.Yu., Shitov A.V.* Structure and Properties of R-(Fe,Co)–B (R=Nd,Dy,Ho) permanent magnets with low temperature coefficient of induction // *Met. Sci. Heat Treatment*. 2018. V. 60. P. 528–533.
25. *Pandian S., Chandrasekaran V., Markandeyulu G., Iyer K.J.L., Rama Rao K.V.S.* Effect of Al, Cu, Ga, and Nb additions on the magnetic properties and microstructural features of sintered NdFeB // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 92. № 10. P. 6082–6086.
26. *Zhou Q., Li W., Hong Y., Zhao L., Zhong X., Yu H., Huang L., Liu Z.* Microstructure improvement related coercivity enhancement for sintered NdFeB magnets after optimized additional heat treatment // *J. Rare Earths*. 2018. V. 36. P. 379–384.
27. *Li J., Tang X., Sepehri-Amin H., Sasaki T.T., Ohkubo T., Hono K.* Angular dependence and thermal stability of coercivity of Nd-rich Ga doped Nd–Fe–B sintered magnet // *Acta Mater.* 2020. V. 187. P. 66–72.
28. *Schobinger-Papamantellos P., Buschow K.H.J., Ritter C.* Magnetic ordering of the  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{13-x}\text{Ga}_{1+x}$  ( $x=0,1$ ) and  $\text{Pr}_6\text{Fe}_{13-x}\text{Ga}_{1+x}$  ( $x=0,1$ ) compounds: a neutron diffraction study // *J. Alloys Compd.* 2003. V. 359. P. 10–21.
29. *Schobinger-Papamantellos P., Ritter C., Buschow K.H.J.* On the magnetic ordering of  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{13-x}\text{Al}_{1+x}$  ( $x=1–3$ ) and  $\text{La}_6\text{Fe}_{11}\text{Al}_3$  compounds // *JMMM*. 2003. V. 260. P. 156–172.
30. *Grieb B., Pithan C., Henig E.Th., Petzow G.* Replacement of Nd by an intermetallic phase in the intergranular region of Fe–Nd–B sintered magnets // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 70. № 10. P. 6354–6356.
31. *Popov A.G., Belozerov E.V., Pyzanova T.Z., Ermolenko A.S., Gaviko V.S., Lapina T.P., Shchukina L.V.* Effect of boron concentration on the magnetic hysteresis properties and the structure of R–Fe–B–Cu (R=Pr,Nd) // *Phys. Met. Metal.* 1992. V. 74. № 5. P. 465–470.
32. *Matsuura Y., Hoshijima J., Ishii R.* Relation between  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  grain alignment and coercive force decrease ratio in NdFeB sintered magnets // *JMMM*. 2013. V. 336. P. 88–92.
33. *Knoch K.G., Grieb B., Henig E.-Th., Kronmuller H., Petzow G.* Upgraded Nd–Fe–B–AD (AD = Al, Ga) magnets: wettability and microstructure // *IEEE Trans. on Magn.* 1990. V. 26. № 5. P. 1951–1953.
34. *Soderznik M., Sepehri-Amin H., Sasaki T.T., Ohkubo T., Takada Y., Sato T., Kaneko Y., Kato A., Schrefl T., Hono K.* Magnetization reversal of exchange-coupled and exchange-decoupled Nd–Fe–B magnets observed by magneto-optical Kerr effect microscopy // *Acta Mater.* 2017. V. 135. P. 68–76.

## INCREASING THE COERCIVITY OF (Nd, Pr)–(Fe, Co, Cu, Al, Ga)–B MAGNETS WITHOUT ADDING HEAVY RARE EARTH ELEMENTS

**D. A. Kolodkin<sup>1,\*</sup>, A. V. Protasov<sup>1</sup>, O. A. Golovnya<sup>1</sup>, L. A. Stashkova<sup>1</sup>, V. S. Gaviko<sup>1</sup>,  
D. Y. Vasilenko<sup>2</sup>, D. Y. Bratushev<sup>2</sup>, A. V. Shitov<sup>1,2</sup>, and A. G. Popov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia*

<sup>2</sup>*Ural Electromechanical Plant (UEMP JSC), Ekaterinburg, 620137 Russia*

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

The effect of various heat treatments on the magnetic properties and microstructure of magnets manufactured using low-oxygen technology from the alloy  $(\text{Nd}, \text{Pr})_{31.9}\text{Fe}_{\text{bal}}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Al}, \text{Ga})_{1.7}\text{B}_{0.8}$  (wt%) has been studied. It has been shown that two-stage heat treatment leads to a significant increase in the coercive force of the magnets compared to the single-stage one. The obtained magnets have the properties ( $B_r = 13.2$  kG,  $_{\text{M}}H_c = 17.9$  kOe,  $_{\text{B}}H_c = 12.5$  kOe,  $(BH)_{\text{max}} = 42.4$  MGoe,  $\alpha = -0.11\%/\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\beta = -0.54\%/\text{ }^\circ\text{C}$ ) corresponding to the properties of (Nd, Dy)–Fe–B magnets used to produce magnetic systems of wind turbines. The use of Pr and Ga makes it possible to reduce the cost of the initial alloy compared to alloys with Dy.

**Keywords:** Nd–Fe–B, permanent magnet, coercive force

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.293'6:539.25

СТРУКТУРА СВЕРХПРОВОДЯЩИХ СЛОЕВ В КОМПОЗИТАХ  
С ВНУТРЕННИМИ ИСТОЧНИКАМИ ОЛОВА В ЗАВИСИМОСТИ  
ОТ ДИАМЕТРА ПРОВОДА

© 2024 г. Е. Н. Попова<sup>a,\*</sup>, И. Л. Дерягина<sup>a</sup>, Е. И. Патраков<sup>a</sup>, А. С. Цаплева<sup>b</sup>,  
И. М. Абдуханов<sup>b</sup>, Н. В. Коновалова<sup>b</sup>, М. В. Алексеев<sup>b</sup>

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

<sup>b</sup>АО Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов  
им. акад. А. А. Бочвара, ул. Рогова, 5а, Москва, 123098 Россия

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

Поступила в редакцию 05.06.2024 г.

После доработки 22.07.2024 г.

Принята к публикации 18.08.2024 г.

Методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии исследована структура сверхпроводящих слоев в композитах с внутренними источниками олова и распределенным Nb барьером. Показано, что внешний диаметр композита (1 мм, 0,7 мм и 0,5 мм) оказывает влияние на морфологию, размер зерен и состав слоев сверхпроводящей фазы Nb<sub>3</sub>Sn, формирующихся при реакционной термообработке по режиму 370°C, 100 ч + 665°C, 40 ч. Остаточный ниобий обнаружен в 10% субэлементов в образце Ø 1 мм, 4% в образце Ø 0,7 мм и 0,8% в образце Ø 0,5 мм. Минимальный средний размер зерен Nb<sub>3</sub>Sn наблюдается в композите диаметром 0,7 мм.

**Ключевые слова:** многоволоконные сверхпроводники, внутренний источник олова, диффузионный отжиг, структура, электронная микроскопия

**DOI:** 10.31857/S0015323024120145, **EDN:** IHZOZT

ВВЕДЕНИЕ

Многоволоконные сверхпроводящие композиты на основе соединения Nb<sub>3</sub>Sn применяются в устройствах для создания сильных магнитных полей, в частности, в крупнейшем ускорителе заряженных частиц — Будущем Колыцевом Коллайдере (Future Circular Collider — FCC) [1]. Требования к таким сверхпроводникам постоянно возрастают и, несмотря на значительный прогресс последних лет, задача по достижению высокой токонесущей способности, соответствующей техническим требованиям к сверхпроводящим материалам для магнитных систем современных ускорителей, остается актуальной. В частности, согласно техническим требованиям к FCC плотность критического тока  $J_c$  сверхпроводящих (СП) стрендов должна быть выше 1500 A/mm<sup>2</sup> в магнитном поле 16 Тл при температуре 4,2 K [2]. Высокая токонесущая способность СП провода обеспечивается не только достаточным количеством сверхпроводящей фазы, но и ее качеством, а именно — однородной нанокристаллической структурой

фазы Nb<sub>3</sub>Sn с минимальными значениями среднего размера зерна и близким к стехиометрии составом [3]. Известно, что основными центрами пиннинга в композитах на основе Nb<sub>3</sub>Sn являются границы зерен сверхпроводящей фазы [4], поэтому для повышения  $J_c$  необходимо увеличивать плотность границ, т. е., измельчать зерно. Не менее важным является и состав фазы Nb<sub>3</sub>Sn, которая существует в диапазоне от 18 до 25 ат. % Sn [5]. При этом критическая температура сверхпроводящего перехода  $T_c$  и верхнее критическое поле  $H_{c2}$  достигают максимума при 24,5 ат. % Sn [6]. Состав фазы Nb<sub>3</sub>Sn изменяется по сечению сверхпроводящего слоя в зависимости от ее морфологии. Так, например, в изготовленных по бронзовой технологии композитах концентрация Sn достигает 24,5 ат. % в равноосных зернах, прилегающих к бронзовой матрице, и понижается до 18 ат. % в столбчатых зернах, прилегающих к остаточному ниобию [7]. В композитах, изготовленных по методу внутреннего источника олова, концентрация Sn в сверхпроводящей фазе изменяется от 24,5 до 21,5 ат. % в зависимости от

расстояния до источника олова [8]. Как правило, композиты с внутренним источником олова характеризуются более высокой концентрацией Sn в сверхпроводящих слоях по сравнению с «бронзовыми» проводниками, благодаря чему в них достигается более высокая плотность критического тока, несмотря на более крупные размеры зерен Nb<sub>3</sub>Sn [9, 10]. Для повышения  $J_c$  применяют легирование, в основном титаном или tantalом, и подбирают оптимальные режимы термообработки, которые обеспечивают формирование достаточного количества сверхпроводящей фазы при сохранении в ней мелких зерен [11–14]. Отметим, что в Российских научных журналах композиты с внутренним источником олова называют ВИП-композиты (сокр. от внутреннего источника питания) [13]. В ВИП-проводниках применяют как минимум двухступенчатую реакционную термообработку, при которой на низкотемпературном этапе происходит растворение олова из источника в медной матрице, а на высокотемпературном этапе формируется мелкодисперсная фаза Nb<sub>3</sub>Sn [11, 14].

Существенную роль в достижении высокой токонесущей способности многоволоконных сверхпроводников играет конструкция и материал диффузационных барьеров, для изготовления которых используют Nb, Ta или их сочетание. Диффузационные барьеры необходимы для того, чтобы препятствовать диффузии Sn в стабилизирующую медь во время диффузационного отжига (реакционной термообработки) [15–17]. Современные сверхпроводники с внутренними источниками олова состоят из субэлементов, представляющих собой источник олова, окруженный группой Nb волокон, в медной оболочке. При диффузионном отжиге происходит образование фазы Nb<sub>3</sub>Sn, сопровождающееся расширением Nb волокон в поперечном сечении, что в конечном итоге приводит к образованию монолитного кольца фазы Nb<sub>3</sub>Sn [18].

Наряду с достаточно высокой критической плотностью тока в сильных магнитных полях, важным является и параметр RRR (Residual Resistivity Ratio — отношение значений электросопротивления меди при 273 и 20 K), высокие значения которого необходимы для стабильной работы кабеля и его устойчивости к тепловым возмущениям. Параметр RRR зависит от чистоты стабилизирующей меди и кроме того, на него влияют такие конструктивные и технологические параметры стренда, как толщина диффузационных барьеров и режимы диффузационных отжигов. Например, в СП-стрендах, изготовленных по методу ВИП, уменьшение толщины диффузационных Nb барьеров приводит к заметно боль-

шему снижению RRR после одной и той же реакционной термообработки [19]. Кроме того, в сверхпроводниках, изготовленных как по ВИП, так и по «бронзовой» технологии, параметр RRR понижается при увеличении длительности диффузионных отжигов [19, 20, 21].

В современных ВИП-проводниках, предназначенных для высокополевых магнитов, применяют два типа конструкции, отличающиеся геометрией диффузионных барьеров. В первом варианте единый барьер отделяет ниобиевые волокна в медной матрице от внешней стабилизирующей меди. Во втором случае — стренды с распределенным барьером — группы сверхпроводящих волокон (субэлементы) окружают индивидуальным барьером, и в центре каждого субэлемента располагают источник олова [16, 19].

В настоящей работе исследованы экспериментальные образцы СП-стрендов с распределенным ниобиевым барьером. Образцы отличались диаметром и, соответственно, задачей исследования являлось установление влияния внешнего диаметра стренда на структуру сверхпроводящих слоев, формирующихся на финальном этапе реакционной термообработки (РТО) 370°C, 100 ч + 665°C, 40 ч. Этот режим был выбран, исходя из того, что по данным [19] уменьшение диаметра стренда при такой обработке сопровождается понижением RRR, и необходимо было выяснить, связано ли это только с состоянием Nb барьера, или еще и с изменением структуры сверхпроводящих слоев. Кроме того, на образце Ø 1 мм было изучено влияние температуры и длительности второй ступени РТО на критическую температуру сверхпроводящего перехода.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

Исследованные в настоящей работе экспериментальные образцы стрендов на основе Nb<sub>3</sub>Sn изготовлены методом внутреннего источника олова на АО ЧМЗ (Акционерное общество “Чепецкий механический завод”) по технологии, разработанной АО ВНИИНМ. Стренды диаметром 1.0, 0.7 и 0.5 мм состоят из 120 субэлементов с отношением объемных долей Nb к Sn 2.8 (за исключением Nb барьера). Ниобиевые волокна легированы 1.4 at.% Ti. Более подробно конструкция этих стрендов описана в [19], а основные конструкционные параметры (до реакционной термообработки) приведены в табл. 1. Образцы отжигали в вакууме по режиму 370°

Для исследования структуры применяли методы сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии с использо-

**Таблица 1.** Конструкционные параметры образцов

№ п/п обр.	Внешний $\varnothing$ , мм	$\varnothing$ СЭ <sup>1</sup> , мкм	$\varnothing$ ИО <sup>2</sup> , мкм	Толщина барьера, мкм
1	1.0	57	27	2.8
2	0.7	40	19	2.0
3	0.5	29	13	1.4

<sup>1</sup>СЭ — субэлемент, <sup>2</sup>ИО — источник олова.

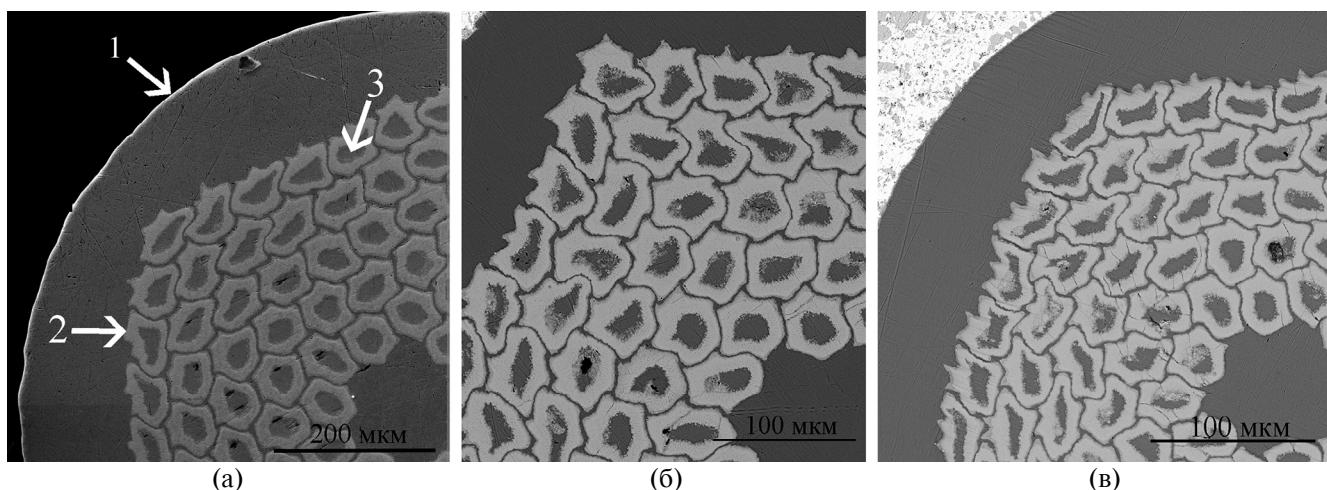
ванием микроскопов Inspect F (FEI) с приставкой EDAX для рентгеноспектрального микронализа, Jeol JSM-7401F и JEM-200 CX (JEOL). СЭМ-исследование проводили на поперечных и продольных шлифах и на изломах образцов. Изломы получали в жидким азоте непосредственно перед СЭМ-исследованием. Изображения изломов обрабатывали в графическом редакторе с применением метода случайных секущих для определения среднего размера зерен фазы Nb<sub>3</sub>Sn. Для ПЭМ-исследований механически утоненные продольные отрезки проволоки полировали в смеси кислот (3 ч HNO<sub>3</sub> + 2 ч H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 ч HF). Полученные снимки зернистой структуры слоев Nb<sub>3</sub>Sn обрабатывались программой SIAMS-600, с помощью которой строились гистограммы распределения зерен по размерам.

Перед проведением РТО образцы для определения плотности критического тока  $J_c$  монтировали на специальные цилиндрические оправки, а для определения критической температуры перехода  $T_c$  помещали в индивидуальные кварцевые ампулы. После РТО проведены транспортные измерения критического тока при 4.2 К 4-контактным методом (в соответствии со стандартом IEC 61788-2) по критерию электрического поля 0.1 мкВ/см и транспортные измерения

критической температуры 4-контактным методом (в соответствии со стандартом IEC 61788-10) по критерию середины сверхпроводящего перехода ( $T_{c0.5}$ ). Измерения критического тока проводили в Лаборатории Сильных магнитных полей (г. Гренобль, Франция) в диапазоне магнитных полей от 12 до 20 Тл при 4.2 К.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поперечные сечения образцов представлены на рис. 1. Основные элементы конструкции стрендов — слой стабилизирующей меди (1), один из 120 субэлементов стренда (2) и источник олова в центре субэлемента (3) отмечены цифрами на рис. 1а. Субэлементы, изначально имеющие форму правильных шестиугольников, при деформации несколько искажаются, и эти искажения сохраняются после РТО по режиму 370°C, 100 ч + 665°C, 40 ч. С увеличением степени деформации и, соответственно, уменьшением диаметра провода эти искажения увеличиваются. Так, в образце 1 диаметром 1.0 мм субэлементы вытянутой формы располагаются только в периферийных рядах, граничащих со слоем стабилизирующей меди (рис. 1а). В образце диаметром



**Рис. 1.** СЭМ-изображения (в режиме Z-контраст) фрагментов шлифов поперечных сечений образцов 1 ( $\varnothing$  1.0 мм) (а), 2 ( $\varnothing$  0.7 мм) (б) и 3 ( $\varnothing$  0.5 мм) (в) после РТО 370°C, 100 ч + 665°C, 40 ч. На рис. 1а стрелками отмечены: 1 — стабилизирующая медь; 2 — субэлемент; 3 — источник олова.

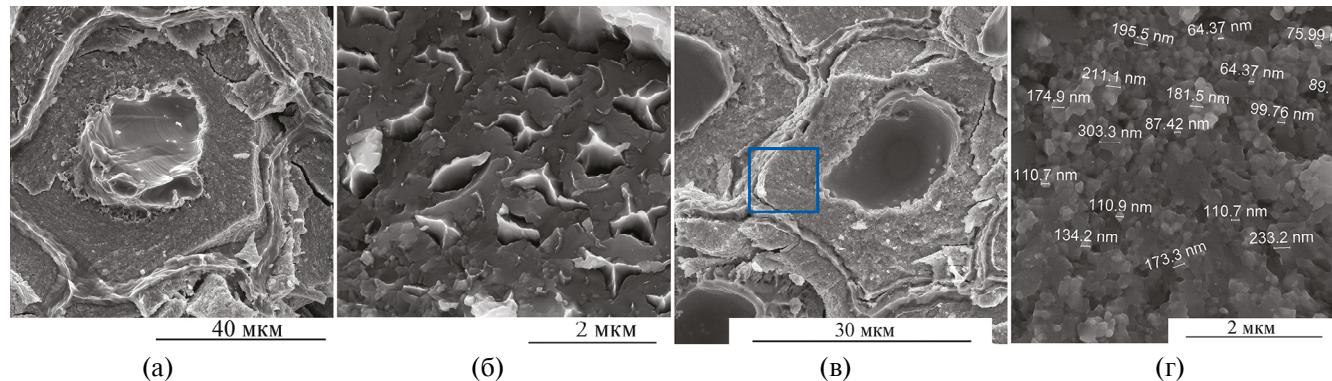


Рис. 2. Фрагменты изломов образцов 1 —  $\varnothing$  1.0 мм (а), 2 —  $\varnothing$  0.7 мм (б) и 3 —  $\varnothing$  0.5 мм (в, г) после РТО 370°C, 100 ч + 665°C, 40 ч. На рис. 2г — структура слоя Nb<sub>3</sub>Sn, выделенного рамкой на рис. 2в.

0.7 мм субэлементы с искаженной неравноосной формой располагаются не только в периферийных, но и в центральных рядах субэлементов стренда (рис. 1б). А в образце диаметром 0.5 мм форма всех субэлементов, расположенных как на периферии, так и в центре образца, сильно искажена (рис. 1в). Степень искаженности СЭ оценивали по максимальному аспектному соотношению (aspect ratio — AR) продольной и попоперечной осей каждого из субэлементов, а также по доле субэлементов с величиной AR > 1.2. В исследованных образцах при уменьшении диаметра от 1.0 до 0.7 и 0.5 мм максимальное AR возрастало от 1.4 до 1.6 и 3.0, а доля искаженных субэлементов — от 30% (обр. 1) до 60% (обр. 2) и 80% в образце 3.

Результаты фрактографических исследований представлены на рис. 2. Очевидно, что после РТО 370°C, 100 ч + 665°C, 40 ч большая часть Nb волокон во всех трех образцах превращаются в фазу Nb<sub>3</sub>Sn, образующую монолитное кольцо вокруг источника олова, окруженное Nb барьером (рис. 2а). Тем не менее встречаются отдельные волокна с остаточным ниобием в центральной части (рис. 2б). Эти участки отличаются вязким изломом остаточного ниobia в отличие от хрупкого излома зерен фазы Nb<sub>3</sub>Sn. С уменьшением диаметра провода волокна ниobia прорабатываются более полно и количество остаточного ниobia уменьшается. Согласно анализу СЭМ-изображений изломов, количество субэлементов с остаточным Nb уменьшается от 10% в образце 1 ( $\varnothing$  1.0 мм) до 4 и 0.8% в образцах 2 ( $\varnothing$  0.7 мм) и 3 ( $\varnothing$  0.5 мм) соответственно. Максимальная проработка волокон в композитах минимального диаметра 0.5 мм является позитивным фактором с точки зрения повышения доли сверхпроводящей фазы в стренде. Однако слой Nb<sub>3</sub>Sn в тех субэлементах, где он сформирован полностью, характеризуется большим количеством крупных равносных зерен (рис. 2в),

размер которых превышает 100 нм, а у некоторых зерен достигает 200 и даже 300 нм. Наличие таких крупных зерен является негативным фактором, приводящим к увеличению среднего размера зерна, снижению площади межзеренных границ и, как следствие этого, к снижению силы пиннинга.

Согласно данным рентгеноспектрального микроанализа, по мере уменьшения диаметра стрендов от 1.0 мм до 0.7 мм и 0.5 мм, средняя концентрация олова в слоях Nb<sub>3</sub>Sn после РТО возрастает от 23.7 до 24.1 и 25.4 ат.%, а в источниках олова, находящихся в центре субэлементов, уменьшается от 9.7 % до 5.2 и 3.8 мас.% соответственно. Наличие остаточного олова в сердцевине стрендов показывает, что имеется резерв для улучшения стехиометрии сверхпроводящего слоя с помощью оптимизации режимов отжига. При этом нежелательно повышать температуру второй ступени РТО, чтобы избежать увеличения размера зерен. В то же время снижение температуры отжига одновременно с увеличением его длительности при пониженной температуре может способствовать улучшению состава сверхпроводящей фазы, не приводя к росту размера зерен [13].

На образце 1 ( $\varnothing$  1.0 мм) было изучено влияние температуры и длительности второй ступени РТО на критическую температуру сверхпроводящего перехода, определенную по трем уровням амплитуды перехода — 10, 50 и 90% от величины сопротивления в нормальном состоянии ( $T_{c0,1}$ ,  $T_{c0,5}$  и  $T_{c0,9}$ ) (рис. 3).

Установлено, что с увеличением температуры второй ступени РТО  $T_c$  возрастает и проходит через максимум при 700°C (рис. 3а). Возрастание длительности второй ступени термообработки с 40 до 60 ч приводит к увеличению критической температуры с 17.57 до 17.84 K, что свидетельствует об увеличении содержания олова в слое Nb<sub>3</sub>Sn и приближении его состава к сте-

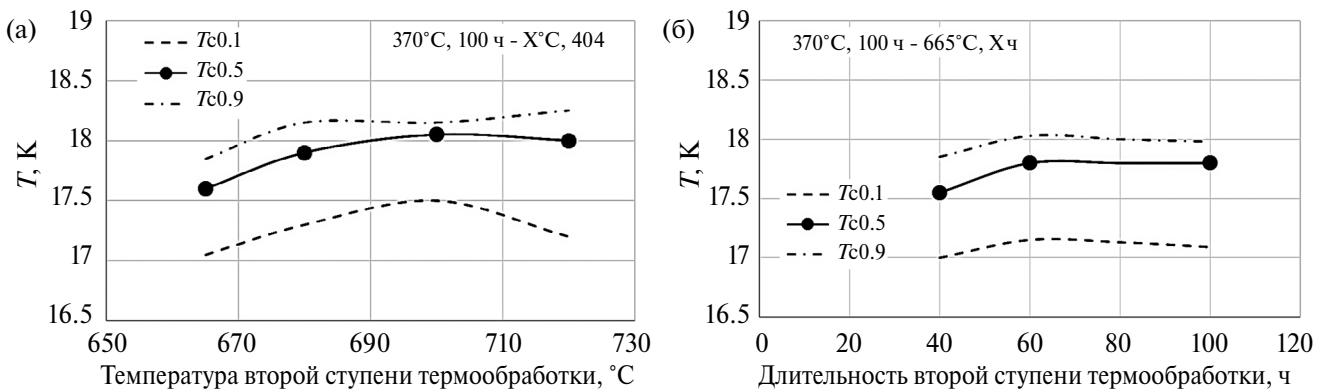


Рис. 3. Критическая температура ( $T_{c0.1}$ ,  $T_{c0.5}$  и  $T_{c0.9}$ ) образца 1 ( $\varnothing$  1.0 мм) в зависимости от температуры (а) и длительности (б) второй ступени термообработки.

хиометрическому. Дальнейшее увеличение длительности отжига до 100 ч не оказывает влияния на  $T_c$  (рис. 3б). Снижение температуры второй ступени РТО с 665 до 650°C при длительности 60 ч приводит к снижению  $T_c$  на 0.10 K, но значение  $T_c$  выше, чем у образца, обработанного по режиму 370°C, 100 ч + 665°C, 40 ч, на 0.17 K и составляет 17.74 K, что свидетельствует о высокой степени стехиометрии сверхпроводящего слоя в этом образце.

Более подробная информация о морфологии сверхпроводящих слоев в стрендах после РТО 370°C, 100 ч + 665°C, 40 ч была получена методом ПЭМ. Поскольку ПЭМ является высоко локализованным методом, то оценивать по данным этого метода общее количество остаточного ниобия, безусловно, было бы некорректно, для этого проведено детальное исследование методом СЭМ, результаты которого описаны выше. Однако, как правило, если остаточного ниобия в образце относительно много, то участки с ним будут встречаться чаще, чем в образцах с более высокой проработкой слоя. Основная задача ПЭМ — оценить такие параметры сверхпроводящего слоя, как средний размер зерен, минимальные и максимальные размеры, разброс по размерам, поскольку все они оказывают влияние на величину и стабильность критических характеристик. При этом методом ПЭМ удалось выявить заметные отличия в сверхпроводящих слоях стрендов разного диаметра.

Структура сверхпроводящего слоя в стренде диаметром 1.0 мм (образец 1) представлена на рис. 4. В этом образце структура отличается высокой неоднородностью — есть много областей с остаточным ниобием, а в областях с образовавшимся слоем Nb<sub>3</sub>Sn наблюдается большой разброс и по размерам, и по форме зерен. Области остаточного ниобия показаны на рис. 4а, б. Видна субзеренная структура ниобия, а на

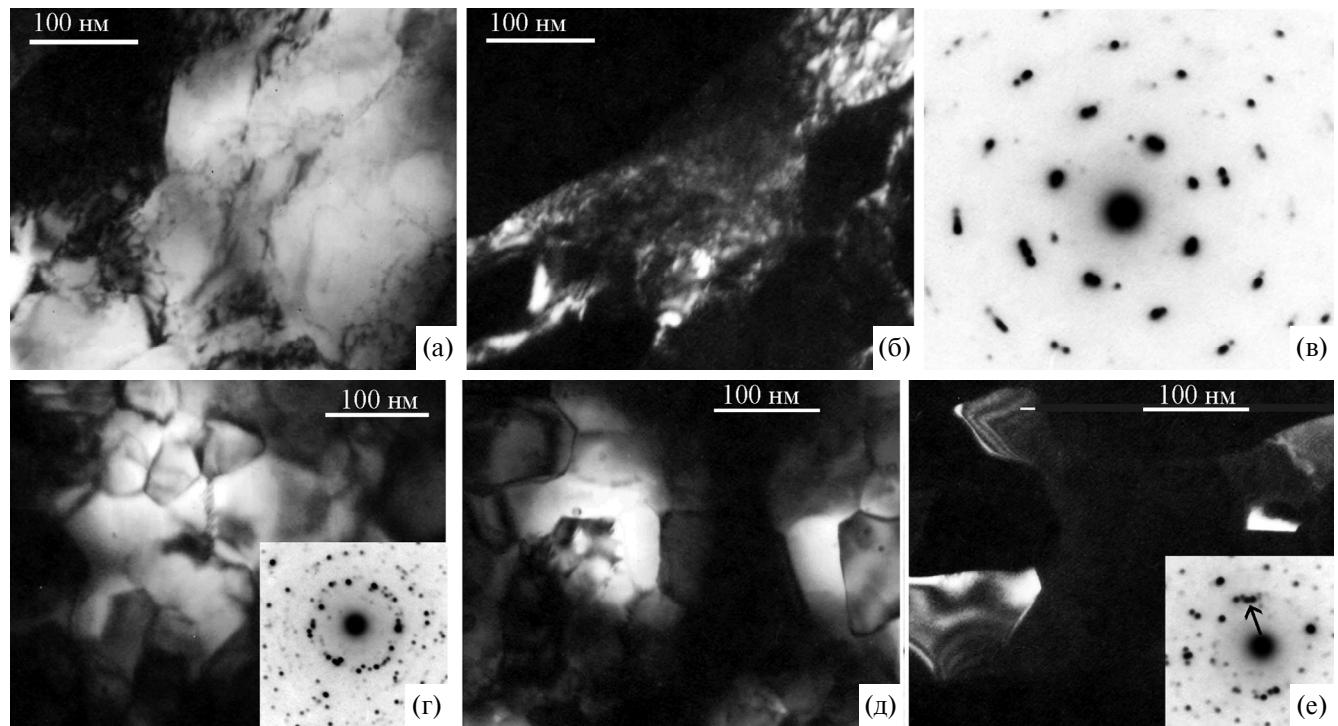
электронограммах наблюдаются только рефлексы от одного семейства плоскостей ниобия (ось зоны [001]) (рис. 4в). На некоторых участках при внешней схожести структуры на дислокациях образуются мелкие зародыши фазы Nb<sub>3</sub>Sn, о чем свидетельствует появление дебаевских колец с рефлексами этой фазы на электронограммах.

Участки с зернами сверхпроводящего слоя в образце 1 показаны на рис. 4г–е. Очевидно, что в пределах каждого участка имеется заметный разброс по размерам зерен. Рефлексы сверхпроводящей фазы на дебаевских колцах электронограмм расположены неплотно и неравномерно, особенно на участках с крупными зернами (рис. 4е).

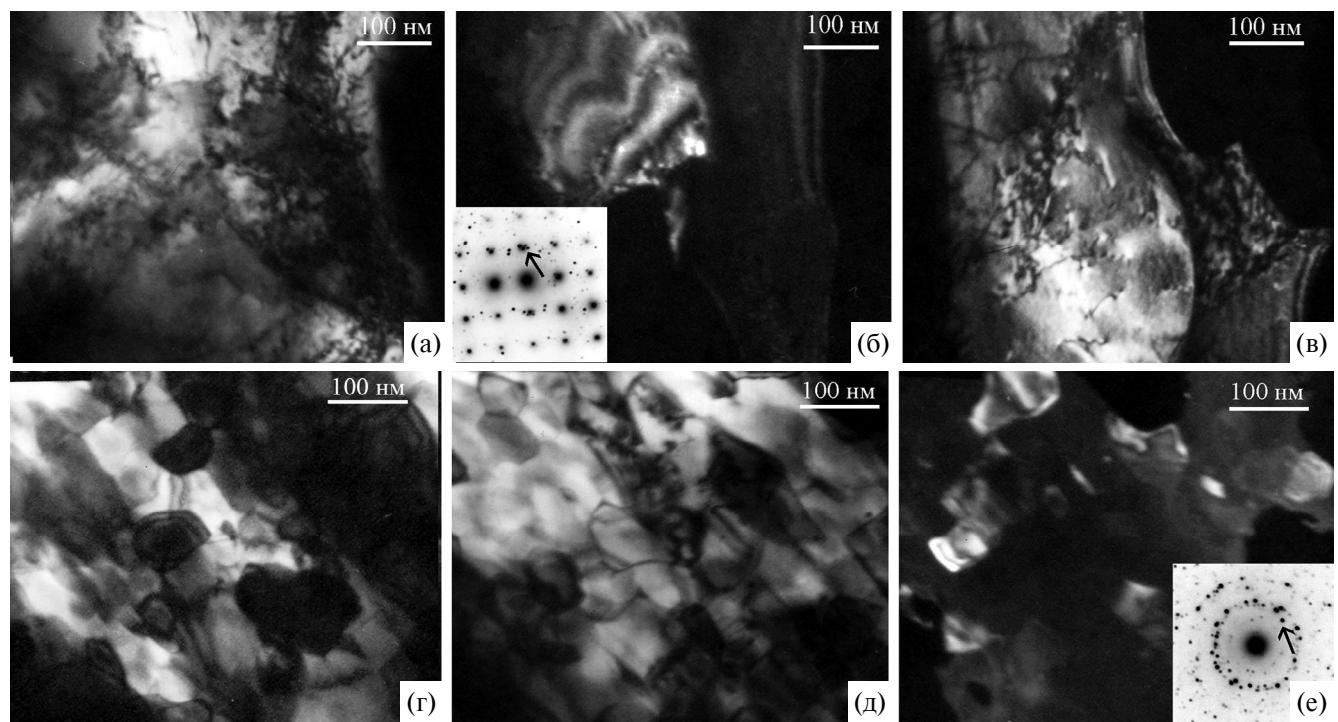
Структура образца 2 диаметром 0.7 мм представлена на рис. 5. Она значительно отличается от описанной выше структуры образца большего диаметра. Прежде всего следует отметить, что большинство Nb волокон проработаны полностью, т. е. полностью преобразовались в сверхпроводящую фазу Nb<sub>3</sub>Sn. Участков с остаточным ниобием крайне мало, и на большинстве из них на дислокациях уже образовались зародыши фазы Nb<sub>3</sub>Sn (рис. 5а–в). Они видны на темнопольных изображениях, а главным доказательством их присутствия служат электронограммы, на которых видны четкие яркие рефлексы ниобия, принадлежащие одному семейству плоскостей с осью зоны [001], и мелкие рефлексы, расположенные на дебаевских колцах, соответствующих фазе Nb<sub>3</sub>Sn, хотя зерен этой фазы на таких участках еще нет (рис. 5б, в).

Сверхпроводящий слой этого образца значительно более однородный, форма большинства зерен равносна, нет участков с аномально крупными зернами, разброс зерен по размерам незначительный (рис. 5г–е).

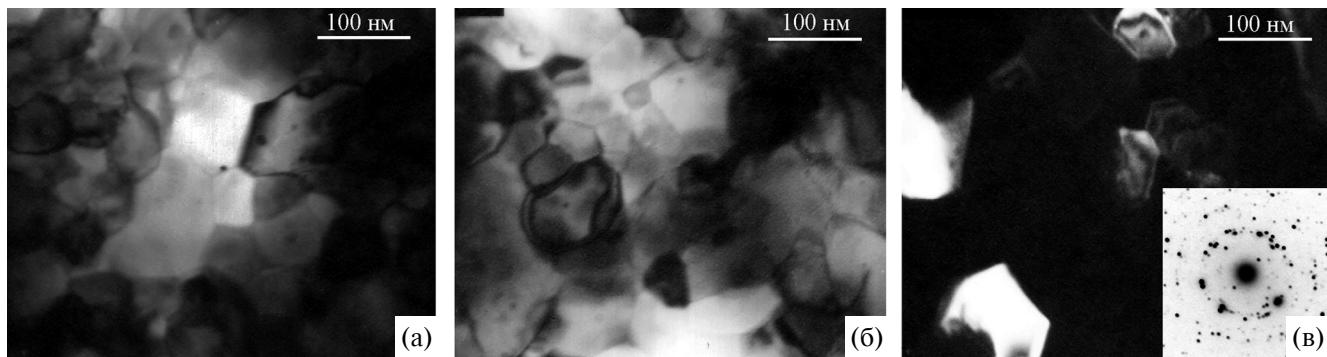
В образце 3 диаметром 0.5 мм участки непроработанного ниобия при ПЭМ-исследовании



**Рис. 4.** Структура образца 1 ( $\varnothing$  1.0 мм): а–в — остаточный ниобий — светлое поле (а), темное поле (б) в рефлексе  $(\bar{1}\bar{1}0)_{Nb}$ , выделенном апертурой на электронограмме (в), ось зоны  $[001]_{Nb}$ ; г–е — сверхпроводящий слой — светлые поля (г, д), темное поле (е) в рефлексе  $(200)_{Nb_3Sn}$  (указан стрелкой на электронограмме).



**Рис. 5.** Структура образца 2 ( $\varnothing$  0.7 мм): а–в — остаточный ниобий — светлое поле (а), темные поля в рефлексах  $(\bar{1}10)_{Nb}$ ,  $(210)_{Nb_3Sn}$  и  $(200)_{Nb_3Sn}$ , указанных стрелкой на электронограмме (б, в), ось зоны  $[001]_{Nb}$ ; г–е — сверхпроводящий слой — светлые поля (г, д), темное поле (е) в рефлексе  $(200)_{Nb_3Sn}$  (указан стрелкой на электронограмме).



**Рис. 6.** Структура сверхпроводящего слоя образца 3 ( $\varnothing 0.5$  мм): а, б — светлые поля; в — темное поле в рефлексах  $(211)_{Nb_3Sn}$  и  $(210)_{Nb_3Sn}$  и электронограмма.

**Таблица 2.** Параметры структуры слоев  $Nb_3Sn$  ( $d_{cp}$  — средний размер зерен, СКО — среднее квадратичное отклонение), рассчитанные по данным СЭМ и ПЭМ, после РТО —  $370^\circ\text{C}$ , 100 ч +  $665^\circ\text{C}$ , 40 ч

№	$\varnothing$ , мм	$d_{cp}$ (СЭМ), нм	$d_{cp}$ (ПЭМ), нм	СКО, нм
1	1.0	124	108	31.7
2	0.7	106	92	22.0
3	0.5	128	96	26.6

обнаружены не были. Структура сверхпроводящего слоя образца 3 показана на рис. 6. Она достаточно однородная, зерна равномерны по форме и размерам, без заметного разброса как в пределах одного участка, так и при переходе от участка к участку. На всех электронограммах де баевские кольца фазы  $Nb_3Sn$  густо и равномерно заселены рефлексами этой фазы. По сравнению с образцом 2 диаметром 0.7 мм зерна фазы  $Nb_3Sn$  в образце 3 диаметром 0.5 мм несколько более крупные.

Более точно параметры зернистой структуры были оценены при обработке электронно-микроскопических снимков с помощью программы SIAMS-600. Наряду с ПЭМ, были обработаны и СЭМ-изображения изломов.

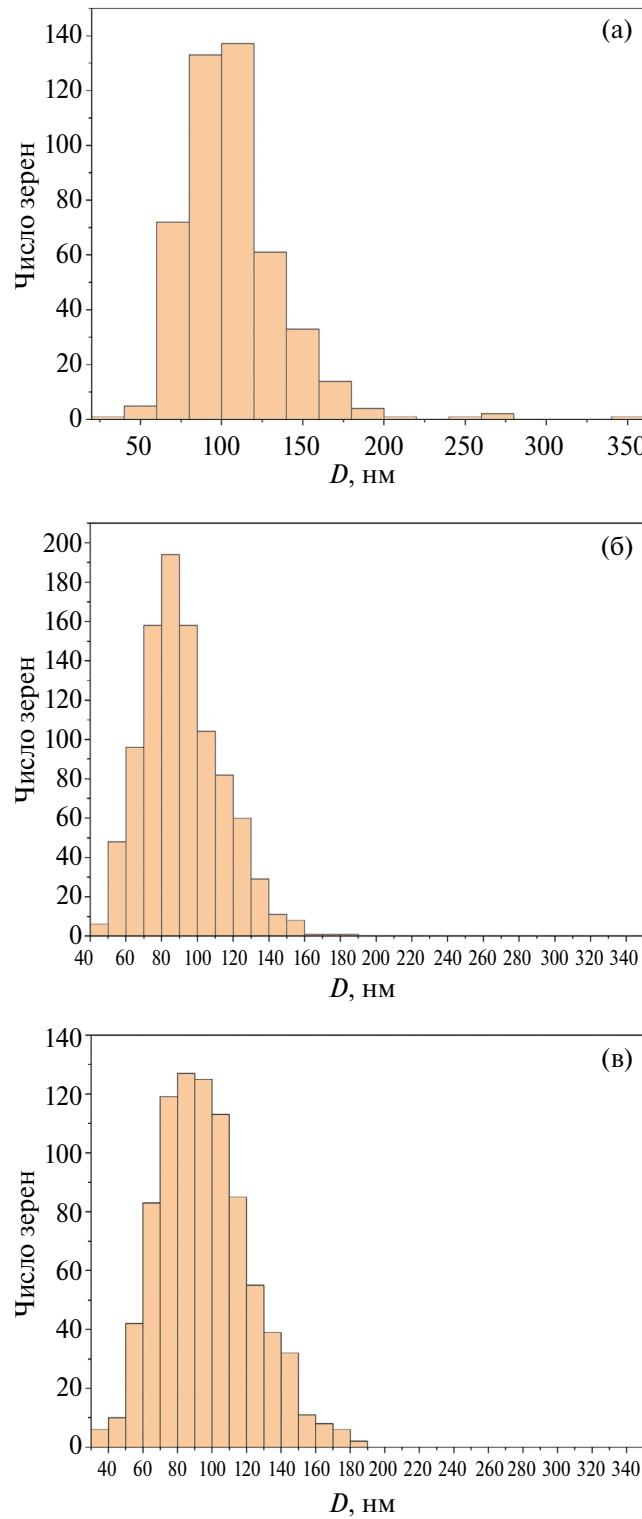
Результаты этого анализа приведены в табл. 2 и на рис. 7. Полученные результаты показали, что наиболее совершенной структурой обладает сверхпроводящий слой в образце диаметром 0.7 мм. В образце меньшего диаметра 0.5 мм средний размер зерен ( $d_{cp}$ ) и разброс по размерам несколько больше, чем в образце 2. Самой несовершенной структурой обладает сверхпроводящий слой в образце 1 ( $\varnothing 1.0$  мм). В этом образце средний размер зерен значительно больше, чем в образце диаметром 0.7 мм. Разброс зерен по размерам достигает значения 31.7 нм и распределение зерен по размерам близко к бимодальному (рис. 7а).

Отметим, что значения  $d_{cp}$ , полученные методом СЭМ, больше, чем по данным ПЭМ. Это

объясняется, во-первых, разрешением более мелких зерен, а, во-вторых, более локальным полем анализа при просвечивающей микроскопии, в то время как СЭМ-метод позволяет оценить размеры зерен по всей площади поперечного сечения стренда. Главным при этом является выявление обоими методами немонотонного изменения среднего размера зерна с уменьшением диаметра стренда. Согласно данным СЭМ, максимальным средним размером зерна после РТО  $370^\circ\text{C}$ , 100 ч +  $665^\circ\text{C}$ , 40 ч обладают стренды минимального диаметра.

Ранее, и в бронзовых композитах, и в проводниках с внутренними источниками олова наблюдалось уменьшение среднего размера зерен  $Nb_3Sn$  при уменьшении диаметра провода [22–25]. Этот эффект можно объяснить следующим образом. С увеличением степени деформации композита ниобиевые волокна оказываются ближе друг к другу, следовательно, диффузионные пути олова из матрицы в волокна становятся короче, и зарождение слоя происходит быстрее.

Кроме того, при более высокой деформации зернистая структура Nb волокон измельчается, а значит, плотность границ внутри волокон увеличивается, и образование зародышей фазы  $Nb_3Sn$  происходит более активно, что способствует получению более мелких зерен сверхпроводящей фазы [26]. Измельчение зернистой структуры сверхпроводящих слоев приводит к более высокой плотности критического тока в стрендах меньшего диаметра, что было обнаружено в работах [1, 27].



**Рис. 7.** Гистограммы распределения зерен  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  по размерам в образцах разного диаметра: а — образец 1 ( $\varnothing$  1.0 мм); б — образец 2 ( $\varnothing$  0.7 мм); в — образец 3 ( $\varnothing$  0.5 мм). ПЭМ.

Однако результаты, полученные в настоящей работе, показали, что при уменьшении диаметра стренда от 1.0 до 0.7 мм зеренная структура

сверхпроводящего слоя измельчается, но при дальнейшем уменьшении диаметра от 0.7 до 0.5 мм происходит увеличение среднего размера зерен  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  и разброса зерен по размерам. Вероятнее всего, в образце с наименьшим диаметром вследствие уменьшения расстояния между ниобиевыми волокнами сверхпроводящая фаза образуется быстрее по всей глубине Nb волокон, чем в образце диаметром 0.7 мм. В итоге, в оставшееся после завершения образования фазы  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  время отжига происходит термически активированный рост зерен  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ .

В работе [28] было обнаружено немонотонное изменение  $J_c$  с уменьшением диаметра стренда. Авторами этой работы было показано, что при уменьшении диаметра стренда от 1.0 мм до 0.6 мм плотность критического тока заметно увеличивается, но при дальнейшем уменьшении диаметра от 0.6 до 0.4 мм  $J_c$  понижается. Понижение  $J_c$  может быть вызвано уменьшением силы пиннинга, что, в свою очередь, является следствием ухудшения зеренной структуры сверхпроводящего слоя, а именно — укрупнения зерен и снижения плотности межзеренных границ.

Результаты измерения плотности критического тока образцов 1 и 3 ( $\varnothing$  1.0 и 0.5 мм), представленные в таблице 3, демонстрируют, что более низкой критической плотностью тока  $J_c$  характеризуется образец 3, в котором по данным СЭМ зерна крупнее, чем в образце максимального (1.0 мм) диаметра.

По-видимому, для более тонких стрендов более благоприятным режимом РТО с точки зрения зеренной структуры сверхпроводящих слоев будет понижение температуры или сокращение длительности отжигов.

Действительно, как показали расчеты среднего размера зерен методом секущих на изломах образцов, подвергнутых разным режимам РТО (табл. 4), при сокращении длительности второй ступени до 25 ч зеренная структура измельчается с уменьшением диаметра стрендов. Самые мелкие зерна образуются в образце диаметром 0.5 мм, причем эта закономерность сохраняется и при понижении температуры первой ступени до 350°C, несмотря на увеличение ее длительности до 300 ч.

Таким образом, результаты исследований, полученные в настоящей работе, в сочетании с ранее представленными в работе [19] данными, показывают, что для достижения наилучшей токонесущей способности ВИП-стрендов нужно учитывать одновременно и режимы РТО, и внешний диаметр провода. В частности, для сохранения высоких значений RRR требуется сокращать время последней ступени отжига, а для

**Таблица 3.** Электрофизические характеристики образцов  $\varnothing$  1 и 0.5 мм после РТО 370°C, 100 ч + 665 °C, 40 ч

Обр.	$\varnothing$ , мм	$J_c$ (12 Тл, 4.2 К), А/мм <sup>2</sup>	$J_c$ (16 Тл, 4.2 К), А/мм <sup>2</sup>	$B_{c2}$
1	1.0	2872	1152	23
3	0.5	2343	818	23

**Таблица 4.** Средний размер зерен ( $d_{cp}$ ) после разных режимов РТО, рассчитанный методом секущих на изломах образцов

Режим РТО, °C/ч	$d_{cp}$ , нм		
	$\varnothing$ 1.0 мм	$\varnothing$ 0.7 мм	$\varnothing$ 0.5 мм
350/100 ч + 665/25 ч	—	110±15	—
370/100 ч + 665/25 ч	123±12	111±20	108±18
370/100 ч + 665/40 ч	125±23	117±22	—
350/300 ч + 665/25 ч	127±18	115±21	99±12
350/300 ч + 665/40 ч	—	118±12	—

обеспечения более полного превращения ниобиевых волокон в сверхпроводящую фазу это время следует увеличивать. Для обеспечения наиболее мелких зерен фазы Nb<sub>3</sub>Sn в образцах диаметром 0.5 мм требуется более низкая температура отжига или сокращение его длительности по сравнению с образцами диаметром 1.0 мм.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние внешнего диаметра (1.0, 0.7 и 0.5 мм) композитов с внутренними источниками олова и распределенным ниобиевым барьером на структуру сверхпроводящих слоев Nb<sub>3</sub>Sn.

Показано, что при РТО 370°C, 100 ч + 665°C, 40 ч во всех трех исследованных образцах большинство Nb волокон полностью преобразуются в сверхпроводящую фазу Nb<sub>3</sub>Sn. Остаточный ниобий обнаружен в 10% субэлементов в образце  $\varnothing$  1.0 мм, 4% в образце  $\varnothing$  0.7 мм и 0.8% в образце  $\varnothing$  0.5 мм.

Состав сверхпроводящего слоя приближается к стехиометрическому с уменьшением диаметра провода.

При РТО по режиму 370°C, 100 ч + 665°C, 40 ч минимальный средний размер зерен Nb<sub>3</sub>Sn наблюдается в композите диаметром 0.7 мм. При сокращении длительности второй ступени отжига до 25 ч и понижении температуры первой ступени до 350°C более мелкие зерна образуются в образце диаметром 0.5 мм.

Стрэнд диаметром 1.0 мм после РТО 370°C, 100 ч + 665°C, 40 ч имеет наиболее высокую плотность критического тока из изученных образцов.

Работа выполнена на экспериментальных образцах АО ВНИИНМ, изготовленных на АО ЧМЗ. Режимы отжигов разработаны и отжиги проведены в АО ВНИИНМ.

Коллектив авторов благодарит М.В. Поликарпову, П.А. Лукьянова и Д.С. Новосилову за проведение измерений критического тока и критической температуры.

Исследования проведены на оборудовании ЦКП ИФМ УрО РАН, в рамках государственного задания Минобрнауки России (темы “Давление” Г.Р. № 122021000032-5 и «Спин» Г.Р. № 122021000036-3).

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ballarino A., Hopkins S.C., Bordini B., Richter D., Tommasini D., Bottura L., Benedikt M., Sugano M., Ogitsu T., Kawashima S., Saito K., Fukumoto Y., Sakamoto H., Shimizu H., Pantyrny V., Abdyukhanov I., Shlyakov M., Zernov S., Buta F., Senatore C., Shin I., Kim J., Lachmann J., Leineweber A., Pfeiffer S., Baumgartner Th., Eisterer M., Bernardi J., Malagoli A., Braccini V., Vignolo M., CNR-SPIN, Putti M., Ferdeghini C., The CERN FCC Conductor Development Program: A Worldwide Effort for the Future Generation of High-Field Magnets // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2019. V. 29. No. 5. P. 1–9. Art no. 6001709.
- Ballarino A., Bottura L. Targets for R&D on Nb<sub>3</sub>Sn Conductor for High Energy Physics // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2015. V. 25. No. 3. Art. Numb. 6000906.
- Попова Е.Н., Дерягина И.Л. Оптимизация микроструктуры слоев Nb<sub>3</sub>Sn в сверхпроводящих композитах // ФММ. 2018. Т. 119. № 12. С. 1290–1296.

4. *Larbalestier D.C.* Micro- and macro-structural factors which may control the superconducting properties of Nb<sub>3</sub>Sn multifilamentary composite superconductors // *Cryogenics*. 1995. V. 35. VAMAS Suppl. P. S15S18.
5. *Godeke A.* A review of the properties of Nb<sub>3</sub>Sn and their variation with Al5 composition, morphology and strain state // *Supercond. Sci. Technol.* 2006. V. 19. P. R68–R80.
6. *Flükiger R., Uglietti D., Senatore C., Buta F.* Microstructure, composition and critical current density of superconducting Nb<sub>3</sub>Sn wires. // *Cryogenics*. 2008. V. 48. P. 293–307.
7. *Abächerli V., Uglietti D., Lezza P., Seeber B., Flükiger R., Cantoni M., Buffat P.-A.* The influence of Ti doping methods on the high field performance of (Nb,Ta,Ti)<sub>3</sub>Sn multifilamentary wires using Osprey bronze // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2005. V. 15. № 2. P. 3482–3485.
8. *Xu X., Sumption M.D., Bhartiya S., Peng X., Collings E.W.* Critical current densities and microstructures in rod-in-tube and tube type Nb<sub>3</sub>Sn strands — present status and prospects for improvement // *Supercond. Sci. Technol.* 2013. V. 26. Art. No. 075015.
9. *Zhang P.X., Feng Y., Liu X.H., Li C.G., Zhang K., Tang X.D., Wu Y.* Microstructure and superconducting properties comparison of bronze and internal tin process Nb<sub>3</sub>Sn strands for ITER // *Physica C*. 2009. V. 469. P. 1536–1540.
10. *Deryagina I., Popova E., Patrakov E., Valova-Zaharevskaya E.* Structure of superconducting layers in bronze-processed and internal-tin Nb<sub>3</sub>Sn-based wires of various designs // *J. Appl. Phys.* 2017. V. 121. P. 233901.
11. *Cheggour N., Lee P.J., Goodrich L.F., Sung Z.-H., Stauffer T.C., Splett J.D., Jewell M.C.* Influence of the heat-treatment conditions, microchemistry, and microstructure on the irreversible strain limit of a selection of Ti doped internal-tin Nb<sub>3</sub>Sn ITER wires // *Supercond. Sci. Technol.* 2014. V. 27. Art. No. 105004.
12. *Tarantini C., Sung Z.-H., Lee P.J., Ghosh A.K., Larbalestier D.C.* Significant enhancement of compositional and superconducting homogeneity in Ti rather than Ta-doped Nb<sub>3</sub>Sn // *Appl. Phys. Lett.* 2016. V. 108. Art. No. 042603.
13. *Popova E.N., Дерягина И.Л., Валова-Захаревская Е.Г., Патраков Е.И.* Влияние режимов отжига на структуру сверхпроводящих слоев Nb<sub>3</sub>Sn в композитах с внутренними источниками олова // ФММ. 2016. Т. 117. № 10. С. 1063–1072.
14. *Xu X.* A review and prospects for Nb<sub>3</sub>Sn superconductor development // *Supercond. Sci. Technol.* 2017. V. 30. Art. No. 093001.
15. *Deryagina I., Popova E., Patrakov E., Valova-Zaharevskaya E.* Effect of diffusion annealing and design of internal-tin wires on the structure and morphology of superconducting Nb<sub>3</sub>Sn layers // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2016. V. 26. № 2. Art. Numb. 6000706 (6 pp.)
16. *Lukyanov P., Pantsyrny V., Polikarpova M., Guryev V., Novosilova D., Bazaleeva K., Tsapleva A., Alekseev M., Silaev A., Abdyukhanov I., and Sergeev V.* The comparative study of the Internal Tin Nb<sub>3</sub>Sn wires with different layouts // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2020. V. 1559. Art. Numb. 012061.
17. *Abdyukhanov I., Pantsyrny V., Tsapleva A., Lukyanov P., Konovalova N., Mareev K., Novosilova D., Drobyshev V., Kravtsova M., Krylova M., Savel'ev I., Potapenko M., Alekseev M., Silaev A., Zernov S.M., Shlyahov M.J., Eseneev A.V., Kropachev A.S.* Superconducting properties of Nb<sub>3</sub>Sn superconductors doped with Ti, Zr and Ti, Ti and Ta // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2020. V. 30. No. 4. Art. No. 19621359.
18. *Vostner A., Salpietro E.* Enhanced critical current densities in Nb<sub>3</sub>Sn superconductors for large magnets // *Supercond. Sci. Technol.* 2006. V. 19. P. S90–S95.
19. *Новосилова Д.С., Поликарпова М.В., Абдуханов И.М., Дерягина И.Л., Попова Е.Н., Патраков Е.И., Цаплева А.С., Алексеев М.В.* Влияние диффузионного отжига сверхпроводников на основе Nb<sub>3</sub>Sn с внутренним источником олова на электропроводность стабилизирующей меди // ФММ. 2021. Т. 122. № 1. С. 38–44.
20. *Новосилова Д.С., Абдуханов И.М., Воробьева А.Е., Дергунова Е.А., Поликарпова М.В., Мареев К.А., Трактирникова Н.В., Попова Е.Н., Дерягина И.Л., Сударева С.В.* Влияние диффузионного отжига на остаточное электросопротивление хромированных стрендов на основе Nb<sub>3</sub>Sn, полученных по бронзовой технологии // ФММ. 2012. Т. 113. № 10. С. 1008–1013.
21. *Alknes P., Bordini B., Bartova B., Izquierdo G.A., Cantoni M., Devred A., Vostner A., Ballarino A., Bottura L.* Degradation of the Cu Residual Resistivity Ratio in Cr-Plated Composite Nb<sub>3</sub>Sn Wires // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2015. V. 25. Art. Numb. 7038153.
22. *Popova E.N., Popov V.V., Romanov E.P., Sudareva S.V., Elochina L.V., Vorobyova A.E., Shikov A.K., Pantsyrny V.I., Sudiev S.V.* Effect of annealing on nanocrystalline structure of Nb<sub>3</sub>Sn diffusion layers in composites with internal tin sources // *Def. Diffus. Forum*. 2010. V. 297–301. P. 126–131.
23. *Popova E.N., Romanov E.P., Deryagina I.L., Sudareva S.V., Dergunova E.A., Vorobyova A.E., Balaev S.M.* Effect of multifilamentary Nb/Cu-Sn wire diameter on the Nb<sub>3</sub>Sn diffusion layers structure // *Def. Diffus. Forum*. 2011. V. 312–315. P. 289–294.
24. *Дерягина И.Л., Попова Е.Н., Захаревская Е.Г., Романов Е.П., Воробьева А.Е., Дергунова Е.А., Балаев С.М.* Влияние способа легирования и геометрии композита на структуру нанокристаллических слоев Nb<sub>3</sub>Sn в сверхпроводящих композитах Nb/Cu-Sn // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: математика и физика. 2011. Т. 4. № 2. С. 149–161.
25. *Popova E.N., Deryagina I.L., Romanov E.P., Dergunova E.A., Vorobyova A.E., Balaev S.M.* Solid-state diffusion formation of nanocrystalline Nb<sub>3</sub>Sn layers at two-staged annealing of multifilamentary Nb/Cu-Sn wires // *J. Nano Research* 2011. V. 16. P. 69–75.
26. *Popova E.N., Deryagina I.L., Valova-Zaharevskaya E.G.* The Nb<sub>3</sub>Sn layers formation at diffusion an-

- nealing of Ti-doped multifilamentary Nb/Cu-Sn composites // *Cryogenics*. 2014. V. 63. P. 63–68.
27. Barzi E., Gregory E., Pyon T. Heat treatment optimization of Internal Tin Nb<sub>3</sub>Sn strands // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2001. V. 11. № 1. P. 3573–3576.
28. Sudyev S.V., Pantsyrny V.I., Vorobyeva A.E., Belia-kov N.A., Sergeev V.V. Development of Nb<sub>3</sub>Sn Internal Tin strands with enhanced current capacity and im-proved mechanical properties // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2011. V. 21. P. 2575–2578.

## THE STRUCTURE OF SUPERCONDUCTING LAYERS IN WIRE COMPOSITES WITH INTERNAL TIN SOURCES DEPENDING ON THE WIRE DIAMETER

**E. N. Popova<sup>1</sup>, \*, I. L. Deryagina<sup>1</sup>, E. I. Patrakov<sup>1</sup>, A. S. Tsapleva<sup>2</sup>, I. M. Abdyukhanov<sup>2</sup>,  
N. V. Konovalova<sup>2</sup>, and M. V. Alekseev<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia*

<sup>2</sup>*JSC "Academician A.A. Bochvar High-Tech Research Institute of Inorganic Materials", Moscow, 123098 Russia*

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

The structure of superconducting layers in composites with internal tin sources and distributed Nb barrier has been studied using transmission and scanning electron microscopy. It has been shown that the outer diameter of the composite (1, 0.7 and 0.5 mm) affects the morphology, grain size and composition of the superconducting Nb<sub>3</sub>Sn phase layers formed upon reaction heat treatment in the regime 370°C for 100 h + 665°C for 40 h. A residual content of niobium has been identified in 10% of the subele-ments within the Ø1-mm sample, 4% within the Ø 0.7-mm sample, and 0.8% within the Ø 0.5-mm sample. The minimum average grain size of Nb<sub>3</sub>Sn grains is observed in the composite with a diameter of 0.7 mm.

**Keywords:** multifilamentary superconductors, internal tin source, diffusion annealing, structure, electron mi-croscopy

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
И ДИФФУЗИЯ

УДК 519.6:621.7.07+669

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ  
И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВСПЕНЕННОГО АЛЮМИНИЯ,  
МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

© 2024 г. В. Н. Попов<sup>a,\*</sup>, А. Н. Черепанов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН,  
ул. Институтская, 4/1, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: popov@itam.nsc.ru

Поступила в редакцию 14.07.2024 г.

После доработки 15.08.2024 г.

Принята к публикации 18.08.2024 г.

Предложена математическая модель кристаллизации вспененного расплава алюминия (Al–Si), содержащего модифицирующие наноразмерные частицы, который охлаждается при заданных условиях теплосъема. Используя модель роста газовых пузырьков в расплаве алюминия, проведен численный анализ динамики формирования вспененных металлов и определены размеры сферических пор. Границы ячеек, окружающих пузырьки, определены согласно представленным в литературных источниках экспериментальным данным. На основе разработанной модели показано, что внесение в расплав наноразмерных тугоплавких частиц в качестве модифицирующих добавок приводит к измельчению кристаллической структуры и может способствовать повышению механических свойства затвердевшего металла.

**Ключевые слова:** численное моделирование, вспененный алюминий, гидрид водорода, пористость, модифицирующие наночастицы, кристаллизация

**DOI:** 10.31857/S0015323024120157, **EDN:** IHWKIK

## ВВЕДЕНИЕ

Вспененные металлы или сплавы широко применяются в авиационной, космической, строительной, автомобильной и других отраслях. Этому способствует сочетание низкой плотности материала, эффективное соотношение жесткости и веса, хорошее поглощение энергии и способность гашения вибраций. Наиболее значимые результаты были получены при практическом применении пеноматериалов на основе сплавов алюминия. Для вспенивания металла обычно используется гидрид титана ( $TiH_2$ ), характеризующийся высоким удельным содержанием водорода [1–4].

Исследование и анализ процессов формирования ячеистой структуры имеет важное значение, поскольку она во многом определяет физические и механические свойства вспененного металла. При этом представляет интерес влияние модифицирования расплава на структуру и прочностные свойства пены затвердевшего металла, показавшее свою эффективность при литье металлов и сплавов [5–7]. Наличие нано-

размерных тугоплавких частиц в расплавленном металле способствует гетерогенному зародышебразованию [8–11] и увеличению количества центров кристаллизации и, как следствие, повышению эксплуатационных свойств металлов [12–14]. Существуют публикации, посвященные численному моделированию кристаллизации для оценки сформировавшейся структуры затвердевших модифицированных сплавов [15, 16].

Цель настоящего исследования — построение математической модели и численный анализ роста зародившихся в расплаве газовых пузырей, оценка влияния наноразмерных тугоплавких частиц и интенсивности охлаждения расплава на формирование структуры затвердевшего вспененного алюминия.

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Из-за сложности моделирования рассматривается упрощенная физическая модель, сохраняющая основные особенности реального процесса. Предполагается, что все количество водорода, необходимое для обеспечения наблю-

даемого уровня расширения, было растворено в расплаве под внешним давлением  $P_0$ . Водород, полученный в результате разложения гидрида титана ( $TiH_2$ ), введенного в расплав алюминия, мгновенно в нем растворяется. Процесс пенообразования, охлаждения и кристаллизации газосодержащего расплава алюминия происходит в цилиндрическом тигле с внутренним радиусом  $r_0$ , который подвергается внешнему охлаждению с заданной интенсивностью. В расплаве происходит одновременное зарождение и последующий рост пузырьков, вокруг которых формируется диффузионный слой. Последующего зарождения новых пузырьков не происходит. Используется модель роста пузыря, описанная в [17–20].

Предполагается, что пузыри имеют сферическую форму, на их поверхности выполняется термодинамическое равновесие, описываемое законом Генри, и расплав является несжимаемой ньютоновской жидкостью. Кристаллизация и структура металла не зависят от концентрации растворенного газа. При реализации модели решаются уравнения импульса, интегрального баланса массы по пузырю и дифференциального баланса массы в окружающем расплаве.

Считаем, что расплав алюминия (Al–Si) до возникновения в нем пузырьков модифицирован плакированными тугоплавкими наноразмерными частицами TiN в количестве  $m_p=0.05\%$  по массе. Частицы являются хорошо смачивающими и на зародышеобразование газовых пузырьков не влияют. Образование зародышей кристаллов происходит на поверхностях частиц, так как затраты энергии в этом случае меньше, чем при гомогенном зародышеобразовании [21, 22]. Поверхности зародышей, граничащих с расплавом, считаем сферическими. Для упрощения расчетов полагаем, что теплофизические параметры постоянные, равные их средним значениям в рассматриваемом интервале температур, и не зависят от наличия модифицирующих частиц ввиду их малого объема. Движение жидкости учитывается вводом поправочного коэффициента в теплопроводность жидкой фазы. Параметры газожидкостной среды определяются как среднемассовые величины.

Полагаем, что образовавшиеся пузырьки равномерно распределены по всему объему расплава. Таким образом, задача сводится к рассмотрению роста отдельного пузырька в ячейке с заданным радиусом  $R_c$  (рис. 1). Значение  $R_c$ , зависящее от исходного пресыщения расплава газом (водородом), задается согласно экспериментальным данным работы [17].

В рамках модели процесс роста пузыря описывается уравнениями импульса, интегрального

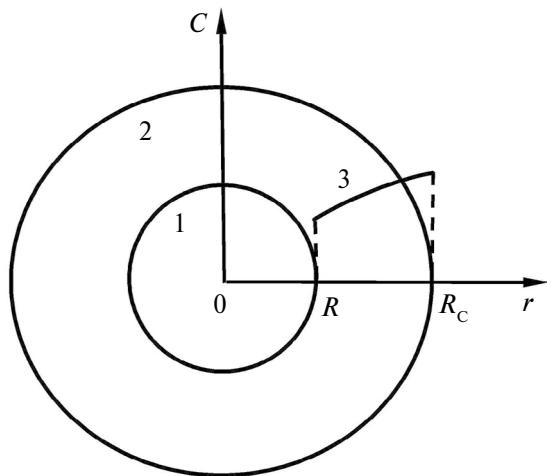


Рис. 1. Схема роста пузырька (1) в ячейке (2).  $R$  — радиус пузырька,  $R_c$  — радиус ячейки, 3 — изменение концентрации растворенного газа  $C$  в диффузионной зоне.

баланса массы по пузырю и дифференциального баланса массы в окружающем расплаве [17–20]. Таким образом, при  $t \geq 0$  на основе баланса массы и импульса скорость роста пузырька выражается как функция давления газа в пузырьке  $P(t)$  и его радиуса  $R(t)$ :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{1}{2\mu} \left[ \frac{P(t) - P_a}{2} R(t) - \sigma \right], \quad (1)$$

где  $\mu$  — вязкость расплава,  $\sigma$  — поверхностное натяжение на границе газ–расплав,  $P_a$  — давление окружающей среды,  $t$  — время.

Распределение концентрации в диффузионной зоне определяется уравнением:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{dR}{dt} \frac{R^2}{r^2} \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{D_H}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial C}{\partial r}, \quad R(t) \leq r \leq R_c. \quad (2)$$

Здесь  $C$  — концентрация растворенного водорода в расплаве,  $D_H$  — коэффициент диффузии водорода.

На поверхности пузырька выполняются условие сохранения массы диффундирующего газа:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = 4\pi R^2 D_H \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=R(t)} \quad (3)$$

и условие равновесия, записываемое в форме закона Генри:

$$C_B = K_H P(t). \quad (4)$$

Здесь  $M = 4\pi R^3 P(t) / (3R_g T)$  — масса газа в объеме пузырька,  $R_g$  — универсальная газовая постоянная,  $C_B = C$  при  $r = R(t)$ ,  $T$  — температура

расплава. С учетом выражения для величины  $M$  и уравнения (4) условие (3) примет вид:

$$\frac{d(R^3 C_B / \bar{T})}{dt} = 3R_g T_0 K_H R^2 D_H \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=R(t)}, \quad (5)$$

где  $\bar{T}=T/T_0$ ,  $T_0$  — начальная температура расплава.

На границе смыкания ячеек ( $r=R_c$ ) выполняется условие симметрии:

$$\left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=R_c} = 0. \quad (6)$$

Рост пузырька продолжается до тех пор, пока не выполнится условие при  $t=t_e$ :

$$P(t_e) = P_a + \frac{2\sigma}{R(t_e)}, \quad (7)$$

при котором  $dR(t_e)/dt=0$ . Соотношение (7) определяет конечный размер пузырька  $R(t_e)$ .

Выражение для относительной пористости в расплаве будет иметь вид:

$$\Pi = \frac{R^3}{R_c^3}.$$

Начальные условия для (1)–(6) следующие:

$$P(0)=P_0, C(r,0)=C_B(0)=K_H P_0=C_0;$$

$$R(0) \leq R_c, R(0)=R_0, R_0=1.01R_{cr},$$

где  $R_{cr}$  — критический радиус пузырька,  $R_{cr}=2\sigma/(P_0-P_a)$ .

С учетом принятых выше допущений уравнение теплопереноса в вспененном расплаве запишем в виде:

$$\bar{c}\bar{\rho}\frac{dT}{dt} = -\frac{2}{r_0}(T-T_c) + \bar{\rho}L\frac{df_s}{dt}, \quad T_E \leq T \leq T_0, \quad (8)$$

где  $\bar{c}=c_1\Pi+c_2(1-\Pi)$ ,  $\bar{\rho}=\rho_2(1-\Pi)$ ,  $c_i$  — удельная теплоемкость,  $\rho_i$  — плотность,  $\Pi$  — доля газовой фазы (пористость,  $0 \leq \Pi \leq 1$ ),  $T_c$  — температура окружающей среды,  $L$  — удельная теплота плавления,  $\alpha$  — коэффициент теплообмена,  $f_s$  — объемная доля твердой фазы в расплаве ( $0 \leq f_s \leq 1$ ,  $f_s=0$  при  $T \geq T_{l0}$ ),  $T_{l0}$ ,  $T_E$  — температуры ликвидуса и эвтектики. Индексы  $i=1$  для газа (водорода) и  $i=2$  для сплава. Начальное условие для (8):  $T(0)=T_0$ .

В расплавленный металл внесены смачиваемые тугоплавкие наноразмерные частицы. Из работ [21, 22] следует, что условий для гомогенного зародышебразования в объеме расплава практически не наблюдается, а следовательно, происходит образование зародышей кристаллической фазы на поверхностях частиц, находящихся в переохлажденном расплаве. Согласно [15, 21] и предполагая, что частицы имеют фор-

му куба, грани которого характеризуются углом смачивания  $\theta$ , скорость образования зародышей кристаллов сплава определяется формулой:

$$I = n_s \frac{k_B T}{h} \exp\{-E + \Delta G^*/(k_B T)\}, \quad (9)$$

где  $n_s = 6n_p l_p^2 / l_a^3$  — количество атомов в единице объема расплава, прикасающихся к поверхностям наноразмерных частиц,  $n_p = m_p \rho_2 / (100 \rho_p l_p^3)$ ,  $\rho_p$  — плотность вещества частицы,  $l_p$  — длина ребра частицы,  $l_a$  — межатомное расстояние в расплаве,  $h$  — постоянная Планка,  $k_B$  — константа Больцмана,  $E$  — энергия активации процесса диффузии в расплаве,  $\Delta G^*$  — энергия Гиббса критического зародыша:

$$\Delta G^* = \pi \sigma_{ls} \eta^2 (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) / 3,$$

$\eta = 2\sigma_{ls} T_{l0} / (L \rho_2 \Delta T)$ ,  $T_{l0}$  — исходная температура ликвидуса,  $\sigma_{ls}$  — поверхностное натяжение на границе жидкой и твердой фаз алюминия,  $\Delta T = T_l - T$ ,  $T_l$  — текущая температура ликвидуса.

Доля растущей твердой фазы  $f_s$ , при охлаждении жидкого металла после времени  $t_{l0}$ , когда температура достигла  $T_{l0}$ , описывается подобно [23]:

$$f_s(t) = 1 - \exp\{-\int_{t_{l0}}^t N(\tau) V_s(\tau) d\tau\},$$

$$V_s(t) = (4\pi/3)(R_s^3 - R_{s0}^3), \quad (10)$$

где  $V_s$  — объем твердой фазы, образовавшейся на наноразмерной частице. Число центров кристаллизации  $\alpha$ -фазы, образовавшихся при затвердевании сплава:

$$N(t) = \int_{t_{l0}}^t I(\tau)(1-\Pi)[1-f_s(\tau)]d\tau. \quad (11)$$

Предполагая, что рост кристаллической фазы подчиняется нормальному механизму и определяется линейной зависимостью скорости роста от переохлаждения  $\partial R_s / \partial t = K_v \Delta T$  [11], где  $K_v$  — кинетическая константа,  $R_s$  — радиус кристалла,  $R_s(t) = R_{s0} + \int_{t_{l0}}^t K_v \Delta T d\tau$ ,  $R_{s0} = (1.5/\pi)^{1/2} l_p$  — радиус сферической частицы, имеющей площадь поверхности, равную поверхности кубической частицы.

Для оценки кинетической константы  $K_v$  используется формула [24]:

$$K_v = (D \Delta H_\alpha) / (l_\alpha k_B T_A^2),$$

где  $\Delta H_\alpha$  — энталпия плавления в расчете на один атом,  $D = D_0 \exp\{-E/(k_B T)\}$  — коэффициент диффузии Si в сплаве Al–Si при температуре плавления,  $\Delta T = T_A - \beta C_0^{Si} / (1-f_s)^{1-k} - T$  —

переохлаждение,  $T_A$  — температура плавления алюминия,  $\beta$  — угол наклона линии ликвидуса на диаграмме состояния системы Al–Si,  $C_0^{\text{Si}}$  — исходная концентрация легирующего компонента,  $k$  — коэффициент распределения.

Рост твердой фазы алюминия происходит в температурном интервале  $T_{\text{f}} \geq T > T_E$ , где  $T_{\text{f}} = T_A - \beta C_0^{\text{Si}}$ ,  $T_E$  — температура эвтектики. Полагаем, что при  $T = T_E$  доля твердой фазы равна  $f_{\text{SE}}$ .

Характерный размер первичного зерна  $\alpha$ -фазы, согласно [25], оценим по формуле:

$$d = (\sqrt{2}/N)^{1/3}.$$

Исходные данные для тигля и сплава Al + 6.5%Si [15, 17, 26–28]:  $T_{\text{f}} = 973$  К,  $T_A = 933$  К,  $T_{\text{f}} = 886.85$  К,  $T_E = 850$  К,  $\rho_1 = 0.0244$  кг/м<sup>3</sup>,  $k = 0.14$ ,  $\rho_2 = 2340$  кг/м<sup>3</sup>,  $c_1 = 1.493 \times 10^4$  Дж/(кг·К),  $\beta = 7.1$  %,  $c_2 = 1090$  Дж/(кг·К),  $r_0 = 0.02$  м,  $D_H = 4.475 \times 10^{-8}$  м<sup>2</sup>/с,  $\sigma = 0.866$  Дж/м<sup>2</sup>,  $\mu = 1.5 \times 10^{-3}$  Н×с/м<sup>2</sup>,  $E = 4.2 \cdot 10^{-20}$  Дж,  $L = 3.9 \times 10^5$  Дж/кг,  $K_H = 1.41 \times 10^{-5}$  моль/(Н×м),  $D_0 = 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с,  $\sigma_b = 0.093$  Дж/м<sup>2</sup>,  $\Delta H_a = 1.75 \times 10^{-20}$  Дж,  $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$  Дж/К,  $l_p = 5 \times 10^{-8}$  м,  $K_p = 10^{-4}$  м/(с×К),  $m_p = 0.05$  % мас.,  $l_a = 2.86 \times 10^{-10}$  м,  $l_c = 4.235 \times 10^{-10}$  м,  $R_g = 8.31$  Дж/(моль×К),  $C_0^{\text{Si}} = 6.5$  мас.%,  $\rho_p = 5440$  кг/м<sup>3</sup>,  $P_a = 1.01 \times 10^5$  Н/м<sup>2</sup>,  $\theta = 5^\circ$ ,  $\alpha = 200$  Вт/(м·К), 400 Вт/(м·К). В таблице приводятся данные для концентрации растворенного водорода и параметров пузырьков [17].

Выбор алгоритма реализации описанной выше модели основывается на необходимости решать систему дифференциальных уравнений с малым параметром при старших производных [31]. Для численного решения уравнений (1)–(2), (4)–(6), с учетом условия (7), использован конечно разностный алгоритм. Систему уравнений строили путем неявной аппроксимации балансных соотношений, полученных интегрированием (2) с учетом граничных условий (4)–(6). Шаг по времени использовали переменный. Изменение температуры определяли согласно (8). При охлаждении расплава ниже температуры  $T_{\text{f}}$  скорость зародышебразования и количество кристаллов в единице объема затвердевшего металла рассчитывали с использованием формул (9)–(11). Расчеты продолжали до момента выполнения условия  $T = T_E$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Проведено численное исследование динамики роста газовых пузырьков в расплавленном метал-

ле. Рассмотрено два варианта, представленных в таблице. Изменение радиуса газовых пузырьков при  $C_{\text{TiH}_2} = 1.5$  % и 0.5 % по массе иллюстрирует рис. 2.

Результаты расчетов иллюстрируют, что в случае  $C_{\text{TiH}_2} = 1.5$  % по массе критический радиус пузырька — 0.087 мкм, конечный радиус пузырька — 0.94 мм, время роста составляет 9.4 мс. В случае  $C_{\text{TiH}_2} = 0.5$  % по массе критический радиус пузырька — 0.2 мкм, время роста пузырька — 6.5 мс, конечный радиус — 0.72 мм. При  $t \geq 10^{-4}$  с, после того как диаметр пузырьков становится около 20 мкм, темп их роста фактически совпадает и дальнейшее увеличение происходит за счет диффузии газа из окружающего расплава. Это подтверждается результатами, представленными на рис. 3. Однако нужно отметить, что концентрация растворенного газа в расплаве оказывает влияние на время роста пузырьков и их окончательный размер за счет формирования ячеек различных размеров.

На рис. 3 отражена динамика изменения концентрации водорода и диффузионного потока на поверхности пузырьков в зависимости от ко-

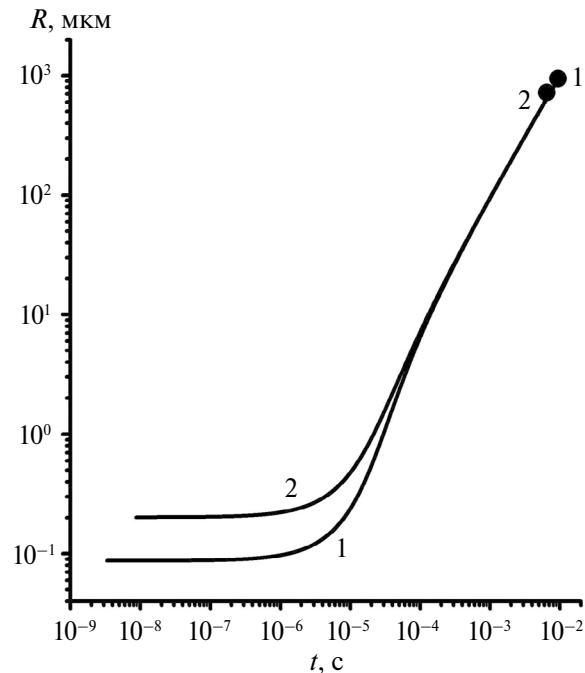


Рис. 2. Изменение радиуса газового пузырька до момента окончания роста (●) при  $C_{\text{TiH}_2} = 1.5$  мас.% (1) и  $C_{\text{TiH}_2} = 0.5$  мас.% (2).

Таблица 1. Концентрация растворенного водорода и параметры пузырьков по данным [17]

$C_{\text{TiH}_2}$ , мас. %	$P_0$ , $10^5$ , Н/м <sup>2</sup>	$C_0$ , моль/м <sup>3</sup>	Конечный радиус пузырька, эксп. $R(t_e)$ , $10^{-3}$ м	Радиус ячейки эксп. $R_c$ , $10^{-3}$ м
1.5	200	282	0.948	1.00
0.5	87	122.7	0.648	0.72

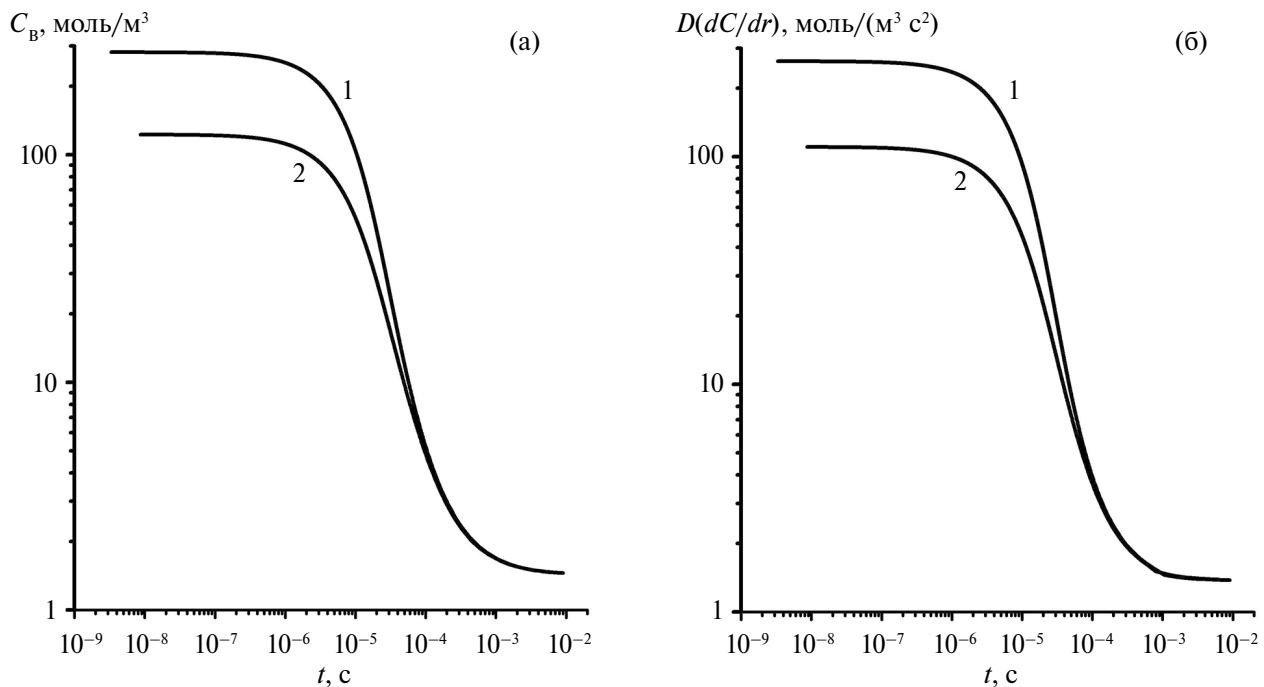


Рис. 3. Изменение концентрации водорода  $C_B$  (а) и диффузионного потока  $D(dC/dr)$  (б) на поверхности пузырька при  $C_{\text{TiH}_2} = 1.5$  масс.% (1) и  $C_{\text{TiH}_2} = 0.5$  мас.% (2).

личества растворенного газа в расплаве. Отметим, что в начальный промежуток времени до  $t=10^{-6}$  с концентрация на границе пузырьков  $C_B$  и давление в них почти не меняется, а величины диффузионных потоков сохраняются на высоком уровне. В этот период времени радиусы пузырьков близки к критическим радиусам  $R_{\text{cr}}$ . Существенные изменения величин  $D(dC/dr)$  и  $C_B$  происходят с началом быстрого увеличения размеров пузырьков в интервале времени от  $10^{-6}$  с до  $10^{-4}$  с. При  $t>10^{-4}$  с изменения концентрации водорода и диффузионных потоков на поверхностях пузырьков фактически не зависят от начального насыщения расплава газом.

Из расчетов следует, что с ростом концентрации растворенного газа увеличивается пористость вспененного материала. Так при  $C_{\text{TiH}_2} = 0.5$  % по массе пористость вспененного металла составляет 72%, а при  $C_{\text{TiH}_2} = 1.5$  % по массе — 83%, что удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными (рис. 4) [17].

Изменение температуры расплава в зависимости от содержания пенообразователя в расплаве и интенсивности теплосъема иллюстрирует рис. 5.

Из результатов расчетов, представленных на рис. 5, следует, что начальная температура расплава за время формирования пор фактически не меняется. В случае  $C_{\text{TiH}_2}=1.5$  мас.% при  $\alpha=400$  Вт/(м·К) перегрев расплавленного метал-

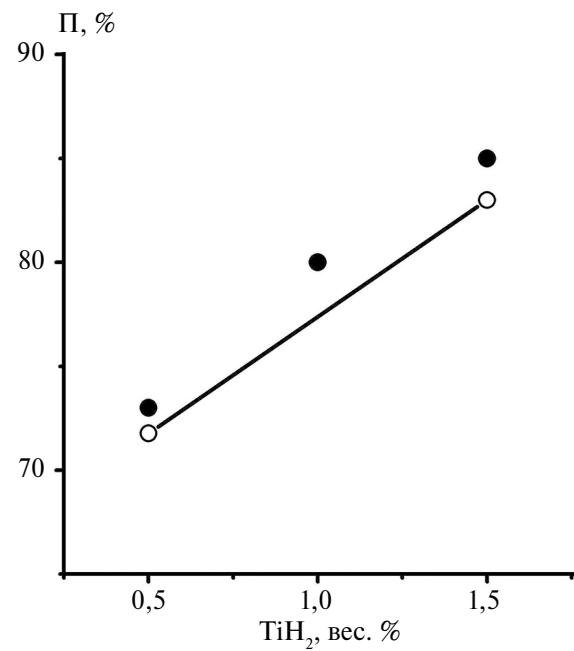


Рис. 4. Зависимость пористости  $\Pi$  от количества введенного в расплав порошка  $\text{TiH}_2$ ; ● — эксперимент [17]; ○ — результаты расчетов.

ла снимается за 17.12 с и далее, через 0.06 с переохлаждение расплава достигает максимального значения 0.27 К (рис. 5а, рис. 6а). При переохлаждении  $0.15 \leq \Delta T \leq 0.27$  К происходит обра-

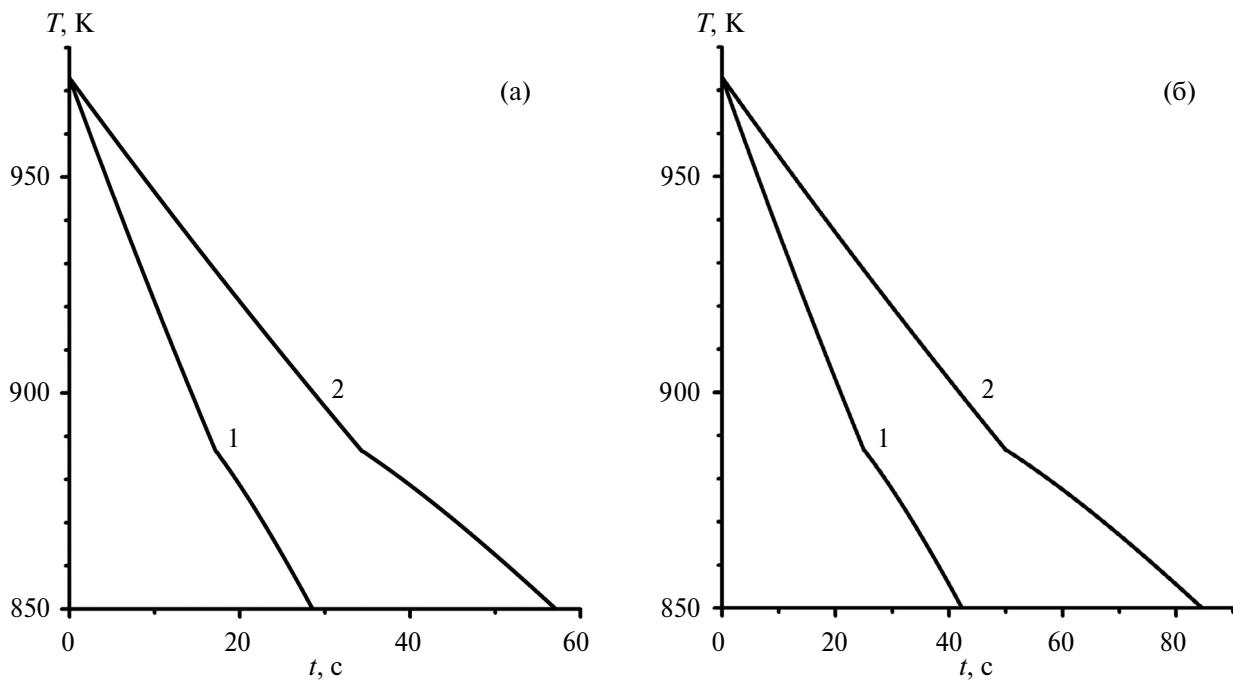


Рис. 5. Изменение температуры расплава при  $C_{\text{TiH}_2} = 1.5$  мас. % (а) и  $C_{\text{TiH}_2} = 0.5$  мас. % (б); (1)  $\alpha = 400 \text{ Bt}/(\text{м}\cdot\text{К})$ , (2)  $\alpha = 200 \text{ Bt}/(\text{м}\cdot\text{К})$ .

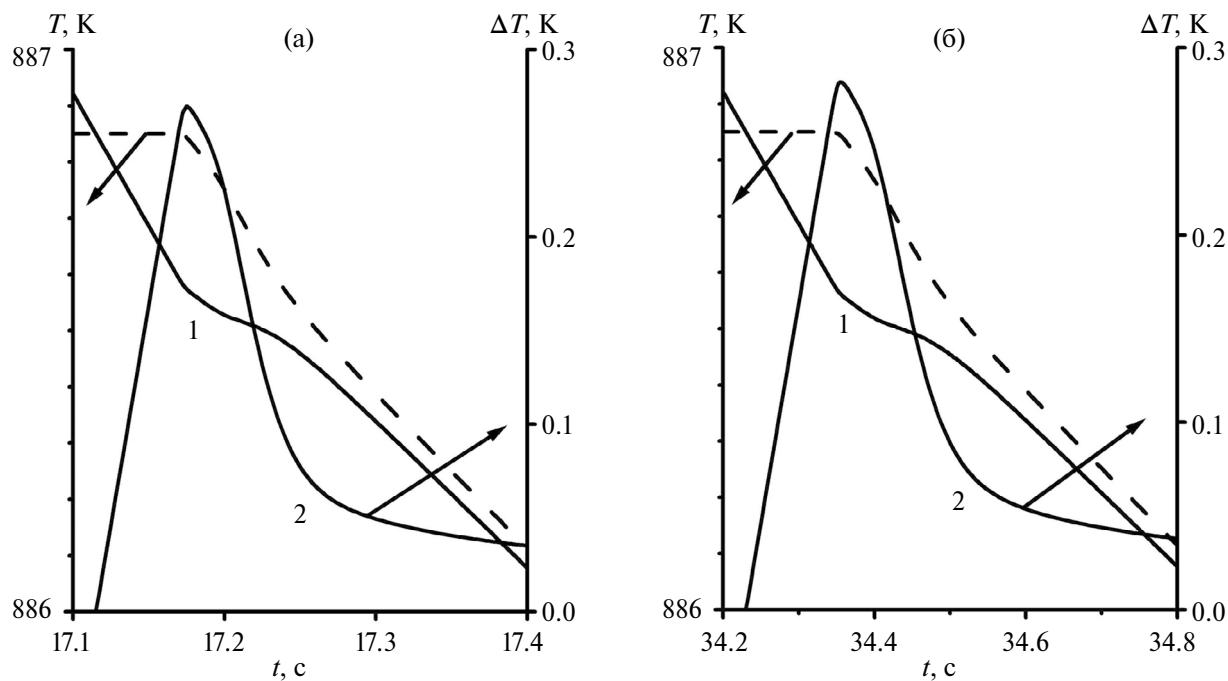


Рис. 6. Изменение температуры (1) и величины переохлаждения (2) расплава при  $C_{\text{TiH}_2} = 1.5$  мас. %, (а)  $\alpha = 400 \text{ Bt}/(\text{м}\cdot\text{К})$ , (б)  $\alpha = 200 \text{ Bt}/(\text{м}\cdot\text{К})$ . Штриховая линия — температура ликвидуса  $T_l$ .

зование зародышей кристаллов на поверхностях наноразмерных частиц. С ростом доли твердой фазы в расплаве выделяется тепло, что способствует уменьшению переохлаждения и прекращению зародышеобразования. За счет отвода тепла в окружающую среду происходит охлаж-

дение расплава, сопровождающееся увеличением в нем доли твердой фазы  $f_s$ . Металл до температуры эвтектики охлаждается за 28.6 с. При  $\alpha = 200 \text{ Bt}/(\text{м}\cdot\text{К})$  температура расплава снижается до  $T_{l0}$  за 34.25 с (рис. 5а, рис. 6б). Далее расплав переохлаждается и через 0.1 с величина  $T_{l0} - T$  до-

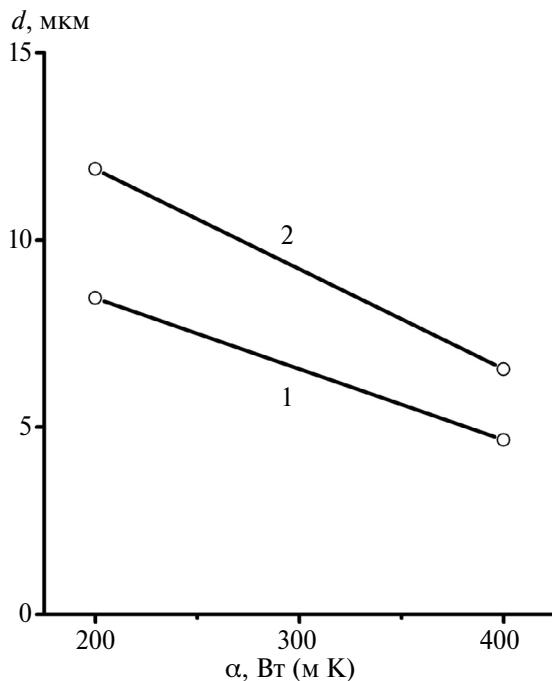


Рис. 7. Влияние интенсивности теплосъема  $\alpha$  на размер первичного зерна в затвердевшем металле после модификации при  $C_{TiH_2} = 1.5$  мас.% (1) и  $C_{TiH_2} = 0.5$  мас.% (2). о — результаты расчетов.

ститает 0.28 К. Образование зародышей происходит при переохлаждении  $0.15 \text{ K} \leq \Delta T \leq 0.28 \text{ K}$ . С появлением твердой фазы в расплаве выделяется тепло, переохлаждение уменьшается и новые зародыши прекращают появляться. Дальнейшее охлаждение расплава с увеличением в нем доли твердой фазы происходит за счет отвода тепла в окружающую среду. Расплав до температуры эвтектики охлаждается за 57 с.

В случае  $C_{TiH_2} = 0.5$  мас.% (рис. 5б) при  $\alpha = 400 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$  перегрев расплавленного металла снимается за 24.95 с, через 0.07 с переохлаждение расплава достигает максимального значения 0.29 К, происходит зародышеобразование кристаллов, растет доля твердой фазы.

Металл до температуры эвтектики охлаждается за 42.3 с. При  $\alpha = 200 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$  перегрев расплавленного металла снимается за 49.9 с, через 0,1 с переохлаждение расплава достигает максимального значения 0.27 К, происходит зародышеобразование кристаллов, растет доля твердой фазы. Металл до температуры эвтектики охлаждается за 84.6 с.

Рис. 7 иллюстрирует изменение размера первичного зерна  $\alpha$ -фазы в затвердевшем металле после его модификации тугоплавкими наноразмерными частицами от скорости охлаждения (интенсивности теплосъема). Отметим, что минимальное расстояние между границами сосед-

них пузырьков в случае  $C_{TiH_2} = 1.5$  мас.% — 0.104 мм, а в случае  $C_{TiH_2} = 0.5$  мас.% — 0.144 мм. При  $\alpha = 200 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$  характерный размер кристаллов в затвердевшем металле 11.9 мкм ( $C_{TiH_2} = 0.5$  мас.%) и 8.5 мкм ( $C_{TiH_2} = 1.5$  %). При  $\alpha = 400 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$  характерный размер кристаллов в затвердевшем металле 6.6 мкм ( $C_{TiH_2} = 0.5$  мас.%) и 4.7 мкм ( $C_{TiH_2} = 1.5$  мас.%). Можно сделать вывод, что увеличение интенсивности охлаждения модифицированного расплава приводит к уменьшению размера кристаллического зерна. Согласно закону Холла—Петча это способствует повышению механических свойств металла [29, 30].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используя модель роста газовых пузырьков в расплаве алюминия, проведен численный анализ динамики формирования вспененных металлов. Определено, что после того как диаметр пузырьков становится около 20 мкм, дальнейшее их увеличение происходит за счет диффузии газа из окружающего расплава.

Разработана модель кристаллизации вспененного алюминия, модифицированного наноразмерными частицами, после окончательного формирования пузырьков. Проведено численное моделирование по оценке влияния интенсивности охлаждения расплава на структуру затвердевшего металла.

Показана возможность управления процессами формирования структуры и свойств вспененного алюминия не только изменением концентрации вспенивающего вещества ( $TiH_2$ ), но и интенсивностью охлаждения расплава. Внесение в расплав наноразмерных тугоплавких частиц в качестве модифицирующих добавок приводит к измельчению кристаллическую структуру и способствует повышению механических свойства затвердевшего металла.

Работа выполнена в рамках государственного задания (№ госрегистрации 124021400039-8).

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Banhart J. Manufacturing Routes for Metallic Foams // JOM. 2000. V. 52 (12). P. 22–27.
2. Banhart J. Manufacture, characterization and application of cellular metals and metal foams // Progress in Mater. Sci. 2001. No. 46. P. 559–632.
3. Sandim H., Morante Bruno Vieira, Suzuki P. Kinetics of Thermal Decomposition of Titanium Hydride Powder Using in situ High-temperature X-ray

- Diffraction (HTXRD) // Mater. Research. 2005. V. 8. No. 3. P. 293–297.
4. Bhosle V., Baburaj E.G., Miranova M., Salama K. Dehydrogenation of TiH<sub>2</sub> // Mater. Eng. 2003. A356. P. 190–199.
  5. Cherepanov A.N., Ovcharenko V.T. Effect of Nanostructured Composite Powders on the Structure and Strength Properties of the High Temperature Inconel 718 Alloy // Phys. Met. Metal. 2015. V. 116. No. 12. P. 1279–1284.
  6. Kuzmanov P.M., Popov S.I., Yovkov L.V., Dimitrova R.N., Cherepanov A.N., Manolov V.K. Investigation the effect of modification with nanopowders on crystallization process and microstructure of some alloys // AIP Conference Proceedings. 2017. V. 1893. P. 030104.
  7. Cherepanov A.N., Manolov V.K. Application of Nanopowders in Casting Production // J. Mater. Sci. Eng. 2022. V. 11 (02). P. 1–9.
  8. Turnbull D. Theory of catalysis of nucleation by surface patches // Acta Metal. 1953. V. 1. Iss. 1. P. 8–14.
  9. Fletcher N.H. Size Effect in Heterogeneous Nucleation // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. Iss. 3. P. 572–576.
  10. Chalmers B. Principles of Solidification. New York: Wiley, 1964. 288 p.
  11. Flemings M.C. Solidification Processing. New York: McGraw-Hill, 1974. 424 p.
  12. Borodianskiy K., Kosenko A., Zinigrad M. Improvement of the Mechanical Properties of Al-Si Alloys by TiC Nanoparticles // Metal. Mater. Trans. A. 2013. V. 44. P. 4948–4953.
  13. El-Mahallawi I.S., Shash A.Y., Amer A.E. Nanoreinforced Cast Al-Si Alloys with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> // Nanoparticles Metals. 2015. V. 5. No 2. P. 802–821.
  14. Lazarova R., Bojanova N., Dimitrova R., Manolov V., Panov I. Influence of Nanoparticles Introducing in the Melt of Aluminum Alloys on Castings Microstructure and Properties // Intern. J. Metal. 2016. V. 10. Iss. 4. P. 466–476.
  15. Popov V.N., Cherepanov A.N. Modeling of the alloy solidification modified by refractory nano-size particles // Eur. Phys. J. Spec. Top. 2020. V. 229(2–3). P. 467–474.
  16. Попов В.Н. Численное исследование процессов зародышеобразования и кристаллизации в модифицированном расплаве // ФММ. 2022. Т. 123. № 5. С. 469–477.
  17. Sahu S.N., Gokhale A.A., Mehra A. Modeling nucleation and growth of bubbles during foaming of molten aluminum with high initial gas supersaturation // J. Mater. Processing Techn. 2014. V. 214. Iss. 1. P. 1–12.
  18. Shafi M.A., Lee J.G., Flumerfelt R.W. Prediction of Cellular Structure in Free Expansion Polymer Foam Processing // Polymer Eng. Sci. 1996. V. 36. No. 14. P. 1950–1959.
  19. Shafi M.A., Flumerfelt R.W. Initial bubble growth in polymer foam processes // Chem. Eng. Sci. 1997. V. 52. Iss. 4. P. 627–633.
  20. Mao D., Edwards J.R., Harvey A. Prediction of foam growth and its nucleation in free and limited expansion. // Chemical Engineering Science. 2006. V. 61. Iss. 6. P. 1836–1845.
  21. Turnbull D. Formation of Crystal Nuclei in Liquid Metals // J. App. Phys. 1950. V. 21. P. 1022–1028.
  22. Hienola A.I., Winkler P.M., Wagne P.E., Vehkamäki H., Lauri A., Napari I., Kulmala M. Estimation of line tension and contact angle from heterogeneous nucleation experimental data // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. P. 094705(1–11).
  23. Колмогоров А.Н. К статистической теории кристаллизации металлов // Изв. АН СССР. Сер. матем. 1937. Т. 1. № 3. С. 355–359.
  24. Christian J.W. The Theory of Transformations in Metals and Alloys. Publisher: Pergamon, 2002. 1200 p.
  25. Sloane N.J.A. The Packing of Spheres // Scientific American. 1984. V. 250. No. 1. P. 116–125.
  26. Белецкий В.М., Кривов Г.А. Алюминиевые сплавы. (Состав, свойства, технология, применение). Киев: КОМИНТЕХ, 2005. 365 с.
  27. Зиновьев В.Е. Термофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989. 384 с
  28. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.
  29. Hall E.O. The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results // Proc. Phys. Soc. B. 1951. V. 64. P. 747–753.
  30. Petch N.J. The Cleavage Strength of Polycrystals // J. Iron and Steel Institute. 1953. V. 174. P. 25–28.
  31. Васильева А.Б. О развитии теории обыкновенных дифференциальных уравнений с малым параметром при старших производных за период 1966–1967 гг // УМН. 1976. Т. 31. Вып. 6. С. 102–122.

# NUMERICAL SIMULATION OF THE STRUCTURE FORMATION AND CRYSTALLIZATION OF FOAMED ALUMINUM MODIFIED BY NANOSIZED PARTICLES

V. N. Popov<sup>1,\*</sup> and A. N. Cherepanov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics, Siberian Branch  
of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

\*e-mail: [popov@itam.nsc.ru](mailto:popov@itam.nsc.ru)

A mathematical model of crystallization of a foamed aluminum melt (Al–Si) containing modifying nanoscale particles, which is cooled under given heat removal conditions, is proposed. A numerical analysis of the formation dynamics of foamed metal has been performed, and the spherical pore sizes have been determined using a model of gas bubble growth in an aluminum melt. The boundaries of the cells surrounding the bubbles are defined in accordance to the experimental data available in the literature. The developed model demonstrates that the incorporation of nanosized refractory particles into the melt as modifying additives results in the crystal structure refinement and can contribute to the enhancement of the mechanical properties of the solidified metal.

**Keywords:** numerical simulation, foamed aluminum, hydrogen hydride, porosity, modifying nanoparticles, crystallization

## СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.017.15:669.017.16

# СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Al–1.8Mn–1.6Cu СПЛАВА ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

© 2024 г. А. Н. Петрова<sup>a</sup> \*, В. В. Астафьев<sup>a</sup>, А. О. Курышев<sup>a</sup>

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

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

Поступила в редакцию 24.04.2024 г.

После доработки 12.08.2024 г.

Принята к публикации 22.08.2024 г.

Исследована эволюция структуры Al–1.8% Mn–1.6Cu сплава в процессе деформации методом кручения под высоким давлением при комнатной и повышенной температурах. Установлена последовательность механизмов формирования ультрамелкозернистой структуры, обнаружена циклическость фазовых превращений — частичного растворения и выделения наноразмерных частиц. Установлено, что старение, которое происходит при накопленной деформации  $e=6.9$ , сдерживает процесс роста зерен в ходе деформации при повышенной температуре. Определено влияние структурно-фазовых превращений на прочность и пластичность сплава. В результате деформации временное сопротивление повышается в 3 раза, а условный предел текучести в 7 раз. Динамическая рекристаллизация приводит к снижению прочности и к существенному повышению пластичности сплава.

**Ключевые слова:** интенсивная пластическая деформация, динамическая рекристаллизация, распад, прочность

**DOI:** 10.31857/S0015323024120165, **EDN:** IHVBXH

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из главных недостатков алюминиевых сплавов, ограничивающих их широкое применение, является их низкая жаропрочность [1, 2]. Среди промышленных деформируемых сплавов наиболее высокой термостойкостью обладают сплавы на базе системы Al–Mn–Cu [3–5]. Сплавы системы Al–Mn–Cu, содержащие до 2 вес. % Cu и до 2 вес. % Mn, обладают значительным преимуществом деформационной обработки литьих слитков без использования предварительных дорогостоящих операций гомогенизации, которые обязательны для всех промышленных жаропрочных алюминиевых сплавов [6–9]. Данный эффект достигается за счет понижения содержания меди в сплаве, при этом основная ее часть (1.5 %) находится в алюминиевом твердом растворе. Формирующаяся литая структура приводит к улучшению механических характеристик сплава при последующей термомеханической обработке, в результате которой образуются наноразмерные частицы вторых фаз, обеспечивающие также повышение термической стабильности сплава [10, 11]. Таким образом, актуальной задачей стало исследование возможности ис-

пользования интенсивной пластической деформации для совершенствования структуры перспективного модельного Al–Mn–Cu-сплава АЛТЭК и улучшения его механических свойств.

В качестве метода интенсивной пластической деформации выбрано кручение под высоким давлением (КВД). Известно, что при интенсивной пластической деформации в металлических материалах может происходить растворение вторых фаз, формирование пересыщенного твердого раствора и ультрамелкозернистой структуры, в которой зерно измельчается вплоть до нанометрического масштаба, оказывающие значительное влияние на упрочнение материалов [12–17].

Целью данной работы было исследование структурно-фазовых превращений в сплаве Al–1.8Mn–1.6Cu при интенсивной пластической деформации методом кручения под высоким давлением и установление взаимосвязи структурных характеристик и механических свойств сплава.

### МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Литой сплав Al–Mn–Cu–Zr–Cr (“АЛТЭК”) был приготовлен в электропечи сопротивления

в графитошамотном тигле. В качестве шихтовых материалов были использованы первичный алюминий A85 (ГОСТ 11069–2001), медь марки М1 (ГОСТ 859–2001) и лигатура AlMn10, AlZr10 и AlCr10 (ГОСТ Р 53777–2010). Заливку расплава производили при 900°C в графитовую изложницу диаметром 40 мм. Фактический химический состав экспериментального сплава был Al–1.53Cu–1.66Mn–0.38Zr–0.15Cr–0.15Fe (вес. %).

Образцы, вырезанные из слитка, в виде дисков диаметром 20 мм и толщиной 1 мм подвергали КВД при количестве оборотов наковальни  $n=5, 10, 15$  при комнатной температуре (КТ) и при  $n=10, 15$  при повышенной температуре 280°C. Накопленная деформация  $\epsilon$  на середине радиуса образцов для обеих температур составила 5.7, 6.5 и 6.9 при 5, 10 и 15 оборотах соответственно.

Структурные исследования литого сплава проводили на сканирующем электронном микроскопе “Tescan MIRA LMS”, оборудованном системой энергодисперсионного анализа (ЭДС) “AZtecLive Advanced Ultim Max”.

Исследование микроструктуры сплава проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе Tescan G2 30 Twin при ускоряющем напряжении 300 кВ. Образцы для ПЭМ утоняли с помощью электро-полировки на установке TenuPol-5 в электролите, содержащем 20% азотной кислоты и 80% метанола, при напряжении 15–20 В и температуре –25°C.

Рентгеноструктурные исследования проведены на лабораторном дифрактометре “Bruker Advance-D8” в медном  $K\alpha$ -излучении ( $K\alpha_{\text{ср}}=0.15418$  нм) в интервале углов 18°–140° с шагом съемки 0.02° и временем экспозиции 2 с. Анализ полученных дифрактограмм проводили с помощью программ DIFFRAC.EVA 4.0 и DIFFRAC.TOPAS 5.0.

Исследование механических свойств литого и деформированного сплава проводили при основном растяжении плоских образцов [18] с рабочей длиной 5.7 мм, шириной 2.0 мм и толщиной 1 мм при скорости деформации  $\dot{\epsilon}=5 \times 10^{-4}$  с<sup>−1</sup> и комнатной температуре. Не менее 3 образцов были испытаны для каждого состояния сплава.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура литого сплава подробно описана в работе [19]. Размер зерна в средней части слитка составляет 2.3 мм, также в структуре слитка наблюдаются вытянутые в радиальном направлении столбчатые зерна размером 4–6 мм. Согласно данным сканирующей электронной ми-

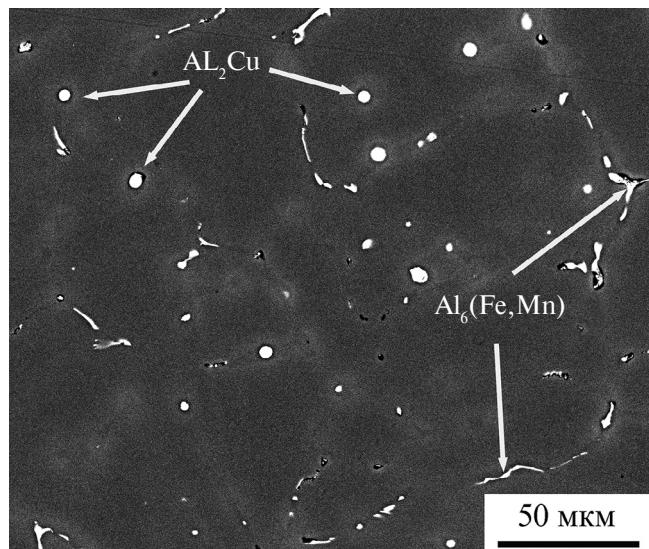


Рис. 1. Структура литого сплава.

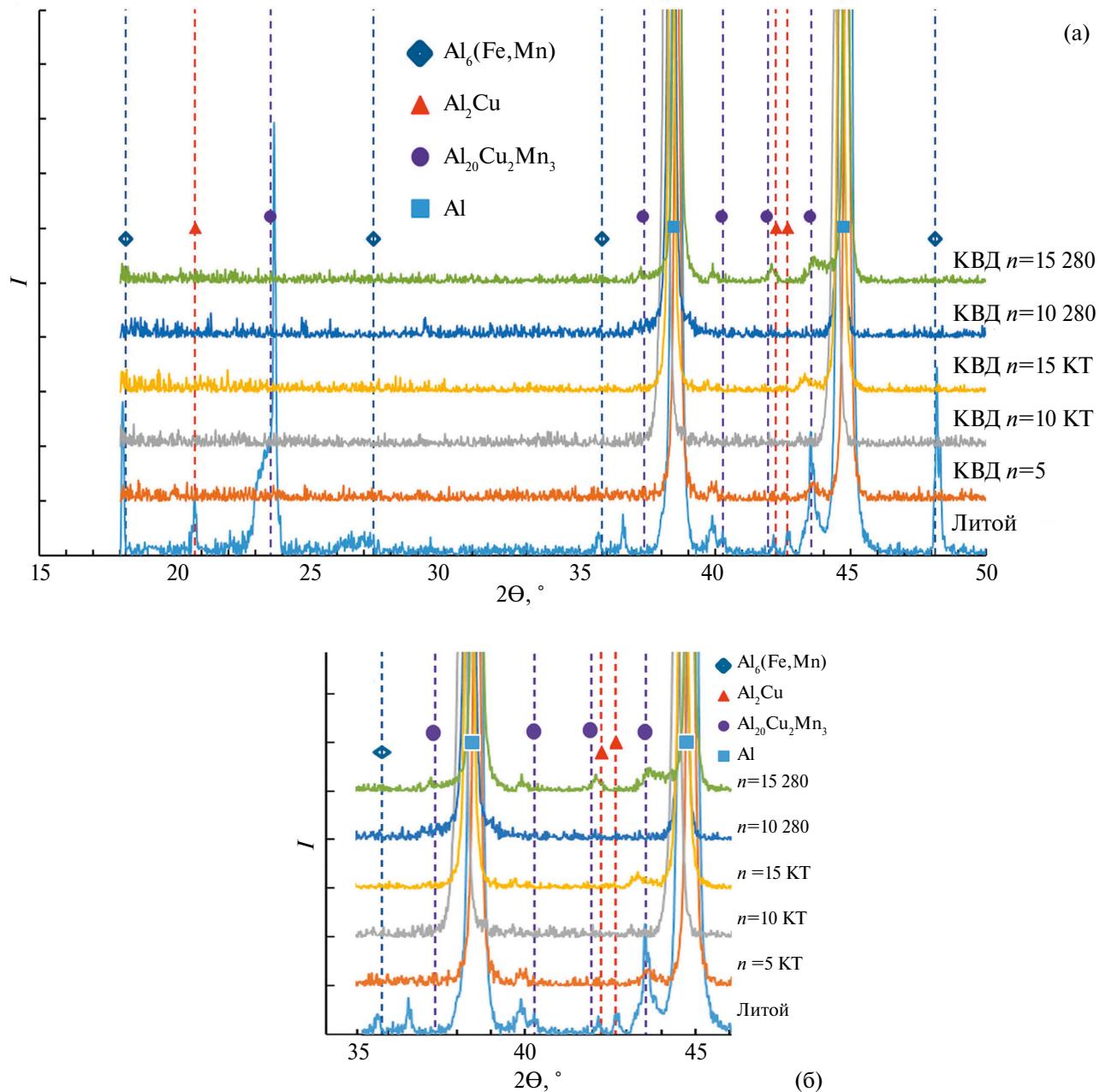
кроскопии, энергодисперсионного анализа и рентгеноструктурного анализа, определены основные фазы — это алюминиевый твердый раствор и  $\text{Al}_6(\text{Fe},\text{Mn})$  (рис. 1). В структуре также присутствует небольшое количество фазы  $\text{Al}_2\text{Cu}$  (рис. 1) и фаза  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  (рис. 2), характеризующаяся средним размером 1.2 мкм [19].

Согласно ПЭМ, при 5 оборотах наковальни в сплаве формируется ультрамелкозернистая структура с минимальным размером зерна 120 нм. На рис. 3а представлено светлопольное изображение структуры, полученное с помощью ПЭМ. Такой внутрзеренный контраст характерен для структуры с высоким уровнем внутренних напряжений, которая была сформирована в результате фрагментации исходных зерен.

Рис. 3б и в демонстрируют темнопольные изображения структуры сплава, полученные в рефлексе фазы  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ .

Сравнивая дифрактограммы литого и деформированного при  $n=5$  сплава (рис. 2), можно предположить, что в процессе КВД при накопленной деформации менее 5.7 в сплаве происходит деформационно-индуцированное растворение первичных частиц  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  и последующий распад алюминиевого твердого раствора с выделением наноразмерных (15–20 нм) частиц  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  (рис. 3б, в). В работе [19] была показана возможность частичного растворения фазы  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$  при меньших значениях накопленной деформации в процессе горячей радиально-сдвиговой прокатки.

При увеличении накопленной деформации и температуры происходит развитие процесса динамической рекристаллизации. О частич-

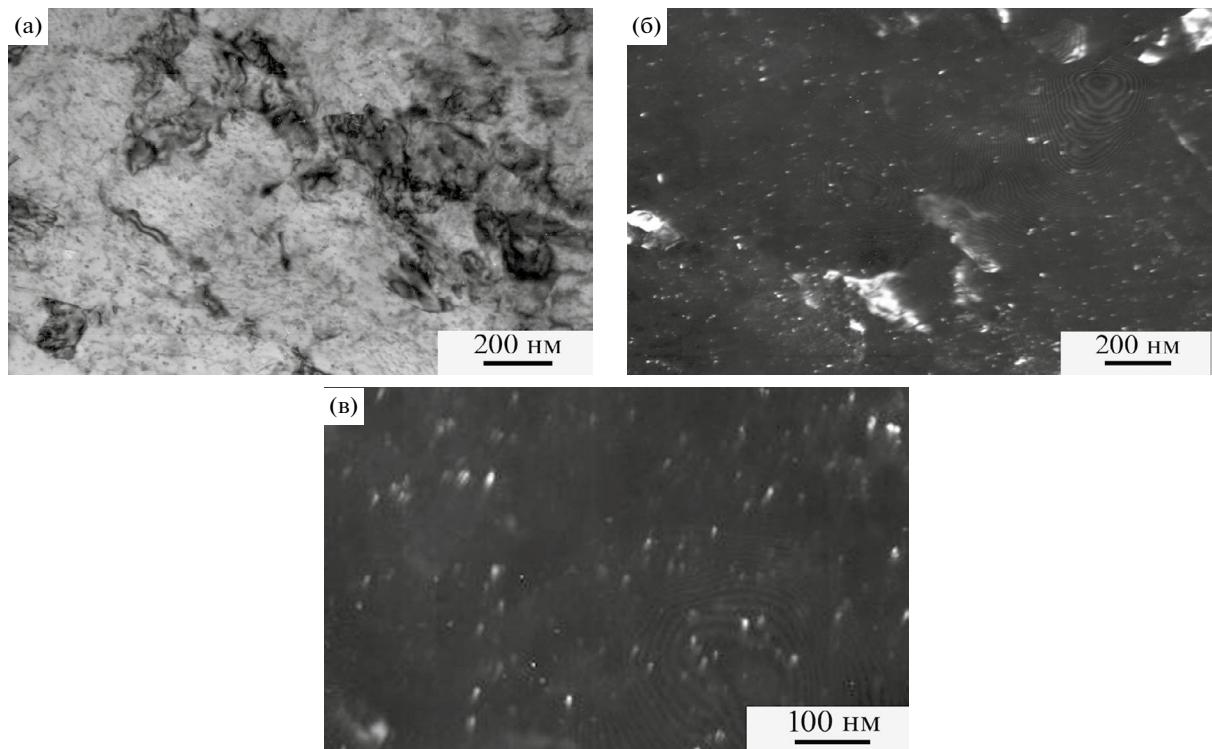


**Рис. 2.** Фрагменты дифрактограмм литого и деформированных сплавов АЛТЭК: б — увеличенный участок фрагмента дифрактограммы на рис. 2а.

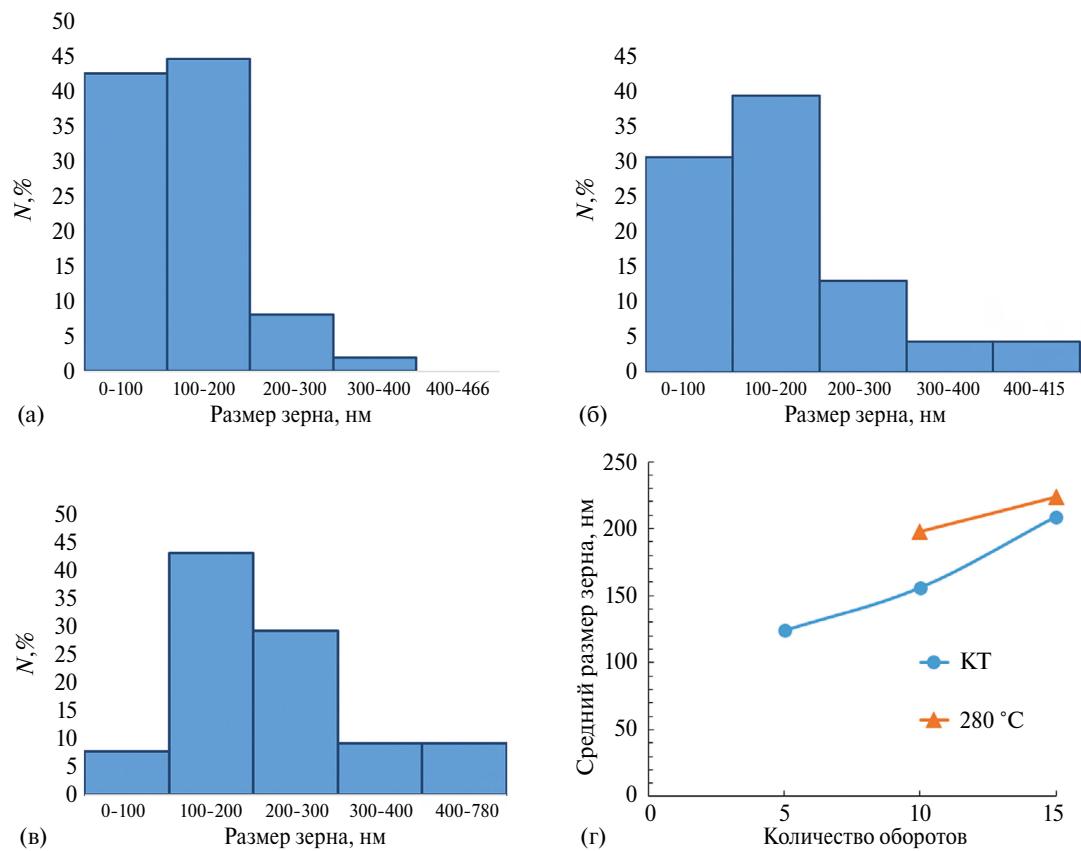
ном прохождении динамической рекристаллизации можно судить по трансформации вида гистограмм распределения зерен по размерам (рис. 4а–в) и изменению среднего размера зерна (рис. 4г).

Самые крупные зерна величиной 700–1000 мкм наблюдаются в сплаве после КВД на 10 оборотов наковальни при температуре 280°C. Также на дифрактограммах сплава после 10 оборотов (рис. 2) независимо от температуры деформации, кроме пиков, относящихся к алюминию,

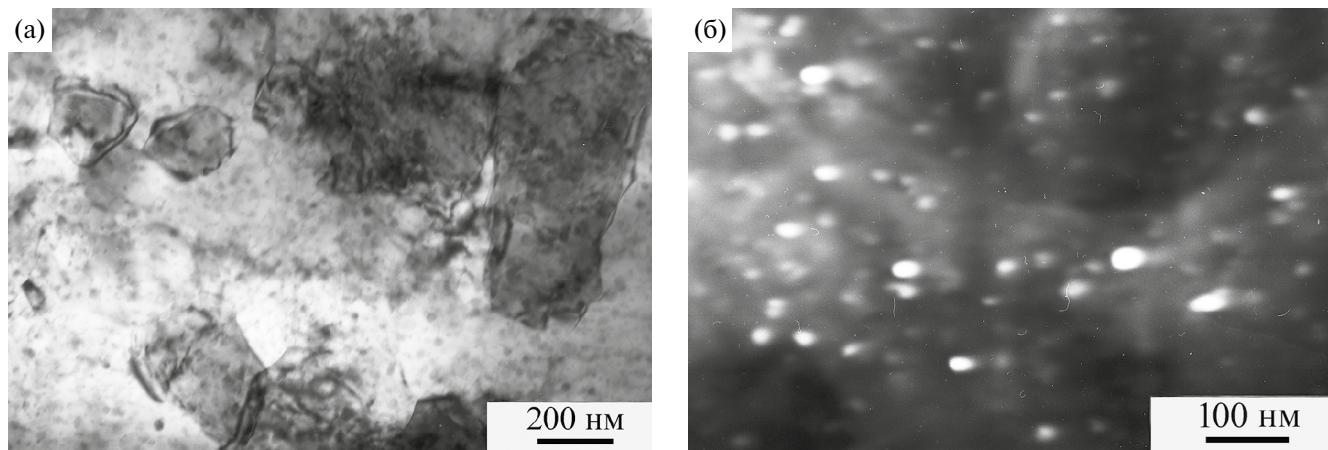
не имеется дополнительных пиков от других фаз, что может свидетельствовать в пользу измельчения и частичного растворения как первичных фаз  $\text{Al}_6(\text{Fe}, \text{Mn})$  и  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , так и вторичных фаз  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ , выделяющихся на более ранних стадиях деформации. Однако при  $n=15$  вид дифрактограмм изменяется, на них в области углов  $2\theta = 35^\circ - 45^\circ$  (рис. 2б) определяются дополнительные пики, принадлежащие фазе  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ . Структура сплава после 15 оборотов наковальни при 280°C, представленная на рис. 5, свидетельствует



**Рис. 3.** Микроструктура сплава АЛТЭК после 5 оборотов наковальни при КВД (ПЭМ): а — светлопольное изображение; б, в — темнопольные изображения в рефлексе фазы  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ .



**Рис. 4.** Влияние числа оборотов наковальни и температуры деформации на размер зерен сплава АЛТЭК: а — распределение зерен по размерам в сплаве после 5 оборотов при КТ; б — после 10 оборотов при КТ; в — после 15 оборотов при 280°C; г — изменение среднего размера зерен.



**Рис. 5.** Микроструктура сплава после 15 оборотов наковальни при КВД 280°C (ПЭМ): а — светлопольное изображение; б — темнопольное изображение в рефлексе фазы  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ .

**Таблица 1.** Эволюция структуры сплава АЛТЭК при КВД

Состояние сплава	Размер зерна, мкм	Эволюция фазового состава	Механизмы деформации
Литое	2300–6000	Кристаллизационные $\text{Al}_6\text{FeMn}$ $\text{Al}_2\text{Cu}$ $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$	—
$n=5$ $e=5.7$ KT	0.12	Измельчение частиц фаз $\text{Al}_6\text{FeMn}$ и $\text{Al}_2\text{Cu}$ . Последовательное растворение первичной фазы $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ и выделение из твердого раствора алюминия дисперсoidов вторичной фазы $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$	Фрагментация исходных зерен
$n=10$ $e=6.5$ KT	0.15	Измельчение и частичное растворение фаз	Фрагментация и частичная динамическая рекристаллизация
$n=15$ $e=6.9$ KT	0.20	Выделение наноразмерной вторичной фазы $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$	Динамическая рекристаллизация
$n=10$ $e=6.5$ 280°C	0.20	Измельчение и частичное растворение фаз	Динамическая рекристаллизация
$n=15$ $e=6.9$ 280°C	0.22	Выделение наноразмерной вторичной фазы $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$	Динамическая рекристаллизация

о том, что в сплаве произошло старение с выделением наноразмерной фазы  $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ . При этом средний размер частиц составляет 45 нм.

Согласно рис. 4 при  $n=15$  наблюдается наименьшее изменение среднего размера зерна при повышении температуры деформации (210 нм для KT и 220 нм для 280°C). Можно предположить, что старение, которое происходит при накопленной деформации  $e=6.9$  сдерживает

процесс роста зерен при динамической рекристаллизации. Эволюция структуры сплава в процессе КВД представлена в табл. 1.

Структурно-фазовые превращения, описанные выше, влияют на прочностные свойства сплава и его пластичность (табл. 2).

В результате измельчения зерна при  $n=10$  (KT), временное сопротивление повышается в 3 раза, а условный предел текучести в 8 раз. При

**Таблица 2.** Механические свойства сплава АЛТЭК

Состояние сплава	$\sigma_b$ , МПа	$\sigma_{0.2}$ , МПа	$\delta$ , %
Литое	166	57	22
$n=10$ , КТ	518	468	1
$n=10$ , 280°C	460	383	15
$n=15$ , КТ	561	467	1
$n=15$ , 280°C	435	397	18

увеличении накопленной деформации ( $n=15$ )  $\sigma_b$  продолжает расти. Динамическая рекристаллизация при КВД на  $n=15$  при 280°C приводит к снижению прочности на 22 %, с одной стороны, и к существенному повышению пластичности в деформированном состоянии до 18% — с другой.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований определена последовательность структурно-фазовых превращений в экспериментальном сплаве Al–1.53Cu–1.66Mn–0.38Zr–0.15Cr–0.15Fe (вес. %) при кручении под высоким давлением и их влияние на прочность и пластичность сплава. Установлено, что при накопленной деформации до  $e=5.7$  фрагментация исходных зерен происходит на фоне последовательных частичного растворения и выделения из алюминиевого твердого раствора дисперсных частиц фазы  $Al_{20}Cu_2Mn_3$ . Увеличение накопленной деформации до  $e=6.5$  при комнатной температуре приводит к развитию второго механизма формирования ультрамелкозернистой структуры — динамической рекристаллизации, которая сохраняется и при больших степенях деформации. При горячей деформации динамическая рекристаллизация является основным механизмом формирования ультрамелкозернистой структуры сплава. При накопленной деформации  $e=6.9$  обнаружен спад алюминиевого твердого раствора, выделение наноразмерных частиц сдерживает рост зерна. При  $e=6.9$  (280°C) достигнут существенный рост прочностных свойств до  $\sigma_b=435$  МПа,  $\sigma_{0.2}=397$  МПа по сравнению с прочностными характеристиками литого сплава и наилучший показатель пластичности для деформированного состояния —  $\delta=18\%$ . Полученный уровень прочности соответствует прочности холоднокатанных листов коммерческого сплава AA2219 в состоянии T6 [8] и превышает прочность проволоки диаметром 1 мм из экспериментального сплава АЛТЭК после комплексной деформационной обработки, включающей радиально-сдвиговую прокатку, холодную прокатку, промежуточный отжиг и дополнительный цикл холодной прокатки [20].

Пластичность сплава после КВД существенно превышает пластичность проволоки и катанных листов из сплавов семейства АЛТЭК [8, 10, 20].

Работа выполнена в рамках проекта РНФ №22-23-00904.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mondolfo L.F. Aluminum Alloys: Structure and Properties. London: Butterworths, 1976. 806 p.
2. Polmear I.J. Light Metals: From Traditional Alloys to Nanocrystals, fourth ed. Oxford: Elsevier, 2006. 421 p.
3. Lamb J., Rouxel B., Langan T., Dorin T. Novel Al–Cu–Mn–Zr–Sc compositions exhibiting increased mechanical performance after a high-temperature thermal exposure // J. Mater. Eng. Perform. 2020. V. 29. P. 5672–5684.  
<https://doi.org/10.1007/s11665-020-05040-0>
4. Chen Zh., Pei Ch., Ma C. Microstructures and mechanical properties of Al–Cu–Mn alloy with La and Sm addition // Rare Metal. 2012. V. 31. P. 332–335.  
<https://doi.org/10.1007/s12598-012-0515-6>
5. Tiryakioglu M., Shuey R.T. Quench sensitivity of 2219-T87 aluminum alloy plate // Mater. Sci. Eng. A. 2010. V. 527. P. 5033–5037.  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.04.060>
6. Белов Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов. Москва: Издательский Дом МИСиС, 2010. 511 с.
7. Белов Н.А. Обоснование состава и структуры деформируемых сплавов на базе системы Al–Cu–Mn (Zr), не требующих гомогенизации и закалки // Сборник трудов Международной научно-технической конференции “МАШТЕХ 2022. Инновационные технологии, оборудование и материалы заготовки в машиностроении. Москва. 2022. С. 10–13.
8. Belov N.A., Akopyan T.K., Shurkin P.K., Korotkova N.O. Comparative Analysis of Structure Evolution and Thermal Stability of Experimental AA2219 and Model Al–2wt.%Mn–2wt.%Cu Cold Rolled Alloys // JALCOM. 2021. V. 864. P. 158823.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158823>
9. Belov N.A., Alabin A.N. Energy efficient technology for Al–Cu–Mn–Zr sheet alloys // Mater. Sci. Forum. 2013. V. 765. P. 13–17.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.765.13>

10. *Belov N.A., Alabin A.N., Matveeva I.A.* Optimization of phase composition of Al–Cu–Mn–Zr–Sc alloys for rolled products without requirement for solution treatment and quenching // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 583. P. 206–213.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.202>
11. *Белов Н.А., Шуркин П.К., Короткова Н.О., Черкасов С.О.* Влияние термообработки на структуру и термостойкость холоднокатанных листов сплавов системы Al–Cu–Mn с разным соотношением меди и марганца // Цветные металлы. 2021. № 9. С. 80–86.  
<https://doi.org/10.17580/tsm.2021.09.09>
12. *Estrin Y., Vinogradov A.* Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science // *Acta Mater.* 2013. V. 61. P. 782–817.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.10.038>
13. *Рогачев С.О., Наумова Е.А., Табачкова Н.Ю., Тен Д.В., Сундевеев Р.В., Задорожный М.Ю.* Влияние кручения под высоким давлением на структуру и механические свойства сплава Al–Ca–Cu // *ФММ.* 2023. Т. 124. № 6. С. 550–556.  
<https://doi.org/10.31857/S0015323023600314>
14. *Страумал Б.Б., Заворотнев Ю.Д., Метлов Л.С., Страумал П.Б., Петренко А.Г., Томашевская Е.Ю.* Фазовые превращения, вызванные кручением под высоким давлением // *ФММ.* 2022. Т. 123. № 12. С. 1283–1288.
15. *Okeke U., Yilmazer H., Sato Sh., Boehlert C.J.* Strength enhancement of an aluminum alloy through high pressure torsion // *Mater. Sci. Eng. A.* 2019. V. 760. P. 195–205.  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.05.102>
16. *Садыков Д.И., Мурашкин М.Ю., Кириленко А.А., Левин А.А., Лихачев А.И., Орлова Т.С.* Аномальное изменение механических свойств ультрамелко-зернистых сплавов Al–Mg–Zr при низких температурах // *ФТТ.* 2024. Т. 66. № 6. С. 933–945.  
<https://doi.org/10.61011/FTT.2024.06.58250.119>
17. *Chen Yu., Liu M., Ding L., Jia Zh., Jia Sh., Wang J., Murashkin M., Valiev R.Z., Roven H.J.* Atomic-scale inhomogeneous solute distribution in an ultrahigh strength nanocrystalline Al–8Mg aluminum alloy // *Mater. Characterization.* 2023. V. 198. P. 112706.
18. *Lomakin I.V., Arutyunyan A.R., Valiev R.R., Gadzhiev F.A., Murashkin M.Yu.* Design and Evaluation of an Experimental Technique for Mechanical and Fatigue Testing of Sub Sized Samples // *Exper. Techn.* 2018. V. 42. № 3. P. 261–270.  
<https://doi.org/10.1007/s40799-017-0229-7>
19. *Petrova A.N., Rasposienko D.Y., Astafyev V.V., Yakovleva A.O.* Structure and strength of Al–Mn–Cu–Zr–Cr–Fe ALTEC alloy after radial-shear rolling // *Letters on Mater.* 2023. P. 177–182.  
<https://doi.org/10.22226/2410-3535-2023-2-177-182>
20. *Belov N.A., Korotkova N.O., Akopyan T.K., Pesin A.M.* Phase composition and mechanical properties of Al–1.5%Cu–1.5%Mn–0.35%Zr(Fe,Si) wire alloy // *J. Alloys Comp.* 2019. V. 782. P. 735–746.

## STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF Al–1.8Mn–1.6Cu ALLOY SUBJECTED TO SEVERE PLASTIC DEFORMATION

A. N. Petrova<sup>1,\*</sup>, V. V. Astafiev<sup>1</sup>, and A. O. Kuryshov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia*

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

The evolution of the structure and properties of an Al–1.8% Mn–1.6Cu alloy under deformation via high pressure torsion at room and elevated temperatures has been studied. The sequence of mechanisms of the formation of an ultrafine-grained structure has been established, and the cycling of the phase transformations, namely, the partial dissolution and precipitation of nanosized particles, has been observed. It has been found that aging, which occurs at the accumulated strain  $e = 6.9$ , suppresses the process of the grain growth under deformation at an elevated temperature. The effect of the structural-phase transformations on the strength and ductility of the alloy has been determined. As a result of deformation, the ultimate tensile strength increases by 3 times, and the yield strength increases by 7 times. Dynamic recrystallization results in a decrease in strength and in a considerable increase in the ductility of an alloy.

**Keywords:** severe plastic deformation, dynamic recrystallization, decomposition, strength

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.295:539.25

ПРОЦЕССЫ РАСПАДА МЕТАСТАБИЛЬНОЙ  $\beta$ -ФАЗЫ  
В ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ ПЕРЕХОДНОГО КЛАССА

© 2024 г. А. А. Попов<sup>a, b</sup>, А. О. Петрова<sup>a, b, \*</sup>, И. В. Нарыгина<sup>a</sup>,  
Н. А. Попов<sup>a, b</sup>, Р. И. Петров<sup>a, b</sup>, К. И. Луговая<sup>a, b</sup>

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

<sup>b</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

\*e-mail: a.o.petrova@urfu.ru

Поступила в редакцию 01.07.2024 г.

После доработки 19.07.2024 г.

Принята к публикации 30.08.2024 г.

Проанализированы структурные и фазовые превращения, протекающие в ходе распада метастабильного  $\beta$ -твердого раствора при старении в титановых сплавах переходного класса Ti–14Mo и VST3553 (Ti–3Al–5V–5Mo–3Cr). Методами структурного анализа определены фазы, образующиеся в ходе старения, определена морфология и температурные интервалы их выделения. Показано образование атермической  $\omega$ -фазы при закалке и ее последующее растворение при нагреве; установлено формирование переходной метастабильной  $O''$ -фазы, являющейся промежуточной в  $\beta \rightarrow \omega_{\text{изо}} \rightarrow \alpha$ -превращении; выделения  $O''$ -фазы зафиксированы при наличии изотермической  $\omega$ -фазы в структуре.

**Ключевые слова:** титановый сплав, закалка, старение, процессы распада метастабильных фаз, переходные фазы, микроструктура

**DOI:** 10.31857/S0015323024120176, **EDN:** IHRAJT

ВВЕДЕНИЕ

В титановых сплавах переходного класса из-за богатства их микроструктурных состояний возможно получать различный комплекс свойств, в зависимости от требований конкретных областей применения. Несколько десятилетий назад основное внимание в формировании структуры было удалено  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазам (соотношению их объемных долей, влиянию размера  $\beta$ -зерна, морфологии  $\alpha$ -фазы). Ставились не использовать термические обработки в температурных интервалах выделения  $\omega$ -фазы, чтобы избежать ее вредное влияние на свойства изделия.

Однако образование  $\alpha$ - и  $\omega$ -фаз тесно связано друг с другом: во-первых, температурно-временные области выделения  $\alpha$ - и  $\omega$ -фаз при старении достаточно близки и частично накладываются друг на друга [1–4], во-вторых, межфазная  $\omega/\beta$ -граница — это одно из возможных мест гетерогенного зарождения мелкодисперсных  $\alpha$ -выделений [5–7].

Известно, что в процессе закалки с температур  $\beta$ -области в структуре сплавов переходного

класса возможно образование по бездиффузионному механизму атермической  $\omega$ -фазы ( $\omega_{\text{ат}}$ ) [5, 7–9]. При низкотемпературном же старении этих сплавов возможно образование изотермической  $\omega$ -фазы ( $\omega_{\text{изо}}$ ), сохраняющейся до температур 500 °C включительно [5, 7, 10–12].

В ряде работ [5, 10] показано, что  $\omega_{\text{ат}}$  трансформируется в  $\omega_{\text{изо}}$ -фазу при старении. Со временем и при повышении температуры  $\omega_{\text{изо}}$ -фаза укрупняется, и примерно при 375 °C начинается зарождение  $\alpha$ -фазы в присутствии  $\omega_{\text{изо}}$ -фазы, обе фазы существуют.

В другой же работе [13] полагают, что  $\omega_{\text{ат}}$ -фаза растворяется при нагреве, и  $\omega_{\text{изо}}$ -фаза образуется самостоятельно, а не через  $\omega_{\text{ат}} \rightarrow \omega_{\text{изо}}$ -превращение. В свою очередь, образование  $\alpha$ -фазы происходит непосредственно из  $\omega_{\text{ат}}$ -фазы.

С появлением просвечивающих электронных микроскопов нового поколения с коррекцией aberrаций пространственное разрешение и композиционная чувствительность анализа фазовых превращений значительно возросла, что позволило выявить новые нюансы в реализации  $\beta \rightarrow \omega \rightarrow \alpha$ -превращения. Так, например, в работах

последних пяти лет [14–18], помимо выделения  $\omega$ -фазы в диапазоне температур  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения при 200...430°C в метастабильных  $\beta$ -сплавах, были зафиксированы случаи образования переходных фаз с ромбической решеткой, а именно  $O'$  (с пространственной группой *Cmcm*) и  $O''$  (с пространственной группой *Fmmm*).

$O'$ -фаза полностью когерентна с  $\beta$ -матрицей и формируется в виде нанообластей в исходной матрице [19]. Показано [20], что в закаленном состоянии  $O'$ -фаза может сосуществовать с  $\omega_{\text{ат}}$ -фазой. Термодинамически  $O'$ -фаза более стабильна, чем  $\omega$ : высокая плотность  $O'$ -выделений присутствует в  $\beta$ -твердом растворе до образования  $\alpha$ -фазы, выделения которой впоследствии преобразуются непосредственно из ромбической  $O'$ -фазы.

Согласно [18] переходная  $O''$ -фаза наблюдалась только в присутствии  $\omega_{\text{изо}}$ -фазы. Во время старения алюминий вытесняется из  $\omega$ -фазы в  $\beta$ -матрицу. Это способствует появлению некоторых локализованных областей, обогащенных алюминием, вблизи  $\omega_{\text{изо}}$ -фазы и приводит к образованию  $O''$ -фазы.

В работе [20] была предложена схема образования фаз в следующей последовательности:  $\beta + \omega_{\text{зародыш}} + O' \rightarrow \beta + \omega_{\text{изо}} + O' \rightarrow \beta + \omega_{\text{изо}} + O' + O'' \rightarrow \beta + O'' \rightarrow \beta + \alpha$ . Определено, что три метастабильные фазы,  $O'$ ,  $\omega_{\text{изо}}$  и  $O''$ , последовательно образуются при непрерывном нагреве до 600 °C (со скоростями нагрева как 10 °C/мин, так и 100 °C/мин).

В целом, на данный момент вопросы образования фаз в ходе  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения в диапазоне температур до 450°C (механизмы их образования, кинетика превращений, морфология фаз и многие другие) остаются дискуссионными и требуют дальнейшего изучения для сплавов переходного класса с метастабильной  $\beta$ -фазой.

В этой связи в данной статье изучаются процессы распада метастабильного  $\beta$ -твердого раствора в областях температур  $\beta \rightarrow \omega \rightarrow \alpha$ -превращения в титановых сплавах переходного класса Ti–14Mo и VST3553.

**Таблица 1.** Состав исследуемых сплавов

Сплав	Ti	Содержание элементов, % (мас.)										[Mo] <sub>ЭКВ</sub>	[Al] <sub>ЭКВ</sub>	$T_{\text{пп}}, ^\circ\text{C}$			
		Основные легирующие элементы				Примеси											
		Al	Mo	V	Cr	O	C	N	H	Fe	Si						
VST3553	основа	2.74	4.95	5.01	2.65	0.11	0.009	0.010	0.004	—	0.01	11.6	3.8	805			
Ti–14Mo	основа	0.41*	13.5	—	—	0.132	0.006	0.001	0.006	0.022	0.1	13.5	1.7	765			

\* Al для сплава Ti–14Mo — примесь.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Материалом исследования служили горячекатаные прутки диаметром 20 мм из сплавов Ti–14Mo и VST3553, химический состав которых приведен в табл. 1.

Термическая обработка прутков включала в себя следующие этапы: закалка из  $\beta$ -области в воду с температурой 850°C (с предварительной выдержкой в печи при этой температуре в течение 1 ч) и последующее старение в интервале температур 150...575°C с шагом 25°C в течение 2 ч.

Основными методами исследования служили просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), выполненная на микроскопах JEM-2100C и JEM-200CX; оптическая металлография, проведенная на микроскопе Olimpus JX51; рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА), осуществленный на дифрактометре Bruker D8 Advance в Cu  $K\alpha$ -излучении; дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), реализованная на приборе синхронного термического анализа Netzsh 449C с записью кривых ДСК в интервале температур 20...950°C со скоростью 10 град/мин в проточной атмосфере аргона; микродюрометрические измерения, которые были проведены по методике Оливера и Фарра с помощью прибора "MHTX CSM Instruments" при нагрузке 9 Н.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В закаленном состоянии в микроструктуре прутков в поперечном сечении, согласно данным оптической металлографии, наблюдаются полигидрические  $\beta$ -зерна размерами 100...130 мкм (VST3553) и 70...100 мкм (Ti–14Mo). В теле  $\beta$ -зерен данным методом частиц вторых фаз не выявлено.

Согласно данных РСФА для закаленного состояния сплава VST3553 особенностью дифракционных линий метастабильной  $\beta$ -фазы является их незначительная асимметрия и затяг со

стороны меньших углов в сторону положений, характерных для линий  $\omega$ -фазы (рис. 1а). На электронограммах, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии, для осей зон типа  $[0\bar{1}1]_{\beta}$  наблюдаются интенсивные диффузные тяжи в положениях на  $1/3$  и  $2/3$  вдоль направлений типа  $<211>_{\beta}$  (рис. 2а), что свидетельствует о нестабильности сплава к  $\beta \rightarrow \omega$ -превращению и о возникновении в матричной фазе ближнего порядка смещений с образованием конфигураций атомов с симметрией, характерной для решетки  $\omega$ -предвыделений [21]. Кроме того, на  $1/2$  вдоль направлений типа  $<211>_{\beta}$  зафиксированы очень слабые диффузные тяжи. Вероятно, появление в этих положениях тяжей можно связать со смещением и появлением в матрице координации в расположении атомов, соответствующей структуре возможных предвыделений  $\alpha$ -фазы [21].

На дифрактограмме сплава Ti–14Mo после закалки, кроме дифракционных максимумов  $\beta$ -фазы, присутствуют отдельно стоящие дифракционные линии  $\omega$ -фазы (рис. 1б), и на всех электронограммах зафиксированы четкие рефлексы  $\omega$ -фазы (рис. 2б).

Образование  $\omega$ -фазы в данном сплаве происходит при закалке в результате бездиффузионного сдвигового превращения [8–11], и общепринято такую фазу называть атермической  $\omega$ -фазой ( $\omega_{at}$ ).

Как известно, склонность к образованию  $\omega_{at}$ -фазы в сплавах при закалке влияет число валентных электронов на атом, которое, как было показано в работе [22], должно находиться в пределах общей величины 4.13 эл./ат. с точностью  $\pm 0.03$  эл./ат. Так, если провести его расчет согласно [22], для сплава Ti–14Mo оно составит 4.137 эл./ат, а для VST3553 равно 4.097 эл./ат. Это, по нашему мнению, и обосновывает активное протекание  $\beta \rightarrow \omega_{at}$ -превращения при закалке в сплаве Ti–14Mo и снижение склонности к образованию  $\omega_{at}$ -фазы в сплаве VST3553 (для которого число валентных электронов на атом находится на нижней границе указанного диапазона).

Таким образом, сплав VST3553 после закалки обладает однофазной структурой метастабильной  $\beta$ -фазы ( $\beta_m$ ) с предвыделениями  $\omega_{at}$ -фазы и характеризуется уровнем микротвердости 3350 МПа. Состояние же закаленного сплава Ti–14Mo двухфазное — ( $\beta_m + \omega_{at}$ ) — с уровнем микротвердости 3150 МПа.

Различное легирование сплавов, их разный фазовый состав после закалки должны приводить к различиям в развитии превращений при последующем старении.

Для выявления возможных температурных интервалов протекания фазовых превращений, реализующихся при распаде метастабильных

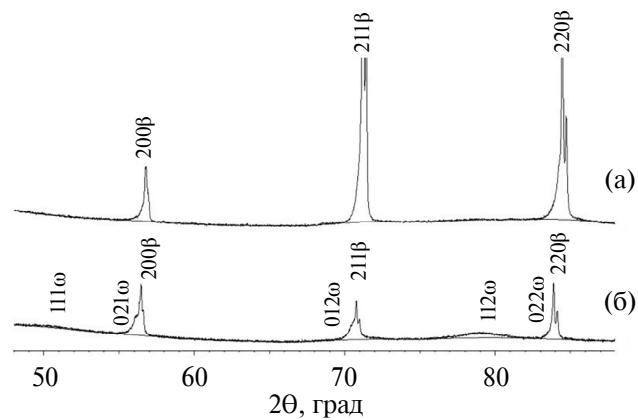


Рис. 1. Участки дифрактограмм сплавов VST3553 (а) и Ti–14Mo (б) после закалки.

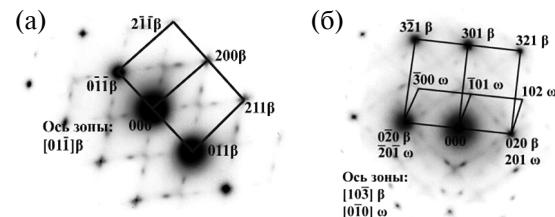


Рис. 2. Электронограммы сплавов VST3553 (а) и Ti–14Mo (б) в закаленном состоянии.

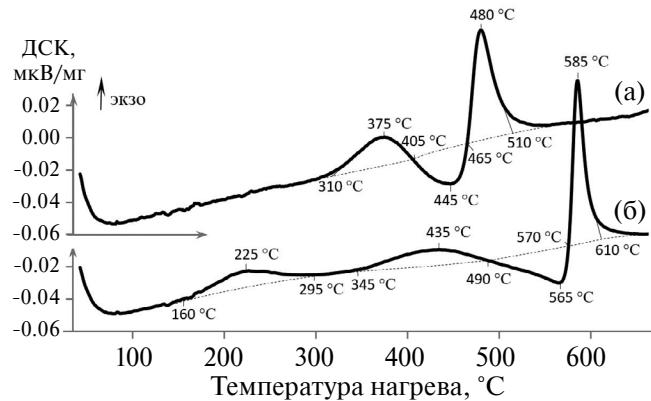


Рис. 3. Термограммы нагрева закаленных сплавов VST3553 (а) и Ti–14Mo (б).

фаз в закаленных сплавах при их последующем старении, проведен термический анализ методом дифференциально сканирующей калориметрии (рис. 3).

Согласно ДСК-кривой при непрерывном нагреве выше комнатной температуры в закаленном сплаве VST3553 основные термические эффекты, связанные с распадом метастабильной  $\beta_m$ -фазы, реализуются до  $\sim 510^\circ\text{C}$  и выявлены в следующей последовательности (рис. 3а): перв-

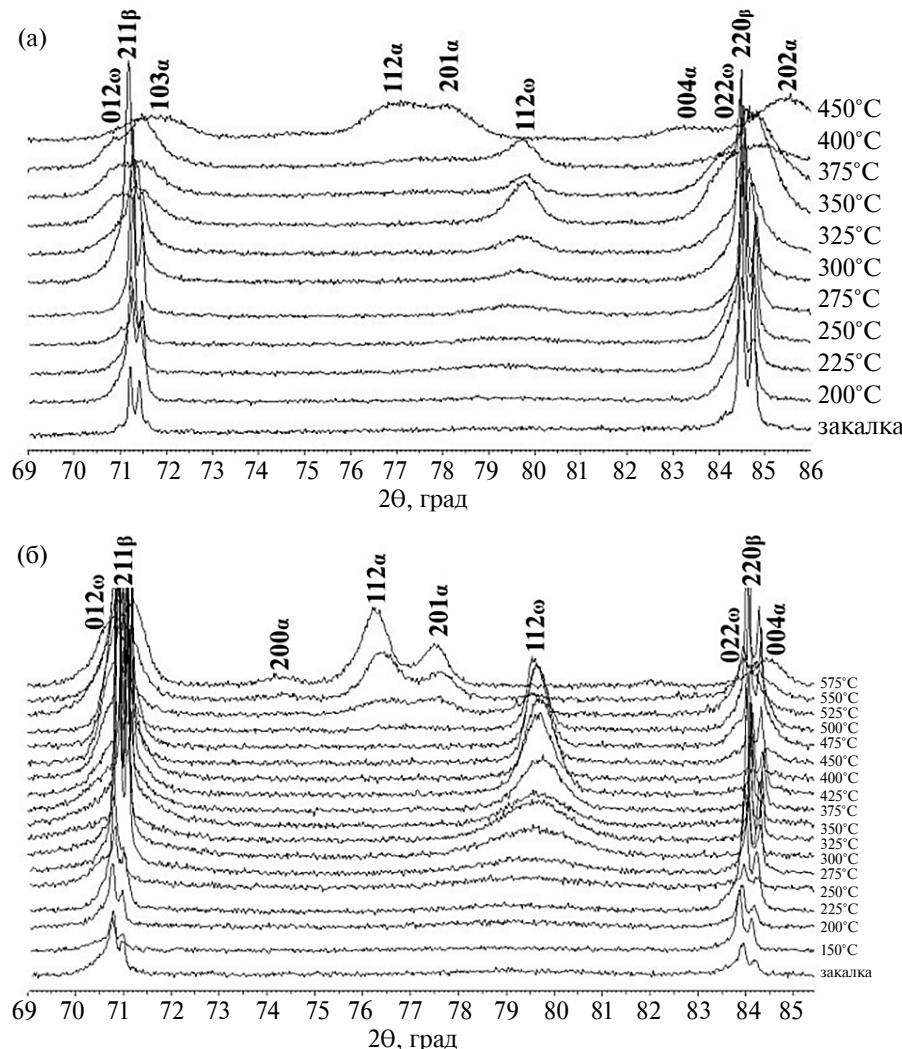


Рис. 4. Участки дифрактограмм закаленных и состаренных при различных температурах сплавов VST3553 (а) и Ti–14Mo (б).

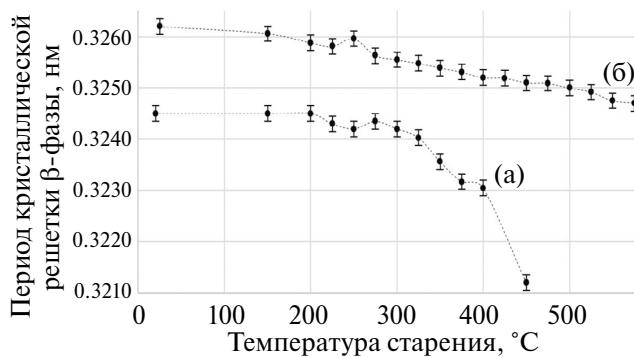


Рис. 5. Изменение периода кристаллической решетки β-фазы в сплавах VST3553 (а) и Ti–14Mo (б) после закалки и старения при различных температурах.

вым — экзотермический эффект (с выделением теплоты  $\sim 5.1$  Дж/мг) в интервале температур  $\sim 310\ldots405^\circ\text{C}$ , вторым — эндотермический (с поглощением теплоты  $\sim -4.9$  Дж/мг) в интерва-

ле  $\sim 405\ldots465^\circ\text{C}$ , третьим — экзотермический (с выделением теплоты  $\sim 11.8$  Дж/мг) в интервале  $\sim 465\ldots510^\circ\text{C}$ .

Методом РСФА показано, что при старении закаленного сплава VST3553 в интервале температур  $200\ldots400^\circ\text{C}$  (т.е. включающим в себя температурный интервал протекания наблюдаемого первого экзотермического эффекта (рис. 3а) с повышением температуры старения на дифрактограммах наблюдается смещение всех дифракционных линий  $\beta$ -фазы в сторону больших углов (рис. 4а), а значит, понижение периода кристаллической решетки метастабильного  $\beta$ -твердого раствора (рис. 5а).

При температурах старения от  $225^\circ\text{C}$  и выше до  $400^\circ\text{C}$  на дифрактограммах установлено наличие дифракционных линий  $\omega$ -фазы (рис. 4а). При этом с повышением температуры старения до  $350^\circ\text{C}$  их интегральная интенсивность активно растет, а значит, растет и объемная до-

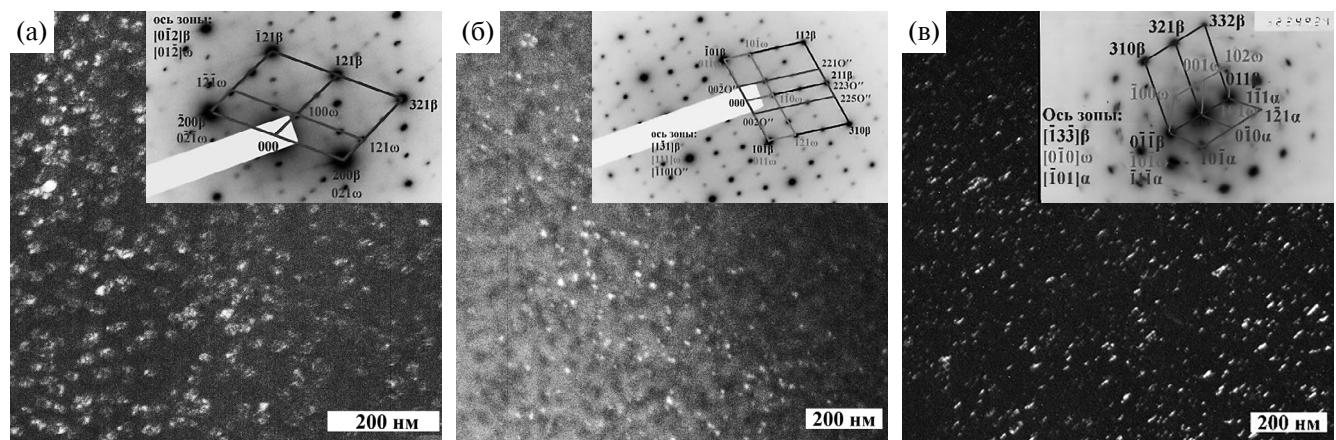


Рис. 6. Темнопольные изображения микроструктуры в рефлексах  $[021]_{\omega}$  (а),  $[002]_{\omega''}$  (б) и  $[0\bar{1}0]_{\alpha}$  (в) сплава VST3553 после закалки и старения при  $350^{\circ}\text{C}$  (ПЭМ).

ля  $\omega$ -фазы. Образование  $\omega$ -фазы, как известно [5, 7, 10–12], в данном случае идет по промежуточному механизму, обозначим ее как изотермическую  $\omega$ -фазу ( $\omega_{\text{изо}}$ ).

Морфологически  $\omega_{\text{изо}}$ -фаза после закалки и старения представлена дисперсными “усеивающими” тело  $\beta$ -матрицы частицами, средний размер которых в ходе старения при  $350^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч достигает  $\sim 15$  нм (рис. 6а).

Температура начала выделения  $\omega_{\text{изо}}$ -фазы по данным РСФА и ПЭМ сдвинута в сторону меньших температур (от  $225^{\circ}\text{C}$ ) по сравнению с данными ДСК (температура начала экзоэффекта  $310^{\circ}\text{C}$ ). Это связано с тем, что в случае ПЭМ и РСФА исследованы образцы после 2-часовой выдержки при различных температурах старения, в которых за это время превращения успевают реализоваться в большей степени, а при ДСК использован непрерывный нагрев со скоростью  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  и время пребывания образца исследуемого сплава в интервале  $200\ldots400^{\circ}\text{C}$  не превышает 20 минут.

Стоит отметить важный факт, впрямую выявляемый только методом просвечивающей электронной микроскопии. В температурном интервале активизации выделения  $\omega_{\text{изо}}$ -фазы при старении закаленного сплава на электронограммах, кроме рефлексов  $\beta$ - и  $\omega$ -фазы, были зафиксированы дополнительные рефлексы в положениях на  $1/3$  и  $2/3$  вдоль направлений типа  $<112>_{\beta}$  и  $<101>_{\beta}$  для оси зоны  $[012]_{\beta}$ ,  $<011>_{\beta}$  и  $<100>_{\beta}$  для оси зоны  $[110]_{\beta}$ ,  $<101>_{\beta}$  и  $<\bar{2}33>_{\beta}$  для оси зоны  $[113]_{\beta}$ . Такая картина типична для электронограмм с выделениями  $\text{O}''$ -фазы [20, 23].

При низких температурах старения — около  $325^{\circ}\text{C}$  — на начальной стадии образования  $\text{O}''$ -фазы ее темнопольных изображений получить не удается вследствие очень высокой дисперсности и малой объемной доли фазы. С повышением

же температуры старения до  $350^{\circ}\text{C}$  наблюдается повышение интенсивности свечения рефлексов  $\text{O}''$ -фазы, что говорит о росте ее объемной доли. Согласно темнопольным изображениям, в свете рефлексов  $\text{O}''$ -фазы можно увидеть (рис. 6б), что частицы  $\text{O}''$ -фазы морфологически подобны частицам  $\omega_{\text{изо}}$ -фазы: они также высокодисперсны и “усеивают” тело  $\beta$ -зерен, но всегда оказываются меньших размеров в сравнении с одновременно сосуществующими в одних и тех же областях микроструктуры  $\omega_{\text{изо}}$ -частицами: например, после старения при  $350^{\circ}\text{C}$  средний размер частиц  $\omega_{\text{изо}}$ - и  $\text{O}''$ -фаз составляет  $\sim 15$  нм и  $\sim 5$  нм соответственно. Выделение таких дисперсных частиц двух фаз способствует приросту микротвердости при старении при  $350^{\circ}\text{C}$  в течение 2 часов примерно на  $2000$  МПа, по сравнению с твердостью сплава после закалки (рис. 7а).

Необходимо отметить, что во многих сплавах, в которых после старения фиксируется выделение частиц  $\omega$ -фазы,  $\text{O}''$ -фаза не была зафиксирована отдельно от  $\omega_{\text{изо}}$ -фазы: она всегда выявлялась в областях микроструктуры сплава, где присутствовали частицы  $\omega_{\text{изо}}$ -фазы [18, 20].

Скорость выделения  $\omega_{\text{изо}}$ -частиц начинает уменьшаться при нагреве закаленного сплава в интервале  $375\ldots405^{\circ}\text{C}$  (нисходящая часть ДСК-кривой первого экзотермического эффекта, рис. 3а). Эндотермическое превращение, наблюдаемое в температурном интервале  $410\ldots465^{\circ}\text{C}$  (рис. 3а), для сплавов переходного класса из имеющихся данных [10, 22] связано с растворением при непрерывном нагреве ранее выделившейся  $\omega_{\text{изо}}$ -фазы, а следующее за ним экзотермическое превращение в интервале  $465\ldots510^{\circ}\text{C}$  связано с выделением  $\alpha$ -фазы по диффузионному механизму.

Действительно, на дифрактограммах сплава, состаренного при  $375^{\circ}\text{C}$  и  $400^{\circ}\text{C}$ , фиксируется

все меньшая интегральная интенсивность линий  $\omega_{\text{изо}}$ -фазы (рис. 4а). Кроме того, наблюдается и снижение прироста твердости (от твердости после закалки) в этом температурном интервале старения, по сравнению с приростом твердости в интервале температур старения до 350°C (рис. 7а). Это значит, что происходит снижение объемной доли  $\omega_{\text{изо}}$ -фазы в структуре с повышением температуры старения.

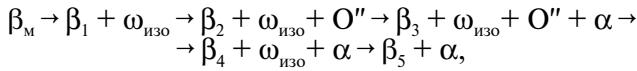
По данным ПЭМ, частицы O"-фазы в структуре сплава, состаренного при 375°C и выше, не обнаружено. При этом в структуре сплава после старения при температурах выше 350°C уже выявляется  $\alpha$ -фаза (рис. 6в).

В ходе исследования частицы O"-фазы не были выявлены в тех областях микроструктуры, где были обнаружены частицы  $\alpha$ -фазы: в одних областях микроструктуры сплава при исследовании фольги присутствовали частицы O"-фазы и  $\omega_{\text{изо}}$ -фазы, в других —  $\omega_{\text{изо}}$ -фазы и  $\alpha$ -фазы. Т. е., как только в структуре появлялась  $\alpha$ -фаза, O" "исчезала". По мнению авторов работы [24], образование O"-фазы облегчает последующее зарождение частиц  $\alpha$ -фазы, уменьшая энергетический барьер, требуемый для ее образования.

На начальных этапах роста частиц  $\alpha$ -фазы их морфология близка к эллипсоидальной (со средними размерами большей полуоси 15 нм и меньшей полуоси 5 нм после старения при 350°C, рис. 6в), но при повышении температуры старения всего на 25°C морфология уже сменяется на пластинчатую (со средними размерами пластин: длина 600 нм и толщина 25 нм, превалирует двумерный рост частиц). Выделение дисперсных частиц  $\alpha$ -фазы приводит к повышению уровня микротвердости в результате старения при 400...450°C на ~ 1600...1800 МПа, по сравнению с твердостью сплава в закаленном состоянии (рис. 7а). Поле старения при температурах выше 450°C фиксируется двухфазная ( $\alpha+\beta$ )-структура.

Температура начала выделения  $\alpha$ -фазы по данным РСФА и ПЭМ сдвинута в сторону меньших температур (от 350°C) относительно данных ДСК (465...510°C), по тем же причинам, которые были указаны ранее для температуры начала выделения  $\omega_{\text{изо}}$ -фазы.

Таким образом, схему распада метастабильного  $\beta_m$ -твердого раствора для закаленного сплава VST3553 при старении можно представить следующим видом:



где  $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5$  — твердые растворы  $\beta$ -фазы, химический состав которых в ряду  $\beta_1 \rightarrow \beta_2 \rightarrow \beta_3 \rightarrow \beta_4 \rightarrow \beta_5$  постепенно приближается к равновесному.

Если после закалки наряду с метастабильной  $\beta_m$ -фазой в структуре сплава присутствует  $\omega_{\text{ат}}$ -фа-

за (сплав Ti—14Mo) (рис. 1б; рис. 2б), то ход ДСК-кривой имеет аналогичный характер (экзотермический эффект в интервале 345...490°C с выделением теплоты 5.6 Дж/г, эндотермический — в интервале 490...570°C с поглощением —3.6 Дж/г, экзотермический — в интервале 570...610°C с выделением теплоты 12 Дж/г, рис. 3б), как и наблюдавшийся в закаленном сплаве VST3553 (рис. 3а). Безусловно, эти эффекты сдвинуты по температурным интервалам в область более высоких температур, по сравнению с наблюдаемыми для VST3553, в связи с другим легированием сплава (преобладанием в химическом составе элементов с низкой диффузационной подвижностью), другим фазовым составом и объемной долей фаз перед непрерывным нагревом.

Исключением служит наблюдаемый в интервале температур ~ 160...295°C дополнительный экзотермический эффект (с выделением теплоты 4.2 Дж/г).

После старения закаленного сплава Ti—14Mo в этом же температурном интервале (150...300°C с шагом 25°C) методами РСФА и ПЭМ выявлено, что старение сплава при 150...200°C приводит к незначительному изменению вида дифрактограмм (рис. 4б): дифракционные линии  $\beta$ -фазы слабо сдвигаются в сторону больших углов Вульфа—Брэгга, а значит период кристаллической решетки  $\beta$ -фазы уменьшается (рис. 5б). Интегральная интенсивность линий  $\omega_{\text{ат}}$ -фазы, согласно данным РСФА, и интенсивность свечения рефлексов  $\omega_{\text{ат}}$ -фазы остаются неизменными, что свидетельствует о сохранении объемной доли  $\omega_{\text{ат}}$ -фазы в интервале старения 150...200°C. Возможной причиной некоторого снижения периода решетки  $\beta$ -фазы в этом интервале может быть снятие в ней при нагреве внутрифазовых растягивающих напряжений, вызванных  $\beta \rightarrow \omega_{\text{ат}}$ -превращением при закалке.

При температуре старения от 225°C и выше (до 425°C) на дифрактограммах наблюдается активный рост интегральных интенсивностей  $\omega$ -линий, а значит и повышение объемной доли  $\omega$ -фазы, а также их значительный сдвиг по углам Вульфа—Брэгга (в основном в сторону больших углов, рис. 4б). Тем не менее период кристаллической решетки  $\beta$ -фазы в интервале 225...250°C растет, а лишь затем вновь начинает снижаться в интервале 250...425°C (рис. 5б), как и должно быть при выделении  $\omega$ -фазы. Это дает возможность предположить, что данное явление реализуется только за счет растворения  $\omega_{\text{ат}}$ -фазы и выделения в теле матрицы частиц  $\omega_{\text{изо}}$ -фазы. Температурные интервалы протекания этих превращений ( $\omega_{\text{ат}} \rightarrow \beta$  и  $\beta \rightarrow \omega_{\text{изо}}$ ) накладываются друг на друга, но  $\omega_{\text{ат}} \rightarrow \beta$ -превращение превалирует в интервале 225...250°C.

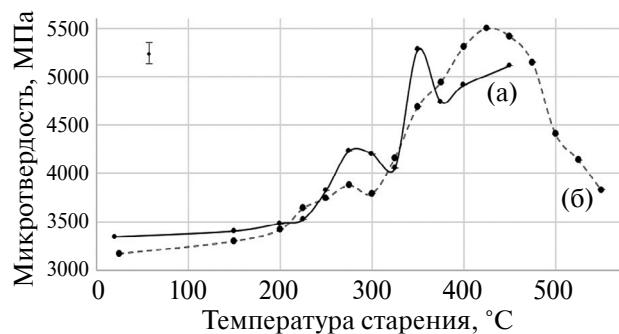


Рис. 7. Микротвердость сплавов VST3553 (а) и Ti-14Mo (б) после закалки и старения при различных температурах.

Растворение  $\omega_{\text{ат}}$ -фазы в аналогичных сплавах при старении было зафиксировано и авторами работы [5].

Свидетельством протекания  $\omega_{\text{ат}} \rightarrow \beta$ -превращения в сплаве Ti-14Mo служат и данные микродюрометрии (рис. 7б). В температурном интервале растворения  $\omega_{\text{ат}}$ -фазы выявляется, хоть и в пределах ошибки измерения, “провал” по значениям микротвердости (при  $\sim 300^{\circ}\text{C}$ ) вследствие снижения вклада в упрочнение от дисперсных  $\omega_{\text{ат}}$ -частиц. Кроме того, такое же явление наблюдается и для сплава VST3553: “провал” по значениям микротвердости заметен при  $\sim 325^{\circ}\text{C}$  (рис. 7а), что также может быть обосновано растворением  $\omega_{\text{ат}}$ -предвыделений.

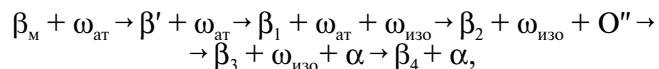
Темнопольные изображения в  $\omega$ -рефлексах удается получить при появлении в структуре  $\omega_{\text{изо}}$ -фазы в результате старения сплава Ti-14Mo при температурах выше  $225^{\circ}\text{C}$ . Морфология  $\omega_{\text{изо}}$ -частиц аналогична наблюдаемой для сплава VST3553 (рис. 6а), плотность выделений  $\omega_{\text{изо}}$ -фазы с повышением температуры старения до  $400^{\circ}\text{C}$  растет, постепенно увеличивается и размер выделений (от 3...5 нм при  $225^{\circ}\text{C}$ , 7...10 нм при  $300^{\circ}\text{C}$ , до  $\sim 18$  нм при  $400^{\circ}\text{C}$ ). За счет дисперсного упрочнения реализуется прирост микродюрометрических характеристик до 5500 МПа (рис. 7б).

Как и в случае сплава VST3553, в закаленном сплаве Ti-14Mo после старения в интервале  $325\text{...}450^{\circ}\text{C}$  (интервал активного выделения  $\omega_{\text{изо}}$ -фазы) на электронограммах наблюдали появление рефлексов  $O''$ -фазы. При этом темнопольных изображений получить не удалось. Вероятно, причиной снижения интенсивности образования  $O''$ -фазы или полного подавления ее образования в сплавах с метастабильной  $\beta$ -фазой являлось повышение  $[\text{Mo}]_{\text{экв}}$  (табл. 1). Такая закономерность сохранялась при исследовании нами закаленных сплавов VST3553 и Ti-14Mo, а также в сплавах переходного класса других составов, исследованных в работах [17, 25].

С повышением температуры старения выше  $450^{\circ}\text{C}$  наблюдается спад в активности образования  $\omega_{\text{изо}}$ -фазы как по данным РСФА, так и по данным ПЭМ, ДСК.

После старения при  $475^{\circ}\text{C}$  в структуре установлено наличие частиц  $\alpha$ -фазы, морфология которых близка к пластинчатой, при этом  $O''$ -фаза в структуре отсутствует. После старения при температурах выше  $500^{\circ}\text{C}$   $\omega_{\text{изо}}$ -фаза используемыми методами исследования не выявляется, наблюдается ( $\alpha + \beta$ )-структура. Понижение микродюрометрических характеристик сплава в этом интервале температур старения обусловлено укрупнением  $\alpha$ -частиц (рис. 7б).

Таким образом, схему распада метастабильного  $\beta_m$ -твердого раствора для закаленного сплава Ti-14Mo при старении в низкотемпературном интервале  $150\text{...}575^{\circ}\text{C}$  можно представить следующим видом:

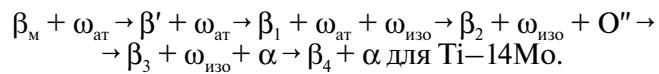
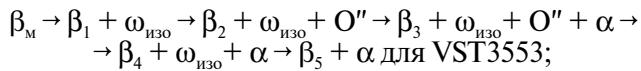


где  $\beta'$  — твердый раствор  $\beta$ -фазы после снятия внутрифазовых, вызванных закалкой, растягивающих напряжений;  $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$  — твердые растворы  $\beta$ -фазы, химический состав которых постепенно приближается к равновесному в ряду  $\beta_1 \rightarrow \beta_2 \rightarrow \beta_3 \rightarrow \beta_4$ .

## ВЫВОДЫ

- Установлено, что закалка сплавов с температурой  $\beta$ -области приводит к фиксации однодофазной структуры метастабильной  $\beta$ -фазы ( $\beta_m$ ) с предвыделениями  $\omega_{\text{ат}}$ -фазы (и возможными предвыделениями  $\alpha$ -фазы) в сплаве VST3553 и двухфазной ( $\beta_m + \omega_{\text{ат}}$ ) структуры в сплаве Ti-14Mo.

- При последующем старении сплавов в интервале температур  $150\text{...}575^{\circ}\text{C}$  распад метастабильного  $\beta_m$ -твердого раствора происходит с выделением  $\omega_{\text{изо}}$ -фазы, промежуточной  $O''$ -фазы и  $\alpha$ -фазы по следующим схемам:



- Если в структуре перед старением присутствует  $\omega_{\text{ат}}$ -фаза, то при нагреве сначала происходит перераспределение легирующих элементов между  $\omega_{\text{ат}}$ -фазой и матрицей, а затем растворение  $\omega_{\text{ат}}$ -фазы;  $\omega_{\text{изо}}$ -фаза образуется при старении путем самостоятельного зарождения, а не за счет преобразования  $\omega_{\text{ат}}$ - в  $\omega_{\text{изо}}$ -фазу.

- Выделение переходной  $O''$ -фазы наблюдается только при наличии  $\omega_{\text{изо}}$ -фазы в температурном интервале активного выделения  $\omega_{\text{изо}}$ -фазы.

5. Сосуществование  $O''$ - и  $\alpha$ -фаз одновременно в одних и тех же областях структуры не наблюдается.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России по теме “Структура” Г.р. № 122021000033-2.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багаряцкий Ю.А., Носова Г.И. Превращение  $\beta \rightarrow \omega$  в титановых сплавах при закалке — мартенситное превращение особого рода // ФММ. 1962. № 13(3). С. 415–425.
2. Banerjee S., Tevari R., Dey G.K. Omega phase transformation — morphologies and mechanisms // Intern. J. Mater. Research (formerly Z. Metallkd.). 2006. V. 97. P. 963–977.
3. Banerjee S., Mukhopadhyay P. Phase transformations: examples from titanium and zirconium alloys // Pergamon Mater. Ser. Elsevier. 2007. V. 12. P. 813.
4. Šmilauerová J., Harcuba P., Stráský J., Stráská J., Janeček M., Pospíšil J., Kužel R., Brunátorová T., Holý V., Ilavský J. Ordered array of  $\omega$  particles in  $\beta$ -Ti matrix studied by small-angle X-ray scattering // Acta Mater. 2014. V. 81. P. 71–82.
5. Zheng Y., Williams R.E.A., Wang D., Shi R., Nag S., Kamii P., Sosa J.M., Banerjee R., Wang Y., Fraser H.L. Role of omega phase in the formation of extremely refined intragranular  $\alpha$  precipitates in metastable  $\beta$ -titanium alloys // Acta Mater. 2016. V. 103. P. 850–858.
6. Zheng Y., Williams R.E.A., Sosa J.M., Alam T., Wang Y., Banerjee R., Fraser H.L. The indirect influence of the  $\omega$  phase on the degree of refinement of distributions of the  $\alpha$  phase in metastable  $\beta$ -Titanium alloys // Acta Mater. 2016. V. 103. P. 165–173.
7. Tong L., Kent D., Sha G., Stephenson L.T., Cegarra A.V., Ringer S.P., Dargusch M.S., Cairney J.M. New insights into the phase transformations to isothermal  $\omega$  and  $\omega$ -assisted  $\alpha$  in near  $\beta$ -Ti alloys // Acta Mater. 2016. V. 106. P. 353–366.
8. Banerjee S., Tewari R., Mukhopadhyay P. Coupling of displacive and replacive ordering // Prog. Mater. Sci. 1997. V. 42. P. 109–123.
9. Zhang Y., Xiang S., Tan Y.B., Ji X.M. Study on  $\omega$ -assisted  $\alpha$  nucleation behavior of metastable  $\beta$ -Ti alloys from phase transformation mechanism // Journal of Alloys and Compounds. 2022. V. 890. P. 161686.
10. Попов А.А. Процессы распада метастабильной  $\beta$ -фазы в высоколегированных титановых сплавах // ФММ. 1993. № 53. С. 147–156.
11. Ильин А.А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах. М.: Наука, 1994. 304 с.
12. Li Tong, Kent D., Sha G., Cairney J. M., Dargusch M.S. The role of  $\omega$  in the precipitation of  $\alpha$  in near- $\beta$  Ti alloys // Scripta Mater. 2016. V. 117. P. 92–95.
13. Lin Ch., Yin G., Zhang A., Zhao Y., Li Q. Simple models to account for the formation and decomposition of athermal  $\omega$  phase in titanium alloys // Scripta Mater. 2016. V. 117. P. 28–31.
14. Zháňal P., Harcuba P., Hájek M., Smola B., Stráský J., Šmilauerová J., Veselý J., Janeček M. Evolution of  $\omega$  phase during heating of metastable  $\beta$  titanium alloy Ti–15Mo // Mater. Sci. 2018. V. 5. P. 837–845.
15. Li T., Lai M., Kostka A., Salomon S., Zhang S., Sommisen C., Dargusch M. S., Kent D. Composition of the nanosized orthorhombic  $O'$  phase and its direct transformation to fine  $\alpha$  during ageing in metastable  $\beta$ -Ti alloys // Scripta Mater. 2019. V. 170. P. 183–188.
16. Zháňal P., Harcuba P., Stráský J., Šmilauerová J., Beran P., Hansen TC., Seiner H., Janeček M. Transformation pathway upon heating of metastable  $\beta$  titanium alloy Ti–15Mo investigated by neutron diffraction // Materials. 2019. V. 12. P. 3570.
17. Zheng Y., Banerjee D., Fraser H.L. A nano-scale instability in the  $\beta$ -phase of dilute Ti–Mo alloys // Scripta Mater. 2016. V. 116. P. 131–134.
18. Zheng Y., Williams R.E.A., Fraser H.L. Characterization of a previously unidentified ordered orthorhombic metastable phase in Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr // Scripta Mater. 2016. V. 113. P. 202–205.
19. Zheng Y., Williams R.E.A., Nag S., Banerjee R., Fraser H.L., Banerjee D. The effect of alloy composition on instabilities in the  $\beta$  phase of titanium alloys // Scripta Mater. 2016. V. 116. P. 49–52.
20. Song B., Chen Y., Xiao W., Zhou L., Ma Ch. Formation of intermediate phases and their influences on the microstructure of high strength near- $\beta$  titanium alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2020. V. 793. P. 139886.
21. Тяпкин Ю.Д. Электронография (применение метода диффузного рассеяния электронов в физическом металловедении) / Сб. “Итоги науки и техники”, серия “Металловедение и термическая обработка”. 1977. Т. 11. С. 152–214.
22. Коллинз Е.В. Физическое металловедение титановых сплавов / Пер. с англ. под ред. [и с предисл.] Б. И. Веркина, В. А. Москаленко. М.: Металлургия, 1988. 224 с.
23. Петрова А.О., Попов А.А., Луговая К.И., Жилякова М.А. Образование промежуточных фаз при распаде метастабильной  $\beta$ -фазы в титановых сплавах переходного класса // МИТОМ. 2022 (806). № 8. С. 27–32.
24. Antonov S., Shi R., Li D., Kloenne Z., Zheng Y., Fraser H.L., Raabe D., Gault B. Nucleation and growth of  $\alpha$  phase in a metastable  $\beta$ -Titanium Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr alloy: Influence from the nano-scale, ordered-orthorhombic  $O''$  phase and  $\alpha$  compositional evolution // Scripta Mater. 2021. V. 194. P. 113672.
25. Zheng Y., Antonov S., Qiang F., Banerjee R., Banerjee D., Fraser H.L. Shuffle-induced modulated structure and heating-induced ordering in the metastable  $\beta$ -titanium alloy, Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr // Scripta Mater. 2020. V. 176. P. 7–11.

## DECOMPOSITION PROCESSES OF THE METASTABLE $\beta$ -PHASE IN TITANIUM ALLOYS OF THE TRANSITION CLASS

A. A. Popov<sup>1,2</sup>, A. O. Petrova<sup>1,2,\*</sup>, I. V. Narigina<sup>1</sup>, N. A. Popov<sup>1,2</sup>,  
R. I. Petrov<sup>1,2</sup>, and K. I. Lugovaya<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia*

<sup>2</sup>*Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620002 Russia*

\*e-mail: a.o.petrova@urfu.ru

The structural and phase transformations occurring during the decomposition of a metastable  $\beta$ -solid solution upon aging in titanium alloys of transition class Ti–4Mo and VST3553 (Ti–Al–V–5Mo–Cr) have been analyzed. The phases formed during aging, the morphology, and temperature ranges of their precipitation have been determined by structural analysis methods. The formation of an athermal  $\omega$ -phase during quenching and its subsequent dissolution during heating have been shown; the formation of a transient metastable O''-phase, which is intermediate in the  $\beta \rightarrow \omega_{\text{iso}} \rightarrow \alpha$ -transformation, has been established; and the precipitation of the O''-phase has been recorded in the presence of an isothermal  $\omega$ -phase in the structure.

**Keywords:** titanium alloy, quenching, aging, metastable phase decomposition processes, transition phases, microstructure

## ВЛИЯНИЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Al–6Ca–3Ce

© 2024 г. В. А. Андреев<sup>a</sup>, М. А. Барыкин<sup>b</sup>, Р. Д. Карелин<sup>a, b</sup>, В. С. Комаров<sup>a, b</sup>,  
Е. А. Наумова<sup>b</sup>, С. О. Рогачев<sup>a, b, \*</sup>, Н. Ю. Табачкова<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН,  
Ленинский пр-т, 49, Москва, 119334 Россия

<sup>b</sup>НИТУ МИСИС, Ленинский пр-т, 4, стр. 1, Москва, 119049 Россия

\*e-mail: csaap@mail.ru

Поступила в редакцию 04.06.2024 г.

После доработки 15.07.2024 г.

Принята к публикации 09.08.2024 г.

Изучено влияния равноканального углового прессования (РКУП) на структуру и механические свойства опытного алюминиевого сплава эвтектического состава Al–6Ca–3Ce (вес. %). РКУП заготовок в исходно литом состоянии осуществляли в изотермических условиях при температуре 200°C за 4 прохода, используя маршрут прессования В<sub>C</sub>. Установлено, что в результате РКУП одновременно улучшается прочность (в 2 раза) и пластичность сплава (в 5–15 раз). Выявлена анизотропия свойств: прочность в поперечном направлении ниже на 5–15%, а относительное удлинение выше в 3 раза по сравнению с соответствующими характеристиками в продольном направлении. Достигнутый комплекс свойств обусловлен формированием ультрамелкозернистой структуры с невысокой плотностью дислокаций и измельчением частиц эвтектики. Более высокая пластичность образца в поперечном направлении обусловлена меньшей протяженностью границ эвтектических частиц, тормозящих движение дислокаций.

**Ключевые слова:** алюминиевый сплав, равноканальное угловое прессование, микроструктура, механические свойства

**DOI:** 10.31857/S0015323024120183, **EDN:** IHLLBQ

### ВВЕДЕНИЕ

Перспективным направлением в металловедении алюминия является создание многокомпонентных эвтектических сплавов на основе экономичной системы Al–Са с частичной заменой кальция церием, лантаном и другими эвтектикообразующими элементами [1–4]. В этих сплавах может быть получена высокодисперсная структура при обычных скоростях охлаждения, применяемых в промышленности. Кроме того, церий имеет потенциал для повышения теплостойкости сплавов [5, 6]. Этот элемент так же, как и кальций в равновесном состоянии образует с алюминием системы эвтектического типа и практически не входит в твердый раствор на основе алюминия [7]. Система Al–Са–Се представляет интерес с точки зрения получения на ее основе легких коррозионностойких сплавов, имеющих повышенные рабочие температуры.

Использование больших пластических деформаций позволяет эффективно измельчить

структурную алюминиевых сплавов [8–11]. Исследования свидетельствуют, что двухкомпонентные эвтектические алюминиевые сплавы систем Al–Са, Al–Се, Al–La, Al–Ni, обработанные большими пластическими деформациями по схеме кручения под высоким давлением, обладают пре-восходным сочетанием прочности и пластичности [12, 13]. Установлено определяющее влияние типа эвтектических частиц на механическое поведение сплава. В условиях равноканального углового прессования (РКУП) достигаемый уровень прочности, как правило, ниже (по сравнению с кручением под высоким давлением), однако этот метод имеет преимущество, позволяя обрабатывать объемные заготовки. Механизм сохранения высокой пластичности при сверхвысоком упрочнении в таких сплавах заключается в способности их структуры к аккомодации (релаксации напряжений) [14, 15]. В то же время имеется мало работ, посвященных изучению поведения сложных алюминиевых эвтектических сплавов в условиях

больших пластических деформаций, особенно в условиях РКУП [3, 16–18].

В связи с вышесказанным работа нацелена на исследование влияния РКУП на структуру и механические свойства тройного эвтектического алюминиевого сплава системы Al–Ca–Ce.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовали литой сплав эвтектического состава Al–6Ca–3Ce (мас.-%). Из отливок токарной обработкой получали прутки диаметром 20 мм и длиной 100 мм, которые обрабатывали РКУП в изотермических условиях при температуре 200°C, по маршруту прессования  $B_C$  с углом между каналами 110° за 4 прохода.

Для характеристики образцов использовали оптическую микроскопию (микроскоп NIM-100), растровую электронную микроскопию (микроскоп TESCAN VEGA с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа — MRCA), просвечивающую электронную микроскопию (микроскоп JEOL JEM-2100 с приставкой MRCA), рентгеновскую дифрактометрию (дифрактометр Bruker, излучение CuK $\alpha$  с длиной волны 1.54178 Å, шаг съемки 0.020°, экспозиция на точку 1 с) и испытание на растяжение (миниатюрные разрывные образцы с размером рабочей части 5 мм × 1.5 мм × 1 мм, машина INSTRON-5966, скорость деформации 0.002 с<sup>-1</sup>).

Плотность дислокаций оценивали по уравнению:

$$\rho = \delta / (b \times D), \quad (1)$$

где  $\delta$  — уширение рентгеновской линии,  $b$  — модуль вектора Бюргерса (0.286 нм),  $D$  — размер кристаллита. Для расчетов использовали линию (400).

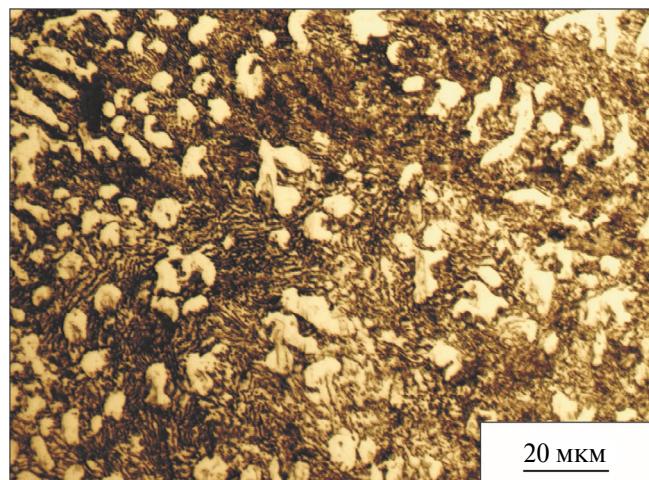


Рис. 1. Микроструктура сплава Al–6Ca–3Ce в литом состоянии (оптическая микроскопия).

## РЕЗУЛЬТАТЫ

По данным оптической и растровой электронной микроскопии структура сплава в литом состоянии представляла собой эвтектику с некоторой долей дендритов алюминия (рис. 1). Преимущественная ширина ветвей дендритов составила от 3 до 6 мкм. Присутствие в структуре дендритов связано с небольшим отклонением химического состава сплава от эвтектического и повышенной скоростью охлаждения слитка (20 К/с).

В результате РКУП структура становится более дисперсной (рис. 2а). Дендриты приобретают рваную форму, происходит их перемешивание с эвтектикой как результат массопереноса. Преимущественная ширина ветвей дендритов в поперечном сечении образца составила от 1.5 до 5 мкм, что немного меньше, чем в литом со-

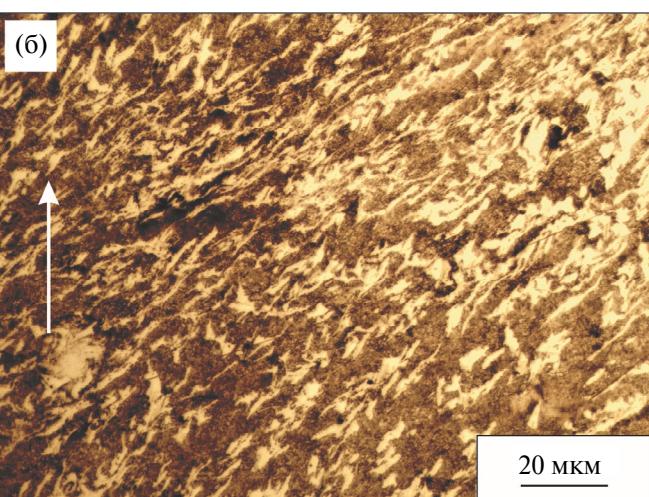
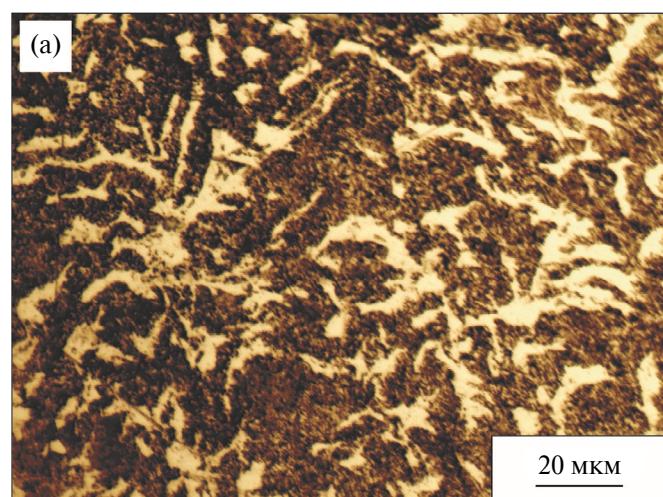
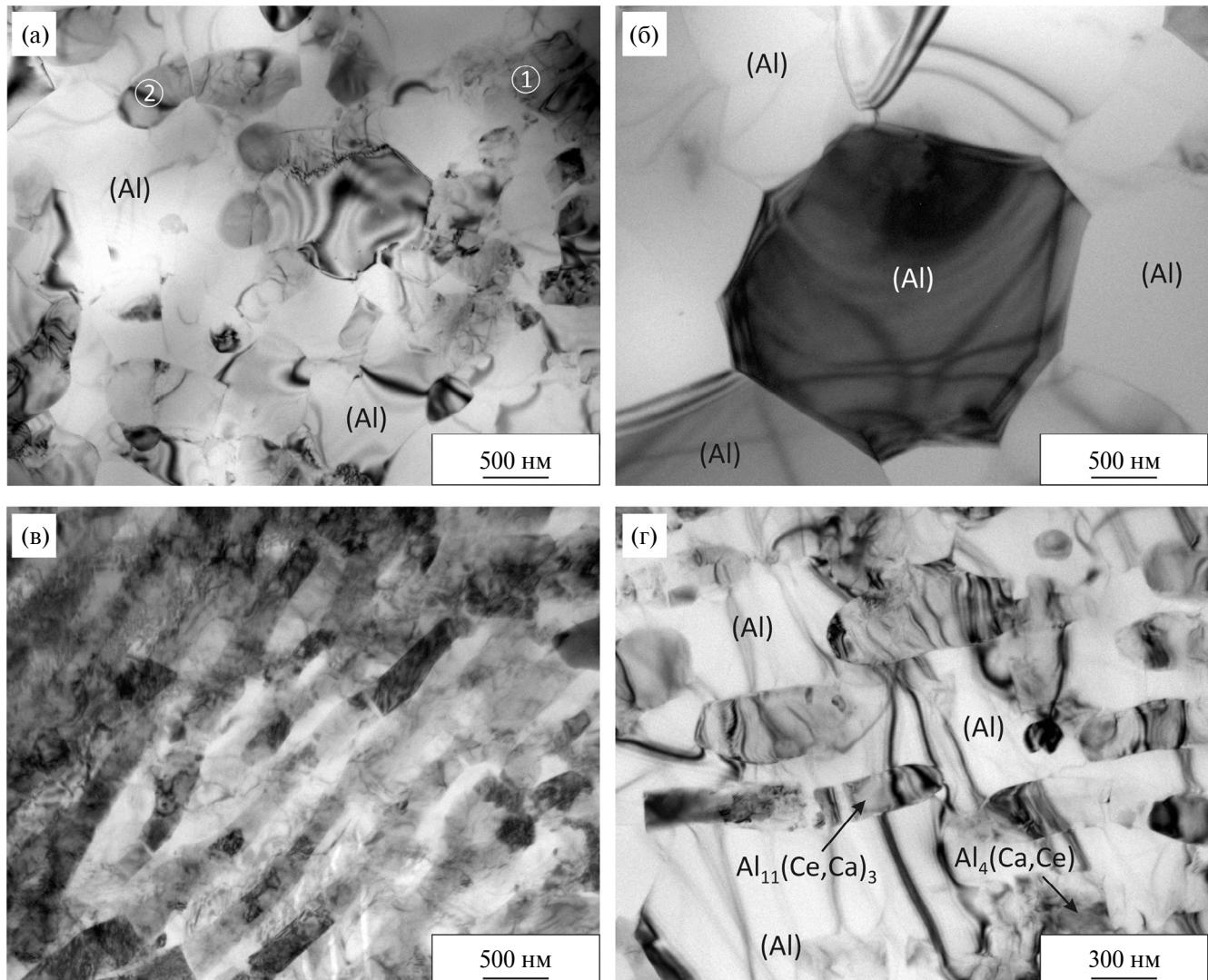


Рис. 2. Микроструктура сплава Al–6Ca–3Ce, сформированная в результате РКУП, в поперечном (а) и продольном (б) сечении образца (оптическая микроскопия). Стрелкой указано направление прессования.



**Рис. 3.** Микроструктура сплава Al–6Ca–3Ce после РКУП, наблюдающаяся в поперечном (а, б) и продольном (в, г) сечении образца (просвечивающая микроскопия). На рис. 3а: 1, 2 — области, в которых проведен МРСА-анализ.

стоянии. В направлении РКУП ветви многих дендритов вытягиваются под некоторым углом к оси прессования и утоняются (рис. 2б). Преимущественная ширина ветвей дендритов составила от 0.7 до 2.3 мкм.

По данным просвечивающей электронной микроскопии в результате РКУП в сплаве сформировались структура, образованная как ультрамелкими субзернами с малоугловыми границами (рис. 3а), так и относительно крупными новыми зернами размером от 1 до 3 мкм (рис. 3б), при этом плотность внутризеренных дислокаций не высокая, о чем свидетельствует светлый контраст внутренней области кристаллитов. Частицы эвтектики дробятся сколом. По данным МРСА в структуре выявлены частицы системы Al–Ca–Ce двух типов: 1-й тип с атомной долей кальция и церия 16.9–21.5 % и 1.2–2.0 % и 2-й тип с атом-

ной долей кальция и церия 10.5–16.0 % и 6.8–8.2 % соответственно (рис. 4). Частицы первого типа, по-видимому, являются измельченными эвтектическими частицами  $\text{Al}_4(\text{Ca},\text{Ce})$ , а второго типа —  $\text{Al}_{11}(\text{Ce},\text{Ca})_3$  [1]. Отличие микроструктуры сплава в продольном сечении заключается в большей объемной доле эвтектических частиц вытянутой формы по сравнению со структурой в поперечном сечении (рис. 3в, г).

Рентгенограммы сплава Al–6Ca–3Ce после РКУП, полученные в продольном и поперечном сечении образца, представлены на рис. 5. В структуре сплава выявлены 3 фазы: Al,  $\text{Al}_4\text{Ca}$  и  $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ . Их объемная доля составила 79 %; 19% и 2% соответственно, независимо от ориентации образца. Al — это практически чистый алюминий — основная фаза сплава.  $\text{Al}_4\text{Ca}$  и  $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$  — это интерметаллидные фазы эвтектического

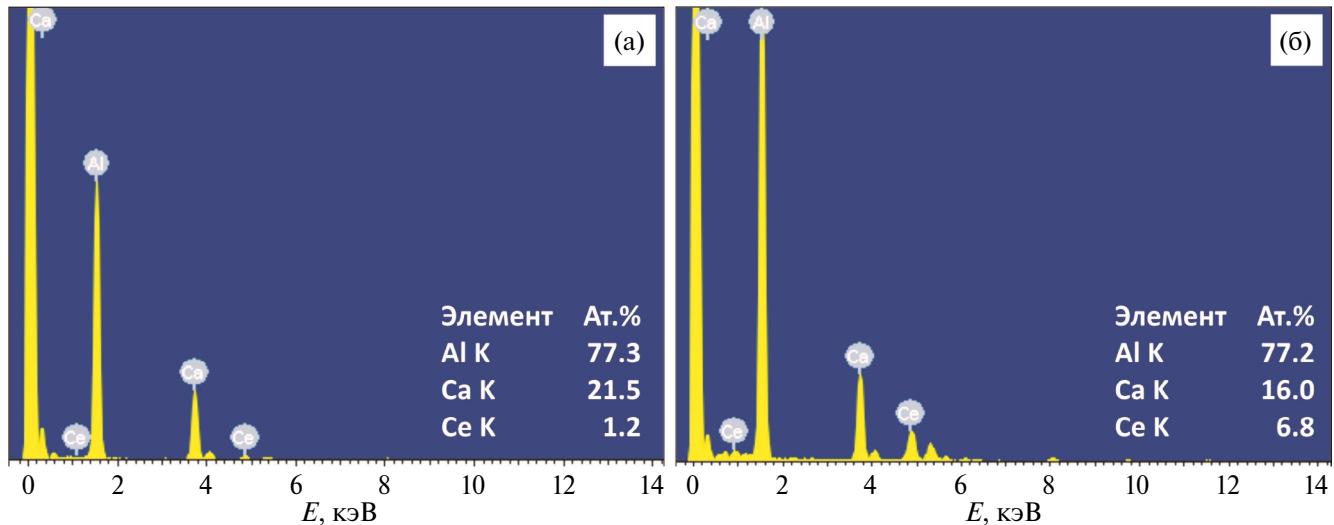


Рис. 4. Результаты МРСА-анализа сплава Al–6Ca–3Ce после РКУП: (а) спектр в области № 1 на рис. 3а; (б) спектр в области № 2 на рис. 3а.

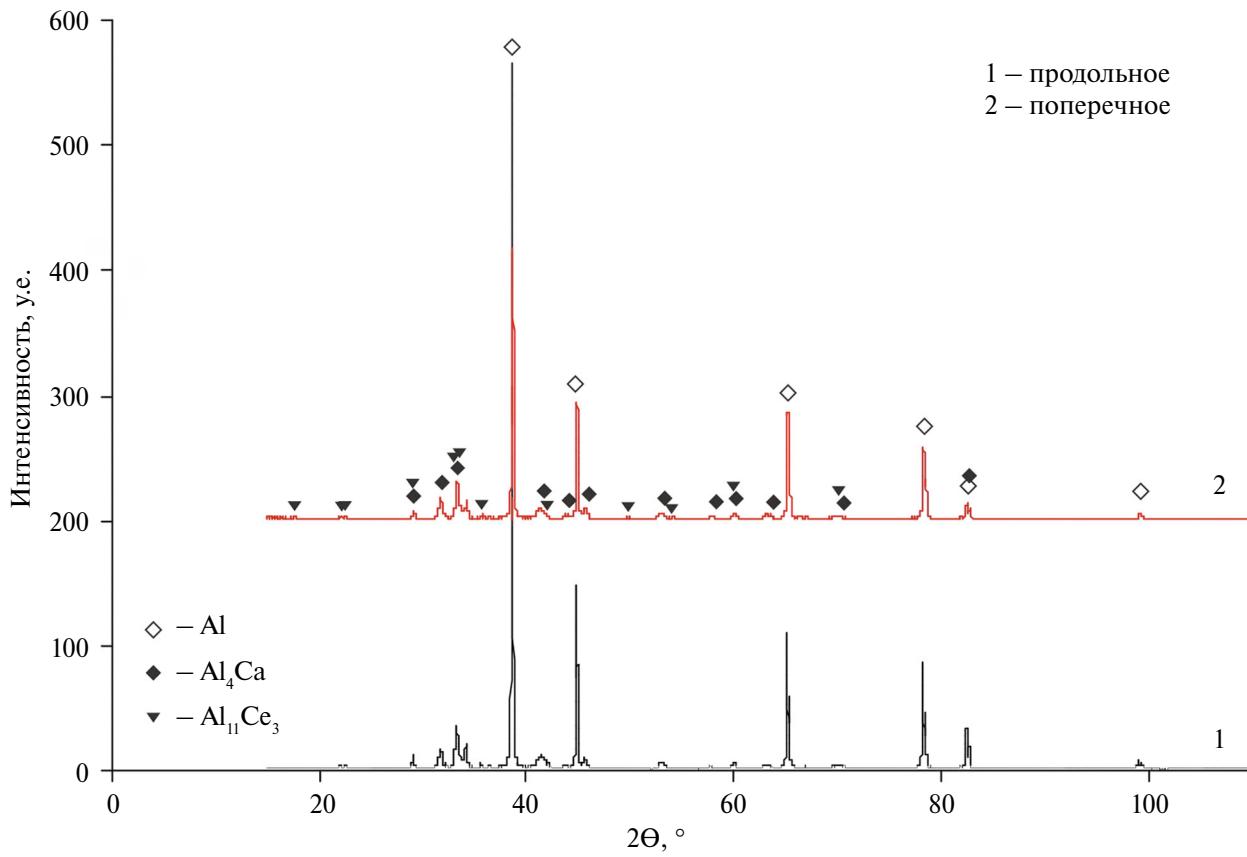


Рис. 5. Рентгенограммы сплава Al–6Ca–3Ce после РКУП, полученные в продольном и поперечном сечении образца.

происхождения. Согласно данным МРСА, приведенным выше, в фазе  $\text{Al}_4\text{Ca}$  растворен церий, и она описывается формулой  $\text{Al}_4(\text{Ca}, \text{Ce})$ , а в фазе  $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$  растворен кальций, и она описывается формулой  $\text{Al}_{11}(\text{Ce}, \text{Ca})_3$ . Кроме того, на рентгенограммах наблюдается небольшое перераспределение

иение интенсивностей дифракционных линий между продольным и поперечным сечениями образца. После РКУП период решетки (Al) как в продольном, так и в поперечном направлении составил  $4.051 \text{ \AA}$ , что соответствует чистому алюминию и подтверждает отсутствие раство-

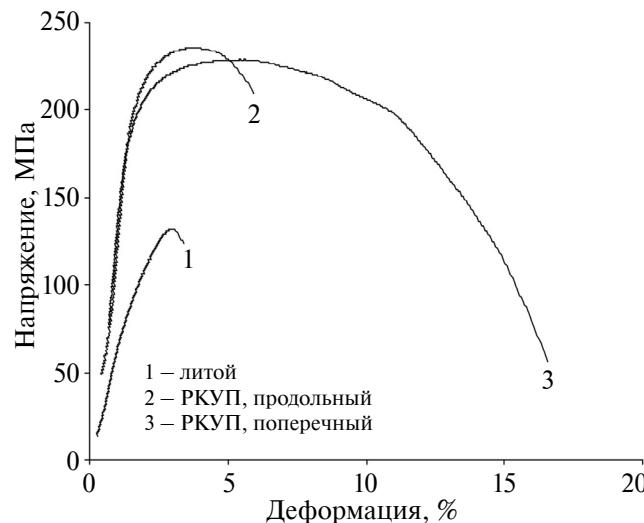


Рис. 6. Кривые растяжения сплава Al-6Ca-3Ce до и после РКУП.

римости кальция и церия в твердом растворе. Плотность дислокаций в сплаве после РКУП, рассчитанная по результатам рентгеновской дифрактометрии в соответствии с уравнением (1), составляет от  $10^8$  до  $10^9 \text{ см}^{-2}$ .

Механические свойства сплава в литом состоянии и после РКУП приведены в табл. 1, а кривые растяжения на рис. 6. Предел текучести и прочности сплава в литом состоянии составили 90 и 119 МПа соответственно, а относительное удлинение около 1%. В результате РКУП прочность сплава повышается в 2 раза, при этом значительно улучшается пластичность. Выявлена анизотропия свойств: прочность в поперечном направлении ниже на 5–15%, а относительное удлинение в 3 раза выше по сравнению с характеристиками в продольном направлении образца. После РКУП предел текучести и прочности сплава в поперечном направлении составил 179 и 230 МПа, а в продольном — 208 и 239 МПа соответственно; а относительное удлинение в поперечном и продольном направлении составило 15 и 5% соответственно.

## ОБСУЖДЕНИЕ

Наблюдаемое в ходе РКУП измельчение частиц вторых фаз в сплаве Al-6Ca-3Ce характерно для больших пластических деформаций

[8, 9]. Измельчение частиц на начальной стадии деформации, обусловленное локальными сдвигами, приводит к образованию множества межфазовых границ, обладающих избыточной энергией [19]. Процессы релаксации обеспечивают высокую движущую силу для дальнейшего измельчения частиц, их трансформации в нанокластеры или даже растворения, что требует ускоренной диффузии и массопереноса. Таким образом, степень измельчения частиц зависит от количества избыточной энергии и обусловлена как составом сплава, так и схемой деформации. Ранее в эвтектических алюминиевых сплавах на основе систем Al-Si, Al-Ca, Al-Ce и др. в ходе больших пластических деформаций наблюдали как измельчение частиц, так и их превращение в сегрегации (нанокластеры) или растворение в алюминии [9, 12, 13, 20]. Измельчение по механизму скола (с образованием ровной границы) или с участием диффузионных процессов (с образованием округлой границы) наблюдали обычно в двухкомпонентных сплавах. Образование сегрегаций и нанокластеров наблюдали в сплаве Al-Ca после большого числа оборотов при кручении под высоким давлением [20], либо после дополнительного легирования железом и марганцем [13]. Согласно полученным в текущем исследовании результатам, измельчение частиц в сплаве Al-6Ca-3Ce происходило путем скола, без участия диффузионных процессов, что отвечает минимальной избыточной энергии.

Низкий уровень механических свойств сплава в литом состоянии связан с повышенной пористостью отливки. В результате РКУП улучшается и прочность, и пластичность. Это связано, во-первых, с “заличиванием” большинства пор, во-вторых, с формированием ультрамелкозернистой структуры, что вызывает упрочнение в соответствии с правилом Холла–Петча, и с измельчением частиц эвтектики, в результате чего увеличивается протяженность межфазных границ, которые являются барьером для движения дислокаций. При этом тело зерен (субзерен) в основном свободно от дислокаций, что позволяет сплаву сохранять высокую пластичность.

Согласно полученным результатам, после РКУП наблюдается анизотропия свойств образцов, в первую очередь пластичности: относительное удлинение в поперечном направлении

Таблица 1. Механические свойства сплава Al-6Ca-3Ce до и после РКУП

Предел текучести, МПа		Предел прочности, МПа		Удлинение, %					
литой	РКУП	литой	РКУП	литой	РКУП	литой	поперек		
90±5	вдоль	поперек	119±8	вдоль	поперек	1.0±0.3	вдоль		
	208±2	179±5		239±3	230±1		5.0±1.0		

в 3 раза выше, чем в продольном направлении. Кроме этого, есть небольшая разница в прочности, а именно в поперечном направлении прочность ниже на 5–15% по сравнению с соответствующей характеристикой в продольном направлении. Это можно объяснить следующим образом. При растяжении образцов в продольном направлении деформация идет вдоль вытянутых в направлении нагружения эвтектических частиц  $\text{Al}_4(\text{Ca}, \text{Ce})$ . Такие вытянутые частицы имеют протяженные границы, тормозящие дислокации. А поскольку сами частицы хрупкие, то они не вносят значительный вклад в упрочнение, но ограничивают пластичность сплава. В поперечном сечении образцов эвтектические частицы имеют окружную или овальную форму (рис. 3в, г), так как представляют собой срез вытянутых частиц под некоторым углом. Учитывая, что частицы занимают малый объем сплава, то протяженность межфазных границ в поперечном сечении, очевидно, будет значительно меньше, чем в продольном. Подобная структура более пластична, обеспечивая свободное перемещение дислокаций в алюминиевой матрице.

## ВЫВОДЫ

1. В результате РКУП (200°C, 4 прохода, маршрут  $B_C$ , угол пересечения каналов 110°) нового эвтектического сплава Al–6Ca–3Ce одновременно улучшается прочность и пластичность. Выявлена анизотропия свойств: прочность в поперечном направлении ниже на 5–15%, а относительное удлинение в 3 раза выше по сравнению с соответствующими характеристиками в продольном направлении. После РКУП предел текучести и прочности сплава в поперечном направлении составил 179 и 230 МПа, а в продольном – 208 и 239 МПа соответственно; а относительное удлинение в поперечном и продольном направлении составило 15 и 5% соответственно.

2. Полученный комплекс свойств сплава обусловлен формированием ультрамелко-зернистой структуры и измельчением частиц эвтектики, в результате чего увеличивается протяженность межфазных границ, которые являются барьером для движения дислокаций. При этом тело зерен (субзерен), практически свободное от дислокаций, позволяет сплаву сохранять высокую пластичность. Более высокая пластичность образца в поперечном направлении обусловлена меньшей протяженностью границ эвтектических частиц, тормозящих движение дислокаций.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ РАН № 075-00320-24-00. Благодарим к. ф.-м. н. Т. А. Свиридову за помощь в об-

работке рентгенограмм и к. т. н. В. М. Хаткевича за участие в обсуждении результатов.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Наумова Е.А., Васина М.А., Черногорова О.П., Рогачев С.О., Задорожный М.Ю., Бобришева А.О. Исследование влияния церия на структуру и свойства кальцийсодержащих алюминиевых сплавов // Металлург. 2023. № 9. С. 49–57.
- Shurkin P.K., Letyagin N.V., Yakushkova A.I., Samoshina M.E., Ozherelkov D.Y., Akopyan T.K. Remarkable thermal stability of the Al–Ca–Ni–Mn alloy manufactured by laser-powder bed fusion // Mater. Letters. 2021. V. 285. P. 129074.
- Akopyan T.K., Belov N.A., Lukyanchuk A.A., Letyagin N.V., Sviridova T.A., Petrova A.N., Fortuna A.S., Musin A.F. Effect of high pressure torsion on the precipitation hardening in Al–Ca–La based eutectic alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2021. V. 802. P. 140063.
- Акопян Т.К., Летягин Н.В., Белов Н.А., Кошмин А.Н., Гизатулин Д.Ш. Анализ микроструктуры и механических свойств нового деформируемого сплава на основе ((Al) + Al<sub>4</sub>(Ca, La))-эвтектики // ФММ. 2020. Т. 121. № 9. С. 1003–1008.
- Shen S., Wu C., Li Y., Huang Y., Huang W., Zhang P., Zhong S., Lu Y., Luo G., Gan Z., Liu J. Refining mechanism and elevated-temperature mechanical properties of Al–Ce alloys solidified under super gravity field // Mater. Sci. Eng. A. 2023. V. 879. P. 145191.
- Weiss D. Improved High-Temperature Aluminum Alloys Containing Cerium // J. Mater. Eng. Performance. 2019. V. 28. N 4. P. 1903–1908.
- Czerwinski F. Cerium in aluminum alloys // J. Mater. Sci. 2020. V. 55. № 1. P. 24–72.
- Добромуслов А.В., Талуц Н.И. Структура сплавов системы Al–Fe, изготовленных разными методами, после интенсивной пластической деформации под давлением // ФММ. 2017. Т. 118. № 6. С. 595–602.
- Cepeda-Jiménez C.M., García-Infanta J.M., Zhilyaev A.P., Ruano O.A., Carreño F. Influence of the thermal treatment on the deformation-induced precipitation of a hypoeutectic Al–7 wt% Si casting alloy deformed by high-pressure torsion // J. Alloys Comp. 2011. V. 509. P. 636–643.
- Estrin J., Murashkin M., Valiev R. Ultrafine-grained aluminium alloys: processes, structural features and properties / in Fundamentals of aluminium metallurgy, by eds R.N. Lumley, Woodhead Publishing, UK, 2011. P. 468–503.
- Ширинкина И.Г., Петрова А.Н., Бродова И.Г., Пильюгин В.П., Антонова О.В. Фазовые и структурные превращения в алюминиевом сплаве АМц при разных методах интенсивной пластической деформации // ФММ. 2012. Т. 113. № 2. С. 181–186.
- Rogachev S.O., Naumova E.A., Lukina E.A., Zavodov A.V., Khatkevich V.M. High strength Al–La, Al–

- Ce, and Al–Ni eutectic aluminum alloys obtained by high-pressure torsion // Materials. 2021. V. 14. P. 6404.
13. Rogachev S.O., Zavodov A.V., Naumova E.A., Chernek T.V., Lukina E.A., Zadorozhnyy M.Yu. Improvement of strength–ductility balance of Al–Ca–Mn–Fe alloy by severe plastic deformation // Mater. Letters. 2023. V. 349. P. 134797.
  14. Glezer A.M. On the Relation between the Strength and the Plasticity of Metallic Materials // Russian Metallurgy (Metally). 2016. V. 2016. № 10. P. 906–907.
  15. Рогачев С.О. К управлению деформационным упрочнением и пластичностью металлических материалов в широком диапазоне температур // Деформация и разрушение материалов. 2023. № 10. С. 2–9.
  16. Murashkin M.Y., Sabirov I., Medvedev A.E., Enikeev N.A., Lefebvre W., Valiev R.Z., Sauvage X. Mechanical and electrical properties of an ultrafine grained Al–8.5 wt.% RE (RE= 5.4 wt.% Ce, 3.1 wt.% La) alloy processed by severe plastic deformation // Mater. Design. 2016. V. 90. P. 433–442.
  17. Medvedev A.E., Murashkin M.Y., Enikeev N.A., Bik-mukhametov I., Valiev R.Z., Hodgson P.D., Lapovok R. Effect of the eutectic Al–(Ce,La) phase morphology on microstructure, mechanical properties, electrical conductivity and heat resistance of Al–4.5(Ce,La) alloy after SPD and subsequent annealing // J. Alloys Compounds. 2019. V. 796. P. 321–330.
  18. Рогачев С.О., Наумова Е.А., Табачкова Н.Ю., Тен Д.В., Сундеев Р.В., Задорожный М.Ю. Влияние кручения под высоким давлением на структуру и механические свойства сплава Al–Ca–Cu // ФММ. 2023. Т. 124. № 6. С. 550–556.
  19. Ivanisenko Yu., Lojkowski W., Valiev R.Z., Fecht H.-J. The mechanism of formation of nanostructure and dissolution of cementite in a pearlitic steel during high pressure torsion // Acta Mater. 2003. V. 51. N. 18. P. 5555–5570.
  20. Sauvage X., Cuvilly F., Russell A., Edalati K. Understanding the role of Ca segregation on thermal stability, electrical resistivity and mechanical strength of nanostructured aluminum // Mater. Sci. Eng. A. 2020. V. 798. P. 140108.

## EFFECT OF EQUAL CHANNEL ANGULAR PRESSING ON THE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF Al–6Ca–3Ce ALLOY

**V. A. Andreev<sup>1</sup>, M. A. Barykin<sup>2</sup>, R. D. Kareljin<sup>1,2</sup>, V. S. Komarov<sup>1,2</sup>, E. A. Naumova<sup>2</sup>,  
S. O. Rogachev<sup>1,2,\*</sup>, and N. Yu. Tabachkova<sup>2</sup>**

*<sup>1</sup>Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Moscow, 119334 Russia*

*<sup>2</sup>National Research Technological University MISiS, Moscow, 119049 Russia*

*\*e-mail: csaap@mail.ru*

The effect of equal-channel angular pressing (ECAP) on the structure and mechanical properties of experimental eutectic Al–6Ca–3Ce (wt %) alloy is studied. The ECAP of initial cast blanks is fulfilled under isothermal conditions at a temperature of 200°C using 4 passes and the BC route of extruding. As a result of ECAP, both the strength and plasticity of the alloy are found to increase by 2 and 5 to 15 times, respectively. The anisotropy of properties is found, i.e., the strength in the transverse direction is lower by 5 to 15%, whereas the relative elongation is 3 times higher than those along the lengthwise direction. The achieved combination of properties is due to the formation of ultrafine structure characterized by low density of dislocation and the refinement of eutectic particles. The higher plasticity of samples in the transverse direction is due to the lower length of boundaries of eutectic particles retarding the movement of dislocations.

**Keywords:** aluminum alloy, equal-channel angular pressing, microstructure, mechanical properties

# ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ МЕХАНИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВЫХ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ Co–Cr–Fe–Ni–Ti

© 2024 г. М. А. Березин<sup>a,\*</sup>, А. А. Зайцев<sup>a</sup>, Б. Ю. Романенко<sup>a</sup>, П. А. Логинов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Университет науки и технологий МИСИС, Ленинский просп., 4, стр. 1, Москва, 119049 Россия

\*e-mail: berezinmaximus@gmail.com

Поступила в редакцию 19.06.2024 г.

После доработки 01.08.2024 г.

Принята к публикации 18.08.2024 г.

Исследовано влияние продолжительности механического легирования (15, 30, 45, 60 мин), содержания Ti (4, 8, 12 ат.%) и способа его введения (в виде металлического порошка Ti или порошка TiH<sub>2</sub>) на микроструктуру, фазовый состав и механические свойства высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) системы Co–Cr–Fe–Ni–Ti, изготовленных по порошковой технологии. Установлено, что за 30 мин механического легирования структура порошковых смесей достигает высокой степени однородности и содержит ОЦК- и ГЦК-фазы в количестве 43% и 57% соответственно. В процессе последующего горячего прессования происходит дальнейшая гомогенизация структуры, а содержание ГЦК-фазы повышается, достигая 99% в сплавах, изготовленных с использованием TiH<sub>2</sub>. Оптимальная комбинация механических свойств достигнута в образце CoCrFeNiTi<sub>8(TiH<sub>2</sub>)</sub>: твердость 74 HRA, предел прочности на растяжение и изгиб 690 и 1255 МПа соответственно. В группе сплавов, изготовленных с использованием металлического порошка Ti, с увеличением концентрации этого элемента повышаются прочность, твердость, плотность, а также износостойкость, и снижается хрупкость. Для дальнейшего повышения механических свойств ВЭС Co–Cr–Fe–Ni–Ti, изготовленных по порошковой технологии, необходима оптимизация содержания σ-фазы и снижение содержания оксинитридной фазы, что может быть достигнуто как корректировкой состава, так и усовершенствованием режимов механического легирования.

**Ключевые слова:** высокоэнтропийный сплав, порошковая металлургия, механическое легирование, гидрид титана, σ-фаза, эволюция микроструктуры, механические свойства

**DOI:** 10.31857/S0015323024120191, **EDN:** IHKYRK

## ВВЕДЕНИЕ

В отличие от традиционных сплавов, состоящих из одного или двух основных элементов и легированных небольшими количествами прочих элементов, высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) состоят по меньшей мере из пяти основных металлических компонентов с содержанием от 5 до 35 ат.% [1]. Согласно гипотезе Yeh с соавт., в сплавах, содержащих пять и более элементов в равноатомных пропорциях, повышенная конфигурационная энтропия смешивания позволяет преодолеть энергетический барьер образования потенциально вредных интерметаллических соединений и, таким образом, стабилизировать многокомпонентный твердый раствор [2]. Элементы, входящие в состав ВЭС, могут образовывать однородную фазу с гранецентрированной кубической (ГЦК) [3–10], объемно-центрри-

рованной кубической (ОЦК) [11–13], гексагональной плотноупакованной (ГПУ) [14–17] или ромбической кристаллической решеткой [18]. Микроструктура ВЭС обеспечивает высокие механические свойства, такие как твердость, термическую стабильность, высокие коррозионную стойкость, износостойкость и стойкость к окислению, способность деформироваться по механизму двойниковования, высокий уровень прочности при повышенных температурах [19]. Благодаря этим свойствам ВЭС имеют множество потенциальных применений, включая инструменты, формы для литья, штампы, детали машин и печей, функциональные пленки и покрытия, требующие высокой прочности и термостойкости, а также устойчивости к износу, окислению и коррозии [1, 2, 19].

Однако исследования показали, что многокомпонентные сплавы, изначально однофаз-

ные, после затвердевания имеют тенденцию разделяться на несколько металлических и интерметаллических фаз, которые могут ухудшать механические характеристики. Фазовая нестабильность является общей чертой многих (возможно, большинства) ВЭС. Для стабильности твердого раствора требуется не только высокая конфигурационная энтропия, но и низкая энталпия смешивания [5, 20, 21], что делает необходимым исследование сплавов, отличающихся по составу от равноатомных [6, 22]. В то же время образование дополнительных фаз изменяет механические свойства сплавов и расширяет область их применения [23, 24]. При этом количество возможных комбинаций компонентов ВЭС так велико, что открывает перспективы обнаружения новых промышленно важных сплавов с полезными свойствами. Наиболее хорошо изученными являются ВЭС в системах Co—Cr—Fe—Ni—X, где X = Al, Ti, Cu, V или Mn [25–28]. Основа данных сплавов — неупорядоченный ГЦК-твердый раствор замещения Co—Cr—Fe—Ni, в котором размеры всех атомов имеют схожие величины, вследствие чего выполняется размерностный критерий Юм—Розери, а сплавы считаются термически-стабильными [29].

Титан является перспективным легирующим элементом, образующим дисперсные фазы в ВЭС на основе системы Co—Cr—Fe—Ni. Механизм положительного влияния Ti на свойства ВЭС Co—Cr—Fe—Ni связывают с твердорастворным и дисперсионным упрочнением матрицы. Исследования интерметаллических фаз, образующихся при избытке Ti, имеющего ограниченную растворимость в твердом ГЦК-растворе, продемонстрировали эффективность дисперсионного твердения как метода упрочнения ВЭС, который, однако, может привести к значительной хрупкости. Поэтому достижение высокой прочности и сохранение пластичности в таких ВЭС по-прежнему остается сложной задачей [1, 30].

Основным способом получения ВЭС системы Co—Cr—Fe—Ni—Ti является дуговая плавка в атмосфере защитного газа. Ряд ВЭС, полученных этим методом, превосходят традиционные сплавы по уровню твердости и предела текучести [31–34]. Например, значения твердости и предела текучести для эквивалентного сплава CoCrFeNi составили 135 HV и 136 МПа соответственно, тогда как для сплава CoCrFeNiTi, содержащего 12 ат.% Ti, эти значения составили 515 HV и 898 МПа соответственно [32]. В настоящее время активно разрабатываются технологии получения ВЭС при помощи порошковой металлургии, в частности путем механического легирования (МЛ) многокомпонентных порошковых смесей и их консолидации методом горячего прессования

(ГП) [35, 36]. Благодаря высокоэнергетическому воздействию размолотых тел на частицы порошковой смеси при МЛ возможно формирование однофазных ВЭС (твердых растворов) даже несмотря на ограниченную растворимость компонентов. ГП позволяет получать компактные образцы с близкой к нулю остаточной пористостью при относительно низких температурах и минимальной продолжительности воздействия, что критически важно, например, при изготовлении металлической связки для изготовления металл-алмазных композитов.

Механические свойства порошковых ВЭС зависят от состава сплава, методов и режимов изготовления [1, 2, 29], которые в каждом отдельном случае требуют оптимизации. Высокая активность титана по отношению к кислороду и большая удельная поверхность частиц порошка приводят к повышенному содержанию кислорода в изделиях, полученных из металлических порошков титана, с чем связано снижение комплекса механических свойств [37, 38]. Сплавы, полученные с использованием порошка гидрида титана ( $TiH_2$ ), содержат заметно меньше кислорода, что обеспечивает им повышенную плотность, улучшенную химическую гомогенность, однородную микроструктуру и высокие механические свойства [36–38]. Однако, структура и свойства ВЭС на основе Co—Cr—Fe—Ni—Ti, полученных по порошковой технологии с использованием  $TiH_2$ , до сих пор недостаточно изучены.

Целью данной работы явилось исследование влияния продолжительности МЛ, содержания титана, и способа его введения (в виде металлического порошка или  $TiH_2$ ) на микроструктуру, фазовый состав и механические свойства порошковых высокоэнтропийных сплавов системы Co—Cr—Fe—Ni—Ti.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для проведения исследования использовали порошки Co, Cr, Fe, Ni, Ti и гидрида титана  $TiH_2$  (табл. 1). Порошковые смеси содержали Co, Cr, Fe, Ni в эквивалентной пропорции, а также Ti в количестве 4, 8, 12% (здесь и далее используются атомные проценты), введенный в виде металлического порошка или в составе  $TiH_2$ . Порошковые смеси, изготовленные с использованием 4, 8 и 12% металлического порошка Ti, и компактированные образцы на их основе далее обозначены как  $CoCrFeNiTi_4$ ,  $CoCrFeNiTi_8$  и  $CoCrFeNiTi_{12}$  соответственно. Порошковые смеси, изготовленные с использованием 4, 8 и 12% Ti, добавленного в виде  $TiH_2$ , и компактированные образцы на их основе далее обозначены как  $CoCrFeNiTi_{4(TiH_2)}$ ,  $CoCrFeNiTi_{8(TiH_2)}$  и  $CoCrFeNiTi_{12(TiH_2)}$  соответственно.

**Таблица 1.** Спецификация исходных порошков

Марка порошка	Размер частиц, мкм	Содержание основного компонента, %
ПК-1у (ГОСТ 9721–79)	< 45 – 70%	Co >99.35 (кислород < 0.3 %)
ПХО-1м (ТУ 14-1-1474-75)	10–40	Cr >99.8 (азот < 0.1 %)
ПЖВ-1 (ГОСТ 9849–86)	45–100	Fe >99.3 (кислород 0.15 %)
ПНК-УТ-3 (ГОСТ 9722–97)	< 20 – 80%	Ni >99.9 (кислород 0.01 %)
ПТОМ-1 (ТУ 14-22-57-92)	< 40	Ti >99.9 (азот <0.08 %)
Титана гидрид TiH <sub>2</sub> (ТУ 14-1-2159-77)	< 280	Ti >96.0; H <sub>2</sub> >3,5 (азот <0.08 %)

МЛ смесей проводили в планетарной центробежной мельнице “Активатор” 2sl (ООО “Завод Химического Машиностроения”, Россия) с частотой вращения водила мельницы 694 мин<sup>-1</sup>. Для измельчения использовали стальные шары с массовым соотношением шаров к порошку 15:1 (300 г шаров на 20 г смеси). Суммарное время измельчения составило 15, 30, 45, 60 мин. МЛ проводили в атмосфере аргона высокой чистоты (99.99 мас.%), чтобы предотвратить окисление порошка.

Для исследования микроструктуры и фазового состава образцы порошков после МЛ смешивали с бакелитовой смолой и запрессовывали при 180 °C в аппарате Struers CitoPress-1 (Struers, Дания). Поверхность образцов была отшлифована с использованием абразивных кругов с размером зерна от 12 до 45 мкм и отполирована с использованием суспензии оксида кремния с размером частиц около 40 нм на установке Struers RotoPol-21 с автоматическим устройством для шлифования и полирования RotoForce-1 (Struers, Дания). Компактные образцы ВЭС были изготовлены методом ГП на прессе DSP-515 SA при температуре 950 °C в течение 3 мин под давлением 35 МПа. Микроструктуру и распределение элементов в образцах МЛ порошков и компактных образцах исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) с помощью электронного микроскопа S-3400N (Hitachi High-Technology Corporation, Япония), оснащенного приставкой NORAN X-ray System 7 (Thermo Fisher Scientific, США). Для определения химического состава микрообластей использовали метод локального рентгеноспектрального микроанализа (МРСА), реализуемого совместно с исследованиями микроструктуры на СЭМ. Рентгеноструктурный анализ (РСА) порошковых смесей после МЛ, а также компактированных образцов, проводили с использованием дифрактометра ДРОН 4-07

(ЛНПО “Буревестник”, Россия) с излучением СоKa ( $\lambda = 0.179$  нм). Средний размер частиц в порошках после МЛ определяли с помощью программного обеспечения Image-J [39].

Для исследования механических свойств ВЭС изготавливали заготовки диаметром 50 мм и высотой 5 мм. С помощью электроэррозионной резки из них вырезали штабики габаритами 25×3×5мм, предназначенные для испытаний прочности на трехточечный изгиб. Измерения предела прочности при изгибе проводили на универсальной сервогидравлической машине LF-100 (Walter + Bai, Швейцария) с внешним цифровым контроллером. Значения предела прочности определяли, используя программное обеспечение “DIONPro”, позволяющее выполнять автоматическую регистрацию и статистическую обработку результатов испытания. Плоские образцы для испытаний на растяжение толщиной 2 мм с длиной рабочей части 15 мм и шириной рабочей части 5 мм. Испытания на растяжение проводили с помощью универсальной испытательной машины Instron 5966 (Instron, США), укомплектованной осевым экстензометром 2630-100 Series. Расчет значений модуля упругости и предела прочности при растяжении выполняли с помощью программы Bluehill (Instron, США). Морфологию поверхности разрушения образцов при растяжении исследовали с помощью СЭМ. Твердость образцов измеряли по шкале Роквелла “A” при помощи конусообразного алмазного индентора. Каждый образец подвергали, по меньшей мере, десяти испытаниям на вдавливание, результаты измерений обрабатывали статистически. Трибологические испытания компактных образцов проводили методом измерительного скольжения на автоматизированной машине трения (CSM Instruments, Швейцария) с использованием возвратно-поступательного движения по схеме “стержень–пластина”. В качестве контртела ис-

пользовали шарик диаметром 3 мм, изготовленный из спеченного нитрида кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Испытательная нагрузка составила 2 Н, линейная скорость — 5 см  $\text{s}^{-1}$ . Длина дорожки износа составила 6 мм при общем пробеге в 4000 циклов. Измерения профиля бороздки износа и диаметра пятна износа контролла выполняли на оптическом профилометре WYKO NT1100 (Veeco, США) и инвертированном оптическом микроскопе AXIOVERT CA25 (Karl Zeiss, Германия). Плотность компактных образцов определяли методом гидростатического взвешивания, используя аналитические весы AND GR-202 (Япония) с точностью измерения массы 0.0005 г.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Серия порошковых композиций  $\text{CoCrFeNiTi}_4$ ,  $\text{CoCrFeNiTi}_8$  и  $\text{CoCrFeNiTi}_{12}$  была изготовлена путем МЛ исходных порошков (табл. 1) в течение 15, 30, 45, 60 мин. Эволюция микроструктуры частиц порошков показана на рис. 1. За счет интенсивной пластической деформации и слипания исходных порошков частицы смеси  $\text{CoCrFeNiTi}_4$  значительно увеличились в размере: после 60 мин обработки наряду с мелкими частицами были обнаружены крупные агломераты размером до 600 мкм. Средний диаметр частиц после 15 и 60 мин. МЛ составлял 16 и 43 мкм соответственно. В композиции  $\text{CoCrFeNiTi}_8$  средний диаметр частиц после 15 мин. МЛ составлял 14 мкм. МЛ в течение 30 мин вызвало незначительный рост размеров частиц порошка, тогда как МЛ в течение 60 мин приводило к увеличению их средних размеров до 28 мкм. В смеси  $\text{CoCrFeNiTi}_{12}$  средний размер частиц порошка, составлявший после 15 мин. МЛ 13 мкм, оставался практически неизменным после 45 мин. МЛ и увеличился до 17 мкм после 60 мин МЛ. Крупные частицы порошка в смесях  $\text{CoCrFeNiTi}_4$  и  $\text{CoCrFeNiTi}_8$  имели трещины (рис. 1).

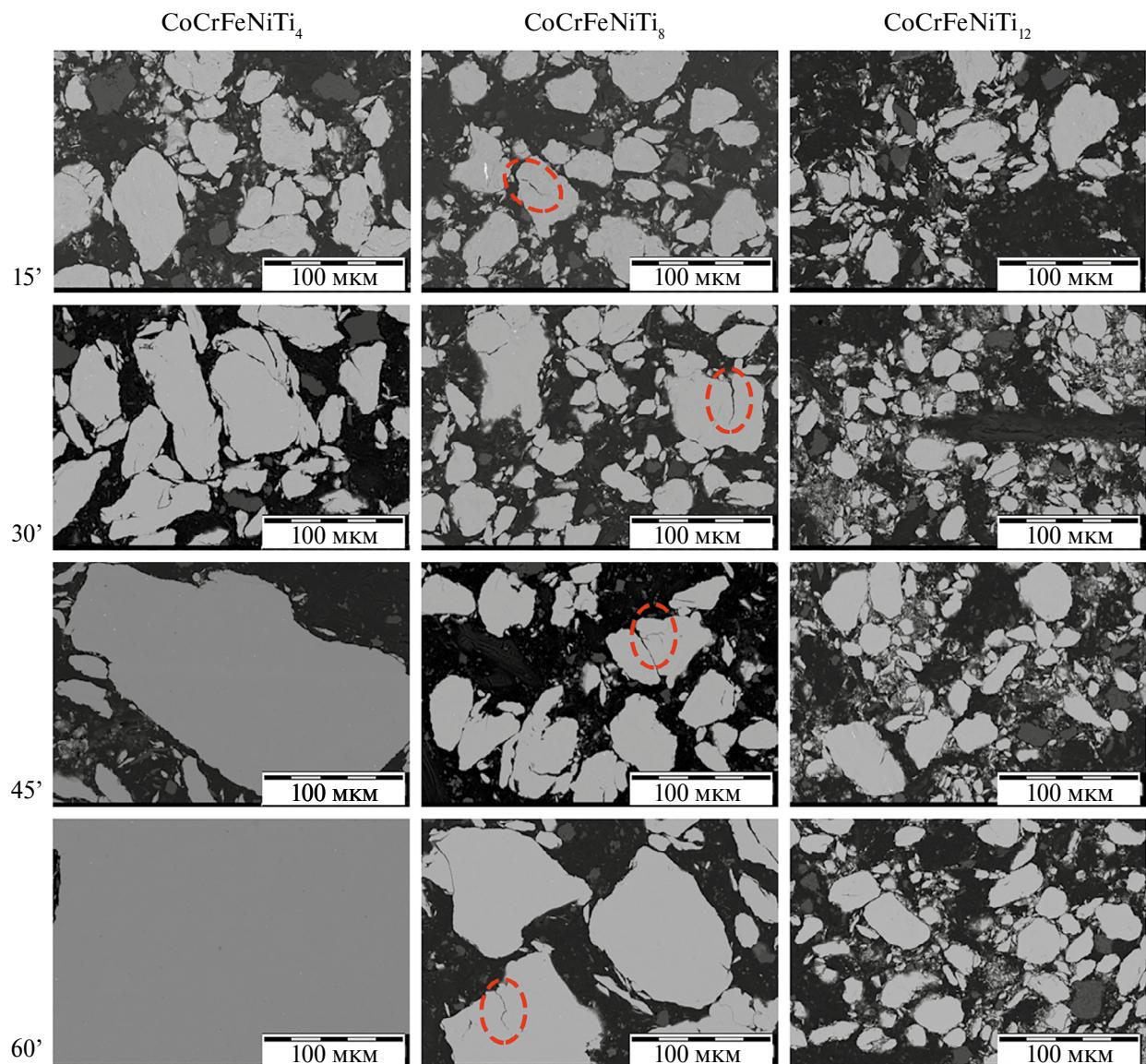
Под действием МЛ одновременно с образованием агломератов происходил обратный процесс их механического разрушения, более заметный на крупных частицах. Данные, полученные для композиций  $\text{CoCrFeNiTi}_4$  и  $\text{CoCrFeNiTi}_8$ , соотносятся с результатами Demétrio [40], согласно которым в ходе продолжительного МЛ размер частиц металлических порошков сначала увеличивается в результате агломерации, а затем уменьшается в результате их разрушения. В нашем случае продолжительность МЛ, после которой начинается уменьшение размера частиц в смесях  $\text{CoCrFeNiTi}_4$  и  $\text{CoCrFeNiTi}_8$ , вероятно, не была достигнута. С увеличением продолжительности МЛ повышалась однородность распределения элементов по объему гранул.

После 15 мин МЛ частицы имели слоистую структуру (рис. 2), а в порошках  $\text{CoCrFeNiTi}_4$  и  $\text{CoCrFeNiTi}_8$  обнаружены области с преобладанием Ti, Cr или Fe. Через 30 мин МЛ слоистость микроструктуры исчезла во всех образцах, а после 60 мин МЛ структура стала полностью однородной, вследствие гомогенизации компонентов шихты на атомарном уровне.

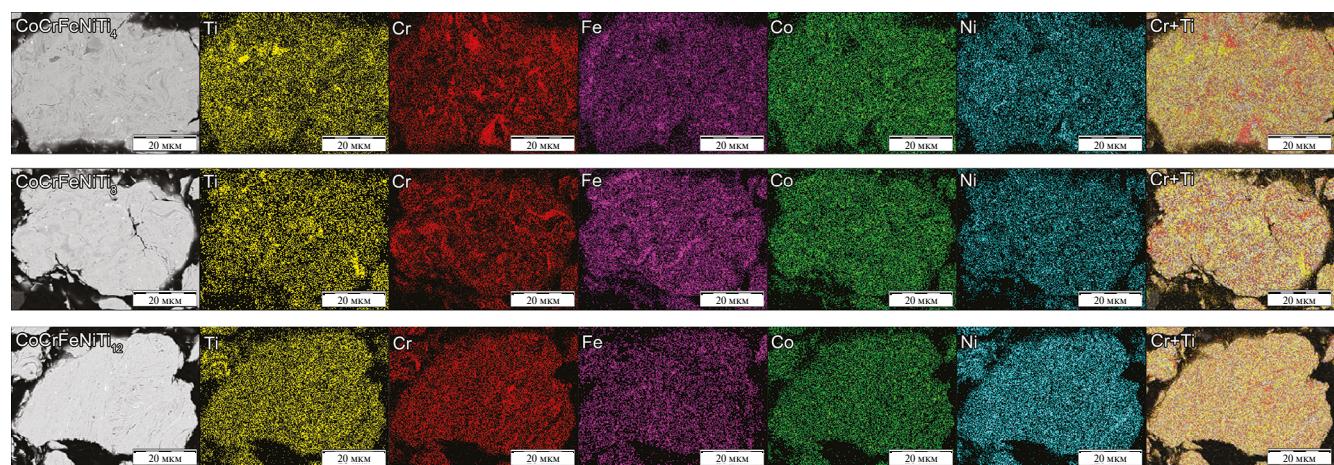
Результаты МРСА, полученные с поверхности шлифа частиц порошков  $\text{CoCrFeNiTi}_4$  и  $\text{CoCrFeNiTi}_8$  после 45 и 60 мин МЛ, показали, что химический состав частиц с учетом точности МРСА соответствует составу исходной смеси, что является подтверждением высокой однородности структуры этих порошков. Единичные включения в образце  $\text{CoCrFeNiTi}_{12}$  были обогащены углеродом, кислородом и азотом (рис. 3).

Исследование порошков  $\text{CoCrFeNiTi}_8$  после 15, 30, 45 и 60 мин МЛ методом РСА показало наличие в составе двух кубических фаз с ОЦК- и ГЦК-решетками (рис. 4, табл. 2) и периодами от 0.2879 до 0.2881 нм и от 0.3567 до 0.3614 нм соответственно. Параметры решетки и структурный тип фаз, образовавшихся в гранулах порошка в результате МЛ, были сверены с данными карточек для элементов, составляющих ВЭС. Были рассмотрены карточки: ICDD № 01-070-2633 и ICDD № 00-015-0806, соответствующие гексагональной и ГЦК-решеткам Co, ICDD № 00-006-0694, соответствующая ОЦК-решетке Cr, ICDD № 00-052-0513 и ICDD № 00-006-0696, соответствующие ГЦК- и ОЦК-решеткам Fe, ICDD № 00-004-0850, соответствующая ГЦК-решетке Ni, а также ICDD № 00-044-1294, соответствующая гексагональной решетке Ti. Было сделано предположение, что ОЦК-фаза в исследуемых гранулах строится на основе атомов Fe и Cr с периодами ОЦК-решетки 0.2866 и 0.2884 нм соответственно, что соотносится с имеющимся интервалом от 0.2879 до 0.2881 нм в порошках после МЛ. ГЦК-фаза исследуемых гранул строится на основе атомов триады железа: Co, Fe, Ni с периодами ГЦК-решетки 0.3545, 0.3660 и 0.3524 нм соответственно, что соотносится с имеющимся интервалом от 0.3567 до 0.3614 нм. На рентгенограммах не было обнаружено пиков, соответствующих гексагональным решеткам Co и Ti, из чего можно предположить, что элементы полностью растворены в решетках ОЦК- и ГЦК-фаз, или их содержание меньше чувствительности метода РСА (рис. 4).

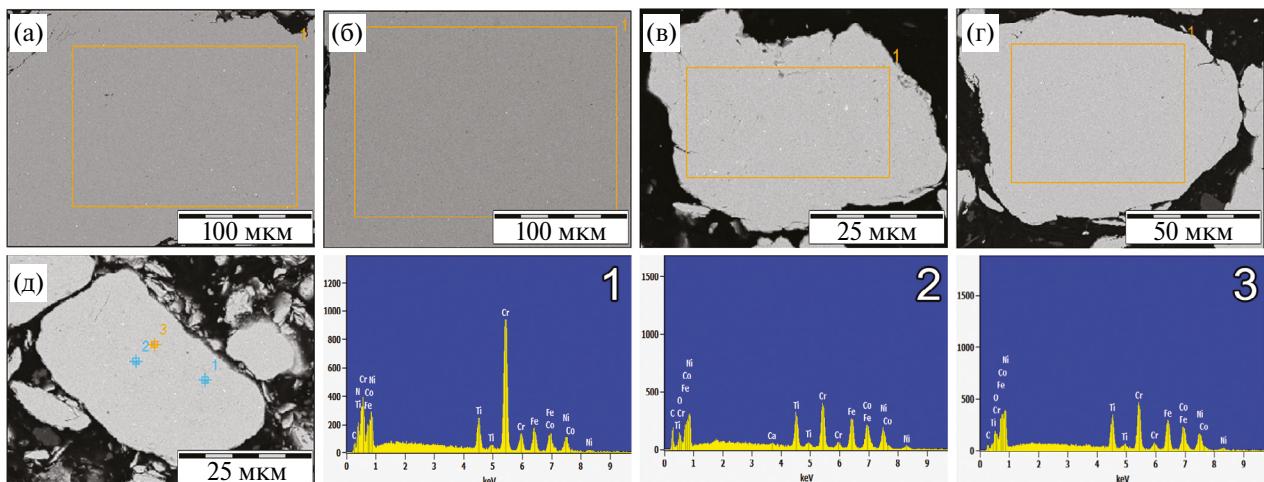
При увеличении продолжительности МЛ массовая доля ОЦК-фазы снижается практически в три раза — с 47.1% после 15 мин МЛ до 15.8% после 60 мин МЛ. За то же время массовая доля ГЦК-фазы возрастает с 52.9% до 84.2%. Одновременно периоды решетки данной фазы



**Рис. 1.** СЭМ-изображения микроструктуры порошков  $\text{CoCrFeNiTi}_4$ ,  $\text{CoCrFeNiTi}_8$  и  $\text{CoCrFeNiTi}_{12}$  после 15, 30, 45, 60 мин МЛ. Трешины в частицах обведены красной штриховой линией.



**Рис. 2.** Распределение элементов в порошках  $\text{CoCrFeNiTi}_4$ ,  $\text{CoCrFeNiTi}_8$  и  $\text{CoCrFeNiTi}_{12}$  после 15 мин МЛ.



Область сканирования	Содержание элементов, мас.-%/ ат.-%							
	C	N	O	Ti	Cr	Fe	Co	Ni
а: 4%Ti, 45 мин МЛ	—	—	—	3.9/4.5	23.1/24.9	25.7/25.8	24.3/23.0	22.9/21.8
б: 4%Ti, 60 мин МЛ	—	—	—	4.1/4.7	22.0/23.7	25.1/25.1	24.2/23.0	24.6/23.5
в: 8%Ti, 45 мин МЛ	—	—	—	7.9/9.2	21.3/22.7	23.8/23.7	23.6/22.3	23.4/22.1
г: 8% Ti, 60 мин МЛ	—	—	—	7.2/8.4	21.3/22.8	24.0/24.0	22.3/21.1	25.1/23.8
д: 12%Ti, 60 мин МЛ_1	3.7/12.9	5.2/15.8	—	7.1/6.3	45.9/37.3	13.0/9.8	11.9/8.5	13.1/9.4
д: 12%Ti, 60 мин МЛ_2	8.9/29.8	—	1.9/4.7	9.4/7.9	18.5/14.4	18.9/13.7	20.2/13.9	21.7/15.0
д: 12%Ti, 60 мин МЛ_3	4.3/16.6	—	1.4/4.1	10.1/9.8	20.0/17.9	22.0/18.3	20.6/16.3	21.6/17.1

Рис. 3. Результаты МРСА: с поверхности шлифа частиц порошков CoCrFeNiTi<sub>4</sub> после 45 мин МЛ (а); после 60 мин МЛ (б); CoCrFeNiTi<sub>8</sub> после 45 мин МЛ (в); с точек внутри частицы порошка CoCrFeNiTi<sub>12</sub> после 60 мин МЛ (д).

Таблица 2. Параметры кристаллической структуры и результаты полуколичественного рентгеноструктурного анализа порошков CoCrFeNiTi<sub>8</sub> и CoCrFeNiTi<sub>12(TiH<sub>2</sub>)</sub> после МЛ

Продолжительность МЛ, мин	Фаза	Структурный тип	Массовая доля, %	Параметр решетки, нм
CoCrFeNiTi <sub>8</sub>				
15	ОЦК	<i>cI2</i> /1	47.1	0.2879
	ГЦК	<i>cF4</i> /1	52.9	0.3567
	ОЦК	<i>cI2</i> /1	43.1	0.2881
	ГЦК	<i>cF4</i> /1	56.9	0.3602
	ОЦК	<i>cI2</i> /1	27.7	0.2880
	ГЦК	<i>cF4</i> /1	72.3	0.3602
45	ОЦК	<i>cI2</i> /1	15.8	0.2879
	ГЦК	<i>cF4</i> /1	84.2	0.3614
CoCrFeNiTi <sub>12(TiH<sub>2</sub>)</sub>				
30	ОЦК	<i>cI2</i> /1	60.1	0.2881
	ГЦК	<i>cF4</i> /1	37.0	0.3588
	TiH <sub>2</sub>	<i>cF12</i> /1	2.9	0.4454

увеличиваются с 0.3567 нм до 0.3614 нм, вероятно, за счет формирования твердого раствора в результате МЛ.

Наибольшее различие параметров решетки обнаружено между образцами после 15 и 30 мин МЛ, тогда как в образцах после 30 и 45 мин МЛ параметры решетки ГЦК-фазы идентичны. Это может свидетельствовать о повышенной ско-

рости формирования ГЦК-твердого раствора на начальных этапах МЛ. Параметры решетки ОЦК-фазы остаются неизменными при продолжительности МЛ от 15 до 60 мин (табл. 2).

На основании результатов анализа микроструктуры, распределения элементов и фазового состава в полученных образцах порошковых смесей, для синтеза компактных образцов ВЭС

Co–Cr–Fe–Ni–Ti была выбрана продолжительность МЛ 30 мин. Было сделано предположение, что в процессе ГП произойдет дальнейшая гомогенизация структуры и повышение количества ГЦК-фазы, что в итоге приведет к образованию однофазного твердого раствора.

С целью оценки возможности применения гидрида титана для получения ВЭС системы Co–Cr–Fe–Ni–Ti было проведено исследование фазового состава порошковой смеси, изготовленной с использованием 12% титана в составе порошка TiH<sub>2</sub>. МЛ смеси проводили в течение 30 мин, поскольку это время было признано оптимальным в ходе экспериментов, описанных выше. Так же, как и в случае использования металлического титана, МЛ порошковой смеси CoCrFeNiTi<sub>12(TiH<sub>2</sub>)</sub> привело к формированию двух фаз: ОЦК-фазы с периодом решетки 0.2881 нм и ГЦК-фазы с периодом решетки 0.3588 нм. Массовые доли ОЦК- и ГЦК-фаз составили 60% и 37% соответственно (табл. 2). Несмотря на высокое содержание титана в смеси, никаких других фаз обнаружено не было, что свидетельствует о достижении высокой степени гомогенности и возможности использования механизированного порошка данного состава для изготовления компактированных образцов. По результатам полуколичественного РСА в механизированной смеси содержится около 3% TiH<sub>2</sub>, что свидетельствует о его частичном дегидрировании в процессе МЛ. Мы предположили, что разложение остатка TiH<sub>2</sub> в процессе ГП будет сопровождаться выделением атомарного водорода, что будет способствовать очистке

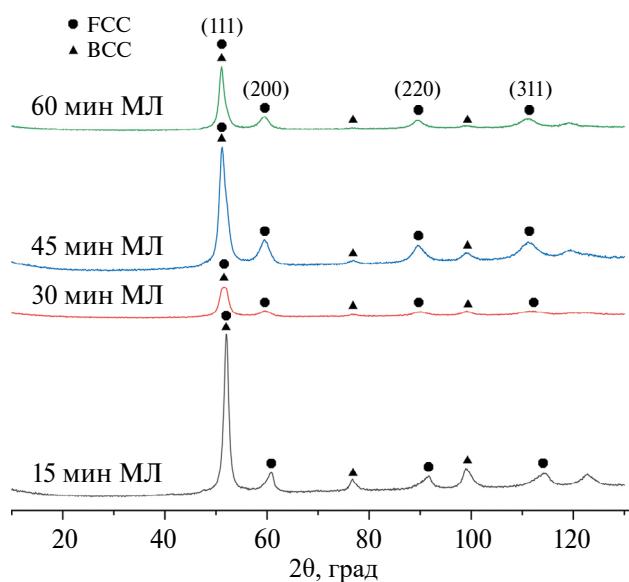


Рис. 4. Рентгенограммы порошков CoCrFeNiTi<sub>8</sub> после 15, 30, 45 и 60 мин МЛ.

сплавов от кислорода и оксидов. Далее порошковые смеси, изготовленные путем МЛ продолжительностью 30 мин с использованием 4, 8 или 12% титана в составе металлического порошка или TiH<sub>2</sub>, применяли для получения компактов методом ГП.

Микроструктуры компактов на основе порошка металлического Ti представлены зернами неправильной продолговатой формы, которая наследует форму гранул (рис. 5). Пространство между крупными зернами размером 20–40 мкм

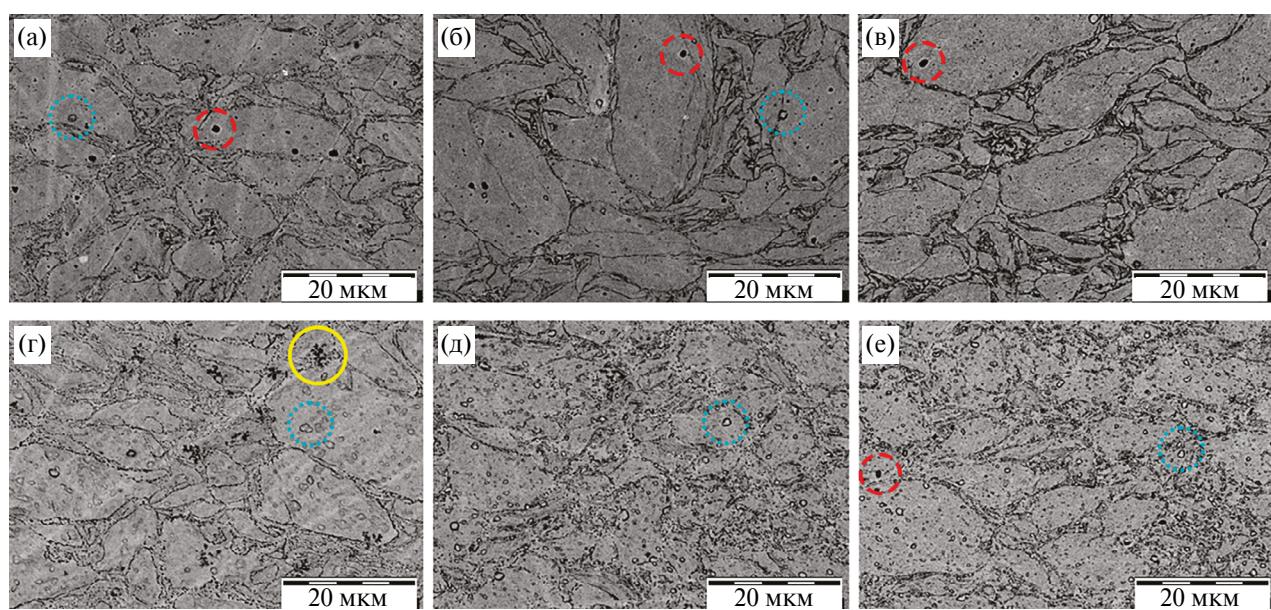


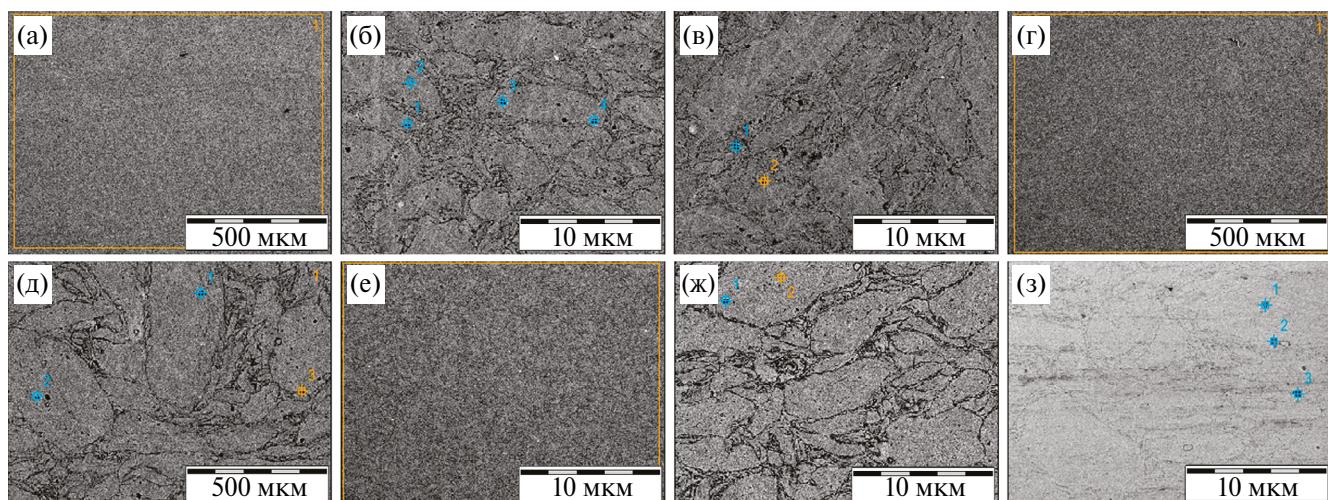
Рис. 5. СЭМ-изображения микроструктур компактов CoCrFeNiTi<sub>4</sub> (а), CoCrFeNiTi<sub>8</sub> (б), CoCrFeNiTi<sub>12</sub> (в), CoCrFeNiTi<sub>4(TiH<sub>2</sub>)</sub> (г), CoCrFeNiTi<sub>8(TiH<sub>2</sub>)</sub> (д), CoCrFeNiTi<sub>12(TiH<sub>2</sub>)</sub> (е). Одиночные темные окружные включения, сферические включения с темными границами и скопления мелких темных включений обведены красной штриховой, бирюзовой пунктирной и желтой сплошной линиями, соответственно.

плотно заполнено более мелкими зернами. Границы зерен компактных образцов состава  $\text{CoCrFeNiTi}_{12}$  более выражены, чем у ВЭС состава  $\text{CoCrFeNiTi}_4$ . Во всех образцах имеется небольшое количество темных округлых включений, а в образцах  $\text{CoCrFeNiTi}_4$  и  $\text{CoCrFeNiTi}_8$ , также выявлены сферические включения с темными границами, диаметром около 1–2 мкм (рис. 5а, б). Микроструктуры компактов, изготовленных с использованием  $\text{TiH}_2$ , имеют заметные отличия: границы зерен, тонкие и прерывистые в компактах  $\text{CoCrFeNiTi}_{4(\text{TiH}_2)}$ , еще более деградируют в компактах  $\text{CoCrFeNiTi}_{8(\text{TiH}_2)}$  и  $\text{CoCrFeNiTi}_{12(\text{TiH}_2)}$ . Зерна всех компактов содержат множество сферических или слегка вытянутых включений с темными границами, длиной до 4 мкм. Кроме того, микроструктура компакта  $\text{CoCrFeNiTi}_{4(\text{TiH}_2)}$

вблизи границ зерен содержит скопления мелких включений темного цвета (рис. 5г).

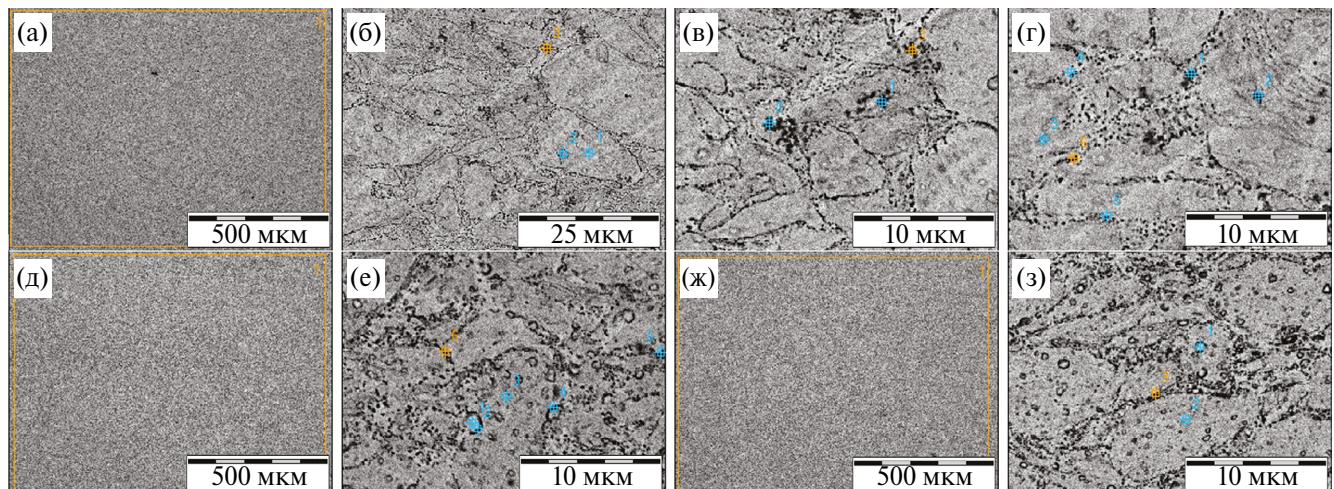
Результаты МРСА компактированных образцов, изготовленных с использованием порошка металлического Ti и  $\text{TiH}_2$ , более подробно представлены на рис. 6 и 7 соответственно.

Выявлено, что на границах зерен и в темных округлых включениях содержатся оксиды и/или нитриды титана и/или хрома. Собранные в скопления мелкие темные включения, вероятно, содержат карбиды хрома; границы сферических включений содержат карбиды и нитриды титана, а их внутренние области обеднены титаном. В целом, содержание кислорода в компактах, изготовленных с использованием порошка  $\text{TiH}_2$ , меньше, вероятно, за счет деградации границ зерен и меньшего количества темных округлых



Область сканирования	Содержание элементов, мас.%/ ат.%						
	C	O	Ti	Cr	Fe	Co	Ni
a: 4 % Ti	4.3/16.6	1.5/4.4	3.5/3.4	21.0/18.9	22.6/19.0	23.6/18.8	23.3/18.6
б: 4 % Ti 1	3.4/12.0	6.7/17.9	10.8/9.6	20.6/17.0	20.0/15.4	18.6/13.5	20.0/14.6
б: 4 % Ti 2	4.6/18.0	0.7/2.0	3.0/3.0	20.7/18.9	24.6/20.9	23.2/18.7	23.2/18.7
б: 4 % Ti 3	3.2/9.6	14.8/33.3	23.5/17.7	43.7/30.2	5.2/3.4	4.9/3.0	4.6/2.8
б: 4 % Ti 4	3.0/9.1	13.4/31.0	29.1/22.4	36.7/26.1	6.3/4.2	5.4/3.4	6.1/3.8
в: 4 % Ti 1	5.6/18.0	8.5/20.3	17.1/13.7	32.5/24.0	12.4/8.5	12.8/8.3	11.0/7.2
в: 4 % Ti 2	4.9/15.1	12.0/27.8	10.2/7.9	30.6/21.9	14.5/9.7	14.1/8.9	13.7/8.7
г: 8 % Ti	4.0/15.6	1.2/3.6	6.9/6.8	20.3/18.5	21.6/18.3	22.4/18.0	23.7/19.1
д: 8 % Ti 1	3.2/9.0	21.3/44.2	8.6/6.0	37.1/23.7	10.8/6.4	10.2/5.7	8.7/4.9
д: 8 % Ti 2	3.8/11.4	15.7/34.8	12.1/8.9	42.6/29.0	9.8/6.2	8.4/5.1	7.7/4.6
д: 8 % Ti 3	3.8/11.9	12.3/20.0	13.9/10.9	30.8/22.4	13.5/9.1	12.9/8.3	12.8/8.3
е: 12 % Ti	3.8/14.9	1.3/4.0	10.4/10.2	19.7/18.0	21.0/17.8	21.9/17.6	21.8/17.6
ж: 12 % Ti 1	3.4/9.8	17.2/37.2	17.4/12.6	48.8/32.5	4.6/2.8	4.5/2.6	4.1/2.4
ж: 12 % Ti 2	5.1/19.6	0.3/0.9	9.1/8.8	18.9/16.9	23.0/19.1	22.0/17.4	21.7/17.6
з: 12 % Ti 1	3.6/9.7	20.9/42.8	13.5/9.2	51.4/32.3	4.8/2.8	3.6/2.0	2.2/1.2
з: 12 % Ti 2	3.5/9.0	23.9/46.6	22.0/14.3	45.8/27.5	1.5/0.8	1.7/0.9	1.6/0.8
з: 12 % Ti 3	15.2/42.1	—	76.7/53.1	2.2/1.4	2.3/1.4	1.9/1.1	1.6/0.9

Рис. 6. Результаты МРСА компактов:  $\text{CoCrFeNiTi}_4$  — с поверхности шлифа (а);  $\text{CoCrFeNiTi}_4$  — с выбранных точек (б, в);  $\text{CoCrFeNiTi}_8$  — с поверхности шлифа (г);  $\text{CoCrFeNiTi}_8$  — с выбранных точек (д);  $\text{CoCrFeNiTi}_{12}$  — с поверхности шлифа (е);  $\text{CoCrFeNiTi}_{12}$  — с выбранных точек (ж, з).



Область сканирования	Содержание элементов, мас.%/ ат.%							
	C	O	N	Ti	Cr	Fe	Co	N
a: 4 % Ti	3.6/14.3	1.4/4.1	—	4.0/4.0	21.2/19.6	23.4/20.1	23.0/18.8	23.4/19.1
б: 4 % Ti_1	11.9/38.4	0.5/1.1	—	2.3/1.8	19.6/14.6	21.5/14.9	22.1/14.5	22.2/14.6
б: 4 % Ti_2	8.1/29.0	0.0/0.1	—	4.9/4.4	20.3/16.8	21.8/16.8	22.7/16.6	22.2/16.3
б: 4 % Ti_3	11.2/36.1	0.2/0.5	—	6.2/5.0	39.4/29.4	15.1/10.5	14.2/9.4	13.7/9.0
в: 4 % Ti_1	11.8/37.3	—	—	4.8/3.8	55.5/40.5	11.7/8.0	8.7/5.6	7.4/4.8
в: 4 % Ti_2	12.7/39.3	—	—	3.3/2.6	53.2/38.1	12.4/8.3	9.8/6.2	8.6/5.5
в: 4 % Ti_3	13.0/40.0	—	—	3.6/2.8	52.2/37.2	12.0/7.9	9.9/6.2	9.3/5.8
г: 4 % Ti_1	10.1/33.4	—	—	3.0/2.5	55.4/42.4	12.2/8.7	9.7/6.6	9.5/6.5
г: 4 % Ti_2	10.5/34.5	0.2/0.5	—	4.0/3.3	43.5/33.0	15.4/10.9	13.6/9.1	12.7/8.5
г: 4 % Ti_3	6.7/23.9	0.2/0.6	2.0/6.2	4.3/3.9	19.0/15.5	21.8/16.6	23.0/16.6	23.0/16.7
г: 4 % Ti_4	6.4/22.9	2.5/6.8	—	6.0/5.4	19.4/16.1	22.2/17.1	21.9/16.0	21.6/15.8
г: 4 % Ti_5	5.6/19.8	3.9/10.5	—	7.2/6.4	19.2/15.8	21.5/16.4	21.4/15.5	21.3/15.5
г: 4 % Ti_6	6.0/20.2	6.2/15.6	—	9.9/8.4	18.0/13.9	20.4/14.8	19.1/13.1	20.4/14.0
д: 8 % Ti	3.7/14.8	1.1/3.3	—	7.3/7.3	20.3/18.7	22.1/18.9	22.7/18.4	22.8/18.6
е: 8 % Ti_1	7.5/27.3	0.1/0.2	—	3.6/3.3	20.2/17.0	23.0/18.1	23.2/17.3	22.5/16.8
е: 8 % Ti_2	6.6/22.4	1.0/2.7	3.0/8.6	13.9/11.8	17.9/14.0	19.2/14.0	19.9/13.7	18.5/12.8
е: 8 % Ti_3	6.8/25.1	0.4/1.0	—	5.2/4.8	20.4/17.4	22.3/17.8	22.9/17.2	22.1/16.7
е: 8 % Ti_4	5.1/17.6	1.7/4.4	3.4/9.9	18.0/15.5	17.8/14.1	17.9/13.2	18.6/13.0	17.5/12.3
е: 8 % Ti_5	4.8/16.9	2.3/6.1	2.7/8.1	11.9/10.4	19.0/15.4	19.8/14.9	19.8/14.1	19.6/14.0
е: 8 % Ti_6	5.0/16.9	4.6/11.8	1.8/5.4	14.1/12.0	18.0/14.2	18.7/13.6	19.0/13.2	18.7/13.0
ж: 12 % Ti	3.4/13.6	1.1/3.3	—	11.3/11.3	19.6/18.1	20.6/17.7	23.2/18.9	20.9/17.1
з: 12 % Ti_1	7.5/27.2	0.3/0.8	—	9.1/8.2	19.0/15.9	20.8/16.1	22.1/16.2	21.2/15.6
з: 12 % Ti_2	8.9/30.9	0.4/1.2	—	8.8/7.6	18.1/14.5	19.2/14.3	20.4/14.4	24.1/17.1
з: 12 % Ti_3	7.6/23.8	4.6/11.0	2.0/5.4	8.1/14.3	16.2/11.8	16.8/11.4	17.1/11.0	17.6/11.3

Рис. 7. Результаты MPSCA компактов:  $\text{CoCrFeNiTi}_{4(\text{TiH}_2)}$  — с поверхности шлифа (а);  $\text{CoCrFeNiTi}_{4(\text{TiH}_2)}$  — с выбранных точек (б-г);  $\text{CoCrFeNiTi}_{8(\text{TiH}_2)}$  — с поверхности шлифа (д);  $\text{CoCrFeNiTi}_{8(\text{TiH}_2)}$  — с выбранных точек (е);  $\text{CoCrFeNiTi}_{12(\text{TiH}_2)}$  — с поверхности шлифа (ж);  $\text{CoCrFeNiTi}_{12(\text{TiH}_2)}$  — с выбранных точек (з).

включений. Высокое содержание углерода по данным ЭДС в компактированных образцах является следствием применяемых методов пробо-подготовки.

Известно, что в порошках Ti поверхность частиц покрыта оксидным слоем и адсорбированной атмосферной влагой, которая десорбирует-

ся при температурах 100–200°C [37, 38]. Пленки  $\text{TiO}_2$  на поверхности титановых частиц растворяются при вакуумном нагреве выше 600°C, однако при этом атомы кислорода диффундируют в глубину металла, насыщая кристаллическую решетку [37]. Титановые частицы можно очистить от адсорбированного водяного пара, но кисло-

род оксидных пленок полностью остается в металле, переходя в состояние твердого раствора.

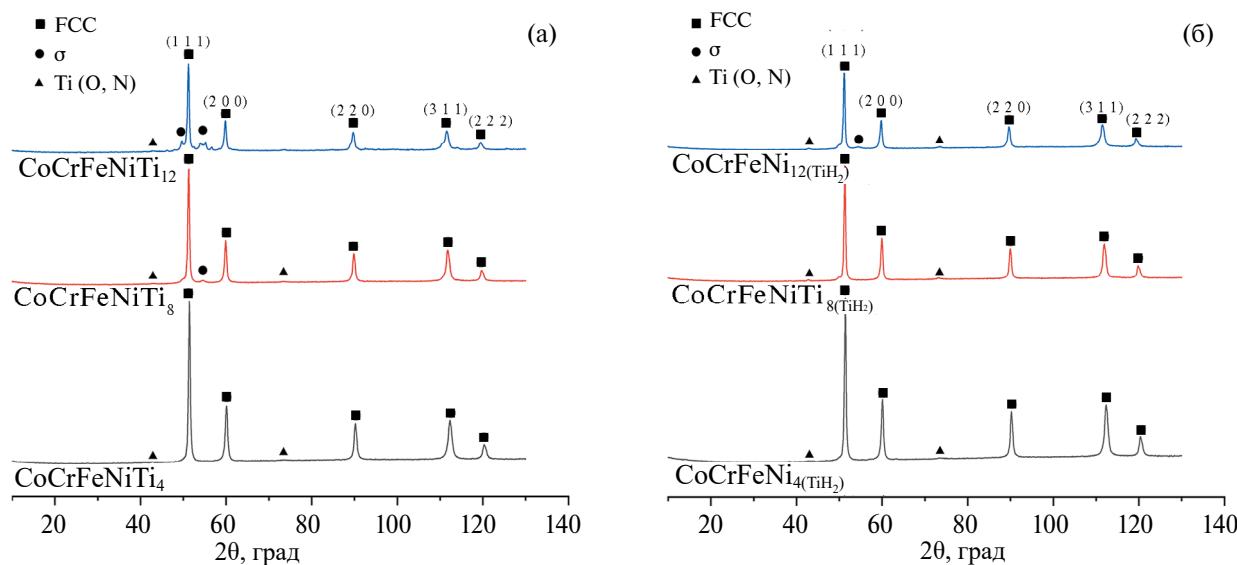
В отличие от порошка металлического Ti, при нагревании  $\text{TiH}_2$  сначала происходит десорбция молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , а при более высоких температурах - восстановление слоя  $\text{TiO}_2$  атомарным водородом, выделяемым из гидрида, оба фактора способствуют очистке титана от кислорода. При температурах выше  $600^\circ\text{C}$ , поверхностный слой  $\text{TiO}_2$  также растворяется, образуя твердый раствор кислорода в титане, который исключает возможность водородной очистки материала. Термодинамические расчеты показывают, что реакция восстановления слоя  $\text{TiO}_2$  энергетически выгодна для высокоактивного атомарного водорода, выходящего из кристаллической решетки на поверхность частиц, однако после перехода водорода в молекулярное состояние возможность восстановления  $\text{TiO}_2$  теряется [38]. В то же время кислород, растворенный в решетке титана, не может быть связан даже высокоактивным атомарным водородом. Экспериментальные данные демонстрируют рост диффузионной подвижности атомов титана в присутствии кислорода, поэтому спекание порошка  $\text{TiH}_2$ , выдержанного на воздухе, приводит к повышению относительной плотности сплава по сравнению с плотностью образцов из порошка  $\text{TiH}_2$ , размолового в атмосфере аргона.

Поскольку в задачи данной работы входило изучение влияния режимов МЛ на микроструктуру ВЭС системы Co–Cr–Fe–Ni–Ti, исследования были ограничены методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроско-

пии. Однако данные методы не позволяют в полной мере исследовать тонкую структуру сплавов. Изучение избранных композиций порошковых ВЭС системы Co–Cr–Fe–Ni–Ti в просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения позволит оценить происходящие на атомном уровне изменения химического состава и распределения химических элементов, что будет являться целью дальнейших исследований.

Исследование компактов ВЭС Co–Cr–Fe–Ni–Ti методом РСА показало, что в состав образцов входит три фазы (табл. 3, рис. 8): (1) ГЦК-фаза с периодом решетки в диапазоне  $a=0.3572–0.3591$  нм; (2) тетрагональная  $\sigma$ -фаза с периодами решетки в диапазонах  $a=0.8800–0.8915$  нм и  $c=0.4465–0.4556$  нм; (3) кубическая оксинитридная фаза  $\text{Ti(O,N)}$  с периодом решетки в диапазоне  $a=0.4223–0.4247$  нм. Интерметаллидная тетрагональная  $\sigma$ -фаза является одной из наиболее часто встречающихся фаз в сталях и ВЭС с повышенным содержанием Cr и Mo [41, 42]. Параметры решетки  $\sigma$ -фазы, образовавшейся в ВЭС в результате ГП, соотносятся с параметрами, приведенными в [42], где они составляют  $a = 0.8799$ ,  $c = 0.4544$  нм в  $\sigma$ -фазе на основе Fe–Cr.

В образцах CoCrFeNi $Ti_{12}$  весовая доля ГЦК-фазы составила 98.6%, а оставшиеся 1.4% были представлены фазой  $\text{Ti(O,N)}$ . При увеличении содержания Ti до 8% и 12% массовая доля ГЦК-фазы снизилась до 94.1% и 74.1% соответственно. Это произошло за счет образования тетрагональной фазы на основе раствора замещения, состоящего из атомов Fe, Co,



**Рис. 8.** Рентгенограммы компактов Co–Cr–Fe–Ni–Ti, полученных методом ГП. Исходная порошковая смесь содержала Ti в виде металлического порошка (а) или в виде  $\text{TiH}_2$  (б).

**Таблица 3.** Параметры кристаллической структуры и результаты полу количественного анализа компактов ВЭС Co–Cr–Fe–Ni–Ti

Образец	Фаза	Структурный тип	Массовая доля, %	Параметр решетки, нм
CoCrFeNiTi <sub>4</sub>	ГЦК Ti(O,N)	<i>cF4/1</i> <i>cF8/2</i>	98.6 1.4	<i>a</i> = 0.3574 <i>a</i> = 0.4237
CoCrFeNiTi <sub>8</sub>	ГЦК $\sigma$ Ti(O,N)	<i>cF4/1</i> <i>tP30/2</i> <i>cF8/2</i>	94.1 2.4 3.5	<i>a</i> = 0.3584 <i>a</i> = 0.8915; <i>c</i> = 0.4465 <i>a</i> = 0.4245
CoCrFeNiTi <sub>12</sub>	ГЦК $\sigma$ Ti(O,N)	<i>cF4/1</i> <i>tP30/2</i> <i>cF8/2</i>	74.1 23.8 2.2	<i>a</i> = 0.3590 <i>a</i> = 0.8800; <i>c</i> = 0.4556 <i>a</i> = 0.4223
CoCrFeNiTi <sub>4(TiH<sub>2</sub>)</sub>	ГЦК Ti(O,N)	<i>cF4/1</i> <i>cF8/2</i>	99.6 0.4	<i>a</i> = 0.3572 <i>a</i> = 0.4243
CoCrFeNiTi <sub>8(TiH<sub>2</sub>)</sub>	ГЦК Ti(O,N)	<i>cF4/1</i> <i>cF8/2</i>	96.8 3.2	<i>a</i> = 0.3581 <i>a</i> = 0.4247
CoCrFeNiTi <sub>12(TiH<sub>2</sub>)</sub>	ГЦК $\sigma$ Ti(O,N)	<i>cF4/1</i> <i>tP30/2</i> <i>cF8/2</i>	94.3 1.0 4.8	<i>a</i> = 0.3591 <i>a</i> = 0.8820; <i>c</i> = 0.4486 <i>a</i> = 0.4239

Сr и Ni ( $\sigma$ -фазы), массовая доля которой в образцах CoCrFeNiTi<sub>8</sub> и CoCrFeNiTi<sub>12</sub> составила 2.4% и 23.8% соответственно. Массовая доля фазы Ti(O,N) в этих образцах также возросла, не превышая при этом 3.5% (табл. 3). Образцы, изготовленные с применением TiH<sub>2</sub>, состояли преимущественно из ГЦК-фазы. В компактах CoCrFeNiTi<sub>4(TiH<sub>2</sub>)</sub> массовая доля этой фазы составила 99.6%, а оставшиеся 0.4% были представлены фазой Ti(O,N). В образцах CoCrFeNiTi<sub>8(TiH<sub>2</sub>)</sub> содержание фазы Ti(O,N) повысилось до 3.2%. В образцах CoCrFeNiTi<sub>12(TiH<sub>2</sub>)</sub> содержание фазы Ti(O,N) увеличилось до 4.8%, и, кроме того, дополнительно образовалась  $\sigma$ -фаза.

Однако массовая доля  $\sigma$ -фазы составила всего 1%, что во много раз меньше, чем в компактах, на основе металлического порошка Ti (табл. 3). В целом, образование  $\sigma$ -фазы намного сильнее выражено в образцах, полученных с использованием металлического порошка Ti, и, вероятно, стимулируется значительным загрязнением кислородом и другими примесями. Напротив, в образцах, изготовленных с использованием TiH<sub>2</sub>,  $\sigma$ -фаза появляется в незначительном количестве в CoCrFeNiTi<sub>12(TiH<sub>2</sub>)</sub>, что, возможно, связано с превышением предела растворимости титана в кристаллической решетке.

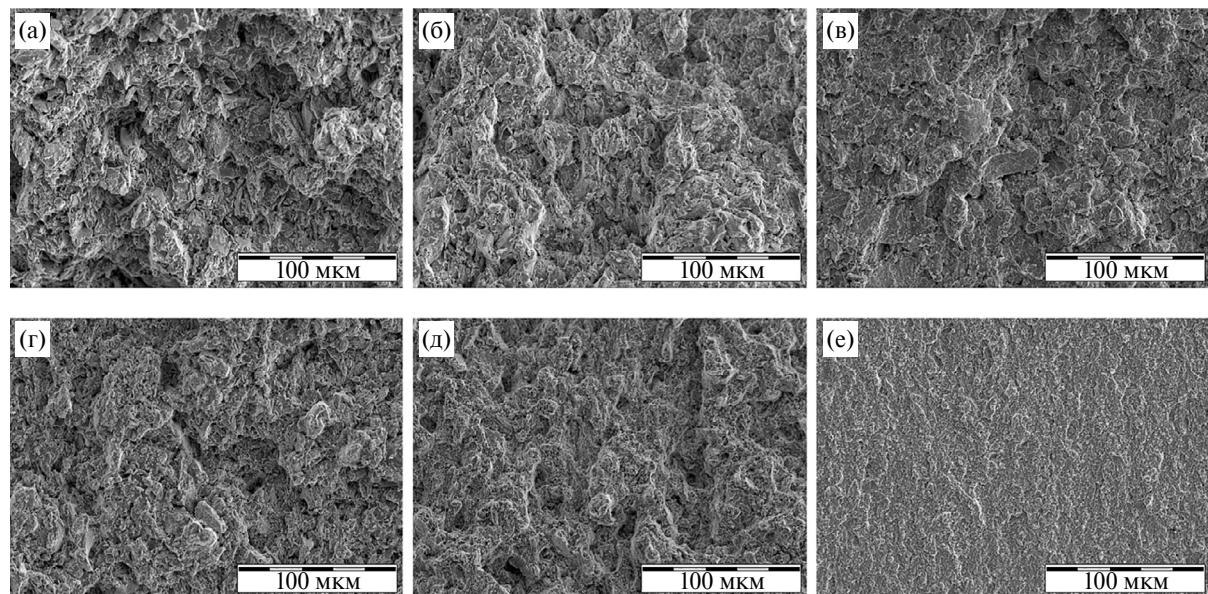
Присутствие  $\sigma$ -фазы в объеме образцов значительно влияет на механические свойства сплава: повышая твердость,  $\sigma$ -фаза в сплаве в неоптимальном количестве ведет к значительному охрупчиванию ВЭС, снижая его пластичность [42]. Однако, несмотря на негативное воздействие  $\sigma$ -фазы на механические свойства, в ряде

случаев [43] ее присутствие может повысить со противление сплава к термической ползучести. Также твердая интерметалличная фаза может быть использована в качестве поверхностного защитного слоя, обладающего исключительной износостойкостью [44].

Было проведено сравнительное исследование механических свойств компактированных образцов CoCrFeNiTi<sub>4</sub>, CoCrFeNiTi<sub>8</sub> и CoCrFeNiTi<sub>12</sub>, изготовленных с использованием металлического порошка титана или TiH<sub>2</sub>. Результаты испытаний прочности на изгиб представлены в табл. 4. Обнаружено, что максимальной прочностью обладали образцы CoCrFeNiTi<sub>8(TiH<sub>2</sub>)</sub>. Среднее значение предела прочности на изгиб для них составило 1255 МПа. При этом прочность образцов CoCrFeNiTi<sub>12(TiH<sub>2</sub>)</sub> оказалась несколько ниже, что, вероятно, связано с наличием в их составе небольшого количества  $\sigma$ -фазы (табл. 4). Однако и те, и другие образцы в 1.4–2 раза превосходили по прочности компакты, изготовленные с использованием порошка металлического Ti.

На рис. 9 показаны микроструктуры изломов образцов после испытаний на трехточечный изгиб. Видно, что с увеличением концентрации титана излом становится менее вязким. В образце CoCrFeNiTi<sub>12(TiH<sub>2</sub>)</sub> излом имел полностью хрупкую природу, а фасетчатая структура отсутствовала. В остальных образцах исследования показали наличие хрупковязкого излома, имеющего как хрупкие ступенчатые сколы, так и ямочки, характерные для вязкого излома.

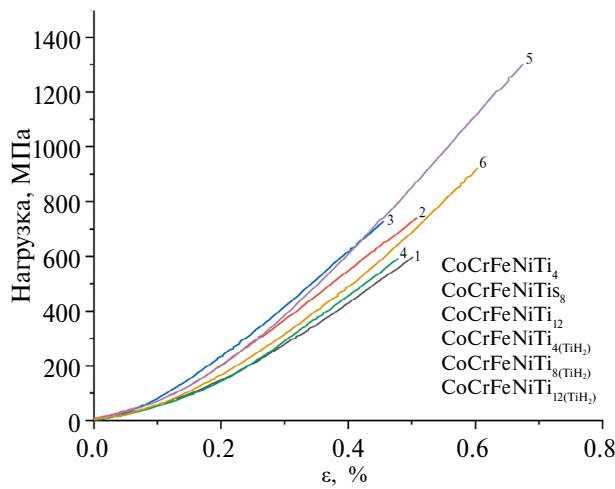
По результатам испытаний на растяжение лучшие свойства имеют образцы CoCrFeNiTi<sub>8(TiH<sub>2</sub>)</sub>.



**Рис. 9.** Микроструктура изломов компактов  $\text{CoCrFeNiTi}_4$  (а, г),  $\text{CoCrFeNiTi}_8$  (б, д) и  $\text{CoCrFeNiTi}_{12}$  (в, е) после испытаний на трехточечный изгиб. Исходная порошковая смесь содержала Ti в виде металлического порошка (а–в) или в виде  $\text{TiH}_2$  (б–е).

**Таблица 4.** Физико-механические свойства исследуемых сплавов

Образец	$HRA$	$\rho, \text{г}/\text{см}^3$	$\sigma^B$ растяжение, МПа	Относительное удлинение, %	Модуль Юнга, ГПа	$\sigma^B$ изгиб, МПа
$\text{CoCrFeNiTi}_4$	$61 \pm 1$	$6.74 \pm 0.02$	$250 \pm 3$	$0.24 \pm 0.07$	$109.3 \pm 21.7$	$565 \pm 70$
$\text{CoCrFeNiTi}_8$	$65 \pm 2$	$6.91 \pm 0.03$	$320 \pm 30$	$0.18 \pm 0.04$	$184.8 \pm 47.6$	$730 \pm 25$
$\text{CoCrFeNiTi}_{12}$	$75 \pm 3$	$7.26 \pm 0.02$	$410 \pm 45$	$0.48 \pm 0.06$	$88.1 \pm 17.8$	$790 \pm 40$
$\text{CoCrFeNiTi}_{4(\text{TiH}_2)}$	$63 \pm 2$	$6.82 \pm 0.12$	$265 \pm 20$	$0.23 \pm 0.08$	$120.2 \pm 22.4$	$585 \pm 30$
$\text{CoCrFeNiTi}_{8(\text{TiH}_2)}$	$74 \pm 2$	$7.43 \pm 0.15$	$690 \pm 90$	$0.37 \pm 0.06$	$188.0 \pm 1.4$	$1255 \pm 100$
$\text{CoCrFeNiTi}_{12(\text{TiH}_2)}$	$80 \pm 5$	$7.49 \pm 0.12$	$590 \pm 20$	$0.29 \pm 0.01$	$207.3 \pm 3.2$	$1125 \pm 370$



**Рис. 10.** Графики “напряжение–деформация” ВЭС  $\text{Co}-\text{Cr}-\text{Fe}-\text{Ni}-\text{Ti}$  при испытаниях на трехточечный изгиб.

Среднее значение предела прочности на растяжение для них составило 690 МПа (табл. 4). Все исследованные образцы сломались в упругой области, что характеризует их как непластичные (рис. 10).

В целом, прочность на изгиб и прочность на растяжение зависят в первую очередь от содержания Ti, с повышением доли которого показатели прочности увеличиваются. Присутствие  $\sigma$ -фазы, вероятно, негативно влияет на прочность. Например, показатели прочности на изгиб и растяжение в образцах сплава  $\text{CoCrFeNiTi}_{12(\text{TiH}_2)}$ , содержащего 1%  $\sigma$ -фазы, в 1.4 раза выше, чем у образцов сплава  $\text{CoCrFeNiTi}_{12}$ , содержащего 23.8%  $\sigma$ -фазы, но меньше, чем у образцов  $\text{CoCrFeNiTi}_{8(\text{TiH}_2)}$ , в которых  $\sigma$ -фаза отсутствует (табл. 3, 4). Показатели прочности образцов, изготовленных с использованием порошка металлического Ti, оказались меньше, чем у образцов, изготовленных с использованием  $\text{TiH}_2$ . В то же время количество  $\sigma$ -фазы в образцах первой группы, содержащих 8 и 12% Ti, значительно превышало таковое в соответствующих образцах второй группы. Это подтверждает отрицательное влияние  $\sigma$ -фазы на показатели прочности. Однако нужно отметить, что образцы из двух групп, содержащие 4% Ti, также отличались по прочности, но не имели в

своем составе  $\sigma$ -фазы (табл. 3, 4). Можно предположить, что оксидные и карбидные включения, в большем количестве содержащиеся в компактах, изготовленных из порошка металлического Ti, оказывают негативное влияние на показатели прочности. Использование TiH<sub>2</sub> способствует получению сплавов, очищенных от кислорода и других примесей и имеющих повышенные механические свойства [43].

Показатели твердости и плотности всех образцов коррелируют с долей Ti, в то время как зависимость от содержания  $\sigma$ -фазы не наблюдается. Средние значения твердости и плотности имеют наилучшие показатели у образцов CoCrFeNiTi<sub>12(TiH<sub>2</sub>)</sub>. Они составляют 80 HRA и 7.49 г/см<sup>3</sup>, соответственно (табл. 4). Таким образом, значения твердости сплавов CoCrFeNiTi, изготовленных с использованием 12% металлического Ti по порошковой технологии (в данном исследовании) и методом дуговой плавки [32], совпадают, тогда как порошковый сплав CoCrFeNiTi<sub>12(TiH<sub>2</sub>)</sub> имеет более высокую твердость. Все компакты имеют низкую пластичность (относительное удлинение при разрыве <0.5%), что, очевидно, не связано с наличием  $\sigma$ -фазы, но, вероятно, является следствием значительного количества оксинитридных включений. Результаты испытаний механических свойств ВЭС Co—Cr—Fe—Ni—Ti показали, что сплавы, изготовленные с добавлением TiH<sub>2</sub>, имеют лучшие прочностные характеристики, а также показатели твердости и плотности, по сравнению со сплавами, полученными с использованием металлического порошка Ti.

Зависимости коэффициента трения от пробега указывают на то, что образцы характеризуются нестабильным коэффициентом трения (табл. 5, рис. 11). Это, вероятно, связано с выкрашиванием отдельных частиц оксинитридных включений, содержащихся в структуре образцов, что можно наблюдать на 2D- и 3D-изображениях профилей дорожек износа (рис. 11б).

Установлено, что приведенный износ образцов, изготовленных с использованием порошка

металлического титана, оказался меньше, чем у образцов, изготовленных с использованием TiH<sub>2</sub>.

Сопоставляя полученные данные с фазовым составом образцов можно предположить, что негативное влияние на износстойкость оказывает не интермераллическая  $\sigma$ -фаза, а оксинитридная Ti(O,N)-фаза. Действительно, наибольшее значение приведенного износа наблюдалось для сплава CoCrFeNiTi<sub>12(TiH<sub>2</sub>)</sub>, содержащего 4.8% фазы Ti(O,N) и всего лишь 1%  $\sigma$ -фазы.

В то же время наименьшее значение приведенного износа наблюдалось для сплава CoCrFeNiTi<sub>12</sub>, содержащего всего 2.2% оксинитридной фазы Ti(O,N) и максимальное количество  $\sigma$ -фазы — 23.8% (см. табл. 3, 5). Хотя сплавы, изготовленные с использованием TiH<sub>2</sub>, в целом содержат меньше кислорода, повышенное содержание оксинитридной фазы в них объясняется присутствием значительного количества азота в границах сферических включений, в большом количестве распределенных в объеме образцов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

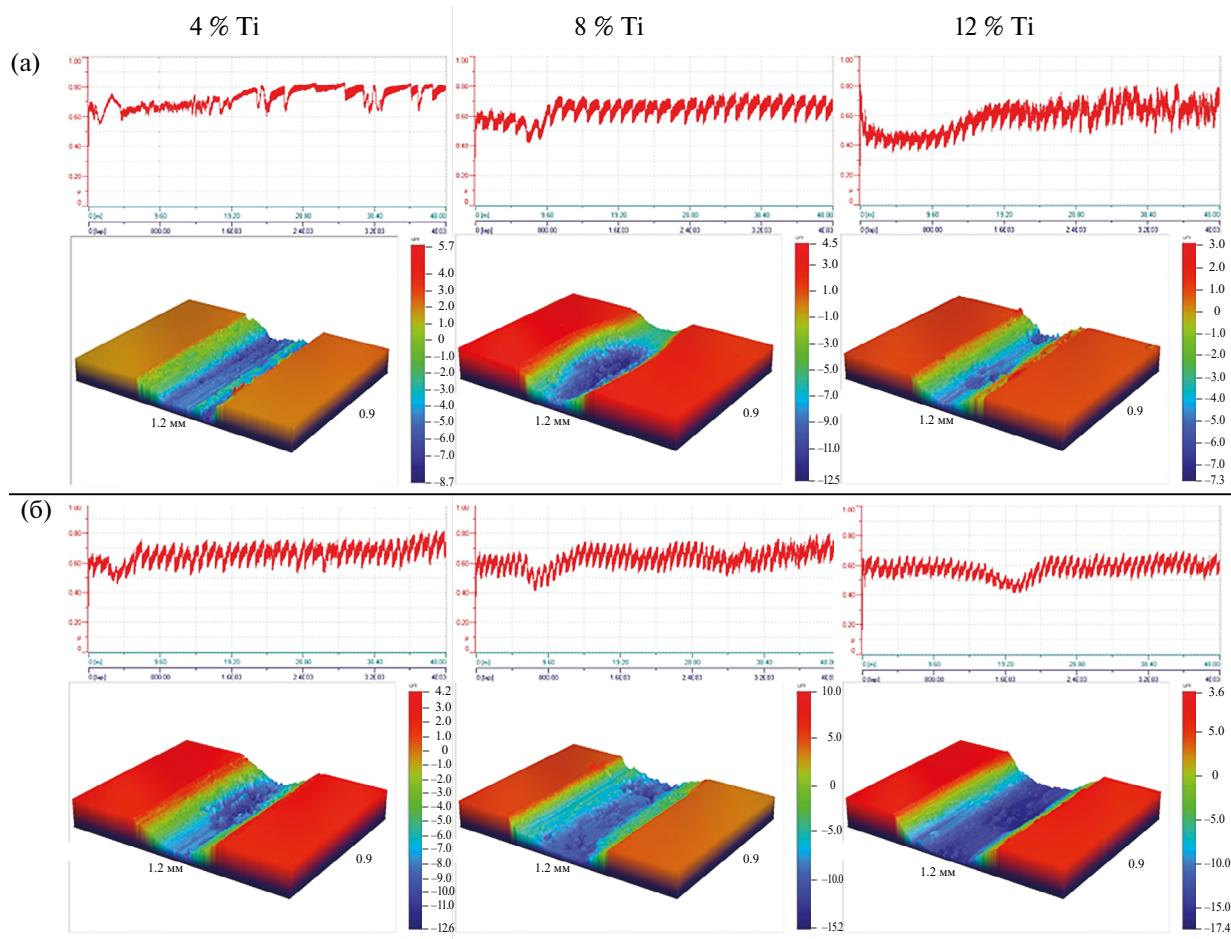
Исследовано влияние продолжительности МЛ (15, 30, 45, 60 мин), содержания Ti (4, 8, 12 ат.%) и способа его введения (в виде металлического порошка Ti или порошка TiH<sub>2</sub>) на микроструктуру, распределение элементов, фазовый состав и механические свойства ВЭС системы Co—Cr—Fe—Ni—Ti.

1) Показано, что за 30 мин МЛ структура порошковых смесей достигает высокой степени однородности и содержит ОЦК- и ГЦК-фазы в количестве 43% и 57% соответственно в порошковой композиции CoCrFeNiTi<sub>8</sub>. В процессе последующего ГП происходит дальнейшая гомогенизация структуры и повышение содержания ГЦК-фазы до 99.6 % в компакте CoCrFeNiTi<sub>4(TiH<sub>2</sub>)</sub>.

2) В группе сплавов, изготовленных с использованием металлического порошка Ti, с увеличением концентрации этого элемента повышаются прочность, твердость, плотность, а также износстойкость, и снижается хрупкость.

**Таблица 5.** Трибологические характеристики исследуемых сплавов

Образец	Приведенный износ образца/контртела, 10 <sup>-4</sup> ·мм <sup>3</sup> /(Н·м)	Коэффициент трения	
		Средний	Конечный
CoCrFeNiTi <sub>4</sub>	1.68/0.07	0.74	0.80
CoCrFeNiTi <sub>8</sub>	1.83/0.07	0.62	0.65
CoCrFeNiTi <sub>12</sub>	1.25/0.05	0.57	0.72
CoCrFeNiTi <sub>4(TiH<sub>2</sub>)</sub>	1.86/0.09	0.64	0.67
CoCrFeNiTi <sub>8(TiH<sub>2</sub>)</sub>	3.67/0.08	0.61	0.71
CoCrFeNiTi <sub>12(TiH<sub>2</sub>)</sub>	5.66/0.07	0.59	0.62



**Рис. 11.** Кривые силы трения и топография дорожек износа для образцов, содержащих 4, 8, 12% Ti. Исходная порошковая смесь содержала Ti в виде металлического порошка (а) или в виде  $\text{TiH}_2$  (б).

3) Твердость, плотность и прочность сплавов, изготовленных с использованием 4, 8 и 12 % Ti в составе  $\text{TiH}_2$ , выше, чем у соответствующих аналогов, изготовленных с использованием 4, 8 и 12 % металлического порошка Ti. Оптимальная комбинация механических свойств достигнута в образце  $\text{CoCrFeNiTi}_{8(\text{TiH}_2)}$ : твердость 74 HRA, предел прочности на растяжение и изгиб 690 и 1255 МПа, соответственно. Для дальнейшего повышения механических свойств ВЭС Co–Cr–Fe–Ni–Ti, изготовленных по порошковой технологии, необходима оптимизация содержания  $\sigma$ -фазы и снижение содержания оксинитридной фазы, что может быть достигнуто как корректировкой состава, так и усовершенствованием режимов механического легирования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда за счет гранта № 22-79-10144, <https://rscf.ru/project/22-79-10144/>.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- George E.P., Raabe D., Ritchie R.O. High-entropy alloys // Nat. Rev. Mater. 2019. V. 4. P. 515–534. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0121-4>
- Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J., Gan J.-Y., Chin T.-S., Shun T.-T., Tsau C.-H., Chang S.-Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes // Adv. Eng. Mater. 2004. V. 6. № 5. P. 299–303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
- Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2004. V. 375–377. P. 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
- Otto F., Dlouhý A., Somsen Ch., Bei H., Eggeler G., George E.P. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy // Acta Mater. 2013. V. 61. № 15. P. 5743–5755. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.06.018>
- Otto F., Yang Y., Bei H., George E.P. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equi-

- atomic high-entropy alloys // *Acta Mater.* 2013. V. 61. № 7. P. 2628–2638.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.01.042>
6. Ma D., Yao M., Pradeep K.G., Tasan C.C., Springer H., Raabe D. Phase stability of non-equiautomic CoCrFeMnNi high entropy alloys // *Acta Mater.* 2015. V. 98. P. 288–296.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.07.030>
  7. Gludovatz B., Hohenwarter A., Catoor D., Chang E.H., George E.P., Ritchie R.O. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications // *Science.* 2014. V. 345. № 6201. P. 1153–8.  
<https://doi.org/10.1126/science.1254581>
  8. Wu Z., Bei H., Pharr G.M., George E.P. Temperature dependence of the mechanical properties of equiautomic solid solution alloys with face-centered cubic crystal structures // *Acta Mater.* 2014. V. 81. P. 428–441.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.08.026>
  9. Laurent-Brocq M., Akhatova A., Perrière L., Chebini S., Sauvage X., Leroy E., Champion Y. Insights into the phase diagram of the CrMnFeCoNi high entropy alloy // *Acta Mater.* 2015. V. 88. P. 355–365.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.01.068>
  10. Haas S., Mosbacher M., Senkov O.N., Feuerbacher M., Freudenberger J., Gezgin S., Völk R., Glatzel U. Entropy determination of single-phase high entropy alloys with different crystal structures over a wide temperature range // *Entropy (Basel).* 2018. V. 20. № 9. P. 654.  
<https://doi.org/10.3390/e20090654>
  11. Senkov O.N., Wilks G.B., Miracle D.B., Chuang C.P., Liaw P.K. Refractory high-entropy alloys // *Intermetallics.* 2010. V. 18. № 9. P. 1758–1765.  
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.05.014>
  12. Senkov O.N., Semiatin S.L. Microstructure and properties of a refractory high-entropy alloy after cold working // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 649. P. 1110–1123.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.209>
  13. Sheikh S., Shafeie S., Hu Q., Ahlström J., Persson C., Vesely J., Zýka J., Klement U., Guo S. Alloy design for intrinsically ductile refractory high-entropy alloys // *J. Appl. Phys.* 2016. V. 120. P. 164902.  
<https://doi.org/10.1063/1.4966659>
  14. Feuerbacher M., Heidelmann M., Thomas C. Hexagonal high-entropy alloys // *Mater. Res. Lett.* 2014. V. 3. № 1. P. 1–6.  
<https://doi.org/10.1080/21663831.2014.951493>
  15. Takeuchi A., Amiya K., Wada T., Yubuta K., Zhang W. High-entropy alloys with a hexagonal close-packed structure designed by equi-atomic alloy strategy and binary phase diagrams // *JOM.* 2014. V. 66. P. 1984–1992.  
<https://doi.org/10.1007/s11837-014-1085-x>
  16. Zhao Y.J., Qiao J.W., Ma S.G., Gao M.C., Yang H.J., Chen M.W., Zhang Y. A hexagonal close-packed high-entropy alloy: the effect of entropy // *Mater. Des.* 2016. V. 96. P. 10–15.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.01.149>
  17. Qiao J.W., Bao M.L., Zhao Y.J., Yang H.J., Wu Y.C., Zhang Y., Hawk J.A., Gao M.C. Rare-earth high-entropy alloys with hexagonal close-packed structure // *J. Appl. Phys.* 2018. V. 124. P. 195101.  
<https://doi.org/10.1063/1.5051514>
  18. Lilensten L., Couzinié J.P., Perrière L., Bourgon J., Emery N., Guillot I. New structure in refractory high-entropy alloys // *Mater. Lett.* 2014. V. 132. P. 123–125.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.06.064>
  19. Yeh J.W., Chen Y.L., Lin S.J., Chen S.K. High-entropy alloys — a new era of exploitation // *MSF.* 2007. V. 560. P. 1–9.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.560.1>
  20. Ma D., Grabowski B., Körmann F., Neugebauer J., Raabe D. Ab initio thermodynamics of the CoCrFeMnNi high entropy alloy: Importance of entropy contributions beyond the configurational one // *Acta Mater.* 2015. V. 100. P. 90–97.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.08.050>
  21. Poletti M.G., Battezzati L. Electronic and thermodynamic criteria for the occurrence of high entropy alloys in metallic systems // *Acta Mater.* 2014. V. 75. P. 297–306.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.04.033>
  22. Li Z., Raabe D. Strong and ductile non-equiautomic high-entropy alloys: design, processing, microstructure, and mechanical properties // *JOM.* 2017. V. 69. P. 2099–2106.  
<https://doi.org/10.1007/s11837-017-2540-2>
  23. Joseph J., Stanford N., Hodgson P., Fabijanic D.M. Understanding the mechanical behaviour and the large strength/ductility differences between FCC and BCC AlxCrFeNi high entropy alloys // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 726. P. 885–895.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.067>
  24. Wang X.F., Zhang Y., Qiao Y., Chen G.L. Novel microstructure and properties of multicomponent Co-Cr-Cu-Fe-Ni-Tix alloys // *Intermetallics.* 2007. V. 15. № 3. P. 357–362.  
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2006.08.005>
  25. He J.Y., Liu W.H., Wang H., Wu Y., Liu X.J., Nieh T.G., Lu Z.P. Effects of Al addition on structural evolution and tensile properties of the FeCoNiCrMn high-entropy alloy system // *Acta Mater.* 2014. V. 62. P. 105–113.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.09.037>
  26. Zhou Y.J., Zhang Y., Wang Y.L., Chen G.L. Solid solution alloys of AlCoCrFeNi-Tix with excellent room-temperature mechanical properties // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. P. 181904.  
<https://doi.org/10.1063/1.2734517>
  27. Li B.S., Wang Y.P., Ren M.X., Yang C., Fu H.Z. Effects of Mn, Ti and V on the microstructure and properties of AlCrFeCoNiCu high-entropy alloy // *Mater. Sci. Eng. A.* 2008. V. 498. № 1–2. P. 482–486.  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.08.025>
  28. Stepanov N.D., Shaysultanov D.G., Salishchev G.A., Tikhonovsky M.A., Oleynik E.E., Tortika A.S., Senkov O.N. Effect of V content on microstructure and mechanical properties of the CoCrFeMnNiVx high-entropy alloys // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 628. P. 170–185.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.157>
  29. Рогачев А.С. Структура, стабильность и свойства высокоэнтропийных сплавов // *ФММ.* 2020. Т. 121. № 8. С. 807–841.  
<https://doi.org/10.31857/S0015323020080094>
  30. Qi Y., Cao T., Zong H., Wu Y., He L., Ding X., Jiang F., Jin S., Sha G., Sun J. Enhancement of strength-ductility balance of heavy Ti and Al alloyed FeCoNiCr high-entropy alloys via boron doping // *J. Mater. Sci. Technol.* 2021. V. 75. P. 154–163.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.10.023>

31. Tong Y., Chen D., Han B., Wang J., Feng R., Yang T., Zhao C., Zhao Y.L., Guo W., Shimizu Y., Liu C.T., Liaw P.K., Inoue K., Nagai Y., Hu A., Kai J.J. Outstanding tensile properties of a precipitation-strengthened FeCoNiCrTi0.2 high-entropy alloy at room and cryogenic temperatures // Acta Mater. 2019. V. 165. P. 228–240.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.11.049>
32. Shun T.-T., Chang L.-Y., Shiu M.-H. Microstructures and mechanical properties of multiprincipal component CoCrFeNiTi<sub>x</sub> alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2012. V. 556. P. 170–174.  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.06.075>
33. Chand S., Rana N.K., Rakha K., Reza S., Batra U. Synthesis and characterization of CoCrFe-Ni1.75-xTi0.25+x high entropy alloy // Mater. Today Proc. 2022. V. 62, № 14. P. 7540–7546.  
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.344>
34. Li X., Li Z., Wu Z., Zhao S., Zhang W., Bei H., Gao Y. Strengthening in Al-, Mo- or Ti-doped CoCrFeNi high entropy alloys: A parallel comparison // J. Mater. Sci. Technol. 2021. V. 94. P. 264–274.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.02.060>
35. Hedy S., Mohamed L., Gaber G., Elkady O., Megahed H., Abolkassem S. Effect of Si/Ti additions on physico-mechanical and chemical properties of FeNiCrCo high entropy alloys manufactured by powder metallurgy technique // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2022. V. 32, № 8. P. 2648–2664.  
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(22\)65973-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(22)65973-9)
36. Ивасишин О.М., Саввакин Д.Г., Бондарева К.А., Моксон В.С., Дузь В.А. Производство титановых сплавов и деталей экономичным методом порошковой металлургии для широкомасштабного промышленного применения // Наука и инновации. 2005. Т. 1. № 2. С. 44–57.
37. Ma Q. Cold compaction and sintering of titanium and its alloys for near-net-shape or preform fabrication // Int. J. Powder Metall. 2010. V. 46, № 5. P. 29–43.  
<https://doi.org/10.18307/2010.0104>
38. Ивасишин О.М., Бондарчук О.Б., Гуменяк М.М., Саввакин Д.Г. Поверхностные явления при нагревании порошка гидрида титана // Физика и химия твердого тела. 2011. Т. 12, № 4. С. 900–907.
39. Collins T.J. ImageJ for microscopy // BioTechniques. 2007. V. 43, 1 Suppl. P. 25–30.  
<https://doi.org/10.2144/000112517>
40. Bendo Demetrio K. Cryomilling and spark plasma sintering of 2024 aluminium alloy. 2011. PhD thesis, University of Trento.
41. Cao M.Z., Zuo Y., He B.B., Liang Z.Y. Suppressing σ phase formation by rapid solidification to prevent embrittlement in a low-cost aged medium-entropy alloy // J. Mater. Res. Technol. 2023. V. 27. P. 5669–5680.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.11.055>
42. Lee J., Kim I., Kimura A. Application of small punch test to evaluate sigma-phase embrittlement of pressure vessel cladding material // J. Nucl. Sci. Technol. 2003. V. 40, № 9. P. 664–671.  
<https://doi.org/10.1080/18811248.2003.9715404>
43. Hsu C.-Y., Juan C.-C., Chen S.-T., Sheu T.-S., Yeh J.-W., Chen S.-K. Phase diagrams of high-entropy alloy system Al-Co-Cr-Fe-Mo-Ni // JOM. 2013. V. 65, № 12. P. 1829–1839.  
<https://doi.org/10.1007/s11837-013-0773-2>
44. Chuang M.-H., Tsai M.-H., Tsai C.-W., Yang N.-H., Chang S.-Y., Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J. Intrinsic surface hardening and precipitation kinetics of Al0.3CrFe1.5MnNi0.5 multi-component alloy // J. Alloys Compd. 2013. V. 551. P. 12–18.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.09.133>

## EFFECT OF MECHANICAL ALLOYING MODES ON THE MICROSTRUCTURE, PHASE COMPOSITION AND MECHANICAL PROPERTIES OF POWDER HIGH-ENTROPY Co–Cr–Fe–Ni–Ti ALLOYS

**M. A. Berezin<sup>1,\*</sup>, A. A. Zaitsev<sup>1</sup>, B. Yu. Romanenko<sup>1</sup>, and P. A. Loginov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*National Research Technological University MISiS, Moscow, 119049 Russia*

*\*e-mail: berezinmaximus@gmail.com*

The influence of the duration of mechanical alloying (15, 30, 45, and 60 min), the Ti content (4, 8, and 12 at %), and the method of its adding (in the form of Ti metal powder or TiH<sub>2</sub> powder) on the microstructure, phase composition, and mechanical properties of Co–Cr–Fe–Ni–Ti high-entropy alloys (HEAs) manufactured by powder technology has been studied. It has been established that the structure of powder mixtures attains a high degree of homogeneity within 30 min of mechanical alloying and contains 43 and 57% of BCC and FCC phases, respectively. In the process of subsequent hot pressing, the structure is further homogenized, and the FCC phase content increases, reaching 99% in the alloys manufactured with TiH<sub>2</sub>. The optimal combination of mechanical properties is attained in the CoCrFeNiTi : the hardness is 74 HRA, and the ultimate tensile and bending strength are 690 and 1255 MPa, respectively. In the group of alloys made with Ti metal powder, the strength, hardness, density, and wear resistance grow, and brittleness decreases. To further improve the mechanical properties of Co–Cr–Fe–Ni–Ti HEAs manufactured using powder technology, it is necessary to optimize the σ-phase content and decrease the oxynitride phase content, which can be achieved both by adjusting the composition and by improving the modes of mechanical alloying.

**Keywords:** high-entropy alloy, powder metallurgy, mechanical alloying, titanium hydride, σ-phase, microstructure evolution, mechanical properties

# ИССЛЕДОВАНИЕ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В СТАЛЬНЫХ ПЛАСТИНАХ ПОСЛЕ ДРОБЕУДАРНОЙ ОБРАБОТКИ МЕТОДОМ ДИФРАКЦИИ НЕЙТРОНОВ ВЫСОКОГО ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАЗРЕШЕНИЯ

© 2024 г. И. Д. Карпов<sup>a</sup>, В. Т. Эм<sup>a</sup> \*, Е. П. Николаева<sup>b</sup>, И. В. Сергеичев<sup>c</sup>,  
Б. С. Волосков<sup>c</sup>, П. Микула<sup>d</sup>

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

<sup>b</sup>Иркутский национальный исследовательский технический университет,  
ул. Лермонтова, 83, Иркутск, 664074 Россия

<sup>c</sup>Сколковский институт науки и технологий, Центр технологий материалов,  
Большой бульвар, 30, стр. I, Москва, 121205 Россия

<sup>d</sup>Nuclear Physics Institute CAS, 250 68 Řež, Czech Republic 38-a

\*e-mail: vtem9@mail.ru

Поступила в редакцию 22.08.2024 г.

После доработки 15.09.2024 г.

Принята к публикации 17.09.2024 г.

Методом дифракции нейтронов с высоким пространственным разрешением ( $\sim 0.2$  мкм) исследованы остаточные напряжения в пластинах из конструкционной легированной (Cr, Si, Mn) стали толщиной 5 мм после дробеударной обработки. Показано, что остаточные напряжения образуются не только вблизи обработанной поверхности, а по всей толщине пластины. Зоны сжимающих напряжений образуются вблизи обработанной и необработанной поверхностей пластин, а зона растягивающих напряжений — в средней части. Интенсивность дробеударной обработки влияет на ширину зон и величину максимальных напряжений. Проведены нейтронные эксперименты по измерению напряжений вблизи обработанной поверхности пластин с использованием метода  $\sin^2\Phi$ . Результаты согласуются с результатами, полученными традиционным методом измерения трех компонент деформации. Нейтронный метод  $\sin^2\Phi$  может быть использован для измерения напряжений вблизи поверхности образцов большой толщины, поскольку в отличие от традиционного метода не имеет принципиальных ограничений по толщине образца.

**Ключевые слова:** дифракция нейтронов, остаточные напряжения, сталь 30ХГСА, дробеударная обработка

**DOI:** 10.31857/S0015323024120208, **EDN:** IHKWTC

## ВВЕДЕНИЕ

В результате дробеударной обработки на поверхности металлической детали образуются остаточные сжимающие напряжения, которые повышают прочность, коррозионную стойкость и стойкость к образованию трещин. Сжимающие напряжения вблизи поверхности должны компенсироваться растягивающими напряжениями на глубине в объеме материала. Надежная количественная информация о напряженно-деформированном состоянии в этих системах необходима для понимания процессов формирования остаточных напряжений в них, оптимизации параметров технологических про-

цессов поверхностной обработки, верификации различных теоретических моделей формирования остаточных напряжений.

Рентгеновские исследования пластин после дробеударной обработки [1–3] показали, что сжимающие напряжения вблизи обработанной поверхности пластины резко уменьшаются с глубиной и переходят в растягивающие напряжения на глубине несколько сотен микрометров. Из-за слабой проникающей способности рентгеновских лучей в сталях рентгеновский метод позволяет измерить напряжения на поверхности и в приповерхностных слоях на глубине  $\sim 10$  мкм [2]. Для измерения напряжений на больших глуби-

бинах используется рентгеновский метод с удалением слоев [2–4]. В этом методе для определения напряжений в каждом слое по глубине делается поправка на релаксацию напряжений, связанную с удалением предыдущего слоя [5]. Точность этого метода ухудшается с глубиной (с увеличением числа поправок), поэтому он не подходит для измерения распределения напряжений в объеме под слоем металла с сжимающими напряжениями.

По сравнению с рентгеновскими лучами нейтроны имеют гораздо большую проникающую способность в большинстве металлов (~40 мм в стали). Поэтому нейтронный метод, в принципе, позволяет напрямую измерить все три главные компоненты тензора деформации и рассчитать главные компоненты тензора напряжений в глубине образца [6]. В нейтронном методе две щели, установленные на падающем (ЩП) и отраженном (ЩО) нейтронных пучках, выделяют в образце сравнительно маленький пробный объем (ПО), от которого измеряется дифракция (рис. 1).

В работе [7] нейтронным методом изучали распределение напряжений в пластинах из разных материалов толщиной более 5 мм после дробоударной обработки разной интенсивности с использованием щелей шириной 1 мм ( $\text{ПО} = 1 \times 1 \times 25 \text{ мм}^3$ ). Измерения на глубине 0.1–2.5 мм показали, что форма профиля распределения напряжений по глубине не зависит от материала и интенсивности обработки. Сжимающие напряжения вблизи обработанной поверхности уравновешиваются растягивающими напряжениями в более глубоких слоях. Максимальные растягивающие напряжения расположены на глубине 0.4–0.6 мм. Далее по глубине растягивающие напряжения уменьшаются и становятся близкими к нулю на глубине 2–2.5 мм. На глубине более 2.5 мм напряжения не измеряли.

При нейтронном исследовании остаточных напряжений вблизи поверхности с использованием широких (~1 мм) щелей необходимо вно-

сить поправки, связанные с частичным погружением ПО в материал образца [8–9] (рис. 1). Были разработаны экспериментальные [8–10] и аналитические [11–12] методы учета таких поправок.

Другим методом измерения напряжений вблизи поверхности является использование узких щелей и измерение при полном погружении ПО в объем материала. В этом методе нет необходимости делать поправку на частичное погружение ПО, и высокое пространственное разрешение сохраняется по всей глубине. Недостаток в том, что все точки необходимо мерить с одним и тем же большим временем измерения. Так, в работе [13] с использованием узких (0.25 мм) щелей (пространственное разрешение ~0.25 мм) исследовалось распределение напряжений в пластине толщиной 2 мм из стали AISI 4140 после дробоударной обработки одновременно с двух сторон. Каждая точка измерялась примерно 1 час. Использование щелей 0.15 мм улучшило пространственное разрешение (~0.15 мм), но значительно увеличило время измерения.

Согласно [14], на специализированных нейтронных стресс-дифрактометрах нового поколения SALSA [15], STRESS-SPEC [16] и KOW-ARI [17] интенсивность нейтронного пучка достаточна для измерений со щелями шириной 0.1–0.2 мм при времени измерения 5–30 мин в зависимости от материала и размера ПО. С использованием щелей 0.1–0.2 мм были успешно исследованы распределения напряжений в покрытиях различной толщины из различных материалов на различных подложках [14, 18, 19].

При использовании узких щелей необходимо, чтобы щели были как можно ближе к ПО, чтобы уменьшить увеличение ПО, связанное с расходностью нейтронных пучков, падающих на и отраженных от ПО [20]. Для щелей шириной 0.2 мм допустимое увеличение размеров пробного объема на 20% [20] достигается при расстоянии между ПО и щелями ~10 мм. Толщина образца, в котором можно измерить напряжения при таких расстояниях между ПО и щелями, ограничена (~7 мм). Использование радиальных коллиматоров позволяет увеличить расстояние между ПО и коллиматорами, однако при ПО ~0.2 мм потеря в интенсивности становится недопустимо высокой [20, 21].

Цель настоящей работы — исследовать распределение напряжений в сравнительно толстых пластинах (5 мм) из стали 30ХГСА после дробоударной обработки с высоким (~0.2 мм) пространственным разрешением по всей толщине от обработанной до необработанной поверхности.

При измерении вблизи поверхности (~0.2 мм) объем металла, отражающий нейтронный пу-

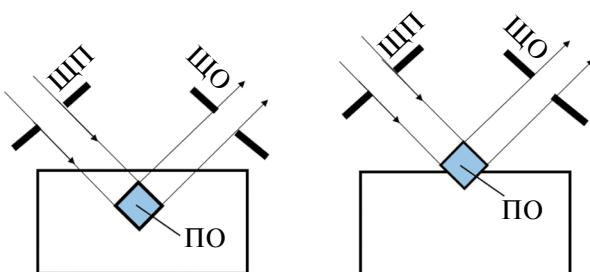


Рис. 1. Положение пробного объема (ПО) при: (а) полном и (б) частичном погружении в материал образца.

чок, мал (менее 1 мм<sup>3</sup>), следовательно, интенсивность дифракционного пика мала. Поэтому независимо от ширины щелей или использования радиальных коллиматоров имеется другое ограничение по максимальной толщине образца (~10 мм), связанное с ослаблением интенсивности дифракционного пика при измерении компонент деформации в геометрии пропускания, когда нейтронный пучок проходит всю толщину образца.

Поэтому другой целью работы было исследовать возможность измерения остаточных напряжений вблизи поверхности после дробеударной обработки методом  $\sin^2\psi$ , который применяется при измерении напряжений рентгеновским методом [1–3, 22, 23] и при измерении напряжений вблизи поверхности, не имеет принципиальных ограничений на толщину образца.

## ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

**Приготовление образцов.** Образцы были приготовлены в Иркутском национальном исследовательском техническом университете по технологии, описанной в [3]. Две пластины размерами 110×55 мм и толщиной 5 мм из стали 30ХГСА (рис. 2) были обработаны на дробеметной установке контактного типа УДФ-4 шариками из стали ШХ15 диаметром 3.5 мм. Химический состав стали 30ХГСА представлен в табл. 1 (ГОСТ 4543–2016).

Обработку осуществляли с частотой вращения дробеметного колеса  $\omega = 1000$  об/мин (Пластина 1) и  $\omega = 1200$  об/мин (Пластина 2), время обработки 50 секунд. От пластин электроэрозионной резкой были отрезаны поло-

ски шириной 10 мм (рис. 2) для приготовления  $d_0$ -образца без напряжений. В пластинах размерами 100×55×5 мм<sup>3</sup> нейтронным методом исследовали распределение напряжений по глубине в центре пластины.

**Измерение напряжений нейтронным методом.** В настоящее время нейтронной метод является рутинным методом измерения напряжений в массивных материалах, имеющих кристаллическую структуру [6], и имеет международный стандарт ISO 21432:2019 [24]. Метод основан на точном определении разницы положений дифракционного пика для напряженного и ненапряженного материала.

Деформация может быть определена следующим образом:

$$\varepsilon = (d - d_0) / d_0 = -\cot\theta_0 (\theta - \theta_0), \quad (1)$$

где  $d$  и  $d_0$  — межплоскостные расстояния,  $\theta$  и  $\theta_0$  — брэгговские углы дифракции для напряженного и ненапряженного материала соответственно. В результате измерений определяются деформации/напряжения, усредненные по ПО. Перемещая образец и совмещая точку, в которой нужно измерить напряжения, с центром пробного объема, можно измерить распределение напряжений в объеме образца.

В каждой экспериментальной точке проводится измерение трех компонент деформации вдоль трех взаимно перпендикулярных главных направлений  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  в образце (рис. 2). Затем с помощью обобщенного закона Гука рассчитываются компоненты напряжения [6]:

$$\sigma_i = \frac{E[(1-2\nu)\varepsilon_i + \nu(\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z)]}{[(1+\nu)(1-2\nu)]}, \quad (2)$$

где  $i = X, Y, Z$ . Отметим, что для расчетов нужно использовать дифракционные упругие постоянные  $E_{hkl}$  и  $\nu_{hkl}$  для тех плоскостей ( $hkl$ ), которые использовались при измерении деформаций.

Измерения остаточных напряжений с щелями шириной 0.2 мм проводили на нейтронном дифрактометре “СТРЕСС”, установленном на горизонтальном канале исследовательского реактора ИР-8 ( $P_{\max} = 8$  МВт) в НИЦ “Курчатовский институт” [25, 26] при мощности реактора  $P = 5$  МВт. В дифрактометре используется двойной монохроматор PG002/Si220 [25], который выводит интенсивный монохроматический пучок нейтронов с длиной волны  $\lambda = 1.55$  Å.

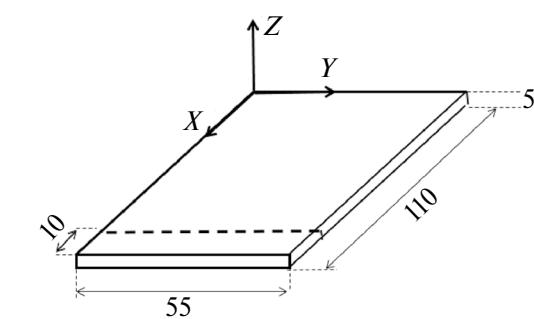


Рис. 2. Схема образца и главные направления:  $X$  — продольное (Прод.),  $Y$  — поперечное (Попер.),  $Z$  — нормальное (Нор.). Размеры даны в миллиметрах.

Таблица 1. Химический состав стали 30ХГСА (в мас. %)

C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu	Fe
0.28 – 0.34	0.9 – 1.2	0.8 – 1.1	≤ 0.3	≤ 0.025	≤ 0.025	0.8 – 1.1	≤ 0.3	~ 96

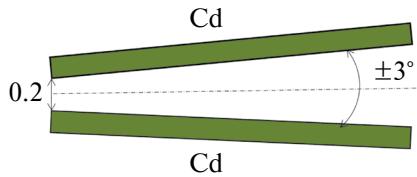


Рис. 3. Схема коллиматора с щелью 0.2 мм.

Измеряли наименее чувствительный к мицронапряжениям, рекомендованный для измерения напряжений [6] дифракционный пик (211) объемно-центрированной кубической решетки стали 30ХГСА на угле дифракции  $2\theta \sim 82.8^\circ$ . Для измерения дифракционного пика использовали позиционно-чувствительный детектор (ПЧД) с ценой деления одного канала  $0.02613^\circ = 4.55 \times 10^{-4}$  рад.

Щели шириной 0.2 мм в падающем и отраженном пучках нейтронов формировались клинообразными коллиматорами с боковыми стенками из кадмия толщиной 1 мм (рис. 3).

Расчеты показали, что при ширине зазора между кромками кадмийевых пластин 0.2 мм (рис. 3), эквивалентная ширина щели лежит в интервале 0.20–0.22 мм. Измерение зависимости интенсивности дифракционного пика от глубины погружения пробного объема в пластине из ферритной стали показали, что точность позиционирования образца равна  $\pm 0.01$  мм, а ширина щели  $0.20 \pm 0.01$  мм. Пространственное разрешение, соответствующее 80% интенсивности пика, полученного с ПО [20], было  $0.22 \pm 0.01$  мм. Для увеличения интенсивности дифракционного пика использовали щели высотой 10 мм, так что пробный объем составлял  $0.2 \times 0.2 \times 10 = 0.4$   $\text{мм}^3$ . Для увеличения количества зерен, дающих вклад в дифракционный пик, использовалась осцилляция образца [6]: в каждой точке измерения образец поворачивался на угол  $\pm 1.25^\circ$  с шагом  $0.25^\circ$ . Эффективный пробный объем был  $4.4$   $\text{мм}^3$ . При расчете напряжений использовали значения модуля Юнга и коэффициента Пуассона стали 30ХГСА [3]:  $E = 215$  ГПа,  $\nu = 0.3$ .

**Син<sup>2</sup>ψ метод с использованием нейтронов.** Если в измеряемой точке в образце известно одно из главных направлений, например,  $Z$ , то для деформации в направлении, определяемым направляющими углами  $\phi$  и  $\psi$ , справедливо следующее выражение [22, 24]:

$$\varepsilon_{\phi\Psi} = \frac{d_{\phi\Psi} - d_0}{d_0} = \frac{1 + \nu_{hkl}}{E_{hkl}} (\sigma_\phi - \sigma_{zz}) \sin^2 \Psi - \\ - \frac{\nu_{hkl}}{E_{hkl}} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) + \frac{1 + \nu_{hkl}}{E_{hkl}} \sigma_{zz}, \quad (3)$$

где обозначение символов дано в подписи к рис. 4. В эксперименте измеряются углы диф-

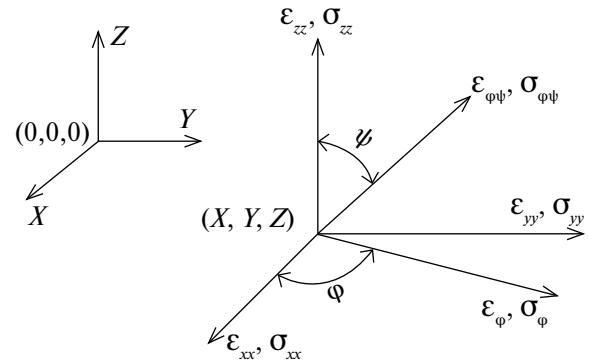


Рис. 4. Деформации и напряжения в точке измерения  $(x, y, z)$  в системе координат образца  $(X, Y, Z)$ :  $\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{zz}$  — деформации в направлениях  $X, Y, Z$ ;  $\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}$  — напряжения в направлениях  $X, Y, Z$ ;  $\phi, \psi$  — направляющие углы;  $\varepsilon_{\phi\Psi}$  — деформация в направлении, задаваемом углами  $\phi, \psi$ ;  $\sigma_{\phi\Psi}$  — напряжение в направлении, задаваемом углами  $\phi, \psi$ ;  $\varepsilon_\phi$  — деформация в направлении, задаваемым углом  $\phi$  при  $\psi = 90^\circ$ ;  $\sigma_\phi$  — напряжение в направлении, задаваемым углом  $\phi$  при  $\psi = 90^\circ$ ;  $(0, 0, 0)$  — начало координат координатной системы  $(X, Y, Z)$ .

ракции, поэтому от межплоскостных расстояний удобнее перейти к углам дифракции. Поскольку  $\varepsilon_{\phi\Psi} = (d_{\phi\Psi} - d_0) / d_0 = -(\theta_{\phi\Psi} - \theta_0) \operatorname{ctg} \theta_0$ , выражение (3) можно записать:

$$\theta_0 - \theta_{\phi\Psi} = \operatorname{tg} \theta_0 \frac{1 + \nu_{hkl}}{E_{hkl}} (\sigma_\phi - \sigma_{zz}) \sin^2 \Psi - \\ - \operatorname{tg} \theta_0 \frac{\nu_{hkl}}{E_{hkl}} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) + \frac{1 + \nu_{hkl}}{E_{hkl}} \sigma_{zz} \operatorname{tg} \theta_0. \quad (4)$$

Из выражения (4) следует, что  $\theta_0 - \theta_{\phi\Psi}$  линейно зависит от  $\sin^2 \Psi$ , и угловой коэффициент этой зависимости  $S_\phi$ :

$$S_\phi = \operatorname{tg} \theta_0 \frac{1 + \nu_{hkl}}{E_{hkl}} (\sigma_\phi - \sigma_{zz}). \quad (5)$$

Следовательно, измерив для заданного  $\phi$  при различных значениях  $\psi$  углы рассеяния  $\theta_{\phi\Psi}$  и определив угловой коэффициент линейной зависимости  $S_\phi$ , можно определить  $\sigma_\phi - \sigma_{zz}$ :

$$\sigma_\phi - \sigma_{zz} = \frac{S_\phi E_{hkl}}{1 + \nu_{hkl}} \operatorname{ctg} \theta_0.$$

В плоской пластине одним из главных направлений является направление  $Z$  нормальное к поверхности пластины, а два других ( $X, Y$ ) находятся в плоскости, параллельной поверхности пластины (рис. 2). Близи поверхности и в тонких пластинах нормальные напряжения  $\sigma_{zz}$  малы, и с точностью до  $\sigma_{zz}$  можно определить компоненты напряжений вдоль главных направлений в плоскости пластины  $\sigma_{xx} (\phi = 0^\circ)$  и  $\sigma_{yy} (\phi = 90^\circ)$ . Очевидно, что измерение методом

$\sin^2\psi$  возможно только при полном погружении ПО в материал. В рентгеновском методе напряжения измеряются на поверхности, где выполняется условие  $\sigma_{zz} = 0$ .

Если образец имеет сильную текстуру или направление нормали  $Z$  не является главным направлением, то зависимость  $d/\theta$  от  $\sin^2\psi$  становится нелинейной. Измерение при различных углах  $\psi$  необходимо для установления линейности  $d/\theta$  как функции  $\sin^2\psi$  для подтверждения возможности измерения напряжений методом  $\sin^2\psi$  [2].

Чем больше угол  $\psi$ , при котором проводятся измерения, тем меньше погрешность в определении напряжений [2, 22]. В нейтронном эксперименте используются узкие высокие щели, расположенные вблизи поверхности. Поскольку изменение/качание угла  $\psi$  происходит в плоскости дифракции, доступный в эксперименте интервал углов  $\psi$  ограничен. Для его увеличения необходимо увеличить угол рассеяния  $2\theta$ , который в нейтронных экспериментах не должен сильно отличаться от  $90^\circ$  [6]. При угле рассеяния  $2\theta = 100^\circ$ , измерения можно проводить при максимальном угле  $\psi_{\max} = 45^\circ$  ( $\sin^2\psi_{\max} = 0.5$ ) как в обычных рентгеновских экспериментах [1, 2, 22, 23]. В дифрактометрах с переменной длиной волны нейтронов необходимый угол рассеяния  $2\theta \approx 100^\circ$  можно легко получить путем подбора соответствующей длины волны ( $\sim 1.8 \text{ \AA}$  для ферритной/мар滕ситной стали).

Для фиксированной длины волны нейтронов  $\lambda=1.55 \text{ \AA}$  в дифрактометре "СТРЕСС" измерения дифракционного пика (211) были возможны в интервале  $0 \leq \sin^2\psi \leq 0.3$  ( $0 \leq \psi \leq 33.21^\circ$ ). В указанном интервале  $\sin^2\psi$  измерения проводили в 7 точках от  $\sin^2\psi = 0$  до  $\sin^2\psi = 0.3$  с шагом 0.05. Для оценки возможности определения напряжений по измерениям в таком сравнительно узком интервале значений  $\sin^2\psi$  измерялась также восьмая точка  $\sin^2\psi_8 = 1$  ( $\psi_8 = 90^\circ$ ) в геометрии пропускания, что было возможно для толщины пластины 5 мм.

Эксперименты методом  $\sin^2\psi$  проводили в Пластинах 2 для продольной и поперечной компонент напряжений на глубинах 0.15–0.2–0.25–0.3–0.4–0.5–0.75–1 мм. Для измерения на глубине 0.15 – 0.4 мм использовали щели шириной 0.2 мм, а на глубине 0.5 – 1 мм шириной 0.5 мм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Распределение напряжений по глубине, полученное методом измерения трех компонент деформации.** На рис. 5 приведены результаты измерений в Пластинах 1 и 2. Из зависимостей положе-

ния дифракционных пиков в ПЧД от глубины (рис. 5, 1а, 2а) видно, что на определенных глубинах положения пиков для различных компонент в пределах погрешности эксперимента становятся одинаковыми. Следовательно, в этих точках межплоскостные расстояния для всех компонент одинаковы. Это означает, что напряжения в этих точках равны нулю, и положение пиков в этих точках соответствует межплоскостному расстоянию в ненапряженном состоянии  $d_0$ .

При измерении продольной и поперечной компонент деформации длина пути нейтронов в материале, и, следовательно, интенсивность дифракционного пика не зависят от глубины. Поэтому небольшое различие в интенсивности в средней части толщины и вблизи поверхностей пластин (рис. 5, 1б, 2б) свидетельствует о наличии небольшой текстуры. Поскольку изменение интенсивности наблюдается вблизи обработанной и необработанной поверхности, текстура не связана с обработкой и была в необработанной пластине.

Для расчета напряжений важным является определение межплоскостного расстояния  $d_0$  (или угла рассеяния  $\theta_0$ ), соответствующего ненапряженному состоянию образца. В данной работе величину  $\theta_0$  определяли следующими способами:

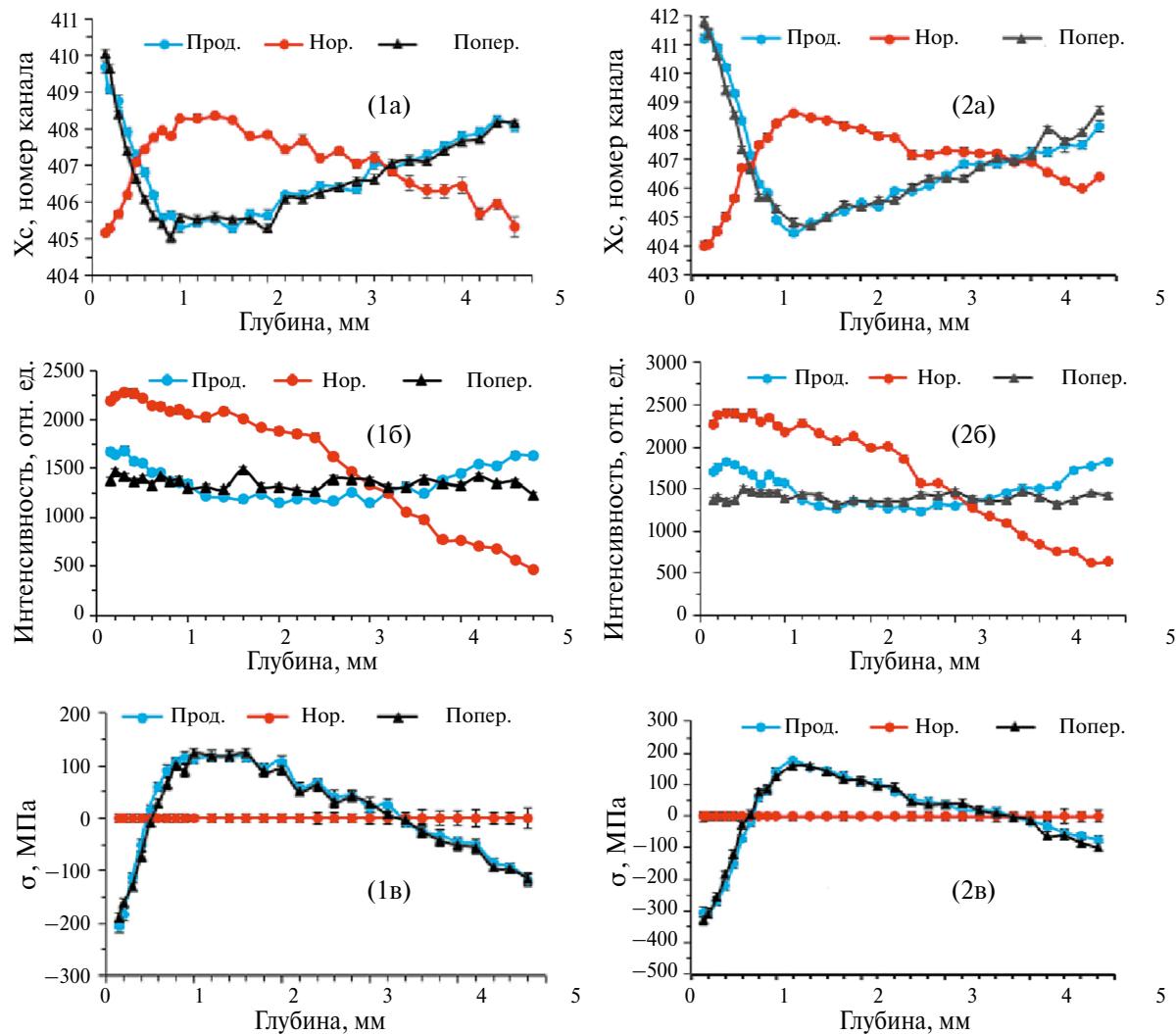
1. По измерениям  $d_0$ -образца и усреднению значений углов  $\theta$ , измеренных для трех компонент деформации.

2. По результатам измерений в точках, в которых углы рассеяния для всех трех компонент близки (рис. 5, 1а, 2а), и усреднению углов  $\theta$ , измеренных для трех компонент деформации.

3. Из условия, что в тонкой пластине нормальная компонента напряжений равна нулю в каждой точке измерения и усреднению углов  $\theta_0$ , полученных для всех измеренных точек.

Значения  $\theta_0$ , полученные разными способами, были близки и отличались на величину, соответствующую изменению деформации менее  $\pm 40 \mu\epsilon$  ( $1 \mu\epsilon = 10^{-6}$ ). Однако использование одного и того же значения  $\theta_0$  для всех измеренных точек (глобальное  $\theta_0$ ) приводило к тому, что нормальная компонента напряжения увеличивалась при приближении к обработанной поверхности до  $-80 \text{ МПа}$  на глубине 0.15 мм. Это противоречит тому, что нормальная компонента напряжения должна уменьшаться при приближении к поверхности до нуля на поверхности. Поэтому в каждой точке измерения использовалось значение  $\theta_0$ , полученное из условия равенства нулю нормальной компоненты напряжения в этой точке.

На рис. 5, 1в, 2в видно, что формы кривых распределения напряжений по глубине в Пластинах 1 и 2 весьма сходны. Нормальная компо-



**Рис. 5.** Зависимость от глубины для Пластин 1 и 2: положения дифракционного пика в ПЧД (1а, 2а); интенсивности дифракционного пика (1б, 2б); остаточных напряжений (1в, 2в).

нента напряжений близка к нулю. Продольная и поперечная компоненты напряжений очень близки. Максимальные сжимающие напряжения вблизи обработанной поверхности уменьшаются по глубине и на определенной глубине переходят в растягивающие напряжения. Эти растягивающие напряжения увеличиваются с глубиной, достигают максимума, а затем уменьшаются, переходя в сжимающие напряжения вблизи необработанной поверхности. Таким образом, вблизи обработанной и необработанной поверхности образуются зоны сжимающих напряжений, а в средней части толщины платины — зона растягивающих напряжений.

Увеличение интенсивности дробоударной обработки приводит к изменению величины максимумов и ширины зон растягивающих и сжимающих напряжений. Максимальные сжимающие напряжения вблизи обработанной по-

верхности в Пластине 2 ( $-315$  МПа) больше, чем в Пластине 1 ( $-280$  МПа). Зона сжимающих напряжений в Пластине 2 ( $0$ – $0.7$  мм) шире, чем в Пластине 1 ( $0$ – $0.55$  мм). Максимальные растягивающие напряжения в Пластине 2 (160 МПа) больше, чем в Пластине 1 (140 МПа). В Пластине 2 растягивающие напряжения переходят в сжимающие на большей глубине (3.8 мм), чем в пластине 2 (3.4 мм), так что зона сжимающих напряжений вблизи необработанной поверхности в Пластине 2 (3.8–5 мм) уже, чем в Пластине 1 (3.4–5 мм). Максимальное сжимающее напряжение вблизи необработанной поверхности в Пластине 2 ( $-90$  МПа) меньше, чем в Пластине 1 ( $-140$  МПа). Таким образом, измерение с пространственным разрешением 0.2 мм позволило подробно изучить распределение напряжений и зафиксировать изменение границ зон напряжений по глубине 0.15 мм.

Отметим, что в рентгеновской работе [3] в аналогичных пластинах из стали 30ХГСА после дробоударной обработки также наблюдались сжимающие напряжения на необработанной поверхности.

После дробоударной обработки обе пластины были слегка изогнуты. Однако сжимающие напряжения вблизи необработанной поверхности не вызваны изгибом пластины, поскольку вблизи необработанной поверхности изгибные напряжения должны быть растягивающими.

Форма профилей распределения напряжений в исследованных образцах такая же, как в пластине из сплава Ti–6Al–4V толщиной 8.7 мм после лазерной обработки с одной стороны [9]. Таким образом, форма профилей распределения напряжений слабо зависит от материала, интенсивности и технологии обработки.

**Результаты измерения напряжений вблизи обработанной поверхности пластин  $\sin^2\psi$  методом.** На рис. 6 представлена зависимость  $\Theta_0 - \Theta$  от  $\sin^2\psi$  для поперечной компоненты напряжений

для некоторых глубин в диапазоне 0.15–0.4 мм. Видно, что зависимость линейная. Для каждой глубины указаны значения напряжений, полученные при измерениях в семи ( $\sigma_7$ ) и восьми ( $\sigma_8$ ) углах  $\psi$ . Отметим, что измерение в восьмой точке при  $\psi_8 = 90^\circ$  ( $\sin^2\psi_8 = 1$ ) существенно уменьшает погрешность определения напряжений.

Напряжения  $\sigma_7$  в пределах погрешности эксперимента совпадают со значениями  $\sigma_8$ . Аналогичные результаты были получены и для продольной компоненты напряжений. Например, на рис. 7 приведены результаты измерений на глубине 0.15 мм и 0.2 мм. Поперечная и продольная компоненты напряжений  $\sigma_7$  в пределах погрешности эксперимента совпадают с полученными традиционным методом измерения трех компонент деформации на рис. 5, 2в. Большая погрешность напряжений на глубине 0.15 мм, по сравнению с измерениями на больших глубинах, возможно, связана с текстурой на поверхности.

Из рис. 8 видно, что линейная зависимость сохраняется до глубины 1 мм. Измерение с помощью

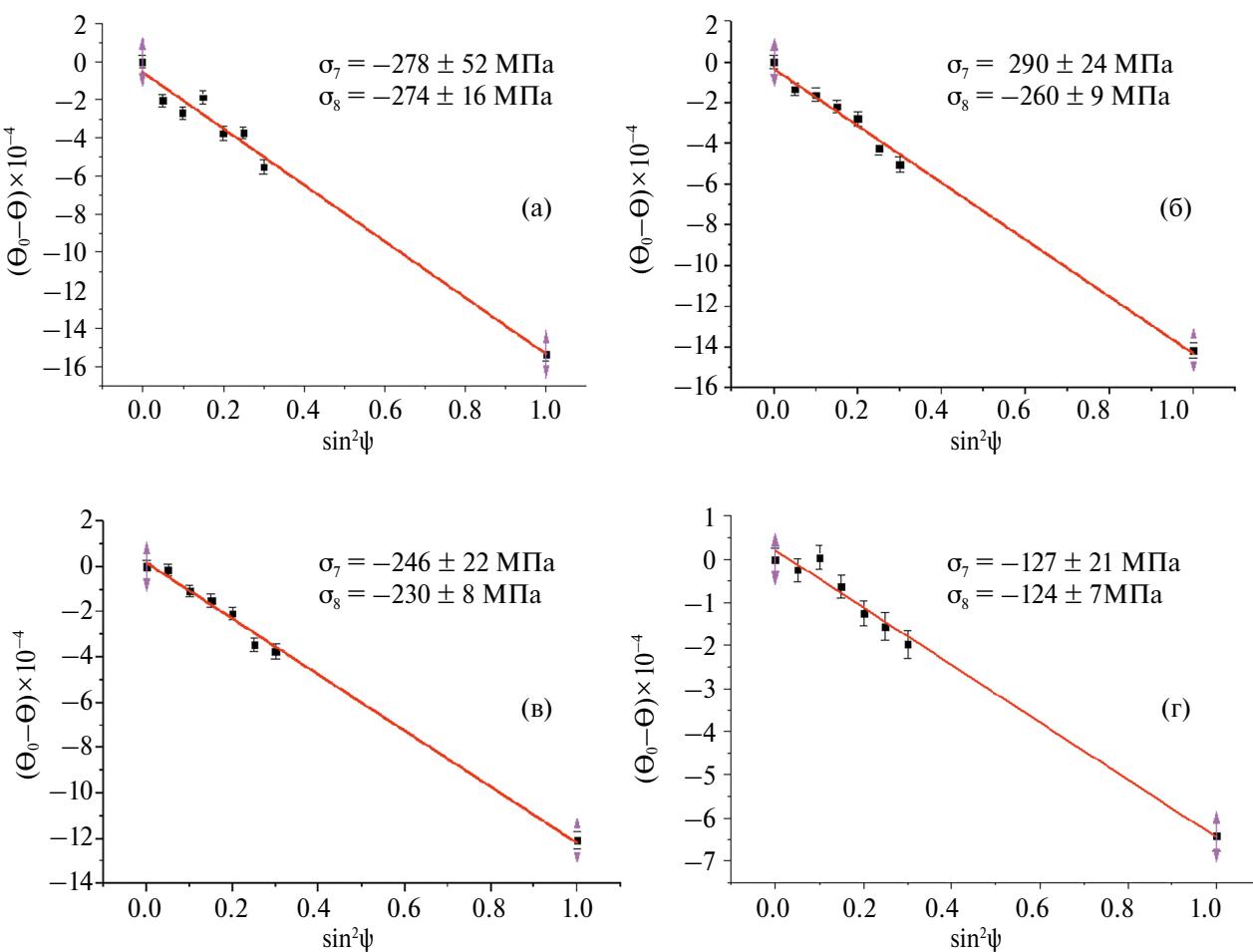
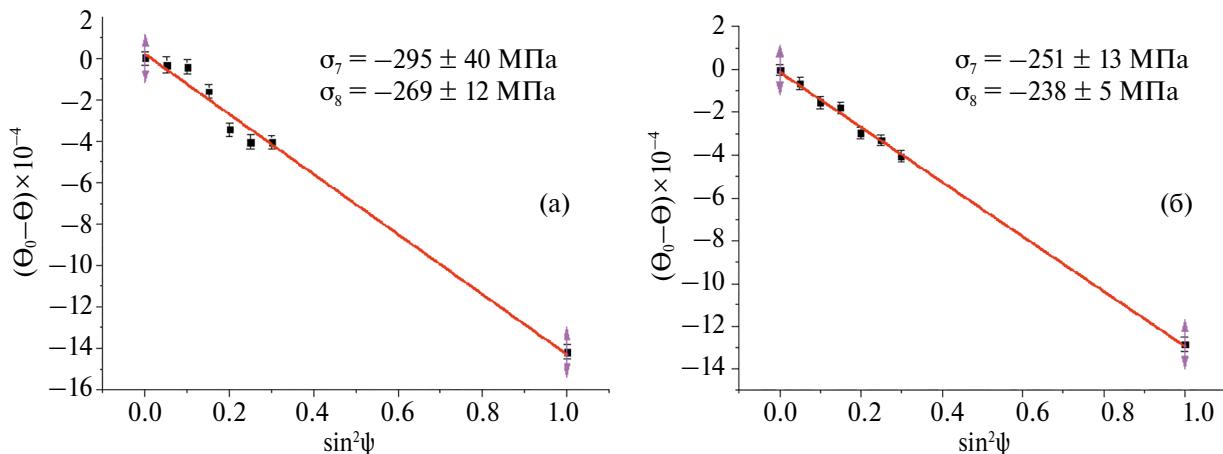
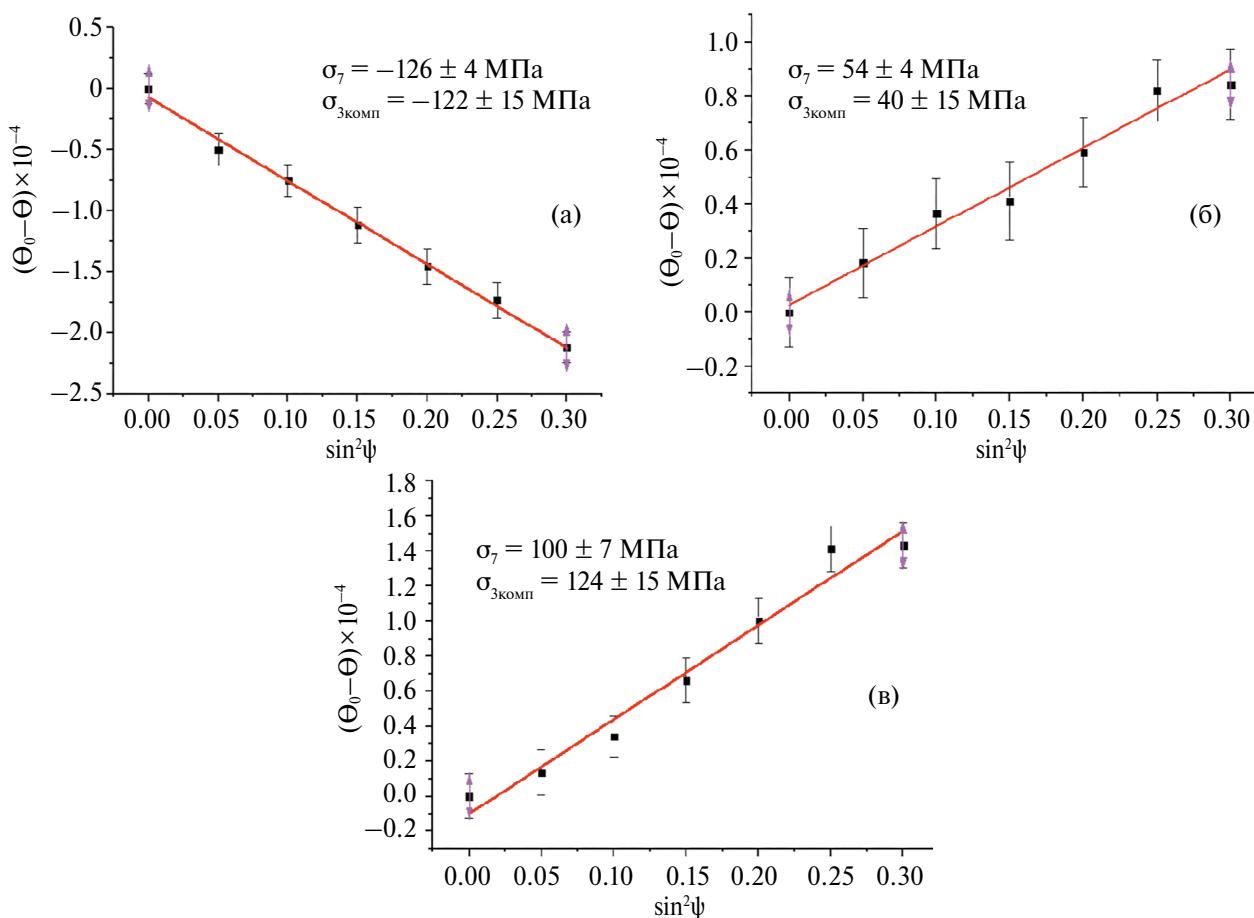


Рис. 6. Результаты определения поперечной компоненты напряжений на глубине: 0.15–0.4 мм в Пластине 2 методом  $\sin^2\psi$  по семи ( $\sigma_7$ ) и восьми ( $\sigma_8$ ) углам  $\psi$  (восьмой угол  $\psi = 90^\circ$ ) на глубине: 0.15 мм (а), 0.2 мм (б), 0.3 мм (в), 0.4 мм (г).



**Рис. 7.** Результаты определения продольной компоненты напряжений в Пластине 2 методом  $\sin^2\psi$  по семи ( $\sigma_7$ ) и восьми ( $\sigma_8$ ) углам  $\psi$  (восьмой угол  $\psi_8 = 90^\circ$ ) на глубине: 0.15 мм (а) и 0.2 мм (б).



**Рис. 8.** Результаты измерения поперечной компоненты напряжений методом  $\sin^2\psi$  по семи ( $\sigma_7$ ) углам  $\psi$  с использованием щелей шириной 0.5 мм (ПО =  $0.5 \times 0.5 \times 17$  мм<sup>3</sup>) на глубине: 0.5 мм (а), 0.75 мм (б), 1 мм (в).  $\sigma_{3\text{комп}}$  — значения напряжений, полученные методом измерения трех компонент деформаций.

щелей шириной 0.5 мм (ПО =  $0.5 \times 0.5 \times 17$  мм<sup>3</sup>) заметно снижает погрешность измерения напряжений по сравнению со щелями шириной 0.2 мм. Это можно объяснить меньшим разбросом в измеренных положениях дифракционных пиков

из-за улучшенной статистики: увеличения числа зерен, которые вносят вклад в дифракционный пик в большем ПО. Значения напряжений, полученные методом  $\sin^2\psi$  по семи ( $\sigma_7$ ) углам  $\psi$ , в пределах погрешности эксперимента согласуют-

ся со значениями, полученными методом измерения трех компонент деформации  $\sigma_{3\text{комп.}}$ .

Погрешность измерения напряжений по 7 точкам примерно в 3 раза больше, чем по 8 точкам (рис. 6, 7). Следовательно, она может быть уменьшена путем увеличения максимального угла  $\psi$ . Она может быть также уменьшена путем увеличения пробного объема или времени измерения (рис. 8).

## ВЫВОДЫ

Нейтронным методом с высоким пространственным разрешением ( $\sim 0.2$  мм) исследованы остаточные напряжения в пластинах из стали 30ХГСА толщиной 5 мм после дробеударной обработки с различной интенсивностью. Показано, что остаточные напряжения формируются не только вблизи обработанной поверхности, а по всей толщине пластины до необработанной поверхности. В пластинах образуются три зоны напряжений: две зоны сжимающих напряжений вблизи обработанной и необработанной поверхности и зона растягивающих напряжений в средней части. Ширина зон и максимальные значения напряжений зависят от режима обработки. При более интенсивной обработке максимальные сжимающие напряжения и ширина зоны сжимающих напряжений вблизи обработанной поверхности увеличиваются, а вблизи необработанной поверхности — уменьшаются.

Показано, что в пластинах из стали после дробеударной обработки напряжения можно измерить с помощью нейтронного метода  $\sin^2\psi$ .

Работа выполнена на оборудовании уникальной научной установки “Нейтронный исследовательский комплекс на базе реактора ИР-8” при поддержке гранта Российского научного фонда № 24-19-00484, <https://rscf.ru/project/24-19-00484/>.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prevé P.S. X-ray Diffraction Residual Stress Techniques // Metals Handbook. 10. Metals Park: American Society for Metals. 1986. P. 380–392.
2. Prevey P.S. X-Ray Diffraction Characterization of Residual Stresses Produced by Shot Peening. Lambda Research Inc., 1111 Harrison Avenue, Cincinnati, OH 4.5214. 2001. P. 81–93.
3. Николаева Е.П., Гридасова Е.В., Герасимов В.В. Применение рентгеноструктурного анализа и шумов Баркгаузена для исследования конструкционной стали 30ХГСА после дробеударной обработки // Изв. Самарского научного центра Российской академии наук. 2007. Т. 17. № 2. С. 125–132.
4. Santana Y.Y., Renault P.O., Sebastiani M., La Barbera J.G., Lesage J., Bemporad E., Le Bourhis E., Puchi-Cabrera E.S., Stai M.H. Characterization and residual stresses of WC–Co thermally sprayed coatings // Surf. Coat. Technol. 2008. V. 202. P. 4560–4565.
5. Moore M.C., Evans W.P. Mathematical Corrections for Stress in Removed Layers in X-ray Diffraction Residual Stress Analysis // SAE Trans. 1958. V. 66. P. 340–345.
6. Hutchings M.T., Withers P.J., Holden T.M., Lorenzen N. Introduction to the characterization of residual stress by neutron diffraction. 1-st ed. Tailor and Francis. London, 2005. 434 p.
7. Ezeilo A., Webster G., Webster P.J., Webster P.S. Comparison of shot peening residual stress distributions in selection of materials / in: D. Kirk (Ed.), International Conference on Shot Peening, Christ Church, Oxford University. UK, 1993. P. 274–281.
8. Webster P.J., Mills G., Wang X.D., Kang W.P., Holden T.M. Impediments to efficient through-surface strain scanning // J. Neutron Research. 1996. V. 3. P. 223–240.
9. Evans A.D., King A., Pirling T., Bruno G., Withers P.J. Near surface residual stress determination of laser shock peening by neutron diffraction // J. Neutron Research. 2003. V. 1. № 4. P. 229–233.
10. Bruno G., Fanara C., Hughes D.J., Ratel N. Procedures for interface residual stress determination using neutron diffraction: Mo-coated steel gear wheel // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2006. V. 246. P. 425–439.
11. Šaroun J., Rebelo Kornmeier J., Hofmann M., Mikula P., Vrana M. Analytical model for neutron diffraction peak shifts due to the surface effect // J. Appl. Crystallogr. 2013. V. 46. P. 628–638.
12. Rebelo Kornmeier J., Hofmann M., Luzin V., Gibmeier J., Saroune J. Fast neutron surface strain scanning with high spatial resolution // Mater. Characterization. 2019. V. 154. P. 53–60.
13. Menig R., Pinshovius L., Shulze V., Vohringer O. Depth profiles of macro residual stresses in thin shot peened steel plates determined by X-ray and neutron diffraction // Scripta Mater. 2001. V.45. P. 977–983.
14. Luzin V., Vackel A., Valarezo A., Sampas S. Neutron Through-Thickness Stress Measurements in Coatings with High Spatial Resolution // Mater. Sci. Forum. 2017. V. 905. P. 165–173.
15. Pirling T., Bruno G., Withers P.J. SALSA - A new instrument for strain imaging in engineering materials and components // Mater. Sci. Eng.: A. 2006. V. 437. P. 139–144.
16. Hofmann M., Schneider R., Seidl G.A., Rebelo-Kornmeier J., Wimpory R.C., Garbe U., Brokmeier H.G. The new materials science diffractometer STRESS-SPEC at FRM-II // Physica B: Condensed Matter. 2006. V. 385–386. Part 2. P. 1035–1037.
17. Kirstein O., Luzin V., Garbe U. The strain-scanning diffractometer Kowari // Neutron News. 2009. V. 20. P. 34–36.
18. Luzin V., Spiridonov P., Spencer K., Gnaupel-Herold T. Neutron Diffraction Study of Macrostress and Microstress in Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Based Corrosion Protection Coating Obtained by Cold Spray (Dynamic Metalli-

- zation) // J. Therm. Spray Techn. 2020. V. 29. № 6. P. 1437–1454.
19. Meghwal F., Berndt C.C., Luzin V., Schulz C., Crowe T., Gabel H. ASM Ang, Mechanical performance and residual stress of WC–Co coatings manufactured by Kinetic Metallization // Surf. Coat. Tech. 2021. V. 421. P. 127359.
  20. Withers P.J., Johnson M.W., Wright J.S. Neutron strain scanning using a radially collimated diffracted beam // Phys. B. 2000. V. 292. P. 273–285.  
[https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(00\)00481-6](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(00)00481-6)
  21. Reid M., Olsen S., Luzin V., New M., Booth N., Clowes D., Nguyen T., Franceschini F., Ogrin A., Pangalis S., Paradowska A., Larkin N., Pan Z., Hoye N., Suzuki H. Neutron optics upgrades to the residual stress diffractometer, KOWARI // Mater. Research Proceedings. 2016. V. 2. P. 371–376.
  22. Noyan I.C., Cohen J.B. Residual Stress. Measurement by Diffraction and Interpretation, Springer-Verlag. New York, Berlin, Heidelberg, 1987. 276 p.
  23. Hauk V.M., Oudelhoven R.W.M., Vaessen G.J.H. The State of Residual Stress in the Near Surface Region of Homogeneous and Heterogeneous Materials after Grinding // Metal. Trans. 13A. 1982. P. 1239–1244.
  24. ISO 21432:2019 Non-destructive testing — Standard test method for determining residual stresses by neutron diffraction. ISO. Geneva, Switzerland. 2019. 45 p.
  25. Эм В.Т., Балагуров А.М., Глазков В.П., Карпов И.Д., Микулa Р., Мирон Н.Ф., Соменков В.А., Сумин В.В., Сарон J., Шушунов М.Н. Двойной монохроматор для нейтронной стресс-дифрактометрии // ПТЭ. 2017. № 4. С. 75–81. [Em V.T., Balagurov A.M., Glazkov V.P., Karpov I.D., Mikula P., Miron N.F., Somenkov V.A., Sumin V.V., Saroun J., Shushunov M.N. A double-crystal monochromator for neutron stress diffractometry // Instr. exper. techn. 2017. V. 60. № 4. P. 526–532.]
  26. Em V.T., Karpov I.D., Somenkov V.A., Glazkov V.P., Balagurov A.M., Sumin V.V., Mikula P., Saroun J. Residual stress instrument with double-crystal monochromator at research reactor IR-8 // Physica B: Condensed Matter. 2018. V. 551. P. 413–416.

## INVESTIGATION OF RESIDUAL STRESSES IN STEEL PLATES AFTER SHOT-IMPACT TREATMENT BY HIGH SPATIAL RESOLUTION NEUTRON DIFFRACTION

**I. D. Karpov<sup>1</sup>, V. T. Em<sup>1,\*</sup>, E.P. Nikolaeva<sup>2</sup>, I. V. Sergeichev<sup>3</sup>, B. S. Voloskov<sup>3</sup>, and P. Mikula<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>*National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia*

<sup>2</sup>*Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, 664074 Russia*

<sup>3</sup>*Skolkovo Institute of Science and Technology, Center for Materials Technologies, Moscow, 121205 Russia*

<sup>4</sup>*Nuclear Physics Institute CAS, 250 68 Řež, Czech Republic 38-a*

\*e-mail: vtem9@mail.ru

Using high-spatial-resolution (~0.2 mm) neutron diffraction, we examined the residual stresses in structural alloyed steel (Cr, Si, Mn) plates, 5 mm in thickness, following shot peening. The analysis revealed that residual stresses form not only near the treated surface but throughout the entire thickness of the plate. Compressive stress zones appear near both treated and untreated surfaces, while tensile stress zones emerge in the middle region. The intensity of the shot peening affects the width of these zones and the magnitude of the maximum stresses. Neutron experiments were conducted to measure stresses near the treated surface of the plates, employing the  $\sin^2\psi$  method. Results obtained via the  $\sin^2\psi$  neutron method were consistent with those from traditional three-component strain measurement techniques. The  $\sin^2\psi$  neutron method proves to be advantageous for measuring stresses near the surfaces of thick samples, since it lacks the limitations of traditional measurement techniques on the thickness of the sample.

**Keywords:** neutron diffraction, residual stress, 30KhGSA steel, shot peening