

Номер 2

ISSN 1028-0960

Февраль 2024



ПОВЕРХНОСТЬ

*Рентгеновские, синхротронные
и нейтронные исследования*



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 2, 2024

Комплексное модифицирование поверхностного слоя высокоэнтропийного сплава Al–Cr–Fe–Co–Ni электронно-ионно-плазменной обработкой <i>Ю. Ф. Иванов, М. О. Ефимов, А. Д. Тересов, В. Е. Громов, Ю. А. Шлярова, И. А. Панченко</i>	3
Влияние термического воздействия на изменение химического состава поверхностных слоев титанового сплава, с напыленной пленкой углерода, после облучения ионами N ⁺ <i>В. Л. Воробьев, П. В. Быков, Ф. З. Гильмутдинов, В. Я. Баянкин, И. Г. Поспелова, В. Ф. Кобзиев</i>	11
Калориметрические и объемметрические исследования дислокаций при мартенситных превращениях в сплаве TiNi с памятью формы <i>Ю. С. Нечаев, Е. А. Денисов, Н. А. Шурыгина, С. И. Синева, А. А. Мисоченко, В. В. Столяров</i>	18
Взаимодействие атомов титана с поверхностью совершенных и дефектных углеродных нанотрубок <i>С. А. Созыкин, В. П. Бескачко</i>	26
Энергетические барьеры для перемагничивания атомных цепочек из Co на поверхности Pt(664) с учетом взаимодействия Дзялошинского–Мория <i>С. В. Колесников, Е. С. Сапронова</i>	36
Зависимость параметров роста атомных цепочек от характера изменения температуры подложки <i>А. Г. Сыромятников, С. А. Кудряшов, А. Л. Клавсюк, А. М. Салецкий</i>	44
Моделирование диффузии атома меди на графене методом молекулярной динамики <i>С. В. Худяков, С. В. Колесников, А. М. Салецкий</i>	48
Влияние температуры на величину межслоевого обменного взаимодействия в гетероструктуре Co/Pd/Co <i>И. В. Шашков, Ю. П. Кабанов, Р. С. Евстигнеев, В. С. Горнаков</i>	54
Влияние постоянного магнитного поля на параметры магнитоэлектрического эффекта в алюминиевом сплаве В95пч <i>Ю. В. Осинская, С. В. Воронин, С. Р. Макеев, И. И. Левин</i>	60
К теории рентгеновской дифракционной томографии кристаллов с наноразмерными дефектами <i>В. А. Григорьев, П. В. Конарев, Ф. Н. Чуховский, В. В. Волков</i>	68
Анализ структуры композита Nb ₅ Si ₃ /NBC/NbSi ₂ методами электронной микроскопии <i>Р. М. Никонова, Н. С. Ларионова, В. И. Ладьянов</i>	74
Манганитные гетероструктуры: SrIrO ₃ /La _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃ и Pt/La _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃ для возбуждения и регистрации спинового тока <i>Г. А. Овсянников, К. И. Константианян, Г. Д. Ульянов, А. В. Шадрин, П. В. Лега, А. П. Орлов</i>	81
Подготовка экспериментов по выращиванию кристаллов теллурида цинка–кадмия в условиях микрогравитации <i>А. С. Ажгалиева, Е. Б. Борисенко, Д. Н. Борисенко, А. Е. Бурмистров, Н. Н. Колесников, А. В. Тимонина, А. С. Сенченков, Т. Н. Фурсова, О. Ф. Шахлевич</i>	89
Эффект дальнего действия при модификации приповерхностных слоев образцов WC–Co импульсным ионным пучком <i>А. И. Пушкарев, Ю. И. Егорова, С. С. Полисадов</i>	94
Исследование влияния дефокусировки на интерференционные картины, полученных в рентгеновских трехблочных интерферометрах <i>Г. Р. Дрмян, М. С. Василян</i>	101
Квантовый размерный эффект блоховских волновых функций электронов сверхвысокой энергии в тонкой монокристаллической пленке <i>С. М. Шкорняков</i>	108

Contents

No. 2, 2024

Complex Modification of the Surface Layer of a High-Entropy Al-Cr-Fe-Co-Ni Alloy by Electron-Ion-Plasma Treatment <i>Yu. F. Ivanov, M. O. Efimov, A. D. Teresov, V. E. Gromov, Yu. A. Shliarova, I. A. Panchenko</i>	3
The Effect of Thermal Action on the Change in the Chemical Composition of the Surface Layers of a Titanium Alloy, with a Sprayed Carbon Film, after Irradiation with N ⁺ Ions <i>V. L. Vorobyov, P. V. Bykov, F. Z. Gilmutdinov, V. Ya. Bayankin, I. G. Pospelova, V. F. Kobziev</i>	11
Calorimetric and Volumetric Studies of Dislocations During Martensitic Transformations in Shape Memory TiNi Alloy <i>Yu. S. Nechaev, E. A. Denisov, N. A. Shurygina, S. I. Sineva, A. A. Misochenko, V. V. Stolyarov</i>	18
Interaction of Titanium Atoms with the Surface of Perfect and Defective Carbon Nanotubes <i>S. A. Sozykin, V. P. Beskachko</i>	26
Energy Barriers for the Spontaneous Magnetization Reversal of the Atomic Co Chains on Pt (664) Surface in the Model with Dzyaloshinskii–Moriya Interaction <i>S. V. Kolesnikov, E. S. Sapronova</i>	36
Dependence of Growth Parameters of Atomic Chains on Changes in the Substrate Temperature <i>A. G. Syromyatnikov, S. A. Kudryashov, A. L. Klavsyuk, A. M. Saletsky</i>	44
Simulation of the Diffusion of Copper Atom on Graphene by Molecular Dynamics <i>S. V. Khudyakov, S. V. Kolesnikov, A. M. Saletsky</i>	48
Temperature Effect on the Interlayer Exchange Interaction in a Co/Pd/Co Heterostructure <i>I. V. Shashkov, Yu. P. Kabanov, R. S. Evstigneev, V. S. Gornakov</i>	54
Influence of a Constant Magnetic Field on the Parameters of the Magnetoplastic Effect in Aluminum Alloy B95pch <i>J. V. Osinskaya, S. V. Voronin, S. R. Makeev, I. I. Levin</i>	60
Towards to Theory of the X-ray Diffraction Tomography of Crystals with Nano Sized Defects <i>V. A. Grigorev, P. V. Konarev, F. N. Chukhovskii, V. V. Volkov</i>	68
Electron Microscopic Analysis of the Nb ₅ Si ₃ /NBC/NbSi ₂ Composite Structure <i>R. M. Nikonova, N. S. Larionova, V. I. Lad'yanov</i>	74
Manganite Heterostructures: SrIrO ₃ /La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ and Pt/La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ for Generation and Registration of Spin Current <i>G. A. Ovsyannikov, K. I. Constantinian, G. D. Ulev, A. V. Shadrin, P. V. Lega, A. P. Orlov</i>	81
Preparation of Experiments on Growing Zinc–Cadmium Telluride Crystals in Microgravity <i>A. S. Azhgalieva, E. B. Borisenko, D. N. Borisenko, A. E. Burmistrov, N. N. Kolesnikov, A. V. Timonina, A. S. Senchenkov, T. N. Fursova, O. F. Shakhlevich</i>	89
Effect of Long-Range Interaction in the Modification of Surface Layers of WC–Co Samples by an Pulsed Ion Beam <i>A. I. Pushkarev, Yu. I. Egorova, S. S. Poliadov</i>	94
Investigation of the Effect of Defocusing on Interference Patterns Obtained in X-Ray Three-Block Interferometers <i>H. R. Drmeyan, M. S. Vasilyan</i>	101
Quantum Size Effect of Bloch Wave Functions of Ultra-High Energy Electrons in a Thin Single-Crystal Film <i>S. M. Shkorniyakov</i>	108

УДК 536.425:539.25:539.351

КОМПЛЕКСНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА Al–Cr–Fe–Co–Ni ЭЛЕКТРОННО-ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКОЙ

© 2024 г. Ю. Ф. Иванов^{a,*}, М. О. Ефимов^b, А. Д. Тересов^a, В. Е. Громов^{b,**},
Ю. А. Шлярова^b, И. А. Панченко^b

^aИнститут сильноточной электроники СО РАН, Томск, 634055 Россия

^bСибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк, 654007 Россия

*e-mail: yufi55@mail.ru

**e-mail: gromov@physics.sibsiu.ru

Поступила в редакцию 21.07.2023 г.

После доработки 22.09.2023 г.

Принята к публикации 22.09.2023 г.

Используя технологию проволочно-дугового аддитивного производства (WAAM – wire arc additive manufacture), был изготовлен высокоэнтропийный сплав неэквивалентного состава Al, Cr, Fe, Co, Ni. Методами современного физического материаловедения выполнен анализ элементного и фазового состава, дефектной субструктуры, механических и трибологических свойств поверхностного слоя высокоэнтропийного сплава, сформированного в результате комплексного модифицирования, сочетающего напыление пленки (В + Cr) и облучение импульсным электронным пучком в среде аргона. В исходном состоянии сплав имеет простую кубическую решетку с параметром решетки 0.28795 нм, средний размер зерна высокоэнтропийного сплава составляет 12.3 мкм. Химические элементы (ат. %) 33.4 Al; 8.3 Cr, 17.1 Fe, 5.4 Co, 35.7 Ni, формирующие высокоэнтропийный сплав, распределены квазипериодически. Выявлен режим облучения (плотность энергии пучка электронов $E_s = 20$ Дж/см², длительность импульса – 200 мкс, число импульсов – 3 имп., частота – 0.3 с⁻¹), позволяющий повысить микротвердость (почти в два раза) и износостойкость (более чем в пять раз), снизить коэффициент трения в 1.3 раза. Независимо от величины E_s высокоэнтропийный сплав является однофазным материалом, имеет простую кубическую кристаллическую решетку. Высокоскоростная кристаллизация поверхностного слоя приводит к формированию субзеренной структуры (150–200) нм. Показано, что увеличение прочностных и трибологических свойств высокоэнтропийного сплава обусловлено существенным (в 4.5 раза) снижением среднего размера зерна, формированием частиц оксидов хрома и алюминия, внедрением атомов бора в кристаллическую решетку ВЭС.

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав, Al–Cr–Fe–Co–Ni, аддитивная технология, система пленка/подложка, электронно-ионно-плазменная обработка, элементный и фазовый состав, дефектная структура.

DOI: 10.31857/S1028096024020017, EDN: BFSJCK

ВВЕДЕНИЕ

В последние два десятилетия внимание исследователей в области физического материаловедения привлечено к исследованию структуры, свойств, методов получения и стабильности так называемых высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) [1–4], содержащих не менее пяти основных элементов. Такой интерес обусловлен уникальными физико-механическими свойствами ВЭС (корро-

зионной и износостойкостью, жаро- и криопрочностью, особыми магнитными и электрическими свойствами и т.д.), что делает их перспективными для различных областей использования [5–10].

В обзорных статьях [11–15] и последних монографиях [16, 17] выполнен анализ свойств различных ВЭС и отмечено, что их появление является существенным шагом вперед в развитии металлургических сплавов. Дальнейшее повышение свойств ВЭС может быть достигнуто при об-

работке концентрированными потоками энергии и создании пленочных покрытий.

Одним из наиболее эффективных методов поверхностного упрочнения является электронно-пучковая обработка, обеспечивающая сверхвысокие скорости нагрева и охлаждения (до 10^6 К/с), в результате чего образуются субмикро- и нанокристаллические структурно-фазовые состояния [18–20]. Присутствие нескольких составляющих элементов в составе ВЭС позволяет получать различные покрытия на их основе для использования в особых условиях. Оксидные, нитридные, боридные покрытия обладают превосходными механическими характеристиками, что значительно расширяет диапазон их применения [3, 21]. В работе [22] приведен обзор различных методов обработки и их влияния на поверхность ВЭС CoCrFeMnNi, полученного методом селективного лазерного плавления.

В работе [23] проблема низкой прочности и износостойкости сплава CoCrFeMnNi, имеющего ГЦК-кристаллическую решетку, была решена методом порошкового борирования (powder-pack boriding). В результате обработки был образован двойной слой, обогащенный кремнием и бором. Установлено увеличение микротвердости и износостойкости борированных образцов.

Целью работы является анализ элементного и фазового состава, дефектной субструктуры поверхностного слоя ВЭС, сформированного в результате комплексного модифицирования, сочетающего напыление пленки (В + Cr) и облучение импульсным электронным пучком.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материала исследования использован высокоэнтропийный сплав элементного состава Al, Cr, Fe, Co, Ni, полученный с помощью технологии проволоочно-дугового аддитивного производства WAAM (wire arc additive manufacture) [4]. Размеры образцов $15 \times 15 \times 5$ мм. Обработка поверхностного слоя ВЭС проводилась следующим образом: (1) формировали систему “пленка/подложка” (напыляли пленку бора толщиной 0.5 мкм, поверх пленки бора напыляли пленку хрома толщиной 0.5 мкм), (2) облучали систему “пленка (В) + пленка (Cr)/(ВЭС) подложка” импульсным электронным пучком. Формирование пленки бора на поверхности образцов ВЭС осуществляли методом плазменно-ассистированного ВЧ-распыления катода из порошка бора при следующих параметрах процесса: ВЧ-мощность

$W = 800$ Вт, частота $f = 13.56$ МГц, длительность процессов $t = 35$ мин, что соответствовало толщине пленки бора 0.5 мкм; ток плазмогенератора “ПИНК” $I_{II} = 50$ А, ток накала $I_{II} = 145$ А, напряжение смещения $U_{см} = 50$ В, коэффициент заполнения 75%, частота смещение 50 кГц. Перед формированием пленки бора (после помещения в камеру установки и последующего вакуумирования) поверхность образцов ВЭС подвергалась дополнительному кратковременному (15 мин) травлению плазмой аргона. На образцы с пленкой бора напыляли пленку хрома толщиной 0.5 мкм с помощью дугового испарителя при следующих параметрах процесса: образцы с пленкой бора напротив дугового испарителя, без вращения, ток дугового испарителя $I_{д} = 80$ А, $I_{II} = 20$ А, $I_{II} = 135$ А, 75%, $U_{см} = 35$ В, $p = 0.3$ Па, время напыления хром – 10 мин. Облучение системы пленка/подложка интенсивным импульсным электронным пучком осуществляли на установке СОЛО при следующих параметрах процесса: энергия ускоренных электронов 18 кэВ, плотность энергии пучка электронов (20–40) Дж/см², длительность импульса 200 мкс, количество импульсов 3, частота следования импульсов 0.3 с⁻¹, давление рабочего газа (аргон) 0.02 Па. При данных параметрах облучения, как показали предварительно выполненные исследования [4, 14], температура поверхностного слоя системы пленка (В + Cr)/(ВЭС) подложка превышает температуру плавления ВЭС. Следовательно, можно ожидать реализацию процесса формирования, на стадии высокоскоростного нагрева, расплавленного поверхностного слоя образцов ВЭС, легированного атомами бора и хрома и, на стадии высокоскоростного охлаждения, субмикронанокристаллической многофазной структуры, упрочненной боридами.

Исследования элементного и фазового состава, состояния дефектной субструктуры системы пленка (Cr + В)/(ВЭС) подложка проводили методами сканирующей электронной микроскопии (прибор SEM 515 Philips с микрорентгеноспектральным анализатором EDAX ECON IV). Фазовый состав и состояние кристаллической решетки основных фаз поверхностного слоя образцов изучали методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа (рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD 6000, Япония); съемку осуществляли в медном отфильтрованном излучении $CuK_{\alpha 1}$; монохроматор СМ-3121. Анализ фазового состава проводили с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Подбор режима напыления пленок бора и хрома с целью получения необходимой толщины пленки осуществляли пу-

тем выполнения тестировочных экспериментов, используя прибор Calotest CAT-S-0000, предназначенный для определения толщины напыляемых пленок. Твердость материала определяли по схеме Виккерса на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 0.5 Н. Исследование трибологических (коэффициент трения и параметр износа) характеристик материала осуществляли на трибометре Pin on Disc and Oscillating TRIBOtester (TRIBOtechnic, Франция) при следующих параметрах: шарик из керамического материала Al_2O_3 , диаметром 6 мм, радиус дорожки трения 2 мм, путь, пройденный контртелом, 100 м, скорость вращения образца 25 мм/с, нагрузка на индентор 2 Н. Трибологические испытания осуществляли в условиях сухого трения при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Высокоэнтропийный сплав, сформированный методом аддитивных технологий, имеет дендритное строение и содержит химические элементы в следующем составе (ат. %): 33.4% Al; 8.3% Cr; 17.1% Fe; 5.4% Co; 35.7% Ni). Методом картирования осуществлен анализ распределения атомов в объеме сплава (рис. 1). Показано, что границы зерен (средний размер зерна 12.3 мкм) и дендритов обогащены атомами хрома и железа; объем зерен обогащен атомами алюминия и никеля.

Атомы кобальта распределены в объеме сплава квазиоднородно.

Представленные на рис. 2 результаты микро-рентгеноспектрального анализа, выполненные методом “вдоль линии”, подтверждают сделанные выше выводы о квазипериодическом распределении атомов, формирующих высокоэнтропийный сплав. Методами рентгенофазового анализа показано, что исследуемый сплав имеет простую кубическую кристаллическую решетку (рис. 3), параметр кристаллической решетки сплава 0.28795 нм.

Облучение системы “пленка/подложка” импульсным электронным пучком приводит к существенному изменению механических и трибологических свойств ВЭС. Во-первых, существенно увеличивается микротвердость, достигая максимального значения после облучения системы “пленка/подложка” импульсным электронным пучком с плотностью энергии пучка электронов $E_s = 20$ Дж/см² (рис. 4а).

Во-вторых, повышается износостойкость образцов и снижается коэффициент трения, достигая наилучших значений после облучения системы “пленка/подложка” импульсным электронным пучком с плотностью энергии пучка электронов 20 Дж/см² (рис. 4б, 4в).

Очевидно, что изменение механических и трибологических свойств сплава обусловлено преобразованием структуры поверхностного

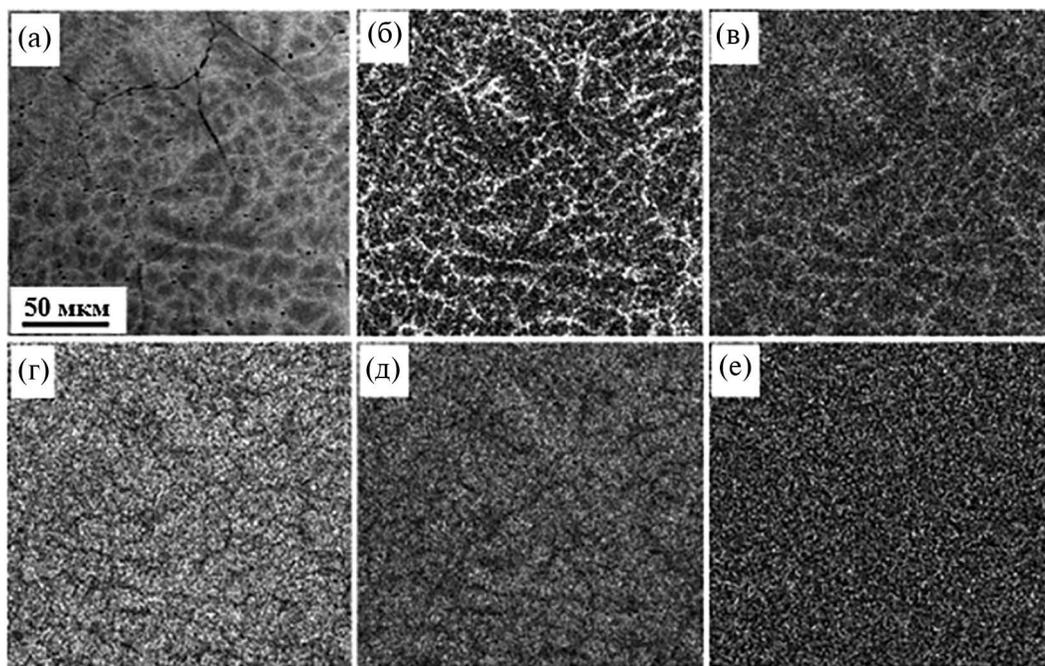


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение структуры ВЭС (а); (б)–(е) – изображения участка образца (а), полученные в характеристическом рентгеновском излучении атомов Cr (б), Fe (в), Ni (г), Al (д), Co (е).

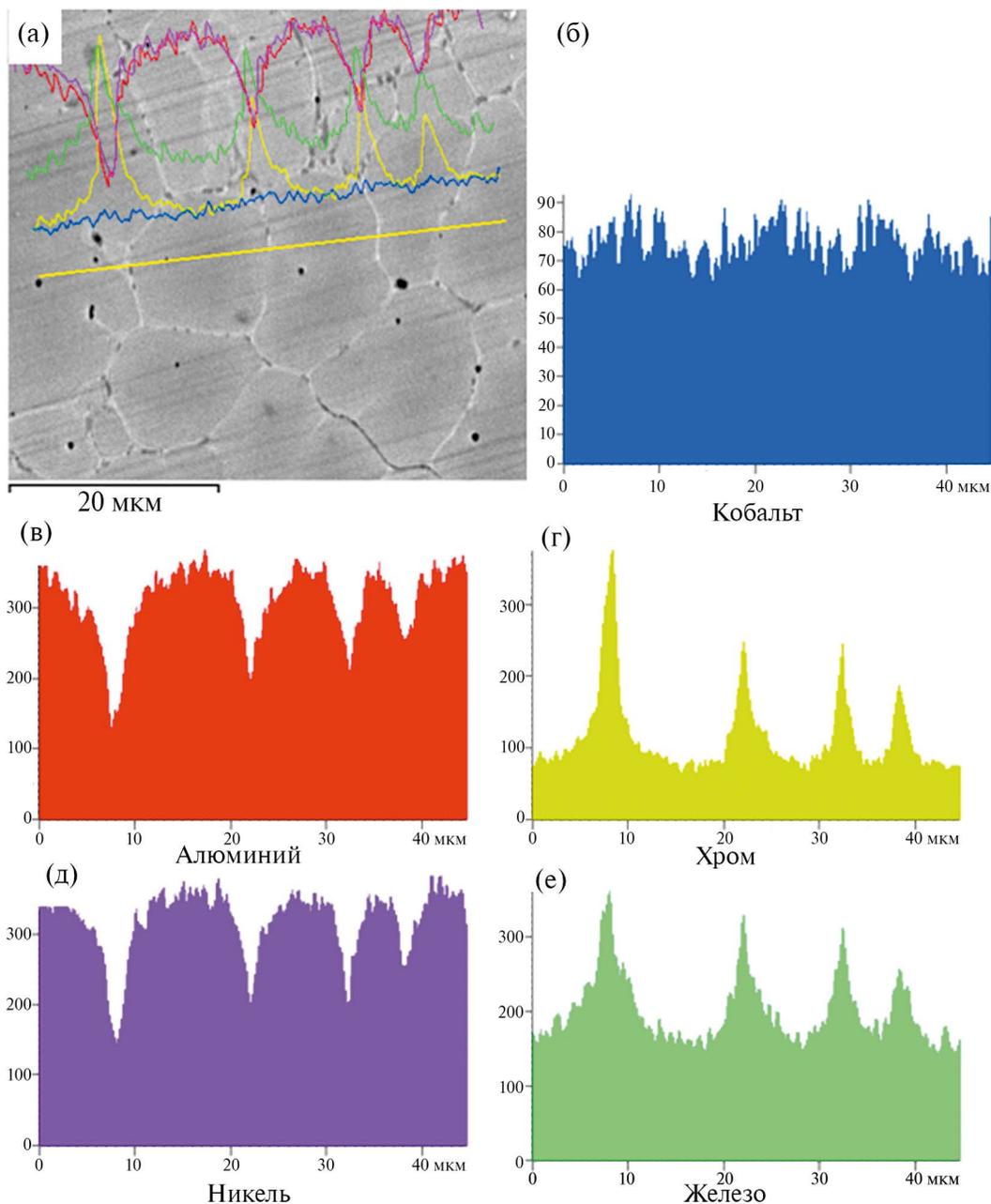


Рис. 2. Результаты микрорентгеноспектрального анализа участка образца ВЭС (а), выполненные методом “вдоль линии”; (б)–(е) – распределение вдоль указанной на рис. 2а линии интенсивностей характеристического рентгеновского излучения атомов Co (б), Al (в), Cr (г), Ni (д), Fe (е).

слоя образцов. При облучении системы “пленка/подложка” пучком электронов с плотностью энергии 20 Дж/см² поверхность образца фрагментируется сеткой микротрещин (рис. 5а). Размер фрагментов изменяется в пределах от 40 до 200 мкм при среднем размере 104 мкм. В объеме фрагментов выявляется зеренная структура (рис. 5в). Средний размер зерен 2.7 мкм, что в 4.5 раза меньше среднего размера зерен ВЭС в исходном состоянии.

С увеличением плотности энергии пучка электронов (E_s) средний размер зерен поверхностного слоя ВЭС возрастает и при $E_s = 40$ Дж/см² составляет 19 мкм. Очевидно, что многократное уменьшение среднего размера зерен поверхностного слоя ВЭС при $E_s = 20$ Дж/см² является одной из причин повышения прочностных свойств сплава (эффект Холла–Петча).

Облучение системы “пленка/подложка” импульсным электронным пучком при $E_s = 20$ Дж/см²

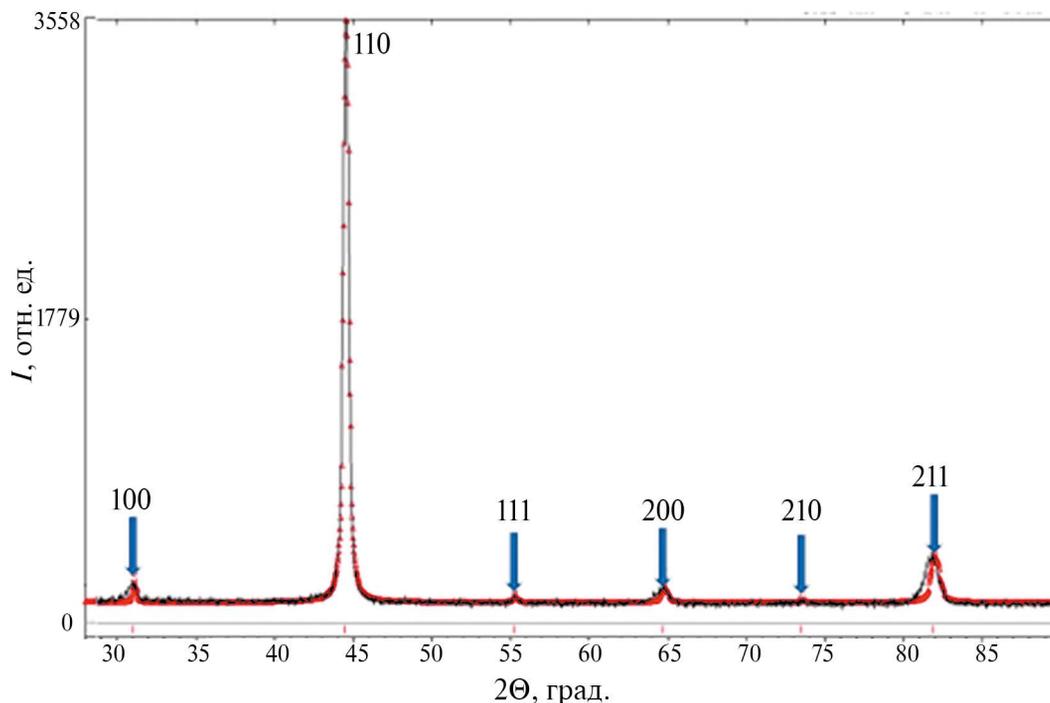


Рис. 3. Фрагмент рентгенограммы высокоэнтропийных сплавов перед облучением.

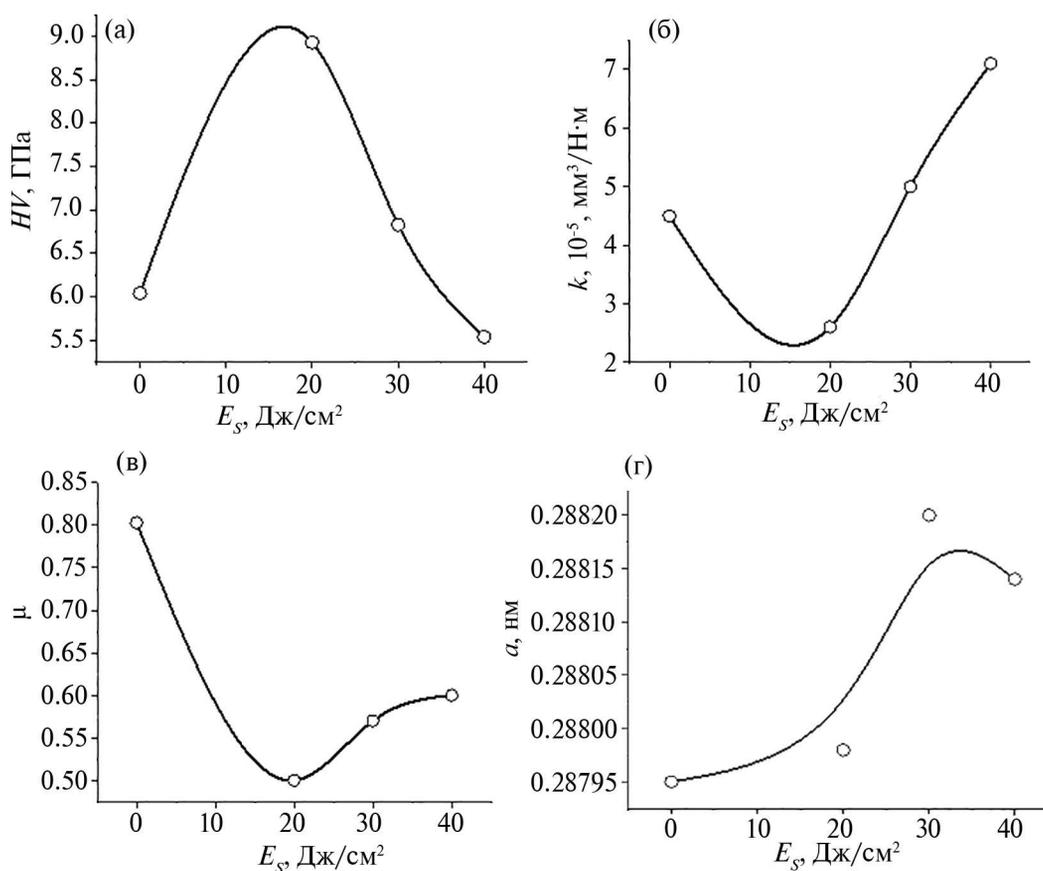


Рис. 4. Зависимость микротвердости (а), параметра износа (б), коэффициента трения (в) и параметра кристаллической решетки (г) поверхностного слоя системы “пленка/подложка” от плотности энергии пучка электронов. Микротвердость высокоэнтропийных сплавов в исходном состоянии 4.7 ГПа. Параметр износа системы пленка/подложка перед облучением 14×10^{-5} мм³/Н·м, коэффициент трения 0.65.

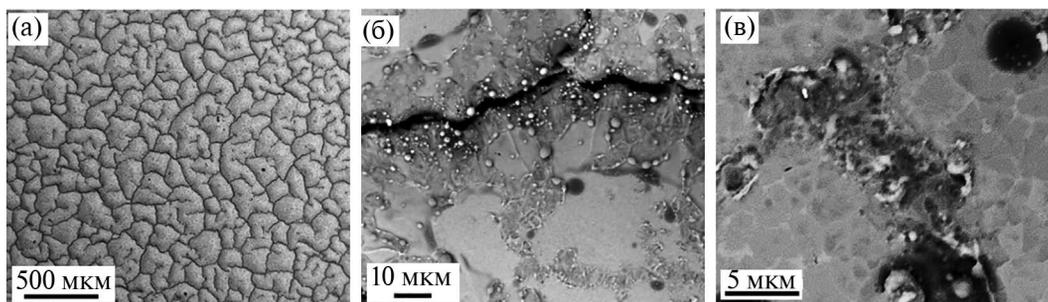


Рис. 5. Структура системы “пленка/подложка”, облученной импульсным электронным пучком при плотности энергии пучка электронов 20 Дж/см².

не приводит к растворению пленки. Наблюдаются протяженные прослойки пленки, расположенные в объеме и вдоль границ фрагментов, и островки пленки, расположенные в стыках фрагментов (рис. 5б, 5в).

Увеличение плотности энергии пучка электронов до 30 Дж/см² и, далее, до 40 Дж/см² приводит к полному растворению пленки (В + Ст). Как и при $E_s = 20$ Дж/см² поверхность образцов фрагментируется сеткой микротрещин, что указывает на высокий уровень растягивающих напряжений, формирующихся в поверхностном слое образцов при облучении сплава.

Высокоскоростная кристаллизация поверхностного слоя приводит к формированию субзеренной структуры (структура высокоскоростной кристаллизации), при $E_s = 20$ Дж/см² суб-

зеренная структура наблюдается весьма редко; при $E_s = 30$ Дж/см² субзеренная структура формируется в стыках границ зерен и фрагментов; при $E_s = 40$ Дж/см² субзерна формируются по всей поверхности образца. Размер субзерен не зависит от плотности энергии пучка электронов и составляет (150–200) нм.

Методами микрорентгеноспектрального анализа показано, что сохранившиеся после облучения системы “пленка/подложка” импульсным электронным пучком при 20 Дж/см² участки пленки обогащены атомами хрома, бора и кислорода. Вдоль границ фрагментов наблюдаются протяженные прослойки, обогащенные кислородом и алюминием (рис. 6). Островки, формирующиеся на поверхности ВЭС при облучении системы “пленка/подложка” пучком электронов

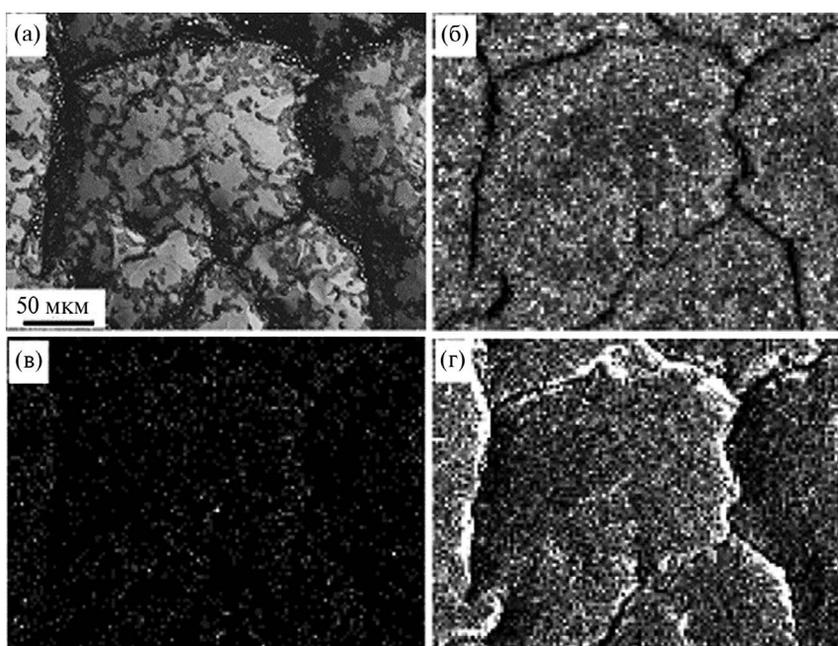


Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение структуры системы пленка/подложка, облученной импульсным электронным пучком при плотности энергии пучка электронов 20 Дж/см² (а); (б)–(г) – изображения участка образца (а), полученные в характеристическом рентгеновском излучении атомов Cr (б), В (в), О (г).

при $E_s = (30 \text{ и } 40) \text{ Дж/см}^2$, обогащены атомами Cr, Al и O.

Таким образом, результаты микрорентгено-спектрального анализа позволяют констатировать формирование на поверхности ВЭС в результате облучения системы “пленка/подложка” импульсным электронным пучком оксидов хрома и алюминия, количество которых снижается с увеличением плотности энергии пучка электронов. Формирование оксидов также будут способствовать повышению микротвердости и износостойкости ВЭС.

Анализ фазового состава поверхностного слоя ВЭС, модифицированного в результате облучения системы “пленка/подложка” импульсным электронным пучком показывает, что независимо от величины E_s сплав является однофазным материалом, имеющим простую кубическую кристаллическую решетку.

Параметр кристаллической решетки зависит от величины E_s соответственно результатам, приведенным на рис. 4г. Одной из причин изменения параметра кристаллической решетки сплава является легирование образцов атомами бора, концентрация которых в объеме сплава, судя по результатам, полученным методами сканирующей электронной микроскопии, будет увеличиваться с ростом плотности энергии в интервале $E_s = (20\text{--}30) \text{ Дж/см}^2$. Следует отметить, что располагаются атомы бора в кристаллической решетке ВЭС будут на позициях внедрения, что и приведет к росту параметра решетки. Формирование твердого раствора внедрения является еще одним физическим механизмом, способствующим повышению твердости сплава. Наличие упрочняющих фаз в исследуемом сплаве методами рентгенофазового анализа не обнаружено, что может быть обусловлено их малым количеством.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используя технологию проволоочно-дугового аддитивного производства (WAAM), изготовлены образцы высокоэнтропийного сплава элементного состава Al, Cr, Fe, Co, Ni. Осуществлена комплексная обработка поверхностного слоя образцов ВЭС, сочетающая формирование системы пленка (Cr + B)/(ВЭС) подложка и последующее облучение импульсным электронным пучком при различных (20–40 Дж/см²) значениях плотности энергии пучка электронов. Выявлен режим облучения (20 Дж/см², 200 мкс, 3 имп., 0.3 с⁻¹), позволяющий существенно повысить микротвердость (почти в два раза) и износостойкость (более чем в

пять раз), снизить коэффициент трения в 1.3 раза. В результате выполненных исследований структуры и фазового состава высказано предположение, что увеличение прочностных и трибологических свойств ВЭС обусловлено существенным (в 4.5 раза) снижением среднего размера зерна, формированием частиц оксидов хрома и алюминия, внедрением атомов бора в кристаллическую решетку ВЭС.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 19-19-00183, <https://rscf.ru/project/19-19-00183/> – модифицирование ВЭС, исследование структуры и свойств модифицированного слоя ВЭС; при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 20-19-00452) – изготовление образцов ВЭС с помощью технологии холодного переноса металла.

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. George E.P., Curtin W.A., Tazan C.C. // Acta Materialia. 2020. V. 188. P. 435. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.12.015>
2. Осинцев К.А., Громов В.Е., Коновалов С.В., Иванов Ю.Ф., Панченко И.А. // Изв. вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 4. С. 249. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-4-249-258>
3. Рогачев А.С. // Физика металлов и металловедение. 2020. Т. 121, № 8. P. 807. <https://doi.org/10.31857/S0015323020080094>
4. Gromov V.E., Konovalov S.V., Ivanov Yu.F., Osintsev K.A. Structure and properties of high-entropy alloys. Springer. Advanced structured materials, 2021. V. 107. 110 p.
5. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., Gan J.Y., Chin T.S., Shun T.T., Tsau C.H., Chang S.Y. // Advanced Engineering Materials. 2004. V. 6. № 5. P. 299. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
6. Miracle D.B., Senkov O.N. // Acta Mater. 2017. V. 122. P. 448. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
7. Zhang W., Liaw P.K., Zhang Y. // Sci China Mater. 2018. V. 61. № 1. P. 2. <https://doi.org/10.1007/s40843-017-9195-8>
8. Tsai M.-H., Yeh J.-W. // Mater. Res. Lett. 2014. V. 2:3. № 3. P. 107. <https://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690>
9. Alaneme K.K., Bodunrin M.O., Oke S.R. // J. Mater. Res. Technol. 2016. V. 5. № 4. P. 384. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2016.03.004>
10. Liu K., Nene S.S., Frank M., Sinha S., Mishra R.S. // Appl. Mater. Today. 2019. V. 15. P. 525. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.04.001>
11. Yeh J.W. // Annalesde Chimie. Science des Materiaux. 2006. V. 31, № 6. P. 63. <https://doi.org/10.3166/acsm.31.633-648>

12. *Yeh J.W.* // JOM. 2013. V. 65. № 12. P. 1759. <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0761-6>
13. *Zhang L.S., Ma G.-L., Fu L.-C., Tian J.-Y.* // Advanced Materials Research. 2013. V. 631–632. P. 227. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.631-632.227>
14. *Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P.* // Progress in Mater. Sci. 2014. V. 61. P. 1–93. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>
15. *Gali A., George E.P.* // Intermetallics. 2013. V. 39. P. 74. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.03.018>
16. *Murty B.S., Yeh J.W., Ranganathan S., Bhattacharjee P.P.* High-Entropy Alloys. Second edition. Amsterdam: Elsevier, 2019. 374 p.
17. *Zhang Y.* High-Entropy Materials. A brief introduction. Singapore: Springer Nature, 2019. 159 p.
18. *Ivanov Yu.F., Gromov V.E., Zagulyaev D.V., Kononov S.V., Rubannikova Yu.A., Semin A.P.* // Progress in Physics of Metals. 2020. V. 21. № 3. P. 345. <https://doi.org/10.15407/ufm.21.03.345>
19. *Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Vorobiev S.V., Kononov S.V.* Fatigue of steels modified by high intensity electron beams. Cambridge International Science Publishing Ltd, 2015. 272 p.
20. *Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Шлярова Ю.А., Коновалов С.В., Воробьев С.В., Кириллова А.В.* // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2022. № 1. С. 65. https://doi.org/10.54826/19979258_2022_1_65
21. *Погребняк А.Д., Багдасарян А.А., Якущенко И.В., Береснев В.М.* // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 11. С. 1027. <https://doi.org/10.1070/RCR4407>
22. *Guo J., Goh M., Zhu Z., Lee X., Nai M.L.S., Wei J.* // Materials and Design. 2018. V. 153. P. 211. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.05.012>
23. *Lindner T., Löbel M., Sattler B., Lampke T.* // Surface and Coatings Technology. 2019. V. 371. P. 389. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.10.017>

Complex Modification of the Surface Layer of a High-Entropy Al-Cr-Fe-Co-Ni Alloy by Electron-Ion-Plasma Treatment

Yu. F. Ivanov^{1,*}, M. O. Efimov², A. D. Teresov¹, V. E. Gromov^{2,**}, Yu. A. Shliarova², I. A. Panchenko²

¹*Institute of High Current Electronics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia*

²*Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, 654007 Russia*

*e-mail: yufi55@mail.ru

**e-mail: gromov@physics.sibsiu.ru

Using the technology of wire-arc additive manufacturing (WAAM – wire arc additive manufacture), a high-entropy alloy (HEA) of non-equiatomic composition Al, Cr, Fe, Co, Ni was manufactured. Using the methods of modern physical materials science, an analysis of the elemental and phase composition, defective substructure, mechanical and tribological properties of the HEA surface layer, formed as a result of complex modification, combining the deposition of a film (B + Cr) and irradiation with a pulsed electron beam in an argon medium, was carried out. In the initial state, the alloy has a simple cubic lattice with a lattice parameter of 0.28795 nm; the average grain size of the HEA is 12.3 μm. Chemical elements (at. %) 33.4 Al; 8.3 Cr, 17.1 Fe, 5.4 Co, 35.7 Ni, which form HEA, are distributed quasi-periodically. The irradiation regime was revealed (energy density of the electron beam $E_s = 20 \text{ J/cm}^2$, pulse duration 200 μs, number of pulses 3 pulses, frequency 0.3 s more than 5 times), allowing to increase microhardness (almost 2 times) and wear resistance (more than 5 times), reduce the coefficient of friction by 1.3 times. Regardless of the value of E_s , HEA is a single-phase material and has a simple cubic crystal lattice. High-speed crystallization of the surface layer leads to the formation of a subgrain structure (150–200) nm. It is shown that an increase in the strength and tribological properties of HEA is due to a significant (4.5 times) decrease in the average grain size, the formation of particles of chromium and aluminum oxyborides, and the incorporation of boron atoms into the crystal lattice of HEA.

Keywords: high-entropy alloy, Al–Cr–Fe–Co–Ni, additive technology, film/substrate system, electron-ion-plasma processing, elemental and phase composition, defective structure.

УДК 537:534

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ТИТАНОВОГО СПЛАВА, С НАПЫЛЕННОЙ ПЛЕНКОЙ УГЛЕРОДА, ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ N⁺

© 2024 г. В. Л. Воробьев^{a,*}, П. В. Быков^{a,**}, Ф. З. Гильмутдинов^a, В. Я. Баянкин^a, И. Г. Поспелова^b, В. Ф. Кобзиев^c

^aУдмуртский Федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, 426067 Россия

^bУдмуртский государственный аграрный университет, Ижевск, 426069 Россия

^cУдмуртский государственный университет, Ижевск, 426034 Россия

*e-mail: Vasily_L.84@udman.ru

**e-mail: bykovpv@udman.ru

Поступила в редакцию 17.02.2023

После доработки 06.04.2023

Принята к публикации 06.04.2023

Исследовалось влияние термического воздействия в условиях высокого вакуума на химический состав поверхностных слоев сплава ВТ6 с перемешанной имплантацией ионов N⁺ пленкой углерода. Показано, что в условиях термического воздействия изменение концентрационных профилей распределения элементов определяется процессами химического взаимодействия, при которых диффузия углерода и азота в более глубокие слои не происходит. Напротив, их концентрация уменьшается и это обусловлено процессами образования летучих соединений CO, CO₂ или (CN)₂ при термическом воздействии. Титан в поверхностном анализируемом слое находится в окисленном состоянии с различными степенями окисления. До глубины примерно 10 нм степень окисления титана составляет Ti⁴⁺ и Ti³⁺, а в переходной области пленки/подложка Ti²⁺.

Ключевые слова: ионно-лучевое перемешивание, нанопленки углерода, карбиды и карбонитриды титана, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, термическое воздействие.

DOI: 10.31857/S1028096024020029, EDN: BFNAPG

ВВЕДЕНИЕ

Пленки и покрытия на основе карбидов и нитридов переходных металлов широко используются в машиностроении, микроэлектронике, медицине и других областях для повышения прочностных характеристик материалов, защиты поверхности от коррозии, улучшение дизайна изделий и т.д. [1–6]. Одним из методов формирования покрытий и пленок с заданными свойствами являются методы магнетронного напыления совместно с ионно-лучевой обработкой [4, 6]. В частности, воздействие потоком высокоэнергетических ионов на предварительно нанесенные на поверхность мишени нанослои легирующего вещества позволяет формировать покрытия с высокой адгезией к подложке [7]. Однако следует отметить, что при ионно-лучевом перемешива-

нии, как и при ионной имплантации, изменения физических и химических свойств происходят в основном в слое, соответствующем глубине проникновения имплантированных ионов [8–11]. Хотя ряд исследователей наблюдали изменения структурно-фазового состояния в поверхностном слое, расположенном непосредственно за имплантированными ионами, толщина которого варьируется от единиц до десятков микрометров и более [12–16]. Однако распространение подобного рода “возмущения” связано в большей степени с генерацией и движением дислокаций под действием напряженного приповерхностного слоя, а не с внедрением легирующего вещества и формированием соответствующих соединений. Более того, некоторые исследователи [17] на основании применения неразрушающих методов исследования дефектной структуры ионно-импланти-

рованных слоев и данных наноиндентирования подвергают серьезным сомнениям существования ионно-индуцированного дефектного слоя под глубиной легирующей области. Поэтому исследования, направленные на увеличение глубины проникновения легирующей вещества и модифицирование слоя за счет формирования соответствующих соединений и фаз при ионно-лучевых воздействиях, являются актуальной задачей. В данной работе предлагается провести термическое воздействие в условиях высокого вакуума на образец титанового сплава ВТ6 с перемешанной имплантацией ионов N^+ пленкой углерода.

Цель работы — исследование элементного состава и межатомных химических связей поверхностных слоев титанового сплава ВТ6, сформированных ионно-лучевым перемешиванием углерода имплантацией ионов N^+ и термического воздействия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Титановые образцы ВТ6 представляли собой пластины с размерами 10×10 мм² и толщиной 2 мм. Поверхность образцов подвергалась механической шлифовке и полировке. После этого образцы очищались в органических растворителях с применением ультразвука.

Перед нанесением пленки углерода осуществлялся рекристаллизационный отжиг образцов при температуре 800°C в течение 1 ч в высоком вакууме ($\sim 10^{-5}$ Па) и “чистка” поверхности ионами аргона с энергией 1.8 кэВ, током пучка 100 мА и временем травления 20 мин. Напыление пленки углерода и ее ионно-лучевое перемешивание производились с параметрами, указанными в работе [18]. После ионно-лучевого перемешивания образцы подвергались термическому воздействию. Термическое воздействие проводилось в условиях высокого вакуума ($\sim 10^{-5}$ Па) и заключалось в нагреве образца до температуры 990°C, выдержке при данной температуре в течение 20 мин и охлаждении вместе с печью. Время нагрева до температуры 99°C составило 90 мин. Температура нагрева была выбрана примерно на 100°C выше температуры полиморфного (фазового) $\alpha \rightarrow \beta$ превращения [20]. Выбор данной температуры был обусловлен тем, что процессы полиморфного превращения при охлаждении сопровождаются выделением скрытой теплоты рекристаллизации. Предполагалось, что выделение скрытой теплоты рекристаллизации должно способствовать формированию карбидов титана в поверхностных слоях и диффузии углерода в более глубокие слои.

Химический состав поверхностных слоев исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометрах SPECS и ЭС2401, с использованием MgK_{α} -излучения (1253.6 эВ). Энергетическая шкала спектрометра откалибрована по энергиям связи $Au4f_{7/2}$ (84.0 эВ) и $Cu2p_{3/2}$ (932.8 эВ). Контроль зарядки образцов не использовался, так как они обладали достаточной проводимостью. Значение полной ширины на полувысоте (параметр FWHM) пика $Au4f_{7/2}$ составляет 1.0 эВ. Снимались спектры внутренних уровней $Ti2p$, $Al2p$, $V2p_{3/2}$, $N1s$, $O1s$, $C1s$ с шагом 0.2 эВ. Разложение спектров, выделение в них фоновой части (по методу Ширли) и расчет концентраций проводили с помощью компьютерной программы Casa XPS. Послойный элементный анализ осуществлялся травлением поверхности ионами аргона с энергией 4 кэВ и плотностью тока 30 мкА/см². Скорость травления поверхности при данных параметрах ионного пучка составляет ~ 1 нм/мин. Относительная погрешность определения концентрации элементов составляет ± 3 ат. % от измеряемой величины. Точность определения положений точек при построении концентрационных профилей распределения элементов составляет ± 3 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования методом РФЭС показали, что после напыления пленка углерода имела толщину порядка 30–35 нм (рис. 1а). При этом поверхностный слой, содержащий углерод, можно разделить на два слоя. Слой 1, преимущественно состоящий из углерода, и слой 2 – переходный слой (рис. 1а). При этом за начало переходного слоя принималась глубина, начиная с которой концентрация углерода начинала снижаться, а концентрация титана, напротив, возрастать. К концу переходного слоя начинают проявляться легирующие элементы титанового сплава – алюминий и ванадий (рис. 1). При этом их концентрация невысока. Для алюминия она составляет 6 ат. %, а для ванадия 4 ат. %, что соответствует их концентрации в объеме сплава. Поскольку алюминий и ванадий начинают проявляться лишь к концу переходного слоя и, учитывая, что их концентрация по отношению к атомам титана невысока, можно предполагать, что основное влияние на формирование поверхностного слоя будут оказывать именно атомы титана. Глубина слоя 1 для исходной пленки составляет около 20 нм, а слоя 2 – около 50 нм (рис. 1а). В результате ионно-лучевого перемешивания происходит уменьшение толщины слоя с преимущественной концентрацией угле-

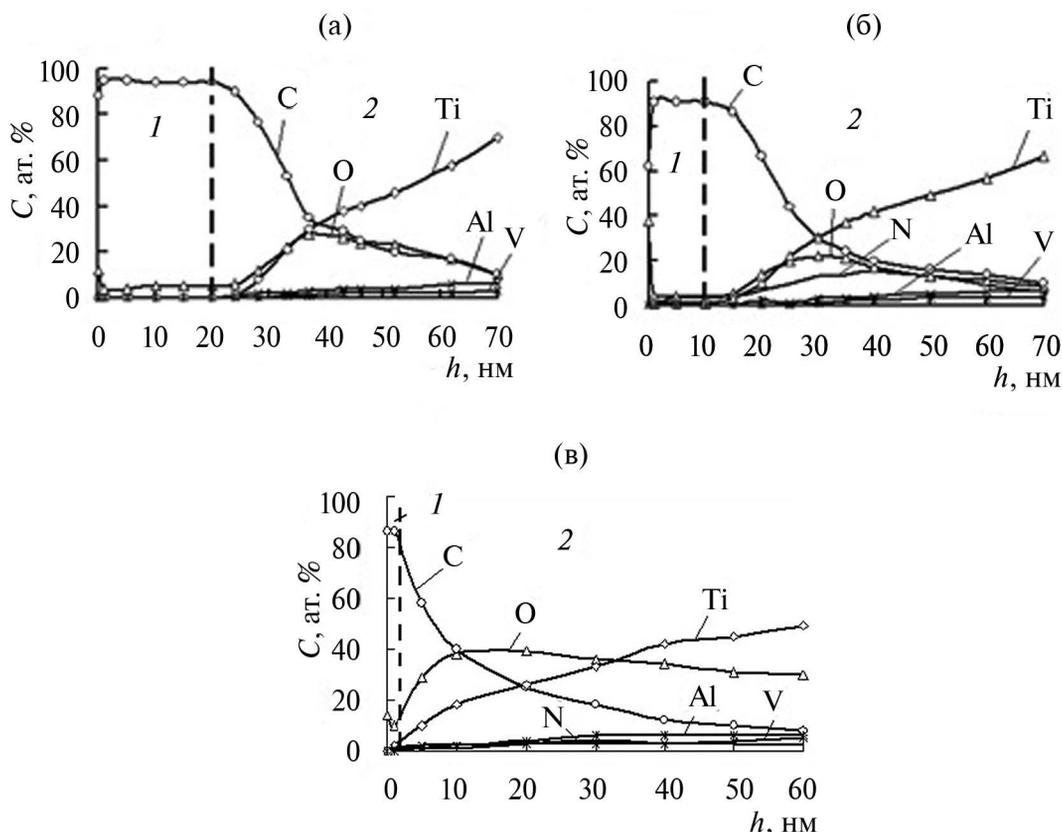


Рис. 1. Профили распределения элементов в приповерхностных слоях образцов с исходно-напыленной пленкой (а), после ее ионно-лучевого перемешивания (б) и после термического воздействия с перемешанной имплантацией ионов N^+ пленкой углерода (в).

рода и увеличение толщины переходного слоя (рис. 1б). Например, толщина слоя 1 уменьшается до порядка 10 нм. Наблюдаемые изменения в распределениях концентрационных профилей титана и углерода являются следствием процессов ионно-лучевого перемешивания, одним из механизмов которого является баллистическое перемешивание [7, 18]. Следует обратить внимание на наличие кислорода в переходной области в образцах как до, так и после ионно-лучевого перемешивания. Как будет показано ниже, наличие кислорода, в том числе в переходной области, и его высокая химическая активность к титану будут определять изменение концентраций элементов в условиях термического воздействия. По всей видимости, из-за высокой химической активности титана к кислороду ионная «чистка» поверхности не позволяет до конца избавиться от кислорода. Распределения элементов в образце после термического воздействия представлены на рис. 1в. Отметим, что слой с преимущественной концентрацией углерода, несмотря на то, что сохраняется, уменьшается до толщины менее 3–5 нм, практически с поверхности и с больши-

ми значениями концентрации (максимальная концентрация 40 ат. %) проявляется кислород, распределение титана начинается также с поверхности и его концентрация растет с увеличением глубины.

Анализируя РФЭ-спектр $C1s$ (рис. 2) образца после термического воздействия можно сделать вывод о том, что химическое состояние углерода не отличается от состояния углерода после ионно-лучевого перемешивания [18, 19]. Оно описывается $C-C$ -связями с sp^2 - (284.6 эВ), sp^3 - (286.0 эВ) гибридизацией валентных электронов, карбидом титана TiC (282.0 эВ) и карбидами титана промежуточного состава (283.2 эВ). Однако следует отметить, что состояние углерода, соответствующее карбидам титана, в этом случае начинает проявляться практически с поверхности. Например, на глубине порядка 5 нм на $C1s$ -спектре уже отчетливо проявляются составляющие, характерные для $Ti-C$ -связей (рис. 2а). По мере увеличения глубины анализируемого слоя интенсивность этих составляющих, а значит и концентрация карбидов титана, увеличивается (рис. 2б).

Анализ РФЭ-спектров N1s (рис. 3) показал, что после термического воздействия образование соединений титана с азотом, характерных для нитридов титана, начинает проявляться также практически с поверхности. Об этом свидетельствует пик с энергией связи 397.1 эВ на спектре N1s [18, 22], полученного с поверхности после травления ионами аргона на глубине порядка 1 нм (рис. 3а). Преобладающие же состояния атомов азота на этой глубине приходятся на C–N-связи с sp^2 - и sp^3 -гибридизацией валентных электронов. По всей видимости, это состояние атомов азота из замещающих позиций атомов углерода в углеродной пленке. Однако следует отметить, что при приближении к переходной области пленка/

подложка, например, на глубине порядка 40 нм, состояние атомов азота, находящихся в соединениях с титаном, является преобладающим (рис. 3б), что свидетельствует о том, что практически вся концентрация азота на этой глубине расходуется на образование нитридов титана.

Если на отдельном графике отобразить профили распределений титана и углерода в образцах до (профили 1 и 2 соответственно) и после термического воздействия (профили 3 и 4 соответственно), то наблюдается существенный сдвиг данных профилей к поверхности после термического воздействия (рис. 4). Это может свидетельствовать о том, что дополнительный нагрев образцов с перемешанной ионной имплантацией пленкой

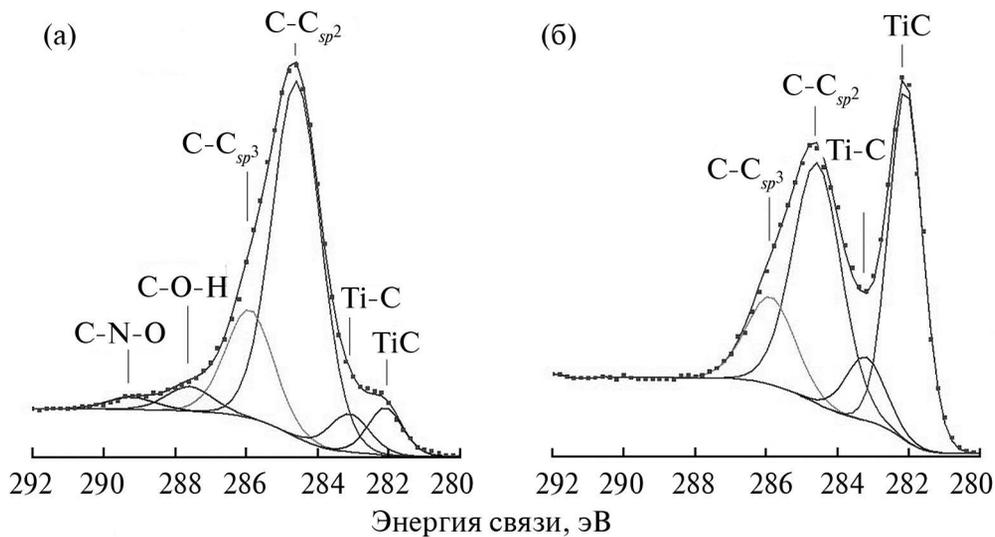


Рис. 2. РФЭ-спектры C1s образца после перемешивания и термического воздействия с глубин 5 (а) и 20 (б) нм.

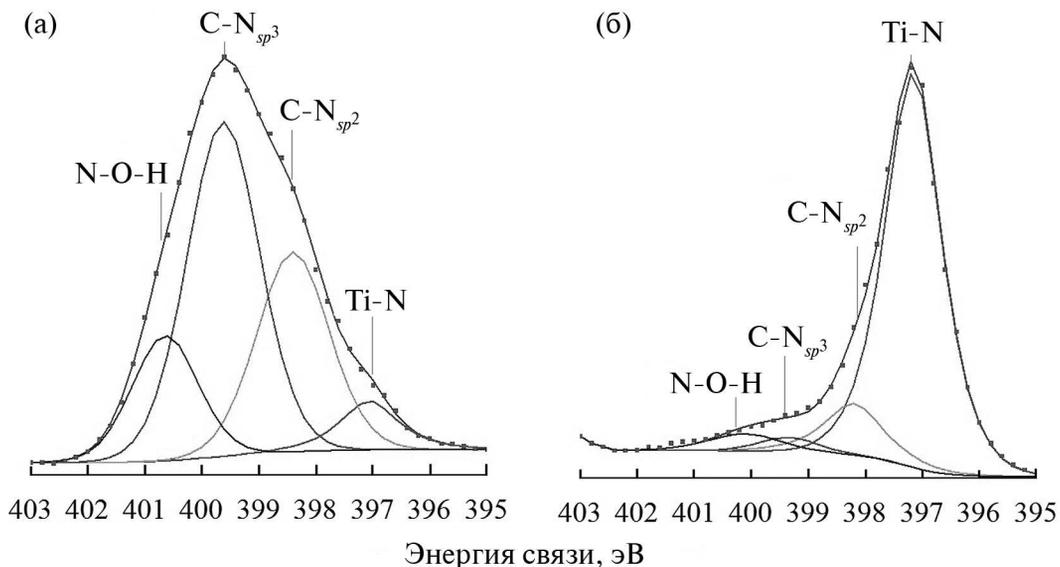


Рис. 3. РФЭ-спектры N1s образца после перемешивания и термического воздействия с глубин 1 (а) и 40 (б) нм.

углерода не приводит к диффузии углерода в более глубокие слои. Напротив, концентрация углерода снижается. Если считать среднее значение концентрации углерода в анализируемом слое, то она уменьшается от порядка 50 ат. % до порядка 38 ат. %. Аналогичные выводы можно сделать и по азоту (рис. 5) — средняя концентрация азота снижается более чем в два раза. Как уже отмечалось выше, концентрация кислорода после термического воздействия возрастает (рис. 6), причем так, что профиль распределения сдвинут к поверхности (рис. 6, профиль 2), а его средняя концентрация возрастает более чем в два раза — от порядка 14 ат. % до порядка 29 ат. %.

Изменение концентрационных профилей элементов в результате термического воздействия свидетельствует о процессах перемешивания, особенно в переходной области пленка/подложка. Однако очевидно, что механизм перемешивания в этом случае отличается от ранее представленного механизма баллистического перемешивания [18]. А именно, существенную роль в процесс перемешивания в данном случае оказывают процессы химического взаимодействия. Вследствие высокой химической активности титана к кислороду и повышения диффузионной подвижности атомов при нагреве происходит перераспределение атомов кислорода и титана в модифицированном слое, сопровождающееся образованием оксидов титана. В этом процессе участвует кислород как из переходной области пленка/подложка, так и из остаточной атмосферы вакуумной камеры. Предполагается, что кислород диффундирует в пленку, взаимодействует с титаном с образованием оксидов титана и “вытягивает” профиль концентрационного распределения титана к поверхности.

Данные предположения подтверждаются РФЭ-спектрами $Ti2p$ (рис. 7). Вид спектра $Ti2p$

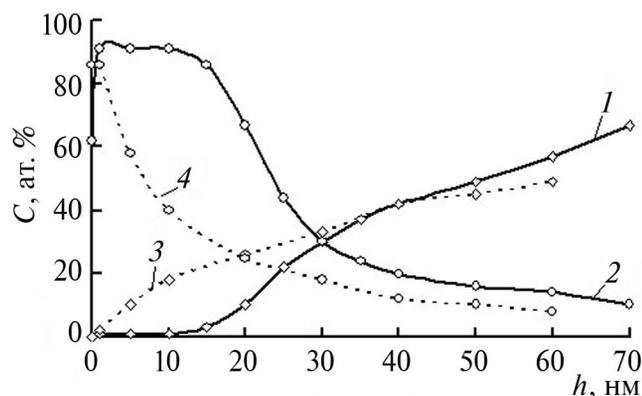


Рис. 4. Профили распределения титана и углерода после ионно-лучевого перемешивания (1 — Ti, 2 — C) и после термического воздействия (3 — Ti, 4 — C).

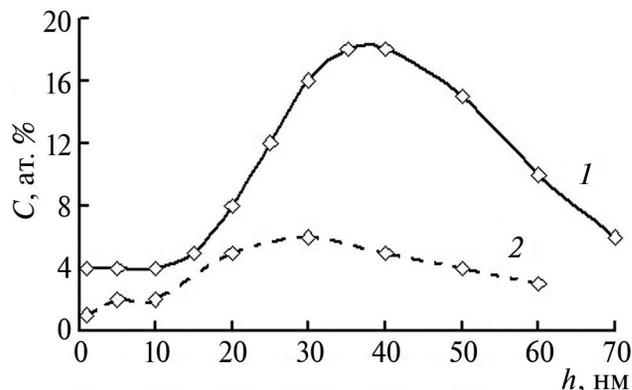


Рис. 5. Профили распределения азота после ионно-лучевого перемешивания (1) и после термического воздействия (2).

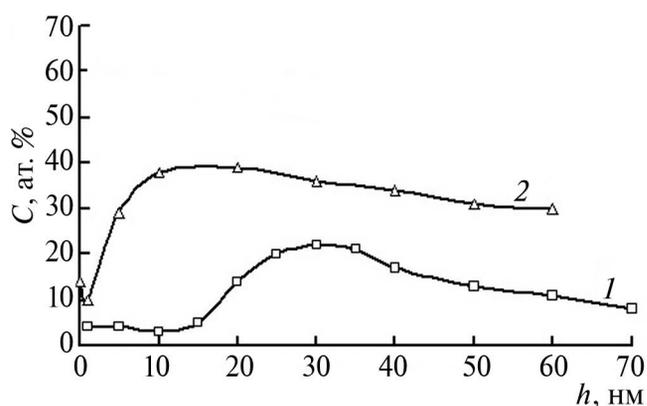


Рис. 6. Профили распределения кислорода после ионно-лучевого перемешивания (1), после термического воздействия образца с перемешанной пленкой углерода (2).

свидетельствует о том, что в тонком поверхностном слое до глубины порядка 10 нм преобладают оксиды титана с наивысшей степенью окисления Ti^{4+} — 459.2 эВ и Ti^{3+} — 456.8 эВ [20, 21]. При приближении к переходной области пленка/подложка преобладает форма титана со степенью окисления Ti^{2+} — 454.3 эВ [21, 22]. Следует заметить, что указанные величины позиций максимума $Ti2p_{3/2}$ не являются абсолютными значениями, они зависят, например, от структурной модификации оксида титана и ряда других факторов. Но в любом случае химический сдвиг спектра $Ti2p_{3/2}$ при переходе от одной степени окисления к другой настолько велик, что валентность металла в оксиде может быть достаточно точно идентифицирована. Таким образом, можно определенно утверждать, что титан в тонком поверхностном слое до глубины порядка 10 нм находится в состоянии Ti^{4+} и Ti^{3+} , что может соответствовать оксидам титана TiO_2 , Ti_2O_3 или оксидам титана с нестехиометрическим составом, а в межфазной области — Ti^{2+} .

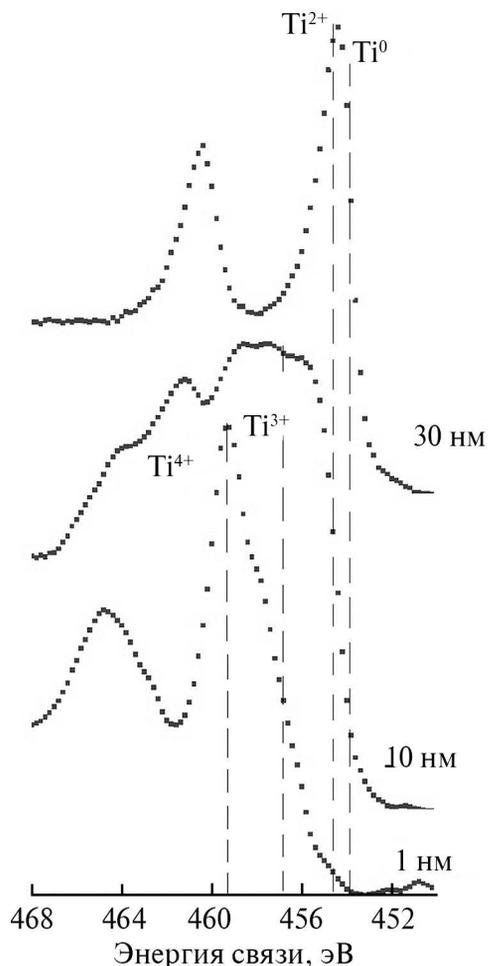


Рис. 7. РФЭ-спектры Ti^{2p} с приповерхностных слоев образца после перемешивания и термической обработки.

Отмечаемые выше уменьшения интегрального содержания углерода и азота в образце после термического воздействия можно объяснить следующим образом. Углерод при достаточно высоких температурах в атмосфере кислорода или азота вступает в реакцию горения с образованием летучих соединений CO , CO_2 или $(CN)_2$ [23]. По всей видимости, при термическом воздействии кислород из остаточной атмосферы вакуума и из переходной области взаимодействует с углеродом из слоя с преимущественной концентрацией, а также с углеродом и азотом из переходной области, образуются соединения CO , CO_2 и $(CN)_2$, которые покидают поверхность образца, уменьшая концентрацию углерода и азота.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние термического воздействия в условиях высокого вакуума на химический состав поверхностных слоев сплава ВТ6 с пере-

мешанной имплантацией ионов N^+ нанопленки углерода. Показано, что в условиях термического воздействия внедрение углерода и азота в более глубокие слои не происходит. Напротив, их концентрация уменьшается, что обусловлено процессами образования летучих соединений CO , CO_2 и $(CN)_2$. Показано, что при термическом воздействии изменения концентрационных профилей распределения элементов в приповерхностных слоях существенным образом определяются процессами химического взаимодействия. Титан в тонком поверхностном слое до глубины порядка 10 нм находится в состоянии со степенями окисления Ti^{4+} и Ti^{3+} , а в переходной области пленка/подложка – Ti^{2+} .

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ № 121030100002-0.

Исследования выполнялись с использованием оборудования ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦ УрО РАН.

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rajabi A., Ghazali M.J., Daud A.R.* // *Material Design*. 2015. V. 67. P. 95. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.10.081>
2. *Калита В.И., Комлев Д.И., Прибытков Г.А. и др.* // *Физика и химия обработки материалов*. 2018. № 3. С. 16. <https://doi.org/10.30791/0015-3214-2018-4-16-27>
3. *Сивков А.А., Герасимов Д.Ю.* // *Физика и химия обработки материалов*. 2017. № 3. С. 33.
4. *Komarov F.F., Konstantinov V.M., Kovalchuk A.V. et al.* // *Wear*. 2016. V. 352. P. 92. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.02.007>
5. *Андреевский Р.А.* // *Успехи химии*. 2005. Т. 74. С. 1163.
6. *Hauert R., Patscheider J.* // *Advanced Engineering Materials*. 2000. V. 2. Iss. 5. P. 247. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1527-2648\(200005\)2:530.CO;2-U](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1527-2648(200005)2:530.CO;2-U)
7. *Kalin B.A., Volkov N.V., Oleinikov I.V.* // *Bulletin of the Russian academy of sciences: physics*. 2012. V. 76. № 6. P. 690. <https://doi.org/10.3103/S1062873812060184>
8. *Комаров Ф.Ф.* *Ионная имплантация в металлы*. М.: Энергоатомиздат., 1990. 262 с.
9. *Jie Jin, Yunbo Chen, Kewei Gao, Xiaolin Huang* // *Applied Surface Science*. 2014. V. 305. P. 93 <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.02.174>

10. *Pogrebnyak A., Kobzev A., Gritsenko B.P. et al.* // Appl. Phys. 2000. V. 87. № 5. P. 2142.
<https://doi.org/10.1063/1.372153>
11. *Анищик В.М., Углов В.В.* Ионная имплантация в инструментальные стали. Минск: БГУ, 2000. 182 с.
12. *Sharkeev Yu.P., Gritsenko B.P., Fortuna S.V., Perry A.J.* // Vacuum. 1999. V. 52. Iss. 3. P. 247.
[https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(98\)00198-5](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(98)00198-5)
13. *Sharkeev Yu.P., Kozlov E.V.* // Surface and Coating Technology. 2002. V. 158–159. P. 219.
[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00212-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00212-8)
14. *Budzynski P.* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2015. V. 342. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2014.09.004>
15. *Овчинников В.В., Макаров Е.В., Гущина Н.В.* // Физика металлов и металловедение. 2019. Т. 120. № 12. С. 1307.
<https://doi.org/10.1134/S001532301912012X>
16. *Баянкин В.Я., Новоселов А.А., Гильмутдинов Ф.З.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. № 2. С. 93.
<https://doi.org/10.7868/S0207352814010089>
17. *Бахарев О.Г., Погребняк А.Д.* // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия: физика твердого тела. 2003. № 1. С. 161.
<https://elibrary.ru/item.asp?id=9028072>
18. *Воробьев В.Л., Гильмутдинов Ф.З., А.В. Сюгаев, Быков П.В., Баянкин В.Я.* // Физика металлов и металловедение. 2020. Т. 121. № 5. С. 509.
<https://doi.org/10.31857/S0015323020050149>
19. *Воробьев В.Л., Гильмутдинов Ф.З., Быков П.В., Баянкин В.Я., Поспелова И.Г., Русских И.Т.* // Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2019. № 10. С. 102
<https://doi.org/10.1134/S0207352819100202>
20. *Гуляев А.П.* Материаловедение. М.: Металлургия, 1986. 544 с.
21. *Нефёдов В.И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. Москва: Химия, 1984. 256 с.
<https://srdata.nist.gov/xps/EnergyTypeValSrch.aspx>
22. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Ленинград: Химия, 1977. 376 с.

The Effect of Thermal Action on the Change in the Chemical Composition of the Surface Layers of a Titanium Alloy, with a Sprayed Carbon Film, after Irradiation with N⁺ Ions

V. L. Vorobyov^{1,*}, P. V. Bykov^{1,}, F. Z. Gilmutdinov¹, V. Ya. Bayankin¹, I. G. Pospelova², V. F. Kobziev³**

¹*Udmurt Federal Research Center UB RAS, Izhevsk, 426067 Russia*

²*Udmurt state agricultural university, Izhevsk, 426067 Russia*

³*Udmurt State University, Izhevsk, 426034 Russia*

**e-mail: Vasily_L.84@udman.ru*

***e-mail: bykovpv@udman.ru*

The effect of thermal exposure under high vacuum conditions on the chemical composition of the surface layers of the VT6 alloy with mixed implantation of N⁺ ions by a carbon film is investigated. It is shown that under the conditions of thermal exposure, the change in the concentration profiles of the distribution of elements is determined by the processes of chemical interaction, in which the diffusion of carbon and nitrogen into deeper layers does not occur. On the contrary, their concentration decreases and this is due to the formation of volatile compounds CO, CO₂ or (CH)₂ under thermal exposure. Titanium in the surface analyzed layer is in an oxidized state with various degrees of oxidation. Up to a depth of about 10 nm, the oxidation state of titanium is Ti⁴⁺ and Ti³⁺, and in the transition region of the film/substrate is Ti²⁺.

Keywords: ion-beam mixing, carbon nanofilms, titanium carbides and carbonitrides, X-ray photoelectron spectroscopy, thermal exposure.

УДК 538.9:536.6:548.4:544.344.015.4

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ И ОБЪЕМОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИСЛОКАЦИЙ ПРИ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ В СПЛАВЕ TiNi С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ

© 2024 г. Ю. С. Нечаев^{a,*}, Е. А. Денисов^b, Н. А. Шурыгина^a, С. И. Синева^c,
А. А. Мисоченко^d, В. В. Столяров^d

^aНаучный центр металловедения и физики металлов, Центральный научно-исследовательский институт
черной металлургии им. И.П. Бардина, Москва, 105005 Россия

^bСанкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^cСанкт-Петербургский политехнический университет, Санкт-Петербург, 195251 Россия

^dИнститут машиноведения им. А.А. Благоднарова РАН, Москва, 101000 Россия

*e-mail: yuri1939@inbox.ru

Поступила в редакцию 22.07.2023 г.

После доработки 28.09.2023 г.

Принята к публикации 28.09.2023 г.

В работе проведен углубленный анализ калориметрических и объемометрических данных для прямых, обратных и деформационных мартенситных превращений в наноструктурированном сплаве $Ti_{49.3}Ni_{50.7}$ с памятью формы. Образцы были получены холодной прокаткой с одновременным действием импульсного тока большой плотности. Применена новая методика обработки калориметрических спектров, с помощью которой впервые детально изучены стадийность и “кинетика” изменения теплосодержания, а также тепловые эффекты (энтальпия отдельных стадий) при прямых и обратных мартенситных превращениях, возникающих под действием температуры. Посредством обработки объемометрических данных, использования теоретических значений плотности дислокаций и элементов классической теории дислокаций показано, что в сплаве $Ti_{49.3}Ni_{50.7}$ с памятью формы, подвергнутом холодной плоской деформации (прокаткой), сопровождаемой воздействием импульсного тока, протекает деформационное мартенситное превращение. Эта трансформация приводит к положительному объемному эффекту ($\Delta V/V \approx 3 \times 10^{-3}$), который в значительной мере может быть обусловлен дислокациями. Продемонстрировано, что возможные вклады дислокаций в энтальпию прямых и обратных мартенситных превращений в сплаве $Ti_{49.3}Ni_{50.7}$ могут и должны быть значительно ниже по абсолютной величине, но противоположными по знаку относительно наблюдаемой энтальпии прямого и обратного мартенситного превращения в данном сплаве.

Ключевые слова: структура, сплав $Ti_{49.3}Ni_{50.7}$, холодная прокатка, импульсный ток; мартенситное превращение, плотность дислокаций, калориметрический спектр, тепловой эффект, энтальпия превращения, объемометрические данные, объемный эффект.

DOI: 10.31857/S1028096024020035, EDN: BDMFCZ

ВВЕДЕНИЕ И ЦЕЛЬ ИССЛЕДОВАНИЯ

Проблема определения плотности дислокаций в металлах и сплавах при мартенситных превращениях до сих пор мало изучена. Экспериментальное определение плотности дислокаций в сплавах на основе железа, в которых имело место мартенситное превращение (при охлаждении), проведено, например, в работах [1–3]. В этих работах получены значения плотности дислокаций порядка 10^{11} см^{-2} . Близкие теоретические

значения плотности дислокаций для сплавов на основе железа, в которых прошло мартенситное превращение (при охлаждении), получены в работе [4], где при анализе использовали волновую модель [5, 6], в которой не принята во внимание роль углерода. Близкие эмпирические значения плотности дислокаций для мартенситных углеродистых сталей получены в аналитических обзорах [7, 8]. В этих работах использовали данные ионно-силовой микроскопии [9] и особое внимание уделяли роли углерода.

В связи с вышеизложенным, настоящая работа посвящена следующим малоизученным аспектам и проблемам.

Оценке возможного вклада дислокаций в объемный эффект ($\Delta V/V > 0$) при деформационном мартенситном превращении в сплаве TiNi с памятью формы, подвергнутом холодной плоской деформации, сопровождаемой воздействием импульсного тока высокой плотности. При анализе использованы объемометрические данные [10, 11] для рассматриваемого сплава, теоретические значения плотности дислокаций [4], а также общепризнанные и экспериментально подтвержденные элементы классической теории дислокаций [12, 13].

Изучению кинетики и стадийности изменения теплосодержания и тепловых эффектов, отвечающих энтальпии отдельных стадий при прямых и обратных мартенситных превращениях при охлаждении или нагреве сплава со скоростью 3 К/мин в интервале 170–370 К. При углубленной обработке калориметрических спектров [10, 11] сплава TiNi с памятью формы использованы элементы методики обработки термодесорбционных спектров водорода для различных материалов [14, 15].

Оценке возможного вклада дислокаций в наблюдаемую энтальпию прямых и обратных мартенситных превращений в сплаве TiNi с памятью формы с использованием теоретических значений плотности дислокаций [4] и элементов классической теории дислокаций [12, 13].

Рассмотрению физики мартенситного превращения в сплаве TiNi с памятью формы в свете научных открытий [16, 17].

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ

Объектом исследования являлся сплав $Ti_{49.3}Ni_{50.7}$ с памятью формы, который может находиться в двух структурных состояниях: крупнозернистом, со средним размером зерен порядка 60 мкм, и наноструктурированном, со средним размером зерен порядка 50 нм. Крупнозернистое состояние сплава получали закалкой образцов (полоски с сечением 2×7 мм²) в воду с 1073 К. Наноструктурированное состояние получали с помощью холодной плоской прокатки (с уменьшением толщины образца с 2 до 0.48 мм, скоростью прокатки 6 см/с, обжатием за проход 50 мкм), сопровождаемой воздействием импульсного тока (плотность тока 160 А/мм², длительность импульса 80 мкс, частота импульсов 1000 Гц), и последующего отжига (при 723 К в течение 1 ч).

Данные электронной микроскопии для сплава (в каждом из состояний), в т.ч. информация

о фазовом составе, представлены в работе [10, рис. 1, 2, 3, 7]; результаты механических испытаний представлены в [10, табл. 3; рис. 6].

Определение температур и тепловых эффектов фазовых переходов в сплаве (в каждом из состояний) проводили с использованием калориметра теплового потока ДСК-111 фирмы Setaram. Нагрев образцов проводили в алюминиевой ампуле на воздухе со скоростью 3 К/мин от комнатной температуры (около 290 К) до 373 К без регистрации теплового потока. Затем выполняли охлаждение образцов от 373 до 173 К и последующий нагрев от 173 до 373 К с той же скоростью 3 К/мин и с регистрацией теплового потока.

Калориметрические спектры для образцов сплава в крупнозернистом и наноструктурированном состояниях представлены в работе [10, рис. 4, 5; табл. 2]. При охлаждении образцов от 373 К до 173 К и последующем нагреве до 373 К на спектрах проявились пики прямого и обратного мартенситного превращения.

Объемометрические данные, полученные посредством определения плотности материала по стандарту ASTM C373-88 (классический метод гидростатического взвешивания) для различного образца сплава в крупнозернистом и наноструктурированном состояниях, представлены в работе [10, табл. 1]. В наноструктурированных образцах, не подвергнутых постдеформационному отжигу, обнаружено проявление “деформационного” мартенситного превращения.

Методология, результаты анализа и интерпретации отмеченных выше данных [10] представлены ниже.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Определение кинетики выделения или поглощения тепловой энергии и суммарных тепловых эффектов при мартенситном превращении сплава TiNi

В настоящей работе полученные ранее калориметрические спектры [10, рис. 4, 5] аппроксимировали гауссианами (рис. 1, 2) и получали, посредством соответствующей обработки гауссианов и экспериментальных калориметрических пиков, кинетические кривые выделения ($q > 0$) или поглощения ($q < 0$) тепловой энергии в образцах, а также суммарные тепловые эффекты (q) и энтальпию процессов ($\Delta H = -q$), отвечающие отдельным гауссианам (рис. 3, табл. 1). Использовали элементы методологии, развитой в [14, 15] для обработки и анализа термодесорбционных спектров водорода в различных материалах.

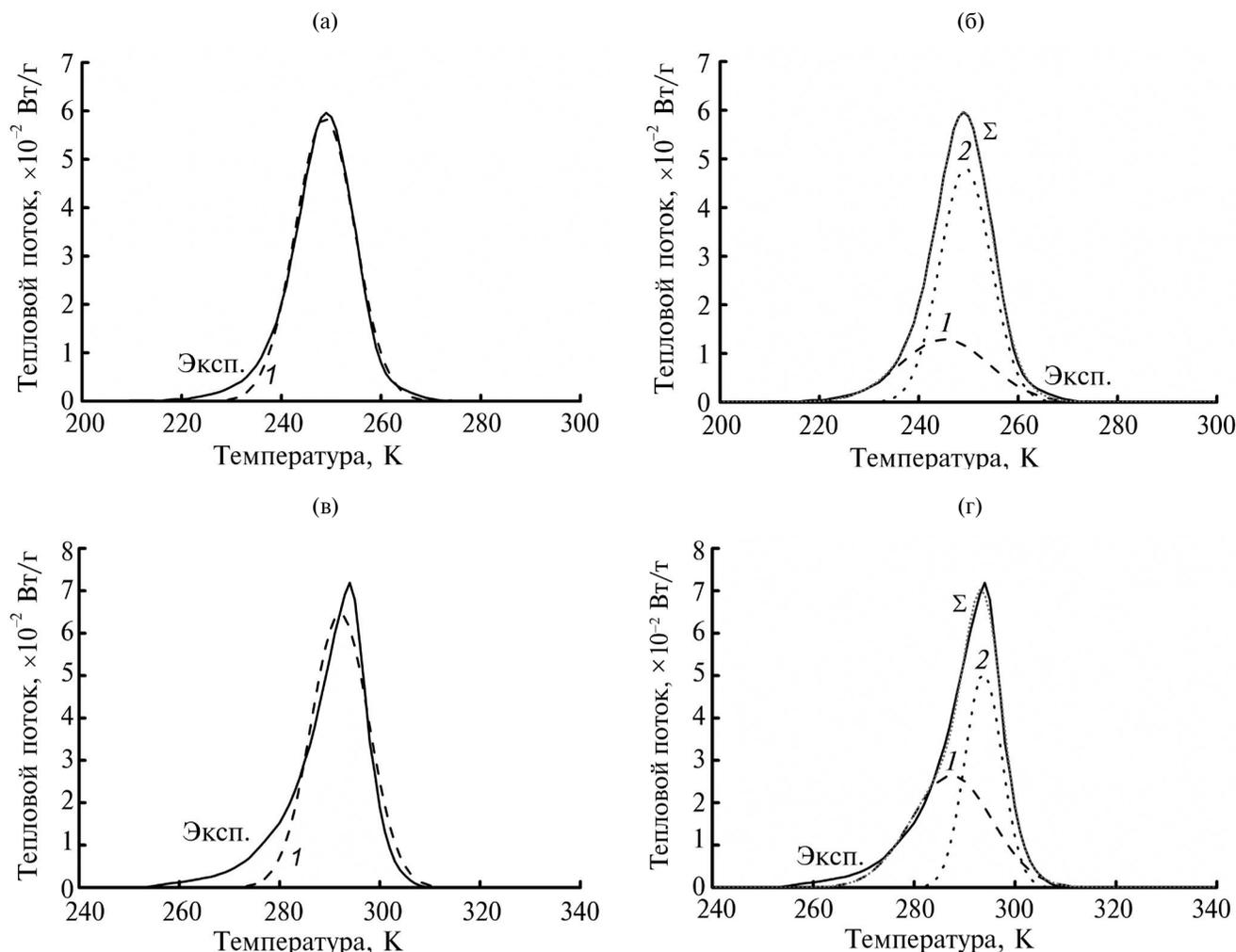


Рис. 1. Аппроксимация гауссианами (методология [14, 15]) калориметрических спектров (пиков) из работы [10, рис. 4]. Номер гауссина на рисунке соответствует номеру в табл. 1, “ Σ ” – сумма гауссианов (серая пунктирная линия), “Эксп.” – экспериментальная кривая (сплошная черная кривая).

Уместно напомнить определение мартенситного превращения как специфического (бездиффузионного) кооперативного превращения [1]. Как отмечено в [4], мартенситное превращение реализуется во многих кристаллических материалах, имеет кооперативный характер и протекает, как правило, с признаками фазового перехода первого рода. Попытки интерпретации гетерогенного зарождения на основе традиционных представлений о существовании квазиравновесных зародышей новой фазы, с одной стороны, не подтверждаются надежными наблюдениями подобных зародышей (проблема ненаблюдаемости зародышей), а с другой стороны, не позволяют адекватно интерпретировать богатую совокупность наблюдаемых особенностей мартенситного превращения, в т.ч. отмечаемую в ряде работ [1–3, 7, 8] высокую плотность дислокаций.

Поэтому представляется целесообразным изучение “кинетики” выделения или поглощения те-

пловой энергии и суммарных тепловых эффектов (энтальпий процессов), отвечающих отдельным пикам (гауссианам) калориметрического спектра, а также оценка возможного вклада дислокаций в энтальпии прямых и обратных мартенситных превращений.

Оценка возможного вклада дислокаций в объемный эффект при деформационном мартенситном превращении

Вклад дислокаций в объемный эффект, определяемый из объемметрических данных в работе [10, табл. 1], можно оценить как:

$$\Delta V/V \approx \rho b^2, \quad (1)$$

где b – величина наименьшего вектора Бюргерса для мартенситной фазы, $\rho \approx 10^{10} - 10^{12} \text{ см}^{-2}$ – теоретические значения плотности дислокаций [4]. Отсюда можно получить величину ($\Delta V/V \approx 3 \times 10^{-3}$),

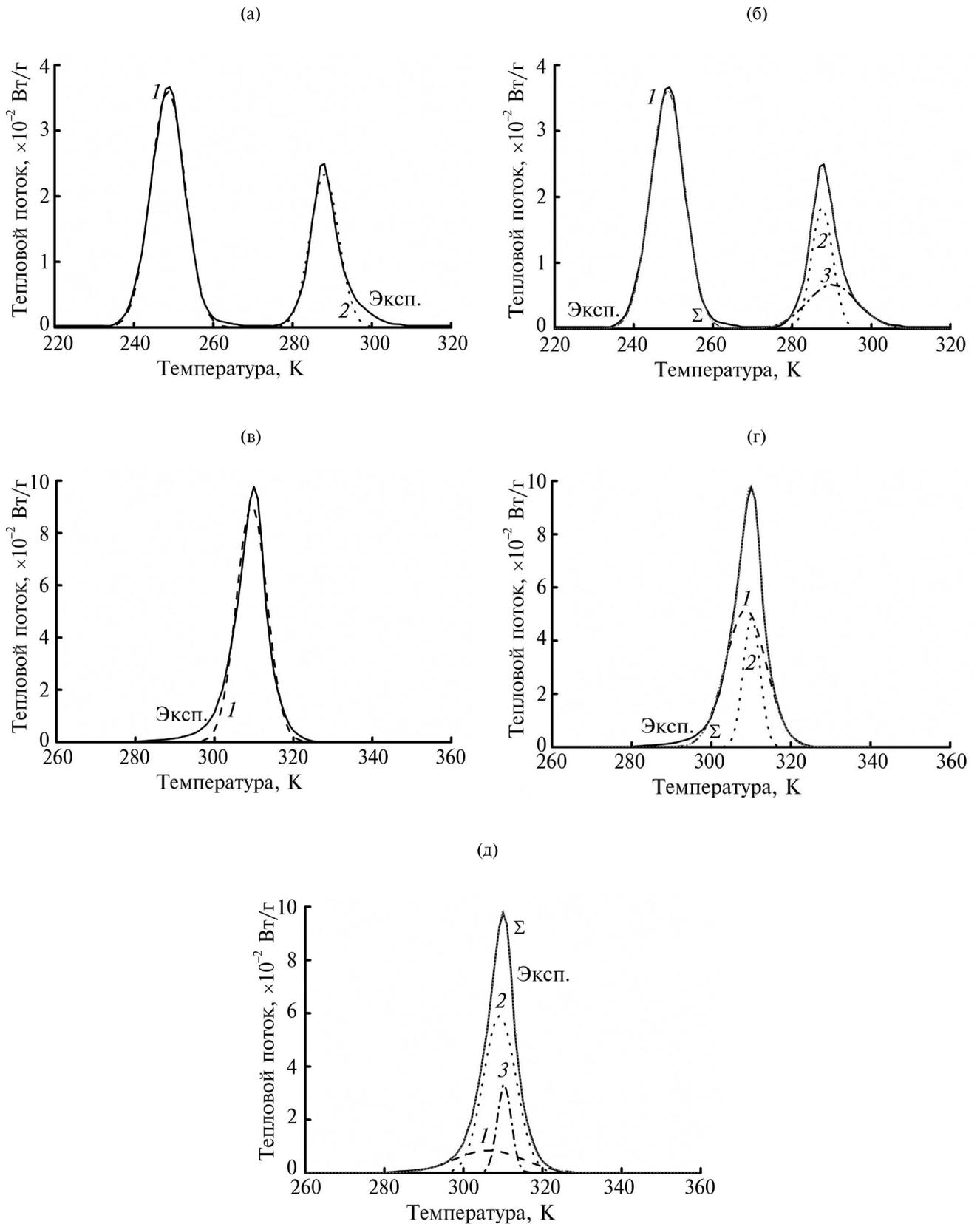


Рис. 2. Аппроксимация гауссианами (методология [14, 15]) калориметрических спектров (пиков) из работы [10, рис. 5]. Номер гауссиана на рисунке соответствует номеру в табл. 1, “Σ” – сумма гауссианов (серая пунктирная линия); “Эксп.” – экспериментальная кривая (сплошная черная кривая).

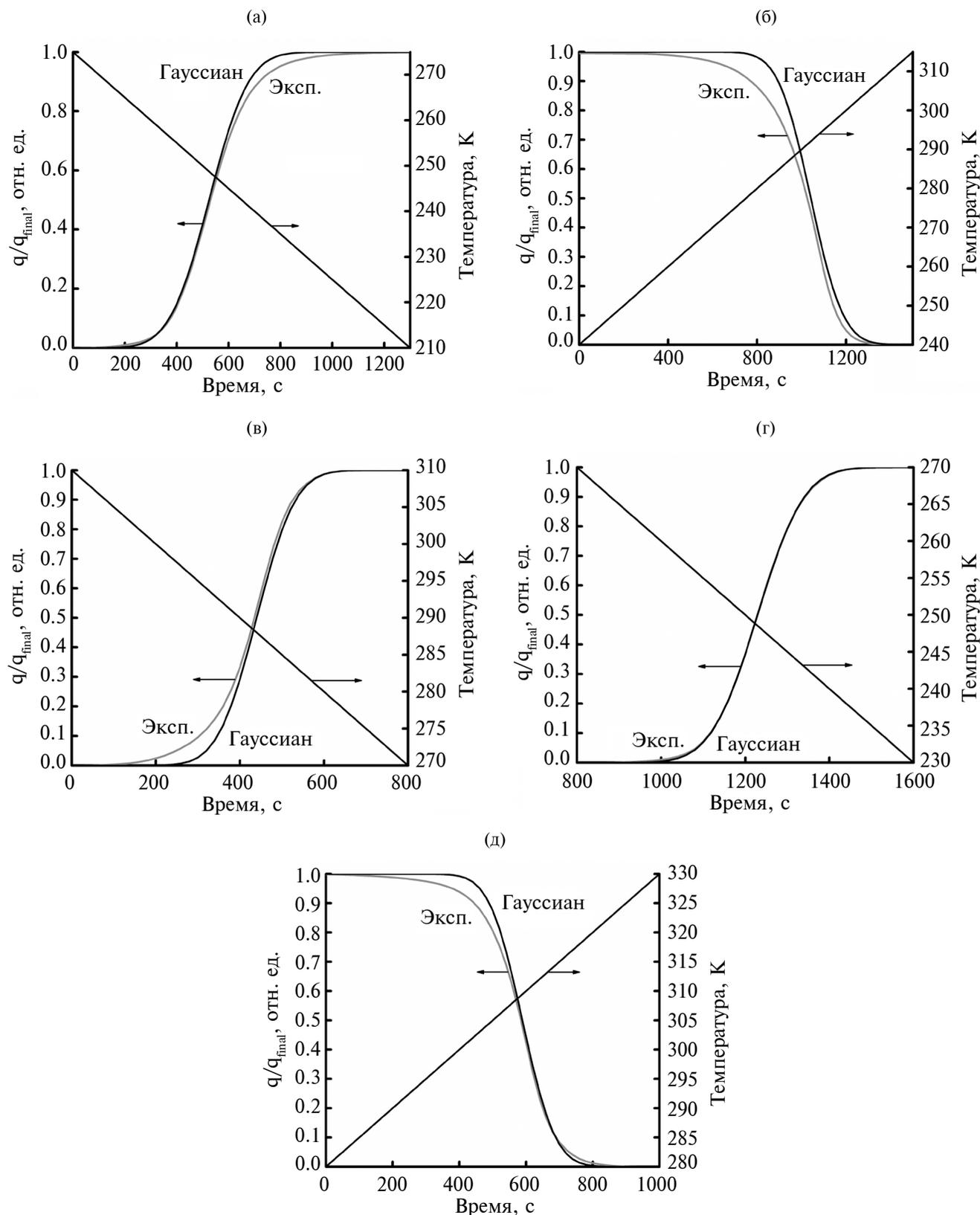


Рис. 3. Определение (из рис. 1а, 1в, 2а, 2в) кинетических кривых (методология [14, 15]) изменения теплосодержания в сплаве $\text{Ti}_{49.3}\text{Ni}_{50.7}$ с памятью формы при прямых и обратных мартенситных превращениях при охлаждении или нагреве с постоянной скоростью (3 К/мин) в интервале 170–370 К. “Эксп.” – экспериментальная кривая (серая сплошная линия), “Гауссиан” – результат обработки гауссиана (черная сплошная линия).

Таблица 1. Результаты аппроксимации гауссианами калориметрических спектров [10, рис. 4, 5]: A – аустенит; M – мартенсит; R – “промежуточный” мартенсит; T_{\max} – температура наибольшего теплового потока для данного гауссиана; γ – доля спектра, отвечающая данному гауссиану; q – тепловой эффект процесса ($q > 0$ при выделении тепла); ΔH – энтальпия процесса

Номер гауссиана на рис., (номер рис.), процесс	T_{\max} , К	γ	$q = -\Delta H$, Дж/г	$q = -\Delta H$, Дж/г [10]
I , (1а), $A \rightarrow M$ [10]	249	~1.0	17.5	17.9
I , (1б)	245	0.32	5.8	–
2 , (1б)	249	0.68	12.3	–
I , (1в), $M \rightarrow A$ [10]	292	~1.0	–18.6	–21.0
I , (1г)	287	0.53	–10.6	–
2 , (1г)	294	0.47	–9.3	–
I , (2а), $R \rightarrow M$ [10]	248	0.65	7.8	7.9
2 , (2а), $A \rightarrow R$ [10]	288	0.35	4.2	4.7
I , (2б), $R \rightarrow M$ [10]	248	0.63	7.8	7.9
2 , (2б)	288	0.20	2.5	–
3 , (2б)	290	0.17	2.1	–
I , (2в), $A \rightarrow M$ [10]	309	~1.0	–17.5	–18.4
I , (2г)	309	0.72	–13.2	–
2 , (2г)	310	0.28	–5.2	–
I , (2д)	306	0.19	–3.7	–
2 , (2д)	309	0.65	–12.2	–
3 , (2д)	310	0.16	–3.0	–

близкую к определяемой из объемометрических данных [10].

Принимая во внимание представленные в [10] данные растровой и просвечивающей электронной микроскопии и результаты механических испытаний, а также результаты [17–23], можно предполагать, что дислокации локализованы в нанобластях вблизи границ зерен. Следует отметить, что локальная плотность дислокаций может достигать предельных значений, близких к таковым в нанобластях предельно неравновесных границ зерен в металлических материалах, подвергнутых интенсивному деформированию [17–22].

Следует отметить, что физика мартенситных превращений в Ti–Ni сплавах с памятью формы в значительной мере отвечает явлению термоупругого равновесия при фазовых превращениях мартенситного типа – эффекту Курдюмова [16], а также явлению образования в поликристаллах неравновесных границ зерен при поглощении ими решеточных дислокаций [17].

Обсуждение стадийности и тепловых эффектов (энтальпии) отдельных стадий

В настоящей работе полагали, что тепловой эффект процесса (стадии) равен энтальпии процесса,

но с противоположным знаком ($q = -\Delta H$), как это принято в термохимии, где q рассматривают в качестве одного из продуктов реакции. Анализ результатов, представленных в табл. 1 и на рис. 1, 2, приводит к следующим промежуточным выводам.

Для крупнозернистых образцов при их охлаждении [10, рис. 4] наблюдаемый положительный калориметрический пик $q_{\text{пик}} = 17.9$ Дж/г [10, табл. 2], который соответствует выделению тепла, целесообразно аппроксимировать двумя гауссианами (рис. 1б, табл. 1) с положительными тепловыми эффектами ($q_{\text{Г1}} = 5.8$ Дж/г и $q_{\text{Г2}} = 12.3$ Дж/г), сумма которых (18.1 Дж/г) близка к значению $q_{\text{пик}}$. Это отвечает двухстадийному процессу. Наблюдаемый для крупнозернистых образцов при их нагреве [10, рис. 4] отрицательный (поглощение тепла) калориметрический пик $q_{\text{пик}} = -21.0$ Дж/г [10, табл. 2], который соответствует поглощению тепла, целесообразно аппроксимировать также двумя гауссианами (рис. 1г, табл. 1) с отрицательными тепловыми эффектами ($q_{\text{Г1}} = -10.6$ Дж/г и $q_{\text{Г2}} = -9.3$ Дж/г), сумма которых (–19.9 Дж/г) близка к $q_{\text{пик}}$.

Для наноструктурированных образцов при их охлаждении [10, рис. 5] два наблюдаемых

положительных калориметрических пика $q_{\text{пик1}} = 7.9$ Дж/г и $q_{\text{пик2}} = 4.7$ Дж/г [10, табл. 2] целесообразно аппроксимировать тремя гауссианами, т.е. рассматривать как трехстадийный процесс (рис. 2б, табл. 1) с положительными тепловыми эффектами ($q_{\Gamma_1} = 7.8$ Дж/г, $q_{\Gamma_2} = 2.5$ Дж/г и $q_{\Gamma_3} = 2.1$ Дж/г). Отметим, что величина q_{Γ_1} близка к величине $q_{\text{пик1}}$, а сумма величин q_{Γ_2} и q_{Γ_3} близка к величине $q_{\text{пик2}}$. Наблюдаемый для наноструктурированных образцов при их нагреве [10, рис. 5] отрицательный калориметрический пик $q_{\text{пик}} = -18.4$ Дж/г [10, табл. 2] целесообразно описать двумя гауссианами (рис. 2г, табл. 1) с отрицательными тепловыми эффектами ($q_{\Gamma_1} = -13.2$ Дж/г и $q_{\Gamma_2} = -5.2$ Дж/г), сумма которых (-18.4 Дж/г) соответствует $q_{\text{пик}}$.

Следует отметить, что суммарные тепловые эффекты при охлаждении крупнозернистых и наноструктурированных образцов (18.1 и 12.4 Дж/г соответственно) существенно меньше по абсолютной величине, чем таковые при нагреве этих же образцов (-19.9 и -18.4 Дж/г соответственно).

Отмеченные выше аспекты подтверждают целесообразность рассмотрения стадийности процессов и показывает необходимость их дальнейших исследований. Вместе с тем, следует отметить, что полученные значения энтальпии прямого и обратного мартенситного превращений (табл. 1) согласуются (как по абсолютной величине, так и по знаку) с результатами работ [24, 25].

Оценка возможного вклада дислокаций в энтальпию мартенситного превращения

Оценку вклада дислокаций можно сделать при помощи выражения:

$$q_{\text{disl}} = -\Delta H_{\text{disl}} \approx \rho/(\mu b^2), \quad (2)$$

где μ – модуль сдвига для мартенситной фазы; (μb^2) – основная составляющая энергии дислокации единичной длины [12, 13]; $\rho \approx 10^{10} - 10^{12}$ см $^{-2}$ – теоретические значения плотности дислокаций [4].

Отсюда можно получить значения $q_{\text{disl}} = -\Delta H_{\text{disl}}$ для прямого и обратного превращений, близкие по величине, но противоположные по знаку к значениям $q = -\Delta H$, представленным в табл. 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые детально изучены для сплава $\text{Ti}_{49.3}\text{Ni}_{50.7}$ с памятью формы стадийность и “кинетика” изменения теплосодержания, а также тепловые эффекты (энтальпия) отдельных стадий для прямых и обратных мартенситных превращений при охлаждении или нагреве с постоянной скоростью в интервале 170–370 К.

Использование теоретических значений плотности дислокаций и элементов классической теории дислокаций показало, что вклады дислокаций в энтальпии прямых и обратных мартенситных превращений в исследованном сплаве могут и должны быть значительно ниже по абсолютной величине, но противоположными по знаку наблюдаемым энтальпии прямого и обратного мартенситного превращения в этом сплаве.

Обработка объеметрических данных, а также использование теоретических значений плотности дислокаций и элементов классической теории дислокаций позволили выявить, что в сплаве $\text{Ti}_{49.3}\text{Ni}_{50.7}$ с памятью формы, подвергнутом холодной плоской деформации (прокаткой), сопровождаемой воздействием импульсного тока, протекает деформационное мартенситное превращение, приводящее к существенному увеличению объема образца, или объемному эффекту ($\Delta V/V \approx 3 \times 10^{-3}$), который в значительной мере может быть обусловлен дислокациями.

Показано, что физика рассматриваемых процессов в определенной мере согласуется с изложенными в работах [16, 17] явлениями.

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Превращения в железе и стали. М.: Наука, 1977. 240 с.
2. Этерашвили Т.В., Утевский Л.М., Спасский М.Н. // ФММ. 1979. Т. 49. С. 807.
3. Родионов Д.П., Счастливец В.М. Стальные монокристаллы. Екатеринбург: УрО РАН, 1996. 275 с.
4. Кащенко М.П., Кащенко Н.М., Чащина В.Г. // ФТТ. 2019. Т. 61. Вып. 12. С. 2274. <https://doi.org/10.21883/FTT.2019.12.48532.04ks>
5. Кащенко М.П. Волновая модель роста мартенсита при γ - α превращении в сплавах на основе железа. Изд. 2-е. М.–Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”. Ижевский институт компьютерных исследований, 2010. 280 с.
6. Кащенко М.П., Чащина В.Г. Динамическая модель формирования двойникованных мартенситных кристаллов при γ - α превращении в сплавах на основе железа. Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2009. 98 с.
7. Нечаев Ю.С. // УФН. 2008. Т. 178. № 7. С. 709. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0178.200807b.0709>
8. Нечаев Ю.С. // УФН. 2011. Т. 181. № 5. С. 483. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0181.201105b.0483>
9. Wild J., Cerezo A., Smith G.D.W. // Scripta Mater. 2000. V. 43. P. 39. [https://www.doi.org/10.1016/S1359-6462\(00\)00361-4](https://www.doi.org/10.1016/S1359-6462(00)00361-4)
10. Misochenko A.A., Kumar J.V.T., Jayaprakasam S., Padmanabhan K.A., Stolyarov V.V. // Defect and

- Diffusion Forum. 2018. V. 385. P. 169.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.385.169>
11. *Потанова А.А. (Мисоченко А.А.)*. Структура и свойства конструкционных сплавов на основе TiNi, подвергнутых прокатке с импульсным током. Дис. канд. технических наук: 05.16.09. Москва, МГУ, 2014. 141 с.
 12. *Фридель Ж.* Дислокации. М.: Мир, 1967. 660 с.
 13. *Хирт Дж., Лоте И.* Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 600 с.
 14. *Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Cheretaeva A.O., Kuznetsov V.L., Öchsner A., Kostikova E.K., Zai-ka Yu.V.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 46. P. 25030.
<https://www.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.242>
 15. *Нечаев Ю.С., Александрова Н.М., Шурыгина Н.А., Черетаева А.О., Денисов Е.А., Костикова Е.К.* // Известия РАН. Серия Физическая. 2021. Т. 85. № 7. С. 918.
<https://www.doi.org/10.31857/S0367676521070164>
 16. Научное открытие 239 (СССР). Явление термоупругого равновесия при фазовых превращениях мартенситного типа – эффект Курдюмова. / Курдюмов Г.В., Хандрос Л.Г. // Б.О.И. 1980.
 17. Научное открытие 339 (СССР). Явление образования в поликристаллах неравновесных границ зерен при поглощении ими решеточных дислокаций. / Кайбышев О.А., Валиев Р.З. // Б.О.И. 1987. № 7.
 18. *Nechaev Yu.S.* // Defect and Diffusion Forum. 2018. V. 385. P. 120.
 19. *Sundeev R.V., Shalimova A.V., Glezer A.M., Nosova G.I., Gorshenkov M.V., Pechina E.A., Glezer A.A.* // Mater. Sci. Eng. A. 2017. V. 679. P. 1.
 20. *Divinski S.V., Reglitz G., Rösner H., Wilde G., Estrin Y.* // Acta Materialia. 2011. V. 59. Iss. 5. P. 1974.
 21. *Валиев Р.З., Кайбышев О.А.* // Доклады АН СССР. 1980. Т. 239. С. 91.
 22. *Валиев Р.З., Кайбышев О.А.* // Доклады АН СССР. 1977. Т. 236. № 2. С. 339.
 23. *Zhang Q., Song W.P., Li X.H., Stolyarov V.V., Zhang X.Y.* // Mater. Sci. Technol. 2016. V. 32. P. 1200.
<https://www.doi.org/10.1080/02670836.2015.1114206>
 24. *Гюнтер В.Э., Матюнин А.Н., Монасевич Л.А.* // ИПФ. 1993. № 1. С. 42.
 25. *Егоров С.А., Волков А.Е.* // Журнал технической физики. 2017. Т. 87. В. 2. С. 204.

Calorimetric and Volumetric Studies of Dislocations During Martensitic Transformations in Shape Memory TiNi Alloy

Yu. S. Nechaev^{1,*}, E. A. Denisov², N. A. Shurygina¹, S. I. Sineva³, A. A. Misochenko⁴, V. V. Stolyarov⁴

¹Scientific Center of Metals Science and Physics, I.P. Bardin Central Research Institute for Ferrous Metallurgy, Moscow, 105005 Russia

²Physics Department, St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

³Physics Department, St. Petersburg Polytechnical University, St. Petersburg, 195251 Russia

⁴Blagonravov Mechanical Engineering Research Institute of RAS, Moscow, 101000 Russia

*e-mail: yuri1939@inbox.ru

Based on the use of appropriate approaches, methods and results of the analysis of a number of topical problems of physical materials science, an in-depth analysis has been done of calorimetric and volumetric data for direct, reverse and deformation martensitic transformations in a nanostructured Ti_{49.3}Ni_{50.7} shape memory alloy obtained by cold rolling with simultaneous action of pulsed high density current. For the first time, by applying a new technique for processing calorimetric spectra (peaks), the staging and “kinetics” of changes in heat content, as well as thermal effects (enthalpies of individual stages) during direct and reverse martensitic transformations during cooling or heating of samples at a constant rate (3 × K/min) in the range 170–370 K as been done. It is shown, by processing volumetric data, using theoretical values of the dislocation density and elements of the classical theory of dislocations, that in the Ti_{49.3}Ni_{50.7} shape memory alloy subjected to cold deformation accompanied by the action of a pulsed current, a deformation martensitic transformation occurs, leading to a positive volume effect ($\Delta V/V \approx 3 \times 10^{-3}$), which can be largely due to dislocations. It is shown, by applying the theoretical values of the dislocation density and elements of the classical theory of dislocations, that the possible contributions of dislocations to the enthalpies of direct and reverse martensitic transformations (in the Ti_{49.3}Ni_{50.7} alloy) can and should be significantly lower in absolute value, but opposite in sign to the observed enthalpies of direct and reverse martensitic transformation in a given alloy. It is shown that the physics of the processes under consideration is contained to a certain extent in scientific discoveries No. 239 “The phenomenon of thermoelastic equilibrium during phase transformations of the martensitic type – the Kurdyumov effect” and No. 339 “The phenomenon of the formation of non-equilibrium grain boundaries in polycrystals when they absorb lattice dislocations”.

Keywords: structure, Ti_{49.3}Ni_{50.7} alloy, cold rolling, pulsed current; martensitic transformation; dislocation density; calorimetric spectrum, thermal effect, enthalpy of transformation; volumetric data, volumetric effect.

УДК 537.9

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ ТИТАНА С ПОВЕРХНОСТЬЮ СОВЕРШЕННЫХ И ДЕФЕКТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

© 2024 г. С. А. Созыкин^{а,*}, В. П. Бескачко^а

^аЮжно-Уральский государственный университет, Челябинск, 454080 Россия

*e-mail: sozykinsa@susu.ru

Поступила в редакцию 21.06.2023 г.

После доработки 30.08.2023 г.

Принята к публикации 30.08.2023 г.

Диспергирование атомов металлов по поверхности 1D- и 2D-углеродных систем – наиболее доступный способ управления их свойствами, привлекательными для многих приложений в электронике, энергетике, катализе. В работе методами компьютерного моделирования из первых принципов, базирующимися на теории функционала электронной плотности, исследованы особенности взаимодействия атомов титана с поверхностью углеродных нанотрубок, вызванные присутствием на этих поверхностях структурных дефектов разного рода. Для исследования выбраны нанотрубки (7, 7) и (11, 0) с близкими диаметрами (≈ 1 нм), но с проводимостью разных типов: металлической и полупроводниковой соответственно. Изучали три вида дефектов: одиночную вакансию, двойную вакансию и топологический дефект. Рассматривали две возможные ориентации дефекта каждого вида относительно оси трубки. В основном использовали базис атомоподобных орбиталей (пакет SIESTA), а в некоторых тестовых расчетах также и базис плоских волн (пакет VASP). Вычислительные эксперименты показали, что энергия связи атомов Ti с бездефектной нанотрубкой всегда меньше, чем с дефектными, независимо от использованного приближения для обменно-корреляционного функционала (LDA или GGA). Значения энергии связи, предсказываемые в приближении LDA, заметно больше, чем в приближении GGA (до $\sim 15\%$ для трубки (7, 7), и до $\sim 50\%$ для трубки (11, 0)). Самая сильная связь возникает при адсорбции титана на нанотрубке с одиночной вакансией; возникающую конфигурацию можно рассматривать как дефект замещения одного атома углерода атомом титана.

Ключевые слова: энергия образования дефекта, энергия связи, зонная щель, плотность состояний, спиновые состояния, моделирование из первых принципов, метод функционала плотности.

DOI: 10.31857/S1028096024020041, EDN: BDCTJA

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки (УНТ) находят множество применений в различных областях науки и техники: в электронике (межсоединения, каналы полевых транзисторов, наноантенны) [1], в материаловедении (композиты с разнообразными механическими, электрическими и оптическими свойствами), в сенсорике (датчики множества параметров окружающей среды), в медицине и других областях. Одной из таких областей является “зеленая” энергетика, в которой УНТ и их аналоги рассматривают как перспективные материалы для накопления и хранения энергии в экологически чистой форме – электрической (в электрических аккумуляторах) или химической (в хранилищах водорода). Сами по себе УНТ

на практике не самый лучший материал для хранения молекулярного водорода из-за слишком малой энергии (физической) связи молекулы H_2 с углеродным каркасом трубки (~ 40 мэВ) и вытекающими отсюда высокими требованиями к термодинамическим условиям хранения (криогенные температуры, давления в сотни атмосфер). Существуют материалы, гидриды металлов, в которых энергия (химической) связи гораздо выше ~ 1 эВ. Они прочно связывают водород, но отдают его, когда потребуется, с большим трудом – при температурах в сотни градусов Цельсия. Известно, что энергия связи молекул H_2 , при которой материал хранилища будет привлекателен на практике, лежит в интервале 200–600 мэВ, т.е. там, где невозможна ни физи-

ческая, ни химическая адсорбция водорода [2]. В этом состоит одна из проблем, которую нужно решить. Есть и другие – материал должен обладать достаточной водородной емкостью (не меньше 6–7 масс. % водорода), устойчивостью к многократным циклам зарядки–разрядки. В решении этих проблем УНТ имеют несомненные преимущества, от которых трудно отказаться: большую удельную поверхность, высокую прочность и химическую стойкость, низкую массовую плотность. Однако этого недостаточно: необходимо найти способ управлять энергией связи водорода с углеродным каркасом так, чтобы эта энергия лежала в нужном интервале. Иначе как создать на поверхности трубки центры адсорбции, более активные по сравнению с ее естественными центрами? В принципе, ответ давно известен: нужно на поверхности сорбента создать неоднородности в виде структурных дефектов или/и сильно связанных с этой поверхностью сторонних атомов (декорировать поверхность). Весь вопрос в том, каких дефектов и каких атомов. Собственно, вокруг этих вопросов и сосредоточена деятельность исследователей, ищущих лучшие материалы для приложений, упомянутых выше, и не только их.

Заметим, что существует и третий способ управления свойствами низкоразмерных систем – использование структурных аналогов кристаллических аллотропов углерода иной химической природы, в частности, нанотрубок SiC [3], BN [4, 5] и других. Однако “тюнинг” этих свойств под конкретное приложение достигается теми же средствами, что и выше, – структурные дефекты и декор.

Экспериментальные и теоретические исследования взаимодействия сторонних атомов с поверхностью УНТ начались вскоре после их открытия. Эксперименты показали [6], что в большинстве случаев осаждение металлов (Au, Al, Pd и Fe) на поверхности трубки приводит к образованию дискретных наночастиц из-за слабого взаимодействия между металлами и нанотрубками. Исключение составляет титан, который способен создавать сплошное покрытие из-за сильного взаимодействия с углеродом. Однако в первых компьютерных экспериментах (например, [7]) было показано, что энергия связи атомов Ti с трубкой отнюдь не рекордная (2.9 эВ) и несколько меньше, чем атомов Fe (3.1 эВ). Среди данных, приведенных в [7], найдутся и металлы, энергия связи атомов которых существенно больше, чем для Ti, например, Cr, Mn, Mo (3.7, 3.4 и 4.6 эВ соответственно). Поэтому “сила связи” атома с трубкой, если ее оценивать по энергии связи, не является единственным фактором, определяющим морфологию адсорбата на поверхности трубки. Вторым

фактором, конкурирующим с первым, является, как известно, энергия когезии в объемной фазе металла как мера взаимодействия атомов металла друг с другом. Есть и другие факторы, которые необходимо учесть при оценке сценариев распределения примесных атомов на поверхности трубки [8]. Как бы то ни было, реализация почти любого сценария представляет интерес для определенных приложений. Например, сплошное пленочное покрытие, как в случае с Ti, играет роль буферного слоя, который предоставляет множество возможностей для дальнейшей функционализации комплекса УНТ + Ti – покрытия его слоями других металлов (нанопроволоки диаметром менее 10 нм), сплавами и соединениями, обладающими специальными свойствами (магнитными, сверхпроводящими, оптическими). Другой предельный случай, когда сторонние атомы равномерно диспергированы по поверхности трубки и не образуют на ней сколь-нибудь связанных систем (кластеров, островков или других образований, указывающих на возможность образования сплошной поверхностной или объемной фаз), весьма привлекателен для приложений, использующих сорбционные свойства поверхностей: извлечения полезных или, наоборот, вредных примесей из окружающей среды, накопления и хранения носителей энергии в электрической или химической форме (электрические аккумуляторы и хранилища водорода). Покрытия в виде кластеров или наночастиц привлекают интерес в связи с использованием каталитических процессов разного рода.

Возможность диспергировать атомы Ti по поверхности УНТ за счет создания более активных центров адсорбции на топологических дефектах типа Стоуна–Уэйльса (Stone–Wales) и одиночной вакансии была рассмотрена методом компьютерного моделирования в [9]. На примере трубки (8, 0) было показано, что энергия связи атомов Ti с дефектами Стоуна–Уэйльса хотя и заметно увеличивается, но не настолько, чтобы исключить возможность коалесценции этих атомов. Эта возможность исключается, если атом Ti адсорбируется на дефекте типа вакансии. В таком состоянии он способен адсорбировать до пяти молекул H₂. Позднее подобные же расчеты были выполнены для Ca на примере трубки (7, 7) с дефектами Стоуна–Уэйльса, моно- и дивакансии [10]. Оказалось, что во всех случаях присутствие дефектов позволяет предотвратить коалесценцию атомов Ca, но не позволяет достичь желаемой энергии связи Ca–H₂. В [11] авторы вновь рассмотрели адсорбцию титана на одностенных УНТ, содержащих дефекты Стоуна–Уэйльса типа

(5–8) и дефект замещения двух атомов С одним атомом Ti. Они обнаружили четыре стабильные конфигурации, в которых атом Ti располагался на шестичленном кольце, на пяти- и восьмичленных кольцах дефекта Стоуна–Уэйльса и одну с дефектом замещения. Этот результат, кажется, противоречит данным [9], возможно из-за того, что в [11] стабильность расположения атома примеси на дефекте оценена по его энергии когезии – энергии, необходимой для разрыва связи между этим атомом и дефектной структурой, а не по склонности примесных атомов к коалесценции. Интересный способ подавить склонность атомов Ti к коалесценции был предложен в [12] – метод парного легирования титаном поверхности УНТ. Он не требует присутствия каких-либо дефектов на трубке, но требует, чтобы ее поверхность заселяли пары атомов титана (димеры). Тяга к коалесценции одного из этих атомов частично компенсируется взаимодействием со вторым атомом той же пары. Среди десятка рассмотренных авторами конфигураций четыре отвечают требованиям по энергии связи и количеству адсорбируемых молекул H_2 . Не ясно, однако, как реализовать этот процесс парного заселения.

Наконец, дефекты и/или адсорбированные атомы способны изменить не только сорбционные свойства УНТ, но и многие другие свойства – механические, тепловые, магнитные, электрические. Можно сказать, что декорированные УНТ представляют собой класс гибридных наноструктурированных материалов, вызывающих большой интерес для применения в целом ряде областей – от наноэлектроники и спинтроники до наномедицины и магнитной записи данных. В обзоре [13] дано достаточно полное описание свойств таких материалов, методов их синтеза и использования новых многофункциональных устройств с широким спектром применений.

В настоящее время накоплен значительный объем данных компьютерных экспериментов, касающихся свойств УНТ, модифицированных посредством внесения дефектов, декорирования сторонними атомами или изменения состава. Эти данные были получены в разное время с использованием разных приближений и на разных компьютерных моделях. Неудивительно поэтому, что предсказания часто противоречат друг другу и опытным данным, которые сами по себе не согласуются. Поэтому можно сказать, что рассматриваемая область исследований уже сформировалась и обогатилась некоторыми принципами, но еще далека от завершения – способности надежно предсказывать свойства модифицированных тру-

бок (на уровне, достаточном для количественного сравнения с экспериментом). Целью настоящей работы было рассмотрение в рамках единого подхода строения и свойств УНТ, содержащих дефекты разных типов, еще совместимых с понятием “нанотрубка”. Примем во внимание, что каждый дефект определенного типа (одиночные вакансии, двойные вакансии, топологические дефекты) существует на трубке в двух видах, различающихся ориентацией относительно оси трубки. Этот фактор часто не рассматривают, и его роль в формировании свойств трубки пока не выяснена.

МОДЕЛЬ И МЕТОД

В работе рассматривали УНТ (7, 7) и (11, 0) с близкими диаметрами (0.959 и 0.872 нм соответственно), но разными типами электрической проводимости: (7, 7) – металлическим, (11, 0) – полупроводниковым. Атомная структура моделей нанотрубок приведена на рис. 1. Кроме моделей совершенных УНТ было рассмотрено по шесть вариантов трубок с дефектами атомной структуры: двумя одиночными вакансиями, двумя двойными вакансиями и двумя топологическими дефектами.

Присутствие дефекта нарушает естественную трансляционную симметрию совершенной трубки, а использование периодических граничных условий искусственно восстанавливает эту симметрию, но с периодом, равным размеру l_z расчетной ячейки вдоль оси трубки. С тем же периодом

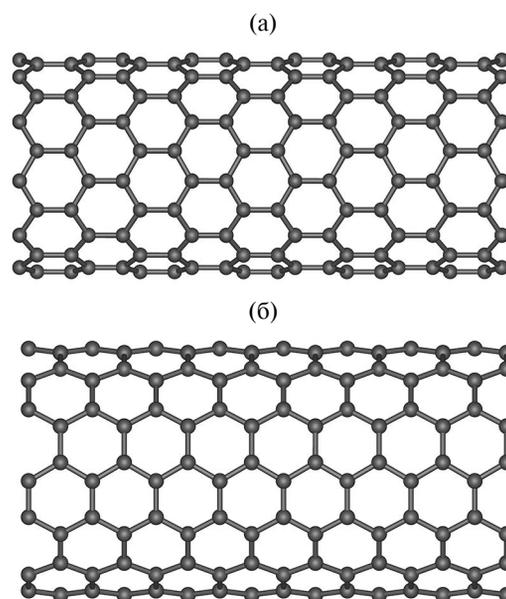


Рис. 1. Атомная структура бездефектных УНТ (11, 0) (а) и (7, 7) (б).

вдоль этой оси будут располагаться и дефекты, которые будут взаимодействовать друг с другом сильно или слабо в зависимости от величины l_z . Для изучения свойств дефектов (не взаимодействующих друг с другом, изолированных) следует исключить (или по возможности минимизировать) указанные размерные эффекты. В [14] был подробно рассмотрен этот вопрос на примере трубки (7, 7) с двойной вакансией. В настоящей работе была использована эта модель при условии $l_z \approx 2$ нм (восемь элементарных ячеек и 224 атома углерода в моделируемом фрагменте совершенной трубки (7, 7) и пять элементарных ячеек с 220 атомами углерода в модели трубки (11, 0)).

Моделирование осуществляли методом функционала электронной плотности, реализованным в пакете SIESTA [15]. Базис атомоподобных орбиталей для углерода был взят из [16], а для титана использован стандартный DZP-базис. Расчеты проводили как в приближении локальной электронной плотности (LDA, функционал CA), так и в приближении обобщенных градиентов (GGA, функционал PBE), для того чтобы иметь возможность судить о надежности получаемых результатов, сравнивая предсказания этих приближений.

Параметр трансляции вдоль оси дефектной нанотрубки l_z уточняли путем минимизации энергии бездефектной модели. При том же параметре l_z геометрию модели оптимизировали еще два раза – после внесения дефекта и после добавления в модель атома Ti. Энергию образования дефекта рассчитывали по формуле:

$$E_d = E_{\text{CNT(def)}} - E_{\text{CNT(pure)}} + nE_C,$$

где $E_{\text{CNT(def)}}$ – энергия нанотрубки с дефектом, $E_{\text{CNT(pure)}}$ – энергия бездефектной нанотрубки, n – количество атомов углерода, удаляемых из нанотрубки при образовании дефекта, E_C – энергия одиночного атома углерода. Энергию адсорбции атома Ti рассчитывали по формуле:

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{CNT+Ti}} - E_{\text{CNT}} + E_{\text{Ti}},$$

где $E_{\text{CNT+Ti}}$ – энергия нанотрубки с адсорбированным атомом титана, $E_{\text{CNT+Ti}}$ – энергия нанотрубки либо совершенной ($E_{\text{CNT}} = E_{\text{CNT(pure)}}$), либо содержащей дефект ($E_{\text{CNT}} = E_{\text{CNT(def)}}$), E_{Ti} – энергия атома титана.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Равновесная атомная структура комплексов дефектной нанотрубки с атомом титана приведе-

на на рис. 2. Обозначения типов структурных дефектов: a-circ – одиночная вакансия, в отсутствие атома сорбента представляет собой два сочлененных кольца из пяти и восьми атомов углерода (кольца 5–8), ось симметрии дефекта параллельна оси трубки; a-tilt – то же, что и a-circ, только ось дефекта наклонена относительно оси трубки на некоторый угол; DVn – двойная вакансия, симметричная структура из трех колец (кольца 5–8–5), с осью симметрии, параллельной оси трубки; DVt – то же, что и DVn, только ось дефекта наклонена относительно оси трубки; SWn – топологический дефект Стоуна–Вэллса, два кольца типа 5–7 с осью симметрии, параллельной оси трубки; SWt – то же, что и SWn, только ось симметрии наклонена к оси трубки.

Общая картина возникающих конфигураций (рис. 2) напоминает ту, что имеет место при взаимодействии нанотрубок с атомами щелочных металлов [17], когда атомы адсорбата обычно располагаются либо над центрами гексагонов на бездефектной части поверхности трубки, либо вблизи центров дефектных углеродных колец. Если следовать этой аналогии при выборе стартовых позиций для атома Ti, то после оптимизации геометрии этот атом смещается из стартового положения либо слегка, либо более заметным образом в зависимости от типа и ориентации дефекта, оставаясь при этом напротив того же углеродного кольца.

Значения энергии образования дефектов приведены на рис. 3. Видно, что главным фактором, определяющим энергию образования дефекта, является его тип. Независимо от выбора остальных факторов (вида трубки, приближения LDA/GGA и ориентации дефекта) наименьшей энергией характеризуется топологический дефект Стоуна–Уэйлса. Усредненная по всем упомянутым факторам энергия образования этого дефекта $\langle E_{\text{d(SW)}} \rangle = 3.45$ эВ, а разброс $\Delta E_{\text{d(SW)}}$ составляет ± 0.4 эВ. Наибольший вклад в разброс вносят тип трубки и ориентация дефекта, тогда как выбор приближения LDA/GGA не столь важен. Для дефекта одиночной вакансии имеем $\langle E_{\text{d(a)}} \rangle = 14.66$ эВ и $E_{\text{d(a)}} = \pm 1.4$ эВ. В этом случае в указанную неопределенность все три фактора могут вносить примерно одинаковый вклад. Последнее справедливо и для дефекта двойной вакансии, для которого $\langle E_{\text{d(DV)}} \rangle = 21.56$ эВ, $E_{\text{d(DV)}} = \pm (2.6–2.9)$ эВ. Таким образом, можно констатировать, что энергию образования дефектов всех рассмотренных типов (Стоуна–Уэйлса, одиночной и двойной вакансии) можно предсказать с точностью 10–12%, не интересуясь типом трубки, ориентацией дефекта и не заботясь о “правильном выборе”

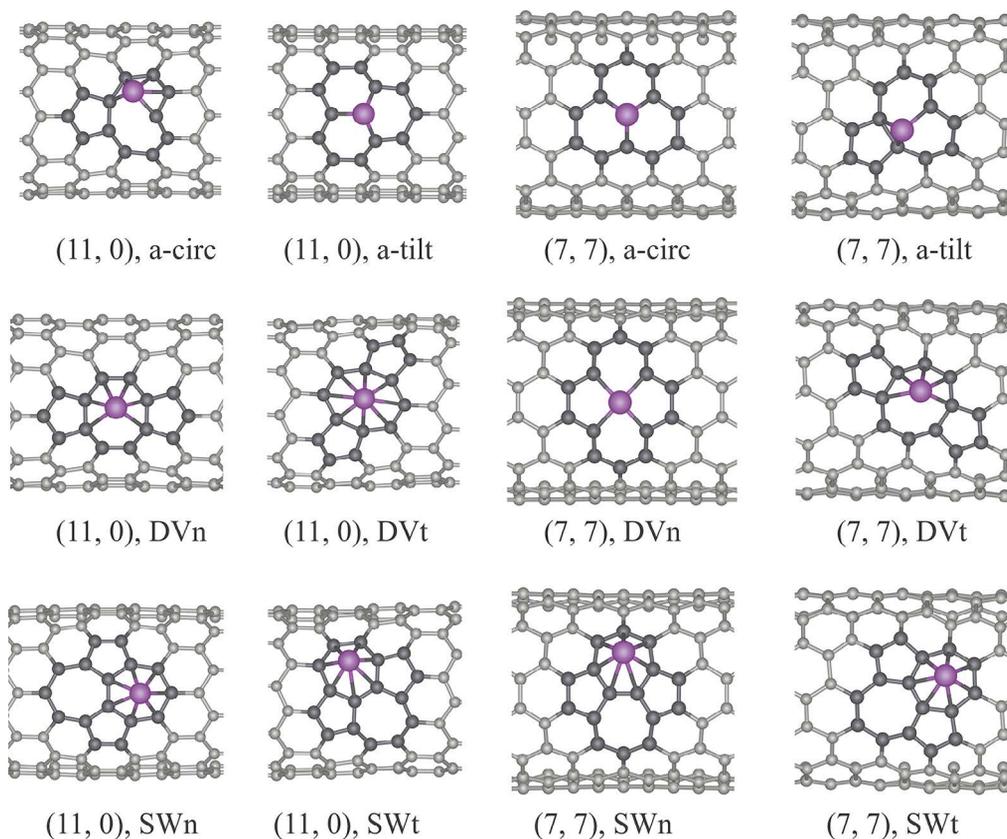


Рис. 2. Равновесная атомная структура комплексов дефектной нанотрубки с атомом титана. Атомы углерода, принадлежащие дефекту, выделены более темным цветом. Обозначения дефектов описаны в тексте.

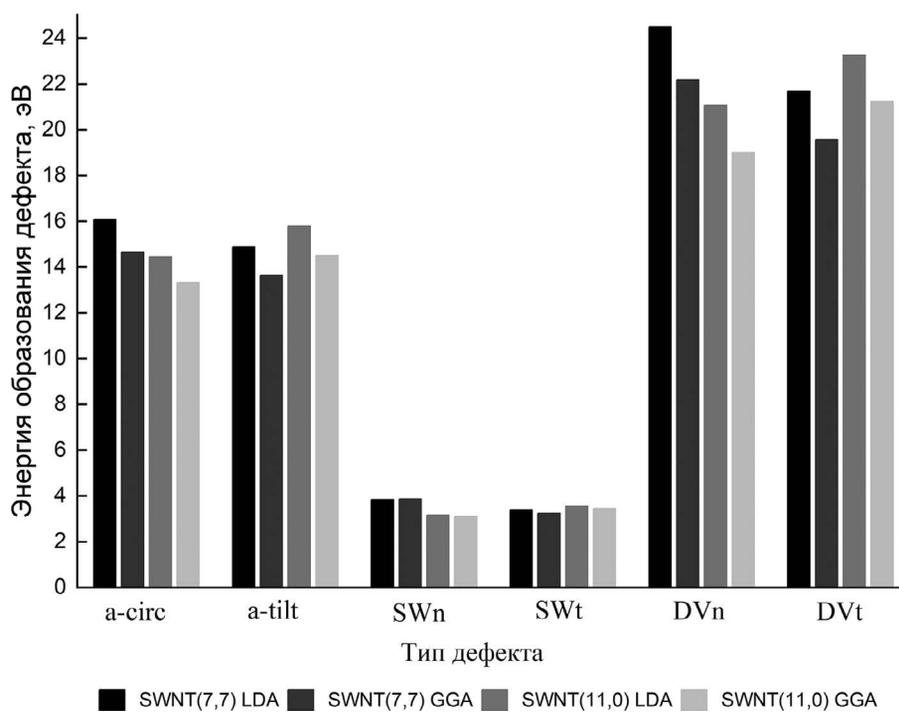


Рис. 3. Энергия образования дефектов в зависимости от выбора типа трубки, типа дефекта, ориентации дефекта на трубке и приближения для описания обменно-корреляционных эффектов.

обменно-корреляционного функционала. Если первые два фактора известны, то неопределенность предсказаний $\Delta E_{d(DV)}$ можно уменьшить, но не радикально, поскольку неизвестно, как сделать упомянутый “правильный выбор”.

На рис. 4 показаны результаты расчета энергии связи атома титана с совершенной и дефектной поверхностью трубки. Нельзя не заметить некоторую аналогию с результатами, представленными на рис. 3 для энергии образования дефектов: слабее всего атом Ti связывается с топологическими дефектами (чуть сильнее, чем с совершенной поверхностью трубки), сильнее — с вакансиями, сильнее всего — с двойными вакансиями. Если, как и выше, усреднить результаты расчета E_{bond} для дефекта каждого типа по всем факторам, определяющим эту энергию, то получим оценки $\langle E_{bond} \rangle$ и ΔE_{bond} , приведенные в поле рис. 4 над гистограммами, отвечающими определенному типу дефекта. Из этих данных следует, что неопределенности 10%, типичной для оценок энергии E_d образования дефектов разного типа, можно достичь при оценках энергии связи E_{bond} только в случае взаимодействия атомов Ti с топологическими дефектами. В случае дефектов типа вакансий она может достигать 50% и более, если не учитывать информацию о типе трубки, ориентации дефекта и “правильном” выборе приближений LDA/GGA.

Основной вклад в эту неопределенность вносит, по-видимому, последний из упомянутых ее источников. Если зафиксировать тип трубки, тип дефекта и его ориентацию и сравнить оценки энергии образования дефектов и энергии связи атомов Ti, полученные с помощью приближений LDA и GGA, посчитав их отношение $\eta = E_{LDA}/E_{GGA}$, то получим результаты, представленные на рис. 5. Видно, что для энергии образования дефектов $1.0 \leq \eta \leq 1.11$, причем в случае дефектов Стоуна–Уэйлса η ближе к нижней границе и даже достигает ее, а в случае остальных — ближе к верхней границе. Для энергии связи атомов Ti с совершенными участками поверхности УНТ и с дефектами на ней результат менее утешительный: здесь интервал для η зависит от типа трубки и составляет $1.07 \leq \eta \leq 1.43$ для трубки (7, 7) и $1.23 \leq \eta \leq 2.07$ для трубки (11, 0). В связи с этим возникает вопрос: каким образом симметрия трубки влияет на взаимоотношения между приближениями LDA–GGA? Заметим, что значение $\eta = 2.07$ достигается на совершенной трубке (11, 0). Это можно было бы объяснить тем, что энергия связи Ti с совершенной трубкой мала, и поэтому велика роль погрешностей разного рода в ее подсчете. Однако энергия связи Ti с дефектами Стоуна–Уэйлса лишь немного больше, но величина η для них не столь вызывающе велика.

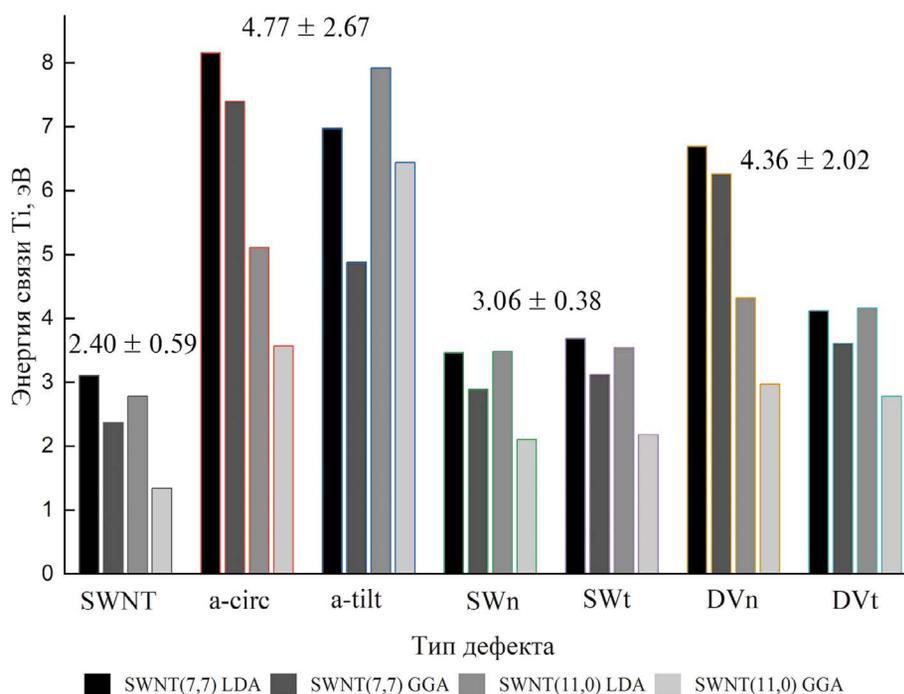


Рис. 4. Энергия связи атома Ti с трубкой в зависимости от выбора типа трубки, типа дефекта, ориентации дефекта на трубке и приближения для описания обменно-корреляционных эффектов.

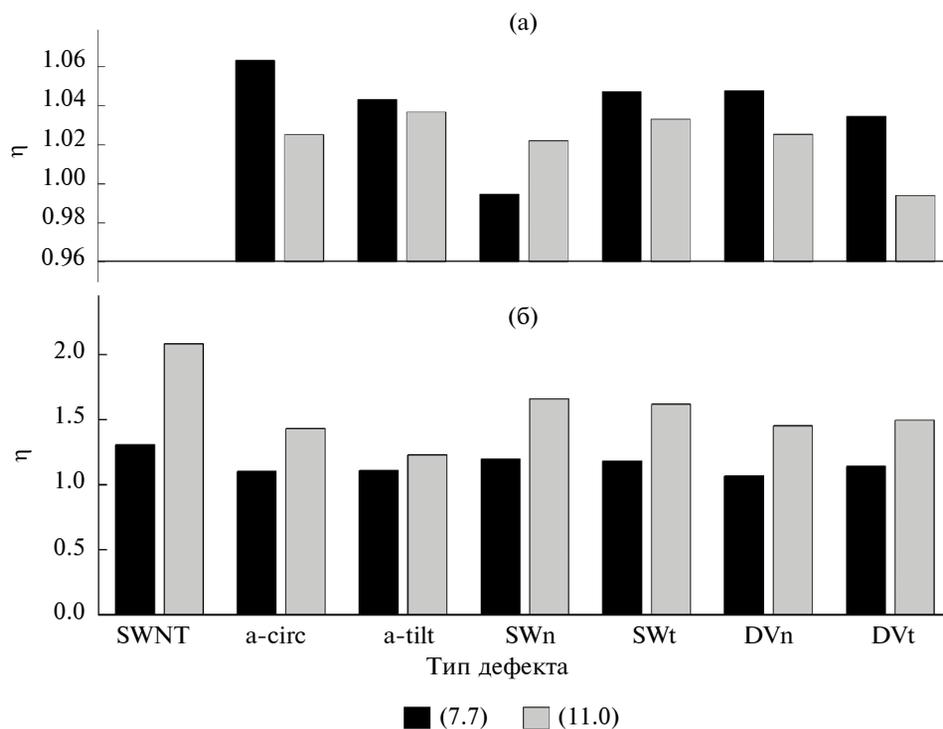


Рис. 5. Отношение E_{LDA}/E_{GGA} для энергии: а – образования дефектов; б – связи атома Ti.

Согласно литературным данным энергия связи атома титана с совершенной нанотрубкой зависит от ее хиральности и составляет от 1.6 до 2.2 эВ в приближении GGA [18]. Несколько больше энергия взаимодействия с графеном в приближении LDA – 2.64 эВ [19]. Для дырочного графина (holey graphyne) энергия связи (VASP, PBE-D3) титана в позиции над центром восьмичленного кольца составила 4.16 эВ [20]. В [11] показано, что замещение одним атомом титана двух соседних атомов углерода энергетически более выгодно, чем адсорбция атома титана на дефекте Стоуна–Уэйльса. Таким образом, полученные результаты для энергии связи не противоречат имеющимся литературным данным. Кроме того, были выполнены расчеты энергии связи титана на совершенной трубке (7, 7) при использовании как атомоподобного базиса, так и базиса плоских волн в том виде, как они реализованы в пакетах SIESTA и VASP [21] соответственно. При оценке влияния метода расчета на энергию связи размеры нанотрубок, на которых исследуют адсорбцию, должны совпадать. Учитывая вычислительную затратность расчетов в пакете VASP, мы в обоих пакетах рассмотрели несколько меньшую модель трубки (140 атомов углерода против 224 в расчетах, описанных выше). В методе плоских волн был использован PAW-псевдопотенциал с большим параметром отсечки по энергии (800 эВ).

Сравнение результатов расчета, выполненных с помощью альтернативных базисов, показало, что энергия связи, предсказываемая VASP, меньше, чем в SIESTA, примерно на 10%. При учете результатов, представленных выше, такое соответствие следует признать вполне удовлетворительным. Кроме того, этот результат оправдывает выбор пакета SIESTA как средства для масштабных (многовариантных) расчетов.

Рассмотрим теперь, как присутствие дефектов и адсорбированных атомов влияет на электронную структуру УНТ с металлическим и полупроводниковым типом проводимости. Влияние на спин системы отражено в табл. 1. В отсутствие адсорбированного атома спин отличен от нуля только в случае вакансии при обеих ориентациях дефекта на УНТ (11, 0) и в a-tilt ориентации дефекта на УНТ (7, 7). При появлении атома титана самый большой спин ($\approx 3 \mu\text{B}$) возникает на обеих совершенных нанотрубках. Его оцененная с помощью пакета VASP величина для трубки (7, 7) оказалось равной 2.14 μB . Появление ненулевого спина согласуется с результатами [22] (2.41 μB) и [18] (2 μB).

В случае обеих трубок спин величиной $\approx 2 \mu\text{B}$ возникает в присутствии атома Ti в четырех из шести вариантов выбора дефекта и его ориентации на трубке. На трубке (7, 7) он равен нулю

для дефектов типа a-circ и DVn, а на трубке (11, 0) – для обеих одиночных вакансий. Заметим, что в отличие от предсказаний энергии связи атома Ti предсказания спинового состояния рассматриваемых систем, сделанные в приближениях LDA и GGA, хорошо согласуются друг с другом даже в количественном отношении.

В [23] было обнаружено, что 3d-электроны титана частично переходят на углеродную нанотрубку и генерируют дополнительные состояния вблизи уровня Ферми. Это приводит к тому, что полупроводниковые нанотрубки превращаются в металлические, а в нанотрубках типа “кресло” может открываться зонная псевдощель из-за нарушения симметрии. Эти утверждения были проверены, в том числе и на нанотрубках с дефектами. Результаты приведены в табл. 2. Как видно

из таблицы, появление запрещенной зоны в “металлических” нанотрубках, как и ее исчезновение в “полупроводниковых”, может происходить и без адсорбированного атома титана – к этому могут приводить дефекты структуры. Но с атомом титана изменения в зонной структуре проявляются в большем числе моделей, а в некоторых системах возникает зависимость от спина. Интересно, что анализ парциальных плотностей состояний (рисунки в этой работе не приведены) показывает, что отсутствуют системы, в которых верхняя полоса валентной зоны или нижняя полоса зоны проводимости соответствуют исключительно электронам титана: состояния углерода в некоторых системах сопоставимы по вкладу в плотность состояний вблизи уровня Ферми, но в большинстве случаев являются определяющими.

Таблица 1. Спиновый момент (магнетон Бора) УНТ с дефектами и адсорбированными атомами Ti

	УНТ(7, 7) + Ti		УНТ(7, 7)		УНТ(11, 0) + Ti		УНТ(11, 0)	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
SWNT	2.96	2.89	0.00	0.00	3.47	3.13	0.00	0.00
A-circ	0.00	0.00	1.05	1.07	0.00	0.00	0.00	0.00
A-tilt	1.98	1.95	0.62	0.81	0.00	0.00	0.67	0.81
SWn	2.06	1.98	0.00	0.00	2.00	2.00	0.00	0.00
SWt	2.02	1.96	0.00	0.00	2.00	2.00	0.00	0.00
DVn	0.00	0.00	0.00	0.00	2.00	2.00	0.00	0.00
DVt	2.19	2.07	0.00	0.00	2.00	2.00	0.00	0.00

Таблица 2. Ширина запрещенной зоны (эВ) в УНТ с дефектами и адсорбированными атомами Ti

	УНТ(7, 7)		УНТ(7, 7) + Ti		УНТ(11, 0)		УНТ(11, 0) + Ti	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
SWNT	0	0	0	0	0.912	0.896	0	0
A-circ	0	0	0.061	0.064	u: 0.328 d: 0.387	0.382	0.727	0.681
A-tilt	0	0	0.011 (0.068)	0.019 (0.078)	0	0	0.728	0.677
SWn	0	0	u: 0.076 d: 0.094 (0.086)	u: 0.092 (0.086) d: 0.088	0.852 (0.795)	0.854 (0.806)	u: 0.532 d: 0.447	u: 0.62 d: 0.49
SWt	0.03	0.026	u: 0.094 d: 0.051	u: 0.125 d: 0.037	0.546	0.550	u: 0.448 d: 0.568 (0.487)	u: 0.505 d: 0.572 (0.5)
DVn	0.048	0.053	0.068	0.073	0.232	0.239	u: 0.338 d: 0.807	u: 0.386 d: 0.763
DVt	0.171 (0.048)	0.179 (0.07)	0.083 (0)	0.084 (0.03)	0.324 (0.3)	0.335 (0.321)	u: 0.659 d: 0.825	u: 0.636 d: 0.822

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные расчеты показывают, что энергию образования дефектов всех типов (Стоуна–Уэйльса, одиночной и двойной вакансии) можно предсказать с точностью 10–12%, не интересуясь типом трубки, ориентацией дефекта и не заботясь о “правильном выборе” обменно-корреляционного функционала. Этого нельзя сказать в отношении результатов расчета энергии связи атомов металла с совершенным или дефектным углеродным каркасом. Ту же неопределенность 10% можно получить только в некоторых рассмотренных случаях, и все они относятся к трубке (7, 7). В остальных случаях она значительно выше и в основном связана с неопределенностью выбора приближения для обменно-корреляционного функционала (LDA или GGA). Эту неопределенность можно, видимо, уменьшить, используя искусство манипулирования гибридными функционалами и поступившись при этом первыми принципами. В остальном проведенные расчеты подтверждают известные данные о том, что энергия связи с бездефектными нанотрубками меньше, чем с дефектными, независимо от выбора приближения. Для титана самое сильное связывание ожидается в случае нанотрубки с дефектом моновакансии. Его можно рассматривать как дефект замещения одного атома углерода атомом титана.

Спиновые состояния системы изменяются в зависимости от вида дефекта и наличия адсорбированного атома Ti. В отсутствие этого атома спин отличен от нуля только в случае вакансии. При появлении атома титана самый большой спин ($\approx 3 \mu\text{B}$) возникает на обеих бездефектных трубках, и спин $\approx 2 \mu\text{B}$ – в четырех из шести вариантов выбора дефекта и его ориентации на трубке. Отрадно, что предсказания спинового состояния, сделанные в приближениях LDA и GGA, хорошо согласуются друг с другом даже в количественном отношении. Анализ зонной структуры моделей исследованных систем подтверждает возможность перехода трубки из металлического состояния в полупроводниковое и наоборот, возникающую при адсорбции сторонних атомов. Интересно, что такая возможность существует и в отсутствие таких атомов, но в присутствии дефектов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант № FENU-2023-0011 (2023011ГЗ)).

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Maheswaran R., Shanmugavel B.P.* // J. Electron. Mater. 2022. V. 51. № 6. P. 2786. <https://doi.org/10.1007/s11664-022-09516-8>
2. *So S.H., Sung S.J., Yang S.J., Park C.R.* // Electron. Mater. Lett. 2023. V. 19. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s13391-022-00368-2>
3. *Mulatu A.T., Nigussa K.N., Deja L.D.* // Opt. Mater. 2022. V. 134. P. 113094. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113094>
4. *Dethan J.F.N., Swamy V.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2022. V. 47. № 59. P. 24916. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.240>
5. *Daulbayev C., Lesbayev B., Bakbolat B., Kaidar B., Sultanov F., Yeleuov M., Ustayeva G., Rakhymzhan N.* // South African J. Chem. Eng. 2022. V. 39. P. 52. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2021.11.008>
6. *Zhang Y., Dai H.* // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. № 19. P. 3015. <https://doi.org/10.1063/1.1324731>
7. *Durgun E., Dag S., Bagci V. M. K., Gulseren O., Yildirim T., Ciraci S.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 201401(R). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.201401>
8. *Liu M., Kutana A., Liu Y., Cui G., Zhang C., Dong N., Chen C., Han P.* // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. № 7. P. 1225. <https://doi.org/10.1021/jz500199d>
9. *Shevlin S.A., Guo Z.X.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 44. P. 17456. <https://doi.org/10.1021/jp800074n>
10. *Lee H., Ihm J., Cohen M.L., Louie S.G.* // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. № 11. P. 115412. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.115412>
11. *Ghosh S., Padmanabhan V.* // Diam. Relat. Mater. 2017. V. 77. P. 46. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2017.05.013>
12. *Yang L., Yu L.L., Wei H.W., Li W.Q., Zhou X., Tian W.Q.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2019. V. 44. № 5. P. 2960. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.028>
13. *Soldano C.* // Prog. Mater. Sci. 2015. V. 69. P. 183. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.11.001>
14. *Sozykin S.A., Beskachko V.P., Vyatkin G.P.* // Mater. Sci. Forum. 2016. V. 843. P. 132. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.843.132>
15. *Soler J.M., Artacho E., Gale J.D., Garcia A., Junquera J., Ordej P., Daniel S.* // J. Phys. Condens. Matter. 2002. V. 14. № 11. P. 2745. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/302>
16. *Anikina E., Beskachko V.* // Bull. South Ural State Univ. Ser. Math. Mech. Phys. 2020. V. 12. № 1. P. 55. <https://doi.org/10.14529/mmph200107>
17. *Sozykin S.A., Beskachko V.P.* // Lett. Mater. 2022. V. 12. № 1. P. 32. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2022-1-32-36>

18. *Yildirim T., Ciraci S.* // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. № 17. P. 175501.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.175501>
19. *Omidvar H., Mirzaei F.K., Rahimi M.H., Sadeghian Z.* // New Carbon Mater. 2012. V. 27. № 6. P. 401.
[https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(12\)60023-7](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(12)60023-7)
20. *Juhee D., Vikram M., Alok S., Brahmananda C.* // Energy Storage. 2023. V. 5. № 1. P. e391.
<https://doi.org/10.1002/est2.391>
21. *Kresse G., Furthmüller J.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. Iss. 16. P. 11169.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
22. *Felten A., Suarez-Martinez I., Ke X., Tendeloo G.V., Ghijssen J., Pireaux J.J., Drube W., Bittencourt C., Ewels C.P.* // ChemPhysChem. 2009. V. 10. № 11. P. 1799.
<https://doi.org/10.1002/cphc.200900193>
23. *Yang C.K., Zhao J., Lu J.P.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. № 4. P. 414031.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.041403>

Interaction of Titanium Atoms with the Surface of Perfect and Defective Carbon Nanotubes

S. A. Sozykin^{1,*}, V. P. Beskachko¹

¹*Physics of Nanoscale Systems Department, South Ural State University, Chelyabinsk, 454080 Russia*

**e-mail: sozykinsa@susu.ru*

The dispersion of metal atoms over the surface of 1D and 2D carbon systems is the most affordable way to control their properties, which are attractive for many applications in electronics, power engineering, and catalysis. In this work, the features of the interaction of titanium atoms with the surface of carbon nanotubes, caused by various structural defects on these surfaces, were studied by first-principles computer simulation based on the density functional theory. Nanotubes (7, 7) and (11, 0) with similar diameters (≈ 1 nm) but different types of conductivity, metallic and semiconductor, respectively, were chosen for the study. Three types of defects were studied: a single vacancy, a double vacancy, and a topological defect. Two possible orientations of each type of defect relative to the tube axis were considered. We mainly used the basis of atomic-like orbitals (the SIESTA package) and in some test calculations also the basis of plane waves (the VASP package). Computational experiments have shown that the binding energy of Ti atoms with a defect-free nanotube is always lower than with defective ones, regardless of the used approximation for the exchange-correlation functional (LDA or GGA). The binding energies predicted in the LDA approximation are noticeably higher than in the GGA approximation (up to $\sim 15\%$ for the (7, 7) tube and up to $\sim 50\%$ for the (11, 0) tube). The strongest coupling occurs when the titanium atom is adsorbed on a nanotube with a single vacancy. The resulting configuration can be considered as a defect in the substitution of one carbon by a titanium atom.

Keywords: defect formation energy, binding energy, band gap, density of states, spin states, first-principle simulation, density functional theory.

УДК 538.955

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ ДЛЯ ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ АТОМНЫХ ЦЕПОЧЕК ИЗ СО НА ПОВЕРХНОСТИ Pt(664) С УЧЕТОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЗЯЛОШИНСКОГО–МОРИЯ

© 2024 г. С. В. Колесников^{а, *}, Е. С. Сапронова^а

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119899 Россия

*e-mail: kolesnikov_s_v_@mail.ru

Поступила в редакцию 05.06.2023 г.

После доработки 27.08.2023 г.

Принята к публикации 27.08.2023 г.

В рамках непрерывной ХУ-модели получены аналитические выражения, позволяющие вычислять время спонтанного перемагничивания атомных цепочек конечной длины на поверхности металла. Взаимодействие магнитных моментов атомов описано классическим гамильтонианом, включающим в себя обменное взаимодействие Гейзенберга, взаимодействие Дзялошинского–Мория и энергию магнитной анизотропии. На примере системы Co/Pt(664) показано, что предложенный метод дает хорошее согласие с результатами численного моделирования в пределе коротких и длинных атомных цепочек. А для атомных цепочек промежуточной длины его можно использовать для получения ограничения сверху на время спонтанного перемагничивания. Получены зависимости времени спонтанного перемагничивания цепочек конечной длины из атомов Со от величины обменного интеграла, параметров, характеризующих магнитную анизотропию, а также от величины проекции вектора Дзялошинского на ось, перпендикулярную плоскости, в которой лежат магнитные моменты атомов. Показано, что предложенный метод имеет широкую область применения как по температуре, так и по значениям физических параметров, характеризующих магнитные свойства атомных цепочек. Таким образом, он может быть использован не только для системы Co/Pt(664), но и для других похожих систем.

Ключевые слова: одномерный ферромагнетизм, атомные цепочки, спонтанное перемагничивание, взаимодействие Дзялошинского–Мория, непрерывная ХУ-модель.

DOI: 10.31857/S1028096024020053, EDN: BVXMXI

ВВЕДЕНИЕ

Изучение атомных цепочек имеет огромный потенциал для развития различных областей современной науки и техники. Спинтроника [1], создание квантовых компьютеров [2], квантовые вычисления [3–5] могут стать сферами возможного применения ферромагнитных и антиферромагнитных атомных цепочек. Атомные цепочки имеют уникальные особенности и свойства, отличающиеся как от свойств объемных материалов, так и от свойств отдельных атомов. Интенсивное изучение атомных цепочек началось после открытия гигантской магнитной анизотропии атомов Со на поверхности Pt(997) [6, 7].

Взаимодействие Дзялошинского–Мория (DMI) [8, 9] представляет собой антисимметричную часть обменного взаимодействия между магнит-

ными атомами [10]. В антиферромагнетиках такое взаимодействие может приводить к неколлинеарности магнитных моментов атомов и появлению вследствие этого слабой спонтанной намагниченности, называемой слабым ферромагнетизмом [8, 11]. Интерес к изучению взаимодействия Дзялошинского–Мория в низкоразмерных структурах возник после обнаружения сильного взаимодействия Дзялошинского–Мория в пленках переходных металлов [12, 13]. В двумерных структурах взаимодействие Дзялошинского–Мория играет важную роль при формировании хиральных доменных стенок, пузырей и скирмионов [14–16]. Взаимодействие Дзялошинского–Мория в одномерных наноматериалах также приводит к ряду интересных явлений. Например, основное состояние атомных цепочек из атомов железа на поверхности Ir(001) оказывается неколли-

неарным вследствие сильного взаимодействия Дзялошинского–Мория [17, 18]. Кроме того, это взаимодействие может изменить энергии возбужденных состояний, даже если в основном состоянии магнитные моменты всех атомов цепочки коллинеарны [19–21].

Бесконечно длинная цепочка атомов Co на ступенчатой поверхности Pt(664) была теоретически исследована с помощью теории функционала плотности [20]. Найденные в этой работе параметры атомной цепочки были после использованы для вычисления времени спонтанного перемагничивания атомных цепочек Co конечной длины [22]. Для оценки времени спонтанного перемагничивания были вычислены энергетические барьеры для перемагничивания атомных цепочек длиной от 5 до 100 атомов. Вычисления проводили численно геодезическим методом упругой ленты (GNEB) [23]. Несмотря на то, что работа [22] представляет собой законченное теоретическое исследование при фиксированных параметрах цепочки, возникает следующий важный вопрос. Как изменится время спонтанного перемагничивания атомной цепочки, если ее параметры отличаются от вычисленных в работе [20]? Для того чтобы ответить на этот вопрос, необходимо получить аналитические выражения для энергетических барьеров для перемагничивания атомных цепочек, которые, с одной стороны, согласовывались бы с результатами вычисления геодезическим методом упругой ленты, а с другой стороны, были бы достаточно просты для теоретического анализа. В настоящей статье мы покажем, что получить требуемые аналитические формулы можно в рамках непрерывной XY-модели [11, 19], а также ответим на поставленный вопрос о зависимости времени спонтанного перемагничивания атомной цепочки от ее параметров.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Следуя работам [10, 20, 22], будем считать, что взаимодействие магнитных моментов атомов Co на поверхности платины может быть описано гамильтонианом:

$$H = -J \sum_i \mathbf{s}_i \mathbf{s}_{i+1} - \mathbf{D} \sum_i [\mathbf{s}_i \times \mathbf{s}_i] + \sum_i \left[-K (s_{i,y})^2 + E \left((s_{i,z})^2 - (s_{i,x})^2 \right) \right], \quad (1)$$

где \mathbf{s}_i – единичный вектор, направленный вдоль магнитного момента атома Co; J – обменный интеграл для соседних атомов кобальта; \mathbf{D} – вектор Дзялошинского, лежащий в плоскости, перпендикулярной цепочке атомов; K и E – константы

магнитной анизотропии. В формуле (1) первое слагаемое представляет собой классический предел гамильтониана Гейзенберга, второе слагаемое – взаимодействие Дзялошинского–Мория, третье слагаемое – энергия кристаллической магнитной анизотропии.

Кратко обсудим пределы применимости теории, описываемой гамильтонианом (1). Во-первых, при записи гамильтониана Гейзенберга мы заменили операторы спина на классические векторы \mathbf{s}_i . Таким образом, мы не учитываем квантовые эффекты, которые могут возникнуть в цепочке атомов. Одним из таких эффектов является туннельный эффект при перемагничивании цепочки, который можно учесть в квазиклассическом приближении [24]. Численные оценки показывают, что учет этого эффекта для атомных цепочек на поверхности металла имеет смысл лишь при температурах ниже 1 К [25]. Во-вторых, будем считать, что цепочка из атомов Co находится в ферромагнитном состоянии, т.е. ее температура ниже критической. Оценка критической температуры для цепочек Co/Pt(664) в рамках приближения среднего поля дает величину около 250 К [22]. Таким образом, рассматриваемая модель справедлива в широком интервале температур от 1 до 250 К. Кроме того, в гамильтониане (1) мы пренебрегаем обменным взаимодействием между атомами, находящимися на расстоянии вторых ближайших соседей, диполь-дипольным взаимодействием, а также возможным изменением параметров J , K , E , \mathbf{D} на концах цепочки. Эти эффекты учитывали ранее в ряде работ [26–28]. Учет этих эффектов существенно усложнил бы теоретический анализ рассматриваемой модели.

Численные расчеты [22], выполненные в рамках геодезического метода упругой ленты, показывают, что с высокой степенью точности можно считать, что при перемагничивании магнитные моменты всех атомов Co вращаются в одной плоскости. Этот факт позволяет существенно упростить задачу и рассмотреть ее в рамках XY-модели. Будем считать, что ось X направлена вдоль атомной цепочки. Когда бесконечно длинная цепочка находится в основном состоянии, ее магнитные моменты направлены вдоль оси Y . Тогда вектор \mathbf{s}_i будет иметь координаты $s_{i,x} = \sin\theta_i$, $s_{i,y} = \cos\theta_i$, $s_{i,z} = 0$. Магнитная энергия цепочки атомов может быть записана в виде

$$E = -J \sum_i \cos(\theta_{i+1} - \theta_i) + \tilde{K} \sum_i \sin^2 \theta_i + D_z \sum_i \sin(\theta_{i+1} - \theta_i), \quad (2)$$

где $\tilde{K} = K - E$ и $D_z = D \sin \alpha$, угол α отсчитан от оси Y . Согласно работе [20], параметры гамильтониана (1) равны: $J = 61.8$ мэВ, $K = 1.31$ мэВ, $E = 0.34$ мэВ, $D = 1.92$ мэВ, $\alpha = 131^\circ$, откуда $\tilde{K} = 0.97$ мэВ и $D_z = 1.45$ мэВ.

Сначала рассмотрим бесконечно длинную цепочку атомов. При заданных параметрах гамильтониана основным состоянием такой цепочки является коллинеарное состояние, когда все магнитные моменты направлены вдоль оси Y (все θ_i равны 0 или π). Однако у цепочки могут быть неколлинеарные возбужденные состояния – доменные стенки. Если ширина доменной стенки существенно превышает межатомное расстояние, то можно заменить дискретное выражение (2) непрерывным функционалом энергии [19]:

$$E[\theta] = \frac{1}{a} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{Ja^2}{2} \left(\frac{d\theta}{dx} \right)^2 + D_z a \left(\frac{d\theta}{dx} \right) + \tilde{K} \sin^2 \theta \right] dx, \quad (3)$$

где a – расстояние между соседними атомами Со. Варьируя этот функционал по углу θ , получим дифференциальное уравнение:

$$\frac{d^2\theta}{dx^2} - \frac{2\tilde{K}}{Ja^2} \sin \theta \cos \theta = 0. \quad (4)$$

Обратим внимание, что уравнение (4) не зависит от параметра D_z , его решением являются обычные доменные стенки в ферромагнетике [11]. Если $\theta = 0$ при $x \rightarrow -\infty$ и $\theta = \pi$ при $x \rightarrow \infty$, то получаем решение в виде доменной стенки:

$$\theta_{\text{дс}}(x) = \arccos \left(-\text{th} \left(\sqrt{\frac{2\tilde{K}}{J}} \frac{x}{a} \right) \right). \quad (5)$$

Подставляя (5) в (3), находим энергию доменной стенки в середине цепочки атомов [19]:

$$E_{\text{дс}}^{\text{середина}} = \sqrt{2J\tilde{K}} (2 + \pi A), \quad (6)$$

где $A = D_z / \sqrt{2J\tilde{K}}$. Отметим, что для системы Со/Pt(664) параметр $A \approx 0.13$, поэтому можно считать его малым по сравнению с единицей. Если $\theta = \pi$ при $x \rightarrow -\infty$ и $\theta = 0$ при $x \rightarrow \infty$, то получаем решение, которое мы будем называть далее антидоменной стенкой:

$$\theta_{\text{алс}}(x) = \arccos \left(\text{th} \left(\sqrt{\frac{2\tilde{K}}{J}} \frac{x}{a} \right) \right). \quad (7)$$

Подставляя (7) в (3), находим энергию антидоменной стенки в середине цепочки атомов [19]:

$$E_{\text{алс}}^{\text{середина}} = \sqrt{2J\tilde{K}} (2 - \pi A). \quad (8)$$

Сделаем несколько замечаний по поводу полученных решений. Во-первых, из (5) и (7) видно, что величина $|s_x| = |\sin \theta(x)|$ экспоненциально убывает при $x \rightarrow \pm\infty$, поэтому под шириной доменной стенки (измеренной в межатомных расстояниях a) обычно понимают величину $N_{\text{дс}} = \sqrt{2J/\tilde{K}}$. Для цепочки Со/Pt(664) эта величина равна 11.3. Во-вторых, решения (5) и (7), описывающие доменную и антидоменную стенки в точке $x = 0$, могут быть сдвинуты в произвольную точку x_0 заменой x на $x - x_0$. В этом случае энергии (6) и (8), очевидно, не изменятся. Поэтому понятие середины для бесконечно длинной цепочки весьма условно. Однако оно приобретает смысл при рассмотрении цепочки конечной, но достаточно большой длины $N \gg N_{\text{дс}}$ (например, из 100 атомов).

Далее рассмотрим полубесконечную цепочку атомов, заканчивающуюся в точке $x = 0$. В рамках непрерывной ХУ-модели ее энергия равна:

$$E[\theta] = \frac{1}{a} \int_{-\infty}^0 \left[\frac{Ja^2}{2} \left(\frac{d\theta}{dx} \right)^2 + D_z a \left(\frac{d\theta}{dx} \right) + \tilde{K} \sin^2 \theta \right] dx. \quad (9)$$

Функционал (9) отличается от (3) лишь верхним пределом интегрирования, поэтому, варьируя его, снова получаем уравнение (4), решения которого нам известны. Рассмотрим решение в виде антидоменной стенки, расположенной в точке x_0 :

$$\theta_{\text{алс}}(x) = \arccos \left(\text{th} \left(\sqrt{\frac{2\tilde{K}}{J}} \frac{x - x_0}{a} \right) \right). \quad (10)$$

При этом, $\theta_{\text{алс}}(x = 0) = \theta_0 \in (0, \pi)$. Подставляя (10) в функционал (9), получим энергию антидоменной стенки как функцию от угла θ_0 :

$$E_{\text{алс}}(\theta_0) = \sqrt{2J\tilde{K}} (1 - \cos \theta_0 - A \theta_0). \quad (11)$$

Найдем экстремумы этой функции. Дифференцируя (11) по θ_0 и приравнявая производную к нулю, получим простейшее тригонометрическое уравнение $\sin \theta_0 = A$. Будем считать, что $A \ll 1$, что соответствует рассматриваемой системе. Тогда решение $\theta_0 \approx A$ будет соответствовать минимуму энергии:

$$E_{\text{св. конец}} = -\frac{A^2}{2} \sqrt{2J\tilde{K}} = -\frac{D_z^2}{\sqrt{8J\tilde{K}}}. \quad (12)$$

Выражение (12) – это не что иное, как уменьшение энергии цепочки за счет отклонения магнитных моментов крайних атомов цепочки от направления $\theta = 0$. Это отклонение связано с взаимодействием Дзялошинского–Мория, а

изменение энергии (12) является величиной второго порядка малости по параметру A . Решение $\theta_0 \approx \pi - A$ соответствует максимуму функции (11):

$$E_{\text{алс}}^{\text{конец}} = \sqrt{2J\tilde{K}} \left(2 - \pi A + \frac{A^2}{2} \right). \quad (13)$$

Выражение (13) – это энергия антидоменной стенки на конце цепочки. Видно, эта энергия превышает энергию (8) антидоменной стенки в середине цепочки.

Если вместо (10) искать решение уравнения (4) в виде доменной стенки, то, действуя аналогично, легко прийти к уравнению $\sin\theta_0 = -A$, которое не имеет решений при $\theta_0 \in (0, \pi)$. Таким образом, мы приходим к тому, что доменная стенка не может находиться на краю цепочки.

Наконец, рассмотрим атомную цепочку конечной длины, она имеет два конца. Будем считать, что длина цепочки много больше ширины доменной стенки ($N \gg N_{\text{дс}}$), тогда легко сконструировать все необходимые нам энергетические характеристики из выражений (6), (8), (12) и (13). Будем отсчитывать магнитную энергию цепочки от энергии коллинеарного состояния. Тогда энергия основного состояния будет равна:

$$E_{\text{осн}} = 2E_{\text{св. конец}} = -A^2 \sqrt{2J\tilde{K}}. \quad (14)$$

Этой энергии соответствуют два состояния, в которых магнитные моменты в середине цепочки атомов сонаправлены или противоположены с осью Y , а магнитные моменты на краях “подкручены” в плоскости XU против часовой стрелки. Для перемагничивания цепочки атомов на одном из концов цепочки должна образоваться доменная или антидоменная стенка и пройти через всю цепочку к другому ее концу. Если перемагничивание происходит путем формирования доменной стенки, то максимальная энергия цепочки соответствует положению доменной стенки посередине цепочки:

$$E_{\text{дс}}^{\text{седл. точка}} = E_{\text{дс}}^{\text{середина}} + 2E_{\text{св. конец}} = \sqrt{2J\tilde{K}} (2 + \pi A - A^2). \quad (15)$$

Если перемагничивание происходит путем формирования антидоменной стенки, то максимальная энергия цепочки соответствует положению антидоменной стенки на краю цепочки:

$$E_{\text{алс}}^{\text{седл. точка}} = E_{\text{алс}}^{\text{конец}} + E_{\text{св. конец}} = \sqrt{2J\tilde{K}} (2 - \pi A). \quad (16)$$

Положение антидоменной стенки посередине цепочки соответствует локальному минимуму магнитной энергии цепочки атомов:

$$E_{\text{лок. мин}} = E_{\text{алс}}^{\text{середина}} + 2E_{\text{св. конец}} = \sqrt{2J\tilde{K}} (2 - \pi A - A^2). \quad (17)$$

Используя выражения (14)–(17), легко найти энергетические барьеры для перемагничивания атомной цепочки. Барьер для перемагничивания путем формирования антидоменной стенки равен:

$$\Delta E_1 = E_{\text{алс}}^{\text{седл. точка}} - E_{\text{осн}} = \sqrt{2J\tilde{K}} (2 - \pi A + A^2); \quad (18)$$

барьер для перемагничивания путем формирования доменной стенки равен:

$$\Delta E_2 = E_{\text{дс}}^{\text{седл. точка}} - E_{\text{осн}} = \sqrt{2J\tilde{K}} (2 + \pi A). \quad (19)$$

Кроме того, можно вычислить барьер для распада метастабильного состояния цепочки с антидоменной стенкой посередине:

$$\Delta E'_1 = E_{\text{алс}}^{\text{седл. точка}} - E_{\text{лок. мин}} = A^2 \sqrt{2J\tilde{K}}. \quad (20)$$

Учитывая, что $A \ll 1$, получим $\Delta E'_1 \ll \Delta E_1, \Delta E_2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Используя параметры модели из работы [20], легко вычислить энергетические барьеры для перемагничивания цепочки из атомов Co на поверхности $\text{Pt}(664)$. С помощью выражений (18)–(20) получаем $\Delta E_1 = 17.54$ мэВ, $\Delta E_2 = 26.45$ мэВ и $\Delta E'_1 = 0.19$ мэВ. Сравним эти величины с численными значениями энергетических барьеров, вычисленными в работе [22] геодезическим методом упругой ленты и представленными графически на рис. 1. Для цепочки из $N = 100$ атомов численные

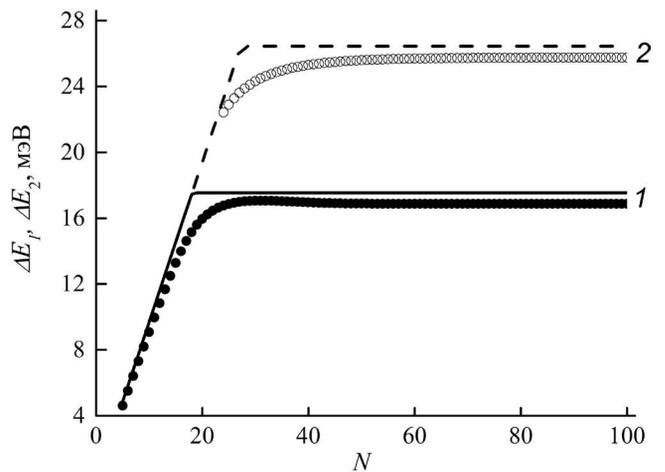


Рис. 1. Энергетические барьеры ΔE_1 (1) и ΔE_2 (2) для перемагничивания цепочки из N атомов Co на поверхности $\text{Pt}(664)$. Точками показаны значения, найденные численно геодезическим методом упругой ленты [22], линиями – теоретические значения, полученные в рамках XU -модели.

расчеты дают $\Delta\tilde{E}_1 = 16.87$ мэВ, $\Delta\tilde{E}_2 = 25.75$ мэВ и $\Delta\tilde{E}'_1 = 0.19$ мэВ. Видно, что полученные в рамках непрерывной XU -модели значения энергетических барьеров близки к их асимптотическим значениям, полученным численно геодезическим методом упругой ленты. Здесь необходимо отметить, что значения $\Delta\tilde{E}_1$, $\Delta\tilde{E}_2$ и $\Delta\tilde{E}'_1$ вычисляли в работе [22] с учетом диполь-дипольного взаимодействия магнитных моментов, которым мы полностью пренебрегли при выводе выражений (18)–(20). Следует отметить, что совпадение величин $\Delta\tilde{E}_1$ и $\Delta\tilde{E}'_1$ с точностью до 10^{-3} мэВ является случайным.

Как видно из рис. 1, при длине цепочки больше сорока атомов энергетические барьеры слабо зависят от N и могут быть приближенно вычислены по формулам (18)–(20). Однако для коротких цепочек, длина которых порядка ширины доменной стенки, появляется сильная зависимость от их длины. Для совсем коротких цепочек ($N < N_{дс}$) эту зависимость легко найти из следующих простых соображений. Будем считать, что при перемагничивании цепочки все углы θ_i одинаковы, тогда максимум магнитной энергии (2) будет соответствовать конфигурации, когда все магнитные моменты направлены по оси X ($\theta_i = \pi/2$). Энергия такой конфигурации равна $\tilde{K}N$. Эта величина и должна быть взята в качестве оценки энергетических барьеров ΔE_1 и ΔE_2 . На рис. 1 сплошной линией изображена функция

$$\Delta E_1(N) = \min\left(\tilde{K}N, \sqrt{2J\tilde{K}}(2 - \pi A + A^2)\right), \quad (21)$$

а пунктирной линией – функция

$$\Delta E_2(N) = \min\left(\tilde{K}N, \sqrt{2J\tilde{K}}(2 + \pi A)\right). \quad (22)$$

Видно, что функции (21) и (22) подходят для аппроксимации численных значений энергетических барьеров как в области длинных, так и в области коротких атомных цепочек. Подчеркнем, что основным достоинством выражений (21) и (22) является их чрезвычайная простота, позволяющая легко анализировать зависимость энергетических барьеров от параметров гамильтониана (1).

В качестве примера рассмотрим, как от параметров гамильтониана (1) зависит среднее время спонтанного перемагничивания атомной цепочки. Прежде всего, заметим, что наличие метастабильного состояния атомной цепочки с антидоменной стенкой посередине может повлиять на время перемагничивания только при условии $\Delta E'_1 \leq kT$, где k – постоянная Больцмана. Для параметров гамильтониана (1), взятых из

работы [20], получим $\Delta E'_1/k \approx 2.2$ К. Далее для определенности мы рассмотрим атомную цепочку Co/Pt(664) при температуре 50 К. В этом случае наличием метастабильного состояния можно пренебречь, и время спонтанного перемагничивания вычисляется следующим образом [22]:

$$\tau = \nu_0^{-1} \left[\exp\left(-\frac{\Delta E_1}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{\Delta E_2}{kT}\right) \right]^{-1}, \quad (23)$$

где $\nu_0 = 10^9$ Гц – частотный префактор для переворота магнитных моментов [6].

На рис. 2 показаны зависимости времени τ спонтанного перемагничивания цепочек, состоящих из 10 (штриховые линии) и 100 (сплошные линии) атомов Co, от параметров J , K , E и D_z . На каждом из четырех графиков изменяется один из параметров, остальные зафиксированы на значениях, взятых из работы [20]. Интервалы изменения параметров J , K , E и D_z подобраны так, чтобы рассмотренная нами непрерывная XU -модель оставалась применимой. Для сравнения точками показаны времена τ , вычисленные с использованием энергетических барьеров, полученных геодезическим методом упругой ленты в работе [22]. Сразу обратим внимание на то, что аналитические результаты, полученные с помощью простых формул (21) и (22), хорошо согласуются с результатами численного моделирования. Теперь обсудим каждый из четырех графиков подробнее.

На рис. 2а представлена зависимость времени спонтанного перемагничивания от величины обменного интеграла J . В рамках нашей простой модели энергетические барьеры ΔE_1 и ΔE_2 для цепочки из 10 атомов равны $\tilde{K}N$, т.е. не зависят от параметра J . Соответственно, не зависит от J и время спонтанного перемагничивания, $\tau = 4.47 \times 10^{-9}$ с. Для цепочки из 100 атомов время спонтанного перемагничивания монотонно возрастает от значения 1.13×10^{-8} с при $J = 30$ мэВ до 2.05×10^{-7} с при $J = 100$ мэВ.

На рис. 2б, 2в представлены зависимости времени спонтанного перемагничивания от констант магнитной анизотропии K и E . В нашей модели энергетические барьеры зависят только от разности $(K - E)$. Как для коротких, так и для длинных цепочек эта зависимость монотонная. В соответствии с этим, время спонтанного перемагничивания монотонно возрастает с увеличением K (рис. 2б) и монотонно убывает с увеличением E (рис. 2в). Величина τ меняется в достаточно широком интервале значений: на порядок при изме-

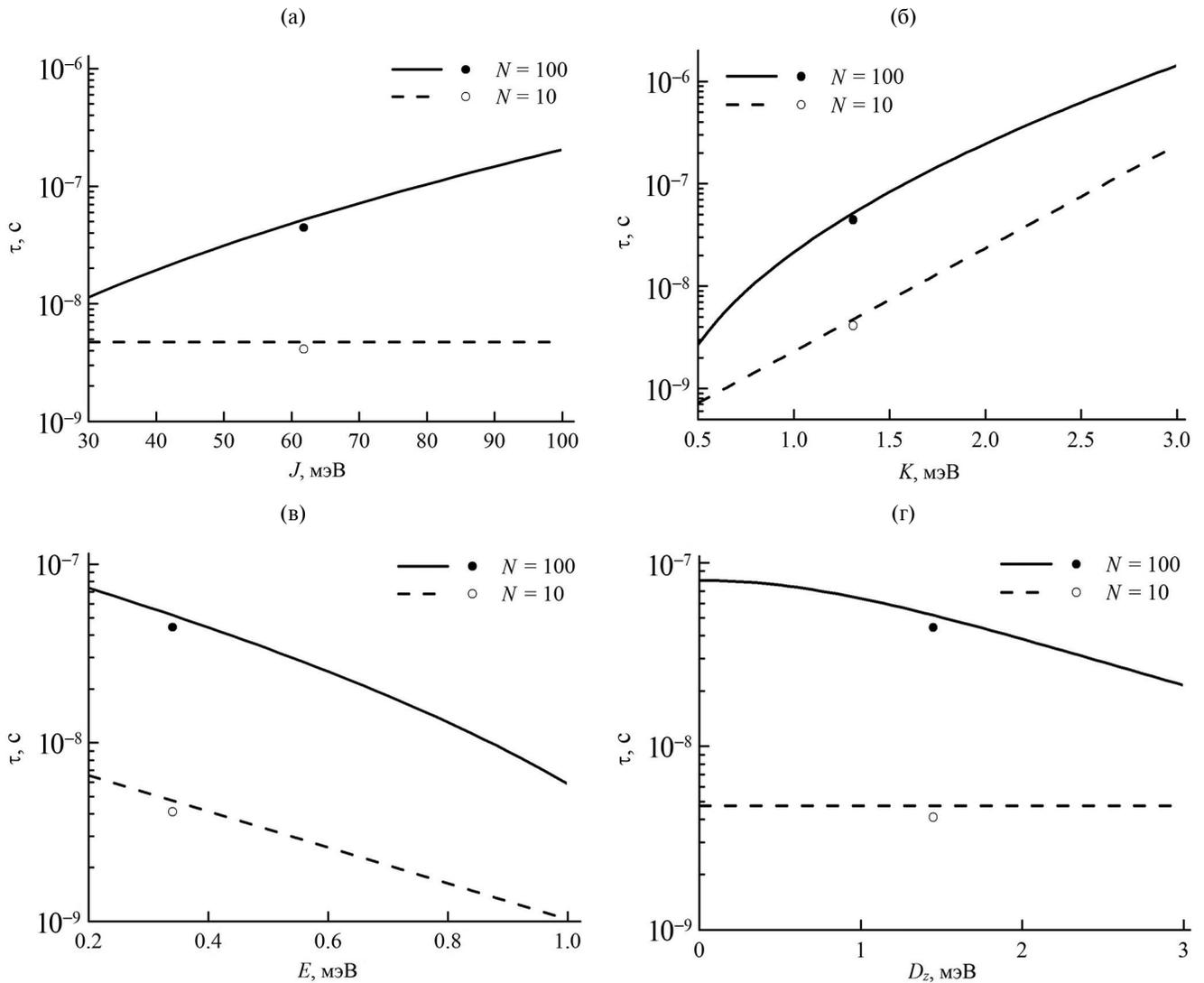


Рис. 2. Зависимость времени τ спонтанного перемагничивания атомной цепочки Co/Pt(664) от обменного интеграла J (а), констант магнитной анизотропии K (б) и E (в), проекции вектора Дзялошинского D_z (г). Линиями изображены теоретические зависимости, полученные в рамках ХУ-модели для цепочек из 10 и 100 атомов. Точками показаны значения, вычисленные с использованием энергетических барьеров, полученных геодезическим методом упругой ленты [22].

нении параметра E от 0.2 до 1.0 мэВ и на два порядка при изменении параметра K от 0.5 до 3.0 мэВ.

На рис. 2г показана зависимость времени τ спонтанного перемагничивания атомной цепочки от параметра D_z . Видно, что для цепочки из 10 атомов τ не зависит от D_z , поскольку, как уже было отмечено выше, в нашей модели τ для коротких цепочек зависит только от разности $(K - E)$. В то же время, величина τ для цепочки из 100 атомов монотонно уменьшается при увеличении параметра D_z от значения 8.03×10^{-8} с при $D_z = 0$ до значения 2.13×10^{-8} с при $D_z = 3$ мэВ. Несмотря на то, что зависимость τ от проекции вектора Дзялошинского D_z слабее, чем от других

параметров модели, она все же весьма существенна, и была бы еще более существенной при более низкой температуре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках непрерывной ХУ-модели получены простые аналитические выражения (21) и (22), позволяющие вычислять время спонтанного перемагничивания атомных цепочек конечной длины (23). Показано, что выражения (21) и (22) дают хорошее согласие с результатами численного моделирования в пределе коротких ($N \ll N_{dc}$) и длинных ($N \ll N_{dc}$) атомных цепочек. Существенное отличие в величинах энергетических барьеров наблюдается только при длине цепочки

сопоставимой с шириной доменной стенки ($N \sim N_{dc}$). Однако даже в этом случае формулы (21) и (22) можно использовать для получения ограничения сверху значений энергетических барьеров для перемагничивания атомных цепочек.

Предложенная нами модель имеет широкую область применения как по температуре, так и по значениям параметров J , K , E и D_z гамма-тонииана (1). Это означает, что предложенные аналитические выражения (21) и (22) могут быть использованы не только для системы Co/Pt(664), но и для других похожих систем. Поскольку время спонтанного перемагничивания атомных цепочек может быть определено экспериментально, то его сравнение с результатом вычислений по формулам (21)–(23) может быть использовано для экспериментального определения параметров J , K , E и D_z . Таким образом, полученные нами результаты могут быть полезны в дальнейшем как теоретикам, так и экспериментаторам.

БЛАГОДАРНОСТИ

С.В. Колесников выражает благодарность Российский научный фонд за финансовую поддержку (грант № 21-72-20034). Е.С. Сапронова является стипендиатом Фонда развития теоретической физики и математики “БАЗИС”.

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zutic I., Fabian J., Das Sarma S. // Rev. Mod. Phys. 2004. V. 76. P. 323. <https://www.doi.org/10.1103/RevModPhys.76.323>
- Mermin N.D. Quantum Computer Science: An Introduction. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
- Bose S. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. P. 207901. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.207901>
- Bose S. // Contemporary Phys. 2007. V. 48. P. 13. <https://www.doi.org/10.1080/00107510701342313>
- Verma H., Chotorlishvili L., Berakdar J., Mishra S.K. // Europhys. Lett. 2017. V. 119. P. 30001. <https://www.doi.org/10.1209/0295-5075/119/30001>
- Gambardella P., Dallmeyer A., Maiti K., Malagoli M.C., Eberhardt W., Kern K., Carbone C. // Nature. 2002. V. 416. P. 301. <https://www.doi.org/10.1038/416301a>
- Gambardella P., Rusponi S., Veronese M., Dhessi S.S., Grazioli C., Dallmeyer A., Cabria I., Zeller R., Dedering P.H., Kern K., Carbone C., Brune H. // Science. 2003. V. 300. P. 1130. <https://www.doi.org/10.1126/science.1082857>
- Dzyaloshinsky I. // J. Phys. Chem. Solids. 1958. V. 4. P. 241. [https://www.doi.org/10.1016/0022-3697\(58\)90076-3](https://www.doi.org/10.1016/0022-3697(58)90076-3)
- Moriya T. // Phys. Rev. Lett. 1960. V. 4. P. 228. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.4.228>
- Choi D.J., Lorente N., Wiebe J., von Bergmann K., Otte A.F., Heinrich A.J. // Rev. Mod. Phys. 2019. V. 91. P. 041001. <https://www.doi.org/10.1103/RevModPhys.91.041001>
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Физматлит, 2005. 656 с.
- Nembach H.T., Shaw J.M., Weiler M., Jue E., Silva T.J. // Nature Phys. 2015. V. 11. P. 825. <https://www.doi.org/10.1038/nphys3418>
- Cho J., Kim N.-H., Lee S., Kim J.-S., Lavrijsen R., Solignac A., Yin Y., Han D.-S., van Hoof N.J.J., Swagten H.J.M., Koopmans B., You C.-Y. // Nature Comm. 2015. V. 6. P. 7635. <https://www.doi.org/10.1038/ncomms8635>
- Fert A., Reyren N., Cros V. // Nat. Rev. Mater. 2017. V. 2. P. 17031. <https://www.doi.org/10.1038/natrevmats.2017.31>
- Soumyanarayanan A., Reyren N., Fert A., Panagopoulos C. // Nature. 2016. V. 539. P. 509. <https://www.doi.org/10.1038/nature19820>
- Garst M., Waizner J., Grundler D. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50. P. 293002. <https://www.doi.org/10.1088/1361-6463/aa7573>
- Mazzarello R., Tosatti E. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 134402. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.79.134402>
- Menzel M., Mokrousov Y., Wieser R., Bickel J.E., Kudmedenko E., Blügel S., Heinze S., von Bergmann K., Kubetzka A., Wiesendanger R. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. P. 197204.
- Heide M., Bihlmayer G., Blügel S. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 140403. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.78.140403>
- Schwefflinghaus B., Zimmermann B., Heide M., Bihlmayer G., Blügel S. // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. P. 024403. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.94.024403>
- Chotorlishvili L., Wang X., Dyrdal A., Guo G., Dugaev V.K., Barnás J., Berakdar J. // Phys. Rev. B. 2022. V. 106. P. 014417. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.106.014417>
- Kolesnikov S.V., Sapronova E.S. // IEEE Magn. Lett. 2022. V. 13. P. 2505905. <https://www.doi.org/10.1109/LMAG.2022.3226656>
- Bessarab P.F., Uzdin V.M., Jonsson H. // Computer Phys. Comm. 2015. V. 196. P. 335. <https://www.doi.org/10.1016/j.cpc.2015.07.001>
- Chudnovsky E.M., Gunther L. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. P. 661. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.60.661>
- Smirnov A.S., Negulyaev N.N., Hergert W., Saletsky A.M., Stepanyuk V.S. // New J. Phys. 2009. V. 11. P. 063004. <https://www.doi.org/10.1088/1367-2630/11/6/063004>
- Popov A.P., Rettori A., Pini M.G. // Phys. Rev. B 90, 134418 <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.90.134418>
- Колесников С.В., Сапронова Е.С. // ЖЭТФ. 2022. Т. 162. Вып. 5. С. 708.
- Колесников С.В., Колесникова И.Н. // ЖЭТФ. 2017. Т. 152. Вып. 4. С. 759.

Energy Barriers for the Spontaneous Magnetization Reversal of the Atomic Co Chains on Pt (664) Surface in the Model with Dzyaloshinskii–Moriya Interaction

S. V. Kolesnikov^{1,*}, E. S. Saprionova¹

¹*Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Moscow, 119899 Russia*

**e-mail:kolesnikov_s_v_@mail.ru*

The analytical approach has been developed in the framework of the continuous XY -model. This approach allows calculating the spontaneous magnetization reversal time of finite-length atomic chains on the metallic surface. The interaction of the magnetic moments of atoms is described by the classical Hamiltonian, which includes the Heisenberg exchange interaction, the Dzyaloshinskii–Moriya interaction, and the magnetic anisotropy energy. Using the Co/Pt(664) system as an example, it has been shown that the proposed method is in a good agreement with the results of the numerical simulation in the limit of short and long atomic chains. And for atomic chains of intermediate length, it can be used to estimate an upper bound on the spontaneous magnetization reversal time. We obtained the dependences of the spontaneous magnetization reversal time of finite-length Co chains the value of the exchange integral, parameters of the magnetic anisotropy, and also on the value of the projection of the Dzyaloshinskii vector onto the axis perpendicular to the plane containing the magnetic moments of the atoms. It is shown that the proposed method has a wide range of applicability both in terms of temperature and the values of the physical parameters characterizing the magnetic properties of the atomic

Keywords: one-dimensional ferromagnetism, atomic chains, spontaneous magnetization reversal, Dzyaloshinskii–Moriya interaction, continuous XY -model.

УДК 538.913

ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ РОСТА АТОМНЫХ ЦЕПОЧЕК ОТ ХАРАКТЕРА ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОДЛОЖКИ

© 2024 г. А. Г. Сыромятников^{a, b, *}, С. А. Кудряшов^a, А. Л. Клавсюк^a, А. М. Салецкий^a

^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

^bФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ag.syromyatnikov@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 21.06.2023 г.

После доработки 25.08.2023 г.

Принята к публикации 25.08.2023 г.

Исследованы рост и эволюция одномерных наноструктур на металлических ступенчатых поверхностях кинетическим методом Монте-Карло. Показано, что при нагреве и охлаждении подложки распределение длин наночастиц изменяется по-разному. Описаны закономерности, связывающие характер изменения распределения длин и относительные величины диффузионных барьеров для адатомов на поверхности, что позволит предсказать распределение длин, образующихся одномерных наноструктур.

Ключевые слова: наноструктуры, поверхность, рост наноструктур, кинетический метод Монте-Карло, одномерные наноструктуры, распределение длин.

DOI: 10.31857/S1028096024020067, **EDN:** BVTBDO

ВВЕДЕНИЕ

Одномерные наноструктуры привлекают внимание ученых и инженеров в разнообразных отраслях науки и промышленности уже не одно десятилетие. Во многом этот интерес определяется различными свойствами таких структур, благодаря которым их можно использовать в качестве элементов новых микроэлектронных устройств, химических катализаторов, сенсоров, элементов магнитной памяти [1].

Однако для того чтобы эти структуры смогли проявить свои уникальные свойства, их необходимо объединить в упорядоченный массив на поверхности [2]. Возможны два принципиально различающихся подхода к созданию одномерных наноструктур: “сверху вниз” и “снизу вверх”. В рамках первого подхода наночастицы можно собирать по одному атому при помощи, например, иглы сканирующего туннельного микроскопа [3, 4]. Этот метод точен и обладает хорошей воспроизводимостью, тем не менее его критическим недостатком является малая скорость, даже при учете того, что скорость работы современной аппаратуры значительно возросла за последнее время [5, 6].

Второй подход использует явление самоорганизации атомов, осаждаемых на поверхность,

в наноструктуры согласно рельефу потенциальной энергии, на этой поверхности [7–13]. В процессе осаждения возможен одновременный рост наноструктур на всей поверхности, что существенно ускоряет создание необходимого упорядочения наночастиц. Однако для эффективного использования этого подхода необходимо знание о характере взаимодействия атомов на подложке как между собой, так и с поверхностью.

Основной целью настоящей работы было определение соотношений характерных значений энергии взаимодействия между адатомами, при которых рост наночастиц будет происходить с заданными параметрами. В качестве исследуемых систем были выбраны системы Ag на поверхности Pt (997) [9], а также Co на поверхности Cu (775) [8], формирование наночастиц в которых было хорошо изучено экспериментально и объяснено теоретически.

МЕТОДИКА

Моделирование формирования одномерных наноструктур на ступенчатых металлических поверхностях было проведено кинетическим методом Монте-Карло [14, 15]. Взаимодействия адатомов между собой и с поверхностью рассма-

тривали в рамках следующей модели. Основными событиями были: прыжок атома к сформированной цепочке (диффузионный барьер ΔE_1), отсоединение атома от цепочки (ΔE_2), движение адатома по поверхности вдоль ступени (ΔE_3), а также блуждание вакансии по цепочке (ΔE_4). Схематично перечисленные события изображены на рис. 1. Частоты переходов, соответствующие данным событиям, определяли, используя уравнение Аррениуса:

$$v = v_0 \exp(-E/kT),$$

где E – диффузионный барьер, k – постоянная Больцмана, T – температура. Предэкспоненциальный множитель считали равным 10^{12} Гц. Ступенчатая поверхность имела в длину 1000 атомов и состояла из 10 террас, ширина каждой – семь атомных рядов. Расчеты показали, что качественный характер результатов не изменится при увеличении ширины террас на два атомных ряда, а значит сравнение результатов с экспериментальными распределениями длин цепочек в системах Ag/Pt (997) и Co/Cu (775) возможно.

Численный эксперимент проводили с помощью комплекса программ, разработанных под руководством проф. А.Л. Клавсюка, реализующих кинетический метод Монте-Карло. Каждый численный эксперимент состоял из нескольких этапов, в течение которых атомы последовательно напыляли на поверхность, и в дальнейшем температура подложки изменялась по линейному закону:

$$T(t) = T_1 + (T_2 - T_1)t/\Delta t,$$

где T_1 – температура подложки в начале этапа, T_2 – ее температура в конце этапа, Δt – характерное время охлаждения. Всего для каждого уникального набора параметров было осуществлено несколько тысяч индивидуальных расчетов, результаты которых были потом усреднены и проанализированы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В большинстве случаев одномерные наноструктуры формируют при высокой температуре, а их исследование, в том числе измерение их длин, проводят после их охлаждения [16, 17]. Так, например, напыление атомов серебра на поверхность платины происходило при температуре 400 К, а последующий анализ проводился при существенно более низкой температуре 77 К [9]. Вид получающегося распределения длин одномерных наноструктур определяется большим числом различных факторов, важнейший среди

них – температура подложки. Как уже было показано ранее, при высоких температурах напыленные атомы более подвижны, что позволяет системе быстро достичь состояния термодинамического равновесия и дает возможность аппроксимировать экспериментальное распределение длин цепочек равновесным выражением [18, 19]. При более низких температурах этот процесс может занять более продолжительное время.

С температурой поверхности вид равновесного распределения длин цепочек изменяется: при росте температуры средняя длина цепочки также возрастает, а относительная доля мономеров снижается по сравнению с состоянием при низкой температуре. В то же время характерный вид распределения сохраняется (рис. 2).

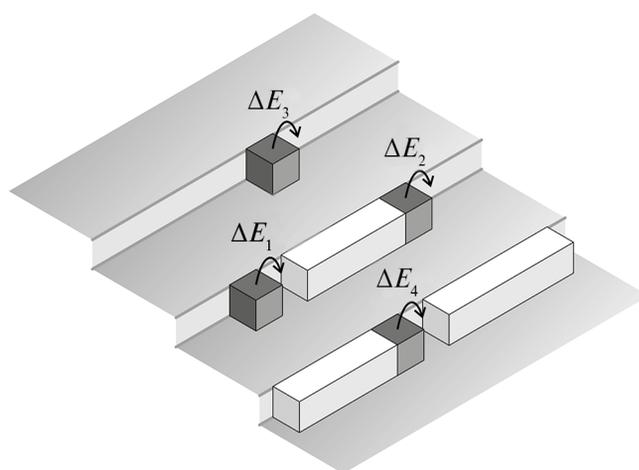


Рис. 1. Схематичное изображение основных событий в модели расчета и диффузионные барьеры для этих событий.

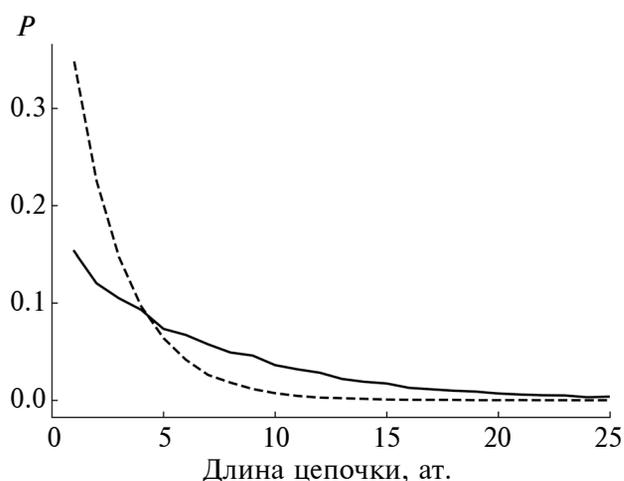


Рис. 2. Равновесные распределения длин цепочек в системе Ag/Pt(997) при низкой температуре (штриховая линия) и высокой температуре (сплошная линия).

При нагревании образца переход его из одного равновесного состояния в другое сопровождается увеличением средней длины цепочки (рис. 3). Если начальная и конечная температуры лежат по разные стороны от критической температуры, то неравновесное распределение в течение некоторого времени теряет монотонно убывающий вид (характерный для равновесного распределения) и обладает единственным пиком. Под критической температурой T_C подразумевается такая температура подложки, при которой подвижность атомов на краях цепочек существенно ниже, чем отдельных атомов, занимающих место вдоль края террасы. Тогда при нагреве образца атомы, отсоединяющиеся от краев более длинных цепочек, двигаются вдоль края ступени и образуют новые центры роста в тех местах, где промежуток между уже существующими цепочками достаточно велик. При охлаждении подложки, наоборот, отсоединение атомов от цепочек становится менее вероятным, что ведет к уменьшению средней длины образующихся цепочек.

В то же время полезно обратить внимание на зависимость поведения наночастиц на поверхности от выбора материалов системы. Рассмотрим системы Ag/Pt и Co/Cu, диффузионные барьеры для которых приведены в [20]. Расчеты, проведенные для различных комбинаций диффузионных барьеров $\Delta E_1 - \Delta E_4$, показали, что формирование наночастиц конечной длины будет происходить только в случае $\Delta E_2 \geq \Delta E_1$: атомам будет выгоднее присоединяться к уже образовавшейся цепочке, чем отсоединяться от нее и образовывать новую (рис. 4). Зависимость от высоты барьера ΔE_3 незначительна; однако если величина диффузионного барьера вдоль края ступени в отсутствие уже образовавшейся ступени превышает ΔE_2 , то удлинение уже существующей наночастицы также затруднено.

Необходимо отдельно отметить, что если температура подложки выше критической, то влиянием диффузионных барьеров можно пренебречь. В обратном случае проявляется зависимость от величины диффузионного барьера ΔE_3 . Чем он выше, тем короче образовавшиеся наноструктуры и тем больше отклонение их длин от среднего значения. Это можно объяснить тем, что в такой системе остальдовское созревание цепочек затрудняется, а атомы менее охотно движутся вдоль края ступени [21]. При больших значениях ΔE_3 пик распределения по длинам будет тем выше и уже, чем больше значение ΔE_4 . Это объясняется затрудненным движением вакансий внутри уже образовавшихся цепочек.

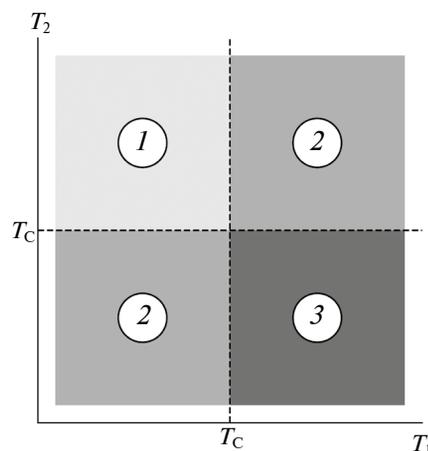


Рис. 3. Диаграмма распределения длин наночастиц в зависимости от начальной (T_1) и конечной (T_2) температуры: 1 – нагрев образца, средняя длина увеличивается; 2 – распределение не изменяется; 3 – охлаждение образца, средняя длина наноструктур уменьшается. T_C – критическая температура.

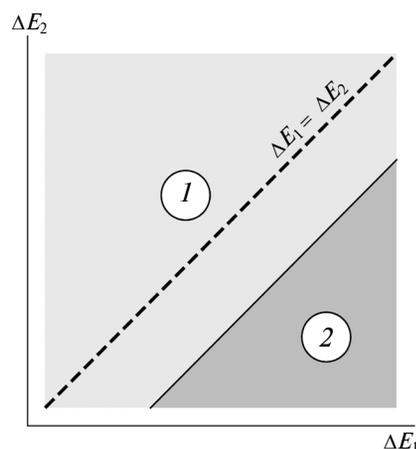


Рис. 4. Диаграмма морфологии роста наночастиц на ступенчатой поверхности в зависимости от отношения диффузионных барьеров ΔE_1 и ΔE_2 : 1 – идет рост цепочек конечной длины; 2 – образуются мономеры вместо цепочек.

БЛАГОДАРНОСТИ

При выполнении работы были использованы вычислительные ресурсы Научно-исследовательского вычислительного центра Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (НИВЦ МГУ).

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-72-20034), а также частично в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 122040500060-4).

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клавсюк А.Л., Салецкий А.М. // Успехи физических наук. 2015. Т. 185. № 10. С. 1009.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0185.201510a.1009>
2. Сыромятников А.Г., Колесников С.В., Салецкий А.М., Клавсюк А.Л. // Успехи физических наук. 2021. Т. 191. № 07. С. 705.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.2020.06.038789>
3. Loth S., Baumann S., Lutz C.P., Eigler D.M., Heinrich A.J. // Science. 2012. V. 335. № 6065. P. 196.
<https://doi.org/10.1126/science.1214131>
4. Fölsch S., Hyldgaard P., Koch R., Ploog K.H. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 92. № 5. P. 056803.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.056803>
5. Vu Q.H., Morgenstern K. // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. № 12. P. 125423.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.125423>
6. Frenken J.W.M., Groot I.M.N. // MRS Bull. 2017. V. 42. № 11. P. 834.
<https://doi.org/10.1557/mrs.2017.239>
7. Ferstl P., Hammer L., Sobel C., Gubo M., Heinz K., Schneider M. A., Mittendorfer F., Redinger J. // Phys. Rev. Lett. 2016. V. 117. № 4. P. 046101.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.046101>
8. Zaki N., Potapenko D., Johnson P. D., Osgood R. M. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. № 15. P. 155419.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.155419>
9. Gambardella P., Brune H., Kern K., Marchenko V. I. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. № 24. P. 245425.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.245425>
10. Kuhnke K., Kern K. // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. V. 15. № 47. P. S3311.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/47/007>
11. Tonhäuser J., Atiawotse E., Kürpick U., Matzdorf R. // Surf. Sci. 2022. V. 720. P. 122053.
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2022.122053>
12. Kabanov N.S., Heimbuch R., Zandyliet H.J.W., Saletsky A.M., Klavsyuk A.L. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 404. P. 12.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.206>
13. Schiel C., Vogtland M., Bechstein R., Kühnle A., Maass P. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. № 39. P. 21583.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c06676>
14. Syromyatnikov A.G., Saletsky A.M., Klavsyuk A.L. // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. № 23. P. 235444.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.235444>
15. Сыромятников А.Г., Кудряшов С.А., Салецкий А.М., Клавсюк А.Л. // ЖЭТФ. 2021. Т. 160. Вып. 3. С. 410.
<https://doi.org/10.31857/S0044451021090078>
16. Mocking T.F., Vampoulis P., Oncel N., Poelsema B., Zandyliet H.J.W. // Nat. Commun. 2013. V. 4. P. 2387.
<https://doi.org/10.1038/ncomms3387>
17. Sánchez J.A., González D.L., Einstein T.L. // Phys. Rev. E. 2019. V. 100. № 5. P. 052805.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.100.052805>
18. Syromyatnikov A.G., Guseynova M.R., Saletsky A.M., Klavsyuk A.L. // J. Stat. Mech. 2020. V. 2020. № 9. P. 093202.
<https://doi.org/10.1088/1742-5468/abac1>
19. Yılmaz M.B., Zimmermann F.M. // Phys. Rev. E. 2005. V. 71. № 2. P. 026127.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.71.026127>
20. Сыромятников А.Г., Салецкий А.М., Клавсюк А.Л. // Письма в ЖЭТФ. 2019. Т. 110. Вып. 5. С. 331.
<https://doi.org/10.1134/S0370274X19170089>
21. Tokar V.I., Dreyssé H. // Surf. Sci. 2015. V. 637–638. P. 116.
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2015.03.029>

Dependence of Growth Parameters of Atomic Chains on Changes in the Substrate Temperature

A. G. Syromyatnikov^{1,2, *}, S. A. Kudryashov¹, A. L. Klavsyuk¹, A. M. Saletsky¹

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

²Semenov Federal Research Center for Chemical Physics RAS, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: ag.syromyatnikov@physics.msu.ru

The growth and evolution of one-dimensional nanostructures on metal stepped surfaces were studied using the kinetic Monte Carlo method. The distribution of nanochain lengths was shown to change differently when the substrate was heated and cooled. Regularities are described that connect the nature of changes in the length distribution and the relative values of diffusion barriers for adatoms on the surface, which will make it possible to predict the length distribution of the resulting one-dimensional nanostructures.

Keywords: nanostructures, surface, nanostructure growth, kinetic Monte Carlo method, one-dimensional nanostructures, length distribution.

УДК 538.911

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИИ АТОМА МЕДИ НА ГРАФЕНЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2024 г. С. В. Худяков^{а,*}, С. В. Колесников^а, А. М. Салецкий^а

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

*e-mail: serhmsu@gmail.com

Поступила в редакцию 12.06.2023 г.

После доработки 28.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

Приведены результаты исследования влияния геометрических и термодинамических параметров термического испарения и осаждения меди на графен, лежащий на поверхности Cu(111), на адсорбцию атомов меди, а также их поверхностную диффузию. Моделирование проводилось методом классической молекулярной динамики с использованием цепочек термостатов Ноэ–Гувера. Межатомные взаимодействия определяли с использованием потенциалов Терсоффа–Бреннера, Росато–Жиллопа–Легранда и модифицированного потенциала Морзе. Сформулирован и протестирован простой критерий термализации адатомов на графене, лежащем на поверхности Cu(111). Исследованы средняя длина и среднее время свободного пробега атома меди до и после термализации при низкой (7 К) и комнатной температурах графена для двух температур испарения. Найдена вероятность адсорбции атома меди. Построены распределения по направлениям движения адатомов при равновесной диффузии. Показано, что распределения длины и времени свободного пробега имеют экспоненциальный вид. Исследовано влияние подложки Cu(111) на диффузию атома Cu на графене. Полученные результаты могут быть использованы для моделирования роста нанокластеров меди на графене кинетическим методом Монте–Карло.

Ключевые слова: нанокластеры, графен, муаровая структура, молекулярная динамика, межатомные потенциалы, адсорбция, диффузия, средняя длина свободного пробега, распределение по направлениям.

DOI: 10.31857/S1028096024020077, EDN: BAPGSL

ВВЕДЕНИЕ

Уже два десятилетия изучение графена и связанных с ним наноструктур не теряет актуальности и остается перспективным направлением науки и технологий. Графен – двумерный кристалл углерода с гексагональной решеткой, атомы которого находятся в состоянии sp^2 -гибридизации и связаны между собой σ - и π -связями [1]. В чистом виде графен получен впервые в 2004 г. А.К. Геймом и К.С. Новоселовым [2, 3], за что в 2010 г. им была присуждена Нобелевская премия. Графен обладает рядом замечательных свойств: большой прочностью, электро- и теплопроводностью, оптической прозрачностью, что определяет его широкое практическое применение [4–7]. Наиболее эффективным методом получения графена является химическое осаждение углерода из газовой фазы. Этим методом получены

максимальные по площади слои бездефектного графена [8].

Открытие суперструктур графена при его эпитаксиальном выращивании на различных поверхностях породило значительный интерес к возможности создания на графене систем нанокластеров с высокой степенью упорядочения. Такие системы могут быть использованы для создания элементной базы перспективных вычислительных устройств [9–11]. Так, графен на поверхности Cu(111) обладает муаровой структурой, возникшей вследствие малого различия между периодом решетки графена и минимальным межатомным расстоянием в кристалле меди [12, 13]. Одним из способов практического получения металлических нанокластеров является напыление металлов на графен, лежащий на металлических подложках. Процессами, определяющими рост нанокластеров, являются адсорбция

и дальнейшая диффузия адатомов металлов на суперструктурах графен/металл [14]. В результате экспериментального исследования напыления металлов на эти структуры, а также моделирования с использованием теории функционала плотности получают распределения нанокластеров по величине, форме, ориентации [14–17].

Теоретически процессы роста нанокластеров обычно изучают методом Монте-Карло, поскольку он позволяет осуществлять моделирование на больших временных масштабах. Как правило, при моделировании диффузии адатомов предполагается, что они совершают одиночные прыжки между узлами кристаллической решетки в ближайшие положения равновесия. Однако при комнатной температуре существует вероятность перемещений атомов на более значительные расстояния [18]. Для корректного применения метода Монте-Карло в этом случае необходимо модифицировать алгоритм в зависимости от распределения параметров свободного пробега. Эти параметры можно получить методом молекулярной динамики, принимая во внимание условия напыления.

В настоящей работе изучено влияние геометрических и термодинамических параметров процесса термического испарения и осаждения меди на графен, лежащий на поверхности Cu(111), на адсорбцию атомов меди, а также их поверхностную диффузию. Исследованы средняя длина и среднее время свободного пробега до и после термализации при низкой (7 К) и комнатной температурах. Построены распределения по направлениям движения адатомов при равновесной диффузии, а также по длине и времени свободного пробега.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для моделирования процессов адсорбции и диффузии атома меди на графене, лежащем на Cu(111), был применен метод классической молекулярной динамики [19]. В этом методе атомы рассматривают как материальные точки, движение которых подчиняется законам классической ньютоновской механики. Силы, действующие на частицы, вычисляют как $\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = -\partial V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)/\partial \mathbf{r}_i$, где $V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ – потенциальная энергия взаимодействия атомов.

Постоянную температуру графена и подложки поддерживает цепочка термостатов Нозе–Гувера [20, 21]. Напыляемые атомы меди с термостатом не взаимодействуют. Межатомное взаимодействие в графене задано с помощью потенциала Терсоффа–Бреннера [22], параметры которого заимствованы из [23]. Потенциальная энергия взаимодействия атомов С–С выражается в виде:

$$V_{TB} = \sum_i \sum_{j>i} (V_R(r_{ij}) - \bar{B}_{ij} V_A(r_{ij})), \quad (1)$$

$$V_R(r_{ij}) = \frac{D^{(e)}}{S-1} \exp\left(- (2S)^{1/2} \beta (r_{ij} - R^{(e)})\right) f_c(r_{ij}), \quad (2)$$

$$V_A(r_{ij}) = \frac{D^{(e)}S}{S-1} \exp\left(- (2/S)^{1/2} \beta (r_{ij} - R^{(e)})\right) f_c(r_{ij}), \quad (3)$$

где V_R – потенциальная энергия отталкивания, V_A – потенциальная энергия притяжения, r_{ij} – расстояние между i -ым и j -ым атомами, $f_c(r_{ij})$ – функция обрезания, которая в рассматриваемом случае имеет вид:

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & \text{если } r_{ij} < R_{TB}^{(1)}, \\ \frac{1}{2} \left(1 + \cos \left(\frac{\pi (r_{ij} - R_{TB}^{(1)})}{R_{TB}^{(2)} - R_{TB}^{(1)}} \right) \right), & \text{если } R_{TB}^{(1)} \leq r_{ij} \leq R_{TB}^{(2)}, \\ 0, & \text{если } r_{ij} > R_{TB}^{(2)}. \end{cases} \quad (4)$$

Параметр взаимодействия $\bar{B}_{ij} = \frac{1}{2} (B_{ij} + B_{ji})$, где

$$B_{ij} = \left(1 + \sum_{k \neq j} G(\theta_{ijk}) f_c(r_{ik}) \right)^{-\delta}, \quad (5)$$

угловая функция

$$G(\theta_{ijk}) = a_0 \left(1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 (1 + \cos \theta_{ijk})^2} \right).$$

Здесь k – номера соседних с i -ым атомов, исключая j -ый, θ – угол между направлениями связей i – j и i – k . Параметры потенциала (1)–(5) приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры потенциала Терсоффа–Бреннера [23]

$R^{(e)}$, эВ	S	β , Å ⁻¹	$R^{(e)}$, Å	$R_{TB}^{(1)}$, Å	$R_{TB}^{(2)}$, Å	δ	a_0	c_0	d_0
6.325	1.29	1.5	1.315	1.7	2	0.80469	0.011304	19.0	2.5

Таблица 2. Параметры потенциала Росато–Жиллопа–Легранда [25]

A , эВ	ξ , эВ	p	q	$r_{(0)}$, Å	$R_{RGL}^{(1)}$, Å	$R_{RGL}^{(2)}$, Å
0.0854	1.2243	10.939	2.2799	2.5563	6.5	7.5

Взаимодействие между атомами меди задано потенциалом Росато–Жиллопа–Легранда [24] с параметрами, взятыми из [25]:

$$V_{RGL} = \sum_i (E_i^{(R)} + E_i^{(B)}), \quad (6)$$

$$E_i^{(R)} = A \sum_j \exp\left(-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right) f_c(r_{ij}), \quad (7)$$

$$E_i^{(B)} = -\xi \left(\sum_j \exp\left(-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right) f_c(r_{ij}) \right)^{1/2}, \quad (8)$$

где V_{RGL} – полная потенциальная энергия взаимодействия атомов меди, $E_i^{(R)}$ – потенциальная энергия отталкивания, $E_i^{(B)}$ – потенциальная энергия притяжения, A , ξ , p , q , r_0 – параметры потенциала (6)–(8) (приведены в табл. 2). Функция обрезания $f_c(r_{ij})$ для потенциала Росато–Жиллопа–Легранда была выбрана в таком же виде (5), что и для потенциала Терсоффа–Бреннера, но с большими радиусами (табл. 2).

Наконец, взаимодействие атомов меди и атомов углерода графена моделировали с использованием модифицированного потенциала Морзе [18]:

$$V_{MM} = \sum_i \sum_j D \left(\exp(-2\alpha(r_{ij} - r_0)) - 2 \exp(-\alpha(r_{ij} - r_0)) \left| \cos(\varphi_{ij}) \right|^\delta \right) f_c(r_{ij}), \quad (9)$$

где φ_{ij} – угол между нормалью к поверхности графена и радиус-вектором, соединяющим атомы с номерами i и j . Параметры D , r_0 , α , δ из (9) приведены в табл. 3.

Для моделирования графена, лежащего на поверхности Cu(111), использовали вычислительную ячейку 63.9×110.7 Å, содержащую восемь слоев атомов меди (из них два статических), всего в слое 1250 атомов. Количество атомов углерода 2704. Направление “зигзаг” в графене совпадает с направлением [110] в кристалле меди.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведено моделирование термического осаждения атома меди на графен, его адсорбции и диффузии. Направление падения атома меди на графен определялось полярным углом θ , отсчитываемым от оси z , и азимутальным углом φ , отсчитываемым на плоскости xy .

Таблица 3. Параметры модифицированного потенциала Морзе [18]

D , эВ	r_0	α	δ
0.11989	2.05425	1.05000	6.75078

Начальная скорость напыляемого атома соответствовала средней скорости, которую можно найти из распределения Максвелла для температуры испарения меди. Расчеты проводили для температуры испарения меди $T_{исп} = 1400$ и 2000 К и температуры графена $T_{гп} = 7$ и 300 К.

Моделирование включало в себя два этапа: до и после термализации. Для определения момента термализации предложен упрощенный критерий, согласно которому каждая из трех проекций скоростей адатома на оси координат после столкновения с графеном меняет знак на противоположный хотя бы один раз. Тестовые расчеты показали, что при выполнении данного критерия средняя температура адатома и средняя температура подложки становятся одинаковыми, а направление движения адатома перестает зависеть от направления его падения.

При низкой температуре диффузия адатома меди на графене после термализации носит прыжковый характер [18], атом перемещается между соседними узлами кристаллической решетки графена (короткие прыжки). Моделирование при комнатной температуре показало, что атом меди совершает преимущественно длинные прыжки на расстояния, значительно превышающие межатомное расстояние в графене. Это обусловлено тем, что при $T_{гп} = 300$ К средняя кинетическая энергия атома меди составляет 38 мэВ, что примерно в 20 раз превышает диффузионный барьер для прыжка атома меди на графене (1.8 мэВ) [18]. Траектория адатома в большинстве случаев не проходит через “холмы” муаровой структуры (рис. 1).

На рис. 2а видно, что средняя длина L_1 свободного пробега адатома до термализации монотонно возрастает с увеличением угла θ от 0° до 80° , аналогичное поведение наблюдается и у зависимости среднего времени свободного пробега τ_1 .

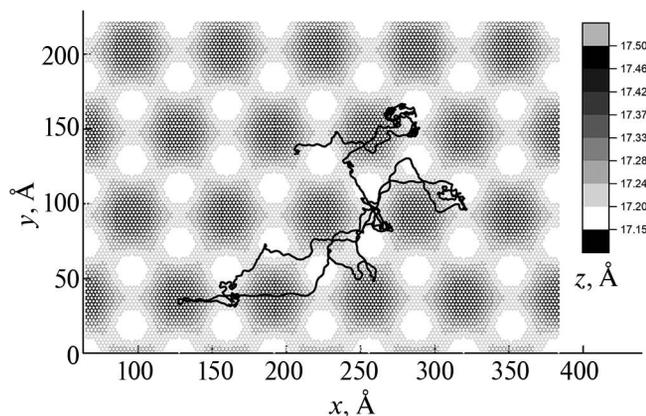


Рис. 1. Траектория движения атома меди на графене на поверхности Cu(111) после термализации, время моделирования методом молекулярной динамики $t_{\text{sim}} = 1$ нс, число шагов $N_{\text{sim}} = 500000$.

При низкой температуре $T_{\text{гр}} = 7$ К аппроксимации средней длины и среднего времени свободного пробега атома меди до термализации имеют вид: $L_1(\theta) = -4.8\theta^3 + 23.64\theta^2 - 6.3\theta + 1.91$; $\tau_1(\theta) = -12\theta^3 + 57.3\theta^2 - 11\theta + 7.9$. При $T_{\text{гр}} = 300$ К $L_1(\theta) = -22.19\theta^3 + 53.84\theta^2 - 9.17\theta + 7.48$; $\tau_1(\theta) = -28.1\theta^3 + 63.4\theta^2 - 13.3\theta + 13.34$. Здесь угол θ измеряется в радианах.

В отличие от свободного графена, в случае графена, лежащего на поверхности Cu(111), при низкой температуре $T_{\text{гр}}$ средние длины свободного пробега до термализации L_1 , и после термализации L не зависят от ϕ . Существенное уменьшение L_1 по сравнению с диффузией на свободном графене при $T_{\text{гр}} = 7$ К показано на рис. 3а, при $T_{\text{гр}} = 300$ К – на рис. 3б. При увеличении температуры $T_{\text{исп}}$ от 1400 до 2000 К при комнатной температуре графена величины L_1 и τ_1 также возрастают. Отметим, что параметр L при комнатной температуре зависит от азимутального угла: $L(\phi) = \cos(6\phi + \pi) + 4.7$ (рис. 2в). Аналогично аппроксимация среднего времени свободного пробега дает $\tau(\phi) = 0.35\cos(6\phi + \pi) + 2.35$.

Распределение средней длины свободного пробега после термализации при комнатной температуре носит экспоненциальный характер: $P(\Delta r) = (1/L)\exp(-\Delta r/L)$. Остальные величины, характеризующие движение атома меди на графене, также подчиняются экспоненциальному распределению: $P(r_1) = (1/L_1)\exp(-r_1/L_1)$; $P(\tau_1) = (1/\tau_1)\exp(-t_1/\tau_1)$; $P(\Delta t) = (1/\tau)\exp(-\Delta t/\tau)$, где r_1 , t_1 , Δr , Δt – начальные и последующие время и смещение.

Вероятность адсорбции немного убывает с увеличением угла θ от 0° до 80° (рис. 2б). Это

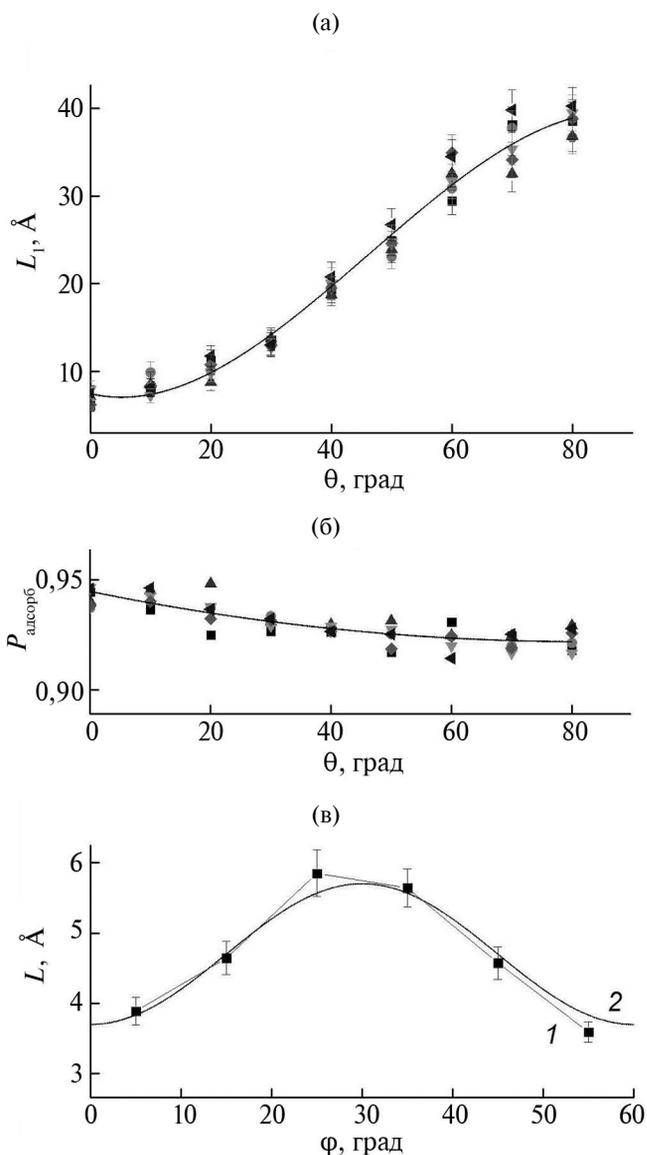


Рис. 2. Зависимость средней длины свободного пробега атома меди до термализации L_1 от полярного угла падения θ и ее аппроксимация $L_1(\theta) = -22.19\theta^3 + 53.84\theta^2 - 9.17\theta + 7.48$ (а); зависимость вероятности адсорбции от θ (аппроксимация $P_{\text{адсорб}}(\theta) = 1.1\theta^2 - 3.2\theta + 0.94$) (б); распределение по углу ϕ средней длины свободного пробега атома меди после термализации L (1) и аппроксимация $L = \cos(6\phi + \pi) + 4.7$, $\theta = 80^\circ$ (2) (в). Во всех случаях $T_{\text{гр}} = 300$ К, $T_{\text{исп}} = 1400$ К. В формулах для аппроксимации углы ϕ , θ выражены в радианах.

связано с тем, что при малых углах θ падающий атом меди может попасть в зону притяжения, локализованную в плоскости графена и вытянутую в перпендикулярном направлении. В этом случае атом испытывает притяжение со стороны графена, и вероятность его отскока мала. В случае падения под наклоном к плоскости графена (т.е. при больших углах θ) атом в процессе дви-

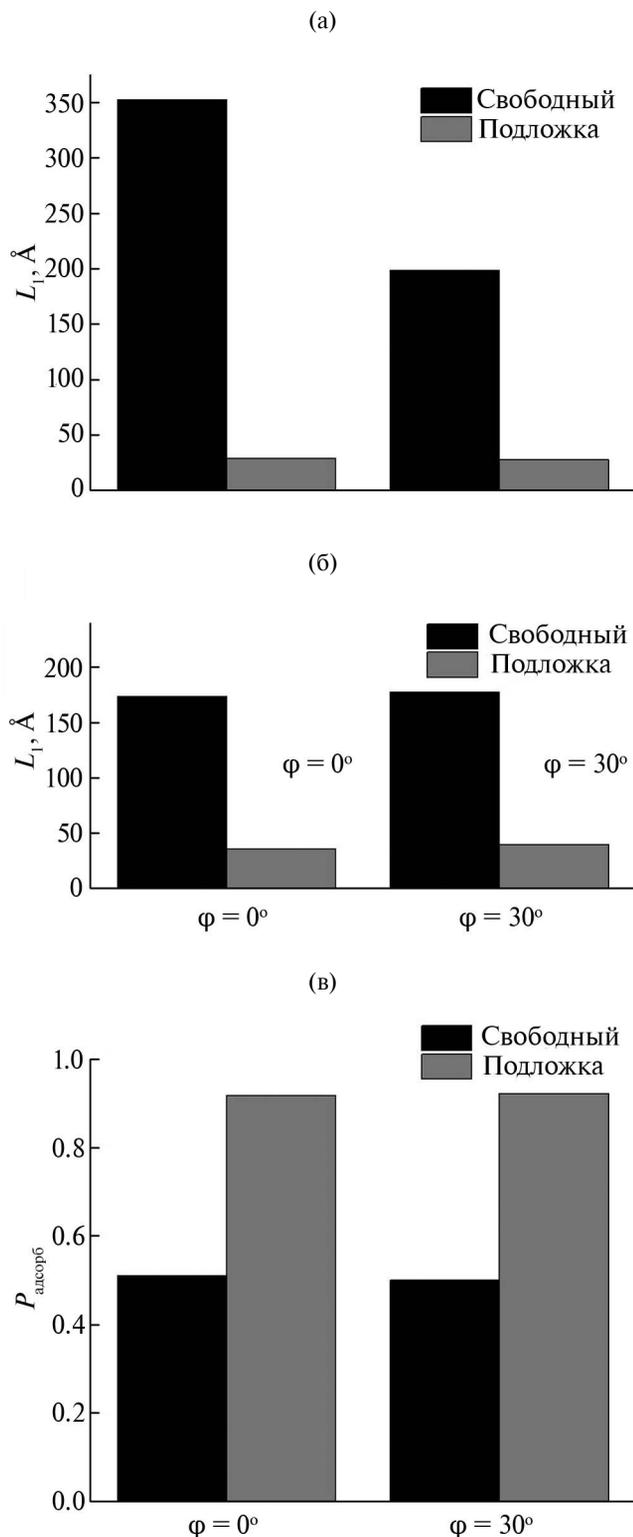


Рис. 3. Зависимость средней длины свободного пробега атома меди до термализации L_1 от угла ϕ при наличии или в отсутствие подложки при $T_{\text{гр}} = 7$ К, $T_{\text{исп}} = 1400$ К (а), при $T_{\text{гр}} = 300$ К, $T_{\text{исп}} = 1400$ К (б); зависимость вероятности адсорбции от угла ϕ при наличии или в отсутствие подложки при $T_{\text{гр}} = 300$ К, $T_{\text{исп}} = 1400$ К (в). Полярный угол падения $\theta = 80^\circ$.

жения будет пересекать как области притяжения, так и области отталкивания, что увеличивает вероятность отскока. Вероятность адсорбции не зависит от азимутального угла ϕ . По сравнению с расчетами для свободного графена вероятность адсорбции атома меди на графене, лежащем на Cu(111), существенно увеличивается (рис. 3в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате моделирования диффузии атома меди на графене методом молекулярной динамики были получены следующие основные результаты. Во-первых, при диффузии атома меди на графене, лежащем на поверхности меди (111), средняя длина и среднее время свободного пробега уменьшаются примерно на порядок величины, по сравнению с диффузией на свободном графене. Также в несколько раз увеличивается вероятность адсорбции атома меди.

Во-вторых, средняя длина и среднее время свободного пробега атома меди монотонно возрастают с увеличением полярного угла падения на графен. Вероятность адсорбции уменьшается при возрастании полярного угла. Зависимость средней длины и времени свободного пробега после термализации носит осциллирующий характер при комнатной температуре. Максимумы и минимумы этих величин соответствуют направлениям “зигзаг” и “кресло” муаровой структуры графена.

Подчеркнем, что полученные результаты необходимы для построения корректной теоретической модели роста нанокластеров меди на поверхности графена. Например, основываясь на полученных зависимостях средней длины и среднего времени свободного пробега, можно разработать алгоритм моделирования роста нанокластеров в рамках кинетического метода Монте-Карло [26].

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-72-20034).

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wallace P.R. // Phys. Rev. 1947. V. 71. № 9. P. 622. <http://doi.org/10.1103/physrev.71.622>
2. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. // Science. 2004. V. 306. P. 666. <http://doi.org/10.1126/science.1102896>

3. *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Katsnelson M.I., Grigorieva I.V., Dubonos S.V., Firsov A.A.* // Nature. 2005. V. 438. P. 197.
<http://doi.org/10.1038/nature04233>
4. *Castro Neto A.H., Guinea F., Peres N.M.R., Novoselov K.S., Geim A.K.* // Rev. Mod. Phys. 2009. V. 81. P. 109.
<http://doi.org/10.1016/j.physrep.2010.07.003>
5. *Vozmediano M.A.H., Katsnelson M.I., Guinea F.* // Phys. Rep. 2010. V. 496. № 4–5. P. 109.
<http://doi.org/10.1016/j.physrep.2010.07.003>
6. *Nakhmedov E., Nadimi E., Vedaiei S., Alekperov O., Tatarfar F., Najafov A.I., Abbasov I.I., Saletsky A.M.* // Phys. Rev. B. 2019. V. 99. P. 125125.
<http://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.125125>
7. *Zheng Zh., Ma Qi., Bi Zh., Barrera S., Liu M.-H., Mao N., Zhang Ya., Kiper N., Watanabe K., Taniguchi T., Kong J., Tisdale W.A., Ashoori R., Gedik N., Fu L., Xu S.-Ya, Jarillo-Herrero P.* // Nature. 2020. V. 588. P. 71.
<http://doi.org/10.1038/s41586-020-2970-9>
8. *Zhou H., Yu W.J., Liu L., Cheng R., Chen Y., Huang X., Liu Y, Wang Y, Huang Y., Duan X.* // Nature Commun. 2013. V 4. P. 2096.
<http://doi.org/10.1038/ncomms3096>
9. *Giovannetti G., Khomyakov P.A., Brocks G., Karpan V.M., Brink J., Kelly P.J.* // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. P. 026803.
<http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.026803>
10. *Lu Z., Wang Ya. Chen J., Wang J., Zhou Ye, Han S.-T.* // Chem. Rev. 2020. V. 120. P. 3941.
<http://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00730>
11. *Karpan V.M., Giovannetti G., Khomyakov P.A., Talana-na M., Starikov A.A., Zwierzycki M., Brink J., Brocks G., Kelly P.J.* // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 176602.
<http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.176602>
12. *Sule P., Szendro M., Hwang C., Tapasztó L.* // Carbon. 2010. V. 77. P. 1082.
<http://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.06.024>
13. *Shi X., Yin Q., Wei Y.* // Carbon. 2012. V. 50. P. 3055.
<http://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.02.092>
14. *Liu X., Han Y., Evans J.W., Engstfeld A.K., Behm R.J., Tringides M.C., Hupalo M., Lin H.-Q., Huang L., Ho K.-M., Appy D., Thiel P.A., Wang C.-Z.* // Progress Surf. Sci. 2015. V. 90. P. 397.
<http://doi.org/10.1016/j.progsurf.2015.07.001>
15. *Soy E., Liang Z., Trenary M.* // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. № 44. P. 24796.
<http://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06472>
16. *Soy E., Guisinger N., Trenary M.* // J. Phys. Chem. B. 2018. V. 122. № 2. P. 572.
<http://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b05064>
17. *Takahashi K.* // 2D Materials. 2014. V. two. № 1. P. 014001.
<http://doi.org/10.1088/2053-1583/2/1/014001>
18. *Колесников С.В., Сидоренков А.В., Салецкий А.М.* // Письма в ЖЭТФ. 2020. Т. 111. Вып. 2. С. 101.
<http://doi.org/10.31857/S0370274X20020095>
19. *Schlick T.* Molecular Modeling and Simulation. Springer, 2002.
20. *Hoover W.G.* // Phys. Rev. A. 1985. V. 31. № 3. P. 1695.
<http://doi.org/10.1103/PhysRevA.31.1695>
21. *Martina G.J., Tuckerman M.E., Tobias D.J., Klein M.L.* // Mol. Phys. 1996. V. 87. № 5. P. 1117.
<http://doi.org/10.1080/00268979600100761>
22. *Tersoff J.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. № 12. P. 6991.
<http://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.6991>
23. *Brenner D.W.* // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. № 15. P. 9458.
<http://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.9458>
24. *Rosato V., Guillope M., Legrand B.* // Philos. Mag. A. 1989. V. 59. № 2. P. 2321.
<http://doi.org/10.1080/01418618908205062>
25. *Negulyaev N.N., Stepanyuk V.S., Bruno P., Diekhoner L., Wahl P., Kern K.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 125437.
<http://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.125437>
26. *Колесников С.В., Салецкий А.М., Докукин С.А., Клавсюк А.Л.* // Математическое моделирование. 2018. Т. 30. № 2. P. 48.
<http://doi.org/10.1134/S2070048218050071>

Simulation of the Diffusion of Copper Atom on Graphene by Molecular Dynamics

S. V. Khudiyakov^{1, *}, S. V. Kolesnikov¹, A. M. Saletsky¹

Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

**e-mail: serhmsu@gmail.com*

The results of studying the effect of geometric and thermodynamic parameters of thermal evaporation and copper deposition on graphene lying on the Cu(111) surface on the adsorption of copper atoms, as well as their surface diffusion, are presented. The simulation was carried out by classical molecular dynamics using chains of Nose–Hoover thermostats. Interatomic interactions were determined by the Tersoff–Brenner, Rosato–Gillop–Legrand, and modified Morse potentials. A simple criterion for the thermalization of adatoms on graphene lying on a Cu(111) surface was formulated and tested. The average length and mean time of free path of a copper atom before and after thermalization at low (7 K) and room temperatures were studied for two evaporation temperatures. The probability of adsorption of a copper atom was found. The distributions along the directions of motion of adatoms during equilibrium diffusion were constructed. The distributions of the free path length and time were shown to have an exponential form. The influence of the Cu(111) substrate on the diffusion of the Cu atom on graphene was studied. The results obtained can be used to simulate the growth of copper nanoclusters on graphene by the kinetic Monte Carlo method.

Keywords: nanoclusters, graphene, moiré structure, molecular dynamics, interatomic potentials, adsorption, diffusion, mean free path, directional distribution.

УДК 537.622

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВЕЛИЧИНУ МЕЖСЛОЕВОГО ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ГЕТЕРОСТРУКТУРЕ Co/Pd/Co

© 2024 г. И. В. Шашков^{a, b, *}, Ю. П. Кабанов^a, Р. С. Евстигнеев^a, В. С. Горнаков^a

^aИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, 142432 Россия

^bМИРЭА – Российский технологический университет

119454, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 14.06.2023 г.

После доработки 21.08.2023 г.

Принята к публикации 21.08.2023 г.

С использованием керр-микроскопии исследован процесс перемагничивания гетероструктуры Co(0.4 нм)/Pd(6 нм)/Co(0.4 нм) в диапазоне температур 15–300 К. Получена температурная зависимость поля зарождения доменов в намагниченном до насыщения образце. Показано, что поле зарождения в обоих ферромагнитных слоях монотонно убывает с ростом температуры. Обнаружена область неустойчивых температур 160–174 К, ниже которых сквозные домены новой фазы зарождаются одновременно в обоих слоях, тогда как в указанной области домены также одновременно зарождаются в разных слоях, но в разных местах образца. Получена температурная зависимость эффективного поля H_J межслоевого обменного взаимодействия, которое увеличивает или уменьшает давление на доменную границу в зависимости от того, суммируется ли это поле с внешним полем или вычитается из него.

Ключевые слова: магнитные домены, гетероструктуры, эффект Керра, ползучесть, межслоевое обменное взаимодействие, перпендикулярная магнитная анизотропия.

DOI: 10.31857/S1028096024020089, EDN: BAIGJB

ВВЕДЕНИЕ

Многослойные магнитные пленки с перпендикулярной магнитной анизотропией обладают уникальными физическими свойствами и могут быть использованы для создания магниторезистивной оперативной памяти и устройств на основе передачи спинового момента [1]. В таких структурах процесс перемагничивания тонких ферромагнитных слоев, разделенных немагнитной прослойкой тяжелого металла, обусловлен не только ферромагнитным взаимодействием внутри слоя, но и взаимодействием между соседними слоями [2]. Это межслоевое взаимодействие складывается благодаря действию нескольких механизмов: взаимодействию через электроны проводимости, осциллирующему между ферро- и антиферромагнитным обменом в зависимости от толщины немагнитной прослойки [3], магнитостатическому взаимодействию из-за шероховатости границ раздела [4], эффекту близости между слоями ферромагнетика и тяжелого металла с сильной спин-орбитальной связью [2, 5]. В результате действия этих механизмов процесс перемагничивания слоев может быть очень неод-

нородным и трудным для понимания [6]. В [7, 8] было установлено, что при увеличении толщины немагнитной прослойки наблюдается переход от связанного перемагничивания слоев к независимому. Понижение температуры также приводит к сильному изменению межслоевого взаимодействия, которое отражается на перемагничивании многослойных структур [9].

Движение доменных границ в отдельном тонком слое в слабых магнитных полях происходит в режиме ползучести [10, 11]. В этом режиме скорость доменной границы подчиняется закону Аррениуса в следующей форме:

$$v = v_d \exp(-AH^{-0.25}), \quad (1)$$

где A – константа, характеризующая энергетические барьеры, которые преодолевает доменная граница, v_d – характерная скорость ее движения, когда энергетический барьер становится несущественным, H – внешнее магнитное поле, преодолевающее энергетический барьер. Множество работ, посвященных изучению ползучести, показали, что параметры A и v_d сильно связаны между собой и определяются типом материала,

толщиной ферромагнитного слоя, температурой и другими параметрами [12–16]. В [17, 18] рассматривали трехслойные гетероструктуры и влияние закрепленного ферромагнитного слоя, отделенного прослойкой Pt, на движение границы в свободном слое. Авторы показали, что в этом случае скорость доменных границ описывается в рамках теории ползучести. Межслоевое взаимодействие влияет только на эффективное магнитное поле, действующее на движущуюся границу, и не влияет на количество и высоту энергетических барьеров, препятствующих движению.

В настоящей работе изучено перемагничивание трехслойной структуры Co/Pd/Co с помощью эффекта Керра в широком диапазоне температур. Из анализа влияния межслоевого обмена на скорости доменных границ при перемагничивании верхнего слоя в поле, действующем вдоль намагниченности нижнего слоя или в противоположном направлении, получена зависимость поля межслоевого обмена от температуры.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе методом керр-микроскопии исследовали перемагничивание гетероструктуры Ta(2 нм)/Pd(1 нм)/Co(0.4 нм)/Pd(6 нм)/Co(0.4 нм)/Pd(1 нм)/Ta(2 нм), нанесенной на окисленную кремниевую подложку площадью $5 \times 5 \text{ мм}^2$ при комнатной температуре в ходе магнетронного напыления. Измерения проводили в широком диапазоне температур 15–300 К в оптическом проточном криостате. Ошибка измерения температуры составляла не более 2 К. Магнитное поле напряженностью до 2500 Э, перпендикулярное плоскости пленки, создавали с помощью соленоида.

Скорость доменных границ измеряли по следующей методике. Сначала в поле зрения микроскопа формировалась доменная граница, затем прикладывали прямоугольный импульс магнитного поля, длительность которого варьировалась от 6 мс до 0.6 с. Смещение фиксировали по разнице положений границы до и после приложения импульса. Ошибка определения скорости не превышала 10% от измеренной величины.

Для определения поля зарождения доменов новой фазы сначала образец намагничивали в поле 2000 Э до насыщения и затем прикладывали поле противоположной полярности, постепенно увеличивая амплитуду до момента зарождения доменов новой фазы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При комнатной температуре наблюдаются три уровня интенсивности отраженного света,

соответствующие различным направлениям намагниченности в слоях. Каждый слой образца перемагничивается независимо от другого. Сначала домены зарождаются и растут в одном слое, затем после увеличения поля в другом. Центры зарождения новых доменов в слоях не совпадают. Исходя из анализа интенсивности отраженного света [19] был сделан вывод, что сначала перемагничивается верхний слой, затем нижний. На рис. 1а приведена зависимость поля зарождения доменов от температуры. Видно, что при комнатной температуре разница между полем зарождения в верхнем и нижнем слоях около 80 Э. С понижением температуры поля зарождения доменов в верхнем и нижнем слоях постепенно увеличиваются. Однако разница полей зарождения остается примерно равной 80–100 Э. При температуре $T_{CR} = 170 \text{ К}$ картина перемагничивания резко изменяется. На рис. 1б–г проиллюстрировано зарождение и последующий рост новых доменов в поле 270 Э. Сначала появляется новый домен сразу в двух слоях: на рис. 1б различимы два уровня интенсивности – светлый и темный, которые соответствуют одинаковым направлениям намагниченности в слоях вниз или вверх. Затем доменная граница в верхнем слое опережает границу в нижнем слое – на рис. 1в–г наблюдается промежуточный уровень интенсивности, соответствующий противоположному направлению векторов намагниченности в слоях. Поскольку скорости доменных границ в верхнем слое значительно выше, они быстро заметают весь образец. В нижнем слое границы остаются в местах, где граница верхнего слоя их опередила. Примеры участков таких границ указаны стрелками. Для дальнейшего роста нижнего домена требуется увеличение магнитного поля примерно на 30 Э. При понижении температуры схожая картина сохраняется, с той лишь разницей, что скорость доменной границы в верхнем слое понижается, а в области, где оба слоя перемагничены, становится больше. При температуре ниже 160 К не наблюдается промежуточный уровень интенсивности, т.е. оба слоя становятся связанными и перемагничиваются одновременно. Зависимость поля зарождения доменов от температуры плавно продолжает расти и продлевает зависимость, полученную для поля зарождения доменов в верхнем слое.

Наблюдаемый в кинетике перемагничивания слоев переход от несвязанного перемагничивания к коррелированному однозначно указывает на то, что ферромагнитное упорядочение слоев становится более выгодным при низких температурах, т.е. с понижением температуры усиливается межслоевое обменное взаимодействие ферромаг-

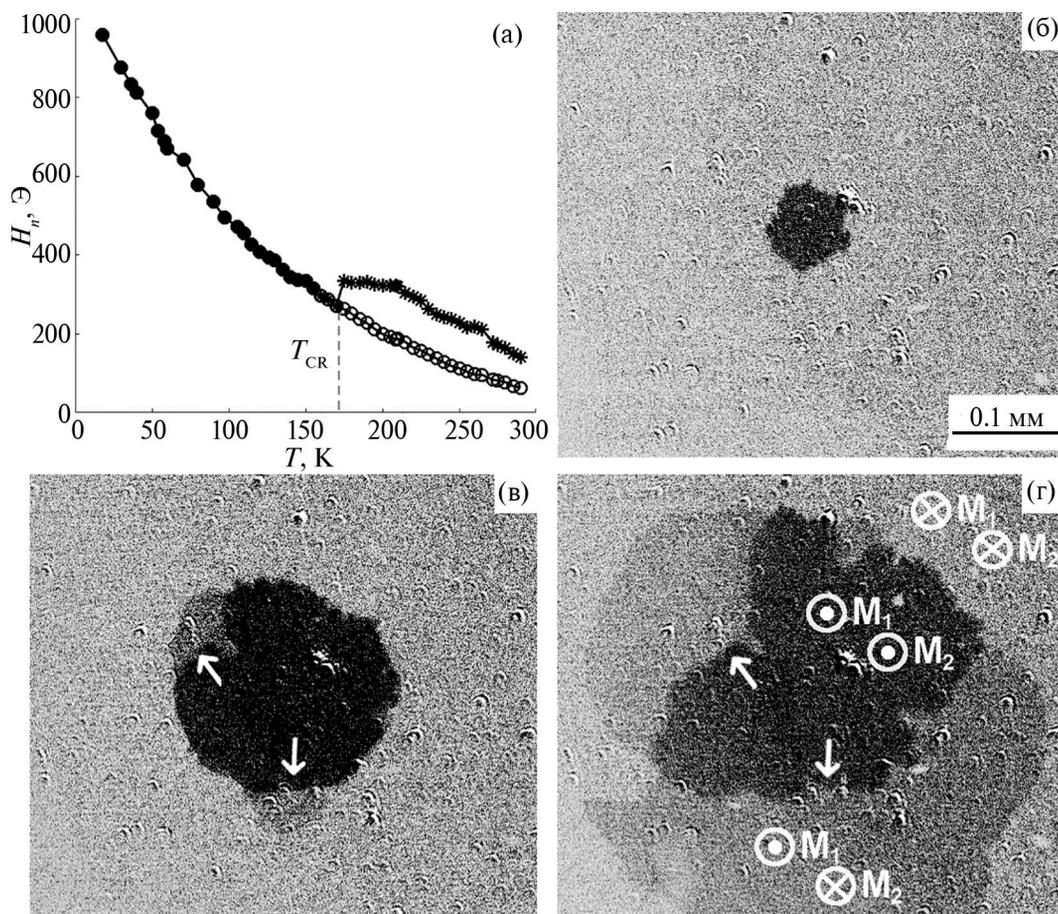


Рис. 1. Зависимость поля зарождения доменов новой фазы от температуры (а): пустые круги – домены в верхнем слое; звездочки – в нижнем слое; полные круги – сквозные домены. Примеры роста доменов в слоях при температуре 174 К в поле 270 Э (б–г): стрелками обозначены участки доменной границы в нижнем слое, на которых их обогнала граница в верхнем слое.

нитного типа. Однако усиление связи между слоями неоднородно и проявляется в образовании локальных доменов-островков, на которых сразу возникают сквозные домены новой фазы, и областей, где перемагничивается только верхний слой при данной напряженности поля. Такое поведение можно связать с островковым ростом пленки. Как следствие, прослойка Pd неоднородна по толщине и, соответственно, существуют локальные флуктуации связи между слоями, что приводит к достаточно широкому по температуре (около 10 К) переходу от независимого зарождения и роста доменов в слоях к связанному.

С целью выявления влияния температуры на межслоевую обменную связь была измерена зависимость скоростей доменных границ в верхнем слое от внешнего магнитного поля при различных температурах. Поле прикладывали вдоль намагниченности высококоэрцитивного нижнего слоя и противоположном направлении. На рис. 2а приведены зависимости скорости доменных границ

в верхнем слое от напряженности приложенного поля. При всех температурах скорость нелинейно возрастает с увеличением приложенного внешнего поля. При комнатной температуре зависимости для двух направлений внешнего поля совпадают, т.е. направление намагниченности нижнего слоя не влияет на скорость границы и, следовательно, энергия межслоевого взаимодействия близка к нулю. С понижением температуры все зависимости постепенно смещаются в область более высоких полей, отражая таким образом сильный термоактивационный характер движения границ. Кроме того, скорость доменной границы при приложении внешнего поля вдоль намагниченности нижнего слоя оказывается выше, чем в противоположном направлении, т.е. магнитное поле, направленное вдоль намагниченности нижнего слоя, способствует параллельному выстраиванию векторов намагниченности в слоях. Следовательно, слоям выгодно быть намагниченными параллельно, т.е. между слоями реализуется связь

ферромагнитного типа. Установлено, что разница скоростей при этих двух ориентациях внешних полей увеличивается с понижением температуры.

В качестве примера на рис. 2б приведен график $\ln|v| = \ln|v_d| - A|H|^{-0.25}$ (переменные взяты по абсолютной величине, поскольку скорости измерены под действием положительного и отрицательного внешнего поля) при температуре 200 К. Оба набора данных подчиняются сильному линейному зависимостям в широком диапазоне скоростей, т.е. границы движутся в режиме ползучести. Несмотря на то, что доменная граница движется в одном и том же потенциальном рельефе, зависимости для разных направлений внешнего поля различаются. Это связано с тем, что слои кобальта связаны между собой, и между ними действует обменное поле, которое влияет на границы в слоях, т.е. способствует движению границы при приложении внешнего поля в направлении обменного поля и препятствует при приложении этого поля в противоположном направлении.

Для оценки величины обменного поля применяли метод, предложенный в [17]. Полагают, что обменное поле входит в (1) как добавка к внешнему полю т.е. $\ln|v| = \ln|v_d| - A|H + H_j|^{-0.25}$. Далее, используя H_j как подгоночный параметр в выражении скорости, строят зависимости $\ln|v|$ от $|H + H_j|^{-0.25}$ для различных значений напряженности обменного поля. Искомую величину обменного поля определяют, когда два набора данных перекрываются (рис. 2б, вставка). В представ-

ленном случае обменное поле $H_j = 25$ Э, а наклон зависимости $A = 207$ Э^{0.25}.

На рис. 3а приведена зависимость напряженности обменного поля H_j от температуры. Видно, что обменное поле между слоями с понижением температуры возрастает быстрее, чем $1/T$, т.е. усиление межслоевого взаимодействия обусловлено не только ослаблением температурных флуктуаций, но и непосредственным усилением одного из механизмов связи. При температуре ниже 170 К, как говорилось выше, начинается переход от независимого движения границ в слоях к связанному, поэтому при более низких температурах невозможно определить обменное поле данным методом. Тем не менее, исходя из полученной зависимости $H_j(T)$, можно сказать, что переход от независимого состояния намагниченности в слоях к связанному осуществляется, когда обменное поле более 90 Э.

Наклон A отражает силу взаимодействия доменной границы с центрами пиннинга. Согласно [10, 20] $A = (U_d H_d^{0.25})/kT$, где U_d – энергия депиннинга, характеризующая высоту барьеров пиннинга, H_d – поле депиннинга, соответствующее полю, при котором начнется движение границы при $T = 0$ К, k – постоянная Больцмана. Эти два параметра определяются свойствами материала, а их экспериментальная оценка требует приложения внешних полей, значительно больших, чем H_d [14]. На рис. 3б приведена экспериментальная зависимость $A(T)$, она хорошо аппроксимируется

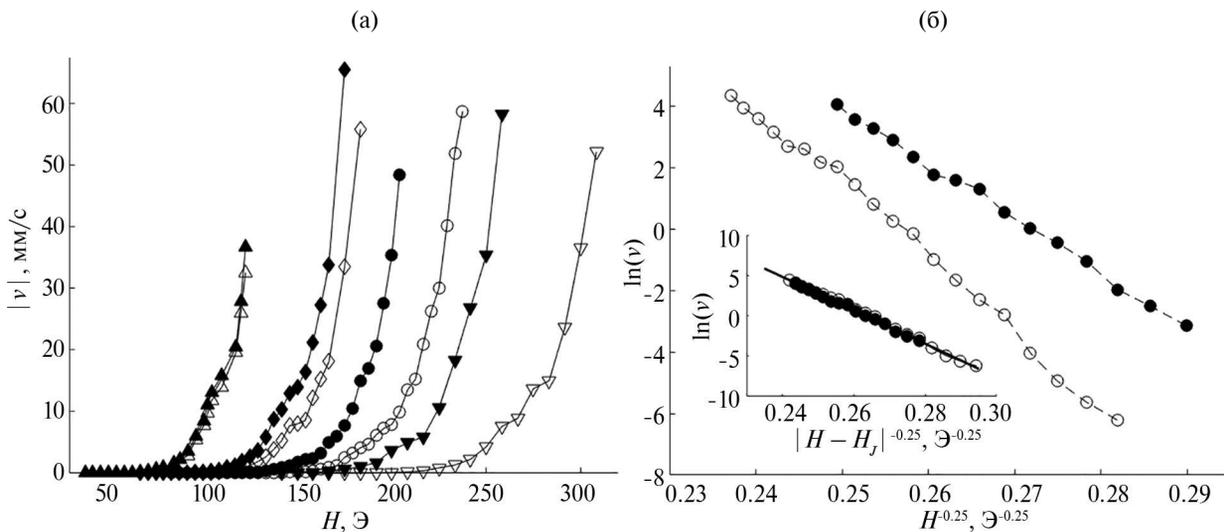


Рис. 2. Зависимость скорости доменной границы в верхнем слое от внешнего поля, действующего вдоль намагниченности в нижнем слое (полные символы) и в противоположном направлении (пустые символы) (а) при температуре: 297 (треугольники); 256 (ромбы); 230 (круги); 200 К (перевернутые треугольники). Зависимость логарифма скорости доменной границы от внешнего поля, действующего вдоль намагниченности в нижнем слое (полные круги) и в противоположном направлении (пустые круги) (б). На вставке приведены те же данные для $\ln v$, построенные от $|H + H_j|^{-0.25}$ с $H_j = 25$ Э. Линейная подгонка представлена как сплошная линия с наклоном $A = -207$ Э^{0.25}.

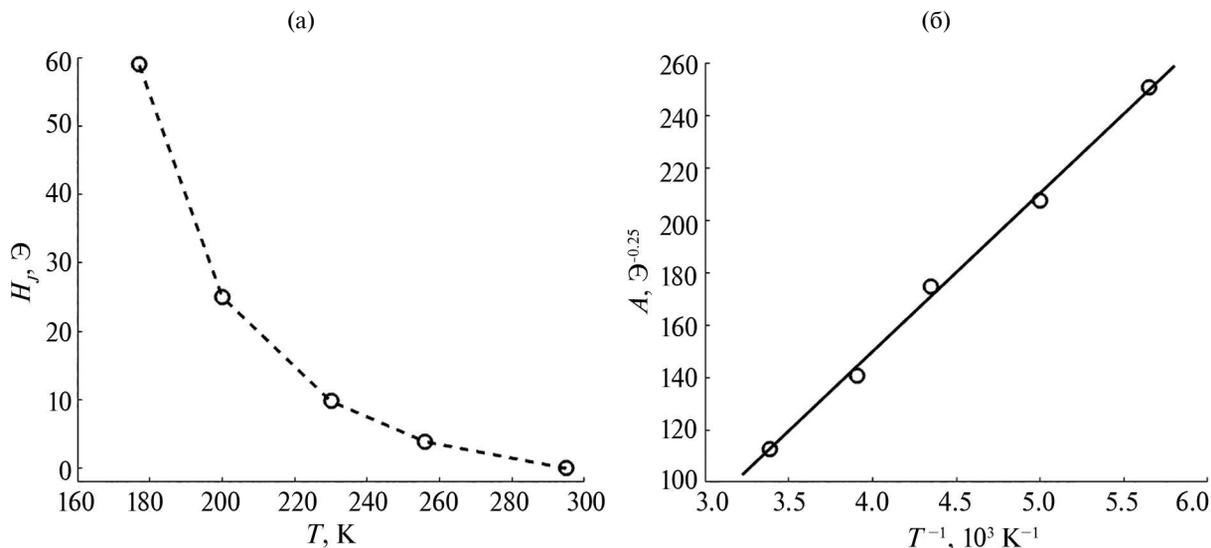


Рис. 3. Зависимость от температуры: а – обменного поля; б – наклона A . Линейная подгонка: $A = 62198 T^{-1} - 98 [\text{A}^{0.25}]$.

выражением $A = CT^{-1} - B$, где C и B – некоторые константы. Таким образом, энергетический параметр, характеризующий силу пиннинга $U_d H_d^{0.25} = kC - kTB$, в исследуемом диапазоне температур линейно уменьшается с ростом температуры. В [13, 21] показано, что в режиме ползучести движение границ описывается универсальной приведенной энергетической функцией, т.е. не зависит от материала и температуры, что в свою очередь подтверждает связь этих параметров между собой и их уменьшение с ростом температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована динамика доменной границы в верхнем слое Co в пленке $\text{Pd}/\text{Co}(0.4 \text{ нм})/\text{Pd}(\sim 6 \text{ нм})/\text{Co}(0.4 \text{ нм})/\text{Pd}$ с перпендикулярной магнитной анизотропией в слабых магнитных полях. С помощью эффекта Керра показано изменение механизма зародышеобразования и перемагничивания системы при понижении температуры. При комнатной температуре межслоевое взаимодействие практически отсутствует. С понижением температуры обменное взаимодействие ферромагнитного типа начинает быстро расти и достигает примерно 80 A при температуре 170 K , когда начинает меняться характер перемагничивания – независимое движение доменной границы в разных слоях становится связанным. Полученная зависимость межслоевого обмена от температуры показывает, что связь между слоями существенно меняется при небольшом изменении температуры, что нужно учитывать при проектировании магнорезистивных элементов памяти. Кроме того, остается невыясненным

механизм формирования обменной связи между слоями, приводящий к наблюдаемой температурной зависимости обменного поля. Показано, что в условиях ползучести энергия взаимодействия доменной границы с дефектами структуры усиливается линейно с понижением температуры.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФТТ РАН.

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Parkin S., Yang S.H.* // Nature Nanotechnol. V. 10. № 3. P. 195. <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.41>
2. *Omelchenko P., Montoya E., Girt E., Heinrich B.* // J. Exp. Theor. Phys. 2020. V. 131. № 1. P. 113. <https://doi.org/10.1134/S1063776120070080>
3. *Lu B., Klemmer T., Wierman K., Ju G.P., Weller D., Roy A.G., Laughlin D.E., Chang C.H., Ranjan R.* // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. № 10. P. 8025. <https://doi.org/10.1063/1.1452269>
4. *Moritz J., Garcia F., Toussaint J.C., Dieny B., Nozières J.P.* // Europhys. Lett. 2004. V. 65. № 1. P. 123. <https://doi.org/10.1209/epl/i2003-10063-9>
5. *Lim W.L., Ebrahim-Zadeh N., Owens J.C., Hentschel H.G.E., Urazhdin S.* // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. P. 162404. <https://doi.org/10.1063/1.4802954>
6. *Grolier V., Renard D., Bartenlian B., Beauvillain P., Chappert C., Dupas C., Ferré J., Galtier M., Kolb E., Mulloy M., Renard J.P., Veillet P.* // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 71. P. 3023. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.3023>

7. *Shull R.D., Iunin Y.L., Kabanov Y.P., Nikitenko V.I., Skryabina O.V., Chien C.L.* // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 113. № 17. P. 17C101.
<https://doi.org/10.1063/1.4793703>
8. *Шапков И.В., Горнаков В.С., Кabanov Ю.П.* // *Поверхность. рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2021. № 11. С. 80.
<https://doi.org/10.31857/S1028096021110182>
9. *Xie X.P., Zhao X.W., Knepper J.W., Yang F.Y., Sooryakumar R.* // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 76. P. 184433.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.184433>
10. *Lemerle S., Ferre J., Chappert C., Mathet V., Giamarchi T., Le Doussal P.* // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 80. P. 849.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.849>
11. *Chauve P., Giamarchi T., Le Doussal P.* // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 62. P. 6241.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.6241>
12. *Metaxas P.J., Jamet J.P., Mougín A., Cormier M., Ferré J., Baltz V., Rodmacq B., Dieny B., Stamps R.L.* // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 99. P. 217208.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.217208>
13. *Jeudy V., Mougín A., Bustingorry S., Saverio Torres W., Gorchon J., Kolton A. B., Lemaître A., Jamet J.P.* // *Phys. Rev. Lett.* 2016. V. 117. 057201.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.057201>
14. *Quinteros C.P., Bustingorry S., Curiale J., Granada M.* // *Appl. Phys. Lett.* 2018. V. 112. P. 262402.
<https://doi.org/10.1063/1.5026702>
15. *Kim D.Y., Park M.H., Park Y.K., Yu J.S., Kim J.S., Kim D.H., Min B.C., Choe S.B.* // *Appl. Phys. Lett.* 2018. V. 112. P. 062406.
<https://doi.org/10.1063/1.5009726>
16. *Gorchon J., Bustingorry S., Ferré J., Jeudy V., Kolton A.B., Giamarchi T.* // *Phys. Rev. Lett.* 2014. V. 113. P. 027205.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.027205>
17. *Metaxas P.J., Jamet J.P., Ferré J., Rodmacq B., Dieny B., Stamps R.L.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2008. V. 320. № 21. P. 2571.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.03.041>
18. *Ferré J., Metaxas P.J., Mougín A., Jamet J.P., Gorchon J., Jeudy V.* // *Compt. Rend. Phys.* 2013. V. 14. P. 651.
<https://doi.org/10.1016/j.crhy.2013.08.001>
19. *Shashkov I., Kabanov Y., Tikhomirov O., Gornakov V.* // *Magnetism.* 2022. V. 2. № 2. P. 186.
<https://doi.org/10.3390/magnetism2020014>
20. *Kim J., Kim K.J., Choe S.B., Kim J.* // *IEEE Trans. Magn.* 2009. V. 45. P. 3909.
<https://doi.org/10.1109/TMAG.2009.2021410>
21. *Diaz Pardo R., Saverio Torres W., Kolton A.B., Bustingorry S., Jeudy V.* // *Phys. Rev. B.* 2017. V. 95. P. 184434.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.184434>

Temperature Effect on the Interlayer Exchange Interaction in a Co/Pd/Co Heterostructure

I. V. Shashkov^{1, 2, *}, Yu. P. Kabanov¹, R. S. Evstigneev¹, V. S. Gornakov¹

¹*Osipyan Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

²*MIREA – Russian University of Technology*

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

Using Kerr microscopy, the magnetization reversal of the Co(0.4 nm)/Pd(6 nm)/Co(0.4 nm) heterostructure was studied in the temperature range 15–300 K. The temperature dependence of the domain nucleation field in a sample magnetized to saturation was obtained. The nucleation field in both ferromagnetic layers was shown to decrease monotonically with increasing temperature. A region of unstable temperatures of 160–174 K was found, below which the through domains of the new phase nucleated simultaneously in both layers, while in this region domains also nucleated simultaneously in different layers, but in different sites of the sample. The temperature dependence of the effective field H_j of the interlayer exchange interaction was obtained, which increased or decreased the pressure on the domain wall depending on whether this field was added to or subtracted from the external field.

Keywords: magnetic domains, heterostructures, Kerr effect, creep, interlayer exchange coupling, perpendicular magnetic anisotropy.

УДК 537.63:539.26

Посвящается профессору
кафедры физики твердого тела
и неравновесных систем
Самарского университета,
д.ф.-м.н. Покоеву Александру Владимировичу

ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПАРАМЕТРЫ МАГНИТОПЛАСТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ В95пч

© 2024 г. Ю. В. Осинская^{а, *}, С. В. Воронин^а, С. Р. Макеев^а, И. И. Левин^а

^аСамарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П. Королева, Самара, 443086 Россия
*e-mail: oiv76@mail.ru

Поступила в редакцию 22.06.2023 г.

После доработки 25.08.2023 г.

Принята к публикации 25.08.2023 г.

Проведено комплексное экспериментальное исследование магнитоэластического эффекта, который обнаружен в алюминиевом сплаве В95пч, состаренном в слабом постоянном магнитном поле. Получены данные о химическом составе алюминиевого сплава В95пч, режимах термической и термомагнитной обработок и основных экспериментально наблюдаемых закономерностях изменений значений микротвердости, модуля упругости отдельных локальных областей и фазового состава алюминиевого сплава В95пч, состаренного при температуре 140°C, времени отжига от 2 до 8 ч, в постоянном магнитном поле напряженностью 557.0 кА/м и в его отсутствии. Установлено, что постоянное магнитное поле в значительной мере влияет на прочностные свойства и структуру алюминиевого сплава В95пч. Обнаружен отрицательный магнитоэластический эффект, величина которого составляет 21%. При этом наблюдается, что постоянное магнитное поле не оказывает существенного влияния на средний размер зерна, однако размер и количество наблюдаемых инородных включений внутри зерна становится значительно меньше по сравнению со старением в отсутствие магнитного поля. Кроме этого, наложение постоянного магнитного поля на процесс фазообразования приводит к формированию более искаженной структуры: полуширина дифракционных линий становятся шире. Обнаружены корреляции результатов измерения микротвердости и модуля упругости алюминиевого сплава В95пч.

Ключевые слова: алюминиевый сплав В95пч, старение, постоянное магнитное поле, магнитоэластический эффект, рентгенофазовый анализ.

DOI: 10.31857/S1028096024020095, **EDN:** AZZZTI

ВВЕДЕНИЕ

Новые задачи промышленного производства требуют улучшенных конструктивных характеристик металлических сплавов, из которых изготавливают детали, работающие при разнообразных нагрузках, средах и температурах. Это касается также алюминия и его сплавов, которые широко используют в качестве конструктивных материалов. Одним из наиболее известных методов трансформации свойств металлических сплавов является технология искусственного старения, с помощью которой можно значительно

улучшить прочностные характеристики сплавов. В процессе старения в решетке сплава образуются дисперсные кластеры, скорость роста которых зависит от внешних воздействий, в том числе от постоянного магнитного поля (ПМП). Ранее было установлено [1–3], что ПМП существенным образом влияет на структуру и размер фаз, которые тормозят движение дислокаций, что и обуславливает повышение прочностных свойств бериллиевой бронзы БрБ-2. Одной из причин влияния ПМП на микротвердость металлических сплавов является магнитное и структурное упорядочение, возникающее в сплаве [4–6]. Следовательно,

становится актуальным и практически значимым выяснить влияние ПМП на физико-механические свойства, структуру и фазообразование в высокопрочном алюминиевом сплаве В95пч при старении. В связи с этим, целью настоящей работы является комплексное экспериментальное исследование влияния ПМП на структуру, величину и знак магнитопластического эффекта (МПЭ) и фазовый состав состаренного алюминиевого сплава В95пч.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы в виде куба с ребром ~1 см вырезали из промышленного листа алюминиевого технического сплава В95пч, химический состав которого приведен в табл. 1. Далее предварительно закаленные образцы искусственно старили в вакууме $\sim 10^{-3}$ Па, режимы термомагнитной обработки представлены в табл. 2. Характеристики ПМП, температуру и время старения выбирали на основе литературных данных [2, 7, 8].

Ниже приведены основные результаты, полученные при исследовании микротвердости, структуры и фазового состава методами металлографического и рентгенофазового анализа, рельефа поверхности образцов и модуля упругости локальных областей методом сканирующей силовой зондовой микроскопии.

Металлографические измерения проводили на оптическом металлографическом микроскопе МИМ–8М. Средний размер зерен вычисляли с помощью программы “ВидеоТестРазмер-5.0”. Относительная ошибка измерений среднего значения размера зерна составила 38%.

Микротвердость по методу Виккерса [9] измеряли с помощью микротвердомера HAUSER при нагрузке 100 г и времени нагружения – 7 с. Каждое значение микротвердости получали усреднением по 20 измерениям. Относительная ошибка определения среднего значения микротвердости составила 3–5%.

Рентгенофазовый анализ выполняли с использованием $\text{CoK}\alpha$ -излучения на дифрактометре “ДРОН-2”, оснащенном аппаратно-программным комплексом управления, регистрации и обработки результатов измерений. Параметры эксперимента были следующими: анодный ток – 20 мА; напряжение на рентгеновской трубке – 30 кВ; скорость движения счетчика – 0.4 град/мин; щели 0.5–4–0.5 мм.

Модуль упругости локальных областей измеряли с помощью сканирующего зондового микро-

скопа нанотвердомера “Наноскан 3D” методом силовой микроскопии [10]. Среднее значение модуля упругости определяли по соотношению углов наклона кривых подвода исследуемого и эталонного материалов. Относительная ошибка определения среднего значения модуля упругости составила 10%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные изображения структуры алюминиевого сплава В95пч после закалки и старения в ПМП и без него представлены на рис. 1. После закалки (рис. 1а) на поверхности металлографического шлифа можно наблюдать инородные включения в виде черных вкраплений, природа

Таблица 1. Химический состав сплава В95пч

Элемент	Содержание в сплаве, вес. %
Al	87.45 – 91.45
Zn	5.00 – 6.50
Mg	1.80 – 2.0
Cu	1.40 – 2.00
Примеси, не более	
Fe	0.05 – 0.25
Mn	0.2 – 0.6
Cr	0.10 – 0.25
Si	до 0.1
Ni	до 0.1
Ti	до 0.05
Всего примесей: 1.35 вес. %	

Таблица 2. Режимы термомагнитной обработки для алюминиевого сплава В95пч

Температура отжига T , °С	Время отжига t , ч	Напряженность магнитного поля H , кА/м
Закалка при 470°С (1 ч) водой (20°С)		
140	2	0 557.0
	4	0 557.0
	6	0 557.0
	8	0 557.0

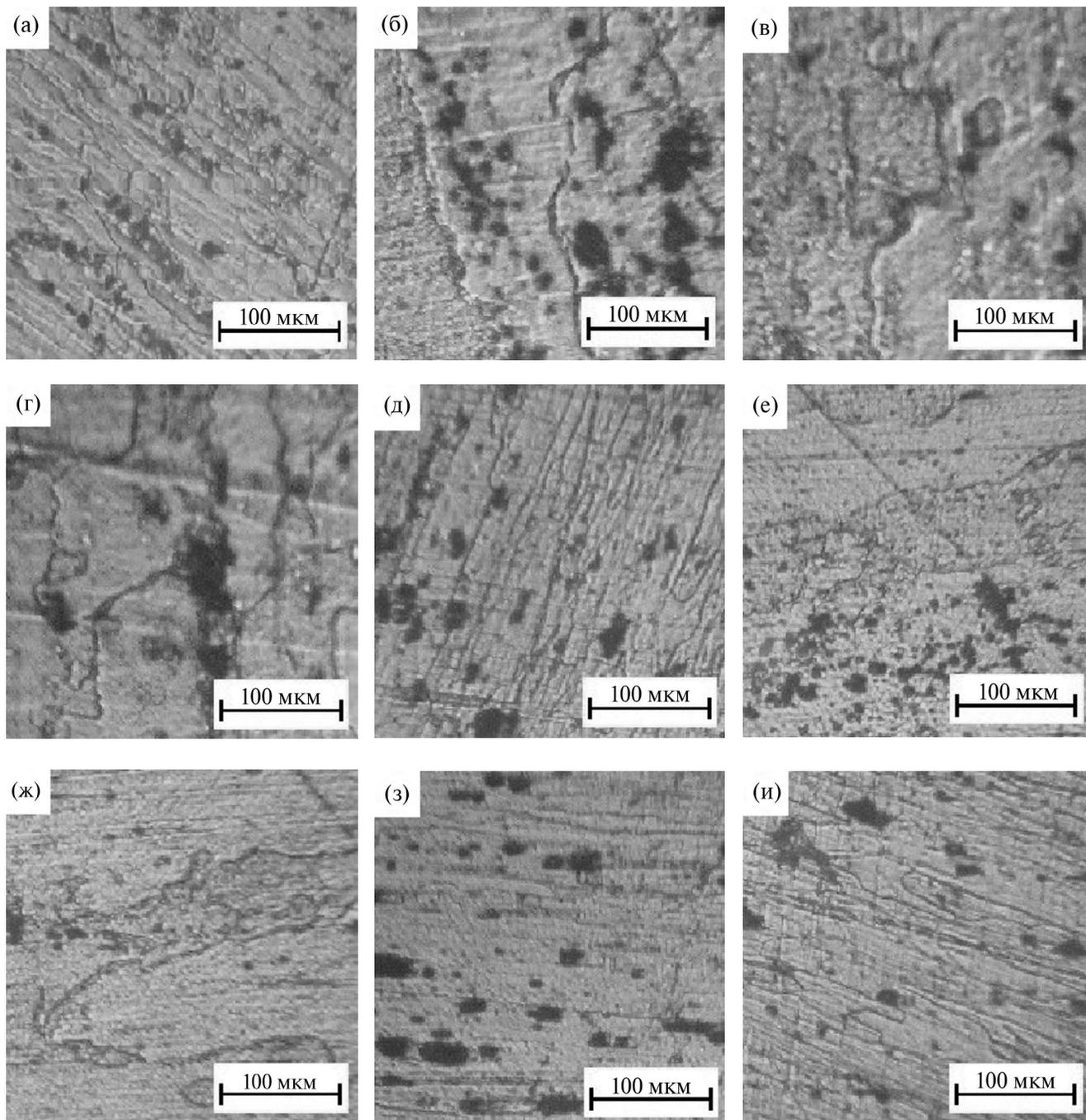


Рис. 1. Результаты металлографического исследования сплава В95пч: закаленного при 470°C (1 ч) в воде 20°C (а); состаренного в течение 2 (б, в), 4 (г, д) 6 (е, ж) и 8 ч (з, и) при напряженности магнитного поля 0 (б, г, е, з) и 557.0 кА/м (в, д, ж, и).

которых на данный момент не установлена (предположительно это могут быть не растворившиеся при нагреве интерметаллидные фазы). После отжига сплава длительностью от 2 до 8 ч без наложения магнитного поля (рис. 1б, 1г, 1е, 1з) структура сплава претерпевает некоторые изменения, а именно: размер включений становится значительно больше, чем в закаленном состоянии, границы

зерен становятся ярко выраженными. Средний размер зерен составил 210 ± 80 мкм. Наложение ПМП при старении сплава (рис. 1в, 1д, 1ж, 1и) приводит к уменьшению количества и размера включений, а в некоторых случаях они практически полностью отсутствуют. Кроме этого, обнаружены зерна, средний размер которых не претерпевает изменений и достигает значения 205 ± 78 мкм.

Результаты влияния ПМП на микротвердость алюминиевого сплава В95пч представлены в табл. 3, а также наглядно изображены на рис. 2. Из рис. 2 видно, что после закалки значение микротвердости достигает значения 1363 МПа. Полученные результаты согласуются с литературными данными [7], что свидетельствует об их достоверности.

Старение в течение 2 ч без наложения ПМП приводит к существенному возрастанию микротвердости до 1853 МПа. Известно [7, 11], что при старении металлического сплава В95пч выделяются фазы (в частности, $MgZn_2$ и $MgZn_4$), которые тормозят движение дислокаций и тем самым, приводят к возрастанию прочностных свойств сплава. После отжига 4 ч наблюдается минимальные значения микротвердости сплава, а дальнейшее увеличение длительности старения до 8 ч приводит к росту микротвердости до 1755 МПа. Возможно, данный ход зависимости микротвердости сплава связан со стадийностью процесса зарождения, роста и формирования фазы. Максимальное значение микротвердости наблюдается при времени старения 2 ч.

Наложение ПМП на старение сплава всегда приводит к увеличению микротвердости до 21%. Это так называемый отрицательный магнито-пластический эффект [12–18]. Кроме того, обнаружено, что ПМП не изменяет кинетики процесса старения исследуемого сплава. Максимум микротвердости также был достигнут при времени старения 2 ч и составил 2029 МПа. Увеличение микротвердости можно объяснить тем, что при наложении ПМП структура сплава становится более искаженной, как показали результаты рентгенофазового анализа, приведенные ниже. Вследствие этого движущиеся дислокации встречают

на своем пути значительно большее количество стопоров (фазы, границ зерен и т.д.), и сплав становится более прочным.

В результате проведенного рентгенофазового анализа исследуемых образцов (рис. 3) были идентифицированы фазы, выделившиеся в процессе старения сплава в ПМП и без него. На дифрактограммах закаленного образца присутствуют отражения от α -твердого раствора на основе алюминия, которые смещены в сторону меньших углов относительно линий чистого алюминия. Данное смещение линий обусловлено наличием примеси магния в твердом растворе алюминия. Размеры атомов магния на 12% больше, чем атомов алюминия, что приводит к увеличению параметра решетки сплава, и, как следствие, к смещению дифракционных линий. Кроме этого, все обнаруженные отражения на дифрактограмме закаленного образца стали менее интенсивными,

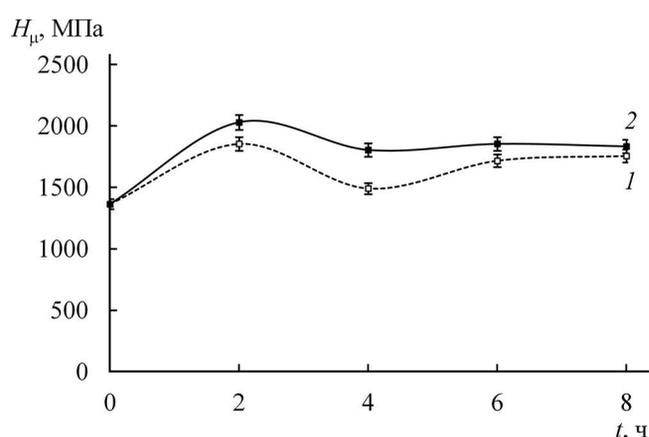


Рис. 2. Зависимость микротвердости алюминиевого сплава В95пч от времени старения в отсутствие магнитного поля (1) и при напряженности магнитного поля 557.0 кА/м (2).

Таблица 3. Результаты измерения микротвердости сплава В95пч

Время отжига t , ч	Напряженность магнитного поля H , кА/м	$H_{\mu} \pm \Delta H_{\mu}$, МПа	$(H_{\mu, H \neq 0} - H_{\mu, H = 0}) / H_{\mu, H = 0}$, %
Закалка 470°C → 20°C	—	1363 ± 19	—
2	0	1853 ± 19	10
2	557.0	2029 ± 19	
4	0	1490 ± 29	21
4	557.0	1804 ± 19	
6	0	1716 ± 49	8
6	557.0	1853 ± 49	
8	0	1755 ± 19	4
8	557.0	1833 ± 19	

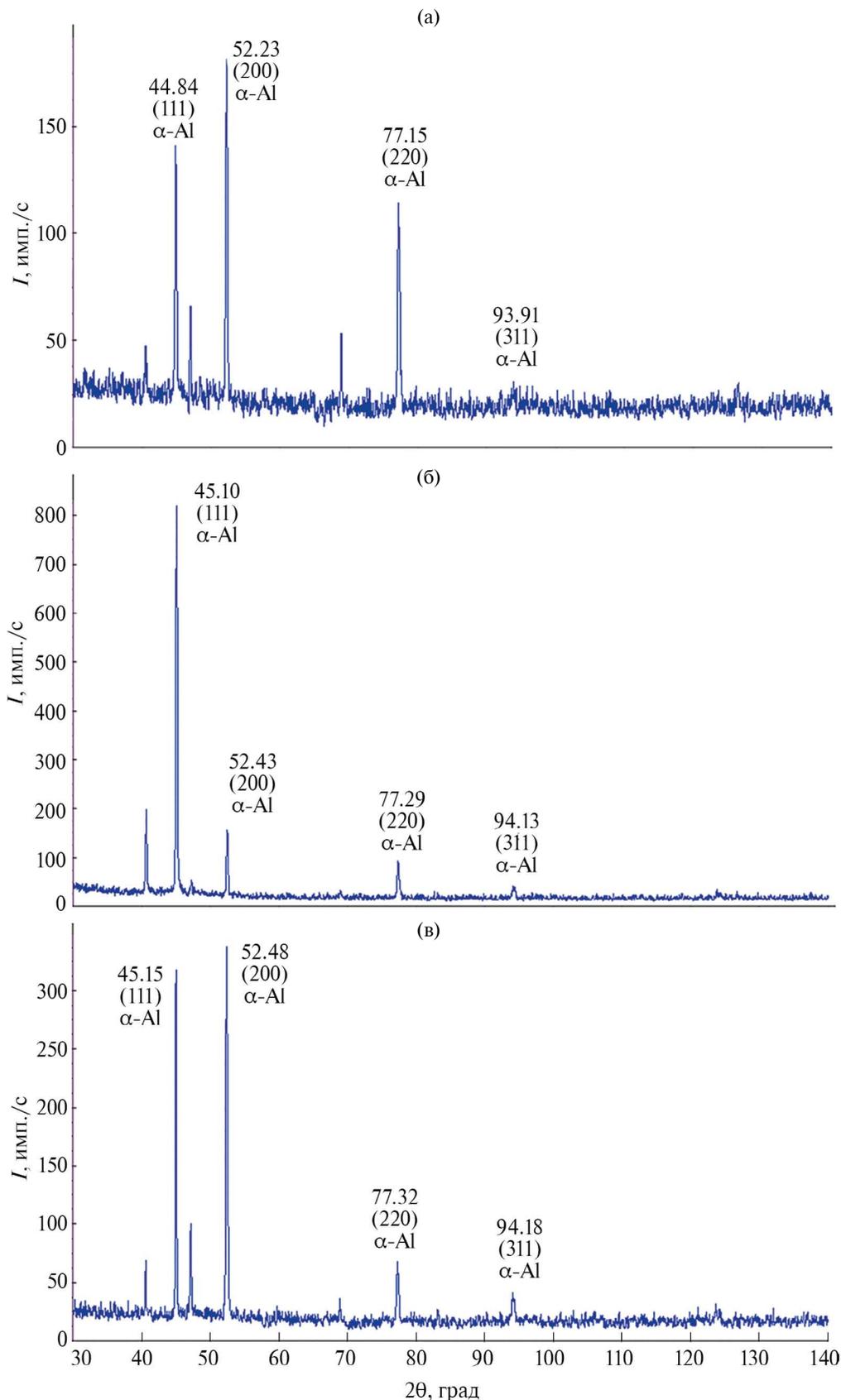


Рис. 3. Дифрактограммы, полученные от алюминиевого сплава V95пс, закаленного при 470°C (1 ч) в воде 20°C (а); состаренного в течение 2 ч при напряженности магнитного поля 0 (б) и 557.0 кА/м (в). Отмечены индексы отражений, относящихся к фазе α -Al.

и их полуширина увеличилась, что свидетельствует об искаженности кристаллической решетки вследствие наличия в сплаве примесей магния, цинка и меди.

Отжиг от 2 до 8 ч без наложения магнитного поля приводит к увеличению интенсивности до 3 раз и уширению дифракционных максимумов на 0.15° , соответствующих α -твердому раствору на основе алюминия, по сравнению со случаем закаленного образца. Данный факт указывает об искаженности кристаллической решетки сплава, связанной с процессами старения и перестройкой структуры. Также наблюдается смещение дифракционных линий в сторону больших углов на 0.12° , что связано с уменьшением параметра кристаллической решетки сплава, обусловленным процессом старения.

Наложение ПМП на процесс старения приводит к увеличению полуширины дифракционных максимумов на 0.18° , соответствующих α -твердому раствору на основе алюминия, по сравнению со старением без поля. Данный факт свидетельствует об еще большей искаженности кристаллической решетки сплава. Также наблюдали смещение дифракционных максимумов в сторону больших углов на 0.05° , что связано с уменьшением параметра кристаллической решетки сплава, обусловленным процессом старения.

Результаты исследований методом сканирующей зондовой микроскопии и оптическое изображение металлографического шлифа алюминиевого сплава В95пч, состаренного в ПМП и в его отсутствие, представлены на рис. 4. В табл. 4 занесены полученные средние значения модуля упругости.

Таблица 4. Результаты измерения модуля упругости алюминиевого сплава В95пч

Область структуры	Модуль упругости, ГПа	
	Старение, 2 ч, 140°C 0 кА/м	Старение, 2 ч, 140°C 557.0 кА/м
α -твердый раствор на основе алюминия	91 ± 7	75 ± 8

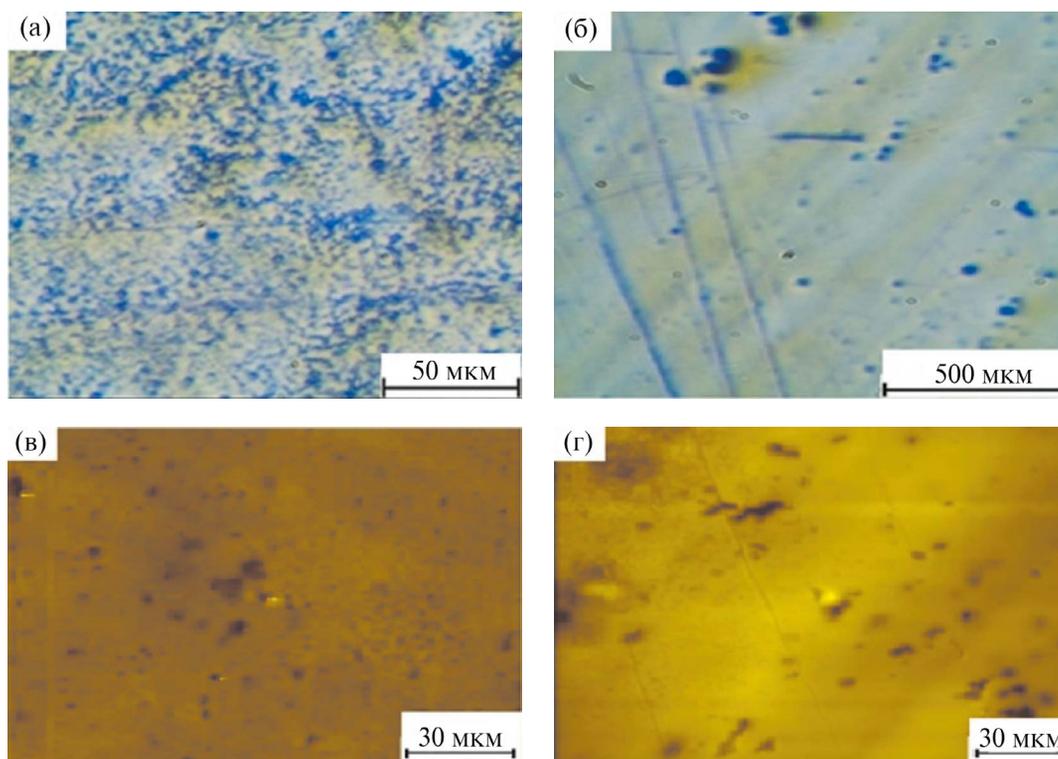


Рис. 4. Оптическое изображение поверхности металлографического шлифа (а, б) и результаты исследований с помощью сканирующей зондовой микроскопии (в, г) образца алюминиевого сплава В95пч, состаренного в течение 2 ч при напряженности магнитного поля 0 (а, в) и 557.0 кА/м (б, г).

Из рис. 4 видно, что структура алюминиевого сплава В95пч представляет собой α -твердый раствор на основе алюминия с включениями в виде черных вкраплений, подобные результаты были получены также методом металлографического анализа (рис. 1). Значения модуля упругости (табл. 4), полученные в отсутствие магнитного поля, согласуются со справочными данными [19, 20], что свидетельствует о их достоверности. Наложение ПМП на процесс старения приводит к уменьшению значений модуля упругости алюминиевого сплава В95пч на 17% по сравнению со старением без поля. Данный факт указывает на корреляцию результатов измерения модуля упругости и микротвердости (рис. 2, табл. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных результатов исследования структуры и прочностных характеристик сплава В95пч позволяет сделать следующие выводы. Результаты металлографического анализа показывают, что ПМП оказывает существенное воздействие на структуру сплава, однако средний размер зерен не претерпевает значительных изменений. Наложение ПМП на старение алюминиевого сплава В95пч приводит к существенному увеличению микротвердости (до 21%), наблюдается отрицательный магнитопластический эффект. Методом рентгенофазового анализа показано, что ПМП приводит к росту интенсивности дифракционных максимумов до 3 раз и их уширению, что свидетельствует об искаженности структуры сплава и более интенсивном процессе фазообразования. Старение в ПМП приводит к уменьшению модуля упругости на 17% по сравнению со старением без поля. Результаты работы могут быть учтены при создании новых и развития существующих технологий термообработки алюминиевого сплава В95пч и прогнозирования его физико-механических свойств.

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Осинская Ю.В., Покоев А.В., Пост Р., Вильде Г., Дивинский С.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 5. С. 36. <https://www.doi.org/10.31857/S102809602005012X>.
- Post R., Osinskaya J.V., Divinski S.V., Pokoev A.V., Wilde G. // Defect and Diffusion Forum. 2018. V. 383. P. 173. <https://www.doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.383.173>.
- Чуистов К.В. Старение металлических сплавов. Киев: Наукова думка, 1985. 230 с.
- Загуляев Д.В., Коновалов С.В., Ярополова Н.Г., Иванов Ю.Ф., Комиссарова И.А., Громов В.Е. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 5. С. 99. <https://www.doi.org/10.7868/S0207352815010187>
- Осинская Ю.В., Покоев А.В. // Вестник Тамбовского университета. 2016. Т. 21. Вып. 3. С. 1207. <https://www.doi.org/10.20310/1810-0198-2016-21-3-1207-1210>
- Осинская Ю.В., Покоев А.В., Дивинский С.В., Магамедова С.Г. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2023. № 3. С. 105. <https://www.doi.org/10.31857/S1028096022030123>
- Беляев А.И., Бочвар О.С., Буйнов Н.Н., Колобнев Н.И., Колпачев А.А., Костюков Л.А., Походяев К.С., Сенаторова О.Г., Романова Р.Р., Ткаченко Е.А., Фриндландер И.Н. Металловедение алюминия и его сплавов. М.: Металлургия, 1983. 280 с.
- Зенин М.Н., Гурьев А.М., Иванов С.Г., Гурьев М.А., Черных Е.В. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19. № 1. С. 106. <https://www.doi.org/10.25712/ASTU.1811-1416.2022.01.012>
- Геллер Ю.А. Материаловедение. М.: Металлургия, 1989. 456 с.
- Cappella B., Dietler G. // Surf. Sci. Rep. 1999. V. 34. Iss. 1–3. P. 104. [https://www.doi.org/10.1016/S0167-5729\(99\)00003-5](https://www.doi.org/10.1016/S0167-5729(99)00003-5)
- Алиева С.Г., Альтман М.Б., Амбарицумян С.М. Промышленные алюминиевые сплавы: Справ. Изд. М.: Металлургия, 1984. 528 с.
- Альшиц В.И., Даринская Е.В., Колдаева М.В., Петржик Е.А. // Кристаллография. 2003. Т. 48. С. 838.
- Головин Ю.И. // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. Вып. 5. С. 769.
- Молоцкий М.И. // Физика твердого тела. 1993. Т. 35. Вып. 1. С. 11.
- Бучаченко А.Л. // ЖЭТФ. 2007. Т. 132. Вып.4. С. 827.
- Молоцкий М.И. // Физика твердого тела. 1991. Т. 33. Вып. 10. С. 3112.
- Моргунов Р.Б. // Успехи физических наук. 2004. Т. 174. № 2. С. 131. <https://www.doi.org/10.3367/UFN.0174.200402c.0131>
- Альшиц В.И., Даринская Е.В., Колдаева М.В., Котовский Р.К., Петржик Е.А., Трончик П. // Успехи физических наук. 2017. Т. 187. № 3. С. 327. <https://www.doi.org/10.3367/UFN.2016.07.037869>
- Цветные металлы и сплавы, применяемые в электронной промышленности. Справочник. Научно-исследовательский институт, 1972. 125 с.
- Кикоин И.К. Таблицы физических величин. Справочник. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.

Influence of a Constant Magnetic Field on the Parameters of the Magnetoplastic Effect in Aluminum Alloy B95pch

J. V. Osinskaya¹, *, S. V. Voronin¹, S. R. Makeev¹, I. I. Levin¹

¹Samara National Research University, Samara, 443086 Russia

**e-mail: oju76@mail.ru*

The present work is devoted to the comprehensive experimental study of the magnetoplastic effect found in the aluminum alloy B95pch aged in a weak constant magnetic field. The data on chemical composition of aluminum alloy B95pch, modes of thermal and thermomagnetic treatments and main experimentally observed regularities of changes in values of microhardness, modulus of elasticity of separate local areas and phase composition of aluminum alloy B95pch, aged at temperature 140°C, time from 2 to 8 h, in a constant magnetic field with intensity 557.0 kA/m and in its absence are presented. It was found that the constant magnetic field significantly affects the strength properties and structure of aluminum alloy B95pch. The negative magnetoplastic effect has been detected, the value of which is 21%. It is observed that the constant magnetic field does not significantly affect the average grain size, however, the size and number of observed foreign inclusions within the grain become significantly smaller compared to aging in the absence of magnetic field. In addition, the imposition of the constant magnetic field on the phase formation process leads to the formation of a more distorted structure: the half-width of diffraction lines becomes wider. The results of microhardness and modulus of elasticity measurements of aluminum alloy B95pc were found to be correlated.

Keywords: aluminum alloy B95pch, aging, constant magnetic field, magnetoplastic effect, X-ray phase analysis.

УДК 538.9

К ТЕОРИИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИОННОЙ ТОМОГРАФИИ КРИСТАЛЛОВ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ ДЕФЕКТАМИ

© 2024 г. В. А. Григорьев^{а,*}, П. В. Конарев^а, Ф. Н. Чуховский^а, В. В. Волков^а

^аИнститут Кристаллографии им. А. В. Шубникова, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 119333 Россия

*e-mail: vasilij.grigorev.1996@mail.ru

Поступила в редакцию 11.06.2023 г.

После доработки 22.07.2023 г.

Принята к публикации 22.07.2023 г.

Рентгеновская дифракционная томография – инновационный метод, который широко применяют для получения двумерных фаза-контрастных дифракционных изображений и последующей трехмерной реконструкции структурных дефектов в кристаллах. Наиболее частыми объектами исследования являются линейные и винтовые дислокации в кристалле. В этом случае наиболее информативными являются плоско волновые дифракционные изображения, поскольку они не содержат дополнительные интерференционные артефакты, не связанные с изображениями самих дефектов. В работе представлены результаты моделирования и анализа двумерных плосковолновых дифракционных изображений нанодефекта кулоновского типа в тонком кристалле Si(111) на основе построения численных решений динамических уравнений Такаги–Топена. Использовано адаптированное физическое выражение для поля упругих смещений точечного дефекта, исключаяющее сингулярность в точке расположения дефекта в кристалле. Предложен и применен в расчетах критерий, позволяющий оценить точность численных решений уравнений Такаги–Топена. Показано, что в случае поля упругих смещений дефекта кулоновского типа из двух разностных алгоритмов для решения уравнений Такаги–Топена, используемых при их численном решении, только алгоритм решения уравнений Такаги–Топена, в которых функция поля смещений входит в экспоненциальной форме, является приемлемым с точки зрения необходимой точности и длительности расчетов.

Ключевые слова: рентгеновская томография, точечный дефект кулоновского типа, двумерные дифракционные изображения, структурные дефекты, уравнения Такаги–Топена, трехмерная функция поля смещений дефекта.

DOI: 10.31857/S1028096024020102, EDN: AYBPMA

ВВЕДЕНИЕ

Рентгеновская дифракционная томография – это метод исследования структурных дефектов в кристаллах с высокой пространственной разрешающей способностью и чувствительностью. В обзорной статье [1] описаны физические основы формирования секционных топограмм и приведены результаты моделирования двумерных изображений дислокаций, дефектов упаковки и квазиточечных дефектов в монокристалле кремния на основе численного решения уравнений Такаги–Топена. С целью улучшения трехмерной реконструкции дислокационных полупетель в кристалле кремния в работе [2] авторы применили метод непараметрического сглаживания с ядром

Хэмминга для фильтрации шумов на экспериментальных изображениях.

При численном моделировании распространения электромагнитных волн в кристаллах с дефектами используют динамические уравнения Такаги–Топена [3–5]. Например, эти уравнения использовали для анализа рентгеновской оптики и применили к синхротронному монохроматору с тепловой нагрузкой [6]. Численное моделирование дифракционных двумерных изображений скоплений включений и дислокаций широко применяли в ранних работах [7–13]. Так, трехмерная реконструкция дислокационной полупетли в кристалле кремния с использованием экспериментальных изображений была выполнена в работах

[2, 12]. Авторы работы [14] реконструировали трехмерные зерна в поликристаллических материалах, а также провели численное моделирование дифракционно-контрастных экспериментальных изображений зерен. В работах [15–17] методом компьютерной томографии была восстановлена трехмерная функция поля смещений точечного дефекта кулоновского типа в кристалле кремния с использованием полукинематического приближения теории дифракции. Следует отметить, что в недавней работе [18] были рассчитаны двумерные изображения точечных дефектов кулоновского типа в полуфеноменологической (полукинематической) теории дифракции в сильно поглощающем кристалле, а также проведено сравнение с экспериментальными топограммами микродефектов в кристалле $ZnGeP_2$ (подробнее также в [19]).

В настоящей работе были приведены результаты численного расчета дифракционных двумерных изображений точечного дефекта кулоновского типа в кристалле кремния. Использовано адаптированное физическое выражение для поля упругих смещений, исключаяющее сингулярность в точке расположения дефекта в кристалле. Предложена оптимальная разностная схема решения уравнений Такаги–Топена с точки зрения точности и длительности численных расчетов, что позволило улучшить точность моделирования двумерных изображений в методе компьютерной рентгеновской дифракционной томографии.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Для проведения численных расчетов был взят программный код [11], который был адаптирован для целей настоящей работы. Алгоритм построен на основе решения уравнений Такаги–Топена:

$$\begin{aligned} -\frac{2i}{k} \frac{\partial D_0(s_0, s_h)}{\partial s_0} &= \chi_{\bar{h}} D_h(s_0, s_h) \exp(-i\mathbf{h}\mathbf{u}(\mathbf{r})), \\ -\frac{2i}{k} \frac{\partial D_h(s_0, s_h)}{\partial s_h} &= \chi_h D_0(s_0, s_h) \exp(i\mathbf{h}\mathbf{u}(\mathbf{r})), \end{aligned} \quad (1)$$

где $k = 2\pi/\lambda$, χ_h и $\chi_{\bar{h}} = h$ и \bar{h} -я фурье-компоненты диэлектрической восприимчивости кристалла; D_0 и D_h – амплитуды прошедшей и дифрагированной волн, s_0 и s_h – единичные вектора, указывающие направление прошедшей и дифрагированной волн (рис. 1), \mathbf{h} – вектор дифракции, \mathbf{u} – поле смещений дефекта. Отклонение от точного условия Брэгга принято равным нулю: $\alpha = (\mathbf{k}_h^2 - \mathbf{k}^2)/\mathbf{k}^2 = 0$. Также результирующие амплитуды модулированы коэффициентом $\exp(ik\chi_0(s_0 + s_h)/2)$.

В общем случае уравнения также можно представить в другой форме, сделав подстановку $D_h \rightarrow D_h \exp(i\mathbf{h}\mathbf{u}(s_0, s_h))$:

$$\begin{aligned} -\frac{2i}{k} \frac{\partial D_0(s_0, s_h)}{\partial s_0} &= \chi_{\bar{h}} D_h(s_0, s_h), \\ -\frac{2i}{k} \frac{\partial D_h(s_0, s_h)}{\partial s_h} &= \chi_h D_0(s_0, s_h) - \\ & - \frac{2}{k} \frac{\partial (\mathbf{h}\mathbf{u}(s_0, s_h))}{\partial s_h} D_h(s_0, s_h). \end{aligned} \quad (2)$$

Встает вопрос: какую форму стоит использовать для того или иного случая и как оценить точность получаемых решений? Для этого из уравнений Такаги–Топена было выведено следующее выражение (см. Приложение):

$$\text{div}(I_0, I_h) = \frac{\partial I_0(s_0, s_h)}{\partial s_0} + \frac{\partial I_h(s_0, s_h)}{\partial s_h} = 0. \quad (3)$$

Дивергенция вектора $\langle I_0, I_h \rangle$ равна нулю только в случае непоглощающего кристалла. При учете поглощения выражение становится громоздким и, вообще говоря, зависит от координат (s_0, s_h) . Очевидно, что при численном расчете дивергенция отличается от нуля, поскольку производные переходят к конечным разностям. Однако при уменьшении шага сетки она должна приближаться к нулю. Кроме того, результаты будут отличаться для разных форм уравнений Такаги–Топена, что позволит нам судить об адекватности результатов расчета по той или иной форме.

Для непосредственного расчета производные были преобразованы:

$$\begin{aligned} \frac{\partial D_0(s_0, s_h)}{\partial s_0} &\rightarrow \frac{D_0(X, S) - D_0(X + 2p\sin\theta, S - p)}{p}, \\ \frac{\partial D_h(s_0, s_h)}{\partial s_h} &\rightarrow \frac{D_h(X, S) - D_h(X, S - p)}{p}. \end{aligned}$$

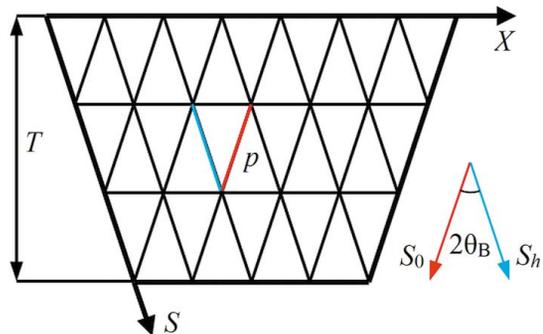


Рис. 1. Разностная сетка для расчета амплитуд прошедшей и дифрагированной волн в кристалле. T – толщина кристалла, p – шаг сетки.

Правые части уравнений (1) и (2) взяты в точке (X, S) . Координаты (s_0, s_h) переведены в (X, S) по следующему правилу (рис. 1):

$$s_0 = -X/2 \sin \theta, \quad s_h = X/2 \sin \theta + S.$$

Выражение для поля смещений дефекта было взято из [17], но с одним изменением, позволившим учитывать в расчетах поле в малой окрестности от центра дефекта:

$$\mathbf{u}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = \frac{F}{4\pi} \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}_0}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|^3 + \varepsilon^3}, \quad (4)$$

где $F = 0.001$ мкм³ – константа, характеризующая степень упругости в приближении изотропного упругого континуума; $\varepsilon = 0.4$ мкм – характерный размер дефекта [20], $\mathbf{r}_0 = (0, 0, 0)$ – координаты центра дефекта.

Как видно из выражения (4), функция поля смещений непрерывная и гладкая, в ней совмещены кулоновская составляющая, которая преобладает при больших \mathbf{r} , а также линейная часть при малых \mathbf{r} . Граница между этими областями регулируется параметром ε . Таким образом, выражение может использоваться как для микродефектов, так и для точечных дефектов.

Координаты (x, y, z) поля смещений связаны с координатами (X, Y, S) следующим образом:

$$\begin{aligned} x &= X + S \sin \theta - T \operatorname{tg} \theta - \Delta X/2, \\ y &= Y, \quad z = S \cos \theta - T/2. \end{aligned} \quad (5)$$

где ΔX – длина расчетной области по X . При этом производная от поля смещений в (2) преобразуется как:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{h}\mathbf{u}(s_0, s_h)}{\partial s_h} &= \frac{\partial \mathbf{h}\mathbf{u}(X, Y, S)}{\partial S} = \\ &= \sin \theta \frac{\partial \mathbf{h}\mathbf{u}(x, y, z)}{\partial x} - \cos \theta \frac{\partial \mathbf{h}\mathbf{u}(x, y, z)}{\partial z}. \end{aligned}$$

В качестве объекта исследования была выбрана кристаллическая пластинка Si(111) (рис. 2) толщиной $T = \Lambda = \lambda \cos \theta / \operatorname{Re}(\chi_h \chi_{\bar{h}})^{1/2} = 36.287$ мкм, где Λ – длина экстинкции, $\theta = 10.65^\circ$ – угол Брэгга,

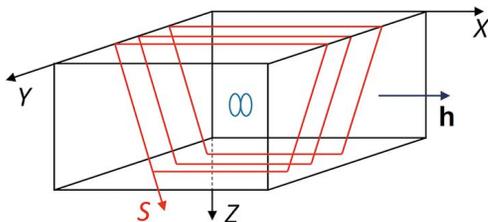


Рис. 2. Схематическое изображение кристалла.

$\lambda = 0.709 \text{ \AA}$ – длина волны рентгеновского излучения; $\chi_{\bar{h},h} = -1.9209 \times 10^{-6} + i1.5496 \times 10^{-8}$, $\chi_0 = -3.1745 \times 10^{-6} + i1.6059 \times 10^{-8}$ – фурье-компоненты диэлектрической восприимчивости, дифракционное отражение $\mathbf{h} = [2, \bar{2}, 0]$. Координаты X и Y меняются в пределах от $-\Lambda$ до Λ , S меняется от 0 до $\Lambda/\cos \theta$.

Центр дефекта расположен в центре кристалла. В качестве топограммы взяты значения интенсивности на нижней границе разностной сетки (рис. 2).

Дивергенцию рассчитывали на основе вычисленных значений интенсивности в плоскости $Y = 0$, поскольку в области центра дивергенция максимальна.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для адекватности расчетов шаг сетки $p = 0.054$ мкм был выбран таким образом, чтобы при расчете амплитуд волн для идеального кристалла результаты отличались от аналитических не более, чем на 1%. Уравнения (1) и (2) условно назовем типами 1 и 2 соответственно. В настоящей работе представлены результаты расчетов для непоглощающего кристалла ($\operatorname{Im}(\chi_0, \chi_{\bar{h},h}) = 0$), поскольку в этом случае возможно сравнение значений дивергенции с нулевым значением. Изображения, рассчитанные для обоих типов уравнений, показаны на рис. 3. Видно, что изображения сильно

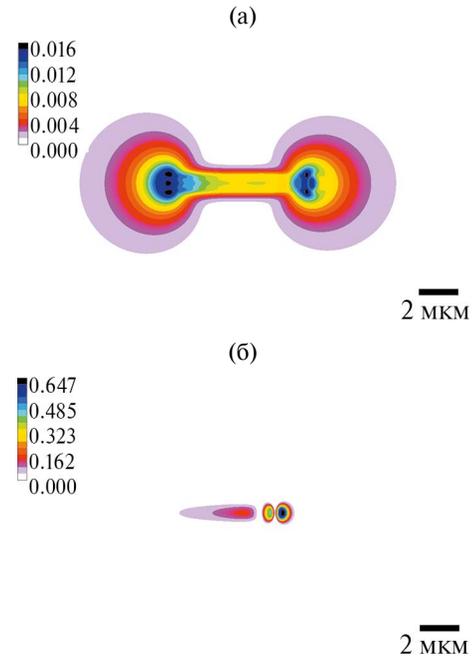


Рис. 3. Изображения дефекта, рассчитанные с помощью уравнений Такаги–Топена типа 1 (а) и 2 (б). На цветовой шкале обозначено значение интенсивности.

отличаются. Распределение интенсивности, рассчитанное для типа 1, более широкое и имеет более низкое значение максимума, в то время, как для типа 2 распределение узкое, а максимальное значение интенсивности выше более, чем на порядок.

Такое различие можно объяснить с помощью критерия дивергенции, который указывает на качество численного расчета. Идеальное значение $\text{div}(I_0, I_h) = 0$. На рис. 4 показано распределение числа точек, взятых в плоскости $Y = 0$, по значениям дивергенции. Заметно, что для уравнений типа 1 значения дивергенции составляют $\sim 10^{-4}$. Пик на значении -3.89×10^{-4} соответствует дивергенции для идеального кристалла в его центре. Напротив, уравнения типа 2 демонстрируют значительные отклонения от нулевого значения дивергенции. Хотя большая часть точек лежит в области $\sim 10^{-6}$, наиболее существенными являются предельные значения дивергенции. Это связано с тем, что решение уравнений Такаги–Топэна носит причинно-следственный характер: значения амплитуд волн в каждом слое $S = m$ зависят от значений в предыдущем слое $S = m - 1$ (m – целое). Таким образом, если в некоторой области значения дивергенции далеки от нулевого, то есть значения

амплитуд волн в этой области имеют большие погрешности, то все значения амплитуд, зависящих от данных, также будут обладать большими погрешностями, даже если им соответствуют близкие к нулю значения дивергенции.

Поскольку выбор типа уравнений не может влиять на истинность результатов вычислений, то тип 2 должен при определенных условиях давать те же результаты, что и тип 1. Единственным параметром, который можно изменить, является шаг сетки. Для второго типа уравнений дополнительно получено изображение дефекта и распределение по значениям дивергенции при шаге $p = 0.0027$ мкм (уменьшено в 20 раз) (рис. 5).

При уменьшении шага в 20 раз максимальное абсолютное значение дивергенции уменьшилось приблизительно в 5 раз. При этом качественно топограмма достаточно близка к топограмме для типа 1. Можно предположить, что при дальнейшем уменьшении шага результат расчета для уравнений типа 2 будет приближаться к случаю 1. Действительно, из уравнений типа 2 в координатах (X, S) можно вывести выражение для дивергенции в развернутом виде:

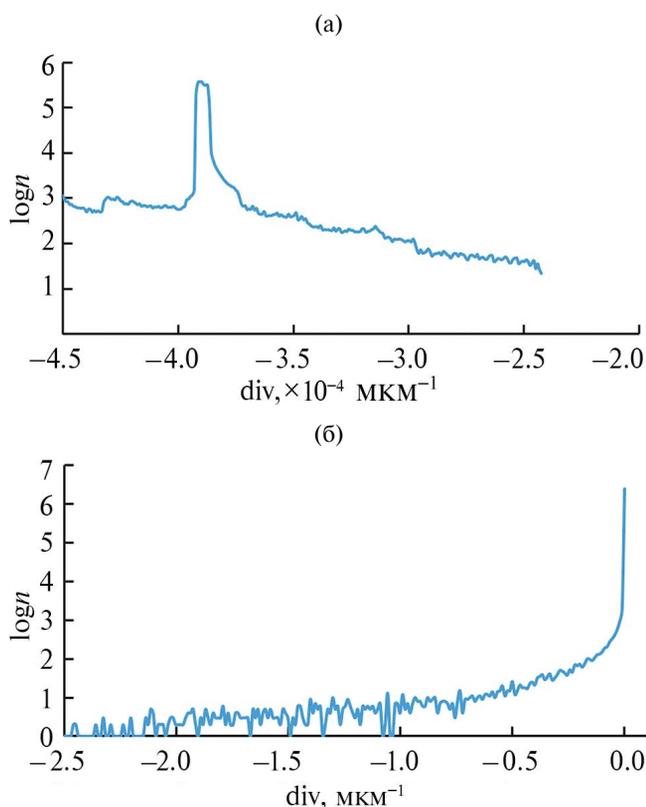


Рис. 4. Распределение числа n точек в плоскости расчетной сетки $Y = 0$ по значениям дивергенции. Значения дивергенции сгруппированы на 255 диапазонов. а) тип 1, б) тип 2. Шаг сетки $p = 0.054$ мкм.

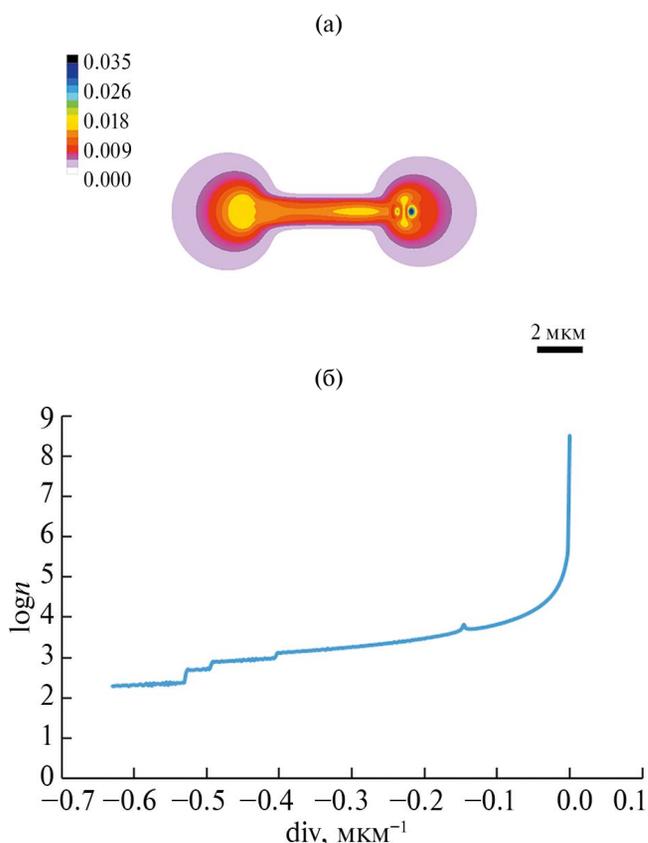


Рис. 5. Топограмма дефекта (а) и распределение по значениям дивергенции (б) для уравнений типа 2 и шага сетки $p = 0.0027$ мкм.

$$\begin{aligned} \operatorname{div}(I_0, I_h) &= \\ &= \frac{I_0(X, S) - I_0(X + 2p \sin \theta, S - p) + I_h(X, S) - I_h(X, S - p)}{p} = \\ &= -p \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial S}\right)^2 I_h + \frac{k \chi_h}{2} \sqrt{2 I_0 I_h} \frac{\partial f}{\partial S}}{1 + p^2 \left(\frac{\partial f}{\partial S}\right)^2} \approx -p \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial S}\right)^2}{1 + p^2 \left(\frac{\partial f}{\partial S}\right)^2}. \end{aligned} \quad (6)$$

где $f = \mathbf{h}\mathbf{u}$, $I_{0,h} = D_{0,h} D_{0,h}^*$. При упрощении выражения (6) принято во внимание то, что второе слагаемое в числителе меньше первого на 3 порядка, а $I_h \approx 1$ в центре кристалла. Именно в центральной области дивергенция максимальна по абсолютному значению. Следует отметить, что максимальное значение дивергенции является функцией одной переменной p , поскольку максимальное значение производной f не зависит от p .

Из выражения (6) видно, что дивергенция зависит нелинейно от шага p , а для наших данных модуль дивергенции как функция от p является монотонно возрастающей до $p = 0.054$ мкм. Таким образом, дальнейшее уменьшение шага действительно уменьшает значение дивергенции и, как следствие, приближает результаты по типу уравнений 2 к типу 1. Решая уравнение (6) относительно p , можно получить, что дивергенция достигает значения $\sim 10^{-4}$ при $p \sim 10^{-6}$. Такой малый шаг свидетельствует о нецелесообразности использования вида уравнений 2 для численного расчета топограммы точечного дефекта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе использована новая разностная схема для решения уравнений Такаги–Топена в случае численного расчета дифракционных двумерных изображений точечного дефекта кулоновского типа в кристалле кремния Si(111). Применено физически адаптированное выражение для поля смещений дефекта, которое позволило исключить сингулярность в точке его расположения в кристалле. Проведен анализ точности численных решений Такаги–Топена в стандартной форме типа (1) и (2). Предложен и использован критерий точности численных решений на основании свойств уравнений Такаги–Топена для непоглощающего кристалла. Показано, что расчеты по уравнениям Такаги–Топена типа (2) плохо сходятся, в то время как расчеты по уравнениям Такаги–Топена типа (1) приводят к решениям, обладающим приемлемой точностью с точки зрения достоверности и времени проводимых расчетов. Из проведенного в работе

исследования следует, что расчеты по уравнениям Такаги–Топена типа (1) являются на данный момент ключевыми для получения дифракционных двумерных изображений в методе компьютерной рентгеновской дифракционной томографии.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Выведем выражение для дивергенции вектора $\langle I_0, I_h \rangle$ для непоглощающего кристалла из уравнений Такаги–Топена. Для этого умножим первое и второе уравнение системы (1) на комплексно-сопряженные D_0^* и D_h^* :

$$\begin{aligned} -\frac{2i}{k} \frac{\partial D_0}{\partial s_0} D_0^* &= \chi_{\bar{h}} D_h D_0^* \exp(-i\mathbf{h}\mathbf{u}), \\ -\frac{2i}{k} \frac{\partial D_h}{\partial s_h} D_h^* &= \chi_h D_0 D_h^* \exp(i\mathbf{h}\mathbf{u}). \end{aligned} \quad (7)$$

Аргументы функций опущены для наглядности и компактности выражений. Поскольку мы не учитываем поглощение, то мнимые части χ_h и $\chi_{\bar{h}}$ равны нулю, то есть они не изменятся при комплексном сопряжении. В таком случае, вычитая уравнения (7) из комплексно-сопряженных, получим:

$$\begin{aligned} \frac{2i}{k} \left(\frac{\partial D_0}{\partial s_0} D_0^* + \frac{\partial D_0^*}{\partial s_0} D_0 \right) &= \\ = C \chi_{\bar{h}} \left(D_h^* D_0 \exp(i\mathbf{h}\mathbf{u}) - D_h D_0^* \exp(-i\mathbf{h}\mathbf{u}) \right), \\ \frac{2i}{k} \left(\frac{\partial D_h}{\partial s_h} D_h^* + \frac{\partial D_h^*}{\partial s_h} D_h \right) &= \\ = C \chi_h \left(D_0^* D_h \exp(-i\mathbf{h}\mathbf{u}) - D_0 D_h^* \exp(i\mathbf{h}\mathbf{u}) \right). \end{aligned} \quad (8)$$

Учитывая, что $\chi_{\bar{h}} = \chi_h$, а также очевидное соотношение:

$$\frac{\partial D_i}{\partial s_i} D_i^* + \frac{\partial D_i^*}{\partial s_i} D_i = \frac{\partial (D_i^* D_i)}{\partial s_i} = \frac{\partial I_i}{\partial s_i}, \quad i = 0, h;$$

сложив уравнения (8), получим:

$$\frac{2i}{k} \left(\frac{\partial I_0}{\partial s_0} + \frac{\partial I_h}{\partial s_h} \right) = 0$$

или

$$\operatorname{div}(I_0, I_h) = \frac{\partial I_0(s_0, s_h)}{\partial s_0} + \frac{\partial I_h(s_0, s_h)}{\partial s_h} = 0.$$

Отметим, что выражение справедливо как для дефектного, так и для идеального кристалла, а также в случае неточного условия Брэгга ($\alpha \neq 0$), однако только для непоглощающего кристалла. В случае поглощающего кристалла дивергенция, вообще говоря, зависит от координат (s_0, s_h) .

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шульпина И.Л., Суворов Э.В., Смирнова И.А., Арзунова Т.С. // Журнал технической физики. 2022. Т. 92. № 10. С. 1475.
<https://www.doi.org/10.21883/JTF.2022.10.53240.23-22>
2. Золотов Д.А., Асадчиков В.Е., Бузмаков А.В., Волков В.В., Дьячкова И.Г., Конарев П.В., Григорьев В.А., Суворов Э.В.
<https://www.doi.org/10.3367/UFNr.2022.05.039199>.
3. Takagi S. // Acta Cryst. 1962. V. 15. P. 1311.
<https://www.doi.org/10.1107/S0365110X62003473>
4. Takagi S. // J. Phys. Soc. Jpn. 1969. V. 26. № 5. P. 1239.
<https://www.doi.org/10.1143/JPSJ.26.1239>
5. Taupin D. // Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie. 1964. V. 87. № 4. P. 469.
<https://doi.org/10.3406/bulmi.1964.5769>
6. Mocella V., Lee W.-K., Tajiri G., Mills D., Ferrero C., Epelboin Y. // J. Appl. Cryst. 2003. V. 36. P. 129.
<https://www.doi.org/10.1107/S0021889802020526>
7. Epelboin Y., Ribet M. // Phys. Stat. Solidi A. 1974. V. 25. P. 507.
<https://www.doi.org/10.1002/pssa.2210250217>
8. Epelboin Y. // Mater. Sci. Engineer. 1985. V. 73. P. 1.
[https://www.doi.org/10.1016/0025-5416\(85\)90294-0](https://www.doi.org/10.1016/0025-5416(85)90294-0)
9. Holy V. // Phys. Stat. Solidi B. 1982. V. 111. P. 341.
<https://www.doi.org/10.1002/pssb.2221110139>
10. Holy V. // Phys. Stat. Solidi B. 1982. V. 112. P. 161.
<https://www.doi.org/10.1002/pssb.2221120118>
11. Besedin I.S., Chukhovskii F.N., Asadchikov V.E. // Cryst. Rep. 2014. V. 59. P. 323.
<https://www.doi.org/10.1121/1.5138606>
12. Asadchikov V., Buzmakov A., Chukhovskii F., Dyachkova I., Zolotov D., Danilewsky A., Baumbach T., Bode S., Naaga S., Hänschke D., Kabukcuoglu M., Balzer M., Caselle M., Suvorov E. // J. Appl. Cryst. 2018. V. 51. P. 1616.
<https://www.doi.org/10.1107/S160057671801419X>
13. Золотов Д.А., Асадчиков В.Е., Бузмаков А.В., Дьячкова И.Г., Суворов Э.В. // ЖЭТФ. 2021. Т. 113. № 3. С. 161.
<https://www.doi.org/10.31857/S1234567821030046>
14. Reischig P., King A., Nervo L., Vigano N., Guilhem Y., Palenstijn W.J., Batenburg K.J., Preussdand M., Ludwig W. // J. Appl. Cryst. 2013. V. 46. P. 297.
<https://www.doi.org/10.1107/S0021889813002604>
15. Chukhovskii F.N., Konarev P.V., Volkov V.V. // Sci. Rep. 2019. V. 9. № 14216.
16. Chukhovskii F.N., Konarev P.V., Volkov V.V. // Cryst. Rep. 2019. V. 64. № 2.
<https://www.doi.org/10.1134/S1063774519020172>
17. Chukhovskii F.N., Konarev P.V., Volkov V.V. // Acta Cryst. A. 2020. V. 76. P. 163.
<https://www.doi.org/10.1107/S2053273320000145>
18. Lei Z., Okunev A., Zhu C., Verozubova G., Yang C. // J. Crystal Growth. 2020. V. 534. № 125487.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2020.125487>
19. Lei Z., Okunev A., Zhu C., Verozubova G., Yang C. // J. Appl. Cryst. 2018. V. 51. P. 361.
20. Кривоглаз М.А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. Киев: Наукова думка, 1983. 408 с.

Towards to Theory of the X-ray Diffraction Tomography of Crystals with Nano Sized Defects

V. A. Grigorev^{1, *}, P. V. Konarev¹, F. N. Chukhovskii¹, V. V. Volkov¹

¹Shubnikov Institute of Crystallography FSRC “Crystallography and Photonics” RAS, Moscow, 119333 Russia

*e-mail: vasilii.grigorev.1996@mail.ru

X-ray diffraction tomography is an innovative method that is widely used to obtain 2D-phase-contrast diffraction images and their subsequent 3D-reconstruction of structural defects in crystals. The most frequent objects of research are linear and helical dislocations in a crystal, for which plane wave diffraction images are the most informative, since they do not contain additional interference artifacts unrelated to the images of the defects themselves. In this work the results of modeling and analysis of 2D plane wave diffraction images of a nano-dimensional Coulomb-type defect in a Si(111) thin crystal are presented based on the construction of numerical solutions of the dynamic Takagi-Taupin equations. An adapted physical expression for the elastic displacement field of the point defect, which excludes singularity at the defect location in the crystal, is used. A criterion for evaluating the accuracy of numerical solutions of the Takagi-Taupin equations is proposed and used in calculations. It is shown that in the case of the Coulomb-type defect elastic displacement field, out of the two difference algorithms for solving the Takagi-Taupin equations used in their numerical solution, only the algorithm for solving the Takagi-Taupin equations where the displacement field function enters in exponential form is acceptable in terms of the required accuracy-duration of the calculations.

Keywords: X-ray tomography, Coulomb-type point defect, 2D diffraction images, structural defects, Takagi-Taupin equations, 3D function of the defect displacement field.

УДК 544.45:546.882:546.28:546.26

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИТА Nb₅Si₃/NBC/NbSi₂ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2024 г. Р. М. Никонова^{а, *}, Н. С. Ларионова^а, В. И. Ладьянов^а

^аНаучный центр металлургической физики материаловедения
Удмуртского федерального исследовательского центра УрО РАН, Ижевск, 426067 Россия

*e-mail: rozam@udman.ru

Поступила в редакцию 16.06.2023 г.

После доработки 25.08.2023 г.

Принята к публикации 25.08.2023 г.

Методом алюминотермического самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получен композиционный материал на основе Nb–Si–C. Исследование данной системы представляет интерес с точки зрения получения высокотемпературных материалов нового поколения для газотурбинного моторостроения, способных заменить жаропрочные никелевые сплавы, а также потенциальной возможности формирования МАХ-фаз (фазы $M_{n+1}AX_n$, где $n = 1, 2, 3, \dots$; M – переходный d -металл; A – p -элемент; X – углерод). Полученный композит Nb–Si–C исследован методами рентгеновской дифракции, растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа. Показано, что в образце формируются карбид NbC и силициды γ -Nb₅Si₃ и NbSi₂. Выполнен детальный анализ морфологического распределения составляющих фаз.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, алюминотермия, МАХ-фазы, ниобиевые сплавы, силициды, композиционный материал, кристаллическая структура, рентгеноструктурный анализ, электронная микроскопия, микрорентгеноспектральный анализ, структура.

DOI: 10.31857/S1028096024020119, EDN: AXZLRR

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы из систем Nb–Si и Nb–C эвтектического типа с силицидным и карбидным упрочнением ниобиевой матрицы представляют интерес как материалы для получения высокотемпературных материалов нового поколения для газотурбинного моторостроения, способных заменить жаропрочные никелевые сплавы [1–4]. Производство роторных лопаток двигателей из материалов на основе Nb–Si позволит повысить рабочую температуру лопаток до 1350°C, что на 200–350°C превышает показатель для жаропрочных никелевых сплавов. Кроме того, в отличие от последних эвтектические сплавы на основе Nb–Si обладают более низкой плотностью, что важно для повышения производительности лопаток.

Nb–Si композиты относятся к *in situ* композитам Nb_{ss}/Nb_xSi_y, структура которых определяется морфологическим распределением твердого раствора Nb_{ss} и упрочняющих силицидов Nb_xSi_y [1–6]. При наличии примеси углерода может меняться тип силицидов α -, β -, γ -Nb₅Si₃ [7, 8].

В настоящее время активно изучают влияние легирующих элементов ($X = \text{Mo, Cr, Al, Hf, Ti, W}$ и др.) на структуру, фазовый состав и механические свойства сплавов на основе Nb–Si [1–3, 9–12]. Отмечают, что введение указанных металлов за счет формирования твердых растворов (Nb, X)_{ss} и сложных интерметаллидов (Nb, X)₅Si₃ увеличивает сопротивление к окислению и способствует повышению высокотемпературной ползучести получаемых материалов.

Материалы на основе Nb–Si в основном получают методами направленной кристаллизации, гибридного электроискрового плазменного спекания порошков, вакуумной дуговой плавки, прецизионного литья по выплавляемым моделям, механоактивации исходных порошков с последующим применением метода саморастворяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) или искрового плазменного спекания и др. [1–3, 11–14].

Исследований сплавов на основе ниобия с карбидным упрочнением эвтектического типа существенно меньше, что объясняется более высокими температурами их плавления (более 2300°C) и, соответственно вызывает необходимость использования более сложного технологического оборудования для их получения [3]. Структура этих сплавов характеризуется первичными дендритами Nb и эвтектикой Nb–NbC.

Существуют единичные работы, направленные на изучение совместного взаимодействия Nb, Si и C [15–17]. В работе [15] приведен анализ твердофазных реакций при газофазном осаждении Nb на карбид SiC. В [16] представлены данные, полученные при нанесении методом магнетронного нанесения покрытий тонких пленок Nb–Si–C. В [17] – результаты получения электрохимическим способом материалов со структурой типа ядро–оболочка NbC@Nb₃Si₃/Nb.

Кроме того, тройная система Nb–Si–C интересна тем, что в ней возможно формирование так называемых МАХ-фаз – тройных слоистых карбидов со стехиометрией $M_{n+1}AX_n$ (где $n = 1, 2, 3, \dots$; M – переходный d -металл; A – p -элемент; X – углерод), характеризующиеся сочетанием свойств металла и керамики [18, 19]. В ряде расчетных работ для тройной системы Nb–Si–C показана возможность существования МАХ-фаз различной стехиометрии – Nb₂SiC, Nb₃SiC₂ и Nb₄SiC₃ [20–22]. Однако экспериментальные данные о получении в них МАХ-фаз отсутствуют. Отсутствуют также детальные исследования формирования структуры материалов в этой тройной системе.

Температура плавления тугоплавкого ниобия, его силицидов NbSi₂, Nb₃Si, Nb₅Si₃ и карбида NbC достаточно высокие: ~2469, 1940, 1980–1770, 2520 и 3600°C соответственно. Вследствие высокой химической активности расплавов Nb–Si существует проблема предотвращения окисления сплава. Поэтому технология их получения традиционными литейными способами сопровождается высокими энергозатратами. Существенно более экономичным способом получения композиционных материалов на основе тугоплавкого ниобия является СВС, а именно – метод СВС-ме-

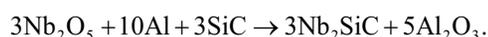
таллургии, основанный на восстановлении оксидов металлов в процессе горения порошковых смесей [23]. Температура горения в этом случае превышает температуру плавления компонентов и может достигать 4227°C.

Целью настоящей работы являлось получение методом СВС-металлургии композиционного материала на основе системы 2Nb–Si–C МАХ-стехиометрии и детальный анализ его структуры и фазового состава.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследуемый композит получали методом СВС-металлургии (алюмотермии). Для приготовления исходной шихтовой заготовки использовали смесь порошков технического пентаоксида ниобия Nb₂O₅ марки 2 (чистотой 98%), технического карбида кремния SiC и алюминия марки АСД-1. Для улучшения смачиваемости и, соответственно, прохождения реакции СВС вводили криолит. Для повышения температуры горения смеси в состав дополнительно вводили высокоэкзотермическую смесь на основе KClO₄.

Расчет соотношений компонентов проводили, используя реакцию:



Ранее [24] при получении подобного сплава не было обнаружено формирования предполагаемой МАХ-фазы Nb₂SiC. При синтезе МАХ-фазы Ti₃SiC₂ из-за потерь кремния в процессе реакции рекомендовано обеспечить в составе исходных порошковых смесей избыток Si относительно расчетного [25]. С учетом этого в настоящей работе количество карбида SiC брали на 10% выше относительно стехиометрии предполагаемой МАХ-фазы Nb₂SiC.

Для удаления влаги исходные порошки подвергали сушке при температуре $T = 110\text{--}120^\circ\text{C}$ в течение 3 ч в сушильных шкафах. Синтез осуществляли в СВС-реакторе РВС-10 объемом 10 л, в среде аргона ($P_{\text{Ar}} = 80$ атм). Реакцию горения инициировали путем нагрева вольфрамовой спирали.

Рентгеноструктурные исследования образца выполнены на дифрактометре Дрон-6 (CuK_α-излучение). Фазовый состав полученного композита анализировали с помощью пакета программ MISA [26]. Исследования морфологии проводили с помощью растрового электронного микроскопа Termo Fisher Scientific Quattro S, оснащенного системой энергодисперсионного микроанализа на

основе спектрометра EDAX Octane Elect Plus EDS System. Содержание углерода определяли на анализаторе углерода “Метавак” по методике сжигания образца в потоке кислорода с регистрацией в ячейке инфракрасного спектрометра с точностью анализа 0.001 вес. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом СВ-синтеза получен плотный слиток цилиндрической формы. Согласно результатам анализа, содержание углерода в образце составило – 6.1 масс. %, что превышает необходимое количество для стехиометрического состава предполагаемой MAX-фазы Nb₂SiC (5.32 масс. % C).

На рис. 1 представлена дифрактограмма от полученного образца. Анализ показывает, что слиток является композитом, содержащим три фазы – NbC, Nb₅Si₃ и NbSi₂. По данным количественной оценки содержание указанных фаз составило 67, 21 и 12 масс. % соответственно. В табл. 1 приведены параметры решеток синтезированных фаз в сравнении с табличными значениями. Видно, что параметр решетки *c* для γ -Nb₅Si₃ и NbSi₂ увеличен. На дифрактограмме рефлексы силицидов сдвинуты влево, карбида NbC – вправо. В области углов $2\theta = 65^\circ$ рефлексы силицида γ -Nb₅Si₃ по сравнению с интенсивностью на штрих-дифрактограмме для равновесных фаз имеют более высокую интенсивность. γ -модификация силицида Nb₅Si₃ имеет структурный

тип Mn₅Si₃. Группой Новотного показано [27], что для стабильности соединений такого типа необходимо некоторое количество атомов неметаллов В, N, О, С. Авторами [7] также отмечено, что примеси углерода стабилизируют структуру γ -Nb₅Si₃. Поэтому γ -Nb₅Si₃ фактически является тройным соединением Nb₅Si₃C_x (фазой Новотного). Методами атомистического моделирования показано, что примеси углерода формируют одномерный дефект вдоль направления *c* [8]. Поскольку атомы углерода имеют меньший радиус, чем атомы ниобия и кремния, то они занимают позиции в междоузлиях решетки силицида. Последнее приводит к заметному росту параметра решетки вдоль оси *c*, в результате чего возможны существенные механические напряжения в этом направлении структуры.

Методом растровой электронной микроскопии проведены детальные исследования морфологии структурных составляющих синтезированного композита. На рис. 2 представлены изображения поверхности разрушения образца. Видно, что полученный материал имеет плотную структуру, характеризующуюся наличием нескольких составляющих. Хорошо видны вытянутые частицы стержневидной формы с ровными гранями размером 30 × 80 мкм (рис. 2в). Они не имеют определенной направленности, их протяженность может достигать более 200 мкм (рис. 2б, 2г). Можно видеть также большое количество частиц правильной геометрической

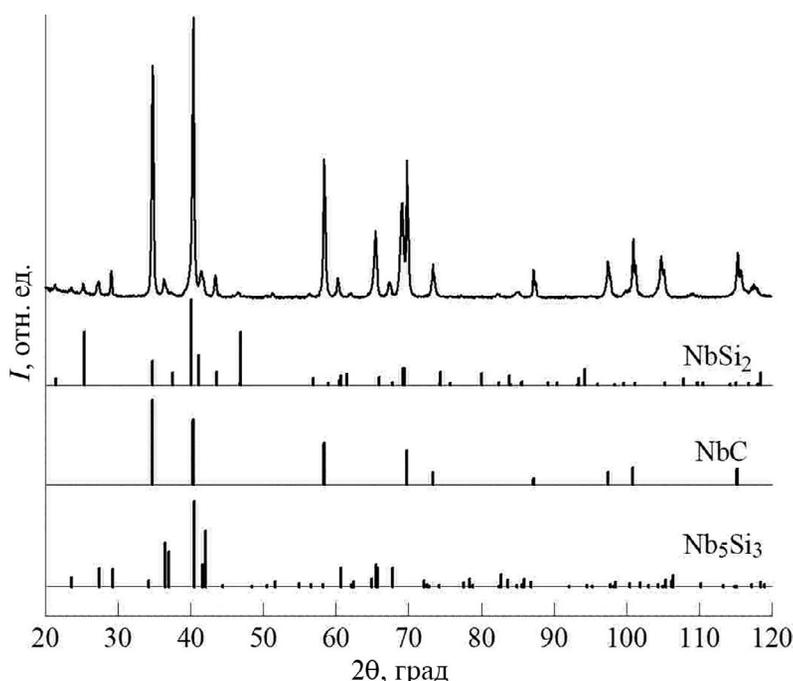


Рис. 1. Дифрактограмма от образца Nb–Si–C и штрих-диаграммы, соответствующие фазам NbSi₂, NbC, Nb₅Si₃.

Таблица 1. Параметры решетки синтезированных фаз (табличные значения получены из базы данных MISA)

Параметр решетки, Å	Nb ₅ Si ₃ (гексагональная)		NbC (кубическая)		NbSi ₂ (гексагональная)	
	табл.	эсп.	табл.	эсп.	табл.	эсп.
<i>a</i>	7.520	7.582	4.471	4.4695	4.791	4.817
<i>c</i>	5.238	5.288	—	—	6.588	6.604

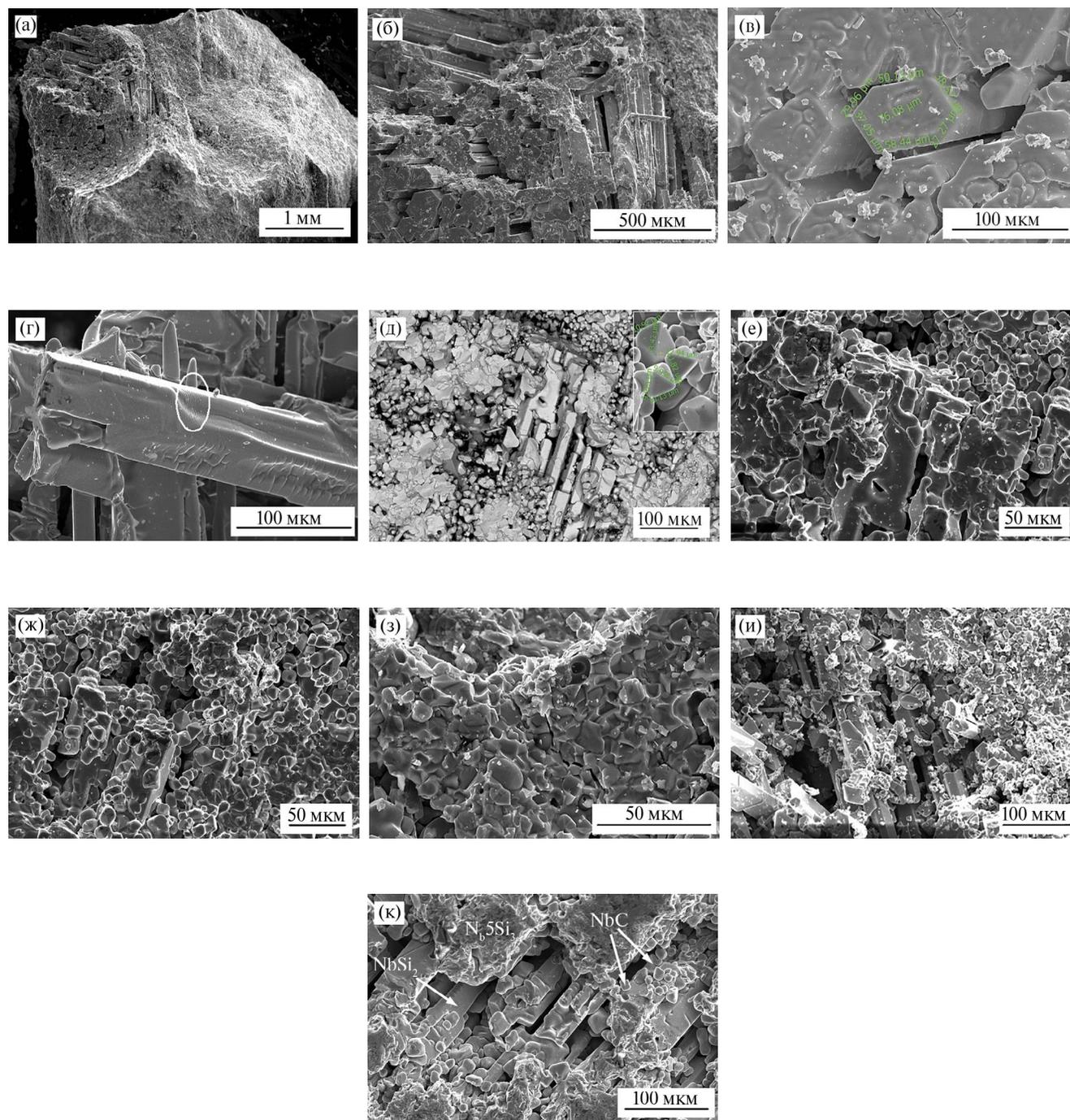


Рис. 2. Изображение поверхности разрушения образца, полученное методом растровой электронной микроскопии.

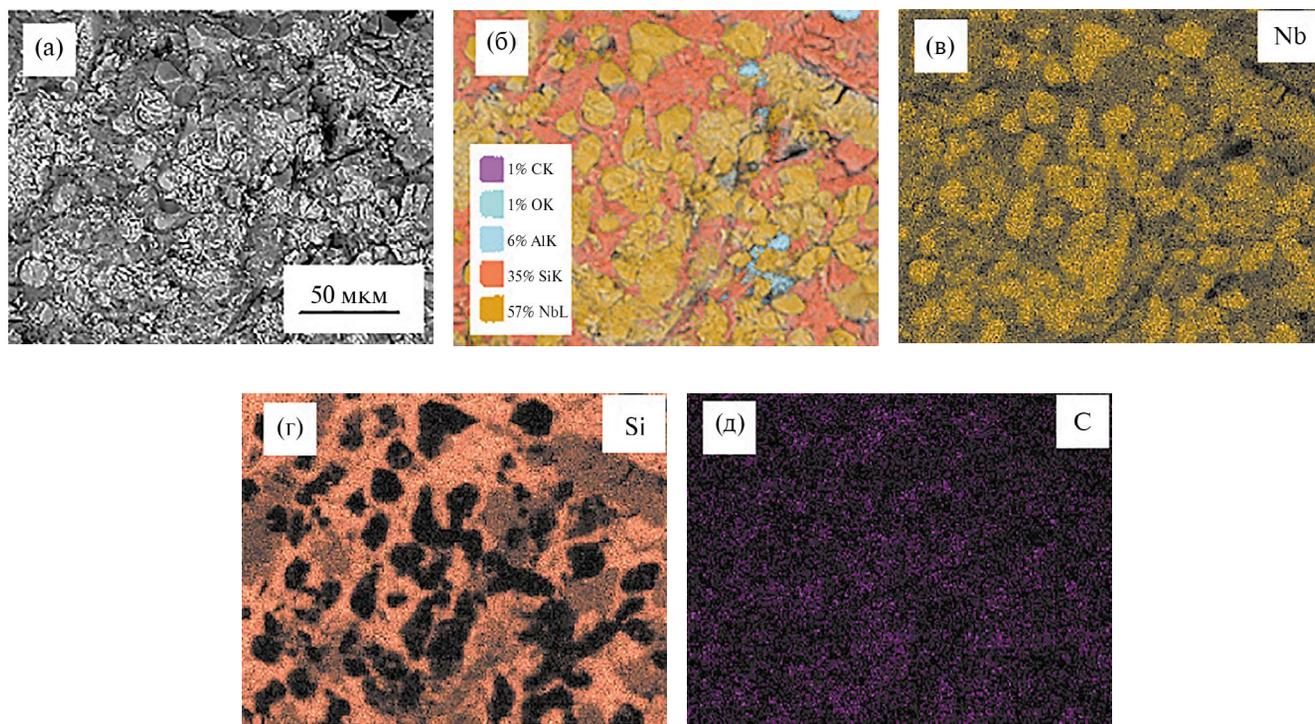


Рис. 3. Карты распределения Nb, Si, C на отдельном участке поверхности разрушения образца.

(пирамидальной) формы (рис. 2д, 2ж, 2и). Размер граней пирамиды составляет ~ 10 мкм (вставка на рис. 2д). На некоторых участках указанные частицы имеют сглаженные формы, не имеют явных граней (рис. 2е–2и). Пирамидальные и/или округлые частицы плотно окружены бесформенными частицами (рис. 2д, 2ж, 2и). Пирамидальные/округлые частицы могут быть внедрены и в вытянутые стержневидные частицы (рис. 2д, 2ж, 2и, 2к).

С целью идентификации частиц проведен локальный рентгеноспектральный анализ отдельных участков поверхности. Исследования показали, что пирамидальные/округлые частицы, составляющие большую часть объема, соответствуют частицам карбида ниобия NbC. Зерна карбида NbC окружены силицидами. Вытянутые частицы стержневидной формы имеют максимальное содержание кремния и соответствуют силициду NbSi₂. Частицы с меньшим содержанием Si, не имеющие определенной формы, представляют собой силицид ниобия Nb₅Si₃. Распределение карбида NbC и силицидов Nb₅Si₃, NbSi₂ хорошо видно на рис. 2к. Карты распределения Nb, Si и C, приведенные на рис. 3, подтверждают разную концентрацию составляющих фаз на отдельных участках.

Обратим внимание на размытый вид вытянутых протяженных частиц NbSi₂ (рис. 2в, 2г) и некоторых карбидных частиц NbC (рис. 2е–2и).

Наиболее вероятно, что подобный вид можно объяснить присутствием жидкой фазы в процессе синтеза композита, плавлением и быстрым затвердеванием. На рис. 2г характерный рельеф выделен овалом. Температура плавления NbSi₂ составляет 1940°C , карбида NbC – $3500\text{--}3900^{\circ}\text{C}$. То есть температура фронта горения в процессе СВ-синтеза была не менее 3500°C .

Формирование МАХ-фазы Nb₂SiC в образце при выбранных условиях синтеза не обнаружено. Синтезированные фазы NbC, Nb₅Si₃ и NbSi₂ являются конкурирующими по отношению к МАХ-фазе Nb₂SiC [22]. Поиск технических условий возможного синтеза Nb₂SiC является предметом дальнейших исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (алюминотермии) получен плотный композит на основе системы Nb–Si–C. Показано, что в результате СВС-реакции формируются карбид NbC и силициды $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ и NbSi₂. Анализ методом растровой электронной микроскопии позволил выявить морфологическое распределение составляющих фаз. Сформированный карбид NbC составляет большую часть объема композита и представлен в виде частиц правильной геометрической (пирамидальной) формы с размером граней пирамиды

~10 мкм. На некоторых участках частицы карбида не имеют явных граней, наблюдаются сглаженные их формы. Пирамидальные и/или округлые карбидные частицы плотно окружены силицидами. Фаза Nb₃Si₃ представлена в виде массива неопределенной формы. Силицид NbSi₂ – вытянутые частицы стержневидной формы с ровными гранями размером 30 × 80 мкм протяженностью до 200 мкм и более, не имеющие определенной направленности.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦ УрО РАН в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (№ гос. регистрации 121030100001-3). Авторы выражают благодарность В.А. Кареву за получение образцов методом СВС, И.К. Аверкиеву за проведение исследований методом растровой электронной микроскопии.

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Geng J.* // Development of niobium silicide based in situ composites. Next generation materials for high temperature applications. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. 308 p.
2. *Bewlay B.P., Jackson M.R., Zhao J.-C., Subramanian P.R.* // Metal. Mater. Trans. A. 2003. V. 34A. P. 2043. <https://www.doi.org/10.1007/s11661-003-0269-8>
3. *Карнов М.И.* // Металловедение и термическая обработка. 2018. Т. 751. № 1. С. 9.
4. *Светлов И.Л.* // Металловедение. 2010. № 9–10. С. 18.
5. *Карнов М.И., Внуков В.И., Строганова Т.С., Прохоров Д.В., Желтякова И.С., Гнесин Б.А., Кийко В.М., Светлов И.Л.* // Известия РАН. Серия Физическая. 2019. Т. 83. № 10. С. 1353. <https://www.doi.org/10.1134/S0367676519100156>
6. *Garip Y.* // Arch. Metall. Mater. 2020. V. 65 № 2. P. 917. <https://www.doi.org/10.24425/amm.2020.132839>
7. *Савицкий Е.М., Ефимов Ю.В., Бодак О.И., Харченко О.И., Мясников Е.А.* // Неорганические материалы. 1981. Т. 17. № 12. С. 2207.
8. *Кузьмина Н.А., Марченко Е.И., Еремин Н.Н., Якушев Д.А.* // Труды ВИАМ. 2018. Т. 61. № 1. С. 15. <https://www.doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-1-2-2>
9. *Fujikura M., Kasama A., Tanaka R., Hanada S.* // Mater. Trans. 2004. V. 45. № 2. P. 493. <https://doi.org/10.2320/matertrans.45.493>
10. *Yu Q.S., Fang H.Y., Wang K.Y.* // Sci. China Series E: Technol. Sci. 2009. V. 52. № 1. P. 37. <https://doi.org/10.1007/s11431-008-0297-0>
11. *Fei D., Lina J., Sainan Y., Linfen S., Junfei W., Hu Z.* // Chinese J. Aeronautics. 2014. V. 27. № 2. P. 438. <https://doi.org/10.1016/j.cja.2013.07.032>
12. *Zhang S., Guo X.* // Intermetallics. 2016. V. 70. P. 33. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2015.12.002>
13. *Liu W., Sha J.B.* // Mater. Design. 2016. V. 111. P. 301. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.08.087>
14. *Shkoda O.A., Lapshin O.V.* // Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2020. V. 29. № 2. P. 96. <https://www.doi.org/10.3103/S1061386220020144>
15. *Wang Y., Liu Q., Zhang L., Cheng L.* // J. Coat. Technol. Res. 2009. V. 6. № 3. P. 413. <https://www.doi.org/10.1007/s11998-008-9129-1>
16. *Nedfors N., Tengstrand O., Flink A., Eklund P., Hultman L., Jansson U.* // Thin Solid Films. 2013. V. 545. P. 272. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.08.066>
17. *Li H., Nong Z., Xu Q., Song Q., Chen Y., Man T., Hao Ch.* // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 032008. 2021. V. 714. <https://www.doi.org/10.1088/1755-1315/714/3/032008>
18. *Barsoum M.W.* // Prog. Solid State Chem. 2000. V. 28. P. 201. [https://www.doi.org/10.1016/S0079-6786\(00\)00006-6](https://www.doi.org/10.1016/S0079-6786(00)00006-6)
19. *Андриевский П.А.* // Успехи физических наук. 2017. Т. 187. № 3. С. 296. <https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.09.037972>
20. *Shiquan F., Feng G., Feng M., Zheng W., Chaosheng Y., Cheng X., Kun Y.* // Chem. Phys. 111321. 2021. V. 551. <https://www.doi.org/10.1016/j.chemphys.2021.111321>
21. *Ghebouli B., Ghebouli M.A., Fatmi M., Louail L., Chihhi T., Bouhemadou A.* // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2015. V. 25. P. 915. [https://www.doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63680-9](https://www.doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63680-9)
22. *Grechnev A., Li S., Ahuja R.* // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. № 15. P. 3071. <https://doi.org/10.1063/1.1791734>
23. Материалообразующие высокоэкзотермические процессы: металлотермия и горение систем термитного типа / Ред. Альмов М.И. М.: РАН, 2021. 376 с.
24. *Nikonova R.M., Larionova N.S., Lad'yanov V.I., Pushkarev B.E., Panteleyeva A.V.* Structure and phase composition of Nb-Si-C-based composites prepared by SHS method. // XV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, September 16-20, 2019, Moscow, Russia: Chernogolovka IPCP RAS 2019. P. 301. eISBN 978-5-6040595-4-8
25. *Перевилов С.Н., Семенова В.В., Лысенков А.С.* // Журнал неорганической химии. 2021. Т. 66. № 8. С. 987. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21080213>
26. *Shelekhov E.V., Sviridova T.A.* // Metal Science and Heat Treatment. 2000. V. 42. P. 309. <https://doi.org/10.1007/BF02471306>
27. *Nowotny H., Boiler H., Zwilling G.* Carbides and silicides. // Proc. of the 5th Materials Research Symposium sponsored by the Institute for Materials Research, National Bureau of Standards, October 18–21, 1971, Gaithersburg, Maryland. P. 783.

Electron Microscopic Analysis of the Nb₅Si₃/NBC/NbSi₂ Composite Structure

R. M. Nikonova^{1,*}, N. S. Larionova¹, V. I. Lad'yanov¹

¹*Scientific Center for Metallurgical Physics and Materials Science, Udmurt Federal Research Center of the UB of the RAS, Izhevsk, 426067 Russia*

**e-mail: rozam@udman.ru*

The method of aluminothermic self-propagating high-temperature synthesis was used to obtain a composite material based on Nb-Si-C. The study of this system is of interest from the point of view of obtaining high-temperature materials of a new generation for gas turbine engine building, capable of replacing heat-resistant nickel alloys, as well as the potential possibility of forming MAX-phases (phases $M_{n+1}AX_n$ where $n = 1, 2, 3, \dots$; M is transitional d -metal, A – p -element, X – carbon). The resulting Nb-Si-C composite were studied by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and X-ray spectral microanalysis. It is shown that NbC carbide and silicides γ -Nb₃Si₃ and NbSi₂ are formed in the sample. A detailed analysis of the morphological distribution of the constituent phases has been carried out.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis, aluminothermy, MAX-phases, niobium alloys, silicides, composite material, crystal structure, X-ray diffraction analysis, electron microscopy, energy dispersive X-ray analysis, microstructure.

УДК 537.9

МАНГАНИТНЫЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ: $\text{SrIrO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ И $\text{Pt}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ДЛЯ ВОЗБУЖДЕНИЯ И РЕГИСТРАЦИИ СПИНОВОГО ТОКА

© 2024 г. Г. А. Овсянников^{a,*}, К. И. Константиныч^{a,**}, Г. Д. Ульев^{a,b}, А. В. Шадрин^{a,c},
П. В. Лега^{a,d}, А. П. Орлов^a

^aИнститут радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва, 125009 Россия
^bНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Физический факультет,
Москва, 101000 Россия

^cМосковский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Долгопрудный, 141701 Россия

^dРоссийский университет дружбы народов, Москва, 117198 Россия

*e-mail: gena@hitech.cplire.ru

**e-mail: karen@hitech.cplire.ru

Поступила в редакцию 21.06.2023 г.

После доработки 29.08.2023 г.

Принята к публикации 29.08.2023 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований поперечного сечения границ гетероструктур $\text{SrIrO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{Pt}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, в которых при возбуждении ферромагнитного резонанса в пленке $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ возникает спиновый ток, протекающий через границу в структуре. Эпитаксиальный рост тонких пленок иридата стронция SrIrO_3 и манганита $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ на монокристаллической подложке $(110)\text{NdGaO}_3$ осуществлялся с помощью магнетронного распыления при высокой температуре в смеси газов аргона и кислорода. Спиновая проводимость границы, определяющая амплитуду спинового тока, в общем случае имеющей действительную и мнимую части определялась из частотной зависимости спектра ферромагнитного резонанса пленки $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ и гетероструктур. Показано, что величина мнимой части спиновой проводимости может играть важную роль при определении спинового угла Холла. Для гетероструктур $\text{SrIrO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ спиновый угол Холла оказался существенно выше (почти на порядок), чем для гетероструктуры $\text{Pt}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$.

Ключевые слова: просвечивающая электронная микроскопия, спиновая проводимость границы, спиновый угол Холла, спиновое магнитосопротивление, спин-орбитальное взаимодействие, тонкопленочная гетероструктура, иридат стронция, манганит, платина.

DOI: 10.31857/S1028096024020127, EDN: AWWJRK

ВВЕДЕНИЕ

Прецессия намагниченности ферромагнетика (F), вызванная воздействием СВЧ магнитного поля в условиях ферромагнитного резонанса, приводит к чисто спиновому току (без переноса заряда), протекающего через границу ферромагнетик/нормальный (немагнитный) металл. Величина спинового тока определяется амплитудой прецессии намагниченности и спиновым сопротивлением границы, имеющим реальную и мнимую части. Спиновый ток регистрируют

при измерении зарядового тока, вызванного обратным спин эффектом Холла (ISHE) в металле (N) с сильным спин-орбитальным взаимодействием [1–5]. Присутствие как прямого спин эффекта Холла (SHE), так и обратного вызывает возникновение спин магнитосопротивления Холла (SMR) в гетероструктуре типа F/N [6–8]. Измерение угловых зависимостей спин-холловского магнитосопротивления является удобным инструментом для определения угла Холла (θ_{SH}), характеризующего эффективность конвертации спинового тока в зарядовый [9].

В настоящей работе представлены результаты изучения методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа гетероструктур $\text{SrIrO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{Pt}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, а также данные, полученные из измерений ферромагнитного резонанса в частотном диапазоне 1–20 ГГц и спинового магнитосопротивления.

МЕТОДИКА

Тонкие эпитаксиальные слои иридата стронция SrIrO_3 (SIO) и манганита $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) с толщинами 10–50 нм выращивали на монокристаллических подложках (110) NdGaO_3 (NGO) с помощью радиочастотного магнетронного распыления при температурах подложки 770–800°C в смеси газов аргона и кислорода при полном давлении газов 0.3–0.5 мБар [10, 11]. Гетероструктура $\text{SrIrO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ была изготовлена последовательным напылением пленок $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ и SrIrO_3 в одной установке (*in situ*) при изменении температуры роста. При изготовлении гетероструктуры $\text{Pt}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ после роста пленки $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ образец переносили в другую установку, где проводили напыление пленки Pt с помощью магнетронного распыления на постоянном токе при комнатной температуре (*ex situ*).

Кристаллическую структуру образца $\text{SrIrO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{NdGaO}_3$ исследовали с помощью рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии. Рентгенодифракционные исследования показали, что кристаллические решетки пленок SrIrO_3 и $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ являются эпитаксиальными и могут быть представлены как псевдо-кубические с постоянными решетки $a_{\text{SIO}} = 0.396$ нм и $a_{\text{LSMO}} = 0.389$ нм соответственно (рис. 1). Плоскость подложки (110) NdGaO_3 также может быть рассмотрена как псевдокубическая решетка с периодом $a_{\text{NGO}} = 0.386$ нм [10]. Отметим, что во всех рассмотренных случаях происходил эпитаксиальный рост пленок $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ и SrIrO_3 , в то время как пленка Pt имеет поликристаллическую форму с постоянной решетки 0.392 нм [12].

Два типа манганитных гетероструктур: $\text{SrIrO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{NdGaO}_3$ и $\text{Pt}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{NdGaO}_3$ – исследовали на предмет возникновения спинового тока. Для проведения исследований на просвечивающем электронном микроскопе подложку подвергали травлению. Для защиты от повреждений, вызванных травлением, на поверхность образца дополнительно напыляли толстый слой Pt сначала магнетронным распылением на постоянном токе (до толщины Pt 100 нм), потом

дополнительно с помощью активного химического распыления толщину Pt довели до 1 мкм.

Пластинки поперечного среза образца для просвечивающей электронной микроскопии были изготовлены с использованием фокусированного ионного пучка в растровом электронно-ионном микроскопе CrossBeam Neon 40 EsB (Carl Zeiss) или DualBeam Helios NanoLab 660 (FEI), имеющих совмещенные автоэмиссионную электронную и галлиевую ионную пушки. Перенос образцов на сетку держателя просвечивающего электронного микроскопа осуществляли с помощью высокоточного микроманипулятора. Для получения поперечного среза и его утонения (полировки) использовали ионы Ga^+ с энергией 30 кэВ с постепенным уменьшением тока травления от 10 нА до 5 пА, пока толщина образца в подготавливаемой области не достигала 50–80 нм. Для удаления аморфного слоя на финальной стадии полировки, энергию ионов понижали до 1–5 кэВ, а обработку утоненной области на пластине проводили слабо расфокусированным ионным пучком под небольшими углами (5–7 град) к плоскости образца сторон. При этом достигались минимальные повреждения от имплантации ионов. Исследования подготовленных поперечных срезов проводили на просвечивающем электроном микроскопе Tescan G2 (FEI) с разрешением 0.19 нм и снабженного системами микроанализа.

На рис. 2 представлены изображения поперечного среза гетероструктуры $\text{SrIrO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{NdGaO}_3$, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 2а

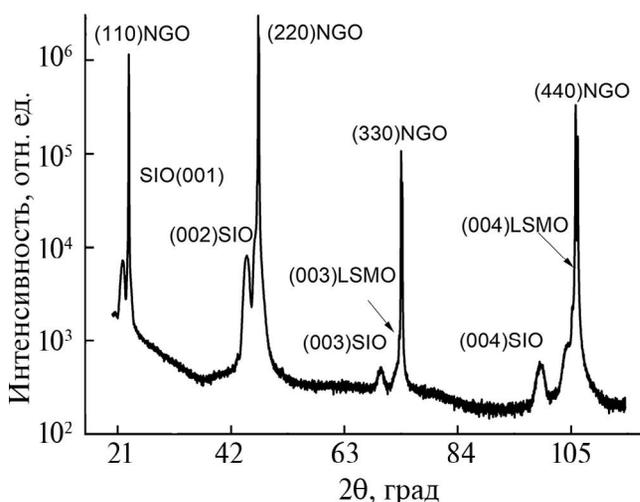


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма от гетероструктуры $\text{SrIrO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Показаны индексы отражений от SrIrO_3 (SIO), $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) и подложки NdGaO_3 (NGO).

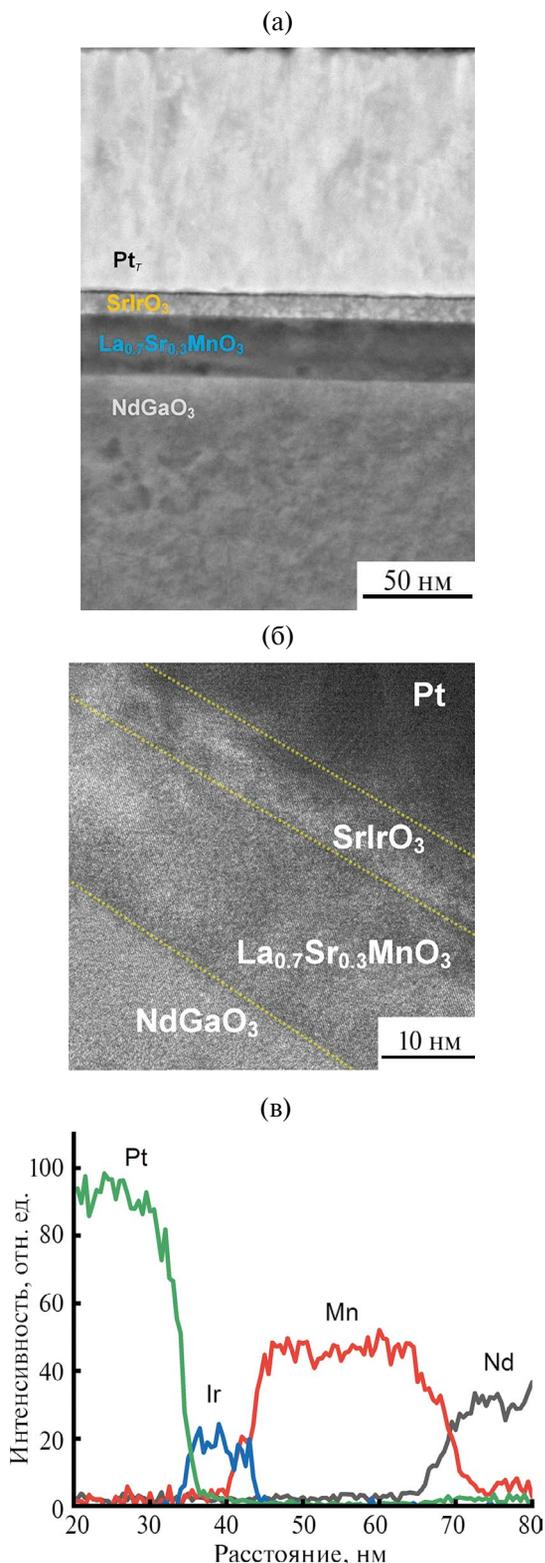


Рис. 2. а – Поперечное сечение гетероструктуры SrIrO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ на подложке NdGaO₃, полученное на просвечивающем электронном микроскопе. Pt – технологическая пленка платины нанесенная на гетероструктуру активным химическим распылением. б – Сечение в увеличенном масштабе. в – Послойный элементный состав гетероструктуры.

четко видны границы SrIrO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ и La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/NdGaO₃. На изображении в высоком разрешении (рис. 2б) можно наблюдать эпитаксиальное соответствие между слоями и подложкой. Фурье-изображения от областей рис. 2б, соответствующих подложке и слоям гетероструктуры SrIrO₃ и La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃, подтверждают эпитаксиальный рост. Послойный элементный состав гетероструктуры SrIrO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/NdGaO₃ показан на рис. 2в. В пределах точности измерений (1 нм) по полувысоте от максимального отклика от элементов в гетероструктуре подтверждается отсутствие перемешивания элементов Ir и Mn на границе SrIrO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃, а также Mn и Nd на границе La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/NdGaO₃.

На рис. 3а для сравнения представлено изображение поперечного среза гетероструктуры Pt/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/NdGaO₃, выращенной на подложке NdGaO₃. Определяющая спиновый ток граница Pt/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ является менее резкой, чем у SrIrO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃, так как напыление пленки Pt проведено *ex situ* в другой установке. По результатам анализа (рис. 3б) не видны отличия в элементном составе Pt/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/NdGaO₃ от ожидаемых, что не позволяет определить состав дефектов.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В гетероструктуре SrIrO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ парамагнитная пленка SrIrO₃ с сильным спин-орбитальным взаимодействием выполняла роль нормального металла, а ферромагнетик La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ является магнитным полуметаллом. Ириdates стронция различного химического состава представляют собой фазы Раддлсдена–Поппера (Ruddlesden–Popper): Sr₂IrO₄ – диэлектрик, антиферромагнетик; Sr₃Ir₂O₇ – прыжковый проводник, антиферромагнетик; SrIrO₃ – парамагнитный “плохой” металл. Ириdates обладают сильным спин-орбитальным взаимодействием (до 0.5 эВ). Удельное сопротивление тонких эпитаксиальных пленок SrIrO₃ при комнатной температуре составляет 3–5 · 10⁻⁴ Ом·см.

В эксперименте с возбуждением спинового тока СВЧ накачкой в гетероструктуре типа *N/F* определяющими параметрами является спиновая длина диффузии λ_{sd} , характеризующая затухание спинового тока в металле типа *N*, спиновый угол Холла θ_{SH} – фактически отношение спинового и зарядового токов на границе гетероструктуры типа *N/F* и спиновая проводимость границы (spin mixing conductance) $g^{\uparrow\downarrow}$, которая определяется

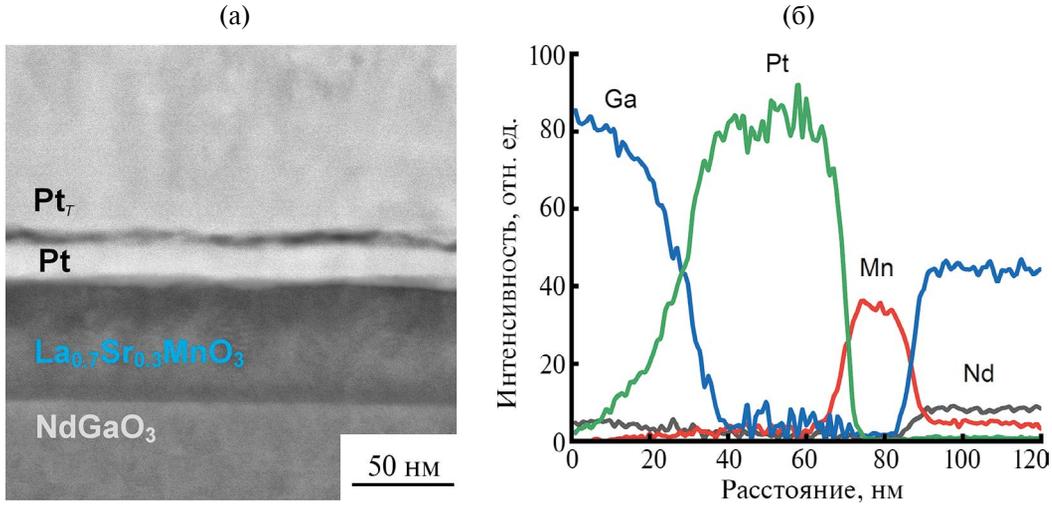


Рис. 3. а – Поперечное сечение Pt/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ гетероструктуры на подложке NdGaO₃, полученное на просвечивающем электронном микроскопе. Pt – технологическая пленка платины, б – послойный элементный состав гетероструктуры.

матрицей рассеяния электронов на границе N/F и характеризует прозрачность границы для переноса углового момента [4].

Спиновый ток

При СВЧ-воздействии в режиме ферромагнитного резонанса через границу с нормальным металлом протекает спиновый ток j_s , который определяется реальной $\text{Re } g^{\uparrow\downarrow}$ и мнимой $\text{Im } g^{\uparrow\downarrow}$ частями $g^{\uparrow\downarrow}$ и амплитудой прецессии магнитного момента, вызванной СВЧ магнитным полем [4, 13, 14]. Протекание спинового тока через границу вызывает дополнительное затухание спиновой прецессии. В эксперименте это проявляется в увеличении ширины линии спектра ферромагнитного резонанса ΔH , которое обычно определяется гильбертовым коэффициентом спинового затухания α : $\Delta H(f) = 4\pi\alpha f\gamma + \Delta H_0$, где f – частота СВЧ воздействия, γ – гиромагнитное отношение; ΔH_0 – неоднородное уширение, вызванное неоднородностями и примесями [4, 13–15]. При таком рассмотрении пренебрегают вкладом в спиновое затухание, вызванное другими причинами (например, [16]). Реальную часть спиновой проводимости обычно определяют из увеличения спинового затухания, вызванного протеканием спинового тока [13–16]. При намагниченности пленки La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ $M = 370$ кА/м, толщине пленки La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ $d_{\text{LSMO}} = 30$ нм, магнетоне Бора $\mu_B = 9.27 \times 10^{-24}$ Дж/Т и факторе Ланде $g = 2$ для гетероструктуры SrIrO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ получаем $\text{Re } g^{\uparrow\downarrow} = (3.5 \pm 0.5) \times 10^{18} \text{ м}^{-2}$. Отметим, что полученное значение по порядку величины совпадает с $\text{Re } g^{\uparrow\downarrow} = 1.3 \times 10^{18} \text{ м}^{-2}$, показанной в работе [17].

В [18] получено, что при изменении толщины пленки SrIrO₃ в SrIrO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ гетероструктуре от 1.5 до 12 нм $\text{Re } g^{\uparrow\downarrow}$ изменяется от 0.5×10^{19} до $3.6 \times 10^{19} \text{ м}^{-2}$. В обеих работах предполагали, что величина $\text{Im } g^{\uparrow\downarrow}$ существенно меньше $\text{Re } g^{\uparrow\downarrow}$.

Величины намагниченности M , одноосной магнитной анизотропии H_u , а также изменение γ определяются киттельевским соотношением для $H_0(f)$:

$$f = \gamma(4\pi M + H_u + H_0)^{1/2}(H_0 + H_u)^{1/2}. \quad (1)$$

Экспериментальная ошибка определения девиации гиромагнитного отношения $\delta\gamma/\gamma_0 \approx 0.001$ позволяет в нашем случае получить оценку $\text{Im } g^{\uparrow\downarrow} \approx 10^{19} \text{ м}^{-2}$. Как показано в ряде работ [10, 19, 20], действительно, наблюдается $\text{Im } g^{\uparrow\downarrow}$ сравнимое с величиной $\text{Re } g^{\uparrow\downarrow}$. Более того, измерение холловского магнитосопротивления для Pt/EuS [21] и W/EuO [22] показали превышение значения $\text{Im } g^{\uparrow\downarrow}$ над $\text{Re } g^{\uparrow\downarrow}$ в 3 и в 10 раз соответственно. Отметим, что появление намагниченности, перпендикулярной плоскости подложки, в частности, в сверхрешетках из гетероструктур SrIrO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ может играть важную роль [23].

Спиновое магнитосопротивление гетероструктур

Соотношение между зарядовым током j_Q , который измеряется в эксперименте, и спиновым током j_s определяется спиновым углом Холла θ_{SH} [2, 14] $j_Q = 2e\theta_{\text{SH}}[\mathbf{n} \times \mathbf{j}_s]/\hbar$, где \mathbf{n} – единичный вектор направления спинового момента. Для определения значения θ_{SH} образцу SrIrO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃

придавали особую планарную форму (рис. 4). Измеряли напряжение V_L , пропорциональное продольному магнитосопротивлению, и V_T – пропорциональное поперечному магнитосопротивлению (фактически, холловскому сопротивлению). Вдоль направления X (рис. 4) задавали ток $I = 0.5$ мА на частоте $f = 1.1$ кГц. Для измерения напряжения использовали чувствительный синхронный усилитель. Подложку с образцом вращали вокруг нормали к плоскости образца для изменения угла ϕ между магнитным полем H и током I , лежащими в плоскости подложки. Магнитосопротивление $R_{L(T)}$ определяли делением напряжения $V_{L(T)}$ на ток I . Измеряли магнитно-полевые зависимости нормированного изменения магнитосопротивления $\Delta R/R_0 = (R - R_0)/R_0$ гетероструктуры $\text{SrIrO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (R_0 – магнитосопротивление при $H = 0$) при изменении угла ϕ между магнитным полем H и током I . Полученные значения сравнивали с данными для пленок $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ и гетероструктур $\text{Pt}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$.

На рис. 5а представлена угловая зависимость продольного магнитосопротивления $\Delta R/R_0(\phi)$ гетероструктуры $\text{SrIrO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, которая представляет собой параллельное соединение анизотропного магнитосопротивления (АМР) ферромагнитной $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ пленки, определяемое соотношением $(\Delta R/R)_L = r_{\text{AMR}} \cos 2\phi$ спинового магнитосопротивления гетероструктуры $\text{SrIrO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ по [6, выражения (47) и (50)] при условии, что толщина SrIrO_3 пленки d_{SIO} много больше длины спиновой диффузии λ_{SIO} . Используя полученные в [10] значения удельного сопротивления пленки SrIrO_3 $\rho_{\text{SIO}} = 3 \times 10^{-4}$ Ом·см и $\lambda_{\text{SIO}} = 1.4$ нм [17] при $d_{\text{SIO}} = 10$ нм и $d_{\text{LSMO}} = 30$ нм для $\text{SrIrO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ гетероструктуры и $d_{\text{Pt}} = 10$ нм и $d_{\text{LSMO}} = 30$ нм для $\text{Pt}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, из амплитудного значения $(\Delta R/R_0)_L(\phi)$ определяем θ_{SH} (табл. 1).

Как показали предварительные измерения продольного сопротивления отдельной пленки $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ в такой же геометрии, при измерении спинового магнитосопротивления гетероструктуры $\text{SrIrO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ происходит заметное шунтирование продольного магнетосо-

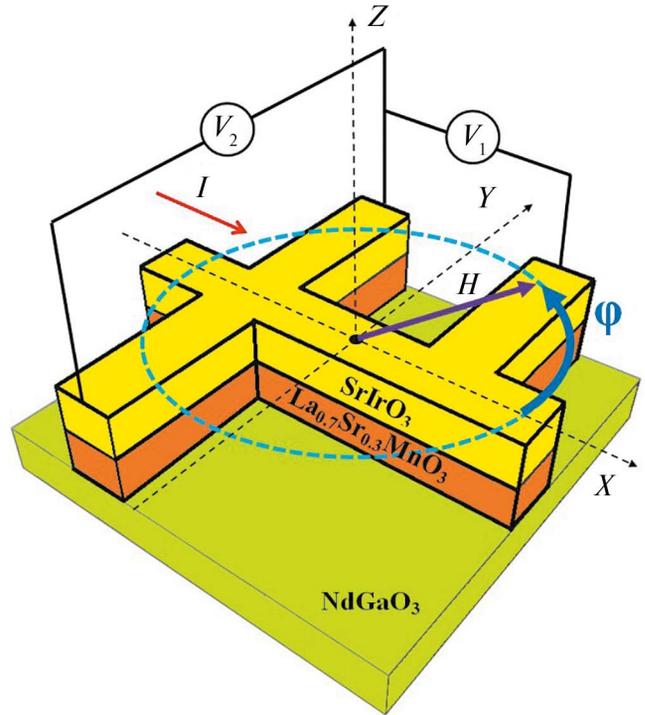


Рис. 4. Схематическое изображение образца с гетероструктурой $\text{SrIrO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, выращенной на подложке $(110)\text{NdGaO}_3$ с контактными площадками из Pt. Выводы для снятия напряжения обозначены как V_1 и V_2 – для измерения и продольного R_x и R_y поперечного спинового магнитосопротивления.

противления от анизотропного магнитосопротивления пленки $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, а также омического сопротивления границы $\text{SrIrO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [10]. Из табл. 1 видно, что θ_{SH} , определенная из измерений продольного магнитосопротивления $\text{SrIrO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, оказывается на порядок меньше, чем для поперечного случая, но по порядку величины примерно в четыре раза превосходит спиновый угол Холла для гетероструктуры $\text{Pt}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$.

На рис. 5б представлена угловая зависимость поперечного магнитосопротивления $\Delta R/R_0(\phi)$ гетероструктуры $\text{SrIrO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Наблюдаемая в эксперименте зависимость представляет собой последовательное включение планарного холловского сопротивления из-за планарного эффекта Холла (PHE) ферромагнитной пленки

Таблица 1. Величины магнитосопротивлений и углов Холла гетероструктур, измеренных при продольном и поперечном измерении напряжения

Образец	$(\Delta R/R_0)_L$	$(\Delta R/R_0)_T$	$(\theta_{\text{SH}})_L$	$(\theta_{\text{SH}})_T$
$\text{SrIrO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	$4.7 \cdot 10^{-5}$	$0.5 \cdot 10^{-2}$	0.040	0.350
$\text{Pt}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	$3.1 \cdot 10^{-5}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$	0.016	0.018

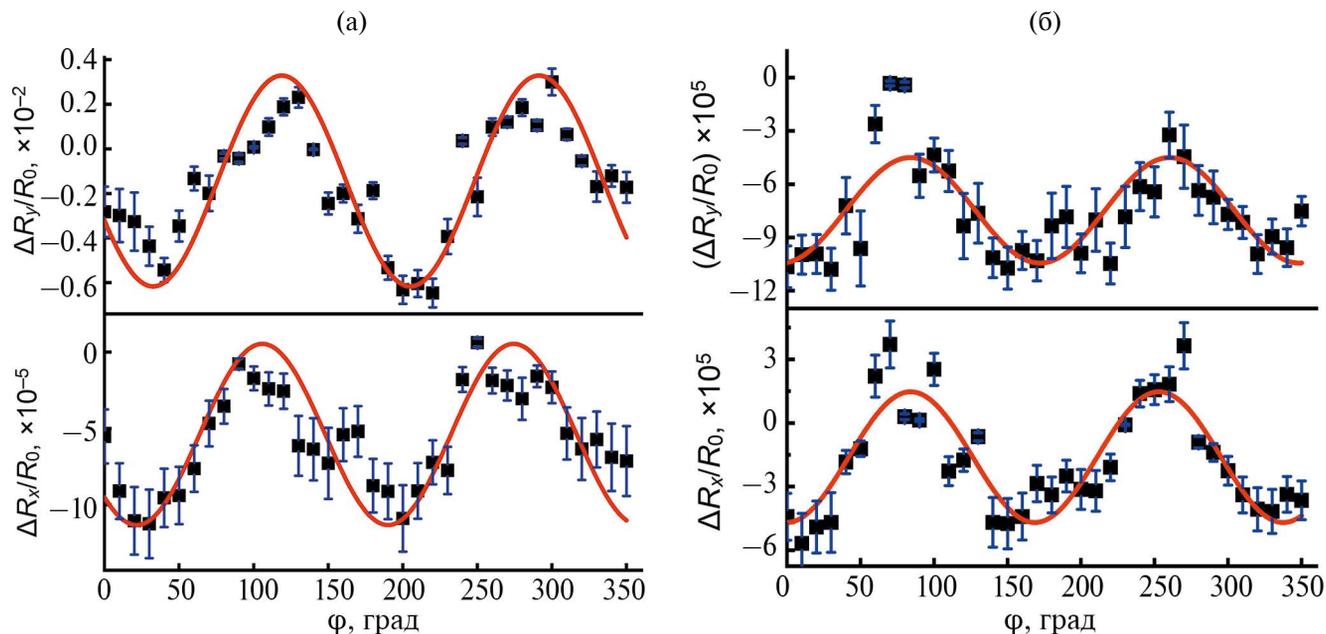


Рис. 5. Угловые зависимости нормированных значений магнитосопротивления гетероструктуры а) $\text{SrIrO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ и б) $\text{Pt}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, снятые в поля $H = 100$ Э при $T = 300$ К. Эксперимент – квадратные символы, аппроксимация – сплошная линия. Показаны продольное R_x и поперечное R_y магнитосопротивление.

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ и поперечного спинового магнитосопротивления гетероструктуры $\text{SrIrO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [6, выражения (48) и (50)].

Полученные значения $(\Delta R/R)_T$ оказываются почти на порядок больше, чем в случае продольного магнитосопротивления. В результате получаем $\theta_{\text{SH}} = 0.35 \pm 0.05$ для гетероструктуры $\text{SrIrO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Таким образом, из измерений поперечного магнитосопротивления получили величину θ_{SH} примерно в 20 раз большую, чем из продольного магнитосопротивления, что, возможно, вызвано шунтированием продольного анизотропного магнитосопротивления пленки $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Заметим, $\theta_{\text{SH}} \cong 0.3$ было получено в гетероструктурах $\text{SrIrO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ другими методами [24, 25]. Отметим, что для гетероструктуры $\text{Pt}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ величины $\Delta R/R_0$ для продольного и поперечного магнитосопротивления практически совпадают. Полученная из спинового магнитосопротивления величина θ_{SH} гетероструктуры $\text{Pt}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (табл. 1), существенно меньше, чем для $\text{SrIrO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, что, скорее всего, вызвано качеством границы раздела $\text{Pt}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Влияние кристаллической структуры металла типа N не учтено в теории [6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование поперечного среза гетероструктур $\text{SrIrO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{Pt}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ с

помощью просвечивающего электронного микроскопа показало, что при эпитакциальном росте пленок *in situ* на границе $\text{SrIrO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ отсутствуют дефекты и нарушения, в то же время в гетероструктурах $\text{Pt}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ возникают дефекты из-за напыления пленки Pt *ex situ*. Увеличение коэффициента Гильберта спинового затухания в гетероструктуре $\text{SrIrO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ по сравнению с пленками $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ дает величину действительной части спиновой проводимости границы, а изменение частотной зависимости резонансного поля ферромагнитного резонанса – мнимую, которую необходимо учитывать при расчете параметров спинового тока. Полученный из измерений магнитосопротивления гетероструктур $\text{SrIrO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ спиновый угол Холла (θ_{SH} – отношение спинового и зарядового токов) оказался существенно выше (почти на порядок), чем для гетероструктуры $\text{Pt}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-49-10006).

Авторы выражают благодарность Ю.В. Кислинскому, А.А. Климову, А.М. Петржику и В.А. Шамакову за помощь в проведении эксперимента и полезные обсуждения.

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дьяконов М.И., Перель В.И. // Письма в ЖЭТФ. 1971. Т. 63. С. 657.
2. Saitoh E., Ueda M., Miyajima H., Tatara S. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 182509. <https://www.doi.org/10.1063/1.2199473>
3. Mosendz O., Vlamincik V., Pearson J.E., Fradin F.Y., Bauer G.E., Bader S. D., Hoffmann A. // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 214403. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.82.214403>
4. Tserkovnyak Ya., Brataas A., Bauer G.E.W. // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. P. 117601. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.117601>
5. Sinova J., Valenzuela S.O., Wunderlich J., Back C.H., Jungwirth T. // Rev. Mod. Phys. 2015. V. 87. P. 1213. <https://www.doi.org/10.1103/RevModPhys.87.1213>
6. Chen Y.-T., Takahashi S., Nakayama H., Althammer M., Goennenwein S.T.B., Saitoh E., Bauer G.E.W. // J. Phys. D: Condens. Matter. 2016. V. 28. P. 103004. <https://www.doi.org/10.1088/0953-8984/28/10/103004>
7. Kim J., Sheng P., Takahashi S., Mitani S., Hayashi M. // Phys. Rev. Lett. 2016. V. 116. P. 097201. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.097201>
8. Althammer M., Meyer S., Nakayama H., Schreier M., Altmannshofer S., Weiler M., Huebl H., Geprags S., Opel M., Gross R., Meier D., Klewe C., Kuschel T., Schmalhorst J.-M., Reiss G., Shen L., Gupta A., Chen Y.-T., Bauer G.E.W., Saitoh E., Goennenwein S.T.B. // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 224401. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.87.224401>
9. Kimura T., Otani Y., Sato T., Takahashi S., Maekawa S. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. P. 156601. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.156601>
10. Ovsyannikov G.A., Shaikhulov T.A., Stankevich K.L., Khaydukov Yu., Andreev N.V. // Phys. Rev. B. 2020. V. 102. P. 144401. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.102.144401>
11. Shaikhulov T.A., Demidov V.V., Stankevich K.L., Ovsyannikov G.A. // J. Phys.: Conf. Series. 2019. V. 1389. P. 012079. <https://www.doi.org/10.1088/1742-6596/1389/1/012079>
12. Ovsyannikov G.A., Constantinian K.Y., Stankevich K.L., Shaikhulov T.A., Klimov A.A. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2021. V. 54. P. 365002. <https://www.doi.org/10.1088/1361-6463/ac07e1>
13. Zwierzycki M., Tserkovnyak Y., Kelly P.J., Brataas A., Bauer G.E.W. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 064420. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.71.064420>
14. Yang F., Hammel P.C. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2018. V. 51. P. 2530013. <https://www.doi.org/10.1088/1361-6463/aac249>
15. Nan T., Emori S., Boone C.T., Wang X., Oxholm T.M., Jones J.G., Howe B.M., Brown G.J., Sun N.X. // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. P. 214416. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.91.214416>
16. Шайхулов Т.А., Овсянников Г.А. // Физика твердого тела. 2018. Т. 60. Вып. 11. С. 2190. <https://www.doi.org/10.21883/FTT.2018.11.46662.22NN>
17. Crossley S., Swartz A.G., Nishi K.O., Hikita Y., Hwang H.Y. // Phys. Rev. B. 2019. V. 100. P. 115163. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.100.115163>
18. Huang X., Sayed S., Mittelstaedt J., Susarla S., Karimeddiny S., Caretta L., Zhang H., Stoica V.A., Gosavi T., Mahfouzi F., Sun Q., Ercius P., Kioussis N., Salahuddin S., Ralph D.C., Ramesh R. // Adv. Mater. 2021. P. 2008269. <https://www.doi.org/10.1002/adma.202008269>
19. Dubowik J., Graczyk P., Krysztofik A., Głowinski H., Coy E., Załeski K., Goscińska I. // Phys. Rev. Appl. 2020. V. 13. P. 054011. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevApplied.13.054011>
20. Овсянников Г.А., Константиныч К.И., Калачев Е.А., Климов А.А. // Письма в ЖТФ. 2022. Т. 48. № 12. С. 44. <https://www.doi.org/10.21883/PJTf.2022.12.52679.19187>
21. Gomez-Perez J.M., Zhang X.-P., Calavalle F., Ilyn M., González-Orellana C., Gobbi M., Rogero C., Chuvilin A., Golovach V.N., Hueso L.E., Bergeret F.S., Casanova F. // Nano Lett. 2020. V. 20. P. 6815. <https://www.doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c02834>
22. Rosenberger P., Opel M., Geprags S., Huebl H., Gross R., Müller M., Althammer M. // Appl. Phys. Lett. 2021. V. 118. P. 192401. <https://www.doi.org/10.1063/5.0049235>
23. Yi D., Liu J., Hsu S.L., Zhang L., Choi Y., Kim J.W., Chen Z., Clarkson J.D., Serrao C.R., Arenholz E., Ryan P.J., Xu H., Birgeneau R.J., Ramesh R. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 2016. V. 113. P. 6397. <https://www.doi.org/10.1073/pnas.1524689113>
24. Nan T., Anderson T.J., Gibbons J., Hwang K., Campbell N., Zhou H., Dong Y.Q., Kim G.Y., Shao D.F., Paudel T.R., Reynolds N., Wang X.J., Sun N.X., Tsymbal E.Y., Choi S.Y., Rzechowski M.S., Kim Y.B., Ralph D.C., Eom C.B. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 2019. V. 116. P. 16186. <https://www.doi.org/10.1073/pnas.1812822116>
25. Everhardt A.S., De M., Huang X., Sayed S., Gosavi T.A., Tang Y., Lin C.-C., Manipatruni S., Young I.A., Datta S., Wang J.-P., Ramesh R. // Phys. Rev. Material. 2019. V. 3. Iss. 5. P. 051201. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.051201>

Manganite Heterostructures: $\text{SrIrO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ and $\text{Pt}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ for Generation and Registration of Spin Current

G. A. Ovsyannikov^{1,*}, K. I. Constantinian^{1,**}, G. D. Ulev^{1,2}, A. V. Shadrin^{1,3},
P. V. Lega^{1,4}, A. P. Orlov¹

¹*Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics RAS, Moscow, 125009 Russia*

²*National Research University "High School of Economy" The Faculty of Physics, Moscow 101000 Russia*

³*Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudny, 141701 Russia*

⁴*Peoples Friendship University of Russia (RUDN University), Moscow, 117198 Russia*

**e-mail: gena@hitech.cplire.ru*

***e-mail: karen@hitech.cplire.ru*

This paper presents the results of experimental studies of the cross section of the boundaries of the $\text{SrIrO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{Pt}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, heterostructures, in which, upon excitation of ferromagnetic resonance in a $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ film, a spin current arises that flows through the boundary in structure. Epitaxial growth of thin films of strontium iridate SrIrO_3 and manganite $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ on a (110) NdGaO_3 single-crystal substrate was carried out using magnetron sputtering at high temperature in a mixture of argon and oxygen gases. The spin mixing conductance, which determines the amplitude of the spin current and generally has real $\text{Re } g^{\uparrow\downarrow}$ and imaginary $\text{Im } g^{\uparrow\downarrow}$ parts, was determined from the frequency dependence of the FMR spectrum of the LSMO film and heterostructures. It is shown that the $\text{Im } g^{\uparrow\downarrow}$ quantity, can play an important role in determining the spin Hall angle (θ_{SH}) from the angular dependence of the spin magnetoresistance. For the $\text{SrIrO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ heterostructures, θ_{SH} turned out to be significantly higher (almost an order of magnitude) than for the $\text{Pt}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ heterostructure.

Keywords: Transmission electron microscopy, spin mixing conductance, spin Hall angle, spin magnetoresistance, spin-orbit interaction, thin film heterostructure, strontium iridate, manganite, platinum.

УДК 548.5:548.57

ПОДГОТОВКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ВЫРАЩИВАНИЮ КРИСТАЛЛОВ Теллурида Цинка–Кадмия В УСЛОВИЯХ МИКРОГРАВИТАЦИИ

© 2024 г. А. С. Ажгалиева^{а, *}, Е. Б. Борисенко^{а, **}, Д. Н. Борисенко^а, А. Е. Бурмистров^б,
Н. Н. Колесников^а, А. В. Тимонина^а, А. С. Сенченков^б, Т. Н. Фурсова^а,
О. Ф. Шахлевич^а

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

^бНаучно-исследовательский институт стартовых комплексов им. В.П. Бармина, Москва, 129110 Россия

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

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

Поступила в редакцию 21. 06.2023 г.

После доработки 10.08.2023 г.

Принята к публикации 10.08.2023 г.

Кристаллы $Cd_{1-x}Zn_xTe$ необходимы для производства детекторов ионизирующих излучений, широко применяемых в науке, технике, медицине и других областях. В процессе выращивания кристаллов, вследствие напряжений при кристаллизации, возникают ростовые дислокации, образуются малоугловые границы. Типичной проблемой при выращивании из расплава кристаллов тройных соединений Cd–Zn–Te является наличие включений теллура, снижающих эффективность работы детекторов. Условия микрогравитации предоставляют уникальные возможности для выращивания высококачественных кристаллов за счет отсутствия конвекции, более равновесного перемешивания расплава, уменьшения внутренних напряжений. Поскольку свойства таких кристаллов сильно зависят от условий получения, требуются заправки и питающий слиток с заданными составами и структурой. Для проведения космического эксперимента подготовлены ампулы с материалами двух составов. Получены кристаллы для загрузок двух составов $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ и $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$, состоящие из ориентированной заправки, растворителя и питающего слитка, однофазные, монокристаллические, выбранной ориентации, с малой плотностью дислокаций, отвечающие необходимым требованиям для выращивания кристаллов CZT в условиях микрогравитации. Ампулы с материалами отправлены на МКС для выращивания в условиях микрогравитации на ростовом оборудовании, уже установленном в модуле “Наука”.

Ключевые слова: рост кристаллов, метод движущейся зоны растворителя, микрогравитация, полупроводники, теллурид цинка–кадмия, микроструктура, рентгенофазовый анализ.

DOI: 10.31857/S1028096024020132, **EDN:** AWSFMJ

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы теллурида цинка–кадмия (CZT) с содержанием до 10% цинка в твердом растворе на сегодняшний день являются одним из ключевых материалов для изготовления детекторов ионизирующего излучения. Атомы теллура Te и кадмия Cd имеют высокие атомные номера, что обуславливает большую эффективность торможения гамма-, альфа- и рентгеновского излучения. Это позволяет использовать меньшие объемы материала при создании рентгеновских детекторов по сравнению с другими популярными полупроводниками. Большая ширина запрещенной

зоны полупроводников типа $A^{IV}B^{VI}$ позволяет детекторам из этих материалов работать при сравнительно высоких температурах, а CZT некоторых составов можно использовать в качестве детекторов даже без охлаждения, при комнатной температуре [1–7]. Также для них характерно высокое пропускание в инфракрасном диапазоне спектра излучения (0.8–25 мкм). В связи с этим CZT является перспективным материалом для инфракрасной оптики и электрооптики. Кроме того, кристаллы CZT используют в качестве подложек для эпитаксиального наращивания слоев $Cd_{1-x}Hg_xTe$, применяемых в качестве инфракрасных детекторов [7–12]. Кристаллы CZT

являются более предпочтительным материалом в качестве подложки по сравнению с Si, Ge и GaAs из-за химической совместимости и возможности эпитаксиального согласования решеток [13–15]. В последнее время ведутся разработки технологий роста этих кристаллов из расплава. При всех методах роста неизбежны массовые потери, возможно нарушение стехиометрии за счет разности давлений паров компонентов, образование включений фаз из компонентов при кристаллизации и наличие остаточных примесей. Предпосылки для исследований в космических условиях состоят в том, что создание CZT при микрогравитации приводит к более однородному составу кристаллов, удельное электросопротивление материала CZT увеличивается вдвое, снижается концентрация включений теллура, и в 3–4 раза уменьшается их средний размер [16].

МЕТОДИКА

Для первой серии экспериментов подготовлены ампулы с образцами двух составов $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ и $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$, состоящие из ориентированной затравки, растворителя и питающего слитка. Исходные кристаллы для загрузки (питающего слитка) были выращены из предварительно синтезированного сырья методом вертикальной зонной плавки под давлением аргона по методике, разработанной в ИФТТ РАН [17].

Состав загрузок контролировали методом рентгенофазового анализа с помощью рентгеновского дифрактометра Siemens D-500 BRAUN (излучение CuK_α), рентгеноспектрального анализа с помощью энергодисперсионного спектрометра INCA Energy 450. Также для контроля состава была проведена съемка спектров пропускания в видимом диапазоне на спектрофотометре Agilent Cary 5000 высокого разрешения. Оптическая спектроскопия также была использована для вычисления ширины запрещенной зоны, определенной при комнатной температуре. Структурный анализ выращенных кристаллов выполнен параллельно плоскости затравки на установке УРС-2. С помощью световой микроскопии определены плотности дислокаций, малоугловых границ и включений второй фазы, выявленных методом селективного травления. Для избирательного химического травления применяли раствор 10% Br в метаноле. Использовали микроскопы Neophot-2 и Meiji MT9930.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Для синтеза исходных материалов использовали Cd, Zn и Te высокой чистоты (99.9999%).

Исходные компоненты в соответствующих пропорциях смешивали и помещали в кварцевую ампулу, которую затем откачивали до остаточного давления 0.13 Па. Запаянные ампулы помещали в горизонтальную трубчатую печь при комнатной температуре и выводили в режим синтеза следующим образом: до температуры плавления теллура ($\sim 450^\circ\text{C}$) скорость нагрева была $\sim 25^\circ\text{C}/\text{ч}$, затем скорость нагрева уменьшали до $10^\circ\text{C}/\text{ч}$; нагрев проводили до $\sim 1110^\circ\text{C}$ и выдерживали при этой температуре 24 ч. Затем проводили охлаждение до комнатной температуры со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{ч}$. Из полученной шихты в графитовых тиглях методом вертикальной зонной плавки под давлением аргона 10 МПа со скоростью 5 мм/ч и градиентом температуры на фронте $30^\circ\text{C}/\text{см}$ вытягивали монокристаллы, ориентированные вдоль $\langle 110 \rangle$.

Из этих кристаллов готовили затравки, ориентированные по $\{110\}$. Пример лауэграммы показан на рис. 1. В качестве загрузки (питающего слитка) использовали кристаллические слитки CZT соответствующих составов. Растворитель с составами $\text{Te} + (9 \pm 1)\%\text{CdTe}$, $\text{Te} + (10 \pm 1)\%\text{CdTe}$ предназначен для осуществления процесса роста кристалла методом движущейся зоны с избыточным содержанием теллура.

Затравку, питающий слиток и растворитель помещали в ампулу с пироуглеродным покрытием внутренних стенок. Ампулы для выращивания кристаллов в космосе были разработаны в ИФТТ РАН [18]. Схема ампулы и общий вид с загрузкой показаны на рис. 2.

Для выращивания кристаллов в условиях микрогравитации будет использован метод движущейся зоны растворителя. Он позволяет снизить температуру процесса до $\sim 800^\circ\text{C}$ по сравнению с методами выращивания из расплава. При таких температурах кристаллизации растворимость избыточного теллура в твердом CZT снижается, тем

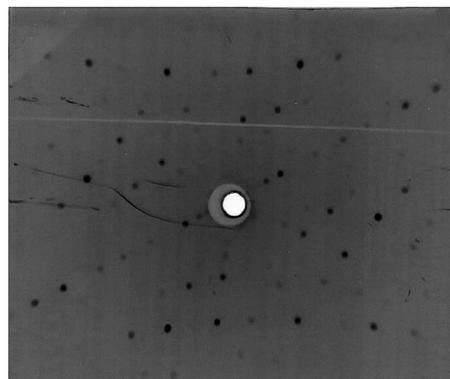


Рис. 1. Лауэграмма образца состава $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$.

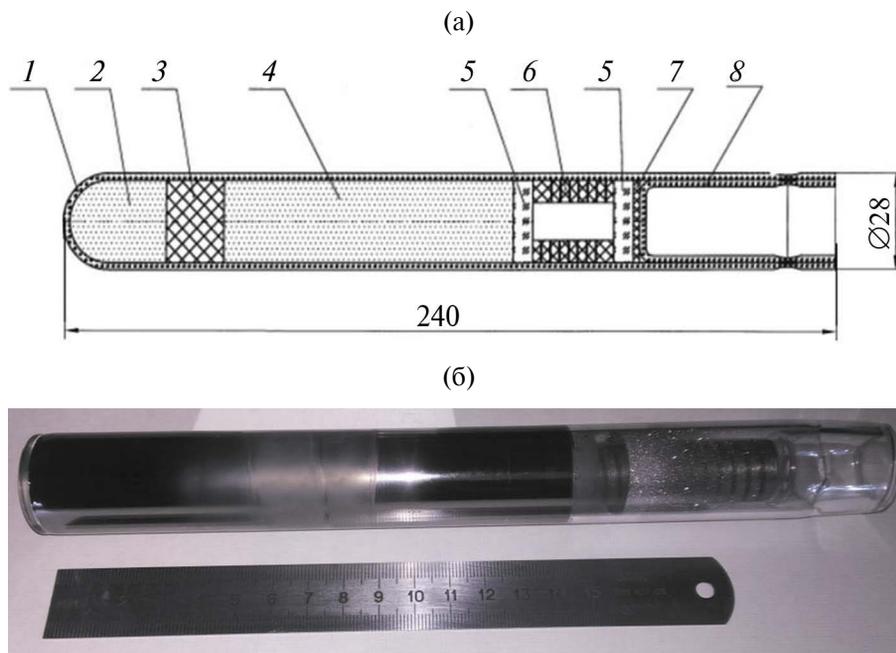


Рис. 2. Ампула для выращивания кристаллов в условиях микрогравитации: а) – сборочный чертеж: 1 – ампула, 2 – заправка, 3 – зона растворителя, 4 – питающий слиток, 5 – вставка, 6 – пружина, 7 – наполнитель, 8 – пробка; б) – общий вид с загрузкой после сборки и герметизации.

самым ограничивая образование выделений теллура в кристалле при его охлаждении [16]. Кроме того, снижение температуры кристаллизации позволяет избежать образования двойников, неизбежно возникающих при выращивании методом Бриджмена в процессе охлаждения и перехода из высокотемпературной фазы вюрцита в стабильный сфалерит [19, 20]. Поскольку метод включает растворение исходного материала и осаждение на границе роста, решена проблема сегрегации Zn. Таким образом, обеспечена однородность состава выращиваемого слитка в макро-масштабе, что приводит к получению продукции со значительно более низкой стоимостью. Кроме того, уменьшаются затраты энергии, что важно для оборудования, размещаемого на космических объектах.

Для выращивания в космических условиях в НИИ СК им. В.П. Бармина разработана автоматизированная установка МЭП-01 с возможностью последовательной загрузки нескольких ампул в печь.

Для контроля состава материалов, предназначенных для заправки, растворителя и питающего слитка было проведено исследование элементного и фазового состава. Из данных на рис. 3. видно, что кристалл представляет собой твердый раствор Zn в CdTe. Распределение элементов по оси роста показано на рис. 4. Также состав материалов контролировали оптически по ширине запрещенной

зоны. Для этого была проведена съемка спектров пропускания образцов в видимом диапазоне (рис. 5). Ширина запрещенной зоны при комнатной температуре для образцов состава $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ и $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ составляет 1.53 и 1.57 эВ соответственно. Плотность дислокаций в среднем на уровне 10^3 см^{-2} . Это существенно меньше обычного значения в этих кристаллах [21].

Таким образом, получены кристаллы для загрузок двух составов однофазные, монокристал-

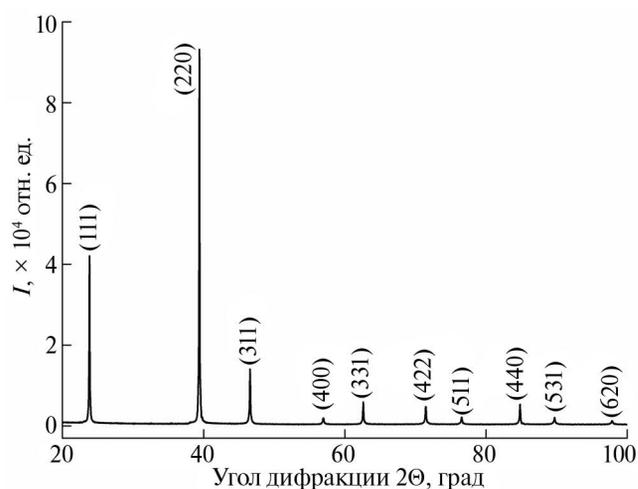


Рис. 3. Результаты рентгенофазового анализа образца состава $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$.

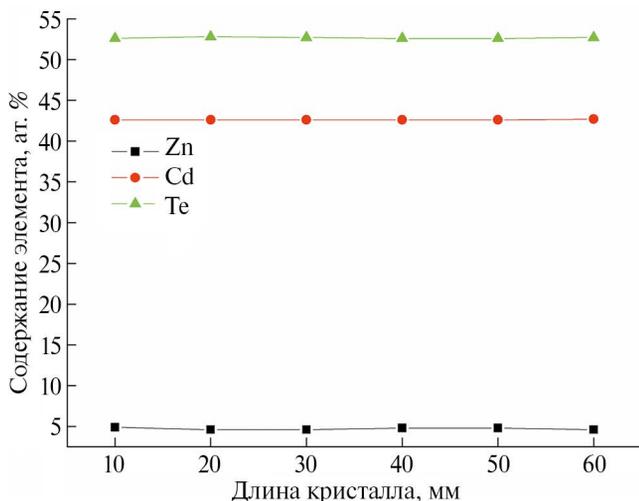


Рис. 4. Осевое распределение компонентов кристалла состава $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ по данным рентгеноспектрального анализа.

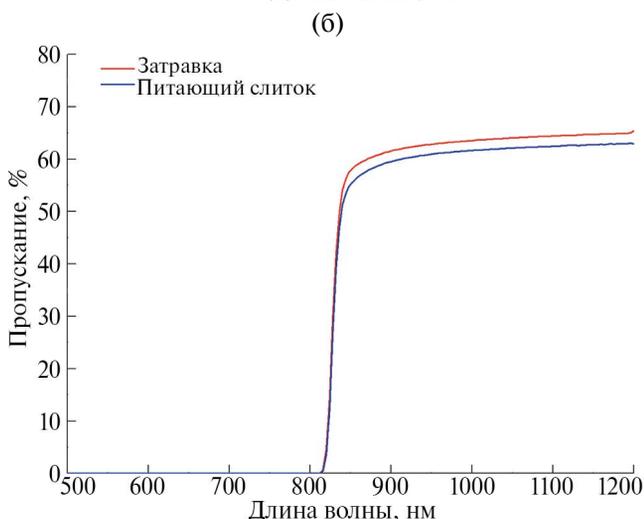
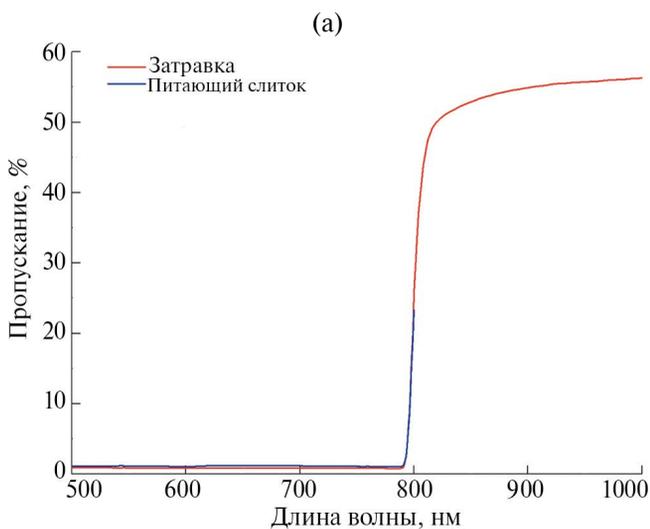


Рис. 5. Спектры пропускания образцов состава $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ (а) и $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ (б) в видимом диапазоне: резкое изменение пропускания происходит при длине волны излучения 790 и 817 нм соответственно.

лические, выбранной ориентации, с малой плотностью дислокаций, отвечающие необходимым требованиям для выращивания кристаллов CZT в условиях микрогравитации. Ампулы с материалами отправлены на МКС для выращивания в условиях микрогравитации на ростовом оборудовании, уже установленном в модуле “Наука”.

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Xu Y.D., Jie W.Q., He Y.H., Guo R.R., Tao W.A.N.G., Zha G.Q. // Prog. Nat. Sci.: Mater. Int. 2011. V. 21. P. 66.
- Roy U.N., Camarda G.S., Cui Y., Gul R., Yang G., Zazvorka J., Dedic V., Franc J., James R.B. // Sci. Rep. 2019. V. 9. P. 7303. <https://www.doi.org/10.1038/s41598-019-43778-3>
- Auricchio N., Marchini L., Caroli E., Cola A., Farella I., Donati A., Zappettini A. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2011. V. 58. Iss. 2. P. 552. <https://www.doi.org/10.1109/TNS.2010.2103324>
- Davydov L., Fochuk P., Zakharchenko A., Kutny V., Rybka A., Kovalenko N., Sulima S., Terzin I., Gerasimenko A., Kosmyna M., Sklyarchuk V., Kopach O., Panchuk O., Pudov A., Bolotnikov A.E., James R.B. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2015. V. 62. № 4. P. 1779. <https://www.doi.org/10.1109/TNS.2015.2448939>
- Egariywe S.U., Yang G., Egariywe A.A., Okwechime I.O., Gray J., Hales Z.M., Hossain A., Camarda G.S., Bolotnikov A.E., James R.B. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 2015. V. 784. P. 51. <https://www.doi.org/10.1016/j.nima.2015.02.006>
- Schlesinger T.E., Brunett B., Yao H., Vanscyoc J.M., James R.B., Egariywe S.U., Chattopadhyay K., Ma X.-Y., Burger A., Giles N., El-Hanany U., Shahar A., Tsigelman A. // J. Electronic Mater. 1999. V. 28. № 6. P. 864. <https://www.doi.org/10.1007/s11664-999-0085-z>
- Sordo S.D., Abbene L., Caroli E., Mancini A.M., Zappettini A., Ubertini P. // Sensors. 2009. V. 9 № 5. P. 3491. <https://www.doi.org/10.3390/s90503491>
- Roy U.N., Burger A., James R.B. // J. Crystal Growth. 2013. V. 379. P. 57. <https://www.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.11.047>
- Hawkins S.A., Villa-Aleman E., Duff M.C., Hunter D.B., Burger A., Groza M., Buliga V., Black D.R. // J. Electronic Mater. 2008. V. 37. № 9. P. 1438.
- Павлюк М.Д. Детекторные кристаллы на основе CdTe и $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ для прямого счета рентгеновских и гамма-квантов: Дисс. канд. физико-математических наук: 01.04.07. Москва: ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, 2020.153 с.
- Sato K., Seki Y., Matsuda Y., Oda O. // J. Crystal Growth. 1999. V. 197. № 3. P. 413. [https://www.doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00739-8](https://www.doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00739-8)
- Vergier L., Drezet A., Gros d’Aillon E., Mestais C., Monnet O., Montemont G., Dierre F., Peyret O. New perspectives in gamma-ray imaging with CdZnTe/

- CdTe. // IEEE Symposium Conf. Record Nucl. Sci. 2005. 16–22 October 2004, Rome, Italy.
<https://www.doi.org/10.1109/NSSMIC.2004.1462721>
13. Пряникова Е.В., Мирофянченко А.Е., Смирнова Н.А., Силина А.А., Бурлаков И.Д., Гришечкин М.Б., Денисов И.А., Шматов Н.И. // Прикладная физика. 2016. № 2. С. 82.
 14. Triboulet R., Tromson-Carli A., Lorans D., Nguyen Duy T. // J. Electronic Mat. 1993. V. 22. № 8. P. 827.
<https://www.doi.org/10.1007/BF02817493>
 15. Hew N., Spagnoli D., Faraone L. // ACS Appl. Electron. Mater. 2021. V. three. № 11. P. 5102.
<https://www.doi.org/10.1021/acsaelm.1c00835>
 16. Borisenko E.B., Kolesnikov N.N., Senchenkov A.S., Fiederle M. // J. Crystal Growth. 2017. V. 457. P. 262.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.08.063>
 17. Kolesnikov N.N., James R.B., Berzigiarova N.S., Kulakov M.P. HPVB and HPVZM growth of CdZnTe, CdSe, and ZnSe crystals. // X-ray and Gamma-ray Detectors and Applications IV. Proc. SPIE. San-Diego, December 2002. V. 4787. P. 93.
 18. Левченко А.А., Колесников Н.Н., Борисенко Д.Н. Ампула для выращивания кристаллов в условиях микрогравитации: пат. на изобретение 2547758 РФ. № 2014105414/05; заявл. 13.02.14; опубл. 10.04.15, Бюл. № 10. 4 с.
 19. Weinstein M., Wolff G.A., Da B.N. // J. Appl. Phys. Lett. 1965. V. 6. № 4. P. 73.
<https://www.doi.org/10.1063/1.1754172>
 20. Kulakov M.P., Balyakina V. // J. Crystal Growth. 1991. V. 113. № 3–4, P. 653.
[https://www.doi.org/10.1016/0022-0248\(91\)90101-A](https://www.doi.org/10.1016/0022-0248(91)90101-A)
 21. Hossain A., Bolotnikov A.E., Camarda G.S., Cui Y, Yang G., James R.B. // J. Crystal Growth. 2008. V. 310. № 21. P. 4493.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.07.088>

Preparation of Experiments on Growing Zinc–Cadmium Telluride Crystals in Microgravity

A. S. Azhgalieva^{1,*}, E. B. Borisenko^{1,**}, D. N. Borisenko¹, A. E. Burmistrov², N. N. Kolesnikov¹,
 A. V. Timonina¹, A. S. Senchenkov², T. N. Fursova¹, O. F. Shakhlevich¹

¹*Osipyan Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

²*Research and Development Institute for Launch Complexes, Moscow, 129110 Russia*

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

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

Cd_{1-x}Zn_xTe crystals are necessary for the production of ionizing radiation detectors widely used in science, technology, medicine and other fields. Internal stresses during crystallization lead to generation of dislocations and low-angle boundaries. Typical problem of melt crystal growth of Cd–Zn–Te compounds are tellurium inclusions, which deteriorate detector performance. Microgravity conditions provide unique opportunities for growing high-quality crystals due to the absence of convection, more equilibrium conditions of melt mixing, and a decrease in internal stresses. Since the properties of such crystals strongly depend on the production conditions, seeds and a feed ingot with specified compositions and structure are required. Ampoules with two compositions of materials have been prepared for the space experiment. Crystals of different compositions Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te and Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te were produced for two charges. They consist of an oriented seed, solvent, and feeding ingot, which are single-phased, single crystalline, have certain crystallographic orientation, meet demands for growth of Cd–Zn–Te crystals in microgravity. Ampoules containing these materials were sent to International Space Station for crystal growth on equipment already assembled at “Nauka” station.

Keywords: crystal growth, travelling heater method, microgravity, semiconductors, zinc-cadmium telluride, microstructure, X-ray phase analysis.

УДК 539.534.9

ЭФФЕКТ ДАЛЬНОДЕЙСТВИЯ ПРИ МОДИФИКАЦИИ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ОБРАЗЦОВ WC–Co ИМПУЛЬСНЫМ ИОННЫМ ПУЧКОМ

© 2024 г. А. И. Пушкарев^{а,*}, Ю. И. Егорова^а, С. С. Полисадов^а

^аНациональный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, 634050 Россия

*e-mail: airpush@mail.ru

Поступила в редакцию 31.07.2023 г.

После доработки 25.09.2023 г.

Принята к публикации 25.09.2023 г.

Представлены результаты модификации образцов WC–Co импульсным пучком ионов азота (200–300 кэВ, 120 нс) с плотностью энергии 7–8 Дж/см². Показано, что изменение структуры происходит в приповерхностном слое толщиной 20–30 мкм, что значительно превышает пробег ионов в мишени (≈ 0.5 мкм) и глубину распространения теплового фронта в течение импульса (≈ 1 мкм). Выполнен анализ различных механизмов эффекта дальнего действия: формирование ударной волны, генерация первичных радиационных дефектов и др. Показано, что эффект дальнего действия связан с перезарядкой ионов и формированием быстрых атомов. Выполнено моделирование перезарядки ионов в газовом слое десорбированных молекул. Получено, что вероятность перезарядки иона азота в процессах $N^+ + N_2 \rightarrow N^0$ и $N^+ + O_2 \rightarrow N^0$ значительно превышает 100%, что говорит о неучтенном при расчетах влиянии облучения атомами. В отличие от ионов, при облучении мишени атомами эффективность формирования радиационных дефектов значительно выше.

Ключевые слова: модификация, импульсный ионный пучок, эффект дальнего действия, ударная волна, радиационные дефекты, перезарядка ионов, быстрые атомы.

DOI: 10.31857/S1028096024020141, EDN: ATFENK

ВВЕДЕНИЕ

Совершенствование продукции машиностроения затруднено без применения новых технологических процессов, позволяющих повысить ресурс и надежность деталей и узлов в самых жестких условиях эксплуатации. Этим вызвано развитие методов поверхностного упрочнения лазерным излучением [1], электронными пучками [2, 3], импульсными ионными пучками (ИИП) [4, 5], ионной имплантацией [6, 7] и импульсными потоками плазмы [8]. Для модификации приповерхностного слоя материалов с высокой теплопроводностью (металлы и сплавы, керамика и др.) необходимы импульсные потоки энергии с поверхностной плотностью энергии более 2–3 Дж/см² при длительности импульса не более 100–200 нс. Увеличение длительности импульса приводит к увеличению толщины прогреваемого слоя облучаемой мишени при незначительном росте температуры. Воздействие ИИП длительностью

100–150 нс с плотностью энергии 2–3 Дж/см² обеспечивает нагрев и последующее охлаждение приповерхностного слоя обрабатываемого изделия со скоростью 10⁸ К/с (сверхскоростная закалка) [4, 9]. При таком воздействии образуются твердые растворы и вторичные фазы, не характерные для равновесной диаграммы фазовых состояний. Сочетание высокого пресыщения твердого раствора и изменение фазового состава поверхностного слоя создает уникальные эффекты повышения поверхностной прочности, износостойкости и улучшения других свойств материалов [9].

Многочисленные экспериментальные исследования показали, что облучение ионным пучком приводит к модификации структуры приповерхностного слоя мишени на глубине, значительно превышающей пробег ионов (эффект дальнего действия) [6, 10, 11]. При высокой плотности энергии эффект дальнего действия в металлической мишени в основном обусловлен ударной волной, которая

формируется при импульсном испарении материала мишени (волна отдачи). Давление в этом случае достигает 2–5 ГПа [9].

Однако эффект дальнего действия обнаружен и при облучении мишени импульсным ионным пучком с плотностью энергии, недостаточной для плавления и испарения приповерхностного слоя. Например, при облучении образца из стали AISI304L протонным пучком с плотностью энергии 1.6 Дж/см² и длительностью импульса 80 нс наблюдали увеличение микротвердости на глубине до 140 мкм при пробеге протонов в мишени не более 6 мкм [12]. Температура приповерхностного слоя не превышала 800°C, что ниже даже температуры плавления. Облучение керамики на основе оксида алюминия импульсным пучком ионов углерода с энергией 200 кэВ, плотностью энергии 1 Дж/см² и длительностью импульса 120 нс приводит к формированию в поверхностном слое глубиной до 6–8 мкм структуры “столбчатого типа” при пробеге ионов в мишени не более 0.5 мкм [13]. Для нагрева приповерхностного слоя керамической мишени до температуры плавления требуется плотность энергии ≈ 1.6 Дж/см² (с учетом распространения теплового фронта в течение импульса). Эффект дальнего действия авторы работы [13] объясняют формированием первичных радиационных дефектов, их диффузией вглубь мишени, последующей сегрегацией и модификацией ее структуры.

Эффект дальнего действия обнаружен также при облучении керамических образцов на основе диоксида циркония и оксида алюминия непрерывным пучком ионов аргона с энергией 30 кэВ при плотности тока 0.3–0.5 мА/см² [14, 15]. Облучение вызвало модификацию приповерхностного слоя глубиной 15–30 мкм, хотя пробег ионов не превышал 20 нм. Авторы пишут, что облучение керамических образцов ионами приводит к формированию послекаскадных ударных волн, распространяющихся вглубь материала и инициирующих перестройку структуры на своем пути. Ударные волны образуются при аннигиляции первичных радиационных дефектов в каскаде, формируемом ионом в мишени [16].

В последние годы активно развивают методы численного моделирования образования, миграции и аннигиляции радиационных дефектов в конденсированных материалах [17–19]. Получено, что эффективность формирования первичных радиационных дефектов ионами очень низкая, основная часть кинетической энергии ионов расходуется на возбуждение электронной подсистемы (электронное торможение), без обра-

зования радиационных дефектов [20, 21]. Расчеты в программе SRIM [22, 23] показали, что потери энергии на электронное торможение для иона углерода с энергией 200–250 кэВ в различных мишенях превышают 85% [24]. Кроме того, при торможении ионов в мишени основная часть их столкновений с атомами мишени происходит на больших расстояниях из-за кулоновского взаимодействия (малоугловое рассеяние) и энергия упругого столкновения мала. Например, при торможении протонов с энергией 1 МэВ в медной мишени энергия упругого столкновения в половине случаев не превышает 60 эВ [16]. Поэтому образование ионами каскада первичных радиационных дефектов в мишени и последующее формирование ударной волны при их аннигиляции маловероятно.

Цель настоящей работы – исследование модификации образцов WC–Co при облучении импульсным пучком ионов азота с плотностью энергии 7–8 Дж/см² и анализ механизма дальнего действия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ СТЕНД

Облучение образцов выполнено на ускорителе ТЕМП-6 [25] в режиме формирования двух импульсов: первый (плазмообразующий) отрицательный (450 нс, 250–300 кВ) и второй (генерирующий) – положительный (120 нс, 200–300 кВ). Давление в диодной камере составляло 0.01–0.03 Па, плотность энергии ИИП 7–8 Дж/см². Для анализа параметров ионного пучка использовали тепловизионную диагностику плотности энергии пучка (пространственное разрешение 1–2 мм) [26] и времяпролетную диагностику состава пучка (временное разрешение 1 нс) [26, 27]. На рис. 1 приведены результаты тепловизионной диагностики ИИП.

Образцы WC–Co (98 масс. % WC и 2 масс. % Co) размером 10 × 10 × 3 мм были предварительно отполированы наждачной бумагой и алмазной пастой. Структуру приповерхностного слоя образцов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа JCM-6000 с блоком энерго-дисперсионного анализа (EDS). Фазовый состав облученных образцов WC–Co анализировали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD-7000.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДИФИКАЦИИ ОБРАЗЦОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показано изображение поверхности образца WC–Co до и после облучения ИИП.

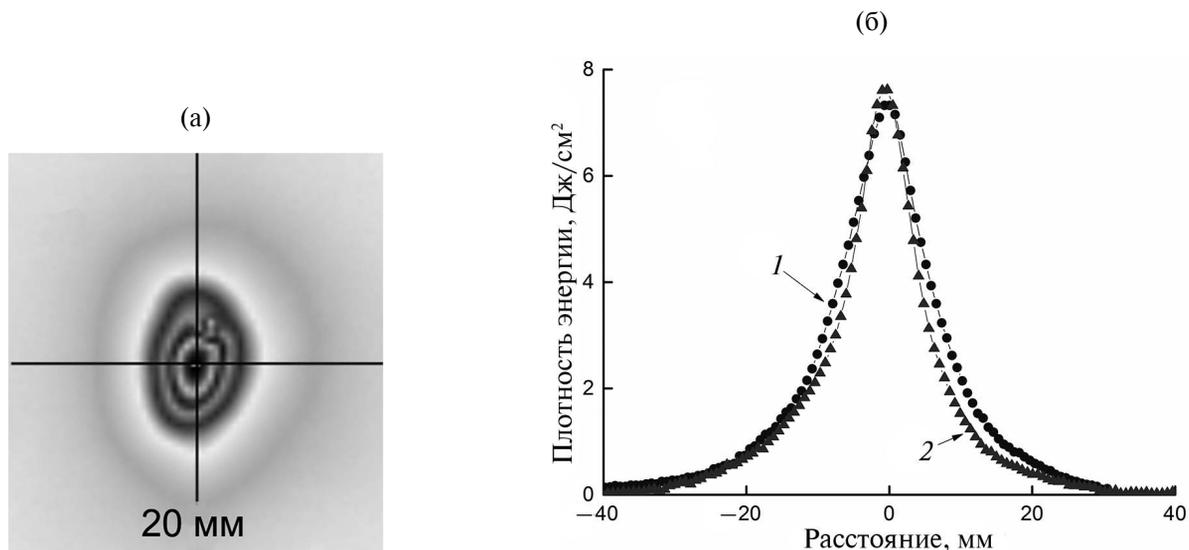


Рис. 1. Термограмма ИИП (а) и распределение плотности энергии в фокусе (б) в вертикальном 1 и горизонтальном 2 направлениях.

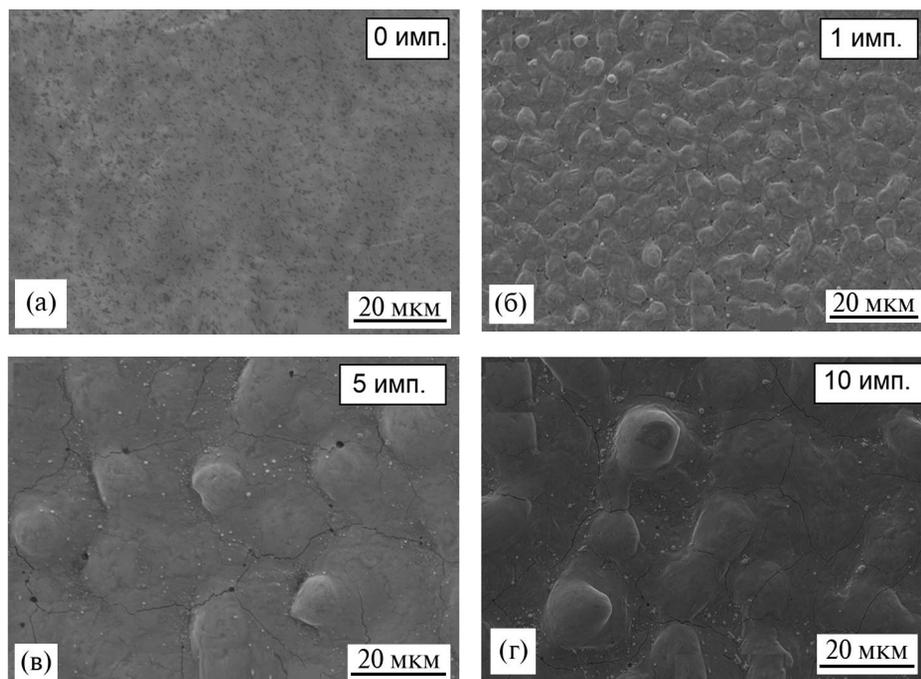


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности исходного образца WC-Co (а) и облученного ионным пучком с 1 (б); 5 (в); 10 (г) импульсами. Плотность энергии ИИП 7–8 Дж/см².

Видно, что после обработки поверхность образца претерпевает заметные изменения, на ней формируются холмики диаметром 7–20 мкм. Волнистая структура поверхности указывает на интенсивное плавление и дальнейшее повторное затвердевание поверхностного слоя.

Для анализа структуры приповерхностного слоя образцы были разрезаны методом электроискровой резки, а затем отполированы наждачной бумагой и алмазной пастой. На рис. 3 показано

изображение поперечного сечения образца после облучения ИИП. Толщина модифицированного слоя составляет 20–30 мкм. Результаты рентгеновской дифрактометрии для элементов W, C и Co как для модифицированных, так и для необработанных зон показали, что исходный образец состоит из гексагональной фазы WC (96.8 об. %) и кубической фазы Co (3.2 об. %). Обработка ионным пучком значительно повлияла на фазовый состав поверхностного слоя. Помимо гексаго-

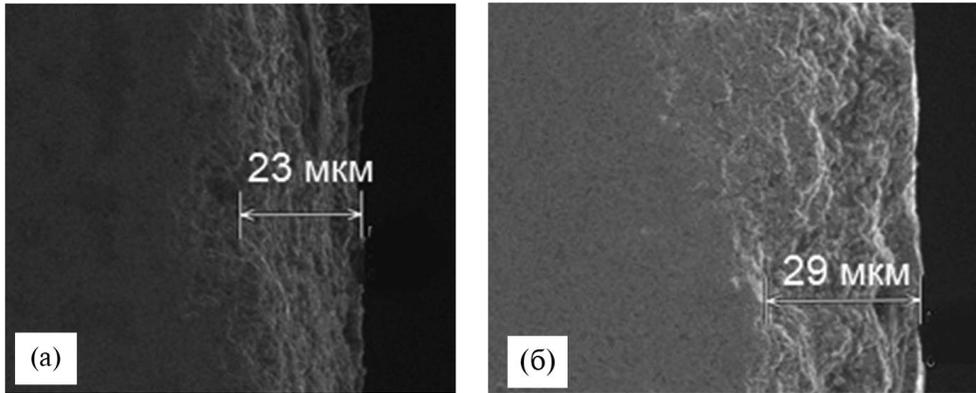


Рис. 3. РЭМ-изображение поперечного сечения образца WC–Co после облучения 5 (а) и 10 (б) импульсами. Плотность энергии ИИП 7–8 Дж/см².

нальной фазы WC сформировалась кубическая фаза WC [28]. Следует отметить, что относительная атомная концентрация кобальта резко снизилась (табл. 1). Это подтверждает предположение о том, что связующий Co частично или полностью удаляется из модифицированного слоя во время обработки импульсным ионным пучком при высокой плотности энергии из-за его более низкой температуры плавления.

Изменение структуры образца в приповерхностном слое при облучении импульсным ионным пучком происходит на глубине 20–30 мкм, что значительно превышает пробег ионов в мишени (≈ 0.5 мкм). На рис. 4 показан пробег ионов N⁺ в мишени из карбида вольфрама, расчет выполнен в программе SRIM. Область модификации также значительно превышает величину распространения теплового фронта в течение облучения импульсным ионным пучком $\lambda = (a\tau)^{1/2} \approx 1$ мкм, где a – температуропроводность карбида вольфрама (8.4×10^{-6} м²/с), τ – длительность импульса (120 нс).

Эффект дальнего действия в образцах WC–Co может быть обусловлен ударной волной, которая формируется при абляции материала мишени (волна отдачи). Однако плотность энергии ИИП (7–8 Дж/см²) не обеспечивает абляцию материала мишени. В табл. 2 приведены результаты расчета пороговой плотности энергии ИИП, необходимой для нагрева приповерхностного слоя мишени

до температуры кипения (8.18 Дж/см²). Расчет выполнен для слоя, толщина которого равна сумме пробега ионов и величины распространения теплового фронта в течение облучения (1.5 мкм).

Модификация WC–Co образца на глубину 30 мкм может быть обусловлена формированием ионами первичных радиационных дефектов, их миграцией и последующей аннигиляцией. Однако нагрев модифицированного слоя после анни-

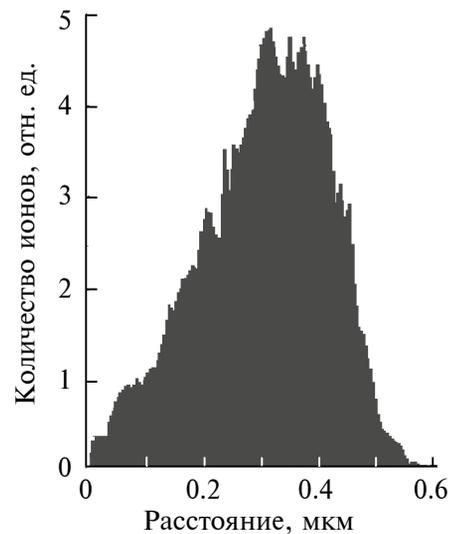


Рис. 4. Пробег ионов N⁺ с энергией 300 кэВ в мишени из карбида вольфрама.

Таблица 1. Относительная атомная концентрация основных элементов в образцах (в масс. %)

Элемент	Образец 1		Образец 2	
	Исходный состав	После 1 импульса	Исходный состав	После 5 импульсов
W	63.77	32.19	63.06	16.52
C	33.81	55.89	28.01	61.71
Co	2.42	1.34	1.87	0.34

Таблица 2. Расчет пороговой плотности энергии абляции карбида вольфрама

Показатели	Теплоемкость или теплота плавления	j , Дж/см ²
Нагрев до плавления 300–3080 К	0.22 Дж/г·К	1.45
Плавление	180 Дж/г	0.43
Нагрев до температуры кипения 3080–6300 К	0.83 Дж/г·К	6.30
Всего		8.18

Таблица 3. Расчет вероятности перезарядки ионов (согласно [29])

Реакция	Энергия иона, кэВ	σ , 10 ⁻¹⁶ см ²	β
$N^+ + N_2 \rightarrow N^0$	200–300	5.5–9.0	5.5–9.0
$N^+ + O_2 \rightarrow N^0$	210–300	5.6–7.0	5.6–7.0

гиляции радиационных дефектов не превышает 1.5 К, поэтому этот механизм дальнего действия маловероятен. Нагрев рассчитан по соотношению:

$$\Delta T = K_1 K_2 j / c_v \rho \delta, \quad (1)$$

где K_1 – эффективность каскада радиационных дефектов; K_2 – доля ядерных потерь иона в карбиде вольфрама; j – плотность энергии ИИП; c_v – удельная теплоемкость карбида вольфрама (0.22 Дж/г·К); ρ – плотность карбида вольфрама (15.77 г/см³); δ – глубина модифицированного слоя (30 мкм).

Эффективность каскада радиационных дефектов соответствует относительному количеству медленных дефектов, которые мигрируют в мишени из области формирования и затем аннигилируют в течение нескольких десятков секунд, $K_1 \approx 0.2$ [16]. Моделирование в программе SRIM показало, что при торможении иона азота с энергией 300 кэВ только 2.4 кэВ расходуется на формирование радиационных дефектов и $K_2 \approx 0.01$.

При облучении импульсным ионным пучком в газовом слое молекул остаточного газа, десорбированных с поверхности облучаемого образца, при перезарядке могут формироваться быстрые атомы. Выполненные исследования показали, что при использовании металлической сетки в области транспортировки ИИП происходит эффективная перезарядка ионов и количество энергии, переносимой быстрыми атомами, увеличивается от 15–20 до 98% [24, 26]. Полная энергия комбинированного пучка (ионы + атомы) не меняется (с учетом оптической прозрачности сетки).

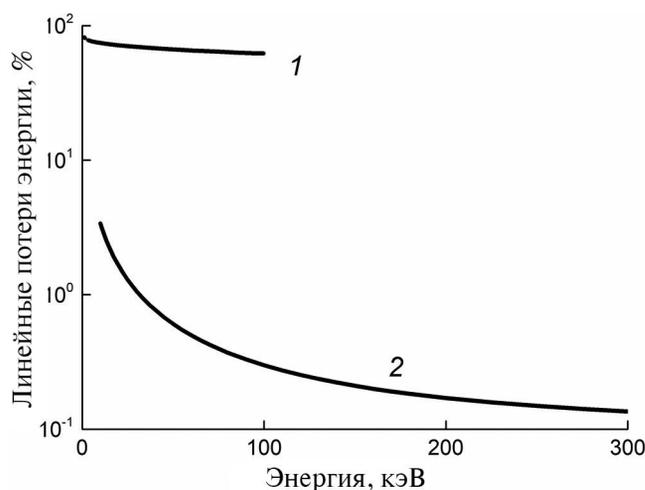
Вероятность перезарядки иона на молекулах в газовом слое можно рассчитать по соотношению:

$$\beta = n_0 l \sigma_{1,0} = n_s \sigma_{1,0}, \quad (2)$$

где l – длина пути иона в газе; n_0 – концентрация молекул в газовом слое; $\sigma_{1,0}$ – сечение перезарядки иона; n_s – поверхностная плотность адсорбированных молекул.

Результаты расчета по соотношению (2) приведены в табл. 3 при $n_s \approx 10^{16}$ см⁻² (согласно [29]). Выполненный анализ показал, что вероятность перезарядки ионов N^+ при столкновении с молекулами в газовом слое значительно превышает 1 и при использовании металлической сетки в области транспортировки ИИП происходит эффективная перезарядка ионов.

В отличие от ионов, при облучении мишени атомами (с той же кинетической энергией) потери энергии на формирование радиационных дефектов значительно больше [24]. На рис. 5 показаны зависимости потерь энергии дейтрона и атома дейтерия на образование радиационных дефектов в мишени из дейтерида титана, расчет

**Рис. 5.** Зависимость потерь энергии атома дейтерия (1) и дейтрона (2) на формирование радиационных дефектов при поглощении в мишени TiD₂ [17].

выполнен методом молекулярной динамики [17] и в программе SRIM.

Концентрация атомов карбида вольфрама равна $4.8 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ и их количество в модифицированном слое толщиной 30 мкм составит 1.4×10^{19} (образец $10 \times 10 \text{ мм}$). При плотности энергии ионного пучка 8 Дж/см² и энергии образования первичных радиационных дефектов 40 эВ, количество радиационных дефектов (вакансия + междоузельный атом) в образце составляет 2.8×10^{18} или ~20% за один импульс. Такая концентрация радиационных дефектов может вызвать существенную модификацию приповерхностного слоя облученного образца. Кроме того, в отличие от ионов, быстрые атомы образуют локальные области первичных радиационных дефектов [18], аннигиляция которых приводит к быстрому нагреву локальной области материала мишени до высокой температуры и последующему формированию ударной волны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования показали, что важным процессом, обеспечивающим эффект дальнего действия при облучении образцов из WC-Co, является перезарядка ускоренных ионов и образование пучка быстрых атомов. Модификация образца из WC-Co на глубину 30 мкм может быть обусловлена формированием быстрыми атомами первичных радиационных дефектов и их миграцией. Значительный вклад в эффект дальнего действия может вносить формирование быстрыми атомами каскадов первичных радиационных дефектов, аннигиляция которых приводит к быстрому нагреву локальной области материала мишени до высокой температуры и последующему формированию ударной волны.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-29-00016).

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kano S., Inoue T.* // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 201. P. 223. <https://www.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.126>
2. *Rotshtein V., Ivanov Yu., Markov A.* Surface treatment of materials with low-energy, high-current electron beams. // Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques / Ed. Pauleau Y. Elsevier, 2006. P. 205.
3. *Proskurovsky D.I., Rotshtein V.P., Ozur G.T., Ivanov Yu.F., Markov A.B.* // Surf. Coat. Technol. 2000. V. 125. P. 49. [https://www.doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00604-0](https://www.doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00604-0)
4. *Быстрицкий В.М., Диденко А.Н.* Мощные ионные пучки. М.: Энергоатомиздат, 1984. 152 с.
5. *Zatsepin D.A., Boukhvalov D.W., Buntov E.A., Zatsepin A.F., Batalov R.I., Novikov H.A., Bayazitov R.M.* // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 590. P. 153023. <https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153023>.
6. *Диденко А.Н., Шаркеев Ю.П., Козлов Э.В., Рябчиков А.И.* Эффекты дальнего действия в ионно-имплантированных металлических материалах. Томск: Издательство НТЛ, 2004. 328 с.
7. *Тетельбаум Д.И.* // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2010. № 5. С. 250.
8. *Uglov V.V., Anishchik V.M., Astashynski V.M., Cheren-da N.N., Gimro I.G., Kovyazo A.V.* // Surface & Coatings Technology. 2005. V. 200. Iss. 1-4. P. 245. <https://www.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.02.079>
9. *Бойко В.И., Скворцов В.А., Фортвов В.Е., Шамагин И.В.* Взаимодействие импульсных пучков заряженных частиц с веществом. М.: Физматлит, 2003. 288 с.
10. *Бойко В.И., Валяев А.Н., Погребняк А.Д.* // Успехи физических наук. 1999. Т. 169. С. 1243. <https://www.doi.org/10.3367/UFN.0169.199911d.1243>
11. *Погребняк А.Д., Кульментьева О.П.* // Физическая инженерия поверхности. 2003. Т. 1. № 2. С. 110.
12. *Renk T.J., Buchheit R.G., Sorensen N.R., Cowell S.D., Thompson M.O., Grabowski K.S.* // Phys. Plasmas. 1998. № 5. P. 2144. <https://www.doi.org/10.1063/1.872887>
13. *Ghyngazov S.A., Pavlov S., Kostenko V., Surzhirov A.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2018. V. 434. P. 120. <https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2018.08.037>
14. *Ghyngazov S., Ovchinnikov V., Kostenko V., Gushchina N., Makhinko F.* // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 388. P. 125598. <https://www.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125598>
15. *Ghyngazov S.A., Kostenko V.A., Ovchinnikov V.V., Gushchina N.V., Makhinko F.F.* // Inorg. Mater.: Appl. Res. 2019. V. 10. P. 438. <https://www.doi.org/10.1134/S2075113319020199>
16. *Was G.S., Averbach R.S.* Radiation Damage Using Ion Beams. // Comprehensive Nuclear Materials. Vol. 1. Elsevier: Amsterdam, 2012. P. 195.
17. *Freysoldt C., Grabowski B., Hickel T., Neugebauer J., Kresse G., Janotti A., van de Walle C.* // Rev. Modern Phys. 2014. V. 86. P. 253. <https://www.doi.org/10.1103/RevModPhys.86.253>
18. *Marian J., Wirth B.D., Perlado J.M., Odette G.R., Diaz de la Rubia T.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 094303. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.64.094303>
19. *Ortiz C.J., Caturla M.J.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 184101. <https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.75.184101>
20. *Nordlund K.K., Zinkle S.J., Sand A.E., Granberg F., Averbach R.S., Stoller R.E., Suzudo T., Malerba L., Banhart F., Weber W.J., Willaime F., Dudarev S.L., Simeone D.* // J. Nucl. Mater. 2018. V. 512. P. 450. <https://www.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.10.027>

21. *Smith R., Jakas M., Ashworth D., Owen B., Bowyer M., Chakarov I., Webb R.* Atomic and ion collisions in solids and surfaces. Theory, simulation and application. Cambridge University Press, 2005. 309 p.
22. *Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U.* The stopping and range of ions in solids. N.Y.: Pergamon, 1985. 372 p.
23. SRIM & TRIM program (2013)
<http://www.srim.org/>
24. *Pushkarev A., Prima A., Myshkin V., Chistyakova N., Ezhov V.* // Laser and Particle Beams. 2021. P. 6630259.
<https://www.doi.org/10.1155/2021/6630259>
25. *Zhu X.P., Lei M.K., Ma T.C.* // Rev. Sci. Instrum. 2002. V. 73. № 4. P. 1728.
<https://www.doi.org/10.1063/1.1455137>
26. *Пушкарев А.И., Егорова Ю.И., Прима А.И., Корусенко П.М., Несов С.Н.* Генерация, диагностика и применение мощных ионных пучков с высокой плотностью энергии. Новосибирск: АНС “СибАК”, 2019. 106 с.
27. *Pushkarev A.I., Isakova Y.I., Prima A.I.* // Laser and Particle Beams. 2018. V. 36. № 2. P. 210.
<https://www.doi.org/10.1017/S0263034618000186>
28. *Prima A.I., Egorova Yu.I., Pushkarev A.I., Matryenin S.V.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1588. P. 012045.
<https://www.doi.org/10.1088/1742-6596/1588/1/012045>
29. *Novikov N.V., Teplova Ya.A.* Database on charge – changing cross sections in ion-atom collisions // J. Phys.: Conf. Ser. 2009. V. 194. P. 082032.
<https://www.doi.org/10.1088/1742-6596/194/8/082032>

Effect of Long-Range Interaction in the Modification of Surface Layers of WC–Co Samples by an Pulsed Ion Beam

A. I. Pushkarev^{1, *}, Yu. I. Egorova¹, S. S. Polisadov¹

¹*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia*

**e-mail: aipush@mail.ru*

The results of modification of WC–Co samples by a pulsed beam of nitrogen ions (200–300 keV, 120 ns) with an energy density of 7–8 J/cm² are presented. It is shown that the change in the structure occurs in the near-surface layer with a thickness of 20–30 μm, which significantly exceeds the range of ions in the target (≈0.5 μm) and the depth of propagation of the thermal front during the pulse (≈1 μm). The analysis of various mechanisms of the long-range effect is carried out: the formation of a shock wave, the generation of primary radiation defects, etc. It is shown that the long-range effect is associated with the charge exchange of ions and the formation of fast atoms. The simulation of the charge exchange of ions in the gaseous layer of desorbed molecules is performed. It was found that the probability of ion charge exchange in the processes $N^+ + N_2 \rightarrow N^0$ and $N^+ + O_2 \rightarrow N^0$ significantly exceeds 100%, which indicates that the effect of irradiation by atoms was not taken into account while calculating. In contrast to ions, when the target is irradiated with atoms, the efficiency of the formation of radiation defects is much higher.

Keywords: modification, pulsed ion beam, long-range effect, shock wave, radiation defects, charge exchange of ions, fast atoms.

УДК 539.22.082.79

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЕФОКУСИРОВКИ НА ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫХ КАРТИНАХ, ПОЛУЧЕННЫХ В РЕНТГЕНОВСКИХ ТРЕХБЛОЧНЫХ ИНТЕРФЕРОМЕТРАХ

© 2024 г. Г. Р. Дрмеян^{а,*}, М. С. Василян^а

^аИнститут прикладных проблем физики НАН РА, Ереван, 0014 Республика Армения

*e-mail: drm-henrik@mail.ru

Поступила в редакцию 30.06.2023 г.

После доработки 27.09.2023 г.

Принята к публикации 27.09.2023 г.

Представлены результаты исследования влияния дефокусировки на интерференционных картинах, полученных в рентгеновских трехблочных интерферометрах. Сконструированы, изготовлены и опробованы трехблочные дефокусированные интерферометры без толстого блок-анализатора, с толстым блок-анализатором и с отдельным толстым блоком (увеличителем). Показано, что тонкие структуры интерференционных картин, полученные от трехблочных дефокусированных интерферометров, наблюдаются в тех случаях, когда блок-анализатор интерферометра толстый или применяется увеличитель (четвертый толстый блок). В ходе теоретических расчетов показано, что при наличии дефокусировки в результате наложения пучков на входной поверхности анализатора интерферометра формируется интерференционная картина в виде параллельных полос (линий), лежащих в плоскости рассеяния. Вычислены координаты максимумов интерференционных полос (линий) и период полос в случаях без толстого кристалла и при его наличии, а также собственный коэффициент увеличения. Экспериментально доказано, что толстый кристалл (кристалл-увеличитель) новой информации в интерференционную картину не вносит, а только увеличивает ее размеры в плоскости рассеяния.

Ключевые слова: интерферометр, дефокусировка, полоса смещения, тонкая структура, кристалл-увеличитель.

DOI: 10.31857/S1028096024020154, **EDN:** ATBVWI

ВВЕДЕНИЕ

Известно [1–3], что рентгеновские интерференционные картины возникают не только из-за различия ориентаций и расстояний между отражающими плоскостями, но и из-за других фазовых сдвигов интерферирующих дифрагированных волн. Было показано, что при первичных сферических и δ -образных волнах в поперечных сечениях дифрагированных волн возникают определенные фазовые распределения. В трехблочных интерферометрах интерференционная картина получается наложением волн на входной поверхности третьего блока, и при идеальной геометрии интерферометра (одинаковых расстояниях между блоками) на входной поверхности третьего блока разность фаз между налагающимися волнами равна нулю. Однако достаточно было бы незначительно нарушить геометрию интерферометра, чтобы неидентичные части пучков налагались друг на друга на поверх-

ности третьего блока, что привело бы к возникновению разности фаз между интерферирующими волнами и сложной структуре интерференционной картины (дифракционное наложение нескольких динамических эффектов). Сложная структура не возникла бы при нарушении геометрии интерферометра, если бы дифрагированные пучки не имели бы внутренней фазовой структуры. Изготовление рентгеновских интерферометров с идеальной геометрией невозможно, следовательно, строго говоря, почти всегда интерференционные картины, полученные от трехблочных интерферометров, имеют тонкую структуру.

Таким образом, при отступлении от идеальной геометрии, т.е. нарушении равенства межблочных расстояний (наличии дефокусировки) трехблочного интерферометра или при наличии воздушного зазора (недифрагирующей зоны) между блоками двухблочного интерферометра, пучки, налагающиеся на входной поверхности

последнего блока интерферометра, смещаются относительно друг друга, и между ними возникает разность фаз. Следовательно, наблюдается периодическое распределение интенсивности суммарной волны (рис. 1). В результате формируется интерференционная картина в виде параллельных полос (линий) в плоскости рассеяния, которая установлена в экспериментальном исследовании структуры полос смещения, полученных от двухблочных кристаллических систем с недифрагирующей зоной [4]. Было показано, что, когда блоки достаточно близки друг к другу и один из них или оба толстые, наблюдается тонкая структура интерференционной картины – линии смещения и полосы муара, наложенные друг на друга.

Таким образом, интерференционные картины могут формироваться также в результате смещения дифрагированных пучков на входной поверхности последнего блока. В этом контексте такие картины можно называть линиями или полосами смещения, их принято также называть картинами межветвенного рассеяния.

Влияние дефокусировки на разные характеристики интерференционных картин, а также использование дефокусированных интерферометров для визуализации фазово-контрастного изображения разных структурных нарушений, в том числе биологических, исследовали разные авторы. Например, в [5] теоретически и экспериментально изучали влияние дефокусировки на структуры и контраст образующихся муаровых картин в трехблочном дефокусированном (с нарушением идеальной геометрии) интерферометре. Доказано, что ненулевая дефокусировка создает типичную дополнительную картину, которая накладывается на основную интерференционную картину и ухудшает контраст интерференционных полос.

Факт одновременного наблюдения нескольких динамических эффектов, наложенных друг на друга, подтвержден в [6, 7]. Так, в [6] исследована природа тонкой структуры рентгеновских интерференционных картин, полученных от трехблочной интерференционной системы, состоящей из одного клиновидного и двух толстых параллелепипедальных, близко расположенных (с узкими воздушными зазорами) блоков. Здесь впервые одновременно наблюдаются наложенные друг на друга три динамических эффекта, а именно полосы Пенделлезунга, полосы муара и полосы смещения. В [7] исследован рентгеновский интерферометр Лауэ–Лауэ–Лауэ (Л–Л–Л) с клиновидной зеркальной пластиной. Экспериментально полученные интерференционные картины показывают, что полосы муара накладываются на полосы

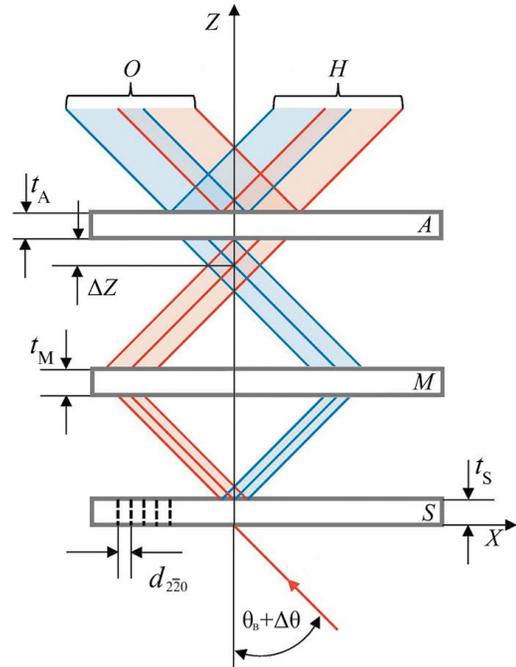


Рис. 1. Дефокусированный трехблочный интерферометр Л–Л–Л и ход лучей в нем с иллюстрацией смещения налагающихся пучков на входной поверхности блока-анализатора: S – блок-расщепитель; M – зеркальный блок; A – анализатор; t_S , t_M , t_A – толщины блоков соответственно; ΔZ – величина дефокусировки; θ – угол Брэгга.

Пенделлезунга, а период полос Пенделлезунга не изменяется после прохождения пластины анализатора. В [8] теоретически изучена зависимость контраста рентгеноинтерференционной картины, полученной в интерферометре Л–Л–Л, от длины волн, величины дефокусировки, разности толщин блоков и от поглощения. В [9] теоретически исследован трехблочный рентгеновский интерферометр с дефокусировкой, состоящий из тонких блоков, и показано, что дефокусировка резко уменьшает контраст интерференционной картины. В [10] представлена теория интерференционного механизма в интерферометре Лауэ. Показано, что геометрическая точность реальных интерферометров должна быть в пределах 1–10 мкм. В [11] изучено влияние дилатации и дефокусировки на интерференционные линии, полученные с помощью интерферометров Л–Л–Л с зеркальными блоками разной толщины. В [12] теоретически исследовано влияние дефокусировки на передаточную функцию когерентной сканирующей интерферометрии. В [13] представлен рентгеновский интерферометр с микроэлектронвольтовым разрешением. Демонстрирован интерферометр жесткого рентгеновского излучения с двумя зеркалами из сапфирового стекла обратного отражения – прототип рентгеновского

интерферометра Фабри–Перо. Интерференционные картины наблюдаются непосредственно на спектральных зависимостях коэффициента отражения. В [14] экспериментально проверена динамическая теория расчета влияния эффекта дефокусировки (разницы между расстояниями от расщепителя до зеркала и от анализатора до зеркала) на фазу интерференционных полос и измерение параметра решетки с помощью сканируемого трехблочного интерферометра. В [15] обсуждаются вопросы фазово-чувствительной визуализации и фазовой томографии с использованием рентгеновских интерферометров. Представлены результаты фазового измерения и фазовой томографии на основе рентгеновской интерферометрии, показано преимущество рентгеновской интерферометрической визуализации по сравнению с другими фазочувствительными методами рентгеновской визуализации. В [16] рассмотрена возможность визуализации фазово-контрастного синхротронного изображения в структуре мягких биологических тканей с использованием рентгеновского интерферометра. В обзоре [17] описаны различные методы рентгеновской томографии для визуализации дефектов кристаллической решетки, рассмотрены вопросы формирования дифракционного контраста, приведены примеры использования рентгеновской томографии для изучения различных структурных дефектов кристаллической решетки. Однако не обсуждается вопрос увеличения разрешения рентгенодифракционных методов. В [18] проанализированы проблемы оптимизации когерентности в нейтронной интерферометрии за счет дефокусировки. В [19] исследовано влияние алюминиевого компенсационного фильтра сложной формы на отношение сигнал/шум при микротомографии геологической сердцевины.

Возникает естественный вопрос, почему в работах этих авторов в интерференционных картинах, полученных от дефокусированных трехблочных интерферометров, до сих пор не наблюдаются полосы смещений. Ответ однозначный – разрешение обычных трехблочных интерферометров для наблюдения полос смещения (линии дефокусировки) недостаточно. Это было доказано с помощью изобретенного дифракционного увеличителя [20–22], который был теоретически обоснован и экспериментально собран [6, 23, 24]. Сущность изобретения в том, что при дифракции рентгеновских лучей в кристаллах угловое расширение пучка сильно увеличивается [25], что обуславливает большое разрешение рентгенодифракционных методов исследования несовершенств кристаллов. Эффект углового расши-

рения был использован для получения линейного увеличения, которое дает возможность улучшить разрешение рентгенодифракционных картин. Этого достигли, пропуская пучок, содержащий информацию о дефектах структуры исследуемого образца (соответствующей рентгенодифракционной картине), через идеальный толстый кристалл, находящийся в отражающем положении.

Таким образом, рентгеновские дифракционные методы, которые широко применяются при выявлении структурных несовершенств кристаллических материалов, имеют ограниченные возможности из-за недостаточности разрешения. В частности, невозможно выявить тонкую структуру рентгенодифракционных картин, полученных от дефокусированных трехблочных интерференционных кристаллических систем. Поэтому задача увеличения разрешения рентгенодифракционных методов актуальна, и целью настоящей работы было исследование влияния дефокусировки на рентгеновские интерференционные картины, полученные от трехблочных интерферометров, путем линейного увеличения (расширения) этих картин в плоскости рассеяния.

Очевидно, что чем выше разрешение рентгенодифракционных методов, тем больше видимость тонкой структуры рентгеноинтерференционных картин, следовательно, больше информации о структурных несовершенствах кристаллических материалов. Поэтому решение такой задачи имеет важное практическое значение.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для теоретического подтверждения вышеупомянутых фактов рассмотрим интерференционную систему, состоящую из рентгеновского интерферометра Л–Л–Л с дефокусировкой и толстой поглощающей пластиной (рис. 2).

Пусть рентгеновский волновой пакет с амплитудами D_0^i падает на эту систему (рис. 3). На выходе из системы пучки с амплитудой D_{ohh} и D_{hho} , выходящие из третьего блока интерферометра, распадаются на четыре компоненты: D_{ohhh} , D_{hhoh} , D_{ohho} и D_{hhoo} , где индексы o и h обозначают прохождение и отражение пучка соответственно. Например, D_{ohhh} – амплитуда пучка, проходящего в первом блоке, отраженного в последних двух блоках интерферометра и затем в толстом поглощающем кристалле.

Чтобы найти распределение интерференционных полос, нужно знать фазы Φ_q интерферирующих пучков, которые определяются выражением:

$$D_q = |D_q| \exp(i\Phi_q).$$

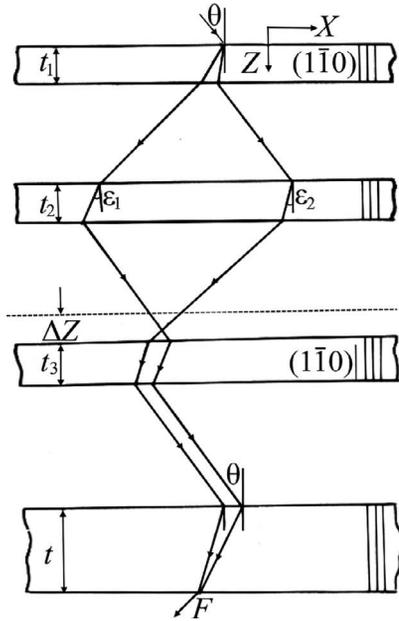


Рис. 2. Система, состоящая из трехблочного дефокусированного интерферометра с тонкими и толстым блоками.

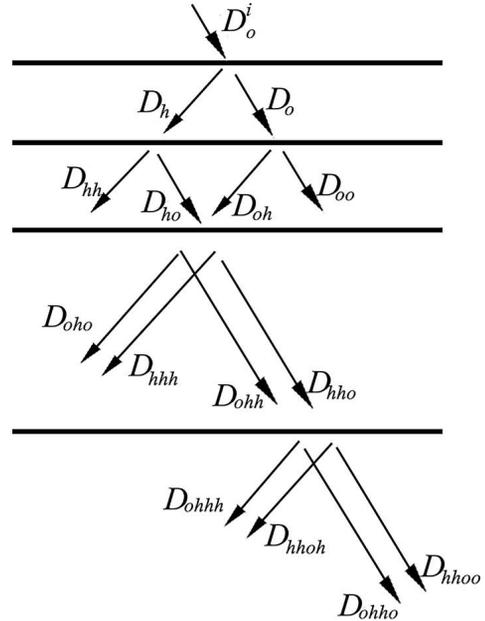


Рис. 3. Распределение амплитуд в системе, приведенной на рис. 2.

Эти фазы можно легко найти из уравнения Такаги [26], применяя метод стационарной фазы [27, 28] и опуская члены, соответствующие сильно поглощающимся волновым модам. Тогда в симметричном случае Лауэ для фаз пучков D_{ohhh} и D_{hhoh} получим следующие выражения:

$$D_{ohhh} = -\frac{\pi}{\Delta_0} (t_1 + t_2 + t_3 + t) (I - P_1^2)^{1/2} + \frac{\pi}{4},$$

$$D_{hhoh} = -\frac{\pi}{\Delta_0} (t_1 + t_2 + t_3 + t) (I - P_2^2)^{1/2} + \frac{\pi}{4},$$

(1)

где t_1, t_2, t_3 – толщины блоков интерферометра; t – толщина толстой пластины (толщина кристалла-увеличителя), Δ_0 – реальная часть экстинкционной длины, параметры $P_1 = \text{tg}\epsilon_1/\text{tg}\theta$ и $P_2 = \text{tg}\epsilon_2/\text{tg}\theta$ характеризуют направления потоков энергии интерферирующих пучков, лучи которых составляют с нормалью к поверхности входа углы ϵ_1 и ϵ_2 , θ – угол Брэгга. Пучки D_{hhoo} и D_{ohho} не будем рассматривать, так как по характеру интерференции они аналогичны пучкам D_{hhoh} и D_{ohhh} .

Обозначая $dP = P_2 - P_1$ и $P = (P_1 + P_2)/2$, из (1) для разности фаз $\Delta\Phi = \Phi_{ohhh} - \Phi_{hhoh}$ получим:

$$\Delta\Phi = \frac{\pi}{\Delta_0} (t_1 + t_2 + t_3 + t) \frac{PdP}{(I - P^2)^{1/2}}.$$

Из рис. 2 видно, что условие интерференции (условие пересечений потоков энергии в точке F) будет иметь следующий вид:

$$t_1 + t_2 + t_3 + t = 2\Delta Z/dP.$$

Комбинируя последнее выражение с условием максимума интерференционных полос ($\Delta\Phi = 2\pi n$) для линий (плоскостей) X_n максимальной интенсивности, получим:

$$X_n = \pm \frac{\Delta_0 n \text{tg}\theta (t_1 + t_2 + t_3 + t)}{\Delta Z [1 + (n\Delta_0 / \Delta Z)^2]^{1/2}},$$

(2)

где ΔZ – величина дефокусировки. Из (2) видно, что полосы дефокусировки (полосы смещения) на пленке являются семейством параллельных линий с периодом Λ , перпендикулярных дифракционному вектору. Получим:

для центральной части топограммы ($n = 1, 2, 3$), где $(n\Delta_0/\Delta Z)^4 \ll 1$,

$$\Lambda = \frac{t + t_1 + t_2 + t_3}{\Delta Z} \Delta_0 \text{tg}\theta \times$$

$$\times \left[1 - \frac{3}{2} n^2 \left(\frac{\Delta_0}{\Delta Z} \right)^3 - \frac{3}{2} n \left(\frac{\Delta_0}{\Delta Z} \right)^3 - \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta_0}{\Delta Z} \right)^3 \right],$$

(3)

для полос с большими номерами n , для которых $(\Delta Z/n\Delta_0) \ll 1$

$$\Lambda = \frac{t + t_1 + t_2 + t_3}{\Delta Z} \Delta_0 \text{tg}\theta \left[\frac{\Delta Z}{n(n+1)\Delta_0} \right]^2.$$

(4)

При работе без толстого кристалла (без увеличителя) получим:

для центральной части топограммы

$$\Lambda' = \frac{t_1 + t_2 + t_3}{\Delta Z} \Delta_0 \operatorname{tg} \theta \times \left[1 - \frac{3}{2} n^2 \left(\frac{\Delta_0}{\Delta Z} \right)^3 - \frac{3}{2} n \left(\frac{\Delta_0}{\Delta Z} \right)^3 - \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta_0}{\Delta Z} \right)^3 \right], \quad (5)$$

для полос с большими n

$$\Lambda' = \frac{t_1 + t_2 + t_3}{\Delta Z} \Delta_0 \operatorname{tg} \theta \left[\frac{\Delta Z}{n(n+1)\Delta_0} \right]^2. \quad (6)$$

Сравнивая периоды полос Λ и Λ' из (3), (4), (5) и (6), можно констатировать, что наличие толстой пластины (кристалла-увеличителя) дает возможность получить полосы смещения (дефокусировки) с линейным коэффициентом увеличения M :

$$M = \frac{\Lambda}{\Lambda'} = 1 + \frac{t}{t_1 + t_2 + t_3}. \quad (7)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментального подтверждения описанных теоретических результатов были сконструированы, изготовлены и опробованы трехблочные дефокусированные интерферометры без толстого блока-анализатора (без увели-

чителя) (рис. 4), с толстым блоком-анализатором (рис. 5), а также с отдельным толстым блоком (увеличителем) (рис. 6).

Интерференционные монолитные системы изготовлены из почти бездислокационного кристалла кремния с параллелепипедальными блоками. В частности, в системе, показанной на рис. 5, толщины $t = 6.1$ мм, $t_1 = 0.72$ мм, $t_2 = 0.78$ мм, $t_3 = 0.71$ мм. В этом случае получим коэффициент увеличения периода полос смещения $M = 4.8$. Использовано отражение $2\bar{2}0$, излучение $\text{MoK}_{\alpha 1}$, величина дефокусировки (разницы между расстояниями от расщепителя до зеркала и от анализатора до зеркала) составляет от 5 до 11 мкм, суммарная толщина блоков – от 3 до 9 мм, период картины дефокусировки – от 20 до 50 мкм.

Экспериментально исследовали тонкие структуры интерференционных картин, полученных от следующих рентгенодифракционных систем: от обыкновенного трехблочного интерферометра с дефокусировкой без увеличителя (рис. 4а) (как видно из рис. 4б, в этом случае линии смещения не наблюдаются); от трехблочного дефокусированного интерферометра с толстым блоком-анализатором (рис. 5а) (из рис. 5б следует, что в этом случае линии смещения наблюдаются без дополнительного увеличения); от трехблочного

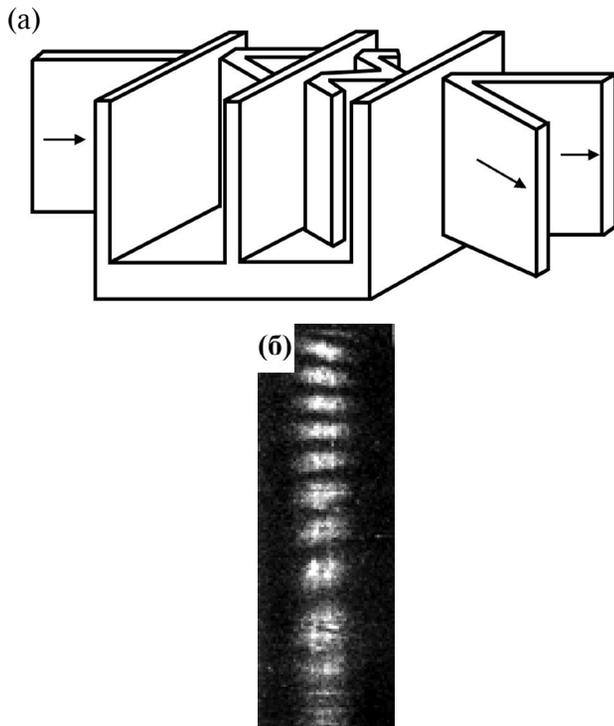


Рис. 4. Дефокусированный трехблочный интерферометр с тонкими блоками и ход лучей в нем (а), а также интерференционная картина, полученная от него (б).

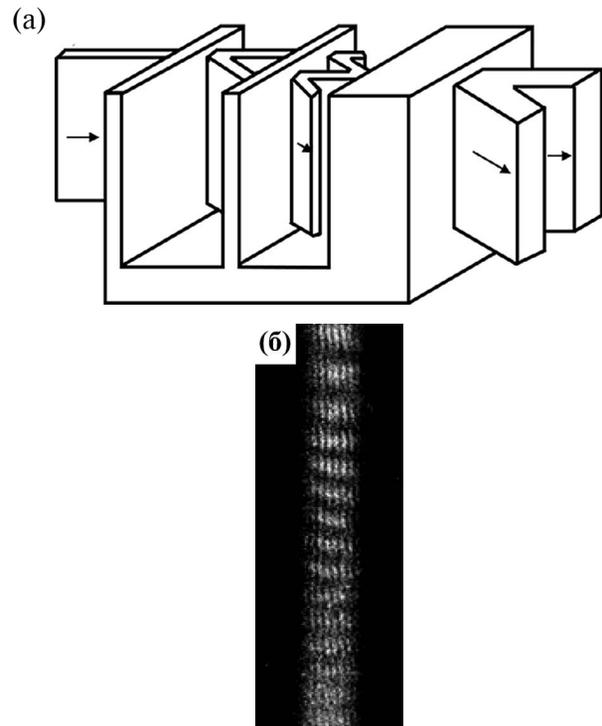


Рис. 5. Дефокусированный трехблочный интерферометр с толстым блоком-анализатором (а) и интерференционная картина, полученная от него (б).

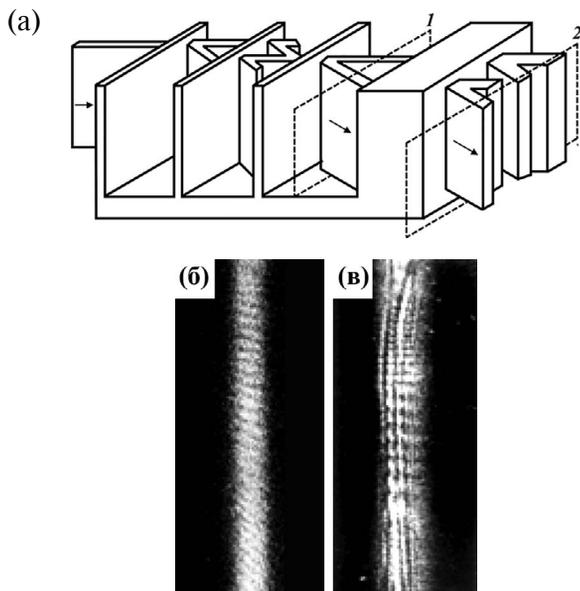


Рис. 6. Система, состоящая из трехблочного дефокусированного интерферометра с тонкими блоками и отдельным толстым блоком (а) и интерференционные картины, полученные на фотопластинке в положениях 1 (б) и 2 (в).

дефокусированного интерферометра с тонкими блоками и от толстого блока (блока-увеличителя) (рис. 6а). Снимки были сделаны в положении 1 и 2 (после трехблочного интерферометра (рис. 6б), и после толстого кристалла-увеличителя (рис. 6в)). Как видно из рисунков, после увеличения четко видны полосы смещения (рис. 6в), до увеличения они не визуализировались (рис. 6б).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Может показаться, что интерференционные картины, наблюдаемые после увеличителя (идеального толстого кристалла), не существовали до него и образовались в нем, т.е. последний кристалл не играет роли увеличителя, а участвует в процессе образования этих картин. В том, что последний толстый кристалл (увеличитель) только увеличивает линейные размеры дифракционной картины и не вносит никакой дополнительной информации в интерференционную картину, можно убедиться на основании следующих теоретических рассуждений и экспериментальных фактов.

Кристалл-увеличитель толстый и идеальный. Следовательно, поле, имеющее большой коэффициент поглощения, полностью исчезает внутри кристалла. Распределение поля, период которого равен расстоянию между отражающими плоскостями, вне кристалла не сохраняется. Так как экспериментально доказано, что кристалл-увеличитель совершенный (на его топограмме не

наблюдаются изображения дефектов), можно констатировать, что он не меняет распределение интенсивности в пучке, проходящем через него, а только уменьшает общую интенсивность, не изменяя интерференционной картины. Действительно, картины, приведенные на рис. 6б и 6в, отличаются только размерами в плоскости рассеяния. Следовательно, кристалл-увеличитель новой информации в интерференционную картину не вносит, а только увеличивает ее угловые размеры. Рост периода полос происходит в направлении вектора дифракции и носит дифракционный характер.

Как видно из выражения (7), с расширением толстого блока (t) коэффициент увеличения (M) растет, а с ростом суммарной толщины блоков трехблочного интерферометра ($t_1 + t_2 + t_3$) этот параметр уменьшается, стремясь к единице. При достаточно большой сумме толщин блоков интерферометра четвертый (толстый) блок больше не играет роли увеличителя, так как в этом случае происходит самоувеличение, и тонкая структура интерференционных картин наблюдается без дополнительного увеличителя (четвертого толстого блока).

ВЫВОДЫ

Анализируя полученные экспериментальные результаты и теоретические данные, можно установить, что тонкие структуры интерференционных картин, полученные от трехблочных дефокусированных интерферометров, наблюдаются в тех случаях, когда применяется увеличитель (четвертый толстый блок). Тонкие структуры интерференционной картины, полученной от трехблочного интерферометра с тонкими блоками, можно наблюдать или с помощью увеличения этой картины, или сделав блок-анализатор интерферометра толстым. Увеличение носит дифракционный характер и зависит от относительных толщин увеличителя и суммарной толщины тонких пластин. Коэффициент линейного увеличения можно повысить с помощью более толстого кристалла (увеличителя). Однако чрезмерное увеличение толщины нецелесообразно, так как растет поглощение и падает интенсивность отраженных пучков. Кристалл-увеличитель новой информации в интерференционную картину не вносит, а только увеличивает ее линейный размер в плоскости рассеяния. Чем больше ширина участков наложения, тем больше рост периода полос. Этого можно достичь, увеличивая толщину блоков, однако это усиливает поглощение, что приводит к сужению ширины пучков (сказывается эффекта Бормана).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бушуев В.А., Ингал В.Н., Белявская Е.А. // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 5. С. 808.

2. *Аладжаджян Г.М., Кочарян А.К., Труни К.Г.* // Кристаллография 1979. Т. 24. С. 1135.
3. *Bushuev V.A., Sergeev A.A.* // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron, Neutron Tech. 2001. V. 16. P. 1429.
4. *Bezirganyan P.H., Drmeyan H.R., Aladzhadzhyan G.M.* // Phys. Stat. Sol. A. 1979. V. 54. P. 729.
5. *Bonse U., te Kaat E.* // Z. Physik. 1971. V. 243. P. 14. <https://doi.org/10.1007/BF01401026>
6. *Drmeyan H.R., Bezirganyan P.H.* // Phys. Stat. Sol. A. 1985. V. 91. P. 379.
7. *Eyratjyan T.H., Mnatsakanyan T.S., Balyan M.K.* // Acta Crystallogr. A. 2018. V. 74. P. 595. <https://doi.org/10.1107/S2053273318009889>
8. *Bonse U., Graeff W.* // Topics Appl. Phys. 1977. V. 22. P. 93. <https://www.amazon.com/X-Ray-Optics-Applcations-Applied-Physics/dp/3662309130?asin=3662309130&revisionId=&format=4&depth=1>
9. *Petraschek D., Folk R.* // Phys. Stat. Sol. A. 1976. V. 36. P. 147.
10. *Bonse U., Hart M.* // Z. Physik. 1965. V. 188. P. 154. <https://doi.org/10.1007/BF01339402>
11. *Gasparyan L.G., Bezirganyan P.H., Mkrtychyan V.P., Trouni K.G., Toneyan A.G.* // Phys. Stat. Sol. A. 1991. V. 123. Iss. 1. P. 77. <https://doi.org/10.1002/pssa.2211230106>
12. *Su R., Thomas M., Leach R., Coupland J.* // Optics Lett. 2018. V. 43. Iss. 1. P. 82. <https://doi.org/10.1364/OL.43.000082>
13. *Shvyd'ko Yu.V., Lerche M., Wille H.-C., Gerdau E., Lucht M., Ruter H.D.* // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 90. P. 014302. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.013904>
14. *Sasso C.P., Manaa G., Massaa E.* // J. Appl. Crystallogr. 2021. V. 54. P. 1403. <https://doi.org/10.1107/S1600576721007962>
15. *Momose A.* // Opt. Express. 2003. V. 11. № 19. P. 2303. <https://doi.org/10.1364/OE.11.002303>
16. *Lwin T.-T., Yoneyama A., Maruyama H., Takeda T.* // Technol. Cancer Res. Treatment. 2021. V. 20. P. 1. <https://doi.org/10.1177/15330338211010121>
17. *Lider V.V.* // Phys. Solid State. 2021. V. 63. № 2. P. 189. <https://doi.org/10.1134/S1063783421020141>
18. *Nsofini J., Sarenac D., Cory D.G., Pushin D.A.* // Phys. Rev. A. 2019. V. 99. P. 043614. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.99.043614>
19. *Chistiakov S.G., Filatov N.A., Kocharyan V.R., Gogolev A.S., Rukavishnikov V.S.* // J. Contemporary Phys. (Armenian Academy of Sciences). 2019. V. 54. P. 381. <https://doi.org/10.3103/S106833721904008X>
20. А.с. 720349 (СССР). Способ дифракционной микрорентгенографии. / Ереванский государственный университет. Безирганиян П.А., Дрмеян Г.Р., Эйрамджян Ф.О. // Б.И. 1980. № 9.
21. А.с. 720350 (СССР). Рентгеновский интерферометр. / Ереванский государственный университет. Безирганиян П.А., Дрмеян Г.Р., Эйрамджян Ф.О. // Б.И. 1980. № 9.
22. А.с. 817552 (СССР). Способ дифракционной микрорентгенографии монокристаллов. / Ереванский государственный университет. Безирганиян П.А., Дрмеян Г.Р. // Б.И. 1981. № 12.
23. *Дрмеян Г.Р.* // Изв. НАН Армении и ГИУ Армении. 2003. Т. 56. № 3. С. 394.
24. *Drmeyan H.R.* // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2022. V. 16. № 4. P. 647. <https://doi.org/10.1134/S1027451022040255>
25. *Authier A.* // Acta Geologica et Geographica Universitatis Comenianae: Geologica. 1968. V. 14. P. 37.
26. *Takagi S.* // Acta Crystallogr. 1962. V. 15. P. 1311. <https://doi.org/10.1107/S0365110X62003473>
27. *Борн М., Вольф Э.* Основы оптики. М.: Наука, 1970. 721 с.
28. *Свешников А.Г., Тихонов А.Н.* Теория функции комплексной переменной. М.: Наука, 1967. 321 с.

Investigation of the Effect of Defocusing on Interference Patterns Obtained in X-Ray Three-Block Interferometers

H. R. Drmeyan^{1,*}, M. S. Vasilyan¹

¹*Institute of Applied Problems of Physics NAS of the Republic of Armenia, Yerevan, 0014 Armenia*

**e-mail: drm-henrik@mail.ru*

The results of studying the effect of defocusing on interference patterns obtained in X-ray three-block interferometers are presented. Three-block defocused interferometers without a thick block analyzer, with a thick block analyzer and with a separate thick block (enlarger) are designed, manufactured and tested. It is shown that fine structures of interference patterns obtained from three-block defocused interferometers are observed in cases when the interferometer analyzer block is thick or an enlarger is used (fourth thick block). Theoretical calculations show that in the presence of defocusing, as a result of superposition of beams on the input surface of the interferometer analyzer, an interference pattern is formed in the form of parallel fringes (lines) lying in the scattering plane. The coordinates of the maxima of the interference fringes (lines) and the period of the fringes are calculated in the cases without a thick crystal and in its presence, as well as the magnification factor. It has been experimentally proved that a thick crystal (enlarger crystal) does not introduce new information into the interference pattern, but only increases its size in the scattering plane.

Keywords: interferometer, defocusing, displacement band, fine structure, magnifier crystal.

УДК 548.47

КВАНТОВЫЙ РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ БЛОХОВСКИХ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ ЭЛЕКТРОНОВ СВЕРХВЫСОКОЙ ЭНЕРГИИ В ТОНКОЙ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛЕНКЕ

© 2024 г. С. М. Шкорняков*

*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 119333 Россия
e-mail: shkorniyakov@mail.ru

Поступила в редакцию 10.05.2023 г.

После доработки 30.07.2023 г.

Принята к публикации 30.07.2023 г.

Проведен расчет коэффициента отражения электронов сверхвысокой энергии (~1 МэВ) при их нормальном падении на тонкую монокристаллическую пленку. Показано, что и при столь высоких энергиях частиц заметно проявляется квантовый размерный эффект у сформировавшихся в пленке блоховских волн. Установлено, что при определенной энергии электронов возникают узкие брэгговские пики. Приведена формула, определяющая их положение и интенсивность на кривые отражения. Проведено сравнение коэффициентов отражения при средних, высоких и сверхвысоких энергиях частиц.

Ключевые слова: квантовый размерный эффект, дифракция электронов, тонкие монокристаллические пленки, поверхность, молекулярно-лучевая эпитаксия, блоховские волны.

DOI: 10.31857/S1028096024020166, **EDN:** ARXBWZ

ВВЕДЕНИЕ

Квантовый размерный эффект электронов в тонких пленках полупроводников и металлов, а также в квантовых точках — хорошо изученное явление, получившее в последнее время обширное практическое применение. Суть эффекта обусловлена волновыми свойствами электронов, взаимодействующих с различными твердотельными объектами. Когда характерные размеры объектов сравнимы с длиной волны частиц, тогда можно наблюдать различные проявления квантового размерного эффекта.

В частности, когда толщина твердотельной пленки порядка единиц нанометров, а энергия электронов порядка единиц электронвольт, при нормальном падении частиц на пленку возникает осцилляционная зависимость от энергии их коэффициентов прохождения T и отражения R . При большей энергии электронов, т.е. при меньшей длине волны, которая становится меньше межатомного расстояния, из-за шероховатости поверхности пленки эффект не может наблюдаться экспериментально.

Ситуация меняется, если использовать монокристаллическую пленку. Впервые четко на это указал, по-видимому, Шишидо [1]. Он теоретически рассматривал проявление квантового размерного эффекта при резонансном туннелировании электронов через два тонких диэлектрических барьера с тонкой монокристаллической пленкой между ними. При туннелировании энергия частиц порядка единиц электронвольт. А так как в [1] была рассмотрена монокристаллическая пленка, то при определенной энергии электронов в ней формируются блоховские волны с длинами от межатомного расстояния и вплоть до толщины пленки. Это существенно упрощает задачу экспериментатора. Проблема теоретического исследования эффекта с размерно-квантованной монокристаллической пленкой была рассмотрена в [2–5]. В [6, 7], например, подробно рассматривали процесс рассеяния в поле одномерного ограниченного периодического потенциала. В дальнейшем вышли монографии и учебники, посвященные описанию размерных эффектов в твердых телах (например, [8–10]), и возникло целое направление в науке — нанотехнология. Ее последние достижения — создание гибких,

свободных монокристаллических поверхностей большой площади толщиной в один или несколько атомов на основе графена или других слоистых материалов [11] и конструирование различных приборов на их базе. Удалось также добиться заметных успехов в получении и использовании различных гетероструктур [12].

Все упомянутые выше явления касаются электронов с энергией порядка единиц электронвольт. В [13] теоретически было показано, что квантовый размерный эффект можно наблюдать при средних энергиях частиц (порядка 10 кэВ), а в [14] – при высоких (порядка 100 кэВ). Дело в том, что при рассеянии электронов как низких, так и высоких энергий в поле периодического одномерного потенциала монокристаллической пленки в ней формируются блоховские волны. В определенных узких диапазонах энергии электроны в кристалле распространяться не могут. Эти диапазоны соответствуют условию брэгговского отражения. В зонной картине, принятой в теории твердого тела, им соответствуют запрещенные зоны. Между ними существуют широкие разрешенные зоны, движение электронов в которых описывается блоховскими волновыми функциями, их длина волны изменяется в каждой разрешенной зоне от межплоскостного расстояния до поперечной толщины пленки. Поэтому создаются благоприятные условия для экспериментального наблюдения эффекта и при высоких энергиях.

В настоящей работе проведен расчет размерных эффектов при сверхвысокой энергии электронов (порядка 1 МэВ). Показано, что и при таких высоких энергиях они имеют место. Конечно, термин “сверхвысокая энергия” правомерен для энергии электронов, рассматриваемых в электронной микроскопии. Применительно к ускорительной технике он таковым не является. Для наблюдения квантового размерного эффекта можно использовать электроны каких угодно высоких энергий. Ограничения определяются механическим разрушением пленки. Нужно только подобрать соответствующую ее толщину. Ниже расчет сделан для толщины 1500 Å.

ВЫБОР МОДЕЛИ РАССЕЯНИЯ И РАСЧЕТНЫЕ ФОРМУЛЫ

В качестве электростатического потенциала в монокристаллической пленке была выбрана одномерная модель из периодической гребенки δ-функций (рис. 1). Гребенка моделирует сечение плоскостей пленки, параллельных ее поверхности. Одномерный потенциал довольно точно отражает суть явления.

Аналитически потенциальная энергия электрона в решетке задается следующим уравнением:

$$V(x) = -V_0 + \frac{\hbar^2}{2m} cU \sum_1^N \delta(x - c(n-1)),$$

$$\text{для } -\frac{c}{2} \leq x \leq cN - \frac{c}{2},$$

$$V(x) = 0, \text{ для } x < -\frac{c}{2}, x > cN - \frac{c}{2}.$$

Здесь c – период одномерной решетки, N – число периодов в ней, т.е. количество плоскостей в пленке, параллельных ее поверхности, $V_0 > 0$ – высота потенциальной ступеньки на границах пленки, $\delta(x)$ – дельта-функция Дирака, $U = 2\pi\gamma/c^2$ – “мощность” потенциала δ-функции, γ – безразмерный параметр модели, \hbar – постоянная Планка, m – масса электрона, x – координата по оси, перпендикулярной поверхности пленки.

Решая стационарное уравнение Шредингера с этим потенциалом, получаем следующие выражения для коэффициентов прохождения T и отражения R [15]:

$$T = t^* = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \left(\frac{\lambda}{k} \operatorname{tg} \frac{kc}{2} \operatorname{ctg} \frac{\mu c}{2} - \frac{k}{\lambda} \operatorname{ctg} \frac{kc}{2} \operatorname{tg} \frac{\mu c}{2} \right)^2 \sin^2 \mu c N},$$

где модуль блоховского волнового вектора μ определяется из уравнения дисперсии

$$\cos \mu c = \cos kc + \frac{cU}{2k} \sin kc,$$

k – модуль волнового вектора электрона в области с потенциальной энергией $-V_0$, $\lambda = \pi\sqrt{0.0268E_1}$,

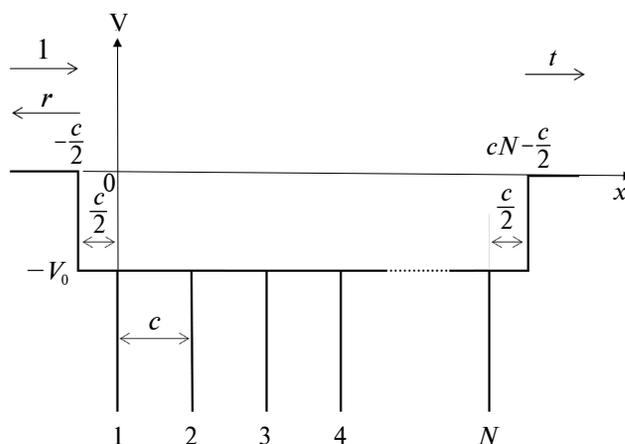


Рис. 1. Схема потенциальной энергии электрона в пленке: V_0 – средняя внутренняя энергия; N – число параллельных поверхности монослоев в пленке; c – период одномерной решетки; t – амплитуда прошедшей волны; r – амплитуда отраженной волны.

$k = \pi\sqrt{0.0268(E_1 + V_0)}$, где $E_1 = (\sin^2(\alpha\pi/180))E$ – нормальная составляющая энергии электронов E падающего пучка [эВ], V_0 – величина потенциального скачка на границах пленки [эВ], α – угол скольжения [град], λ и k – модули волновых векторов [Å^{-1}]. Коэффициент отражения $R = 1 - T$. Здесь следует отметить, что множитель 0.0268 в выражениях для λ и k , приведенных выше, имеет размерность [$\text{Å}^{-2}\cdot\text{эВ}^{-1}$]. Подробные рекомендации к вычислительному алгоритму в случае, когда правая часть уравнения дисперсии (3) становится больше единицы, даны в [15].

Так как проводим расчет при сверхвысоких энергиях электронов, можно не учитывать скачок потенциала на границах пленки, т.е. положить $V_0 = 0$. Тогда $k = \lambda$, и, переходя от половинных углов в аргументах tg и ctg к целым из (11), получим:

$$T = \frac{1}{1 + \frac{1}{4}\left(\text{tg}\frac{kc}{2}\text{ctg}\frac{\mu c}{2} - \text{ctg}\frac{kc}{2}\text{tg}\frac{\mu c}{2}\right)^2 \sin^2 \mu c N} = \frac{1}{1 + \frac{1}{4}(\cos \mu c - \cos kc)^2 \sin^2 \mu c N} = \frac{1}{1 + \left(\frac{cU}{2k}\right)^2 \frac{\sin^2 \mu c N}{\sin^2 \mu c}}. \quad (4)$$

Последнее равенство следует из (12). В результате получили формулу (9) из [1], что является косвенной проверкой формулы (11) данной работы.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведен рассчитанный график зависимости коэффициента отражения R от энергии падающих электронов E в диапазоне около 1 МэВ. Значения параметров следующие: $c = 5 \text{ Å}$, $y = -2$, $V_0 = 0$, $N = 300$. Видим, что наблюдаются дифракционные пики разной интенсивности, расстояние между которыми соответствует закону, полученному в [15]:

$$\Delta E_n \approx \frac{2\sqrt{E_n}}{\sqrt{0.0268c^2}}. \quad (5)$$

где $\Delta E_n = E_{n+1} - E_n$, E_n обозначает энергию, соответствующую номеру рефлекса n , c – период одномерной решетки [Å], 0.0268, как говорилось выше, – размерный числовой множитель [$\text{Å}^{-2}\cdot\text{эВ}^{-1}$].

Здесь следует отметить, что появление узких резонансных пиков вовсе не связано с квантовым размерным эффектом, а обусловлено известной формулой Вульфа–Брэгга:

$$2d\sin\alpha = n\lambda. \quad (6)$$

Однако при нормальном падении синус угла скольжения, присутствующий в оригинальной формуле Вульфа–Брэгга, равен единице, и параметром в условии резонанса остается длина волны излучения, которая и определяется его энергией. Так как в рассматриваемом случае межплоскостное расстояние $d = c$ и $\lambda = 2\pi/k$, формула Вульфа–Брэгга записывается как

$$kc = \pi n. \quad (7)$$

Из нее в [15] выводится формула (5) для расстояний между пиками.

Выведем также формулу для интенсивности брэгговских пиков. Так как их положение определяется условием (7), подставляя его в формулу (4) и дважды дифференцируя по правилу Лопиталья числитель и знаменатель дроби в знаменателе правой части уравнения (4) при условии (7), получим:

$$T = \frac{1}{1 + \left(\frac{cU}{2k}\right)^2 N^2}, \quad (8)$$

откуда

$$R = 1 - T = \frac{\left(\frac{cU}{2k}\right)^2 N^2}{1 + \left(\frac{cU}{2k}\right)^2 N^2}. \quad (9)$$

Видим, что высота пиков не зависит от их номера n . Кроме того они почти равны между собой и близки к единице. Поэтому их неравенство на рис. 2 вызвано недостаточно малым шагом по оси

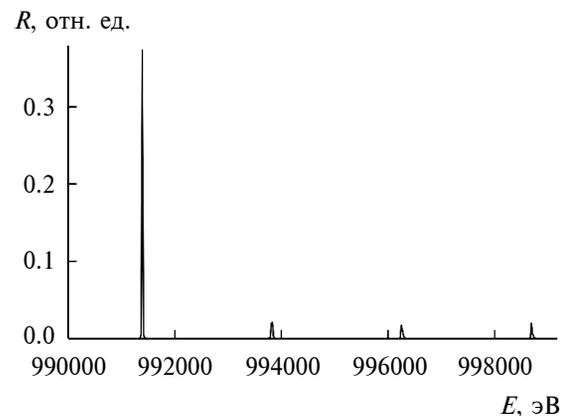


Рис. 2. График зависимости коэффициента отражения R от энергии падающих электронов E в диапазоне около 1 МэВ. Параметры: $c = 5 \text{ Å}$, $y = -2$, $V_0 = 0$, $N = 300$.

у при расчетах на компьютере, т.е. малым разрешением. И в случае полубесконечного кристалла эти пики будут присутствовать. Квантовый же размерный эффект проявляется только в пленках конечной толщины в виде гармонических осцилляций интенсивности отраженного пучка между брэгговскими пиками.

На рис. 3 представлена зависимость коэффициента отражения от энергии падающих электронов в увеличенном по оси ординат масштабе. Можно заметить у оснований пиков осцилляции интенсивности, которые четко выявляются при еще большем увеличении масштаба как по оси x , так и по оси y (рис. 4). Они и характеризуют квантовый размерный эффект в монокристаллической пленке. Количество максимумов интенсивности между брэгговскими пиками равно $N - 2$.

На рис. 5 приведены кривые $R(E)$ для трех диапазонов энергии падающих электронов. Сравнивая графики, полученные ранее для рассеяния электронов средней [14] (рис. 5а) и высокой [15] (рис. 5б) энергий с полученными в настоящей ра-

боте (рис. 5в), видим, что как качественно, так и количественно они близки. Основываясь на этом, можно сделать вывод, что квантовый размерный эффект в монокристаллической пленке, соответствующий данной экспериментальной ситуации, можно наблюдать при любой энергии падающих электронов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен расчет коэффициента отражения электронов, падающих нормально на тонкую монокристаллическую пленку. Показано, что и при сверхвысоких энергиях частиц (порядка 1 МэВ) проявляется квантовый размерный эффект. Ранее этот факт не был известен. Считалось, что эффект наблюдается только в случае

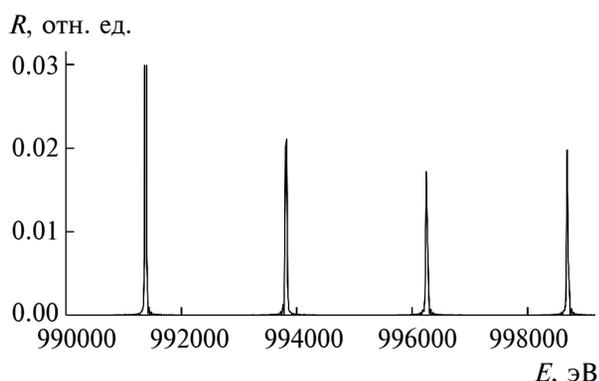


Рис. 3. Зависимость коэффициента отражения R от энергии падающих электронов E в диапазоне около 1 МэВ в увеличенном масштабе по оси ординат.

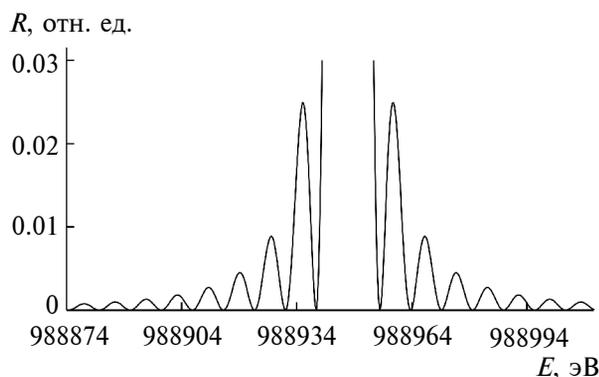


Рис. 4. Зависимость коэффициента отражения R от энергии падающих электронов E в диапазоне около 1 МэВ при еще большем увеличении масштаба как по оси x , так и по оси y .

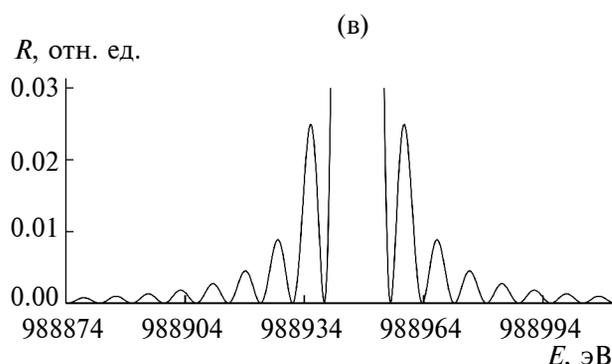
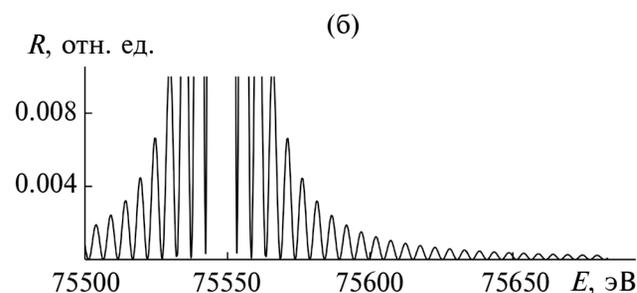
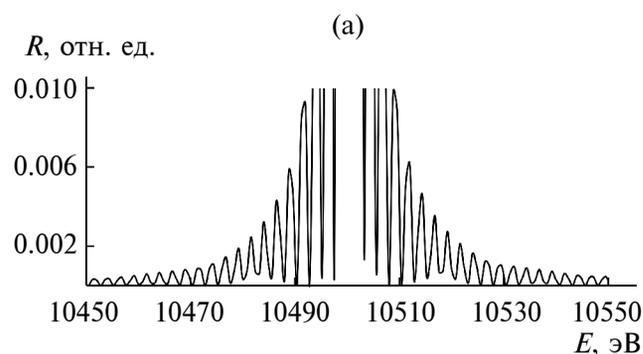


Рис. 5. Кривые $R(E)$ для трех диапазонов энергии падающих электронов: а – средней; б – высокой; в – сверхвысокой.

электронов низкой энергии, и его действительно наблюдали в туннельных экспериментах, где это требование выполняется. В монокристаллической же пленке формируются блоховские волны, длина которых изменяется от периода одномерной решетки и до толщины пленки. Это существенно ослабляет требования к объекту исследования и делает принципиально возможным наблюдение эффекта. Также следует отметить, что ранее при построении теории дифракции электронов средней и высокой энергии от монокристаллических пленок не учитывали отражение от второй границы пленки (считали, что оно мало, и им пренебрегали) [16]. Его учет приводит к возникновению квантового размерного эффекта при рассеянии электронов на пленке.

Два последних фактора, на которые впервые обращено внимание в настоящей работе, ранее не учитывали ни в теоретических моделях эффекта, ни при его экспериментальном исследовании. Показано, что на кривой отражения присутствуют брэгговские пики. Выполнена оценка расстояния между ними и их интенсивности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shishido F.* // Tech. Rep. ISSP. Ser. A. 1973. № 616. P. 1.
2. *Пшеничнов Е.А.* // ФТТ. 1962. Т. 4. Вып. 5. С. 1113.
3. *Schnupp P.* // Phys. Stat. Sol. 1967. V. 21. P. 567.
4. *Schnupp P.* // Solid State Electron. 1967. V. 10. P. 785.
5. *Lopez-Cruz E., Helman J.S.* // Phys. Rev. B. 1974. V. 6. № 4. P. 1751.
6. *Van Rossum M.C.W., Nieuwenhuizen Th.M.* // Rev. Mod. Phys. 1999. V. 71. № 1. P. 313.
7. *Barra F., Gaspard P.* // J. Phys. A. 1999. V. 32. P. 3357.
8. *Драгунов В.П., Неизвестный И.Г., Гридчин В.Ф.* Основы наноэлектроники. М.: Физматкнига-Логос, 2006. 494 с.
9. *Шука А.А.* Наноэлектроника. М.: Физматкнига, 2007. 463 с.
10. *Мартинес-Дуарт Дж М., Мартин-Палма Р Дж., Агулло-Руеда Ф.* Нанотехнологии для микро - и оптоэлектроники. Сер. Мир материалов и технологий. М.: Техносфера, 2007. 367 с.
11. *Li J., Chen M., Samad A. et al.* // Nat. Mater. 2022. V. 21. P. 740.
12. *Hoang A.T., Hu L., Katiyar A.K., Ahn J.-H.* // Matter. 2022. V. 5. P. 4116.
13. *Шкорняков С.М.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2022. № 2. С. 104. <https://doi.org/10.31857/S1028096022020121> (*Shkornyakov S.M.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2022. V. 16. №1. P. 181. <https://doi.org/10.1134/S1027451022010311>)
14. *Шкорняков С.М.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2022. № 8. С. 102. <https://doi.org/10.31857/S1028096022080143> (*Shkornyakov S.M.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2022. V.16. № 4. P. 653. <https://doi.org/10.1134/S1027451022040334>)
15. *Шкорняков С.М.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 6. С. 83. <https://doi.org/10.7868/S020735281706018X> (*Shkornyakov S.M.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2017. V. 11. № 3. P. 650. <https://doi.org/10.1134/S1027451017030351>)
16. *Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэлан М.* Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир, 1968. 574 с. (*Hirsch P.B., Howie A., Nicholson R.B., Pashley D.W., Whelan M.J.* Electron Microscopy of Thin Crystals. London, Butterworths, 1965.)

Quantum Size Effect of Bloch Wave Functions of Ultra-High Energy Electrons in a Thin Single-Crystal Film

S. M. Shkornyakov*

Shubnikov Institute of Crystallography FSRC "Crystallography and Photonics" RAS, Moscow, 119333 Russia
*e-mail: shkornyakov@mail.ru

The reflection coefficient of ultra-high-energy electrons (~1 MeV) at their normal incidence on a thin single-crystal film is calculated. It is shown that even at such high particle energies, the quantum size effect of the Bloch waves formed in the film is noticeably manifested. Narrow Bragg reflection peaks are found to appear at certain electron energies. A formula is given that determines their position and intensity on the reflection curve. A comparison is made of reflection coefficients at medium, high and ultra-high particle energies.

Keywords: quantum size effect, electron diffraction, thin single-crystal films, surface, molecular beam epitaxy, Bloch waves.