

Том 126, Номер 2

ISSN 0015-3230

Февраль 2025



ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 126, номер 2, 2025

Электрические и магнитные свойства

- Магнитное состояние ванадия в халькогениде V_7Se_8
*Н. А. Уткин, М. Е. Кашикова, Ю. В. Пискунов, А. Г. Смольников,
В. В. Оглобличев, А. Ф. Садыков, А. П. Геращенко, Н. В. Селезнева, Н. В. Баранов* 131
- Распределение спиновой и зарядовой плотности в дихалькогениде VSe_2 по данным ЯМР ^{51}V
*А. Г. Смольников, Н. А. Уткин, М. Е. Кашикова, Ю. В. Пискунов,
В. В. Оглобличев, А. Ф. Садыков, А. П. Геращенко* 140
- Нетермодинамическая теория среднего поля ансамбля
взаимодействующих квантовых объектов
Е. В. Розенфельд, Н. В. Мушников 151
- Особенности спектра обменных спиновых волн в планарных
композитах $FeNi/Dy/FeNi$ в области температур 4–300 К
Р. С. Исхаков, И. Г. Вазенина, С. В. Столяр, В. Ю. Яковчук 160

Структура, фазовые превращения и диффузия

- Оценка разупорядочения и определение массовой плотности
ионно-модифицированных тонких углеродных пленок методом РФЭС
Т. С. Картапова, Ф. З. Гильмутдинов 169
- Влияние температуры азотирования на формирование
поверхностных слоев ванадий-титанового сплава $Ti-6Al-4V$
*В. Л. Воробьев, В. С. Гладышева, С. Г. Быстров,
П. В. Быков, В. Я. Баянкин, А. Л. Ульянов* 176
- Влияние облучения ионами He^+ на ширину интерфейсов
в тонкопленочных Co/Pt терагерцовых спинтронных источниках
*И. А. Антонов, Р. В. Горев, Ю. А. Дудин, Е. А. Караштин, Д. С. Королев,
И. Ю. Пашенькин, М. В. Сапожников, П. А. Юнин* 186
- Моделирование диффузии радиационных дефектов со смешанным
 $1D/3D$ -механизмом в упругих полях на примере ОЦК-металлов Fe и V
Д. Н. Демидов, А. Б. Сивак 192
- Динамический механизм бокового роста тонкопластинчатых кристаллов мартенсита
в железоникелевых сплавах в условиях внешнего растягивающего напряжения
Н. М. Кащенко, М. П. Кащенко, В. Г. Чащина 203
- Спин-орбитальное взаимодействие в наноструктурах золота
Е. Р. Созыкина, С. А. Созыкин 210

Прочность и пластичность

- Термическая стабильность электропроводности и механических свойств
тонких проводов из алюминиевых сплавов $Al-0.25\%Zr-(Si, Er, Hf, Nb)$
*Я. С. Шадрина, А. А. Бобров, А. В. Нохрин, Н. Н. Берендеев,
В. И. Копылов, В. Н. Чувильдеев, Н. Ю. Табачкова* 218
- Дислокационная структура и активность пластически деформируемых сред
Л. Б. Зуев, С. А. Баранникова, В. И. Данилов 229
- Захват дейтерия в материале сварного шва малоактивируемой
ферритно-мартенситной стали ЭК-181
А. В. Голубева, А. П. Персианова, В. С. Ефимов, Н. П. Бобырь, В. М. Чернов 239

Contents

Vol. 126, No. 2, 2025

Electrical and Magnetic Properties

Magnetic state of vanadium in chalcogenide V_7Se_8 <i>N. A. Utkin, M. E. Kashnikova, Yu. V. Piskunov, A. G. Smolnikov, V. V. Ogloblichev, A. F. Sadykov, A. P. Gerashchenko, N. V. Selezneva, and N. V. Baranov</i>	131
Charge and spin density distribution in VSe_2 dichalcogenide according to NMR ^{51}V data <i>A. G. Smolnikov, N. A. Utkin, M. E. Kashnikova, Yu. V. Piskunov, V. V. Ogloblichev, A. F. Sadykov, and A. P. Gerashchenko</i>	140
Mean-field theory of non-thermodynamic phase transitions for an ensemble of interacting quantum objects <i>E. V. Rozenfeld and N. V. Mushnikov</i>	151
Features of the spectrum of exchange spin waves in planar Fe Ni/Dy/Fe Ni composites in the temperature range 4–300 K <i>R. S. Iskhakov, I. G. Vazhenina, S. V. Stolyar, and V. Yu Yakovchuk</i>	160

Structure, Phase Transformations, and Diffusion

Evaluation of disorder and determination of mass density of ion-modified thin carbon films by XPS <i>T. S. Kartapova and F. Z. Gil'mutdinov</i>	169
The effect of nitriding temperature on the formation of surface layers of vanadium-titanium alloy Ti–6Al–4V <i>V. L. Vorobyev, V. S. Gladysheva, S. G. Bystrov, P. V. Bykov, V. Ya. Bayankin, and A. L. Ulyanov</i>	176
Effect of He^+ ion irradiation on interface width in thin-film Co/Pt terahertz spintronic sources <i>I. A. Antonov, R. V. Gorev, Yu. A. Dudin, E. A. Karashtin, D. S. Korolev, I. Yu. Pashenkin, M. V. Sapozhnikov, and P. A. Yunin</i>	186
Modelling mixed 1D/3D diffusion of radiation defects in elastic fields: case study on bcc metals Fe and V <i>D. N. Demidov and A. B. Sivak</i>	192
Dynamic mechanism of lateral growth of thin-lamellar martensite crystals in iron-nickel alloys under external tensile stress <i>N. M. Kashchenko, M. P. Kashchenko, and V. G. Chashchina</i>	203
Spin-orbit coupling in gold nanostructures <i>E. R. Sozykina and S. A. Sozykin</i>	210

Strength and Plasticity

Thermal stability of electrical conductivity and mechanical properties of thin wires from aluminum alloys Al–0.25%Zr–(Si, Er, Hf, Nb) <i>Ya. S. Shadrina, A. A. Bobrov, A. V. Nokhrin, N. N. Berendeev, V. I. Kopylov, V. N. Chuvildeev, and N. Y. Tabachkova</i>	218
Dislocation structure and an activity of plastic deforming media <i>L. B. Zuev, S. A. Barannikova, and V. I. Danilov</i>	229
Deuterium retention in the material of welded seam RAFM steel EK-181 (Rusfer) <i>A. V. Golubeva, A. P. Persianova, V. S. Efimov, N. P. Bobyr, and V. M. Chernov</i>	239

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.621

МАГНИТНОЕ СОСТОЯНИЕ ВАНАДИЯ В ХАЛЬКОГЕНИДЕ V_7Se_8

© 2025 г. Н. А. Уткин^{a, b}, М. Е. Кашникова^{a, b}, Ю. В. Пискунов^{a, *}, А. Г. Смольников^a,
В. В. Оглобличев^a, А. Ф. Садыков^a, А. П. Геращенко^a, Н. В. Селезнева^b, Н. В. Баранов^{a, b}

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

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

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

Поступила в редакцию 30.09.2024 г.

После доработки 20.11.2024 г.

Принята к публикации 02.12.2024 г.

Выполнено исследование структурных и магнитных свойств халькогенида V_7Se_8 с помощью рентгеновской дифрактометрии, измерений намагниченности и спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ^{51}V . Обнаружено упорядочение вакансий в катионных слоях ванадия с образованием суперструктуры 4С-типа. Оценено значение эффективного магнитного момента ионов ванадия, равное $\mu_{\text{эфф}} = 0.35 \mu_B$. Выявлены существенные локальные зарядовые и магнитные неоднородности соединения V_7Se_8 . Из температурных зависимостей магнитного сдвига линии ЯМР ^{51}V и восприимчивости $\chi(T)$ в V_7Se_8 оценена константа сверхтонкого взаимодействия в ионах ванадия. Совместный анализ данных по сдвигам линии ЯМР и скорости спин-решеточной релаксации ^{51}V показал, что 3d-электроны ванадия находятся в коллективизированном состоянии. В то же время с понижением температуры в системе V_7Se_8 развиваются антиферромагнитные корреляции между магнитными моментами ванадия в соседних слоях.

Ключевые слова: халькогениды переходных металлов, ядерный магнитный резонанс, спин-решеточная релаксация, сверхтонкие поля

DOI: 10.31857/S0015323025020017, **EDN:** AZLXRI

ВВЕДЕНИЕ

Халькогенид ванадия V_7Se_8 относится к классу катион-дефицитных слоистых соединений M_7X_8 , где М — атом переходного металла, Х — двухвалентный анион VI группы таблицы Менделеева S, Se, Te. Для этих соединений характерно наличие вакансий в катионных слоях, а также образование разных сверхструктур в результате упорядочения вакансий и М атомов в слоях. Вакансии в соединениях M_7X_8 со структурой типа NiAs распределяются в каждом втором базисном слое атомов переходных металлов, что является основным принципом формирования этих сверхструктур (см. рис. 1).

Интерес к системам M_7X_8 обусловлен тем, что соединения этой группы халькогенидов Fe_7S_8 и Fe_7Se_8 являются ферромагнетиками с высокими температурами Кюри 588–598 К [1, 2] и 450–483 К [3, 4] соответственно. Магнитные моменты железа в этих соединениях упорядочены ферромагнитно внутри слоев, а взаимодействие

между слоями является антиферромагнитным. Из-за наличия вакансий в каждом втором слое магнитные моменты не скомпенсированы полностью, что и приводит к существованию результирующей намагниченности и ферромагнетизму этих соединений [2, 5]. В попытках дальнейшего улучшения магнитных свойств Fe_7S_8 и Fe_7Se_8 были проведены исследования влияния замещения железа атомами других 3d-элементов: титана, ванадия, хрома, марганца, кобальта и никеля.

В работе [6] проведено исследование влияния замещения железа в соединении Fe_7Se_8 от 3 до 10 ат. % атомами Ti, V, Cr, Mn, Co и Ni. Показано, что наличие даже небольшого количества атомов переходных металлов приводит к сильным изменениям магнитных свойств. Так, при замещении железа титаном или ванадием до 10 ат. % происходит понижение эффективного магнитного момента железа от 5.8 до 4 μ_B . Аналогичная тенденция наблюдается в поведении $\mu_{\text{эфф}}$ при замещении до 10 ат. % атомами кобальта или никеля. Замещение по катионной

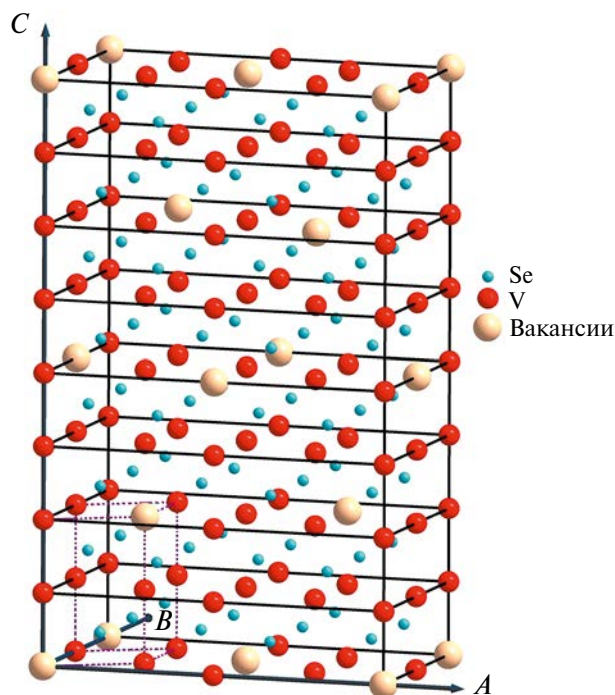


Рис. 1. Элементарная ячейка 4C-сверхструктуры соединения V_7Se_8 . Пунктирными линиями показана базисная элементарная ячейка.

подрешетке атомами хрома или марганца практически не влияет на магнитное состояние ионов железа. Анализ экспериментальных данных показал, что для объяснения изменения магнитного состояния в таких системах нельзя опираться ни на модель полностью локализованных моментов, ни на модель коллективизированных электронов [6].

Причина сильной концентрационной зависимости T_C и намагниченности в $Fe_{7-x}V_xSe_8$ до конца не выяснена. Непонятно, связана ли она с коллективизацией $3d$ -электронов ионов железа и/или с переходом ионов Fe из высокоспинового в низкоспиновое состояние из-за изменения кристаллического поля при изменении параметров решетки. Нельзя также исключить и того, что ионы ванадия, обладая малым моментом, выступают в качестве разбавителя магнитной подсистемы железа. Именно такая причина уменьшения T_C и намагниченности при замещении железа слабомagnetным кобальтом была обнаружена нами в $Fe_{7-x}Co_xSe_8$ в работах [7, 8]. Так или иначе, для выяснения магнитного состояния ионов ванадия необходимо исследовать состав с полным замещением ионов железа ванадием.

В данной работе нами было выполнено исследование структурных и магнитных свойств соединения V_7Se_8 посредством рентгенографии, ЯМР ^{51}V и измерения магнитной восприимчивости.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Поликристаллический образец V_7Se_8 был получен методом твердофазных реакций в вакуумированной кварцевой ампуле. Исходные материалы: ванадий (чистота 99.95 %), селен марки “особо чистый” (чистота 99.999 %). Ампулу медленно нагревали в печи со скоростью около $15^\circ C/час$ до температуры $800^\circ C$ с промежуточными выдержками при $200^\circ C$, $400^\circ C$ и $600^\circ C$ в течение суток при каждой температуре. Затем образец отжигали при температуре $800^\circ C$ в течение 2 недель. Далее следовали три гомогенизационных отжига (каждый в течение недели) в вакуумированной кварцевой ампуле при $750^\circ C$. Перед каждым отжигом образец перетирали и спрессовывали в таблетку. Такой способ позволил получить однородный однофазный материал.

Анализ фазового состава и исследование кристаллической структуры проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance с использованием позиционно-чувствительного детектора LynxEye ($CuK\alpha_{1,2}$ -излучение). Экспериментальные и рассчитанные дифрактограммы соединения V_7Se_8 представлены на рис. 2. Рентгеноструктурный анализ показал, что соединение V_7Se_8 имеет слоистую кристаллическую структуру типа NiAs, кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа $F2/m$) с параметрами элементарной ячейки: $a = 12.463(4) \text{ \AA}$, $b = 7.079(4) \text{ \AA}$, $c = 23.900(3) \text{ \AA}$, $\beta = 90.961(3)^\circ$. Выяснено, что соединение V_7Se_8 обладает сверхструктурой 4C [$a_0 2\sqrt{3} \times 2a_0 \times 4c_0$], где a_0 и c_0 являются параметрами базовой гексагональной ячейки NiAs.

Полевые и температурные зависимости намагниченности V_7Se_8 измеряли на установке

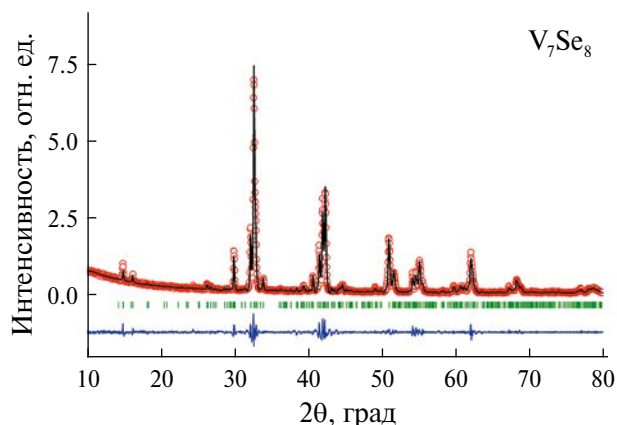


Рис. 2. Дифрактограмма соединения V_7Se_8 (пр. группа $F2/m$). Символы — наблюдаемые интенсивности, сплошная линия — расчет, внизу — разностная кривая между наблюдаемыми и рассчитанными интенсивностями. Штрихами показано положение рефлексов в структуре, описываемой пространственной группой $F2/m$.

MPMS SQUID XL7 (Quantum Design) в интервале температур от 2 К до 350 К в магнитных полях до 70 кЭ. ЯМР-измерения на ядрах ^{51}V выполнены на импульсном спектрометре во внешнем магнитном поле $H_0 = 92.8$ кЭ в диапазоне температур от 20 до 300 К. Для исключения ЯМР-сигналов от металлической меди использована резонансная катушка из серебра. ЯМР-спектры на ядрах ^{51}V получены с использованием стандартной методики спинового эха $p - t_{del} - 2p - t_{del} - echo$. Длительность первого импульса выбирали $p = 1$ мкс, мощность радиочастотного усилителя — $N = 300$ Вт. Задержка между импульсами $t_{del} = 20$ мкс. Спектры ЯМР на ядрах ^{51}V , представленные в работе, являются суммой фурье-преобразований *echo*-сигналов, накопленных в требуемом частотном диапазоне с шагом $\Delta\nu = 100$ кГц. Скорость ядерной спин-решеточной релаксации T_1^{-1} измеряли с использованием методики инвертирования и последующего восстановления ядерной намагниченности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ V_7Se_8 в температурном интервале от 2 до 350 К представлена на рис. 3. На вставке для наглядности $\chi(T)$ в диапазоне $T = 75 - 350$ К показана в другом масштабе. Как видно из рисунка, зависимость $\chi(T)$ в исследуемом халькогените хорошо описывается законом Кюри–Вейса (сплошная линия на вставке рисунка):

$$\chi(T) = C/(T - \theta) + \chi_0, \quad (1)$$

где C — постоянная Кюри, θ — парамагнитная температура Кюри. Величина $\chi_0 = \chi_{dia} + \chi_p + \chi_{orb}$ представляет собой сумму независимых от температуры вкладов, определяемых, соответственно, диамагнетизмом заполненных электронных оболочек, парамагнетизмом свободных носителей заряда (парамагнетизм Паули) и частичным размораживанием орбитальных моментов $3d$ -электронов ванадия. Значение $\chi_0 = 5.14 \times 10^{-4}$ едм/Э·моль было найдено из экстраполяции зависимости χ от обратной температуры $1/T$ в область $1/T \rightarrow 0$, что соответствует $T \rightarrow \infty$ (см. вставку на рис. 4). На рис. 4 показана зависимость величины $\frac{1}{\chi - \chi_0} = \frac{1}{C}T - \frac{\theta}{C}$ от температуры. Аппроксимация этой зависимости прямой линией легко позволяет получить следующие значения $C = 0.0155$ едм К/Э·моль, $\theta = -1.5$ К. Из $C = \frac{N_A \mu_{эфф}^2}{3k_B}$ находим $\mu_{эфф} = 0.35 \mu_B$. Близкие данному значению эффективного

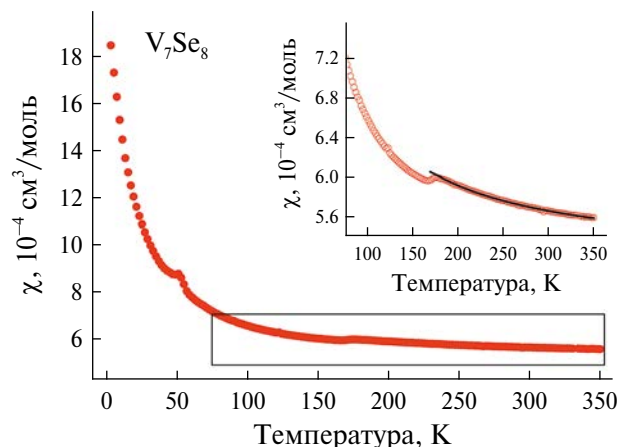


Рис. 3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ в V_7Se_8 , измеренная во внешнем магнитном поле $H = 10$ кЭ. На вставке представлена зависимость $\chi(T)$ в диапазоне температур $T = 75 - 350$ К. Сплошная линия — результат аппроксимации экспериментальных данных выражением $\chi(T) = C/(T - \theta) + \chi_0$.

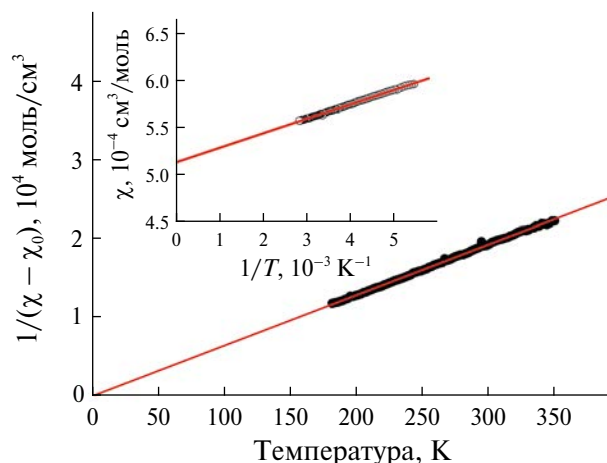


Рис. 4. Зависимость величины $1/(\chi - \chi_0)$ от температуры. Сплошная линия — аппроксимация данных прямой линией. На вставке зависимость магнитной восприимчивости от обратной температуры $1/T$.

момента величины $\mu_{эфф}^{Co} = 0.20 \mu_B$ и $\mu_{эфф}^{Co} = 0.36 \mu_B$ были ранее получены нами для ионов кобальта в соединениях Co_7Se_8 и $Fe_4Co_3Se_8$ соответственно [7, 8]. Как видно из рисунка, в температурной зависимости восприимчивости наблюдаются аномалии вблизи температур 50 К и 175 К. В работе [9] при этих же температурах наблюдали аномалии в поведении коэффициента линейного теплового расширения и электросопротивления в халькогените V_7Se_8 . Автор связал эти аномалии с возможными структурными фазовыми переходами в соединении, не конкретизируя, однако, детали данных переходов. Для того, чтобы точно и детально описать структуру соединений до

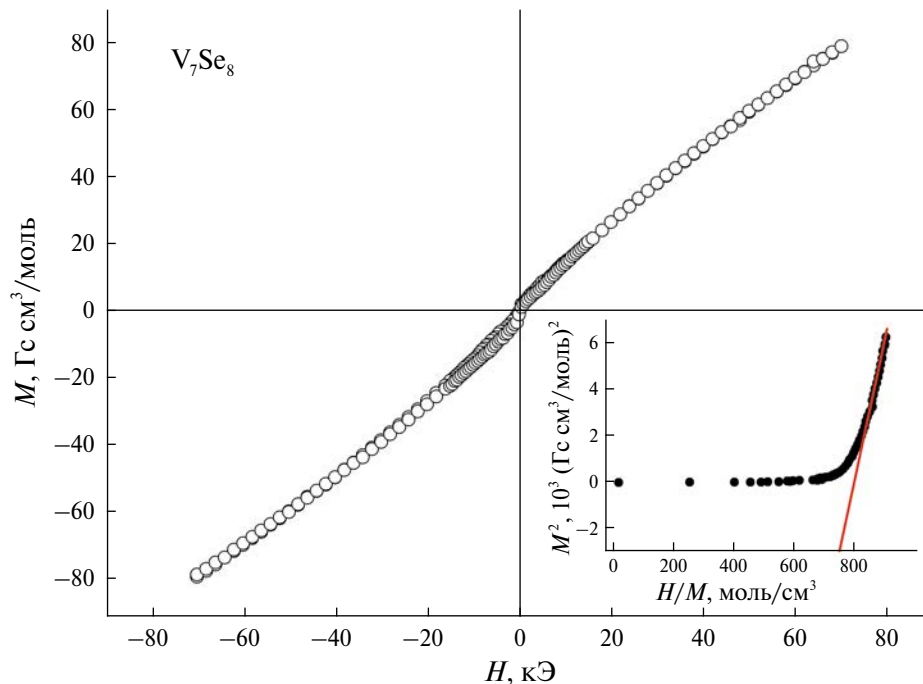


Рис. 5. Полевая зависимость намагниченности соединения V_7Se_8 при температуре 2 К. На вставке представлен график Белова–Аррота. Сплошная линия аппроксимирует высокополевую линейную часть зависимости.

и после перехода и выделить основные факторы, определяющие картину структурных изменений, необходимо провести эксперименты по низкотемпературной рентгенографии.

Рис. 5 демонстрирует полевую зависимость намагниченности образца V_7Se_8 , измеренную вплоть до $H = 70$ кЭ. Как видим, гистерезис практически отсутствует; небольшая спонтанная намагниченность, по-видимому, обусловлена присутствием примесной магнитной фазы в

образце, объем которой не превышает 1–2 %, поскольку не выявляется рентгеновской дифракцией. Таким образом, измерение температурной зависимости магнитной восприимчивости и полевой зависимости намагниченности свидетельствуют о том, что основная фаза образца V_7Se_8 в интервале температур от 2 К до 300 К является парамагнитной. Для определения возможной спонтанной намагниченности в основной фазе V_7Se_8 был использован метод Белова–Аррота. На вставке рис. 5 приведена зависимость квадрата намагниченности M^2 от величины отношения H/M . Экстраполяция прямолинейного высокополевого участка (показан линией на рисунке) этой зависимости к $H/M = 0$ приводит к явно отрицательному значению M^2 . Это говорит о том, что спонтанная намагниченность в нулевом поле в основной фазе V_7Se_8 отсутствует.

На рис. 6 представлен спектр ЯМР ядер ^{51}V в поликристаллическом образце V_7Se_8 , полученный при $T = 293$ К во внешнем магнитном поле $H_0 = 92.8$ кЭ. Ядро изотопа ^{51}V обладает спином $^{51}I = 7/2$ и электрическим квадрупольным моментом $e^{51}Q = -0.051 \cdot 10^{-24}$ см². В случае симметрии кристаллической решетки ниже кубической ЯМР-спектр ядер со спином $I = 7/2$ представляет собой набор из $2I = 7$ линий. Одна из линий соответствует центральному переходу ($m = -1/2 \leftrightarrow +1/2$), а 6 других – сателлитным переходам ($m = \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$), ($m = \pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$)

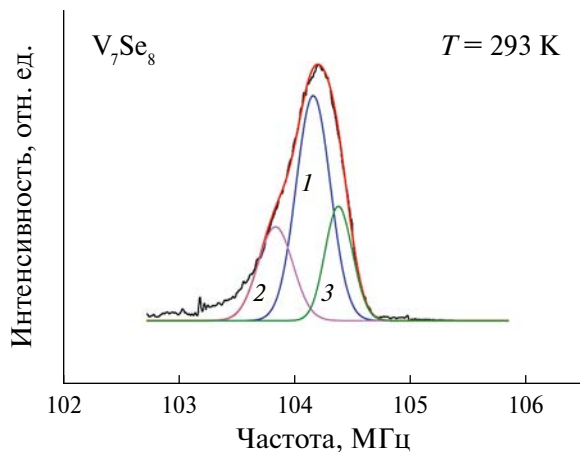


Рис. 6. Спектр ЯМР ядер ^{51}V в поликристаллическом образце V_7Se_8 в магнитном поле $H_0 = 92.8$ кЭ при температуре $T = 293$ К и результат моделирования экспериментального спектра набором из трех резонансных линий 1–3.

и ($m = \pm 7/2 \leftrightarrow \pm 5/2$). В спектре на рис. 6 разрешенных сателлитных линий не наблюдается. Очевидно, это связано со значительным магнитным уширением спектра ЯМР ^{51}V , а также с малым значением квадрупольного момента $e^{51}Q$. В данной работе для расчета формы линий ЯМР использована специальная программа моделирования спектров “Simul” [10], численно рассчитывающая энергетические уровни и вероятности переходов на основе диагонализации матричных элементов гамильтониана (квадрупольного и зеемановского) ядерной системы. Программа позволяет определять компоненты магнитного сдвига K_α ($\alpha = x, y, z$ — главные оси тензора градиента электрического поля (ГЭП)).

Моделирование спектров ^{51}V в V_7Se_8 показало, что полные экспериментальные спектры ЯМР могут быть описаны не менее чем тремя различными резонансными линиями, как это показано на рис. 6. Каждая такая линия, которые мы в порядке убывания интегральной интенсивности обозначили цифрами 1, 2, 3, характеризуется собственным магнитным сдвигом K_α . Невозможность описать экспериментальный спектр одной резонансной линией свидетельствует о наличии в V_7Se_8 кристаллографически и магнитно неэквивалентных позиций ванадия. Как упоминали ранее, в системе V_7Se_8 имеются вакансии в подрешетке ванадия. Их наличие может приводить к разнице в сдвигах K_α для отдельных групп ионов V , что и проявляется в различии соответствующих им резонансных линий. К сожалению, идентифицировать линии 1–3 по их интенсивностям без дополнительных исследований не представляется возможным. Тем не менее спектр ЯМР ^{51}V на рис. 6 однозначно свидетельствует о существенной локальной неоднородности, как зарядовой, так и магнитной, халькогенида V_7Se_8 .

При анализе спектров ЯМР в поликристаллических образцах часто удобно перейти от компонент K_α к изотропной $K_{iso} = 1/3(K_x + K_y + K_z)$, аксиальной $K_{ax} = 1/3(K_z - 1/2(K_x + K_y))$ и анизотропной $K_{aniso} = 1/2(K_y - K_x)$ частям тензора магнитного сдвига линии ЯМР. Моделирование спектров в программе “Simul” показало, что значения K_{ax} и K_{aniso} для линий 1–3 во всем диапазоне температур близки к нулю, а температурная эволюция K_{iso} для каждой из этих линий идентична. Поэтому на рис. 7 представлены данные $K_{iso}(T)$ только для наиболее интенсивной линии 1. Как видим, с понижением температуры сдвиг $K_{iso}(T)$ изменяется по закону Кюри–Вейса, повторяя температурную зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$. Однако при $T < 90$ К возникает расхождение в поведении $K_{iso}(T)$ и $\chi(T)$. В отличие от последней, сдвиг демонстрирует

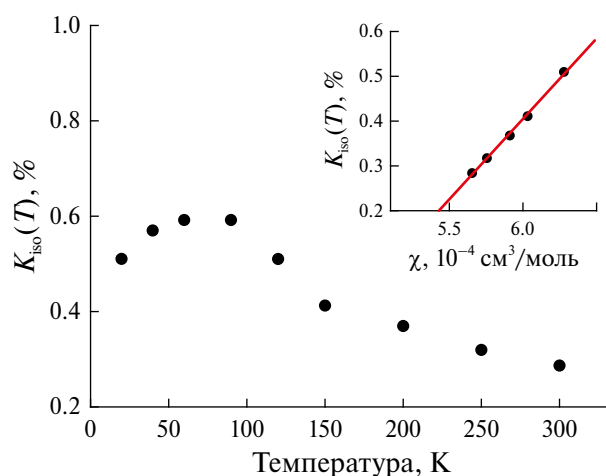


Рис. 7. Температурная зависимость магнитного сдвига ядер ^{51}V K_{iso} в V_7Se_8 ; во вставке показана зависимость $K_{iso}(\chi)$ с температурой в качестве параметра, аппроксимированная прямой линией.

куполообразную температурную зависимость с широким максимумом в области $T = 70$ К.

В общем случае изотропный магнитный сдвиг линии ЯМР на ядрах ^{51}V $K_{iso}(T)$ можно записать в виде суммы трех основных вкладов [11]:

$$K_{iso}(T) = K_s + K_{orb,iso} + K_{s,iso}^{CW}(T). \quad (2)$$

Первое слагаемое в выражении (2) $K_s = \frac{H_c + H_{cp}}{\mu_B} \chi_s$ представляет собой вклад от электронов проводимости. Здесь H_c и H_{cp} — изотропные константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ) контактного фермиевского и поляризации остова, соответственно. Контактный вклад в СТВ H_c обусловлен сверхтонким взаимодействием ядерного спина с валентными s -электронами. Он является положительным и существенен, как правило, в металлах. Слагаемое H_{cp} описывает сверхтонкое взаимодействие, обусловленное поляризацией неспаренными d -электронами заполненных s -оболочек иона. Этот вклад изотропен и, за редкими исключениями, отрицателен [12]. Величина χ_s — независимая от температуры паулиевская спиновая восприимчивость электронов проводимости. Второй вклад в сдвиг, орбитальный K_{orb} , обусловлен ван-флековским парамагнетизмом валентных d -электронов иона. Он возникает вследствие частичного размагничивания орбитального момента во внешнем магнитном поле, не зависит от температуры и является положительным. Третье слагаемое в (2) обусловлено локализованными магнитными моментами (ЛММ) d -электронов. ЛММ на ионах ванадия могут давать два вида вкладов в

сдвиг резонансной линии ядер ^{51}V . Первый — это вклад от собственных ЛММ ионов V, равный $K_{s,\text{iso}}^{\text{intr}}(T) = \frac{H_{\text{intr}}}{\mu_B} \chi_s^{\text{V}}(T)$, где H_{intr} — константа СТБ ядра ванадия с собственными электронами иона, $\chi_s^{\text{V}}(T)$ — кюри-вейсовская восприимчивость ЛММ на ионах V. Второй вклад обусловлен магнитным полем, наводимым на ядра ванадия от ЛММ соседних ионов V. Данный вклад можно записать в виде: $K_{s,\text{iso}}^{\text{tr}}(T) = \frac{H_{\text{tr}}}{\mu_B} \chi_s^{\text{V}}(T)$, где H_{tr} — константа наведенного СТБ с соседними ионами ванадия. Она определяется главным образом степенью перекрытия d - и s -орбиталей соседних ионов переходных металлов. Таким образом, мы можем представить сдвиг $K_{\text{iso}}(T)$ в виде зависящей и независимой от температуры частей:

$$K_{\text{iso}}(T) = \frac{H_{\text{intr}} + H_{\text{tr}}}{\mu_B} \chi_s^{\text{V}}(T) + K_0. \quad (3)$$

Отметим, что термин локализованные магнитные моменты требует некоторого уточнения. Мы получили для эффективного магнитного момента иона ванадия значение $\mu_{\text{эфф}} = 0.35 \mu_B$. Это не означает, что $3d$ -электроны полностью локализованы. Они достаточно подвижны, чтобы за время измерения много раз перескочить с одного на другой узел решетки. При этом внутриатомное обменное взаимодействие поляризует эти коллективизированные электроны (подобно внешнему магнитному полю), приводя к возникновению нескомпенсированного магнитного момента иона. Температурная зависимость восприимчивости таких коллективизированных электронов обычно близка к кюри-вейсовской [13].

В свою очередь, магнитная восприимчивость $\chi(T)$ также состоит из двух основных вкладов: зависящей от температуры по закону Кюри–Вейса спиновой восприимчивости $\chi_s^{\text{V}}(T)$ и независимой от температуры $\chi_0 = \chi_s + \chi_{\text{orb}}$:

$$\chi(T) = \chi_s^{\text{V}}(T) + \chi_0. \quad (4)$$

Используя выражения (3) и (4), можно получить зависимость сдвига K_{iso} от χ с температурой в качестве параметра:

$$K_{\text{iso}}(\chi) = \frac{H_{\text{intr}} + H_{\text{tr}}}{\mu_B} \chi(T) - \frac{H_{\text{intr}} + H_{\text{tr}}}{\mu_B} \chi_0 + K_0, \quad (5)$$

которая имеет форму прямой линии с тангенсом угла наклона, равным $\frac{H_{\text{intr}} + H_{\text{tr}}}{\mu_B}$. Такая параметрическая зависимость $K_{\text{iso}}(\chi)$ представлена на вставке рис. 7.

Аппроксимируя данные параметрической зависимости $K_{\text{iso}}(\chi)$ прямой (5), находим значение суммарной константы

собственного и наведенного СТБ ядер ванадия $H_{\text{intr}} + H_{\text{tr}} = 200(5) \text{ кЭ}/\mu_B$.

Известно, что один неспаренный электрон в $3d$ -оболочке переходного элемента создает на ядре изотропное поле поляризации остова $H_{\text{cp}} = -125 \text{ кЭ}$ [14], а в $4s$ -оболочке ванадия — контактное СТБ $H_{\text{c}} = 3400 \text{ кЭ}$ [15]. В нашем случае суммарная величина СТБ от коллективизированных электронов составляет $200(5) \text{ кЭ}/\mu_B$. Следовательно, мы должны предположить, что в ионах ванадия имеется существенная $4s$ – $3d$ -гибридизация и что спиновая поляризация передается между соседними ионами V (посредством наведенного СТБ H_{tr}) не только через $3d$ -, но и $4s$ -орбитали.

Как видно из рис. 3 и рис. 7, сдвиг $K_{\text{iso}}(T)$ и восприимчивость $\chi(T)$ ведут себя различным образом ниже $T = 90 \text{ К}$. Первый демонстрирует максимум вблизи $T = 70 \text{ К}$, а $\chi(T)$ имеет кюри-вейсовскую зависимость вплоть до $T = 2 \text{ К}$. Подобное различие может быть вызвано следующими причинами. Во-первых, наличие антиферромагнитных (АФ) корреляций ближнего порядка. Как уже упоминали во введении, в магнетике Fe_7Se_8 , имеющем ту же самую структуру типа NiAs , что и V_7Se_8 , магнитные моменты железа упорядочиваются ферромагнитно внутри каждого слоя, но антиферромагнитно по отношению к двум соседним слоям. Т. е. между слоями имеются сильные АФ-корреляции. При наличии таких корреляций в парамагнитном состоянии халькогенида V_7Se_8 может возникать взаимная компенсация внутрислойного и межслойного вкладов в наведенное СТБ H_{tr} . В итоге это поле, а следовательно и величина $K_{\text{iso}}(T)$, будет уменьшаться с понижением температуры. Подобный эффект мы наблюдали ранее в халькогениде $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ [8]. Казалось бы, при наличии АФ-корреляций также должна отклоняться от кюри-вейсовского поведения и магнитная восприимчивость, но этого не наблюдается. Дело в том, что магнитный сдвиг ЯМР пропорционален *однородному* вкладу в спиновую восприимчивость $\chi(q = 0)$. Молярная восприимчивость $\chi(T)$ может включать в себя и *неоднородные* по образцу слагаемые. К ним относятся вклады от различного рода примесей, а также магнитных или немагнитных кластеров, распределенных внутри исследуемого образца. По-видимому, с такого рода микрон неоднородностями мы имеем дело в образце V_7Se_8 . Они вносят существенный вклад в $\chi(T)$, особенно при низких температурах, но не в сдвиг линии ЯМР.

Результаты измерений скорости спин-решеточной релаксации (СРР) T_1^{-1} ядерной намагниченности $M_z = \langle \gamma_n \hbar I_z(t) \rangle$ ионов ванадия

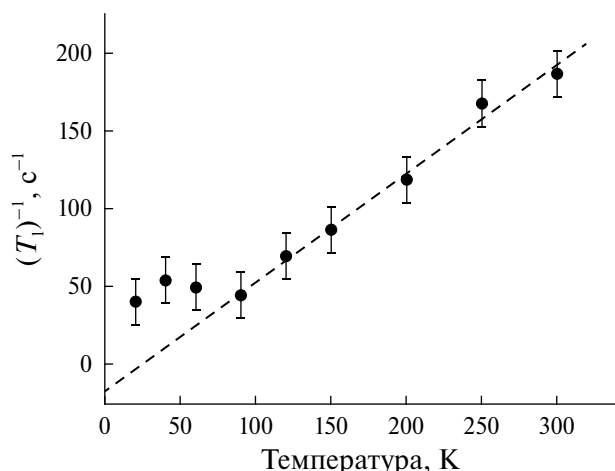


Рис. 8. Температурная зависимость скорости ядерной спин-решеточной релаксации T_1^{-1} . Штриховая линия — аппроксимация данных при $T \geq 90$ К прямой линией.

в соединении V_7Se_8 представлены на рис. 8. Спин-решеточная релаксация макроскопической ядерной намагниченности $M_z(t)$ к термодинамическому равновесному значению M_0 происходит за характерное время T_1 .

В приближении свободного электронного газа в металлах величина T_1^{-1} растет пропорционально температуре. При этом выполняется так называемое соотношение Корринги [16]:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_K = \left(\frac{\gamma_n}{\gamma_e}\right)^2 \frac{4\pi k_B}{\hbar} K_s^2 T, \quad (6)$$

где γ_e и γ_n — электронное и ядерное гиромагнитные отношения. Данное соотношение является следствием того, что релаксация и сдвиг в металле определяются соответственно флуктуирующей и статической частями локального магнитного поля, обусловленного сверхтонким взаимодействием ядер с электронами проводимости. Кроме того, в $3d$ -металлах может быть значительным так называемый орбитальный вклад в СРР $\left(\frac{1}{T_1}\right)_{orb}$, вызываемый флуктуациями орбитальных токов d -электронов. В отличие от орбитального вклада в магнитный сдвиг слагаемое $\left(\frac{1}{T_1}\right)_{orb}$ никак не связано с орбитальной восприимчивостью χ_{orb} и потому не может быть выражено через сдвиг K_{orb} . Этот вклад определяется непосредственно плотностью d -электронных состояний на уровне Ферми и так же, как $\left(\frac{1}{T_1}\right)_K$, пропорционален температуре [17]. Таким образом, в $3d$ -металлах температурная зависимость скорости СРР может иметь корринговский тип, т. е. $1/T_1 \propto T$. Флуктуации локальных магнитных

моментов также могут приводить к ядерной спин-решеточной релаксации. Данный вклад в парамагнитной области является независимым от температуры, $\left(\frac{1}{T_1}\right)_{lmm} = \text{const}$ [18].

Рис. 8 демонстрирует, что в V_7Se_8 в диапазоне температур 300–90 К скорость СРР $T_1^{-1}(T)$ ядерных моментов ванадия пропорциональна температуре, т. е. имеет коррингоподобный характер, что является дополнительным подтверждением того, что данное соединение, по крайней мере в этом диапазоне температур, — это паулиевский парамагнитный металл. Кроме того, экстраполяция зависимости $T_1^{-1}(T)$ в область низких температур приводит в рамках погрешности к нулевому значению скорости СРР. Это свидетельствует об отсутствии вклада от ЛММ и о том, что СРР ядерных магнитных моментов ванадия определяется в основном электронами проводимости.

Ниже 90 К температурная зависимость скорости СРР приобретает нелинейный куполообразный вид. Подобная температурная зависимость характерна для систем с АФ ближним порядком. В этом случае пик в $T_1^{-1}(T)$ возникает при температуре, при которой в спектре антиферромагнитно коррелированных флуктуаций появляется максимум на частоте ЯМР. Таким образом, результаты измерения СРР ядерных моментов ванадия также свидетельствуют, что ниже $T = 90$ К в халькогениде V_7Se_8 формируется ближний АФ-порядок, однако дальнего магнитного порядка не возникает вплоть до самых низких температур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено исследование структурных и магнитных свойств соединения V_7Se_8 посредством рентгенографии, измерений намагниченности и использования ядерного магнитного резонанса ядер ^{51}V .

Рентгеноструктурный анализ показал, что соединение V_7Se_8 обладает сверхструктурой $4C [a_0 2\sqrt{3} \times 2a_0 \times 4c_0]$, где a_0 и c_0 являются параметрами базовой гексагональной ячейки $NiAs$.

Обнаружено, что температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ имеет аномалии в области температур $T = 175$ К и $T = 50$ К, которые свидетельствуют о возможных структурных фазовых переходах в V_7Se_8 при данных температурах. Выяснение типа этих переходов требует дополнительных исследований. Из температурной зависимости восприимчивости определено значение эффективного магнитного момента ионов ванадия $\mu_{эфф} = 0.35 \mu_B$. Столь малое значение момента свидетельствует о том, что $3d$ -электроны ванадия коллективизированы.

Анализ спектров ЯМР ^{51}V выявил существенную локальную неоднородность как зарядовую, так и магнитную, соединения V_7Se_8 . Из температурных зависимостей сдвига и восприимчивости в V_7Se_8 сделана оценка константы суммарного, собственного и наведенного сверхтонкого взаимодействия $H_{\text{intr}} + H_{\text{tr}} = 200(5)$ кЭ/ μ_{B} ядерных и электронных магнитных моментов ванадия. Обнаружена куполообразная температурная зависимость магнитного сдвига линии ЯМР ^{51}V при температурах ниже 90 К. Такое поведение сдвига указывает на возникновение сильных антиферромагнитных корреляций между магнитными моментами ванадия в соседних слоях при низких температурах.

О малом значении $\mu_{\text{эфф}}$ ионов ванадия косвенно свидетельствуют также данные по температурной зависимости скорости спин-решеточной релаксации ядерных моментов ^{51}V , которая демонстрирует коррингоподобное поведение и отсутствие вклада от локализованных магнитных моментов ионов ванадия при $T \geq 90$ К. Наличие же отклонения от корринговской температурной зависимости скорости ССР ниже 90 К указывает на наличие сильных АФ-корреляций в спектре спиновых флуктуаций халькогенида V_7Se_8 .

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-12-00220 <https://rscf.ru/project/22-12-00220/>, ИФМ УрО РАН, Свердловская обл.). Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” и “Отдел криогенных технологий” ИФМ УрО РАН.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang H., Salveson I. A review on the mineral chemistry of the non-stoichiometric iron sulphide, Fe_{1-x}S ($0 \leq x \leq 0.125$): polymorphs, phase relations and transitions, electronic and magnetic structures // *Phase Transition*. 2005. V. 78. P. 547–567.
2. Powell A.V., Vaquero P., Knight K.S., Chapon L.C., Sanchez R.D. Structure and magnetism in synthetic pyrrhotite Fe_7S_8 : a powder neutron diffraction study // *Phys. Rev. B*. 2004. V. 70. P. 014415.
3. Kawaminami M., Okazaki A. Neutron diffraction study of Fe_7Se_8 // *J. Phys. Soc. Japan*. 1967. V. 22. P. 925.
4. Andresen A.F., Leciejewicz J. A neutron diffraction study of Fe_7Se_8 // *J. Phys.* 1964. V. 25. P. 574–578.
5. Kawaminami M., Okazaki A. Neutron diffraction study of Fe_7Se_8 II // *J. Phys. Soc. Japan*. 1970. V. 29. P. 649–655.
6. Terzieff P. The paramagnetism of transition metal substituted Fe_7Se_8 // *J. Phys. Chem. Solids*. 1982. V. 43. P. 305–309.
7. Piskunov Yu.V., Ogloblichev V.V., Sadykov A.F., Akramov D.F., Smol'nikov A.G., Gerashchenko A.P., Selezneva N.V., Baranov N.V. Magnetic State of Layered Cobalt Chalcogenides Co_7Se_8 and Co_7Te_8 // *JETP Letters*. 2023. V. 117. P. 54–60.
8. Piskunov Yu.V., Ogloblichev V.V., Sadykov A.F., Akramov D.F., Smol'nikov A.G., Gerashchenko A.P., Selezneva N.V., Baranov N.V. Magnetic State of Cobalt in Layered Chalcogenide $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ // *Phys. Met. Metal.* 2024. V. 125. P. 12–19.
9. Хоссени У.А.Л. Влияние замещения железа ванадием на структуру и свойства системы $\text{Fe}_{7-y}\text{V}_y\text{Se}_8$ / Магистерская диссертация. Екатеринбург, 2017. 76 с.
10. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ #2018663091. Simul 2018. А.П. Геращенко, С.В. Верховский, А.Ф. Садыков, А.Г. Смольников, Ю.В. Пискунов, К.Н. Михалев / Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 22.10.2018 г.
11. Винтер Ж. Магнитный резонанс в металлах: Пер. с англ. Под ред. А.П. Степанова. М.: Мир, 1976. 288 с.
12. Freeman A.J., Frankel R.R. Hyperfine Interactions. New York and London: Academic Press, 1967. 756 p.
13. Мория Т. Спиновые флуктуации в магнетиках с коллективизированными электронами: Пер. с англ. Под ред. А.В. Ведеяева. М.: Мир, 1988. 288 с.
14. Carter G.C., Bennett L.H., Kahan D.J. Metallic shifts in NMR-review of theory and comprehensive critical data compilation of metallic materials. 1. Review chapters NMR tables, evaluated knight-shifts in metals together with other solid-state and nuclear properties // *Progress Mater. Sci.* 1977. V. 20. P. 1–378.
15. Koh A.K., Miller D.J. Hyperfine coupling constants and atomic parameters for electron paramagnetic resonance data // *Atomic data and nuclear data tables*. 1985. V. 33. P. 235–253.
16. Korringa J. Nuclear magnetic relaxation and resonance line shift in metals // *Physica*. 1950. V. 16. P. 601–610.
17. Obata Y. Nuclear Magnetic Relaxation in Transition Metals // *J. Phys. Soc. Japan*. 1963. V. 18. P. 1020–1024.
18. Moriya T. Nuclear Magnetic Relaxation in Antiferromagnetics // *Progress Theoret. Phys.* 1956. V. 16. P. 23–44.

MAGNETIC STATE OF VANADIUM IN CHALCOGENIDE V_7Se_8

**N. A. Utkin^{1,2}, M. E. Kashnikova^{1,2}, Yu. V. Piskunov^{1,*}, A. G. Smolnikov¹, V. V. Ogloblichev¹,
A. F. Sadykov¹, A. P. Gerashchenko¹, N. V. Selezneva², and N. V. Baranov^{1,2}**

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

²*Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620002 Russia*

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

The structural and magnetic properties of V_7Se_8 chalcogenide were studied using X-ray diffractometry, magnetic susceptibility measurements and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy on ^{51}V nuclei. The ordering of vacancies in vanadium cationic layers with the formation of a 4C-type superstructure was found. It is estimated that the effective magnetic moment of vanadium ions is $\mu_{\text{eff}} = 0.35 \mu_B$. A significant local charge and magnetic heterogeneity of the V_7Se_8 compound has been revealed. The hyperfine interaction constant in vanadium ions is estimated from the temperature dependences of the magnetic shift of the NMR ^{51}V line and the susceptibility $\chi(T)$ in V_7Se_8 . A joint analysis of the NMR line shift data and the spin-lattice relaxation rate of ^{51}V showed that the 3d-electrons of vanadium are in a itinerant state. At the same time, with decreasing temperature in the V_7Se_8 system, antiferromagnetic correlations are induced between the magnetic moments of vanadium in adjacent layers.

Keywords: transition metal chalcogenides, nuclear magnetic resonance, spin-lattice relaxation, hyperfine fields

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.635

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СПИНОВОЙ И ЗАРЯДОВОЙ ПЛОТНОСТИ В ДИХАЛЬКОГЕНИДЕ VSe_2 ПО ДАННЫМ ЯМР ^{51}V

© 2025 г. А. Г. Смольников^а, Н. А. Уткин^{а, б, *}, М. Е. Кашникова^{а, б}, Ю. В. Пискунов^а,
В. В. Оглобличев^а, А. Ф. Садыков^а, А. П. Геращенко^а

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

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

*e-mail: utkin_imp@mail.ru

Поступила в редакцию 30.10.2024 г.

После доработки 06.12.2024 г.

Принята к публикации 09.12.2024 г.

Выполнено исследование поликристаллического образца VSe_2 с использованием методов магнитометрии и спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ^{51}V . Из обработки спектров ЯМР, зарегистрированных в диапазоне температур от 10 К до 300 К, определены значения компонентов тензоров магнитного сдвига и градиента электрического поля (ГЭП) в месте расположения ядер ванадия. Обнаружено, что валентный вклад в ГЭП противоположно направлен решеточному вкладу. При температурах ниже $T_0 \approx 110$ К линия ЯМР ^{51}V испытывает значительное неоднородное уширение, что связано с переходом в состояние с волной зарядовой плотности (ВЗП). Из данных об уширении линии ЯМР ^{51}V определены изменения квадрупольной частоты ν_Q , являющейся характеристикой распределения зарядовой плотности вблизи ядер ^{51}V . Совместный анализ температурных зависимостей сдвига линии ЯМР и магнитной восприимчивости позволил оценить сверхтонкие магнитные поля на ядрах ванадия в VSe_2 в состоянии с ВЗП. Получена оценка разности спиновой поляризации различных $3d$ -орбиталей иона V , которая соответствует плотности электронных состояний с энергией чуть ниже уровня Ферми.

Ключевые слова: волна зарядовой плотности, ЯМР-спектроскопия, зарядовое распределение, спиновое распределение, дихалькогенид

DOI: 10.31857/S0015323025020022, EDN: AZJTQG

ВВЕДЕНИЕ

Разнообразие физических и химических свойств слоистых дихалькогенидов переходных металлов, совершенствование технологий синтеза образцов обуславливает рост внимания исследователей к данному классу соединений. Общим для всего класса является ярко выраженная квазидвумерная кристаллическая структура со слабой связью между трехслойными блоками $X-M-X$ (где X — халькоген, M — металл). Рассматриваемые материалы обладают большим числом возможных структурных полиморфов [1]. В таких слоистых структурах атомы халькогена и металла образуют гексагональные плоскости, при этом у атомов металла возможно два типа окружения. В первом случае шесть атомов халькогена образуют октаэдр, а в другом — тригональную призму (рис. 1а, б) [2–4].

Кроме того, слабое межплоскостное взаимодействие допускает различные способы взаимного расположения структурных блоков MX_6 в кристалле вдоль оси, перпендикулярной гексагональным слоям (ось c на рис. 1). В данной работе исследован образец VSe_2 со структурой 1Т, представленной на рис. 1в, в которой триады из атомов селена двух соседних плоскостей образуют октаэдр.

Первоначально интерес к дихалькогенидам был обусловлен возможностью интеркаляции атомов в области между слоями основной матрицы и перспективой управления физическими свойствами материала. Современный интерес в большей степени связан с появлением технологий синтеза ультратонких и даже монослойных образцов [5–7]. В этом смысле VSe_2 не является исключением [8, 9]. Все более серьезные требования к миниатюризации устройств в

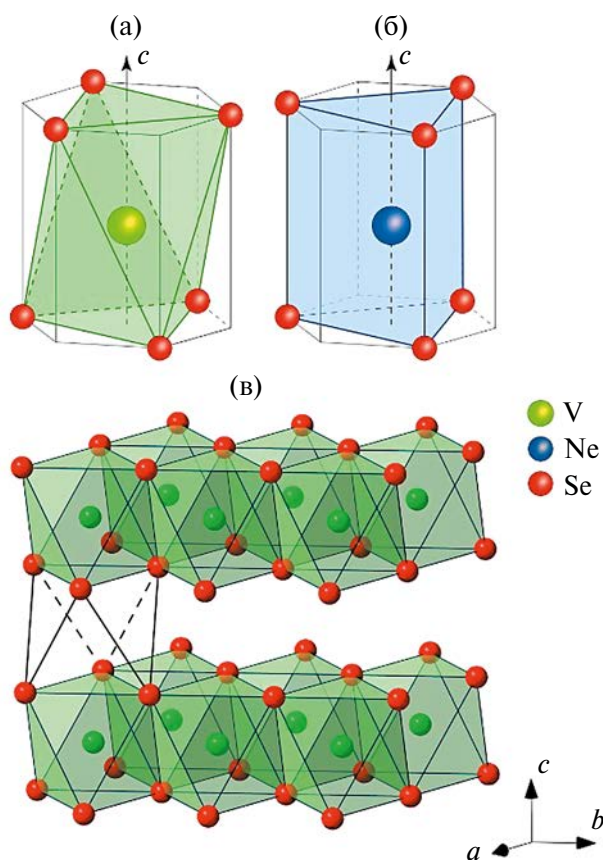


Рис. 1. Два типа окружения атомов металла атомами халькогена на примере: (а) VSe_2 — октаэдрическое и (б) $NbSe_2$ — тригонально-призматическое; (в) фрагмент кристаллической структуры VSe_2 .

современных спинтроники, микроэлектронике, оптике и сенсорной технике приводят к необходимости поиска функциональных материалов толщиной в один или несколько атомных слоев. Так, дихалькогениды переходных металлов могут рассматриваться как альтернатива функциональным материалам на основе графена.

Дихалькогенид ванадия VSe_2 является одним из самых ярких представителей соединений своего класса, которому на сегодняшний день посвящено большое количество и экспериментальных, и теоретических работ [8–14]. Причиной неугасающего с 70-х годов интереса является четко установленное наличие в VSe_2 состояния с волнами зарядовой плотности (ВЗП) [11–14], а также недавнее обнаружение ферромагнетизма в монослойных образцах в области комнатных температур [8–10]. Одними из наиболее точных методов исследования состояний с ВЗП являются методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Ядра, обладающие ядерным спином $I > 1/2$ и квадрупольным моментом eQ , являются естественными зондами, позволяющими детектировать зарядовое упорядочение вблизи ядра

через взаимодействие квадрупольного момента с градиентом электрического поля (ГЭП). Такими ядрами-зондами в VSe_2 являются ядра ^{51}V , которые обладают спином $^{51}I = 7/2$ и квадрупольным моментом $e^{51}Q = -0.0515 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$, что позволяет исследовать локальные электрические и магнитные поля на их позициях в VSe_2 в центре октаэдра из атомов селена.

Соединение VSe_2 уже исследовали методами ЯМР на ядрах ^{51}V [14, 16–18]. Одним из важных выводов ранних работ стало обнаружение несоизмеримости ВЗП. Однако в литературе нами не были найдены подробные температурные зависимости формы спектральных линий ЯМР на ядрах ^{51}V , полученных на поликристалле VSe_2 . Кроме того, формы спектральных линий, полученные на монокристалле, анализировали на предмет изменений зарядового порядка без учета возможных изменений спиновых плотностей в кристалле.

Спектр, полученный на порошке, в отличие от монокристалла дает информацию о локальных магнитных и зарядовых плотностях в твердом теле с учетом всех возможных направлений магнитного поля относительно осей кристалла. Современные способы получения и обработки экспериментальных данных, в сравнении с 80-ми годами, позволяют анализировать сложные спектральные линии, в том числе линии в образцах с несоизмеримым порядком [19–21]. Кроме того, на сегодняшний день в литературе имеются подробные данные расчетов плотности электронных состояний из первых принципов как для VSe_2 [10, 22, 23], так и для других дихалькогенидов [24], что упрощает интерпретацию данных ЯМР.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Результаты исследований VSe_2 , полученные в разных работах, зачастую расходятся, в частности значения магнитной восприимчивости, а также величины вектора ВЗП не совпадают [12, 13]. Одной из причин таких разногласий может быть различие в стехиометрии используемых в работах образцов, что связано с широкой областью гомогенности диселенида ванадия ($VSe_{1.62} - VSe_{1.97}$) и сильной зависимостью состава соединения от температуры синтеза. Различия при использовании разных условий синтеза могут быть связаны с тем, что отжиг при повышенной температуре приводит к самоинтеркаляции VSe_2 атомами ванадия. В этом случае продукт синтеза описывается формулой $V_xV_{1-y}Se_2$, где x — атомы V, интеркалированные между трехслойными блоками Se–V–Se, y — вакансии в ванадиевом слое. Подробно методы синтеза и

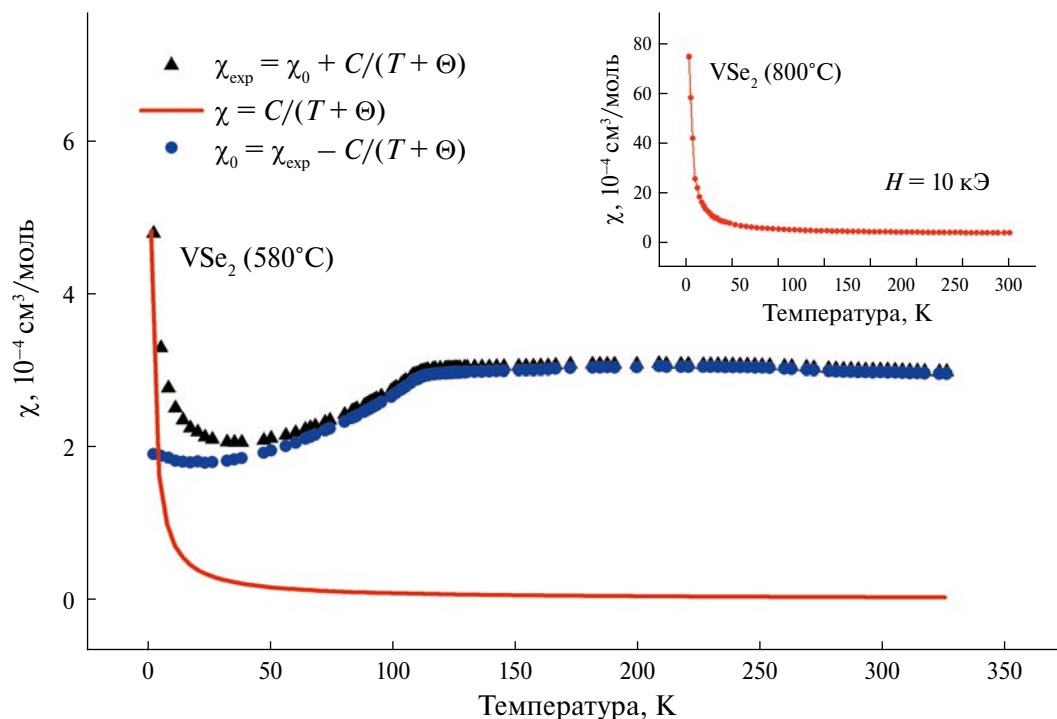


Рис. 2. Зависимость магнитной восприимчивости образца VSe_2 , синтезированного при 580°C , от температуры и аппроксимация низкотемпературной части данных зависимостью Кюри–Вейсса. На вставке — данные по восприимчивости образца VSe_2 , синтезированного при 800°C .

аттестации исследованных образцов приведены в работе [25].

Различие в свойствах образцов VSe_2 , полученных при разных условиях, ярко проявляется в поведении магнитной восприимчивости (рис. 2). Исследования восприимчивости образцов выполняли на установке MPMS (Quantum Design, USA) в интервале температур от 2 K до 330 K.

В области $T < 110$ K наблюдается резкий спад восприимчивости, что связано с формированием волны зарядовой плотности, и быстрый рост $\chi(T)$ ниже $T < 25$ K. Подобное поведение магнитной восприимчивости детально обсуждается в работах [14, 17, 26]. При низких температурах данные магнитометрии на обоих образцах демонстрируют наличие кюри–вейсовского вклада в магнитную восприимчивость. В образце VSe_2 (800°C) этот вклад является преобладающим. Подобную разницу в поведении восприимчивости можно объяснить разницей в степени самоинтеркаляции образцов и наличием ионов ванадия с локализованным магнитным моментом [26]. В этом случае образец VSe_2 (580°C) обладает более высокой стехиометрией, в котором вклад от дефектов самоинтеркаляции в общую магнитную восприимчивость проявляется при температуре ниже 25 K. Таким образом, условия синтеза значительно влияют на состав

получаемых материалов и, как следствие, на их физические свойства. В данной работе исследовали образец VSe_2 , синтезированный при 580°C с оценкой концентрации межслоевых ионов ванадия в 0.1%. Для образца, синтезированного при температуре 800°C , аналогичная оценка концентрации самоинтеркалированных ионов ванадия составляет 2%.

Измерения ЯМР на ядрах ^{51}V проводили на импульсном спектрометре во внешнем магнитном поле $H_0 = 92.8$ кЭ в диапазоне температур от 10 до 300 K. ЯМР-спектры получены с использованием стандартной методики спинового эха $p - t_{\text{del}} - 2p - t_{\text{del}} - \text{echo}$. Длительность первого импульса выбирали $p = 1$ мкс, мощность радиочастотного усилителя $N = 300$ Вт. Задержка между импульсами $t_{\text{del}} = 20$ мкс. Спектры ЯМР на ядрах ^{51}V , представленные в работе, являются суммой фурье-преобразований *echo*-сигналов, накопленных в требуемом частотном диапазоне с шагом $\Delta\nu = 100$ кГц. Для моделирования спектров ЯМР использована оригинальная программа “Simul” [27], позволяющая численно рассчитывать форму линии на основе полного гамильтониана ядерной системы с учетом зеемановского и квадрупольного вкладов. Сдвиги линий ЯМР на ядре ^{51}V , $K = (\nu - \nu_0) \times 100/\nu_0$, определяли относительно $\nu_0 = {}^{51}\gamma/2\pi \cdot H_0$, где ${}^{51}\gamma$ — гиромагнитное отношение ядра ^{51}V .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Зарядовое распределение

Спектр ЯМР ядер ^{51}V , полученный на поликристаллическом образце VSe_2 при температуре $T = 116\text{ K}$ во внешнем магнитном поле $H_0 = 92.8\text{ кЭ}$, представлен на рис. 3.

Спектр представляет собой набор из $2I = 7$ линий, одна из которых соответствует центральному переходу $-1/2 \leftrightarrow +1/2$, а шесть других – сателлитным переходам $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$, $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$, $\pm 7/2 \leftrightarrow \pm 5/2$. Такая структура спектра обусловлена взаимодействием квадрупольного момента ядра с ГЭП, создаваемым в месте расположения ядер их зарядовым окружением [28, 29]. Как видно из рисунка, экспериментальный спектр удовлетворительно описывается одной линией с одним набором параметров, что свидетельствует об эквивалентности всех позиций ядер ванадия в структуре. Отдельно наблюдаемый пик очень малой интенсивности на частоте 102.95 МГц соответствует резонансной частоте ядер ^{27}Al , по-видимому, содержавшегося в держателе образца в ЯМР-датчике.

Учитывая малую концентрацию дефектов самоинтеркаляции, можно сделать вывод о том, что ЯМР-эксперимент дает информацию о состоянии ионов ванадия в основной матрице VSe_2 . Частота ЯМР для сателлитов в первом порядке теории возмущений определяется следующим образом [30]:

$$\nu_{m \leftrightarrow m-1} = \nu_0 + \frac{\nu_Q}{2} \left(m - \frac{1}{2} \right) \times \quad (1)$$

$$\times \left(3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\varphi \right),$$

где ν_0 – частота линии центрального перехода, $\nu_Q = 3e^2qQ/2I(2I-1)\hbar$ – квадрупольная частота, m – магнитное квантовое число, $\eta = |V_{xx} - V_{yy}|/V_{zz}$ – параметр асимметрии, углы φ и θ определяют направление внешнего магнитного поля относительно главных осей тензора ГЭП. Следует отметить, что спектры моделировали с учетом и более высоких порядков приближения теории возмущения [30]. Согласно исследованиям, выполненным на монокристаллических образцах [15, 17], главная ось тензора ГЭП совпадает с осью c кристалла. Принимая это во внимание, используемая для обработки теоретическая кривая на рис. 3 была построена со следующими параметрами аппроксимации: $\nu_0 = 370\text{ кГц}$, $\eta = 0$. Полученные данные хорошо согласуются с ранее полученными в работах [14, 15, 17], что является дополнительным свидетельством верности определения направления главных осей тензора относительно осей кристалла и аксиальной симметрии ГЭП.

Уширение линий центрального перехода и сателлитов соответствует гауссовой функции со сравнительно небольшим и, что более важно, одинаковым значением на середине интенсивности $\Delta\nu \approx 20\text{ кГц}$.

На рис. 4 представлены температурные изменения формы спектральных линий ЯМР ^{51}V , зарегистрированных в диапазоне от 10 до 300 K.

При температурах выше температуры перехода образца в состояние с ВЗП ($T_0 \approx 110\text{ K}$) каких-либо существенных изменений в форме спектра не происходит. Линия остается преимущественно симметричной относительно центрального перехода. При температурах ниже T_0 наблюдается заметное уширение и усложнение спектров. Спектры становятся асимметричными относительно линии центрального перехода, сдвигаясь в область более высоких частот.

На рис. 5 представлен спектр, зарегистрированный при температуре $T = 10\text{ K}$, и его моделирование теоретической кривой.

Для всех спектров, полученных ниже T_0 , наблюдается заметная разница в уширении линии центрального перехода ($\Delta\nu_{\text{ct}}$) и сателлитов ($\Delta\nu_{\text{sat}}^m$), что свидетельствует о значительной неоднородности зарядового распределения вблизи ядер ванадия в исследуемом образце. Очевидно, что

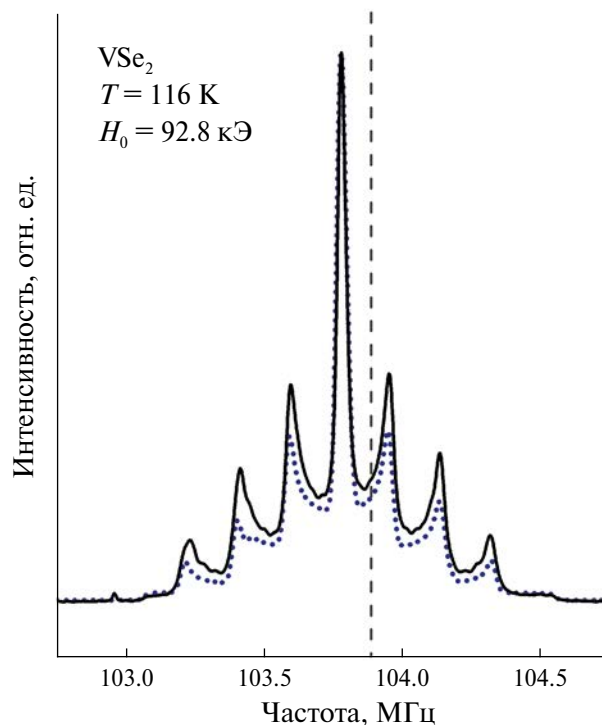


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{51}V , измеренный при температуре $T = 116\text{ K}$ во внешнем магнитном поле $H_0 = 92.8\text{ кЭ}$. Синяя пунктирная линия – результат моделирования спектра теоретической кривой. Штриховая линия указывает на частоту, соответствующую нулевому сдвигу.

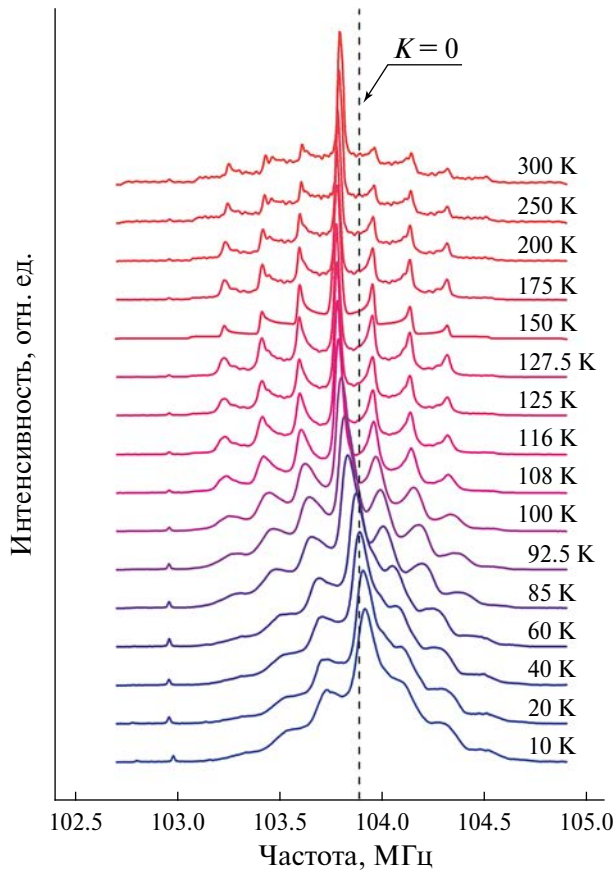


Рис. 4. Спектры ЯМР ^{51}V , полученные в температурном диапазоне от 10 до 300 К.

возникающая зарядовая неоднородность связана с ВЗП, формирующимися в VSe_2 ниже T_0 , и их вкладом в квадрупольную частоту ($\Delta\nu_Q$). Важно отметить, что этот дополнительный вклад будет оказывать различное влияние на уширение различных пар сателлитов. Действительно, при учете в выражении (1) возможного распределения в виде $(\nu_Q \pm \Delta\nu_Q)$ перед дополнительным слагаемым будут возникать множители 3, 2, 1, 0, 1, 2, 3 в соответствии со значениями m : $7/2 \leftrightarrow 5/2$, $3/2 \leftrightarrow 1/2$, $-1/2 \leftrightarrow -3/2$, $-5/2 \leftrightarrow -7/2$, что отражается в спектрах ЯМР (рис. 5) [29]. Экспериментальные спектры обрабатывали путем суммирования вкладов центрального перехода и отдельных пар сателлитов. Линия центрального перехода в первом приближении не испытывает дополнительного уширения, связанного с зарядовой неоднородностью, что позволяет разделить магнитный и зарядовый вклады. Квадрупольное уширение линии $\Delta\nu_Q$ в состоянии с ВЗП:

$$\Delta\nu_Q = \frac{2(\Delta\nu_{\text{sat}}^m - \Delta\nu_{\text{ct}})}{m - \frac{1}{2}} = 60 \text{ кГц.} \quad (2)$$

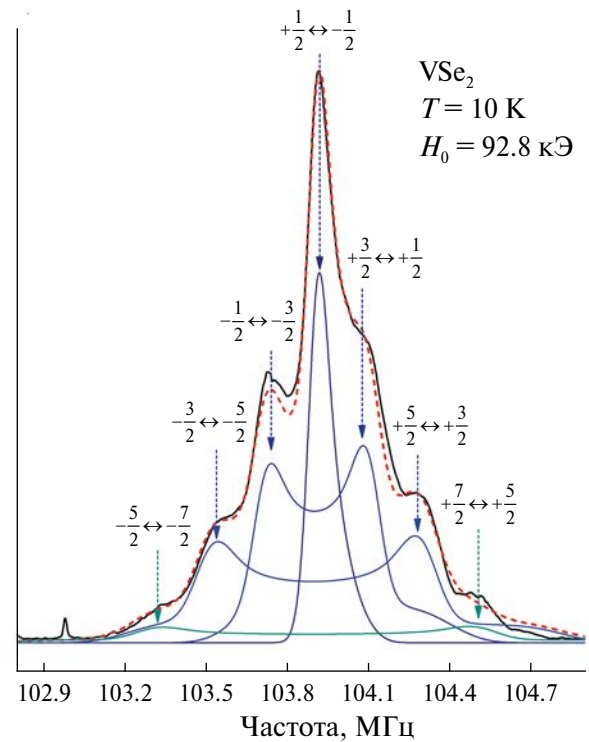


Рис. 5. Спектр ЯМР ^{51}V и его моделирование теоретической кривой.

На рис. 6 представлена зависимость квадрупольной частоты от температуры, полученная из анализа спектров, приведенных на рис. 4.

Из рисунка видно, что при понижении температуры от 300 до 100 К квадрупольная частота испытывает небольшой монотонный рост. Подобные зависимости квадрупольной частоты

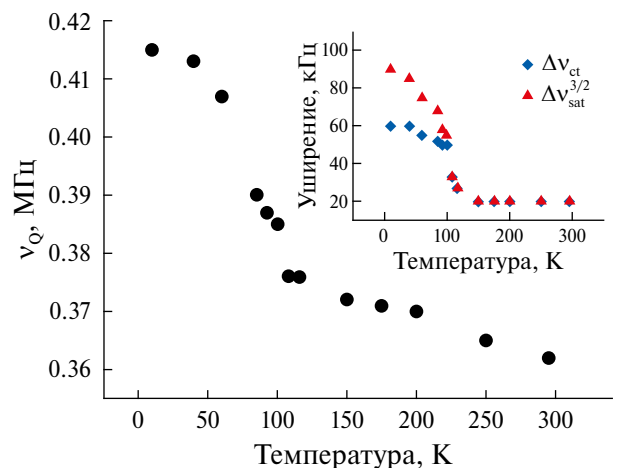


Рис. 6. Температурная зависимость квадрупольной частоты, полученная из анализа спектральных линий. На вставке представлена температурная зависимость уширения линий центрального перехода и первой пары сателлитов ($\Delta\nu_{\text{sat}}^{3/2}$).

наблюдали в работах [31–33] и связывали такое поведение с уменьшением тепловых флуктуаций атомов и атомных расстояний. Большой интерес представляет низкотемпературная часть, соответствующая состоянию образца с ВЗП. На зависимости наблюдается резкий рост частоты при понижении температуры, указывая на существенные изменения в локальном зарядовом окружении ядер ванадия. Поскольку ГЭП на ядре в общем случае определяется векторной суммой валентного и решеточного вкладов $((1 - \gamma_\infty)\mathbf{q}_c + (1 - R)\mathbf{q}_v)$, результат требует дополнительного анализа.

Решеточный вклад в ГЭП \mathbf{q}_c при известных параметрах кристаллической решетки может быть рассчитан относительно просто [34]. По нашим оценкам в VSe_2 на ядрах ^{51}V он соответствует $^{51}\nu_Q^c \approx 1 \text{ МГц}$ (со значением коэффициента антиэкранирования $\gamma_\infty = -9.08$ [35]). Учитывая сравнительно малый квадрупольный момент ядер ^{51}V , полученное значение $^{51}\nu_Q^c$ достаточно велико, что, однако, ожидаемо для кристалла с ярко выраженной $2D$ -симметрией. Решеточный вклад в ГЭП на ядрах ^{51}V формируется в основном подрешеткой из положительных ионов ванадия, поскольку отрицательные ионы селена формируют октаэдры со сравнительно небольшим градиентом поля в центре (рис. 1). Значение $^{51}\nu_Q^c$ более чем вдвое превосходит значение ν_Q , полученное в эксперименте, что четко указывает на то, что \mathbf{q}_v и \mathbf{q}_c в структуре VSe_2 имеют противоположные направления. Ион V^{+4} имеет один валентный электрон, который в общем случае может находиться в $4s$ - или $3d$ -состоянии. Электрон, находящийся на сферически симметричной $4s$ -орбитали, не создает ГЭП на ядре, причиной возникновения \mathbf{q}_v является электронная плотность на $3d$ -орбитали.

Нами была произведена оценка возможного валентного вклада на ядре ^{51}V , создаваемого одним электроном в $3d$ -состоянии, подобно тому, как это было выполнено в работе [36] с $\langle r^{-3} \rangle = 3.67$ отн.ед., соответствующего иону V [37]:

$$^{51}\nu_{3d}^v = \frac{4}{7} \frac{3e^2 q \langle r^{-3} \rangle}{h \cdot 2I(2I - 1)} = 1.82 \text{ МГц}. \quad (3)$$

Следует отметить, что приведенные оценки весьма приблизительные, однако дают представление о возможном соотношении валентного и решеточного вкладов на ядрах ^{51}V в VSe_2 . Хорошо известно, что исследуемый образец обладает металлической проводимостью [14, 25, 38], при этом по данным расчетов из первых принципов [10] вблизи уровня Ферми могут находиться $3d$ -электроны во всех пяти возможных

орбитальных состояниях. При этом локальное окружение атома V может приводить к тригонально-антипризматическому расщеплению кристаллического поля с осью квантования z , направленной вдоль оси c кристалла. На это указывают в том числе полученные нами данные о сдвиге линии, представленные в следующем разделе. Таким образом, исходя из наших оценок, можно предполагать, что наблюдаемое в эксперименте значение ν_Q наиболее вероятно возникает в результате преобладания решеточного вклада над валентным $\nu_Q = ^{51}\nu_Q^c - ^{51}\nu_Q^v$, со значением $^{51}\nu_Q^v \approx 0.46 \text{ МГц}$, а переход VSe_2 в состояние с ВЗП сопровождается уменьшением валентного вклада в ГЭП (рис. 6). Исходя из этого, можно получить разность заселенности $3d$ -орбиталей ионов ванадия:

$$\left(n_{x^2-y^2} + n_{xy} \right) - \left(n_{z^2} + \frac{1}{2} n_{xz} + \frac{1}{2} n_{yz} \right) = \frac{^{51}\nu_Q^v}{^{51}\nu_{3d}^v (1 - R)}. \quad (4)$$

С учетом возможных значений коэффициента экранирования валентного вклада $|R| \leq 0.2$ [29] разность заселенностей в выражении (4) может принимать значения от 0.25 до 0.39. Вместе с тем изменение валентного вклада (рис. 6) свидетельствует о перераспределении электронной плотности при переходе в состояние с ВЗП.

На вставке рис. 6 приведены температурные зависимости уширения линий центрального перехода и первой пары сателлитов. Из рисунка видно, что при температуре, соответствующей переходу в состояние с ВЗП, уширение испытывают обе линии. Как уже отмечали, зарядовые неоднородности в первом порядке теории возмущений не могут повлиять на ширину линии центрального перехода. Уширение линии центрального перехода связано с появлением при переходе в состояние с ВЗП распределения по кристаллу локального магнитного поля. Причиной появления дополнительных локальных магнитных полей могут быть изменения спиновых плотностей вблизи ядра-зонда.

Зарядовые и спиновые степени свободы в кристалле естественным образом связаны, поскольку являются характеристикой единой электронной системы. Информация о пространственном распределении спиновых плотностей в кристалле VSe_2 может быть получена из анализа сдвигов линий ЯМР ^{51}V .

Спиновое распределение

На рис. 4 видно, что спектральная линия ЯМР ^{51}V , помимо описанных выше изменений

при приближении к температурам, соответствующим переходу образца в состояние с ВЗП, смещается в область более высоких частот. При наиболее низких температурах ($T < 40$ К) пик, соответствующий в спектре центральному переходу, сдвигается в область частот со значением $K > 0$. При анализе сдвигов линий ЯМР в поликристаллических образцах чаще всего используют компоненты тензора магнитного сдвига в главных осях тензора ГЭП, представленные как K_{iso} , K_{ax} , K_{ani} — изотропный, аксиальный и анизотропный соответственно, которые связаны с декартовыми компонентами известными выражениями [39]:

$$\begin{aligned} K_{\text{iso}} &= \frac{1}{3}(K_{zz} + K_{xx} + K_{yy}), \\ K_{\text{ax}} &= \frac{1}{3}\left(K_{zz} - \frac{1}{2}(K_{xx} + K_{yy})\right), \\ K_{\text{ani}} &= \frac{1}{2}(K_{xx} - K_{yy}). \end{aligned} \quad (5)$$

На рис. 7 представлена температурная зависимость сдвигов линии K_{iso} , K_{ax} , полученная из анализа спектров на рис. 4. Значение K_{ani} оставалось равным нулю при обработке каждого из спектров.

Из рисунка видно, что сдвиг линии имеет отрицательную изотропную и положительную аксиальную компоненты при температурах выше температуры перехода T_0 . Из рисунка также видно, что поведение сдвигов повторяет поведение магнитной восприимчивости $\chi_0(T)$, представленной на рис. 2 и полученной путем вычитания из экспериментальных данных вклада, соответствующего закону Кюри–Вейса. Отсутствие резких изменений в сдвиге линии ниже 25 К является дополнительным свидетельством того, что резкий

рост магнитной восприимчивости в низкотемпературной области (рис. 2) может быть связан с парамагнитными примесями в малой концентрации, в качестве которых могут выступать дефекты самоинтеркаляции из атомов ванадия. Пропорциональность сдвигов и магнитной восприимчивости подтверждается линейными зависимостями $K_{\text{iso}}(\chi_0)$, $K_{\text{ax}}(\chi_0)$, представленными на рис. 8. Магнитная восприимчивость (рис. 2) после учета парамагнитного вклада дефектов будет определяться двумя основными вкладами: паулиевской спиновой восприимчивостью электронов проводимости (χ_s) и орбитальной восприимчивостью d -электронов χ_{orb} :

$$\chi_0 = \chi_s + \chi_{\text{orb}}. \quad (6)$$

Единственный член в (6), который будет зависеть от температуры, — спиновая восприимчивость χ_s , в первом приближении пропорциональная плотности состояний на уровне Ферми $N(E_F)$. Наблюдаемое уменьшение χ_0 (рис. 2) ниже T_0 связано с уменьшением $N(E_F)$ при фазовом переходе в состояние с ВЗП [29].

Магнитный сдвиг линии ЯМР на ядрах ^{51}V $K(T)$ в VSe_2 можно записать в виде двух вкладов:

$$\begin{aligned} K &= K_s + K_{\text{orb}} = \\ &= \frac{1}{N_A \mu_B} (H_{\text{hf},s} \chi_s + H_{\text{hf},\text{orb}} \chi_{\text{orb}}), \end{aligned} \quad (7)$$

где N_A — число Авогадро. Первое слагаемое в выражении $K_s \sim H_{\text{hf},s}$ представляет собой спиновый вклад в сдвиг от электронов проводимости со сверхтонким полем (СТП) на ядре $H_{\text{hf},s}$, приведенным на магнетон Бора (μ_B). Второе слагаемое — орбитальный вклад в сдвиг (K_{orb}), преимущественно независим от температуры и электронной заселенности на уровне Ферми

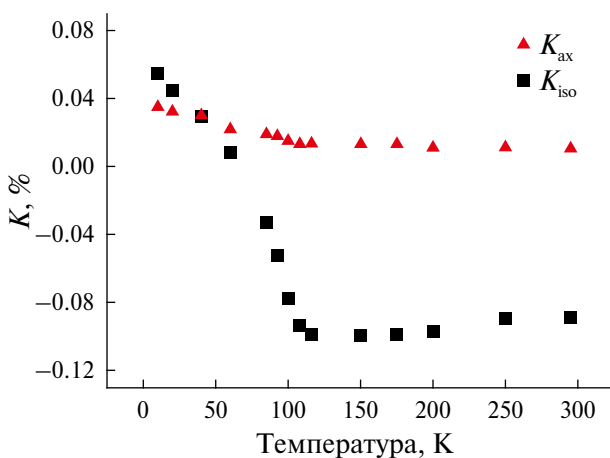


Рис. 7. Температурные зависимости изотропной K_{iso} и аксиальной K_{ax} компонент тензора магнитного сдвига линии ЯМР ^{51}V .

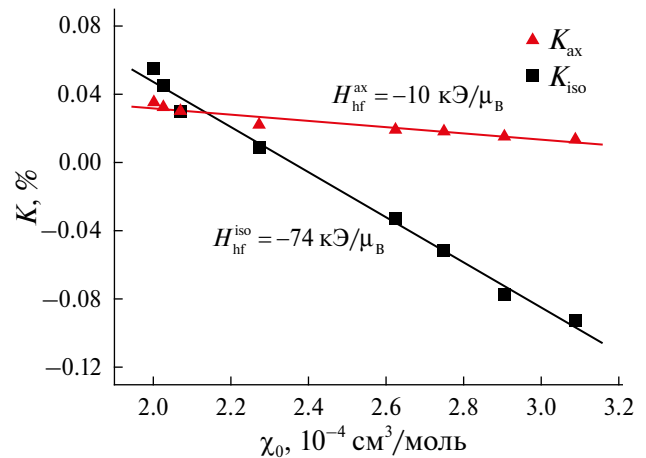


Рис. 8. Зависимости изотропной K_{iso} и аксиальной K_{ax} компонент тензора магнитного сдвига линии ЯМР ^{51}V от магнитной восприимчивости χ_0 в VSe_2 с ВЗП. Прямые линии — результат аппроксимации данных.

[40]. Таким образом, наблюдаемые на рис. 7 изменения сдвига линии $K(T)$ связаны с изменением спиновой магнитной восприимчивости χ_s электронов иона ванадия, возникающей из-за уменьшения $N(E_F)$ при переходе образца в состояние с ВЗП. Наличие таких изменений позволяет получить значение $H_{hf,s}$ по наклону прямой в параметрической зависимости $K(\chi_0)$.

Поскольку сдвиг содержит изотропную и аксиальную компоненты, имеется возможность определить соответствующие вклады в СТП отдельно:

$$\begin{aligned} H_{hf}^{iso} &= 74(4) \text{ кЭ/}\mu_B, \\ H_{hf}^{ax} &= -10(1) \text{ кЭ/}\mu_B. \end{aligned} \quad (8)$$

Как уже отмечали выше, ион V^{+4} имеет один валентный электрон, который в общем случае может находиться в $4s$ - или $3d$ -состоянии. Полученное в выражении (8) значение H_{hf}^{iso} можно представить в виде суммы двух возможных изотропных вкладов:

$$H_{hf}^{iso} = H_c + H_{cp}. \quad (9)$$

Первое слагаемое H_c — ферми-контактное поле, возникающее в результате спиновой поляризации $4s$ -орбитали и ненулевой вероятности обнаружения электрона на ядре. Это взаимодействие имеет положительную константу сверхтонкого взаимодействия (СТВ) и следующее значение для одного $4s$ -электрона иона V: $A_c^{4s} = 3.55 \text{ МЭ/}\mu_B$ [36]. Второе слагаемое H_{cp} — это поле поляризации ионного остова, возникающее в результате взаимодействия спина на внешней $3d$ -орбитали с внутренними заполненными s -орбиталями иона. Имеет отрицательную константу СТВ A_{cp}^{3d} и может принимать значения до $-125 \text{ кЭ/}\mu_B$ [41]. Следует отметить, что представленные значения относятся к случаю, когда электронов со спином, параллельным внешнему магнитному полю $n \uparrow$, больше, чем электронов со спинами в антипараллельном состоянии $n \downarrow$:

$$H_{hf}^{iso} = (n \uparrow - n \downarrow) A^{iso}. \quad (10)$$

Поскольку магнитные спиновые моменты для электронов вблизи верхней границы распределения Ферми находятся преимущественно в состоянии, параллельном внешнему магнитному полю ($n \downarrow < n \uparrow$), а полученное нами значение $H_{hf}^{iso} < 0$, то можно сделать вывод о преимущественном вкладе H_{cp} в выражении (9), при этом разница спиновой заселенности ($n \uparrow = n \uparrow - n \downarrow$) на $4s$ -орбиталях иона V^{+4} не должна превышать 2%.

Для детального анализа полученного значения H_{hf}^{ax} нами были построены с использованием системы (5) зависимости компонент тензора сдвига от восприимчивости в декартовых координатах, представленные на рис. 9.

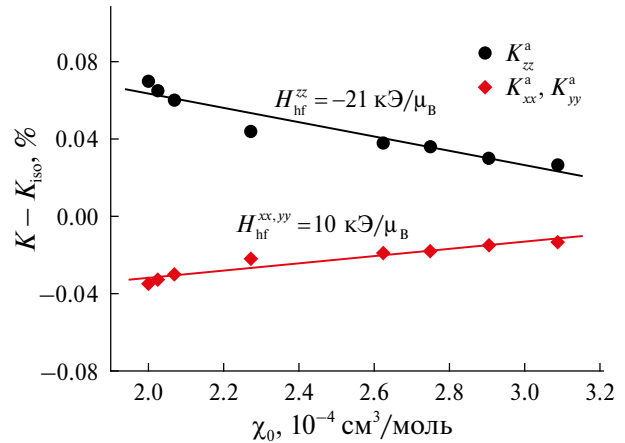


Рис. 9. Зависимости компонент $K_{xx,yy,zz}$ аксиального вклада. Прямые линии — результат аппроксимации данных.

Из рисунка видно, что аксиальный сдвиг линии ЯМР ^{51}V приводит к возникновению положительной компоненты K_{zz} и отрицательным компонентам K_{xx} и K_{yy} . Подобное поведение сдвига линии наблюдали и при исследовании монокристаллического образца [17]. При этом значение сверхтонкого поля H_{hf}^{zz} отрицательно, а $H_{hf}^{xx,yy} \approx -\frac{1}{2} H_{hf}^{zz}$. Такой тензор сдвига указывает на дипольную природу анизотропного сверхтонкого поля. Нами был произведен расчет дипольного поля, наводимого на ядра ^{51}V от соседних ионов в VSe_2 -структуре. Максимальное значение такого дипольного поля соответствует направлению вдоль оси c кристалла против поляризации спиновых моментов и составляет $H_{dip}^{zz} = -1.5 \text{ кЭ/}\mu_B$, что недостаточно для описания экспериментальных данных. Причиной возникновения дополнительных дипольных полей может быть спиновая поляризация $3d$ -электронов иона ванадия [37].

Дипольное поле, создаваемое одним электроном на $3dz^2$ -орбитали с магнитным спиновым моментом, направленным вдоль оси квантования z ($n \uparrow$), определяется выражением [37]:

$$A_{sd}^{3d} = \frac{4}{7} \mu_B g \langle r^{-3} \rangle = 262 \text{ кЭ/}\mu_B, \quad (11)$$

где g — множитель Ланде.

Учитывая, что магнитные спиновые моменты на орбиталях иона ванадия направлены вдоль поля, а ГЭП на ядрах ^{51}V формируется преимущественно положительными зарядами, полученные значения позволяют оценить разность спиновых плотностей на $3d$ -орбиталях иона ванадия:

$$\begin{aligned} & \left(n_{z^2}^{\uparrow} + \frac{1}{2} n_{xz}^{\uparrow} + \frac{1}{2} n_{yz}^{\uparrow} \right) - \\ & - \left(n_{x^2-y^2}^{\uparrow} + n_{xy}^{\uparrow} \right) = \frac{|H_{hf}^{zz} - H_{dip}^{zz}|}{A_{sd}^{3d}} = 0.074. \end{aligned} \quad (12)$$

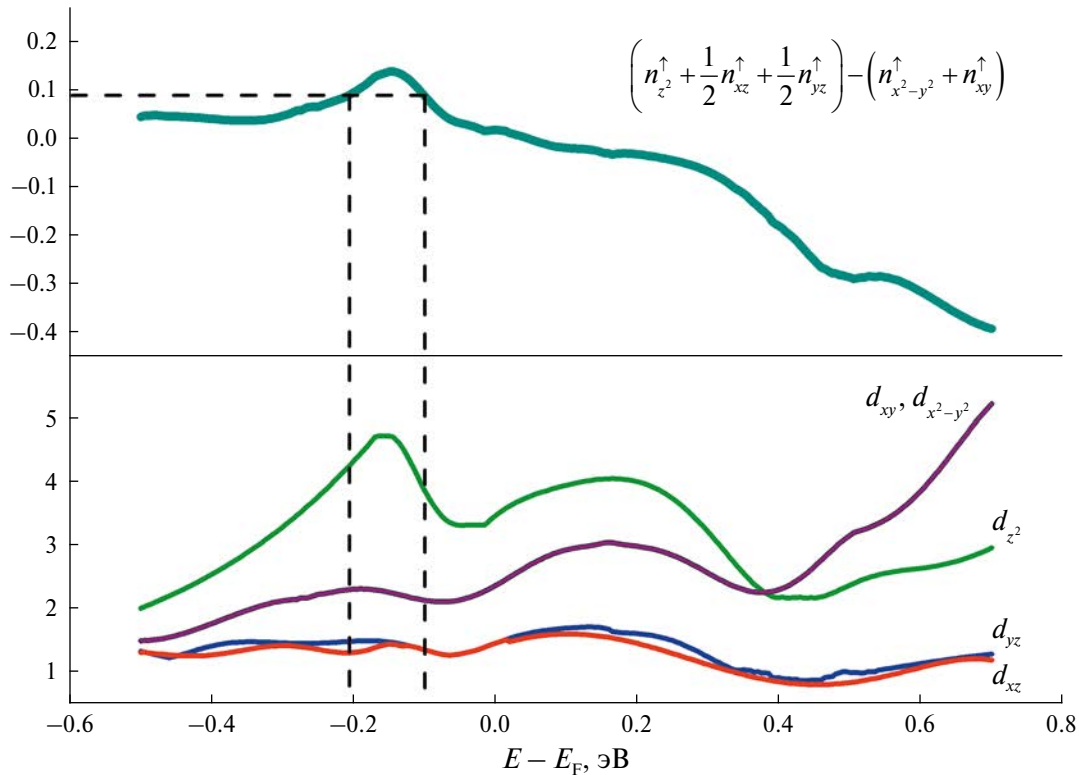


Рис. 10. На верхней части рисунка представлена функция из выражения (12). На нижней — плотности состояний $3d$ -электронов иона ванадия, рассчитанные в работе [10]. Штриховыми линиями указаны энергии $E - E_F$, соответствующие полученным оценкам СТП.

Для определения энергии спин-поляризованных электронов нами была построена представленная в выражении (12) функция, где использовали значения спиновых плотностей каждой d -орбитали, рассчитанные из первых принципов в работе [10] (рис. 10).

Из рисунка видно, что полученные оценки СТП возможны при двух различных значениях энергии $E - E_F$, каждая из которых находится ниже уровня Ферми.

Значения СТП дают информацию о пространственном распределении спиновых плотностей в кристалле. На рис. 6 видно, что линия центрального перехода испытывает небольшое неоднородное уширение. Подобное уширение наблюдали и в спектрах монокристаллов [17]. Неоднородное уширение, удовлетворительно описывающее экспериментальные спектры, нам удалось получить путем введения дополнительных локальных магнитных полей ΔH_x , ΔH_y , ΔH_z , распределенных вдоль главных осей тензора ГЭП с отклонением 75 Э, 75 Э и 150 Э соответственно.

Недавние исследования монослойных образцов VSe_2 [22–24] установили соразмерность ВЗП с периодом кристаллической решетки в плоскости и наличие ферромагнетизма [8, 9]. Получить более детальную информацию о кристаллографических

направлениях развития ВЗП и их отношении в соседних плоскостях и их доменной структуры по данным ЯМР на поликристаллических образцах не представляется возможным. Однако полученные в настоящей работе данные, представленные на их основе оценки, и выводы могут оказаться полезными при дальнейшем ЯМР-исследовании монокристаллических и тонких образцов дихалькогенидов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые выполнено систематическое ЯМР-исследование поликристаллического образца VSe_2 . Получены и обработаны спектры ЯМР ^{51}V в широкой области температур во внешнем магнитном поле $H = 92.8$ кЭ. Из анализа спектров были определены тензоры ГЭП и магнитного сдвига.

Полученные данные указывают на тригонально-антипризматическое расщепление кристаллическим полем энергетических уровней $3d$ -электронов ионов V в $1T-VSe_2$. Причиной такого расщепления, по-видимому, является ярко выраженный двумерный характер исследуемой структуры. Вместе с тем данные о локальном зарядовом окружении указывают на близкую

заселенность $n_{x^2-y^2}, n_{xy}, n_{z^2}$ $3d$ -орбиталей иона ванадия в предположении низких значений заселенности n_{yz} и n_{xz} , что находится в согласии с расчетами из первых принципов [24].

Из анализа спектров определено изменение квадрупольной частоты $\Delta\nu_Q$ при переходе в состояние с ВЗП являющееся характеристикой зарядовой неоднородности в кристалле. Переход в состояние с ВЗП, наиболее вероятно, сопровождается уменьшением валентного вклада, что связано с уменьшением числа электронов на уровне Ферми $N(E_F)$ и перераспределением электронной плотности. Полученная нами разность спиновых плотностей указывает на большую спиновую плотность n_z^{\uparrow} электронов в сравнении с $n_{x^2-y^2}^{\uparrow}, n_{xy}^{\uparrow}$, что, по-видимому, связано с изменениями энергии этих состояний во внешнем магнитном поле [23, 24].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-12-00220 <https://rscf.ru/project/22-12-00220/>, ИФМ УрО РАН, Свердловская обл.). Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” и “Отдел криогенных технологий” ИФМ УрО РАН.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Katzke H., Tolédano P., Depmeier W. Phase transitions between polytypes and intralayer superstructures in transition metal dichalcogenides // *Phys. Rev. B*. 2004. V. 69. P. 134111.
2. Wilson J.A., Yoffe A.D. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties // *Advan. Phys.* 1969. V. 18. P. 193–335.
3. Hibma T. Structural aspects of monovalent cation intercalates of layered dichalcogenides / *Intercalation Chemistry*. Academic Press. 1982. P. 285–313.
4. Булаевский Л.Н. Сверхпроводимость и электронные свойства слоистых соединений // *Успехи физ. наук*. 1975. Т. 116. № 7. С. 449–483.
5. Huang B., Clark G., Navarro-Moratalla E., Klein D.R., Cheng R., Seyler K.L., Zhong D., Schmidgall E., McGuire M.A., Cobden D.H., Yao W., Xiao D., Jarillo-Herrero P., Xu X. Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit // *Nature*. 2017. V. 546. P. 270–273.
6. Gong C., Li L., Li Z., Ji H., Stern A., Xia Y., Cao T., Bao W., Wang C., Wang Y., Qiu Z.Q., Cava R.J., Louie S.G., Xia J., Zhang X. Discovery of intrinsic ferromagnetism in two-dimensional van der Waals crystals // *Nature*. 2017. V. 546. P. 265–269.
7. O'Hara D.J., Zhu T., Trout A.H., Ahmed A.S., Luo Y.K., Lee C.H., Brenner M.R., Rajan S., Gupta J.A., McComb D.W., Kawakami R.K. Room temperature intrinsic ferromagnetism in epitaxial manganese selenide films in the monolayer limit // *Nano letters*. 2018. V. 18. P. 3125–3131.
8. Bonilla M., Kolekar S., Ma Y., Diaz H.C., Kalappattil V., Das R., Eggers T., Gutierrez H.R., Phan M., Batzill M. Strong room-temperature ferromagnetism in VSe₂ monolayers on van der Waals substrates // *Nature nanotechnology*. 2018. V. 13. P. 289–293.
9. Gao D., Xue Q., Mao X., Wang W., Xu Q., Xue D. Ferromagnetism in ultrathin VS₂ nanosheets // *J. Mater. Chem. C*. 2013. V. 1. P. 5909–5916.
10. Chazarin U., Lezoualc'h M., Chou J., Pai W., Karn A., Sankar R., Cyril C., Girard C., Repain V., Bellec A., Rousset S., Smogunov A., Dappe Y., Lagoute J. Formation of monolayer charge density waves and anomalous edge doping in Na doped bulk VSe₂ // *Adv. Mater. Interfaces*. 2023. V. 10. P. 2201680.
11. Myron H.W. The electronic structure of the vanadium dichalcogenides // *Physica B+C*. 1980. V. 99. P. 243–249.
12. Bayard M., Sienko M.J. Anomalous electrical and magnetic properties of vanadium diselenide // *J. Solid State Chem.* 1976. V. 19. P. 325–329.
13. Strocov V., Shi M., Kobayashi M., Monney C., Wang X., Krempasky J., Schmitt T., Pattney L., Berger H., Blaha P. Three-Dimensional Electron Realm in VSe₂ by Soft-X-Ray Photoelectron Spectroscopy: Origin of Charge-Density Waves // *Phys. Rev. Letters*. 2012. V. 109. P. 086401.
14. Thompson A.H., Silbernagel B.G. Correlated magnetic and transport properties in the charge-density-wave states of VSe₂ // *Phys. Rev. B*. 1979. V. 19. P. 3420.
15. Tsuda T., Kitaoka Y., Yasuoka H. NMR studies of the CDW state in 1T-VSe₂ // *Physica B+C*. 1981. V. 105. P. 414–418.
16. Prigge C., Müller-Warmuth W., Schöllhorn R. NMR Studies of Lithium Intercalated in the Host Compounds 1T-TiS₂, c-TiS₂ and VSe₂ // *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*. 1995. V. 189. P. 153–168.
17. Skripov A.V., Stepanov A.P., Shevchenko A.D., Kovalyuk Z.D. NMR study of the charge-density-wave state in VSe₂ // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1983. V. 119. P. 401–410.
18. Skripov A.V., Sibirtsev D.S., Cherepanov Yu.G., Aleksashin B.A. ⁷⁷Se NMR study of the charge density wave state in 2H-NbSe₂ and 1T-VSe₂ // *J. Phys.: Condensed Matter*. 1995. V. 7. P. 4479.
19. Smol'nikov A.G., Ogloblichev V.V., Germov A.Y., Mikhalev K.N., Sadykov A.F., Piskunov Y.V., Gerashchenko A.P., Yakubovskii A.Y., Muflikhonova M.A., Barilo S.N., Shiryaev S.V. Charge Distribution and Hyperfine Interactions in the CuFeO₂ Multiferroic According to ^{63,65}Cu NMR Data // *JETP Letters*. 2018. V. 107. P. 134–138.
20. Ogloblichev V.V., Smolnikov A.G., Sadykov A.F., Piskunov Y.V., Gerashchenko A.P., Furukawa Y., Kumagai K., Yakubovskii A.Y., Mikhalev K.N., Barilo S.N., Shhryaev S.V., Belozherov A.S. ¹⁷O NMR study of the triangular lattice antiferromagnet CuCrO₂ // *J. Magn. Mater.* 2018. V. 458. P. 1–9.
21. Sadykov A.F., Piskunov Y.V., Gerashchenko A.P., Ogloblichev V.V., Smol'nikov A.G., Verkhovskii S.V., Arapova I.Y., Volkova Z.N., Mikhalev K.N., Bush A.A. NMR study of the paramagnetic state of low-dimen-

- sional magnets LiCu_2O_2 and NaCu_2O_2 // J. Exp. Theoret. Phys. 2017. V. 124. P. 286–294.
22. Chen G., Howard S.T., Maghirang A.B., Nguyen C.K., Villalao R.A.B., Feng L.Y., Chai K., Ganguli S.C., Sweich W., Morosan E., Oleynik I.I., Chuang F.C., Lin H., Madhavan V. Correlating structural, electronic, and magnetic properties of epitaxial VSe_2 thin films // Phys. Rev. B. 2020. V. 102. P. 115149.
 23. He J., Xie Q., Xu G. Confinement effect enhanced Stoner ferromagnetic instability in monolayer 1T-VSe_2 // New J. Phys. 2021. V. 23. P. 023027.
 24. Karbalaee Aghaee A., Belbasi S., Hadipour H. Ab initio calculation of the effective Coulomb interactions in MX_2 ($\text{M} = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$; $\text{X} = \text{S, Se, Te}$): Intrinsic magnetic ordering and Mott phase // Phys. Rev. B. 2022. V. 105. P. 115115.
 25. Sherokalova E.M., Selezneva N.V., Pleshchev V.G. Electrical and magnetic properties of vanadium diselenide intercalated with chromium atoms // Phys. Solid State. 2022. V. 64. P. 434–439.
 26. DiSalvo F.J., Waszczak J.V. Magnetic studies of VSe_2 // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. P. 457.
 27. Геращенко А.П., Верховский С.В., Садыков А.Ф., Смольников А.Г., Пискунов Ю.В., Михалев К.Н. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018663091. Simul 2018.
 28. Slichter C.P. Principles of magnetic resonance. Springer Science & Business Media. 2013. V. 1. P. 657.
 29. Abragam A. The Principles of Nuclear Magnetism. Clarendon Press, 1961. P. 580.
 30. Stauss G.H. Nuclear magnetic resonance determination of some microscopic parameters of LiAlO_8 // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. P. 1988–1991.
 31. Kushida T., Benedek G.B., Bloembergen N. Dependence of the pure quadrupole resonance frequency on pressure and temperature // Phys. Rev. 1956. V. 104. P. 1364.
 32. Гречишкин В.С. Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах. 1973. С. 264.
 33. Gippius A.A., Gunbin A.V., Iarygina D.A., Tkachev A.V., Zhurenko S.V., Verchenko V.Yu., Plenkina D.S., Shevelkov A.V. Microscopic properties of $\text{Mo}_4\text{Ga}_2\text{Sb}$ intermetallic superconductor in normal and superconducting states as evidenced by NMR and NQR spectroscopy // J. Alloys Compounds. 2022. V. 927. P. 166970.
 34. Wieggers G.A. The characterisation of VSe_2 : A study of the thermal expansion // J. Phys. C: Solid State Physics. 1981. V. 14. P. 4225–4235.
 35. Sen K.D., Narasimhan P.T. Sternheimer antishielding factors for core electrons in metals: Comparison with free-ion results // Phys. Rev. A. 1977. V. 16. P. 1786–1788.
 36. Hanzawa Katsuro. Analysis of the electric field gradients and the Knight shifts at all Cu and O nuclei in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // J. Phys. Soc. Japan. 1993. V. 62. P. 3302–3314.
 37. Koh A.K., Miller D.J. Hyperfine coupling constants and atomic parameters for electron paramagnetic resonance data // Atomic data and nuclear data tables. 1985. V. 33. P. 235–253.
 38. Yadav C.S., Rastogi A.K. Electronic transport and specific heat of 1T-VSe_2 // Solid State Com. 2010. V. 150. P. 648–651.
 39. Creel R.B., Segel S.L., Schoenberger R.J., Barnes R.G., Torgeson D.R. Nuclear magnetic resonance study of the transition metal monoborides. II. Nuclear electric quadrupole and magnetic shift parameters of the metal nuclei in VB, CoB, and NbB // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 2310–2322.
 40. Clogston A.M., Gossard A.C., Jaccarino V., Yafet Y. Orbital paramagnetism and the Knight shift in transition metal superconductors // Rev. Modern Phys. 1964. V. 36. P. 170–175.
 41. Carter G.C., Bennett L.H., Kahan D.J. Metallic Shifts in NMR. Volume 20 of Progress in Materials Science. In four parts. Oxford: Pergamon Press, 1977. P. 2326.

CHARGE AND SPIN DENSITY DISTRIBUTION IN VSe_2 DICHALCOGENIDE ACCORDING TO NMR ^{51}V DATA

A. G. Smolnikov¹, N. A. Utkin^{1,2,*}, M. E. Kashnikova^{1,2}, Yu. V. Piskunov¹, V. V. Ogloblichev¹,
A. F. Sadykov¹, and A. P. Gerashchenko¹

¹Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia

²Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620002 Russia

*e-mail: utkin_imp@mail.ru

A polycrystalline sample of VSe_2 was studied using magnetometry and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy on ^{51}V nuclei. The values of the components of the magnetic shift tensors and the electric field gradient (EFG) at the location of vanadium nuclei were determined from the processing of the NMR spectra recorded in the range from 300 K to 10 K. It was found that the valence contribution to the EFG is opposite to the lattice contribution. At temperatures below $T_0 \approx 110$ K, the ^{51}V NMR line undergoes significant inhomogeneous broadening, which is associated with a transition to a state with a charge density wave (CDW). From the data on the ^{51}V NMR line broadening, changes in the quadrupole frequency ν_Q across the crystal were determined, which is a characteristic of the charge density distribution near the ^{51}V nuclei. A combined analysis of the temperature dependences of the NMR line shift and magnetic susceptibility allowed us to estimate the hyperfine magnetic fields on vanadium nuclei in VSe_2 in the CDW state. An estimate was obtained for the difference in spin polarization of various $3d$ -orbitals of the V ion, which corresponds to the density of electron states with an energy slightly below the Fermi level.

Keywords: charge density wave, NMR spectroscopy, charge distribution, spin distribution, dichalcogenide

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622

НЕТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СРЕДНЕГО ПОЛЯ АНСАМБЛЯ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ КВАНТОВЫХ ОБЪЕКТОВ

© 2025 г. Е. В. Розенфельд^а, Н. В. Мушников^{а, *}

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

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

Поступила в редакцию 29.11.2024 г.

После доработки 11.12.2024 г.

Принята к публикации 26.12.2024 г.

В приближении среднего поля изучены фазовые переходы в открытой системе, состоящей из ансамбля взаимодействующих квантовых подсистем с дискретным спектром. В рассматриваемой модели изменение внутренней симметрии термодинамической системы при фазовом переходе второго рода обусловлено изменением симметрии распределения зарядовой/спиновой плотности внутри каждой квантовой подсистемы. Последнее может быть вызвано как расщеплением одного из нижних вырожденных энергетических уровней, так и закрытием щели между уровнями и возникновением антикроссинга. Влияние внешних параметров (давление, поле, состав и т. д.) приводит к прямому изменению внутренних управляющих параметров: расстояния между уровнями и/или силы взаимодействия между соседними квантовыми подсистемами. В простейшем случае двухуровневых квантовых подсистем в аналитическом виде получены выражения для свободной энергии как функции внутренних управляющих параметров. Определено поведение теплоемкости и восприимчивости для различных областей низкотемпературной фазовой диаграммы, включая область квантовых флуктуаций.

Ключевые слова: фазовые переходы, квантовые системы, теория среднего поля

DOI: 10.31857/S0015323025020039, **EDN:** AZEGUW

1. ВВЕДЕНИЕ

Теории фазовых переходов, вызванных нарушением симметрии, оказали влияние на все области физики. Согласно Ландау [1, 2], непрерывный фазовый переход между двумя фазами возможен, если группа симметрии одной фазы является подгруппой другой фазы. Теория Ландау основана на предположении, что свободная энергия F системы является аналитической функцией параметра порядка m и может быть разложена в степенной ряд:

$$F = Am^2 + Bm^4 + Cm^6 + \dots \quad (1)$$

Здесь A , B , C и т. д. — коэффициенты, которые могут зависеть от различных степеней свободы. Физическое значение m соответствует минимуму свободной энергии F .

Теория Ландау удивительно универсальна. Она успешно применяется для вызванных изменением температуры фазовых переходов как второго, так и первого рода [3, 4]. Условия существования фазовых переходов достаточно общие. Для переходов второго рода коэффициент

A должен изменять знак в точке перехода, если $B > 0$. Если выполняются условия $B < 0$ и $C > 0$, то переход от $m \neq 0$ к $m = 0$ происходит скачкообразно. Выбрав подходящий набор коэффициентов A , B , C , можно воспроизвести зависимость $F(m)$ для любой точки на линии фазового перехода фазовой диаграммы. Однако для определения самой фазовой диаграммы необходимо ввести зависимость коэффициентов разложения Ландау от параметров, определяющих физическое состояние системы. Результаты расчетов могут принципиально различаться в зависимости от того, какой вид взаимодействий учитывается в расчете.

В последние десятилетия большое внимание уделяется изучению магнитных фазовых переходов, которые происходят при нулевой температуре и управляются нетепловыми параметрами. Одной из интенсивно изучаемых областей является область квантовой неустойчивости [5–7]. Для квантового фазового перехода параметр порядка m может уменьшаться вплоть до нуля при изменении внешнего управляющего параметра,

при этом в квантовой критической точке при $m = 0$ изменяется основное состояние. При конечных температурах вблизи квантовой критической точки основное состояние системы не может быть определено однозначно, и возникает область квантовых флуктуаций, которые сильно влияют на свойства вещества [8, 9]. При описании квантовых фазовых переходов многие теоретические исследования начинаются с применения теории Ландау [4, 9–11]. Примером фазового перехода при нулевой температуре в системе локализованных электронов является спин-кроссовер из высокоспинового в низкоспиновое состояние в диэлектриках Мотта–Хаббарда [12–14]. Метамagnetизм коллективизированных электронов, т. е. переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние под действием магнитного поля [15, 16], представляет интерес не только с фундаментальной, но и с практической точки зрения из-за больших магнитотепловых и магнитообъемных эффектов [17, 18]. Метамagnetный переход в зонной системе электронов может быть успешно описан с помощью теории Ландау [19–21].

Основная цель настоящего исследования, исходя из теории Ландау, — получить наиболее общее описание фазовых переходов, происходящих при низкой температуре и управляемых изменением давления, магнитного поля, состава сплава или любых других физических параметров, за исключением температуры. Мы рассматриваем открытую квантовую систему [22], содержащую квантовые подсистемы с дискретным спектром (например, неполную электронную оболочку переходного элемента). Взаимодействие между квантовыми подсистемами рассматривается в приближении среднего поля. Для области низких температур мы ограничиваемся лишь минимальным числом низколежащих уровней в спектре квантовых подсистем. При таком подходе параметрами, вызывающими фазовый переход, являются либо расстояние между уровнями, либо сила взаимодействия между квантовыми подсистемами. Рассматривая только двухуровневые квантовые подсистемы, мы изучили поведение теплоемкости и магнитной восприимчивости вблизи фазового перехода. Выражения для свободной энергии, рассмотренные в аналитической форме, оказались удобными для описания как температурно-индуцированных, так и происходящих при нулевой температуре фазовых переходов второго рода.

2. МОДЕЛЬ

Единственное базовое понятие теории Ландау, относящееся к внутренней структуре системы, состоит в том, что при фазовом переходе второго рода изменяется ее внутренняя симметрия. Мы

конкретизировали это понятие, рассматривая систему как ансамбль взаимодействующих квантовых подсистем (КВП) с дискретным спектром. По-видимому, следует рассмотреть два новых элемента: внутренний квантовый параметр, характеризующий спектр системы, и новый параметр порядка, обеспечивающий соответствие структуры КВП состоянию макроскопической физической системы. Тогда воздействие внешних управляющих параметров сводится либо к прямому изменению расстояний между уровнями в спектре, либо к изменению величины взаимодействия между квантовыми подсистемами.

Предположим, что спектр квантовых подсистем известен и что при изменении внутреннего управляющего параметра Δ симметрия квантовых объектов изменяется в точке $\Delta = \Delta_c$. Изменение симметрии волновых функций может происходить в результате гибридизации соседних уровней или расщепления вырожденных уровней.

Предположение о дискретном спектре КВП подразумевает, что их характерный размер мал, так что каждая из квантовых подсистем может взаимодействовать лишь с небольшим числом n ближайших соседей. Тем не менее при описании взаимодействия между КВП мы будем использовать приближение среднего поля, что кардинально упрощает решение. Любые изменения в спектре КВП, приводящие к изменению симметрии распределения плотности заряда/спиновой плотности внутри каждой из них, являются результатом и одновременно приводят к некоторым изменениям эффективного среднего поля, действующего на все КВП в системе. Это поле есть просто сумма полей, создаваемых каждой из КВП, и именно оно может быть использовано в качестве параметра порядка.

Предложенный подход приводит к двум принципиально новым возможностям по сравнению с классической теорией Ландау. Во-первых, теперь мы можем рассматривать квантовые эффекты в рамках феноменологической модели, а во-вторых, свободная энергия оказывается простой аналитической функцией температуры и внутренних управляющих параметров, которую можно использовать вместо выражения (1) для свободной энергии.

Одним из принципиальных моментов в этом приближении является появление в гамильтониане дополнительного члена, описывающего нечто вроде “собственной энергии” молекулярного поля. Он появляется из-за того, что невозможно просто заменить произведение операторов, связанных с различными квантовыми подсистемами, его средним значением, например,

$$\hat{O}_i \cdot \hat{O}_j \Rightarrow \hat{O}_i \langle O_j \rangle + \langle O_i \rangle \hat{O}_j - \langle O_i \rangle \langle O_j \rangle, \quad (2)$$

поскольку необходимо избежать удвоения соответствующего вклада в энергию их взаимодействия:

$$\langle \hat{O}_i \cdot \hat{O}_j \rangle \Rightarrow 2 \langle O_i \rangle \langle O_j \rangle.$$

Поскольку для низкотемпературных эффектов вклад высших состояний пренебрежимо мал из-за их малой заселенности, в теории достаточно рассматривать только самые нижние уровни в спектре КВП. Ниже мы рассмотрим простейшую конфигурацию с двумя нижними уровнями в спектре квантовых подсистем.

3. ДВУХУРОВНЕВЫЕ КВАНТОВЫЕ ПОДСИСТЕМЫ, ВЫРОЖДЕННЫЕ УРОВНИ

В теории Ландау фазовый переход второго рода — это переход между двумя состояниями системы, одно из которых является высокосимметричным, а другое — низкосимметричным. В нашей модели переход такого типа возникает в ансамбле двухуровневых КВП, энергии состояний которых совпадают в высокосимметричной фазе, хотя их волновые функции обладают разной симметрией. Примером такой системы является ферромагнетик со спином $S = 1/2$. В каждом из состояний с $S_z \equiv M = \pm 1/2$ два направления оси \hat{z} неэквивалентны. Однако в высокосимметричной (парамагнитной) фазе вероятности их заселения равны, а направления $+z$ и $-z$ эквивалентны. Если снять вырождение, вероятности заселения расщепленных уровней становятся различными, симметрия одной из волновых функций внутри КВП преобладает, а вне ее возникает поле, стабилизирующее расщепление уровней в соседней КВП.

Для описания системы, содержащей такие двухуровневые КВП, удобно ввести операторы спина с $S = 1/2$ и использовать гамильтониан Гейзенберга:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \Lambda \sum_i \sum_{j=1}^n (\hat{S}_i \hat{S}_j). \quad (3)$$

Здесь Λ — параметр спинowego взаимодействия, суммирование по j проводится для n КВП, являющихся ближайшими соседями, взаимодействующими с i -й КВП. Подчеркнем, что в (3) и далее рассматривается эффективный спин, так что системы, описываемые соответствующими эффективными спинowymi гамильтонианами, могут иметь любое происхождение.

Заменяя скалярное произведение спинов на произведение их z -компонент и используя уравнение (2) для устранения двойного учета вклада в энергию в приближении среднего поля,

получаем свободную энергию системы на одну КВП:

$$F = -k_B T \ln \left[2 \cosh \left(\frac{\Theta \mu}{T} \right) \right] + \frac{k_B \Theta}{2} \mu^2, \quad (4)$$

$$\mu = 2 \langle \hat{S}_z \rangle, \quad \Theta = \frac{n \Lambda}{4 k_B}.$$

Разложение свободной энергии в ряд по параметру порядка μ дает выражение:

$$F(\mu) = \frac{\Theta(T - \Theta)}{2T} \mu^2 + \frac{\Theta^4}{12T^3} \mu^4 + \dots, \quad (5)$$

и соответствующая критическая температура перехода определяется из условия $T_c = \Theta$. Точное уравнение, определяющее минимум F , имеет стандартный вид:

$$\mu(t) = \tanh \left(\frac{\mu}{t} \right), \quad t = T/\Theta \quad (6)$$

и дает то же значение критической температуры, что и полученное из разложения (5), но несколько иную температурную зависимость параметра порядка.

Введение в (3) энергии взаимодействия с внешним полем сразу приводит к стандартной восприимчивости Кюри–Вейсса. Теплоемкость любой системы с гамильтонианом (3) в приближении молекулярного поля также имеет стандартный вид:

$$C(T) = k_B \Theta \frac{d}{dT} \left[-\mu \tanh \left(\frac{\Theta \mu}{T} \right) + \frac{1}{2} \mu^2 \right]_{\mu = \tanh \left(\frac{\mu}{t} \right)} =$$

$$= -k_B \mu(t) \frac{d}{dt} \mu(t) \Big|_{t=T/\Theta}. \quad (7)$$

Теплоемкость резко падает при $T \rightarrow 0$, зависит от t почти линейно в диапазоне $0.3 < t < 1$ и исчезает при $t > 1$ [23].

Очевидно, что аналогичная свободная энергия (4) будет характерна для упругой матрицы, в которую вставлены центры Яна–Теллера. В этом случае параметр Θ будет контролировать жесткость матрицы. В более широком смысле это утверждение справедливо для систем любой природы, см. [24]. В выражении (4) член $\frac{1}{2} k_B \Theta \mu^2$ определяет “собственную энергию” молекулярного поля. Видно, что с математической точки зрения описание обычного фазового перехода второго рода в нашей модели очень похоже на описание коллективного эффекта Яна–Теллера. В обоих случаях переход происходит при понижении температуры, когда после расщепления уровней разность вероятностей их заселения становится столь существенной, что выигрыш в энергии ансамбля “активных центров”

или квантовых подсистем (логарифмический член в (4)) превышает потерю упругой энергии или энергии молекулярного поля. Ситуация, когда при $T \rightarrow 0$ такой переход не может произойти спонтанно, может реализоваться только для ансамбля невзаимодействующих КВП с $\Lambda = 0$ в (3). Таким образом, в рамках нашей модели существование фазового перехода второго рода при понижении температуры является особенностью систем, имеющих в высокосимметричной фазе настолько высокую симметрию, что два нижних уровня в спектре КВП становятся вырожденными.

4. ДВУХУРОВНЕВЫЕ КВАНТОВЫЕ ПОДСИСТЕМЫ, НЕВЫРОЖДЕННЫЕ УРОВНИ

Если симметрия системы в высокосимметричной фазе не столь высока, то энергии ε_1 и ε_2 состояний $|1\rangle$ и $|2\rangle$, волновые функции которых обладают разной симметрией, будут разными. Внешнее воздействие соответствующей природы может уменьшить расщепление уровней $\Delta = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ или даже изменить его знак. В последнем случае изменяется основное состояние КВП и произойдет фазовый переход.

Дополнительные особенности появляются, если соседние КВП, находящиеся в разных состояниях, взаимодействуют друг с другом. Примером такой системы может служить ансамбль обменно-связанных магнитных ионов с целым спином $S \geq 1$ и анизотропией типа “легкая плоскость”. Для изменения расстояния Δ между нижними уровнями $S_z = M$ и $M + 1$ достаточно изменить напряженность внешнего магнитного поля, направленного вдоль оси трудного намагничивания z [25]. Принципиальное отличие от рассмотренного выше случая состоит в том, что при расщеплении вырожденного уровня одно из его собственных состояний становится основным. При сокращении расстояния между взаимодействующими уровнями $|1\rangle$ и $|2\rangle$ должен возникать антикроссинг, приводящий к гибридизации этих уровней, так что волновые функции новых основного $|g\rangle$ и возбужденного $|e\rangle$ состояний, являясь линейными комбинациями функций $|1\rangle$ и $|2\rangle$, обладают более низкой симметрией, чем каждая из них.

4.1. Гамильтониан и свободная энергия

Предполагая для простоты, что между соседними КВП, находящимися в одинаковых состояниях, нет взаимодействия, запишем гамильтониан в виде:

$$\hat{H} = \sum_i \left\{ \varepsilon_1 |i1\rangle \langle i1| + \varepsilon_2 |i2\rangle \langle i2| - \frac{1}{2} \Lambda \sum_{j=1}^n \left(\hat{O}_i \hat{O}_j^\dagger + \hat{O}_i^\dagger \hat{O}_j \right) \right\},$$

$$\hat{O}_i = |i1\rangle \langle i2|. \quad (8)$$

Легко видеть, что гамильтониан (8) аналогичен гамильтониану модели Изинга в поперечном магнитном поле [26]. Предположим также, что при гибридизации уровней, которая в приближении молекулярного поля сопровождается спонтанным нарушением симметрии, параметр порядка m будет определяться как

$$m = \langle \hat{O}_i + \hat{O}_i^\dagger \rangle, \quad \langle \hat{O}_i - \hat{O}_i^\dagger \rangle = 0. \quad (9)$$

Тогда гамильтониан приобретает вид:

$$\hat{H} = \sum_i \left\{ \varepsilon_1 |i1\rangle \langle i1| + \varepsilon_2 |i2\rangle \langle i2| - \left(\frac{1}{2} \Lambda n m + h \right) \left(\hat{O}_i + \hat{O}_i^\dagger \right) + \frac{1}{4} \Lambda n m^2 \right\}, \quad (10)$$

где h — внешнее поле соответствующей природы, которое способствует гибридизации. Теперь гамильтониан можно легко диагонализировать:

$$|g\rangle = \alpha |1\rangle + \beta |2\rangle, \quad |e\rangle = -\beta |1\rangle + \alpha |2\rangle,$$

$$E_{e,g} = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \pm K}{2};$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K + \Delta}{2K}}, \quad \beta = \sqrt{\frac{K - \Delta}{2K}}, \quad (11)$$

$$K = \sqrt{\Delta^2 + (\Lambda n m + 2h)^2}, \quad \Delta = \varepsilon_2 - \varepsilon_1.$$

Если при $T = 0$ и $h = 0$ будет происходить адиабатическое изменение Δ , то в любой момент времени система будет находиться в основном состоянии и, согласно (9),

$$m = \langle g | \hat{O} + \hat{O}^\dagger | g \rangle = 2\alpha\beta = \frac{\Lambda n m}{K} \leq 1. \quad (12)$$

Следовательно, $K \equiv \Lambda n$, если $m \neq 0$. Максимальное значение $m = 1$ достигается при $\Delta = 0$, и это как раз соответствует критической точке фазового перехода. Однако это ни в коем случае не означает, что слева от точки фазового перехода основное состояние будет $|1\rangle$, а справа $|2\rangle$. Одно из этих состояний становится основным только при $|\Delta| > \Lambda n$, когда самосогласованное уравнение (12) имеет только тривиальное решение $m = 0$. В противном случае имеем:

$$m^2 = 1 - \left(\frac{\Delta}{\Lambda n} \right)^2, \quad (13)$$

и $|g\rangle$ и $|e\rangle$ являются суперпозициями состояний $|1\rangle$ и $|2\rangle$. Согласно терминологии, введенной

Ландау [6, 27], это область квантовых флуктуаций. При определении, остается ли в этой области система в состоянии $|1\rangle$ или $|2\rangle$, оба решения были получены с разными, но конечными вероятностями, поскольку функция основного состояния является суперпозицией двух состояний, а не из-за тепловых флуктуаций системы.

При конечных температурах выражение для свободной энергии принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} \theta &= \Lambda n / 2k_B, \quad \vartheta = \Delta / k_B, \\ F &= \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - \\ &- k_B T \ln \left[2 \cosh \left(\frac{\sqrt{\vartheta^2 + 4 \left(\theta m + \frac{h}{k_B} \right)^2}}{2T} \right) \right] + (14) \\ &+ \frac{1}{2} k_B \theta m^2 \approx \text{const} + A m^2 + B m^4 \dots; \\ A &= \frac{k_B \theta^2}{\vartheta} \left[\frac{\vartheta}{2\theta} - \tanh \left(\frac{\vartheta}{2T} \right) \right]. \end{aligned}$$

Последующие члены этого разложения не имеют особенностей. Экстремумы F являются корнями уравнения

$$\frac{K}{\Lambda n} m = \left(m + \frac{2h}{\Lambda n} \right) \tanh \left(\frac{K}{\Lambda n t} \right), \quad t = T/\theta. \quad (15)$$

Это означает, что при отсутствии поля выражение для свободной энергии F (14) всегда имеет тривиальный экстремум в точке $m = 0$, который достигается только в “чистых” состояниях $|1\rangle$ и $|2\rangle$, и еще один нетривиальный минимум возникает при $T < T_C = \theta$:

$$K(m) = 2k_B \theta \mu \left(\frac{T}{\theta} \right) \Rightarrow m^2 = \mu^2 \left(\frac{T}{\theta} \right) - \left(\frac{\vartheta}{2\theta} \right)^2, \quad (16)$$

для сравнения см. выражения (6) и (13).

Таким образом, в окрестности критической точки ($\vartheta = 0$, $T = 0$) на фазовой диаграмме системы (рис. 1) существует область фазы с квантовыми флуктуациями, на границе которой возникает фазовый переход второго рода, сопровождающийся изменением симметрии системы и обращением в нуль параметра порядка. Если в эксперименте температура изменяется при постоянном значении $\Delta = k_B \vartheta$, то в диапазоне температур $0 < T < \infty$ возникает только один переход. Однако если Δ изменяется при $T = \text{const}$, то возникают два последовательных фазовых перехода. Из (16) и из разложения Ландау для A (14)

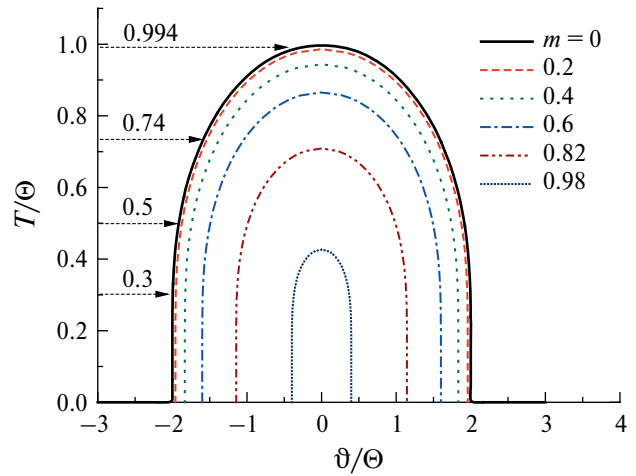


Рис. 1. Фазовая диаграмма в координатах (ϑ, T) . Стрелками показаны температуры, для которых на рис. 2 приведены кривые теплоемкости.

следует, что граница фазы с квантовыми флуктуациями определяется уравнением

$$\vartheta = 2\theta \mu \left(\frac{T}{\theta} \right) \quad (17)$$

и в некотором смысле может быть названа линией квантового фазового перехода.

4.2. Почему в фазе с квантовыми флуктуациями щель между основным и возбужденным состояниями не зависит от величины Δ ?

Из выражения (15) видно, что при $h = 0$ расщепление уровней (т. е. величина $K / \Lambda n$) в фазе с квантовыми флуктуациями зависит от температуры, а не от Δ . Причину возникновения такой особенности в поведении системы легко понять, если проанализировать зависимость минимума F от Δ при очень низких температурах, см. [28]. В этом случае минимизация свободной энергии, эквивалентная самосогласованной процедуре (12), сводится к минимизации функции:

$$f(x) = \theta x^2 - \sqrt{\vartheta^2 + 4(\theta x)^2}. \quad (18)$$

В случае $\vartheta > 2\theta$ минимум функции f достигается при $x = 0$. Для случая $\vartheta < 2\theta$ значение квадратного корня оказывается постоянным в точке минимума x_{\min} : $\sqrt{\vartheta^2 + 4(\theta x_{\min})^2} \equiv 2\theta$. В результате для расщепления уровней Δ в окрестности фазового перехода в диапазоне $-\Lambda n \leq \Delta \leq \Lambda n$ степень гибридизации уровней постоянно “подстраивается” таким образом, чтобы щель между основным и возбужденным состоянием оставалась неизменной, $K = \Lambda n$.

Такая же математическая особенность существует и в случае минимизации свободной энергии при конечной температуре, когда

вместо функции (18) минимизируется функция $\theta x^2 - \tilde{f}(\sqrt{\vartheta^2 + 4(\theta x)^2})$. В результате, корнем (15)

теперь является m , а K снова не зависит от Δ . При этом зависимость (16) от t получается несколько более сложной.

4.3. Теплоемкость

Поведение теплоемкости в области фазы с квантовыми флуктуациями и вне этой области совершенно различно. Поскольку щель между основным и возбужденным состояниями остается неизменной при фиксированной температуре, теплоемкость C не зависит от ϑ в области фазы с квантовыми флуктуациями (рис. 2). Кроме того, в верхней части области фазы с квантовыми флуктуациями на фазовой диаграмме, рис. 1, теплоемкость C практически линейно зависит от температуры. Дело в том, что температурная зависимость внутренней энергии U_{QF} системы с гамильтонианом (10) и температурная зависимость обменной энергии ферромагнетика со спином $1/2$ подобны друг другу:

$$\begin{aligned} U_{QF}(T) - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} &= \\ &= -\frac{1}{4k_B\theta} K^2 \Big|_{K=2k_B\theta\mu(T/\theta)} + \frac{1}{2} k_B\theta\mu(T/\theta)^2 = (19) \\ &= -\frac{1}{2} k_B\theta\mu^2. \end{aligned}$$

Следовательно, теплоемкость системы также должна совпадать с (7).

За пределами области фазы с квантовыми флуктуациями система представляет собой ансамбль обычных двухуровневых квантовых подсистем, обладающих теплоемкостью Шоттки.

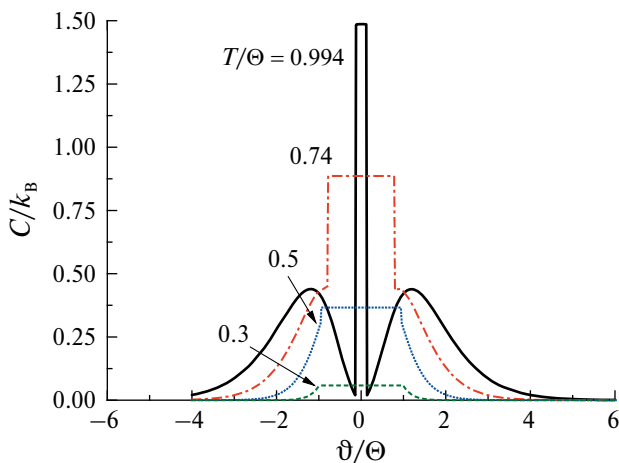


Рис. 2. Зависимость теплоемкости C (20) в системе двухуровневых квантовых подсистем (10) от расщепления уровней $\Delta = k_B\vartheta$ для различных температур.

Исходя из этого, для теплоемкости справедливо соотношение:

$$C(h, T) = k_B \begin{cases} \frac{x^2 e^{-x}}{(1 + e^{-x})^2} \Big|_{x=\vartheta/T}, & \vartheta > 2\theta\mu(T/\theta) \\ -\mu(y) \frac{d}{dy} \mu(y) \Big|_{y=T/\theta}, & \vartheta \leq 2\theta\mu(T/\theta) \end{cases}. \quad (20)$$

Таким образом, в приближении среднего поля вдоль всей границы области фазы с квантовыми флуктуациями (рис. 1) должен наблюдаться скачок теплоемкости, величина которого увеличивается с ростом температуры [29]. Поскольку $\lim_{x \rightarrow 1} [\mu(x)\mu'(x)] = 3/2$, в фазе с квантовыми флуктуациями теплоемкость, приходящаяся на одну квантовую подсистему, стремится к значению $1.5 k_B$ при $T \rightarrow \theta$. Как видно из рис. 2, этот предел достигается только в узкой области значений $|\vartheta| \ll \theta$.

С понижением температуры ширина области фазы с квантовыми флуктуациями быстро растет, так что интервал значений, в которых C постоянна, также увеличивается, рис. 2. Более того, для $\vartheta/\theta = 0$ теплоемкость практически линейно зависит от температуры в диапазоне температур от 0.4θ до 1θ (рис. 3). При повышении температуры интервал линейной зависимости $C(T)$ постепенно сужается.

4.4. Восприимчивость

В малом внешнем поле h зависимость (15) внутри области фазы с квантовыми флуктуациями и за ее пределами будет различной. Внутри области при $|\Delta| < \Lambda\eta\mu(t \equiv T/\theta)$ имеем:

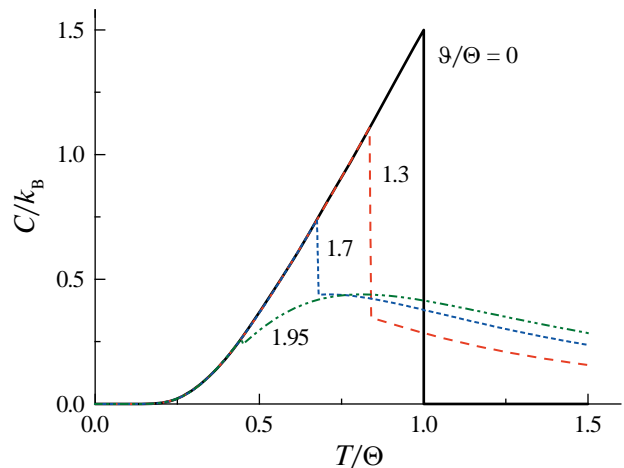


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости при различных значениях ϑ/θ .

$$\chi_{QF}(t) \equiv \frac{\partial m}{\partial h} = \frac{1}{\theta} \frac{\left[\mu(t)^2 - \left(\frac{\vartheta}{2\theta} \right)^2 \right] \left[1 - \mu(t)^2 \right] + t \left(\frac{\vartheta}{2\theta} \right)^2}{\left[\mu(t)^2 - \left(\frac{\vartheta}{2\theta} \right)^2 \right] \left[t + \mu(t)^2 - 1 \right]} \quad (21)$$

С ростом температуры в этой области восприимчивость монотонно возрастает и расходится на ее границе. За пределами области фазы с квантовыми флуктуациями при минимизации свободной энергии (14) следует учитывать изменение тривиального корня $m = 0$ при изменении знака магнитного поля h , и в результате при $|\Delta| > \Lambda n$ ($t \equiv T/\theta$) получаем

$$\chi = \frac{2x}{\Delta - \Lambda n x} \Big|_{x=\tanh(\Delta/\Lambda n t)} \quad (22)$$

Это выражение также расходится на внешней границе области фазы с квантовыми флуктуациями, и при $T \rightarrow \infty$ восприимчивость монотонно убывает пропорционально обратной степени температуры. При $T \rightarrow 0$ восприимчивость остается конечной всюду, кроме точек $\Delta = \pm \Lambda n$:

$$\chi(T \rightarrow 0) = \begin{cases} \frac{2}{\Lambda n} \frac{\Delta^2}{(\Lambda n)^2 - \Delta^2}, & |\Delta| < \Lambda n \\ \frac{2}{\Delta - \Lambda n}, & |\Delta| > \Lambda n \end{cases} \quad (23)$$

На рис. 4 показан контурный график восприимчивости как функции T и ϑ . Для ясности

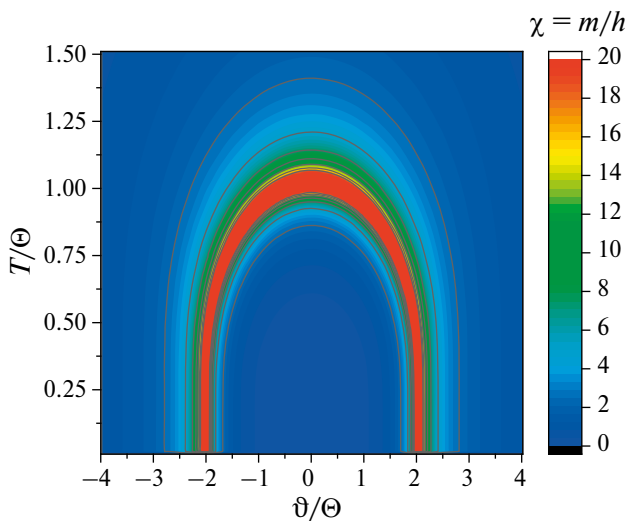


Рис. 4. Контурный график восприимчивости в координатах (ϑ, T) .

максимальное значение χ ограничено величиной 20. Чувствительность m к слабым изменениям Δ отлична от нуля только в области существования фазы с квантовыми флуктуациями. Дифференцируя (16), получаем

$$\frac{\partial m}{\partial \Delta} = -\frac{\Delta}{(\Lambda n)^2 - \mu^2(T/\theta)} \quad (24)$$

Восприимчивость также расходится на границе области фазы с квантовыми флуктуациями и отрицательна, поскольку согласно (11) и (16) величина K не должна изменяться при изменении величины расщепления уровней Δ .

5. ОБСУЖДЕНИЕ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В термодинамической системе, представляющей собой ансамбль взаимодействующих квантовых подсистем с дискретным спектром, могут возникать некоторые специфические типы фазовых переходов при нулевой температуре. Феноменологическое описание этих переходов можно вывести из теории Ландау, дополнив ее предположением о взаимодействии между квантовыми подсистемами и о структуре их энергетического спектра. В такой модели, рассматривая только низшие уровни в спектре, вместо разложения Ландау для свободной энергии можно получить простые аналитические выражения, удобные для описания как термодинамических (проходящих при изменении температуры), так и нетермодинамических фазовых переходов.

Подобные задачи решаются в недавних исследованиях других авторов. Так, в работе [30] проведен анализ применимости приближения среднего поля для двухуровневых открытых диссипативных систем. В работе [26] с использованием стандартных методов статистической механики развита теория среднего поля для модели Изинга со спинами $1/2$ в поперечном магнитном поле с отрицательным тепловым расширением решетки.

Простейший ансамбль двухуровневых квантовых подсистем, в котором уровни в высокосимметричной фазе вырождены, обладает свободной энергией в виде уравнения (4). В таком ансамбле при температурах ниже критической $T < T_c$ возникает спонтанное расщепление уровней, аналогичное коллективному эффекту Яна-Теллера. Поскольку волновые функции расщепленных уровней имеют разную симметрию и вероятность их заселения также различается, симметрия распределения зарядовой/спиновой плотности внутри каждой квантовой подсистемы понижается. В результате возникает поле, действующее на соседние квантовые подсистемы

и уменьшающее их энергию, что стабилизирует возникающие изменения в их спектре. При этом функция распределения квантовых подсистем по уровням контролируется обычными тепловыми флуктуациями. Волновая функция основного состояния в низкосимметричной фазе является одной из функций изначально вырожденного уровня, так что квантовые флуктуации отсутствуют.

Другой случай – ансамбль двухуровневых подсистем, где уровни энергии ε_1 и ε_2 в высокосимметричной фазе различны, так что $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \Delta \neq 0$, и симметрия распределения плотности спина/заряда внутри квантовой подсистемы не может быть выше симметрии для каждого состояния $|\psi_1\rangle$ & $|\psi_2\rangle$. Теперь свободная энергия системы определяется уравнением (14), а фазовый переход второго рода происходит только тогда, когда расщепление уровней $|\Delta|$ достаточно мало. При сближении уровней происходит их гибридизация, степень которой характеризуется параметром порядка m (12), и возникает антикроссинг. В результате волновая функция основного состояния в низкосимметричной фазе оказывается суперпозицией волновых функций двух “затравочных” состояний $|g\rangle = \alpha|\psi_1\rangle + \beta|\psi_2\rangle$ (11). И при любых температурах, включая $T = 0$, внутри области существования на фазовой диаграмме (рис. 2) фазы с квантовыми флуктуациями некоторые квантовые подсистемы находятся в состоянии $|1\rangle$, а другие – в состоянии $|2\rangle$. Поскольку одно из этих состояний является основным при положительных значениях Δ , а другое – при отрицательных значениях Δ , то можно видеть, что в системе, находящейся в низкосимметричной фазе, существуют квантовые флуктуации. При изменении Δ или T параметр порядка m непрерывно устремляется к нулю на границе области квантовых флуктуаций, что соответствует фазовому переходу второго рода.

В любой точке внутри области фазы с квантовыми флуктуациями величина m самосогласованно подстраивается так, что ширина щели K (11) между основным и возбужденным состояниями не изменяется с изменением Δ и зависит только от температуры. В результате в фазе с квантовыми флуктуациями появляется заметная (до $1.5 k_B$ на одну квантовую подсистему) теплоемкость C (20), величина которой практически линейно зависит от температуры и не зависит от Δ . Более того, вблизи границы области существования фазы с квантовыми флуктуациями на зависимости $C(\Delta)$ возникают характерные резкие особенности, показанные на рис. 2. Внешнее поле h стремится увеличить степень гибридизации уровней (21). Восприимчивость

χ , характеризующая отклик системы на внешнее поле h , также расходится на границе области с квантовыми флуктуациями.

Все результаты получены всего лишь при двух предположениях: (i) система состоит из квантовых подсистем с дискретным спектром и (ii) взаимодействие между квантовыми подсистемами может быть описано в приближении молекулярного поля. Эти предположения вполне естественны для твердых тел, для которых коллективизированные электроны слабо влияют на их электронный спектр. Поэтому разработанная теория может быть применена к широкому семейству оксидов переходных металлов, пниктидов, халькогенидов, включая низкоразмерные системы с низкой концентрацией коллективизированных электронов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России для ИФМ УрО РАН при поддержке Российского научного фонда, проект № 23-12-00265 (<https://rscf.ru/project/23-12-00265/>), ФГБУН Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, Свердловская обл.).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ландау Л.Д. К теории фазовых переходов I // ЖЭТФ. 1937. Т. 7. С. 19.
2. Ландау Л.Д. К теории фазовых переходов II // ЖЭТФ. 1937. Т. 7. С. 627.
3. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973.
4. Belitz D., Kirkpatrick T.R., Vojta T. How generic scale invariance influences quantum and classical phase transitions // Rev. Mod. Phys. 2005. V. 77. P. 579.
5. Hertz J.A. Quantum critical phenomena // Phys. Rev. B. 1976. V. 14. P. 1165.
6. Vojta M. Quantum phase transitions // Rep. Prog. Phys. 2003. V. 66. P. 2069.
7. Brando M., Belitz D., Grosche F., Kirkpatrick T. Metallic quantum ferromagnets // Rev. Mod. Phys. 2016. V. 88. P. 025006.
8. Coleman P., Schofield A.J. Quantum criticality // Nature. 2005. V. 433. P. 226.
9. Belitz D., Kirkpatrick T.R., Rollbühler J. Tricritical behavior in itinerant quantum ferromagnets // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. P. 247205.
10. Zaharias M., Garst M. Quantum criticality in itinerant metamagnets // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 075119.
11. Silva N.L.Jr., Continento M.A., Barci D.G. Quantum corrections for the phase diagram of systems with competing order // J. Phys.: Condens. Matter. 2018. V. 30. P. 225402.

12. *Gütlich P., Goodwin H.A.* Spin crossover — An overall perspective. In: *Gütlich P., Goodwin H.* (eds) *Spin crossover in transition metal compounds I. Topics in Current Chemistry*. V. 233. Springer, Berlin, Heidelberg, Germany. 2004. P. 1.
13. *Lyubutin I.S., Ovchinnikov S.G.* Spin crossovers in Mott–Hubbard insulators at high pressures // *J. Magn. Magn. Mater.* 2012. V. 324. P. 3538.
14. *Овчинников С.Г., Орлов Ю.С., Николаев С.В., Нестеров А.И., Овчинникова Т.М.* Влияние межатомного обменного взаимодействия на магнитные фазовые переходы в условиях спинового кроссовера при высоких давлениях // *ФТТ*. 2018. Т. 80. С. 1166.
15. *Shimizu M.* Itinerant electron metamagnetism // *J. Phys. France*. 1982. V. 43. P. 155.
16. *Yamada H., Fukamichi K., Goto T.* Itinerant-electron metamagnetism and strong pressure dependence of the Curie temperature // *Phys. Rev. B*. 2001. V. 65. P. 024413.
17. *Yamada H., Goto T.* Itinerant-electron metamagnetism and giant magnetocaloric effect // *Phys. Rev. B*. 2003. V. 68. P. 184417.
18. *Fujita A., Fujieda S., Fukamichi K., Mitamura H., Goto T.* Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetovolume effects in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ compounds // *Phys. Rev. B*. 2001. V. 65. P. 014410.
19. *Yamada H.* Metamagnetic transition and susceptibility maximum in an itinerant-electron system // *Phys. Rev. B*. 1993. V. 47. P. 11211.
20. *Mushnikov N.V., Goto T., Andreev A.V., Sechovsky V., Yamada H.* Effect of external pressure on the magnetism of $\text{UCo}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{Al}$ // *Phys. Rev. B*. 2002. V. 66. P. 064433.
21. *Mushnikov N.V., Andreev A.V., Arnold Z.* Pressure-induced itinerant electron metamagnetism in $\text{UCo}_{0.995}\text{Os}_{0.005}\text{Al}$ ferromagnet // *Physica B*. 2018. V. 536. P. 522.
22. *Rotter I., Bird J.P.* A review of progress in the physics of open quantum systems: theory and experiment // *Rep. Progr. Phys.* 2015. V. 78. P. 114001.
23. *Смарт Дж.* Эффективное поле в теории магнетизма. М.: Мир, 1968.
24. *Rosenfeld E.V.* First order phase transitions resulted from collective Jahn-Teller effect // *Solid State Commun.* 2017. V. 269. P. 64.
25. *Розенфельд Е.В.* О квантовых скачках намагниченности в магнетиках с анизотропией типа “легкая плоскость” // *Письма в ЖЭТФ*. 1976. Т. 24. С. 60.
26. *Rončík M., Balcerzak T., Szałowski K., Jaščur M.* Mean-field theory of the spin-1/2 transverse field Ising model with a negative thermal expansion // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2022. V. 34. P. 485802.
27. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Курс теоретической физики. Т. 5. Статистическая физика. Гл. XIV. М.: Физматлит, 2010.
28. *Rosenfeld E.V.* Jahn–Teller effect and adiabatic cooling in the vicinity of crossover point // *Solid State Commun.* 2016. V. 243. P. 55.
29. *Rosenfeld E.V.* Crossover and splitting of the heat capacity peak // *Solid State Commun.* 2013. V. 153. P. 23.
30. *Huybrechts D., Minganti F., Nori F., Wouters M., Shammah N.* Validity of mean-field theory in a dissipative critical system: Liouvillian gap, PT-symmetric antigap, and permutational symmetry in the XYZ model // *Phys. Rev. B*. 2020. V. 101. P. 214302.

MEAN-FIELD THEORY OF NON-THERMODYNAMIC PHASE TRANSITIONS FOR AN ENSEMBLE OF INTERACTING QUANTUM OBJECTS

E. V. Rozenfeld¹ and N. V. Mushnikov^{1,*}

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

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

Phase transitions for an open system consisting of an ensemble of interacting quantum subsystems with discrete spectrum are studied in the mean-field approximation. In the considered model, the change of an internal symmetry of a thermodynamic system upon the second-order phase transition is due to changing symmetry of distribution of charge/spin density inside each quantum subsystem. The latter can be caused by either splitting of one of lowest degenerated energy level or closing a gap between the levels and appearance of avoided crossing. The effect of external parameters (pressure, field, composition, etc.) results in direct change of internal control parameters: level spacing and/or the strength of interaction between adjacent quantum subsystems. Considering a simplest case of the two-level quantum subsystems, expressions for the free energy as a function of the internal control parameters were obtained in analytical form. The behavior of the heat capacity and susceptibility for different regions of the low-temperature phase diagram including the area of quantum fluctuations was determined.

Keywords: phase transitions, quantum systems, mean-field theory

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.635

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРА ОБМЕННЫХ СПИНОВЫХ ВОЛН В ПЛАНАРНЫХ КОМПОЗИТАХ FeNi/Dy/FeNi В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР 4–300 К

© 2025 г. Р. С. Исхаков^а, И. Г. Важенина^{а, *}, С. В. Столяр^б, В. Ю. Яковчук^а

^аИнститут физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Обособленное
подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок, 50, стр. 38, Красноярск, 660036 Россия

^бФедеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр СО
РАН, Академгородок, 50, Красноярск, 660036 Россия

*e-mail: irina-vazhenina@mail.ru

Поступила в редакцию 17.11.2024 г.

После доработки 06.12.2024 г.

Принята к публикации 26.12.2024 г.

Изучен спин-волновой резонанс в магнитном планарном композите FeNi/Dy/FeNi на обменных спиновых волнах с волновым вектором вдоль нормали к поверхности в температурной области 4–290 К. Установлено, что в области 90–290 К наблюдается резонансное поглощение энергии высокочастотного поля на индивидуальных слоях FeNi; связь ферромагнитных слоев проявляется в появлении оптических сателлитов у акустических спин-волновых мод, полевые координаты оптических сателлитов указывают на положительную межслойную связь. В области 4–85 К наблюдается единый спин-волновой спектр планарного нанокompозита, что позволило для него измерить величины спин-волновой жесткости. Особенности спин-волнового спектра обусловлены модификациями магнитной структуры Dy и изменением с температурой доминирующего взаимодействия РЗМ/ПМ на интерфейсах.

Ключевые слова: трехслойные пленки, ферромагнитный и спин-волновой резонанс, взаимодействие Дзялошинского–Мории

DOI: 10.31857/S0015323025020042, **EDN:** AYZFHT

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия широко исследуют разнообразные гетероструктуры. Интерес к этим синтетическим композитам обусловлен рядом физических эффектов, впервые здесь обнаруженных, важных как для фундаментальной науки [1, 2], так и для практических приложений в технических областях [3, 4]. Современными технологиями в планарных композитах легко варьировать материалы, используемые для синтеза индивидуальных слоев, число отдельных слоев и их толщину [5–8]. Однако в связи с наноразмерным масштабом отдельных слоев системы (1–10 нм) возникает новая проблема — изменение структуры, свойств и состояний материала при переходе от массивных (микронных) образцов к ультратонким пленкам. Ярким примером подобных модификаций может являться монокристалл Dy, который, как хорошо известно, имеет три магнитных состояния в зависимости от температуры. Он является парамагнитным при

нулевом магнитном поле выше температуры Нелля ($T_N \approx 180$ К), между ~ 90 К и ~ 180 К в нем наблюдается геликоидальная антиферромагнитная структура и ниже температуры Кюри ($T_C \approx 90$ К) магнитный порядок является ферромагнитным [9]. Приведенные выше значения T_N и T_C становятся иными для наноструктурированных пленок Dy в зависимости от их толщины [10]. Отметим, что точное количественное определение многих параметров ультратонких пленок зачастую затруднено ограничениями чувствительности для большей части существующих методик. Возможным решением для установления модификаций параметров материала является исследование отклика планарной системы, составленной из тестируемого материала и реперных слоев, параметры которых уже известны [11, 12].

Наиболее простыми методами определения фундаментальных констант ферромагнитных тонких пленок (эффективная намагниченность, константа анизотропии, константа обменного

взаимодействия) являются ферромагнитный (ФМР) и спин-волновой (СВР) резонансы. Дополнительное преимущество метода СВР – это возможность определения магнитных характеристик интерфейсов мультислойных пленочных структур [13–17].

Базовой композицией для определения параметров тестируемого материала представляются трехслойные планарные системы ферромагнетик/слабомагнитный материал/ферромагнетик. Фундаментальной магнитной характеристикой данных систем является межслойное магнитное обменное взаимодействие J_{12} ферромагнитных слоев, величина и знак которого определяют качественную и количественную оценку магнитных характеристик всей планарной структуры.

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию динамическими методами трехслойной системы $\text{FeNi}/\text{Dy}/\text{FeNi}$, проведенному с целью определения магнитных характеристик наноразмерного слоя Dy в зависимости от температуры.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ СВЧ-ЭКСПЕРИМЕНТА

Трехслойные пленки $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}/\text{Dy}/\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ были получены методом термического испарения в вакууме (10^{-6} мм рт. ст.) последовательным напылением слоев $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ и Dy из независимых испарителей с кольцевым катодом на стеклянные подложки. Синтезированные образцы исследовали методом электронной микроскопии (сканирующий микроскоп S5500). Толщина каждого ферромагнитного слоя составляла 70 нм, толщина слоя Dy t_{Dy} составляла 10 нм (SEM-изображение торца пленки представлено на рис. 1). С целью выявления новых эффектов была также синтезирована по этой же технологии однослойная пленка сплава $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ на стеклянную подложку такой же толщины 70 нм, как и индивидуальные слои в планарном композите.

Сильное антиферромагнитное взаимодействие на границе раздела Dy с переходным

металлом [18], которое проявляет Dy как редкоземельный металл (РЗМ), а также потенциальная возможность реализации взаимодействия Дзялошинского–Мория на интерфейсах стали основаниями для выбора Dy в качестве промежуточного слоя в планарном нанокompозите.

СВЧ-спектры пленок были измерены на оборудовании КРЦКП ФИЦ КНЦ СО РАН (спектрометр ELEXSYS E580, Bruker, Германия) в диапазоне от 4 до 300 К в X диапазоне (частота накачки резонатора $f=9.48$ ГГц) и при поперечной накачке СВЧ-поля. Образец помещали в пучность переменного магнитного поля h_{\sim} объемного резонатора. Измерения были выполнены при изменении направления постоянного магнитного поля по углу Θ_H (рис. 2). Кривые СВЧ-поглощения были разложены на составляющие с помощью дифференцированной функции Лоренца, выбор которой учитывал отсутствие вклада электрической компоненты (обусловлено конструкцией резонатора и размерами образца).

Обменная связь между ферромагнитными слоями, разделенными слабомагнитной прослойкой и имеющими небольшое отличие в магнитных параметрах, создает условия для возбуждения в СВЧ-спектре как акустической, так и оптической моды (колебания M_i в фазе либо в антифазе) в виде неоднородного ФМР или неоднородного СВР. Заметим, что интенсивность оптической моды достаточна для ее уверенной регистрации вне зависимости от ориентации постоянного и высокочастотного поля [5]. Взаимное положение пиков в СВЧ-спектре позволяет идентифицировать знак и измерить величину обменной связи, образующейся между ферромагнитными слоями [19–24]. В случае

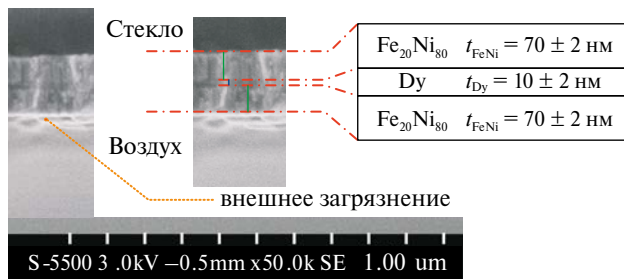


Рис. 1. SEM-изображение трехслойной пленки с $t_{\text{Dy}} \approx 10$ нм.

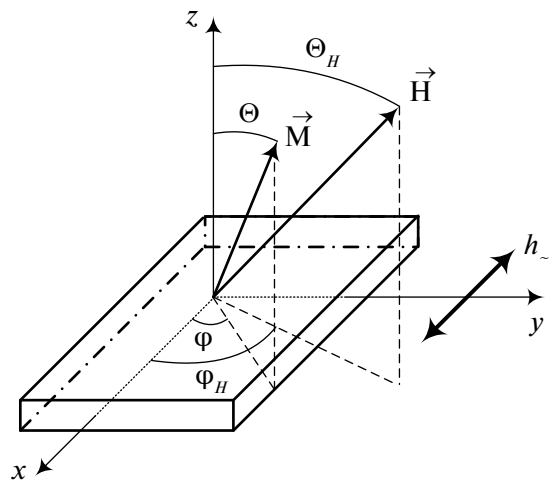


Рис. 2. Схема, иллюстрирующая геометрию эксперимента.

ферромагнитного взаимодействия **величина** $J_{12} > 0$, и оптическая мода наблюдается в более низких полях по отношению к акустической моде. Антиферромагнитное взаимодействие при $J_{12} < 0$ сопровождается расположением оптической моды при более высоких полях, чем акустическая мода. Таким образом, измерения ФМР позволяют установить не только знак межслойного обменного взаимодействия, но и измерить его величину как разницу полевых координат акустической и оптической мод [5].

Перечень работ, в которых демонстрируется сложносоставной СВЧ-спектр обменно-связанных трехслойных пленок в перпендикулярной геометрии эксперимента [25–33], достаточно мал. Еще меньше количество работ [28–30], в которых экспериментальные кривые идентифицируются как спектры, в которых возбуждаются акустические стоячие спиновые обменные моды в индивидуальном ферромагнитном слое в сопровождении оптических спутников. Резонансные поля в этом случае должны описываться модифицированным выражением:

$$H_r^\pm = \frac{\omega}{\gamma} + 4\pi M_{eff} - H_E \pm H_E - \frac{2A}{M_S} k^2, \quad (1)$$

где H_r^+ – резонансное поле акустической n -й моды с волновым вектором $k = \pi n/L$, L – толщина индивидуального слоя, H_r^- – резонансное поле оптического спутника n -й моды, A – константа обменного взаимодействия ферромагнетика, M_{eff} – эффективная намагниченность, M_S – намагниченность насыщения, H_E – однородное обменное поле, определяемое как разница между полями акустическим и оптического пика при $\Theta_H = 90^\circ$. Величина A определяется из спектра СВР по положениям резонансных полей H_i и H_j акустических мод из выражения [34]:

$$A = \frac{M_S}{2} \left(\frac{L^2}{\pi^2} \right) \frac{H_i - H_j}{n_j^2 - n_i^2}. \quad (2)$$

В случае невозможности точного определения толщины слоя пленки, в пределах которой образуются стоячие спиновые волны (L), целесообразно использовать величину эффективной обменной жесткости в полевых координатах:

$$\tilde{\eta}_{eff} = \frac{H_n - H_{n+1}}{(n+1)^2 - n^2}, \quad (3)$$

а при неопределенности величины M_S – спин-волновую жесткость в единицах $[\text{Э}\cdot\text{см}^2]$ η_{eff} полученную путем домножения величины $\tilde{\eta}_{eff}$ на (L^2/π^2) .

Экспериментальные СВЧ-спектры однослойной пленки $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$, в зависимости от угла приложенного внешнего магнитного поля,

характеризуются двумя типами возбуждения – однородным и неоднородным ФМР. Однородная мода в виде единственного пика в спектре как результат измерений методом ФМР регистрируется в диапазоне углов $10^\circ < \Theta_H < 110^\circ$ и $-30^\circ < \Theta_H < -10^\circ$. Стоячие объемные спиновые моды (неоднородные моды ФМР) возбуждаются в диапазоне углов $-9^\circ \leq \Theta_H \leq 9^\circ$. Значения M_{eff} и поля перпендикулярной анизотропии H_\perp однослойной пленки $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ были определены из расчетной кривой, сопоставленной угловой зависимости экспериментальных положений резонансного поля однородной моды (рис. 3а) и составили $M_{eff} \approx 812$ Гс, $H_\perp \approx 100$ Э. Процедура получения расчетных значений резонансного поля в зависимости от Θ_H представлена в [35]. Константа

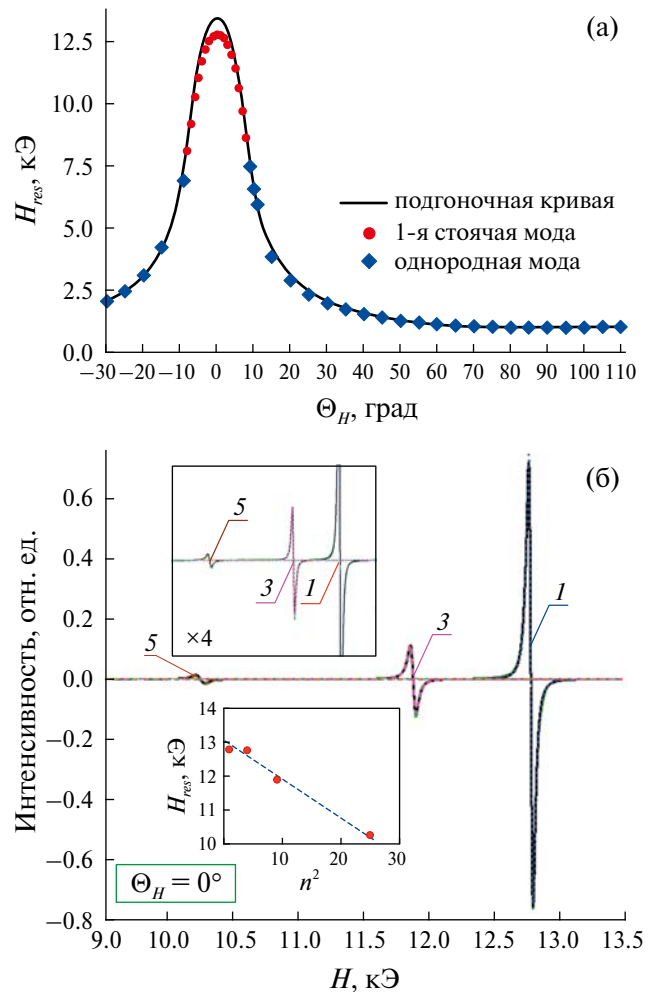


Рис. 3. Угловая зависимость положений резонансных полей для однослойной пленки $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ (а), экспериментальный спектр СВР при $\Theta_H = 0^\circ$ и $T = 290$ К (б), на вставке представлены экспериментальные значения резонансных полей от квадрата номера моды, описываемые линейной зависимостью. Арабскими цифрами на спектре обозначены номера стоячих обменных мод.

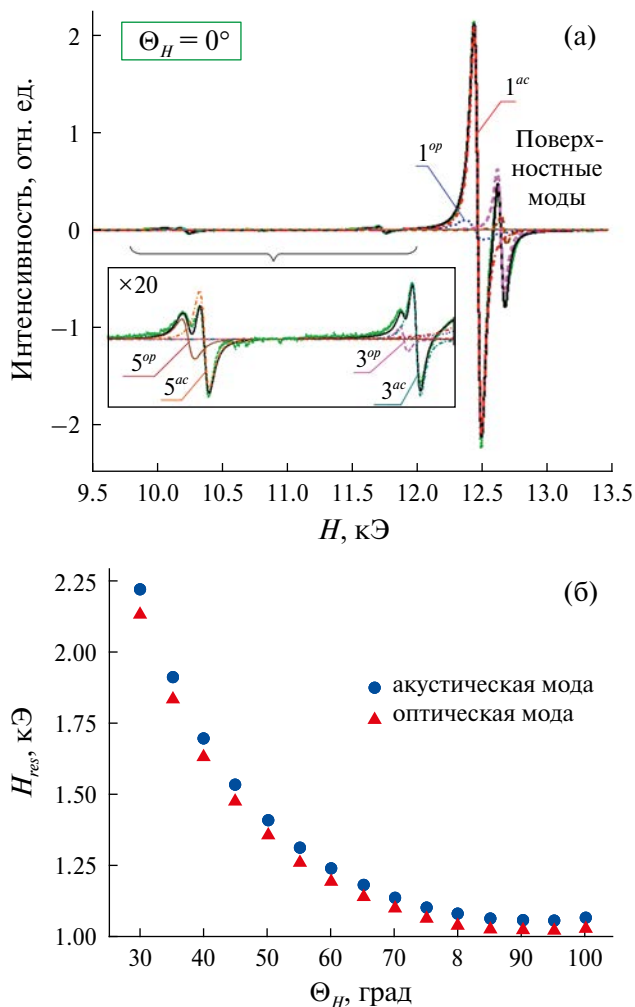


Рис. 4. Экспериментальный спектр СВР трехслойной пленки $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}/\text{Dy}/\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ при $\Theta_H = 0^\circ$ и $T = 290 \text{ К}$ (а) и угловая зависимость резонансных полей акустического и оптического пиков (б) в спектре ФМР планарного композита.

обменного взаимодействия $A = 0.23 \cdot 10^{-6} \text{ эрг/см}$ для пленки $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ была определена по (2) из анализа СВР-спектра при $\Theta_H = 0^\circ$, который представлен на рис. 3б.

Экспериментальные СВЧ-спектры трехслойной пленки $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}/\text{Dy}/\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$, измеренные в диапазоне углов $10^\circ < \Theta_H < 100^\circ$ при комнатной температуре, демонстрируют возбуждение двух нормальных мод — акустической и оптической (спектр ФМР). Положение мод друг относительно друга свидетельствует о ферромагнитном типе взаимодействия ($J_{12} > 0$) индивидуальных слоев $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$. Таким образом, однородный тип колебаний возбуждается в диапазоне углов $10^\circ < \Theta_H < 100^\circ$. Отметим, что неизменное соотношение величин резонансных полей пиков, идентифицированных как акустический и оптический, во всем измеряемом диапазоне углов свидетельствует о правильности их идентификации (рис. 4б).

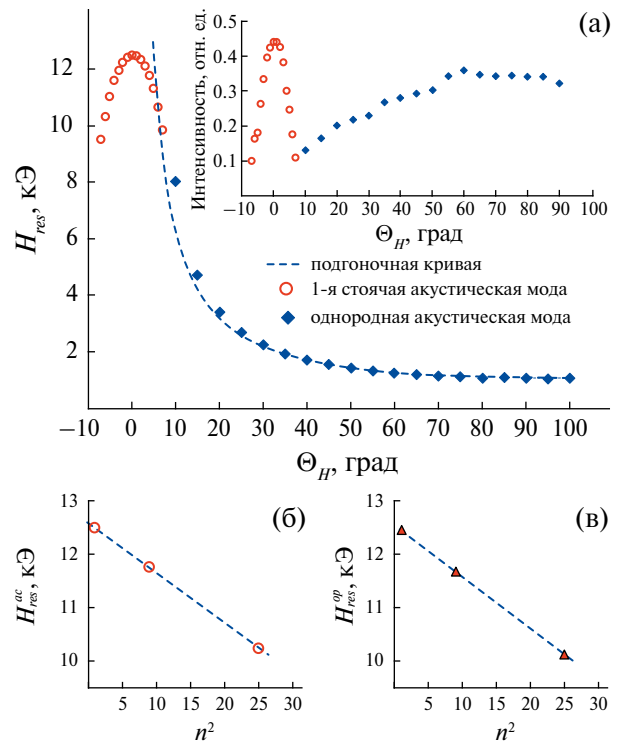


Рис. 5. Угловая зависимость резонансного поля акустической моды и угловая зависимость ее интенсивности на вставке для пленки $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}/\text{Dy}/\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ (а), зависимость величин резонансных полей акустических (б) и оптических (в) пиков в спектре от квадрата номера моды при $\Theta_H = 0^\circ$.

Магнитное поле, приложенное при $-10^\circ < \Theta_H < 10^\circ$, способствовало возбуждению спектра СВР, составленного из акустических стоячих спиновых обменных мод в сопровождении оптических сателлитов. Экспериментальный спектр СВР трехслойной пленки $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}/\text{Dy}/\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ при $\Theta_H = 0^\circ$ представлен на рис. 4а.

Угловая зависимость резонансного поля ФМР (однородная мода) акустических пиков, представленная на рис. 5а, была сопоставлена с расчетной кривой, что позволило оценить значения эффективной намагниченности $M_{eff} = 720 \text{ Гс}$ и поля перпендикулярной анизотропии ($H_\perp = 0 \text{ Э}$) для планарного композита.

Изменение типа колебания — с однородного (ФМР) на неоднородное (СВР) — фиксировали по двум признакам: изменению структуры спектра и угловой зависимости интенсивности акустической и оптической моды [35]. Наличие двух пиков поверхностных мод в полях выше первой стоячей моды (рис. 4а) свидетельствует о формировании асимметричных граничных условий с типом закрепления «легкая плоскость» на внешней поверхности, граничащей с воздухом, и на интерфейсе с подложкой [36]. Формирование подобного типа закрепления также

подтверждается линейной зависимостью резонансных полей СВР-пиков от квадрата номера моды как для акустических, так и для оптических пиков (рис. 5б и 5в) [30]. Величина A , оцененная по (2), составила $0.23 \cdot 10^{-6}$ эрг/см, константа поверхностной анизотропии $K_s = 0.12$ эрг/см² была определена из положений резонансных полей первого акустического и поверхностного пиков [36].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ СВР-СПЕКТРОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оба образца, как трехслойная планарная система $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}/\text{Dy}/\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$, так и однослойная реперная пленка $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$, измерены в диапазоне температур (4–290) К при $\Theta_H = 0^\circ$. Структура спектра СВР однослойной пленки $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ сохраняется неизменной во всем температурном диапазоне (три пика СВР – 1, 3, 5). Каждый пик имеет схожую температурную зависимость. Структура интегральных спектров СВР системы $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}/\text{Dy}/\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ представляется двумя принципиально различающимися спектрами в низкотемпературной области I (4–85) К и в области II (90–290) К.

В области II спектр СВР планарного композита, аналогичен спектру СВР реперной пленки (три пика СВР: 1, 3, 5). Однако здесь основной пик СВР сопровождается малоинтенсивным сателлитом, так что спектр может быть описан набором: $1_{ac}^{st} + 1_{op}^{st}$; $3_{ac}^{st} + 3_{op}^{st}$; $5_{ac}^{st} + 5_{op}^{st}$. Полевая

координата оптического сателлита относительно основного смещена влево, что указывает на положительный знак межслойного обменного взаимодействия индивидуальных слоев. Величина обменного поля, тождественная этому взаимодействию, экспериментально определяется как разница полевых координат акустического и оптического пиков. Таким образом, возбуждение акустических стоячих спиновых обменных мод в сопровождении оптических сателлитов для планарного композита наблюдается от комнатной температуры вплоть до 90 К, что особенно ярко фиксируется по 5-й стоячей моде (рис. 6).

В области I происходит существенная трансформация спектра СВР: оптические сателлиты в спектре исчезают, а количество возбуждаемых регистрируемых мод увеличивается вдвое (рис. 7). Экспериментальные кривые СВЧ были экстраполированы набором функций Лоренца (пример спектров при 40 и 80 К приведен на рис. 7).

Идентификация спектров проведена исходя из предположения, что стоячая волна распространяется вдоль толщины всей планарной системы, захватывая как каждый ферромагнитный слой, так и прослойку Dy. Подтверждением этого служат линейная зависимость полевых координат резонансных полей от квадрата номера моды, а также уменьшение интенсивности отдельных пиков с увеличением номера моды как $1/n^2$ [34] (рис. 7).

Температурная зависимость межслойного обменного взаимодействия по мере понижения температуры в области II наглядно иллюстрируется температурными зависимостями разницы полевых координат резонансных полей акустического и оптического пиков и их интенсивности (рис. 8).

Анализ каждого спектра СВР как для однослойной пленки, так и для трехслойной, измеренного при температуре от 4 до 290 К, позволил по формуле (3) вычислить эффективную обменную жесткость $\hat{\eta}_{eff}$ и спин-волновую жесткость η_{eff} . Температурные зависимости величины $\eta_{eff}(T)$ приведены на рис. 9. Как видно из рисунка, кривая $\eta_{eff}(T)$ для реперной пленки с высокой степенью точности является линейной во всей области температур (4–290 К). Кривая $\eta_{eff}(T)$ трехслойной планарной структуры является составной: в области II она аналогична реперной с некоторыми особенностями, тогда как в области I при $T < 90$ К она демонстрирует другую функциональную зависимость, характеризуемую резким уменьшением обменной жесткости.

Измерения спектров ФМР в планарной геометрии ($\Theta_H = 90^\circ$), выполненные нами ранее для данного трехслойного образца [37],

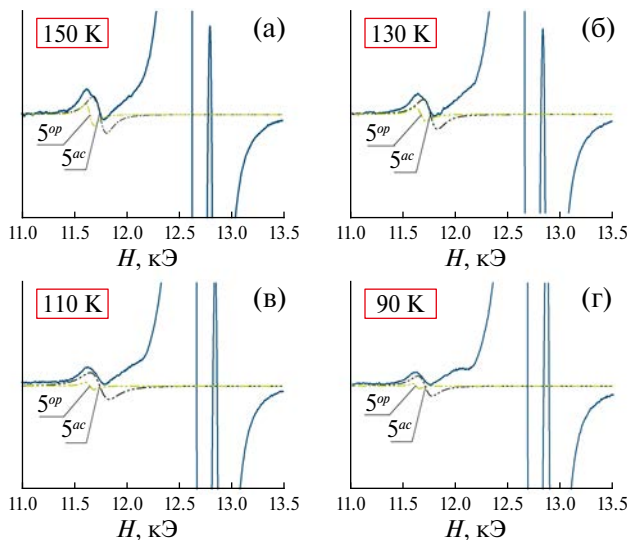


Рис. 6. Примеры отдельных СВЧ-спектров трехслойной системы $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}/\text{Dy}/\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ при различных температурах при наличии межслойного обменного взаимодействия в температурной области II.

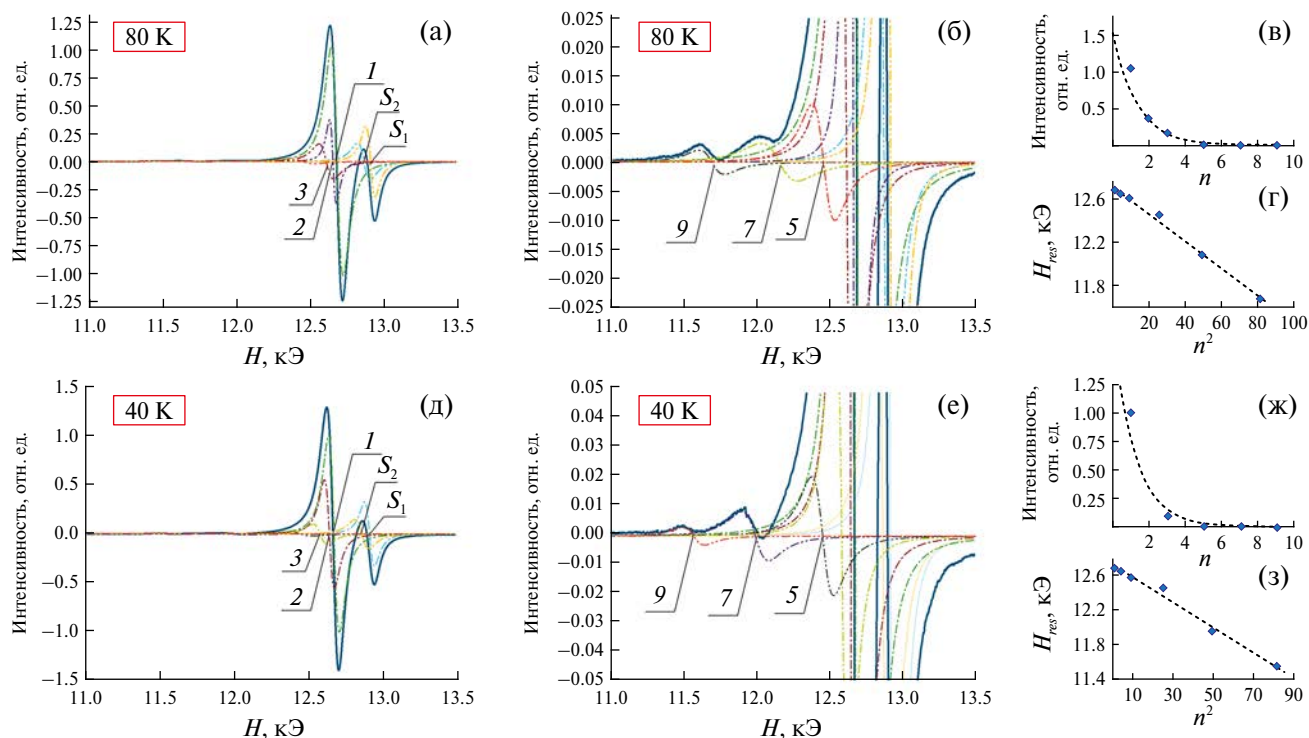


Рис. 7. Примеры СВЧ-спектров трехслойной системы $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}/\text{Dy}/\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ при 40 и 80 К при формировании стоячих волн вдоль всей толщины планарной системы. Кривые на фрагментах (а, б) и (д, е) отличаются коэффициентами усиления. Демонстрируется зависимость интенсивностей мод спектра от номера моды (в, ж), а также линейная зависимость положения резонансных полей от квадрата номера моды (г, з).

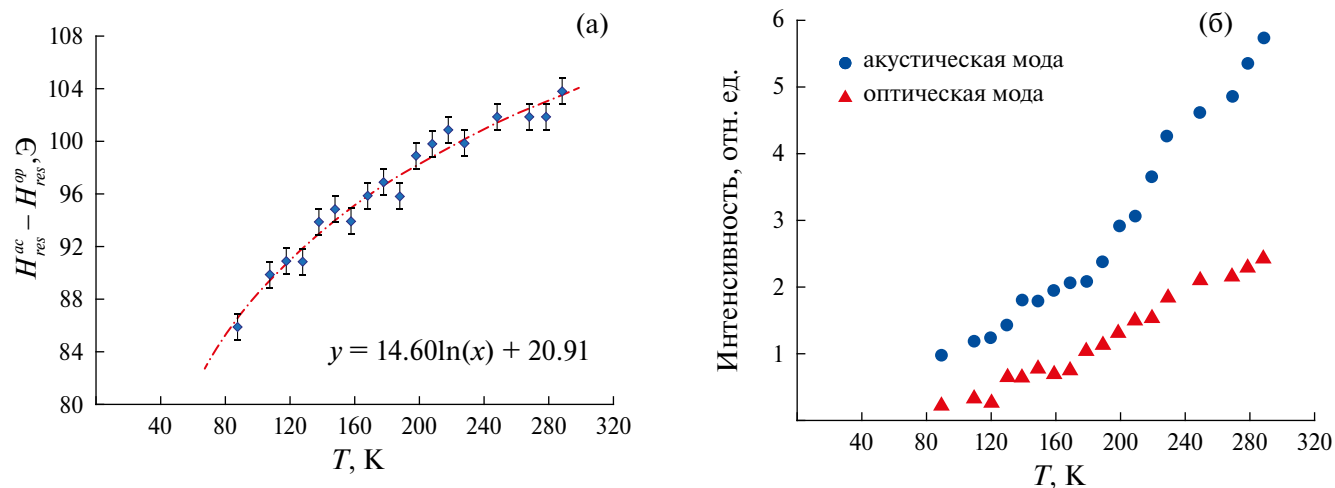


Рис. 8. Температурные зависимости разницы резонансных полей между акустическим и оптическим пиками (а) и их интенсивностью (б).

демонстрировали особенности температурной зависимости константы межслойного обменного взаимодействия $J_{12}(T)$ в схожей области температур. На зависимости $J_{12}(T)$ фиксировали смену знака J_{12} при 60 К ($J_{12} < 0$ при $T < 60$ К; $J_{12} > 0$ при $T > 60$ К) и точку экстремума при 120 К. Мы предложили две причины, вызывающие особенности

$J_{12}(T)$. Во-первых, трансформацию магнитной структуры Dy — изменение ферромагнитного состояния на геликоидальное антиферромагнитное при $T = 60$ К и с геликоидального антиферромагнитного на парамагнитное при $T = 120$ К.

Во-вторых, преобладание взаимодействия Дзялошинского–Мори на интерфейсах FeNi/Dy

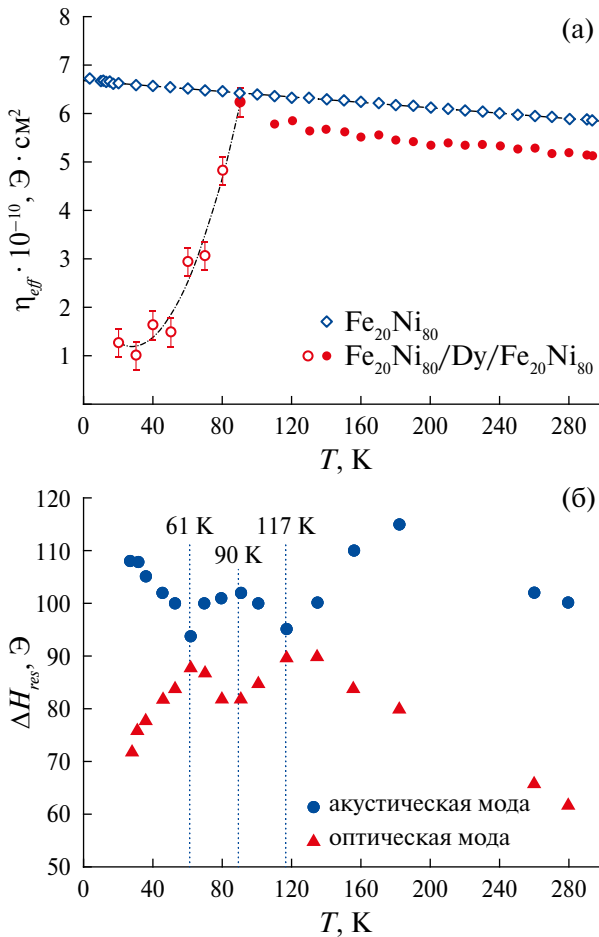


Рис. 9. Температурная зависимость обменной жесткости для однослойной пленки $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ и трехслойной пленки $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}/\text{Dy}/\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ (а). Температурная зависимость ширины линии ФМР для акустического и оптического пика при $\Theta_H = 90^\circ$ (б).

и Dy/FeNi над антиферромагнитным взаимодействием, возникающим на интерфейсах “переходный металл/редкая земля”, при $T < 60$ К. Последнее приводило к антиферромагнитному типу межслойного обменного взаимодействия ($J_{12}(T) < 0$) при ферромагнитном порядке Dy в диапазоне температур от 4 К до 60 К. Происходящие изменения в магнитной систем трехслойной пленки в интервале температур от 60 до 120 К можно также фиксировать и по температурной зависимости ширины линии акустического и оптического пика ФМР при $\Theta_H = 90^\circ$ (рис. 9б).

Предполагаем, что интерфейсное взаимодействие Дзялошинского–Мория определило также формирование единых стоячих спиновых волн при $\Theta_H = 0^\circ$ в диапазоне температур от 4 до 80 К. Совместное изменение доминирующего типа взаимодействия на внутренних интерфейсах сэндвича и магнитной структуры Dy (ферромагнитный порядок) в области температур от 4 до 80 К

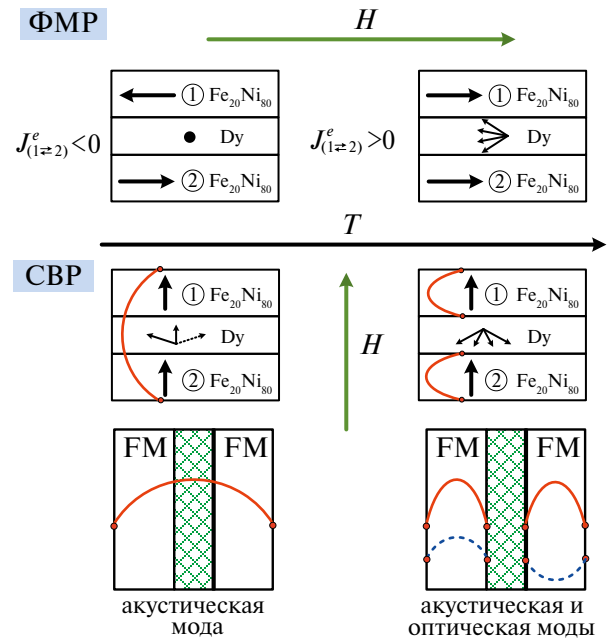


Рис. 10. Схема ориентаций намагниченности в трехслойной структуре при двух геометриях эксперимента (ФМР и СВР) и различном магнитном порядке Dy (ферромагнитном и геликоидальном антиферромагнитном) при разных температурах.

приводит к образованию единой стоячей обменной спиновой волны вдоль всей толщины планарной структуры (см. рис. 7) как альтернатива отдельным связанным спин-волновым возбуждений в индивидуальных ферромагнитных слоях (см. рис. 6). Схема ориентаций намагниченности в трехслойной структуре при двух геометриях эксперимента (ФМР и СВР) и различном магнитном порядке Dy (ферромагнитном и геликоидальном антиферромагнитном) представлена на рис. 10. Отметим, что в области температур ниже 80 К образованию единого спектра СВР способствует наличие небольшого отклонения от ортогональности между магнитными моментами на внутренних интерфейсах слоя Dy и FeNi и, как следствие, формирование малого результирующего магнитного момента в Dy , параллельного магнитным моментам ферромагнитных слоев.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен совместный анализ спектров ферромагнитного (ФМР) и спин-волнового (СВР) резонанса планарного нанокompозита $\text{FeNi}/\text{Dy}/\text{FeNi}$, измеренных в диапазоне температур от 4 до 290 К. Выявлены особенности в схожих интервалах от 4 до 90 К на температурных зависимостях константы межслойного обменного взаимодействия $J_{12}(T)$ и обменной жесткости $\eta_{\text{eff}}(T)$.

Доминирующий вклад на интерфейсах FeNi/Dy и Dy/FeNi взаимодействия Дзялошинского—Мория в интервале этих температур способствует формированию ортогонально ориентированных парциальных намагниченностей M_{FeNi} и M_{Dy} обменно-связанных систем, что проявляется как при ФМР, так и при СВР, реализуемых при ортогональной и коллинеарной ориентации внешнего магнитного поля относительно нормали образца ($\vec{H} \perp \vec{n}$, $\vec{H} \parallel \vec{n}$) соответственно. В первом случае, несмотря на ферромагнитный порядок Dy, формируется антиферромагнитный тип ($J_{12} < 0$) межслойного обменного взаимодействия магнитных моментов M_{FeNi} индивидуальных слоев FeNi. Во втором случае образуются моды стоячих обменных спиновых волн вдоль всей толщины планарной трехслойной структуры $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}/\text{Dy}/\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ за счет наличия небольшого результирующего магнитного момента в слое Dy, ориентированного по магнитному полю. Отметим, что магнитный момент Dy за счет взаимодействия Дзялошинского—Мория стремится ориентироваться ортогонально магнитному моменту в слоях пермаллоя. Сдвиг характерных температур в разных геометриях внешнего поля относительно плоскости планарного композита обусловлен разницей внутренних полей в образце в условиях ФМР и СВР [9].

Авторы выражают благодарность Красноярскому региональному центру коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН за предоставленное оборудование для проведения измерений.

Работа выполнена в рамках научной тематики Госзадания ИФ СО РАН.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuanr B.K., Kuanr A.V., Grünberg P., Nimtz G. Swept-frequency FMR on Fe/Cr/Fe trilayer ultrathin films; microwave giant magnetoresistance // *Phys. Lett. A*. 1996. V. 221. P. 245–252.
2. Corrêa M.A., Bohn F., da Silva R.B., Sommer R.L. Magnetoimpedance effect at the high frequency range for the thin film geometry: Numerical calculation and experiment // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 116. P. 243904.
3. Kurl'yanskaya G.V., Fernández E., Svalov A., Burgoa Beitia A., García-Arribas A., Larrañaga A. Flexible thin film magnetoimpedance sensors // *J. Magn. Mater.* 2016. V. 415. P. 91–96.
4. Gardner D.S., Schrom G., Paillet F., Jamieson B., Karnik T., Borkar S. Review of On-Chip Inductor Structures With Magnetic Films // *IEEE Trans. Magn.* 2009. V. 45. P. 4760–4766.
5. Zhang Z., Zhou L., Wigen P.E., Ounadjela K. Angular dependence of ferromagnetic resonance in exchange-coupled Co/Ru/Co trilayer structures // *Phys. Rev. B*. 1994. V. 50. P. 6094–6112.
6. Poimanov V.D., Kuchko A.N., Kruglyak V.V. Scattering of exchange spin waves from a helimagnetic layer sandwiched between two semi-infinite ferromagnetic media // *Phys. Rev. B*. 2020. V. 102. P. 104414.
7. Zhang Y., Wu G., Ji Z., Chen X., Jin Q.Y., Zhang Z. Significant and Nonmonotonic Dynamic Magnetic Damping in Asymmetric Co-Fe/Ru/Co-Fe trilayers // *Phys. Rev. Appl.* 2022. V. 17. P. 034033.
8. Naumova L.I., Milyaev M.A., Zavornitsyn R.S., Krinitsina T.P., Proglyado V.V., Ustinov V.V. Spin valve with a composite dysprosium-based pinned layer as a tool for determining Dy nanolayer helimagnetism // *Curr. Appl. Phys.* 2019. V. 19. P. 1252–1258.
9. Herz R., Kronmüller H. Field-induced magnetic phase transitions in dysprosium // *J. Magn. Mater.* 1978. V. 9. P. 273–275. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(78\)90069-0](https://doi.org/10.1016/0304-8853(78)90069-0)
10. Dumesnil K., Dufour C., Mangin P., Marchal G., Henion M. Magnetic structure of dysprosium in epitaxial Dy films and in Dy/Er superlattices // *Phys. Rev. B*. 1996. V. 54. P. 6407–6420.
11. Исхаков Р.С., Мороз Ж.М., Чеканова Л.А., Шалыгина Е.Е., Шенета Н.А. Ферромагнитный и спин-волновой резонанс в мультислойных пленках Co/Pd/CoNi // *ФТТ*. 2003. Т. 45. С. 846–851.
12. Исхаков Р.С., Середкин В.А., Столяр С.В., Чеканова Л.А., Яковчук В.Ю. Спин-волновой резонанс в трехслойных пленках $\text{NiFe}/\text{Dy}_x\text{Co}_{1-x}/\text{NiFe}$ как метод регистрации неоднородностей структуры аморфных слоев $\text{Dy}_x\text{Co}_{1-x}$ // *Письма в ЖЭТФ*. 2002. Т. 76 (11). С. 779–783.
13. Корчагин Ю.А., Хлебопрос Р.Г., Чистяков Н.С. Спектр спин-волнового резонанса в тонком ферромагнитном слое со смешанными граничными условиями // *ФТТ*. 1972. Т. 14 (7). С. 2121–2123.
14. Корчагин Ю.А., Хлебопрос Р.Г., Чистяков Н.С. Спин-волновой резонанс в магнитных пленках с дополнительными поверхностными слоями // *ФММ*. 1972. Т. 34(6). С. 1303–1305.
15. Puzskarski H., Tomczak P. Spin-wave resonance as a tool for probing surface anisotropies in ferromagnetic thin films: Application to the study of (Ga,Mn)As // *Surf. Sci. Rep.* 2017. V. 72. P. 351–367.
16. Puzskarski H., Tomczak P., Diep H.T. Surface anisotropy energy in terms of magnetocrystalline anisotropy fields in ferromagnetic semiconductor (Ga,Mn)As thin films // *Phys. Rev. B*. 2016. V. 94. P. 195303.
17. Poimanov V.D., Kuchko A.N., Kruglyak V.V. Magnetic interfaces as sources of coherent spin waves // *Phys. Rev. B*. 2018. V. 98. P. 104418.
18. Camley R.E., Stamps R.L. Magnetic multilayers: spin configurations, excitations and giant magnetoresistance // *J. Phys. Condens. Matter*. 1993. V. 5. P. 3727–3786.
19. Layadi A., Artman J.O. Ferromagnetic resonance in a coupled two-layer system // *J. Magn. Mater.* 1990. V. 92. P. 143–154.
20. Bloemen P.J.H., van Kesteren H.W., Swagten H.J.M., de Jonge W.J.M. Oscillatory interlayer exchange cou-

- pling in Co/Ru multilayers and bilayers // *Phys. Rev. B*. 1994. V. 50. P. 13505–13514.
21. Ando Y., Koizumi H., Miyazaki T. Exchange coupling energy determined by ferromagnetic resonance in 80Ni-Fe/Cu multilayer films // *J. Magn. Magn. Mater.* 1997. V. 166. P. 75–81.
 22. Heinrich B., Cochran J.F., Kowalewski M., Kirschner J., Celinski Z., Arrott A.S., Myrtle K. Magnetic anisotropies and exchange coupling in ultrathin fcc Co(001) structures // *Phys. Rev. B*. 1991. V. 44. P. 9348–9361.
 23. Fullerton E.E., Stoeffler D., Ounadjela K., Heinrich B., Celinski Z., Bland J.A.C. Structure and magnetism of epitaxially strained Pd(001) films on Fe(001): Experiment and theory // *Phys. Rev. B*. 1995. V. 51. P. 6364–6378.
 24. Celinski Z., Heinrich B. Exchange coupling in Fe/Cu, Pd, Ag, Au/Fe trilayers // *J. Magn. Magn. Mater.* 1991. V. 99. P. L25–L30.
 25. Мещеряков В.Ф. Резонансные моды слоистых ферромагнетиков в поперечном магнитном поле // *Письма в ЖЭТФ*. 2002. Т. 76(12). С. 836–839.
 26. Romano J., da Silva E., Schelp L., Schmidt J., Meckenstock R., Pelzl J. Effects of Ar-ion implantation and thermal treatment on magnetic properties of Co/Pd multilayers: a ferromagnetic resonance study // *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. V. 205. P. 161–169.
 27. Ajan A., Prasad S., Krishnan R., Venkataramani N., Tessier M. Ferromagnetic resonance spectra in Co/Nb multilayers with large Co thickness // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 91. P. 1444–1452.
 28. Исхаков Р.С., Столяр С.В., Чеканова Л.А., Яковчук В.Ю., Чижик М.В. Ферромагнитный и спин-волновой резонансы в трехслойных обменно-связанных структурах NiFe/Cu/NiFe // *Изв. РАН. Сер. Физическая*. 2011. Т. 75 (2). С. 197–199.
 29. Исхаков Р.С., Столяр С.В., Чижик М.В., Чеканова Л.А., Яковчук В.Ю. Спин-волновой резонанс в структурах NiFe/Dy_xCo_{1-x}/NiFe с положительной величиной обменного взаимодействия между ферромагнитными слоями // *J. SFU. Mathem. & Phys.* 2012. Т. 5 (3). С. 370–381.
 30. Важенина И.Г., Столяр С.В., Яковчук В.Ю., Исхаков Р.С. Спин-волновой резонанс в обменно-связанных трехслойных FeNi/Cu/FeNi планарных структурах // *ФТТ*. 2021. Т. 63 (12). С. 2106–2115.
 31. Yalçın O., Ünlüer Ş., Kazan S., Özdemir M., Öner Y. Temperature evolution of magnetic properties for (Cu/Co)₆₀/Fe multilayer // *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. V. 373. P. 144–150.
 32. Alayo W., Landi Jr.S., Pelegrini F., Baggio-Saitovitch E. Ferromagnetic resonance study of structure and relaxation of magnetization in NiFe/Ru superlattices // *J. Magn. Magn. Mater.* 2014. V. 350. С. 100–106.
 33. Belmeguenai M., Martin T., Woltersdorf G., Maier M., Bayreuther G. Frequency- and time-domain investigation of the dynamic properties of interlayer-exchange-coupled Ni₈₁Fe₁₉/Ru/ Ni₈₁Fe₁₉ // *Phys. Rev. B*. 2007. V. 76. P.104414.
 34. Kittel C. Excitation of Spin Waves in a Ferromagnet by a Uniform rf Field // *Phys. Rev.* 1958. V. 110. P. 1295–1297.
 35. Важенина И.Г., Исхаков Р.С., Яковчук В.Ю. Особенности угловых зависимостей параметров спектров ферромагнитного и спин-волнового резонанса // *ФММ*. 2022. Т. 123 (11). С. 1153–1160.
 36. Важенина И.Г., Исхаков Р.С., Чеканова Л.А. Спин-волновой резонанс в химически осажденных Fe-Ni пленках: измерения спин-волновой жесткости и константы поверхностной анизотропии // *ФТТ*. 2018. Т. 60 (2). С. 287–293.
 37. Важенина И.Г., Столяр С.В., Яковчук В.Ю., Рауцкий М.В., Исхаков Р.С. Температурные зависимости межслойной обменной константы трехслойных пленок FeNi/Dy/FeNi, исследованные динамическим методом // *Письма в ЖТФ*. 2022. Т. 48 (10). С. 8–11.

FEATURES OF THE SPECTRUM OF EXCHANGE SPIN WAVES IN PLANAR Fe Ni/Dy/Fe Ni COMPOSITES IN THE TEMPERATURE RANGE 4–300 K

R. S. Iskhakov¹, I. G. Vazhenina^{1,*}, S. V. Stolyar², and V. Yu Yakovchuk¹

¹*Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

²*Federal Research Center "Krasnoyarsk Science Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences", Krasnoyarsk, 660036 Russia*

*e-mail: irina-vazhenina@mail.ru

The spin-wave resonance in a magnetic planar composite FeNi/Dy/FeNi on exchange spin waves with a wave vector along the normal to the surface in the temperature range of 4–290 K. It is established that in the region of 90–290 K, resonant absorption of high-frequency field energy is observed on individual layers of FeNi; the coupling of ferromagnetic layers is manifested in the appearance of optical satellites in acoustic spin-wave modes, the field coordinates of optical satellites indicate a positive interlayer coupling. A single spin-wave spectrum of a planar nanocomposite is observed in the 4–85 K region, which made it possible to measure the values of spin-wave stiffness for it. The features of the spin-wave spectrum are due to modifications of the magnetic structure of Dy and a change in the temperature of the dominant interaction of REM/PM on interfaces.

Keywords: three-layer films, ferromagnetic and spin-wave resonance, Dzyaloshinsky–Moriya interaction

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 546.26+ 539.216.2

ОЦЕНКА РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ПЛОТНОСТИ ИОННО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТОНКИХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ РФЭС

© 2025 г. Т. С. Картапова^а, *, Ф. З. Гильмутдинов^а

^аУдмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, ул. Т. Барамзиной, 34, Ижевск, 426067 Россия

*e-mail: tskartapova@udman.ru

Поступила в редакцию 30.07.2024 г.

После доработки 20.09.2024 г.

Принята к публикации 14.10.2024 г.

Тонкие углеродные пленки напыляли на поверхность армо-железа методом магнетронного распыления углеродной мишени в среде рабочего газа Ar^+ . Затем углеродные пленки подвергали имплантации ионов аргона и азота. Для уточнения содержания различным образом гибридизированных (то есть находящихся в различном химическом состоянии) атомов углерода в осажденном материале применена методика анализа спектров потерь энергии фотоэлектронов. Показано, что спутанная структура C1s -спектров при совместном анализе с РФЭС основного уровня C1s подтверждает формирование разупорядоченной структуры углеродной пленки и позволяет определять массовую плотность тонких углеродных пленок.

Ключевые слова: тонкие пленки, углерод, ионная имплантация, РФЭС, массовая плотность

DOI: 10.31857/S0015323025020051, **EDN:** AYZBLE

ВВЕДЕНИЕ

Спектроскопия потерь энергии электронов является одним из наиболее информативных методов изучения электронного строения углеродных материалов. Еще в ранних работах, например [1], было показано, что спутанная структура, сопровождающая рентгенофотоэлектронный (РФЭ) пик C1s , несет в себе важную информацию о материале. Было установлено, что пик плазменных потерь $\pi+\sigma$ графита на расстоянии 27 эВ от основного пика C1s позволяет определить массовую плотность графита. Учитывая связь энергии плазмона и массовой плотности вещества, было определено, что плотность фуллерена составляет 2.03 г/см^3 , что существенно отличается от значений, ранее полученных рентгеноструктурными методами [2]. Исследованию спектров потерь энергии электронов посвящено значительное количество работ, в том числе [3–5]. В ряде работ были получены значения энергий пиков плазменных потерь E_p в спектрах углеродных материалов. В частности, было определено положение пиков потерь для различных форм углерода (графит, алмаз, аморфный углерод, стеклоуглерод) [6, 7], при этом часть экспериментальных данных была получена

методами EELS (Electron energy loss spectroscopy) при бомбардировке поверхностей моноэнергетичным электронным потоком. В обзорной работе [8] подробно показано, что из анализа спектров плазменных потерь можно определить как массовую, так и атомную плотность углеродных материалов, в частности тонких пленок аморфного углерода.

Значительную информацию можно получить из анализа формы фотоэлектронных спектров основных уровней, оже-электронных спектров и спектров валентных полос. В работе [9] еще в 1977 г. были указаны причины асимметрии РФЭС-пиков. В работах [10–13] детально обсуждена природа уширения O1s , Si2p -спектров и сделан вывод о том, что основными факторами являются фонное уширение, приводящее к температурно-зависимому симметричному гауссову размытию контура, и вибронное расщепление возбужденного состояния, впервые отмеченное в [14], которое приводит к температурно-независимому асимметричному уширению контура. Поскольку плотность заряда на атоме влияет на энергию связи электронов основного уровня, любые изменения в химическом окружении, включая угловые координаты и незначительные

изменения в межатомных расстояниях, непосредственно проявляются в РФЭ-спектре в виде химических сдвигов пиков [15, 16]. Состав, структура и свойства углеродных пленок на протяжении многих лет остаются предметом многочисленных исследований (см., например, [17, 18])

Особенностью метода РФЭС является минимальная (3–5 нм) глубина анализируемого слоя, определяемая длиной свободного пробега электронов в веществе [19, 20], поэтому этот метод может предоставлять информацию о самых верхних слоях углеродных пленок. Несмотря на длительную историю применения, проблемы интерпретации результатов РФЭС, в том числе проблемы анализа $C1s$ -спектров и их спутников, остаются [21].

Влияние радиационных дефектов на электронную структуру материалов по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии рассмотрено в работах [22, 23]. Сдвиги РФЭ-спектров по шкале энергий связи ($E_{св}$) авторы связывают с изменением средней степени ковалентности межатомных связей и эффективных зарядов атомов, а уширение — с разупорядочением химической и радиационной природы. Имеются РФЭС-исследования радиационного повреждения ряда природных ортосиликатов, в частности оливина, в которых сообщается о радиационно-индуцированном восстановлении металлического железа [24, 25]. В целом совместное применение методов спектроскопии комбинационного рассеяния света (спектроскопии КРС) и РФЭ-спектроскопии для анализа атомной и электронной структуры радиационно-поврежденных материалов является перспективным.

В связи с вышеизложенным, целью данной работы является качественная оценка разупорядочения и определение массовой плотности сверхтонких поверхностных слоев магнетронно напыленных углеродных пленок на основании РФЭС-данных до и после имплантации ионов аргона и азота с энергией 30 кэВ при дозах $D=10^{17}$ ион/см².

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Углеродные пленки толщиной 30 ± 4 нм осаждали на поверхность армко-железа методом магнетронного напыления на установке “Катод-1М” в среде аргона при постоянном токе [26, 27]. В качестве мишени использовали графитовый лист толщиной 2 мм. По данным энергодисперсионного микроанализа на электронном микроскопе Quattro S концентрация примеси кислорода в мишени составляла ~ 0.3 ат. %.

Для очистки поверхности подложек от адсорбированных загрязнений и обеспечения лучшей

адгезии напыляемого покрытия температуру подложек поддерживали на уровне 200°C. Толщина пленок проверена методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на зондовом микроскопе SOLVER 47 Pro в контактном режиме с использованием зонда CSG10.

Полученные углеродные пленки подвергали бомбардировке однозарядными ионами Ar^+ или N^+ с энергией $E = 30$ кэВ и дозой $D = 10^{17}$ ион/см² в установке ионной имплантации на базе УСУ-4 с импульсным источником ионов “ПИОН-1М”. Имплантацию проводили в импульсно-периодическом режиме с длительностью импульсов 1 мс и частотой следования импульсов 100 Гц. Плотность потока ионов в импульсе составляла $3.086 \cdot 10^{12}$ ион/см². Имплантация ионов проведена нормально к поверхности. Исследуемые образцы углеродных пленок располагали в центральной части пятна имплантации, что обеспечивало равномерную плотность потока ионов на пленку. Нужно отметить, что проективный пробег ионов азота в углеродном материале значительно превышает толщину магнетронно напыленной углеродной пленки.

Исследования сверхтонких (1–3 нм) поверхностных слоев углеродных пленок методом РФЭС проведены на электронном спектрометре SPECS с энергоанализатором Phoibos-150 с использованием монохроматизированного $MgK\alpha$ излучения ($h\nu = 1253.6$ эВ). Спектры получены при постоянной энергии пропускания анализатора 15 эВ с использованием линзовой моды Large Area. Анализируемая область поверхности представляет собой пятно диаметром 5 мм, т. е. полученные результаты относятся к средней величине по этой области. Глубина анализа определяется средней длиной свободного пробега электронов и для углеродных материалов может составлять единицы нанометров. РФЭС-спектры измерены с шагом сканирования 0.2 эВ. Экспериментальные спектры обработаны с использованием программного обеспечения CasaXPS.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Массовая плотность известных форм углерода на примере ранее аттестованных образцов порошков наноалмаза статического синтеза (НАСС, частицы 100 нм) [28, 29] и высокоориентированного пиролитического графита (ВО-ПГ), используемого для настройки сканирующих зондовых микроскопов типа SOLVER, была определена с использованием краткого аналитического выражения [8]:

$$\rho = 0.00312 \cdot (\epsilon_p)^2. \quad (1)$$

Здесь ϵ_p равно расстоянию пика потерь $\pi + \sigma$ от максимума основного пика $C1s$ (в электронвольтах,

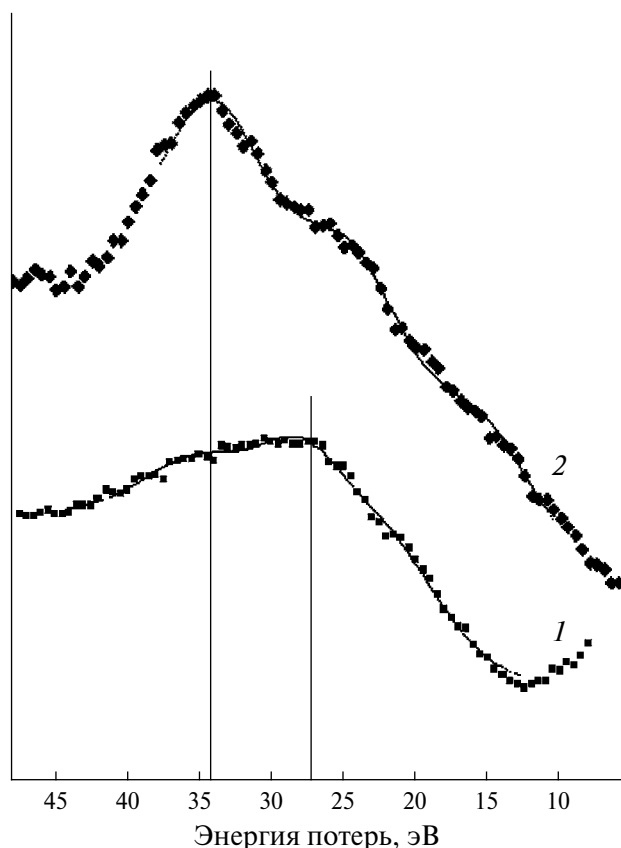


Рис. 1. Спектры потерь энергии фотоэлектронов: 1 – ВОПГ, 2 – НАСС.

рис. 1). Из данных РФЭС (рис. 2а) были получены значения массовой плотности 3.62 г/см^3 ($\epsilon_p = 34.05 \text{ эВ}$) для НАСС и 2.27 г/см^3 ($\epsilon_p = 27.0 \text{ эВ}$) для ВОПГ. Это показало удовлетворительное согласие значений массовой плотности углеродных материалов, определенных методом РФЭС, с известными справочными данными [30, 31] (3.513 и 2.26 г/см^3 , соответственно). Особенности спектра энергетических потерь НАСС в области меньших энергий потерь возможно связать с наличием нарушенного сверхтонкого поверхностного слоя порошинок НАСС, образующихся в процессе получения порошков и дающих вклад в общий рентгеноэлектронный спектр.

В дальнейшем эти методические результаты были использованы для характеристики тонких ионно-модифицированных магнетронных пленок на поверхности железа.

Результаты РФЭС- и КРС-спектроскопии показывают, что магнетронно напыленные пленки, во-первых, являются сильно разупорядоченными. Об этом говорит существенное уширение с асимметризацией остова РФЭС-пика C1s , в скобках указаны значения полной ширины на половине высоты (ПШПВ) (рис. 2а) и уширение

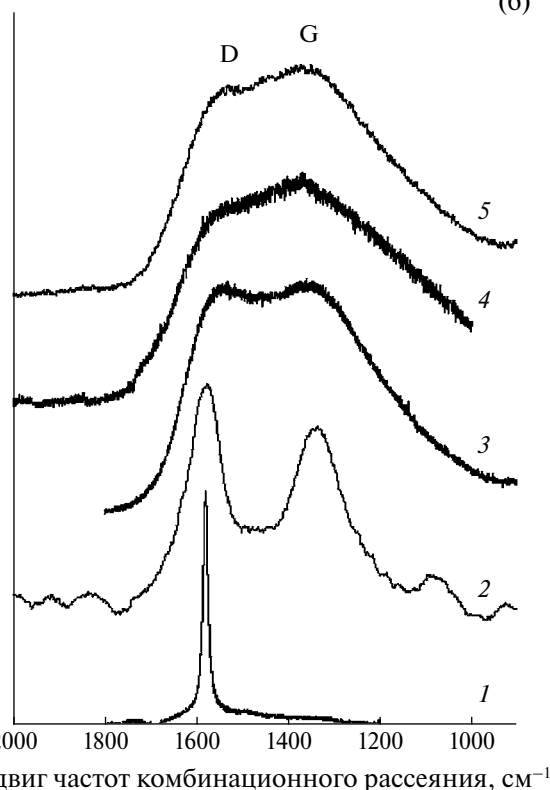
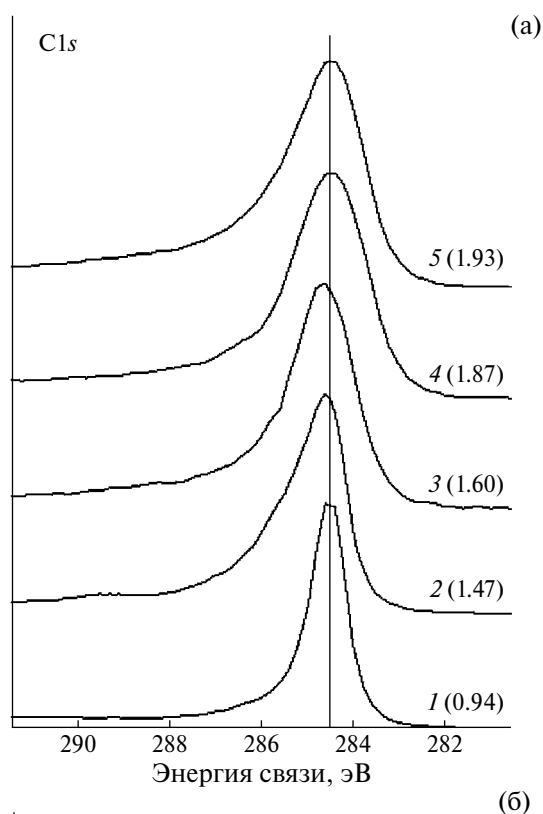


Рис. 2. РФЭС C1s -спектры (а) и спектры КРС (б): 1 – ВОПГ; 2 – поликристаллический графит (мишень); 3 – углеродная пленка на железе; 4 – углеродная пленка на железе после имплантации ионов аргона; 5 – углеродная пленка на железе после имплантации ионов азота. В скобках указаны величины ПШПВ.

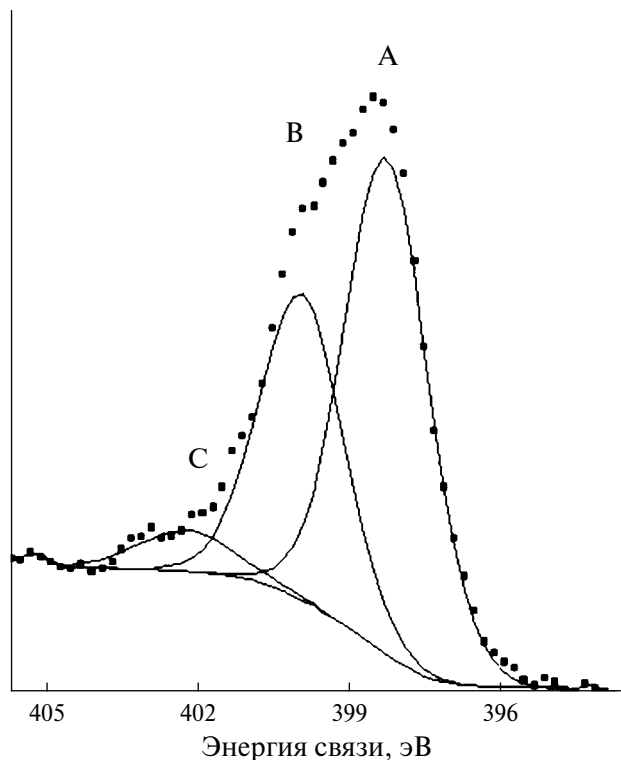


Рис. 3. N1s-спектр углеродной пленки после имплантации ионов азота.

пиков G и D в спектрах комбинационного рассеяния света (рис. 26).

Во-вторых, магнетронные углеродные пленки до ионной бомбардировки имеют существенно меньшую массовую плотность (в среднем 1.98 г/см³) по сравнению с известной плотностью массивного графита (2.26 г/см³), мишень из которой была использована при магнетронном напылении. Экспериментальные значения плотности были получены на основании данных ϵ_p , определенных относительно максимума пика основного уровня C1s. Эта же методика позволила в дальнейшем показать изменения массовой плотности магнетронно напыленной тонкой углеродной пленки при импульсном облучении ионами разной массы и химической активности. Было определено, что импульсное облучение аргоном с $E = 30$ кэВ вызывает дальнейшее разупорядочение тонкой пленки углеродного материала (уширение пиков C1s на рис. 2а, спектр 4) и дальнейшее снижение его средней массовой плотности (до 1.81 г/см³). Таким образом, средняя массовая плотность магнетронной пленки уменьшилась на 8%. При облучении ионами азота массовая плотность углеродной пленки уменьшается в меньшей степени (до 1.86 г/см³). При этом из РФЭС-спектра N1s видно, что основная доля атомов азота (до 89 ат. %)

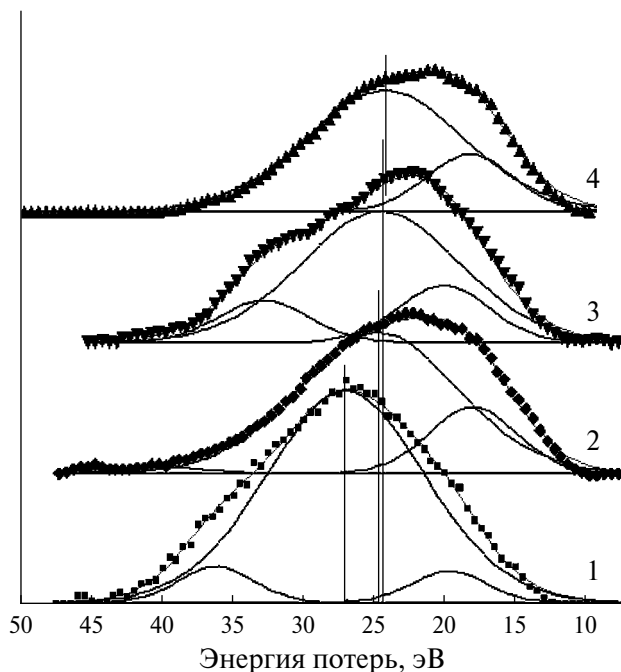


Рис. 4. Сателлиты $\pi+\sigma$ C1s-спектров образца ВОПГ (1), углеродной пленки на армко-железе (2), углеродной пленки, подвергнутой имплантации ионов аргона с $E = 30$ кэВ, $D = 10^{17}$ ион/см² (3), углеродной пленки, подвергнутой имплантации ионов азота с $E = 30$ кэВ, $D = 10^{17}$ ион/см² (4).

встраивается в двух неэквивалентных позициях в структуре углеродной пленки (рис. 3). Незначительная часть азота (менее 10%) внедряется в пленку, по-видимому, без замещения атомов углерода, например в межслоевые пространства или поры. По данным ПО SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) [33], доля упруго отраженных от поверхности углеродной пленки ионов азота составляет 2.8% и существенной роли не играет. Доля упруго отраженных ионов аргона от поверхности углеродного материала еще меньше и составляет 0.08%.

На рис. 4 представлены сателлиты $\pi+\sigma$ C1s-спектров исследованных образцов после вычитания фоновой составляющей методом Ширли [32]. Спектр 1 соответствует сателлиту $\pi+\sigma$ спектра C1s, полученного с ВОПГ в направлении нормали к графеновой плоскости. Сателлит $\pi+\sigma$ соответствует по основным параметрам энергии потерь (~27.15 эВ) сателлиту графита. Слабоинтенсивная линия слева 35–36 эВ может быть приписана углероду в областях с нарушенной структурой. Пик справа – сателлит от поверхностного слоя углеродного материала, например взаимодействующего с адсорбированным кислородом или азотом.

Спектр 2 соответствует сателлиту $\pi+\sigma$ спектра C1s магнетронной пленки углерода. Углеродная

пленка, полученная методом магнетронного напыления, менее плотная. Энергия потерь $\epsilon_p = 25.22$ эВ. Основа пленки — разупорядоченный углерод с sp^2 -гибридизацией.

Спектр 3 — спутник $\pi + \sigma$ спектра $C1s$ углеродной пленки после облучения ионами аргона с $E = 30$ кэВ, $D = 10^{17}$ ион/см². Плотность графитовой составляющей уменьшается. Положение максимума пика незначительно смещается в сторону меньших энергий потерь ϵ_p , а сама пленка является неоднородной, так как на спектре потерь возникает явная компонента с ϵ_p вблизи 33 эВ, которую возможно связать с наличием областей с тетрагональной координацией атомов углерода.

Спектр 4 соответствует спутнику $\pi + \sigma$ спектра $C1s$ углеродной пленки после облучения ионами азота с $E = 30$ кэВ, $D = 10^{17}$ ион/см². Спутник потерь $\pi + \sigma$ очень похож на спектр спутника исходной магнетронной пленки, но можно отметить незначительное повышение плотности исходной пленки и наличие следов компоненты на $\epsilon_p = 32$ эВ.

Главным отличием магнетронно-напыленных и ионно-модифицированных тонких углеродных пленок является отсутствие в спектрах потерь спутника shake-up ($\epsilon_p = 7$ эВ).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ $C1s$ -спектров и спектров потерь $\pi + \sigma$ от $C1s$ -пика позволяет оценить разупорядоченность, однородность и массовую плотность магнетронной углеродной пленки.

Показано, что магнетронно напыленная тонкая (30 ± 4 нм) углеродная пленка изначально является разупорядоченной со средней массовой плотностью меньше плотности графитовой мишени, а имплантация ионов аргона и азота приводит к дальнейшему разупорядочению пленки. Бомбардировка ионами аргона и азота не приводит к существенному изменению средней массовой плотности “графитовой” составляющей магнетронно напыленной углеродной пленки. В то же время бомбардировка ионами аргона с энергией 30 кэВ до дозы 10^{17} ион/см² приводит к неоднородности пленки по структуре, в которой есть доля тетраэдрически координированного (алмазоподобного) углерода в областях с большей массовой плотностью. Главным отличием магнетронно-напыленных и ионно-модифицированных тонких углеродных пленок является отсутствие в спектрах потерь в области shake-up π — пиков ($\epsilon_p = 7$ эВ).

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 № 1022040600207-2, при поддержке Минобрнауки России (договор № 075-15-2021-1351) в части развития методологии рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Авторы выражают благодарность А.А. Колотову (УдмФИЦ УрО РАН), В.Ф. Кобзиеву (УдГУ) за помощь в получении экспериментальных образцов, а также К.Г. Михееву за получение КР-спектров.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шульга Ю.М., Моравский А.П., Лобач А.С., Рубцов В.И. Спектр потерь энергии электронов фуллерена C60, сопровождающий фотоэлектронный пик $C1s$ // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 55. Вып. 2. С. 137–140.
2. Kratshmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. Solid C60: a new form of carbon // Nature. 1990. V. 347. P. 354–358.
3. Байтингер Е.М., Бржезинская М.М., Шнитов В.В. Плазмоны в графите // Химич. физика и мезоскопия. 2002. Т. 4. № 2. С. 178–187.
4. Байтингер Е.М., Бржезинская М.М., Шнитов В.В. Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами углеродных нанотрубок // Химич. физика и мезоскопия. 2003. Т. 5. № 1. С. 5–19.
5. Brzhezinskaya M.M., Vinogradov A.S., Krestinin A.V., Zvereva G.I., Kharitonov A.P. Electronic structure of fluorinated single-walled carbon nanotubes studied by X-Ray absorption and photoelectron spectroscopy // Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2010. V. 18. P. 590–594.
6. Hoffman S. Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science. Springer Berlin Heidelberg. 2012. P. 528.
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-27381-0>
7. Афанасьев В.П., Попов А.И., Баринев А.Д., Бодиско Ю.Н., Бочаров Г.С., Грязев А.С., Елецкий А.В., Капля И.Н., Мирошникова О.Ю., Ридзель П.С. Анализ углеродных и углеродосодержащих материалов методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Микроэлектроника. 2020. Т. 49. № 1. С. 50–57.
8. Schultrich B. Tetrahedrally Bonded Amorphous Carbon Films I. Basics, Structure and Preparation // Springer Series in Materials Science. 2018. V. 263. P. 769.
<https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-662-55927-7>
9. Немошкаленко В.В., Алехин В.Г. Электронная спектроскопия кристаллов. Киев: Наукова думка, 1976. 326 с.

10. Nesbitt H.W., Bancroft G.M., Davidson R., McIntyre N.S., Pratt A.R. Minimum XPS core-level line widths of insulators, including silicate minerals // *Am. Mineral.* 2004. V. 89. P. 878–882.
11. Zakaznova-Herzog V.P., Nesbitt H.W., Bancroft G.M., Tse J.S. High resolution core and valence band XPS spectra of nonconductor pyroxenes // *Surf. Sci.* 2006. V. 600. P. 3175–3186.
12. Zakaznova-Herzog V.P., Nesbitt H.W., Bancroft G.M., Tse J.S., Gao X., Skinner W. High-resolution valence-band XPS spectra of the nonconductors quartz and olivine // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 72. P. 205113.
13. Bancroft G.M., Nesbitt H.W., Ho R., Shaw D.M., Tse J.S., Biesinger M.C. Toward a comprehensive understanding of solid-state core-level XPS linewidths: Experimental and theoretical studies on the Si2p and O1s linewidths in silicates // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 80. P. 075405.
14. Siegbahn K. Electron spectroscopy-an outlook // *Electron Spectroscopy and Related Phenomena.* 1974. V. 5. Iss. 1. P. 3–97.
15. Sokolowski E., Nordling C., Siegbahn K. Chemical Shift Effect in Inner Electronic Levels of Cu Due to Oxidation // *Phys. Rev.* 1958. V. 110. P. 776.
16. Fahlman A., Hamrin K., Hedman J., Nordberg R., Nordling C., Siegbahn K. Revision of Electron Binding Energies in Light Elements // *Nature.* 1966. V. 210. P. 4–8.
17. Fukue H., Nakatani T., Takabayashi S., Okano T., Kuroiwa M., Kunitsugu Sh., Oota H., Yonezawa K. Raman spectroscopy analysis of the chemical structure of diamond-like carbon films deposited via high-frequency inclusion high-power impulse magnetron sputtering // *Diamond Related Mater.* 2024. V. 142. P. 110768.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110768>
18. Moseenkov S.I., Kuznetsov V.L., Zolotarev N.A., Kolesov B.A., Prosvirin I.P., Ishchenko A.V., Zavorin A.V. Investigation of Amorphous Carbon in Nanostructured Carbon Materials (A Comparative Study by TEM, XPS, Raman Spectroscopy and XRD) // *Materials.* 2023. V. 16(3). P. 1112.
<https://doi.org/10.3390/ma16031112>
19. Gengenbach T.R., Major G.H., Linford M.R., Easton C.D. Practical guides for x-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Interpreting the carbon 1s spectrum // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2021. V. 39. Iss. 1. P. 023207.
20. Гомоюнова М.В. Электронная спектроскопия поверхности твердого тела // *Успехи физ. наук.* 1982. Т. 136. № 1. С. 105–148.
21. Pinder J., Major G., Baer D., Terry J., Whitten J., Cecchal J., Crossman J., Lizarbe A., Jafari S., Easton Ch., Baltrusaitis J., van Spronsen M., Linford M. Avoiding common errors in X-ray photoelectron spectroscopy data collection and analysis, and properly reporting instrument parameters // *Appl. Surface Sci. Advances.* 2024. V. 19. P. 100534.
<https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100534>
22. Щанова Ю.В., Вотяков С.Л., Кузнецов М.В., Ивановский А.Л. Влияние радиационных дефектов на электронную структуру циркона по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // *ЖСХ.* 2010. Т. 51. № 4. С. 687–692.
23. Щанова Ю.В., Замятин Д.А., Вотяков С.Л., Жидков И.С., Кухаренко А.И., Чолах С.О. Атомная и электронная структура радиационно-поврежденного монацита: совместный анализ данных рамановской и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / *Минералы: строение, свойства, методы исследования: материалы XI Всероссийской молодежной научной конференции (Екатеринбург, 25–28 мая, 2020).* Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2020. С. 328–330.
24. Dukes C.A., Baragiola R.A., McFadden L.A. Surface modification of olivine by H⁺ and He⁺ bombardment // *J. Geophys. Res.: Planets.* 1999. V. 104 (E1). P. 1865–1872.
25. Loeffler M.J., Dukes C.A., Baragiola R.A. Irradiation of olivine by 4 keV He⁺: Simulation of space weathering by the solar wind // *Geophys. Res.* 2009. V. 114. P. E03003.
26. Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А. и др. Электронная спектроскопия / Пер. с англ. Под ред. И.Б. Боровского. М.: Мир, 1971. 493 с.
27. Картапова Т.С., Бакиева О.Р., Воробьев В.Л., Колотов А.А., Немцова О.М., Сурнин Д.В., Михеев Г.М., Гильмутдинов Ф.З., Баянкин В.Я. Характеризация тонких углеродных пленок на поверхности железа, сформированных магнетронным напылением с ионно-лучевым перемешиванием // *ФТТ.* 2017. Т. 59. № 3. С. 594–600.
28. Михеев К.Г., Шендерова О.А., Козай В.Я., Могилева Т.Н., Михеев Г.М. Раман-спектры наноалмазов детонационного и статического синтеза и влияние лазерного воздействия на их спектры люминесценции // *Химич. физика и мезоскопия.* 2017. Т. 19. № 3. С. 396–408.
29. Mikheev K.G., Mogileva T.N., Fateev A.E., Nunn Nicholas A., Shenderova O.A., Mikheev G.M. Low-Power Laser Graphitization of High Pressure—High Temperature Nanodiamond Films // *Applied Sciences.* 2020. V. 10. No. 9. P. 3329.
30. Новиков Н.В., Кочержинский Ю.А., Шульман Л.А. и др. Физические свойства алмаза: Справочник / Под ред. Н.В. Новикова. Киев: Наукова думка, 1987. 188 с.
31. Васильев Л.А., Бельх З.П. Алмазы, их свойства и применение. М.: Недра, 1983. 101 с.
32. Shirley D.A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold // *Phys. Rev. B.* 1972. V. 5. No. 12. P. 4709–4714.
33. <http://www.srim.org>.

EVALUATION OF DISORDER AND DETERMINATION OF MASS DENSITY OF ION-MODIFIED THIN CARBON FILMS BY XPS**T. S. Kartapova^{1,*} and F. Z. Gil'mutdinov¹**¹*Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, 426067 Russia***e-mail: tskartapova@udman.ru*

In this work, thin carbon films were deposited on the surface of armco-iron using magnetron sputtering of a carbon target in an Ar⁺ working gas environment. Then the carbon films were implanted with argon and nitrogen ions. In order to clarify the content of differently hybridized (i. e., in different chemical states) carbon atoms in the deposited material, the method of analyzing the photoelectron energy loss spectra was used in this work. It is shown that the satellite structure of c1s spectra, when analyzed jointly with XPS of the C1s core level, confirms the formation of a disordered structure of the carbon film and allows one to determine the mass density of thin carbon films.

Keywords: thin films, carbon, ion implantation, XPS, mass density

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФFUЗИЯ

УДК 669.295

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ АЗОТИРОВАНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ВАНАДИЙ-ТИТАНОВОГО СПЛАВА Ti–6Al–4V

© 2025 г. В. Л. Воробьев^а *, В. С. Гладышева^а, С. Г. Быстров^а,
П. В. Быков^а, В. Я. Баянкин^а, А. Л. Ульянов^а

^аУдмФИЦ УрО РАН, ул. Т. Барамзиной, 34, Ижевск, 426067 Россия

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

Поступила в редакцию 02.09.2024 г.

После доработки 13.11.2024 г.

Принята к публикации 02.12.2024 г.

Методами атомно-силовой микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа исследованы особенности формирования морфологии поверхности, химического и фазового состава приповерхностных и поверхностных слоев при ионно-плазменной обработке сплава Ti–6Al–4V (BT6) в плазме тлеющего разряда ионов N⁺ в зависимости от температуры обработки. Показано, что повышение температуры образцов от 300°C до 700°C в процессе обработки приводит к увеличению параметров шероховатости поверхности *Ra* и *Rz*, обусловленному формированием на поверхности сплава нитридов титана Ti₂N и TiN. На основании проведенных исследований предполагается, что формирование тонких приповерхностных слоев (~ 20 нм) при обработке в плазме азота без нагрева и с нагревом до 300°C определяется процессами окисления компонентов сплава, а при обработке с нагревом до 500°C и 700°C – процессами диффузии азота.

Ключевые слова: титановый сплав BT6, нитриды титана, азотирование, химический и фазовый состав, морфология поверхности, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0015323025020067, **EDN:** AYXDUC

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы титана широко применяются в различных областях техники из-за их высокой прочности, пластичности и низкой биотоксичности. Актуальной является проблема разработки технологий модификации поверхности титановых сплавов для повышения их твердости, износостойкости, коррозионной стойкости и биосовместимости [1, 2]. Одним из широко применяемых методов модификации титановых сплавов является ионно-плазменная обработка их поверхности. В частности, используются методы диффузионного насыщения азотом в плазме тлеющего и дугового разрядов [3–9], а также облучение потоками ионов N⁺ [10–12].

В большинстве случаев азотирование осуществляется при высоких (800–900°C) температурах в течение многих часов. Однако при высоких температурах (превышающих температуру полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения) азотирование низколегированных сплавов титана

приводит к изменению микроструктуры, связанному с ростом зерен. Азотирование высоколегированных титановых сплавов, особенно легированных элементами, понижающими температуру полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения, сопровождается изменениями фазового состава. Рост зерен, изменение структурного и фазового состава приводит к изменению свойств титановых сплавов и, как следствие, требует проведения дополнительных операций термической обработки для восстановления структуры и свойств в объеме изделий. Поэтому необходимо производить поиск решений, позволяющих проводить азотирование сплавов титана в мягких условиях (тлеющий разряд, малое время обработки, относительно низкие температуры). Также важна конструктивная простота установки для азотирования, чтобы в дальнейшем разработанную технологию можно было применить на производстве. Кроме этого, для понимания механизмов процесса азотирования и его целенаправленного регулирования актуальным

является исследование химического состояния и элементного состава поверхности сплавов титана до и после модификации. В связи с вышесказанным, целью работы являлись комплексные исследования морфологии поверхности, формирования химического и фазового состава поверхностных и приповерхностных слоев титанового сплава ВТ6 при азотировании в плазме тлеющего разряда в зависимости от температуры азотирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы титанового сплава ВТ6 представляли собой пластины длиной 10 мм, сечением 8×2 мм. Состав образцов в исходном состоянии: Ti – основа, Al – 6 вес.%, V – 4 вес.%. Поскольку образцы вырезали из прокатанного листа, то их поверхностные слои находились в наклепанном состоянии. Поэтому для того, чтобы снять внутренние напряжения и восстановить микроструктуру, образцы перед ионно-плазменным азотированием подвергали рекристаллизационному отжигу при температуре 800°C с временем выдержки 30 мин с последующим охлаждением вместе с печью. После этого поверхность образцов механически шлифовали на наждачной бумаге с зернистостью P120, P320 и P1200. Далее осуществляли полировку образцов на войлоке с последовательным нанесением суспензий с размерами абразивных частиц 9, 3 и 1 мкм. Последним этапом подготовки поверхности образцов являлась чистка в ультразвуковой ванне в органических растворителях.

Ионно-плазменную обработку образцов проводили в вакуумной установке на базе ВУП-4М. Образец помещали в кварцевый реактор внутри вакуумной камеры, и плазма зажигалась только в кварцевом реакторе. В кварцевый реактор подавался азот особой чистоты с объемной

долей концентрации азота 99.9999%. Состав газа представлен в табл. 1. После предварительной откачки до давления ~ 1 Па в камеру реактора напускался азот до остаточного давления 10 Па. Образец являлся катодом. Между анодом и катодом подавалось высокое напряжение постоянного тока 500 В. В камере реактора зажигалась плазма тлеющего разряда с током плазмы 40 мА.

Обработку образцов проводили как без нагрева, так и с нагревом с помощью встроенного нагревателя. Термопару из материала платина-родий-платина крепили к столику нагревателя. Время обработки каждого образца составляло 60 мин. Для удобства представления результатов введем обозначения образцов, которые приведены в табл. 2.

Химический состав поверхностных слоев исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометрах SPECS и ESC2401 с использованием MgK α -излучения (1253.6 эВ). Энергетическая шкала спектрометров откалибрована по энергиям связи электронов Au 4f $_{7/2}$ (84.0 эВ) и Cu 2p $_{3/2}$ (932.8 эВ). Контроль зарядки образцов не использовали, так как они обладали достаточной проводимостью. Значение полной ширины на полувысоте (параметр FWHM) пика Au 4f $_{7/2}$ составляет 1.0 эВ. Обработку спектральных данных и расчет концентраций проводили с помощью компьютерной программы Casa XPS (Version 2.72-r22116). Послойный элементный анализ осуществляли в ходе травления поверхности ионами аргона с энергией 4 кэВ и плотностью тока 30 мкА/см². Скорость травления поверхности составляла ~1 нм/мин, а относительная погрешность определения концентрации элементов ± 3 ат.%.

Изучение морфологии поверхности исследуемых образцов проводили на атомно-силовом микроскопе SOLVER P47 PRO в контактном режиме. Обработку изображений проводили с помощью программы Image Analysis 3.5.0. Для каждого образца рассчитывали среднюю арифметическую шероховатость поверхности (R_a) и высоту неровностей профиля по десяти точкам (R_z)

Таблица 1. Состав газа азота особой чистоты, используемого для зажигания плазмы в камере реактора

№ п/п	Наименование показателя	Концентрация, об. %
1	Объемная доля азота	не менее 99.9999
2	Объемная доля кислорода	не более 0.00001
3	Объемная доля водяного пара в газообразном азоте	не более 0.00005
4	Объемная доля суммы углеродсодержащих соединений в пересчете на CH ₄	не более 0.00001
5	Объемная доля водорода	не более 0.00005

Таблица 2. Обозначение образцов

№ образца	Обработка
1	Исходный сплав ВТ6
2	ВТ6 в плазме N ⁺
3	ВТ6 в плазме N ⁺ с нагревом 300°C
4	ВТ6 в плазме N ⁺ с нагревом 500°C
5	ВТ6 в плазме N ⁺ с нагревом 700°C

по изображениям 9 участков с базовым размером 2×2 мкм. Была рассчитана погрешность измерений Ra и Rz (среднеквадратическое отклонение, СКО). Рассчитаны средние размеры блоков на поверхности образцов с помощью подпрограммы Grain Watershed (рисунки boundaries of grains и average size) для кадров 5×5 мкм. Получены рисунки с профилями сечения поверхности образцов вдоль выбранной линии (рисунки section analysis и height profile) для кадров 5×5 мкм.

Исследования методом рентгеноструктурного анализа (РСА) проводили на дифрактометре MINIFLEX-600 с применением $CoK\alpha$ -излучения. Рентгенофазовый анализ проводили в пакете программ [13]. Глубина анализа ~ 9 – 10 мкм.

Измерения микротвердости образцов проводили методом индентирования на приборе PMT-3М с нагрузкой на индентор 10 г и выдержке при данной нагрузке 10 с. В качестве индентора использовали алмазную пирамиду с углом при вершине 136° . При выбранной нагрузке глубина проникновения индентора составляла ~ 3 мкм. Количество измерений на каждом образце составляло не менее 20.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования, проведенные методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), свидетельствуют

о том, что ионно-плазменная обработка исследуемого сплава в плазме ионов N^+ , особенно при более высоких температурах, приводит к изменению морфологии поверхности. Морфология поверхности исходного образца представляет собой типичный пример состояния поверхности после механической шлифовки и полировки (рис. 1а). Значительных изменений в морфологии поверхности образцов, обработанных в плазме ионов N^+ без нагрева и с нагревом до $300^\circ C$, не наблюдается. После ионно-плазменной обработки в плазме ионов N^+ в условиях нагрева образцов до температур 500 и $700^\circ C$ в морфологии поверхности наблюдаются некоторые особенности (рис. 1в, г). Эти особенности проявляются в появлении по всей поверхности блоков округлой формы. Изменения в морфологии поверхности в процессе ионно-плазменной обработки с ростом температуры образцов также проявляются в значениях параметров шероховатости поверхности Ra и высоты неровностей профиля Rz , вычисленных по десяти точкам (табл. 3). Значения указанных параметров для исходной поверхности и поверхности после обработки в плазме ионов N^+ без нагрева и с нагревом образцов до температуры $300^\circ C$ в пределах ошибки эксперимента соответствуют друг другу. После обработки в плазме ионов N^+ с нагревом образцов до температур 500 и $700^\circ C$ наблюдается

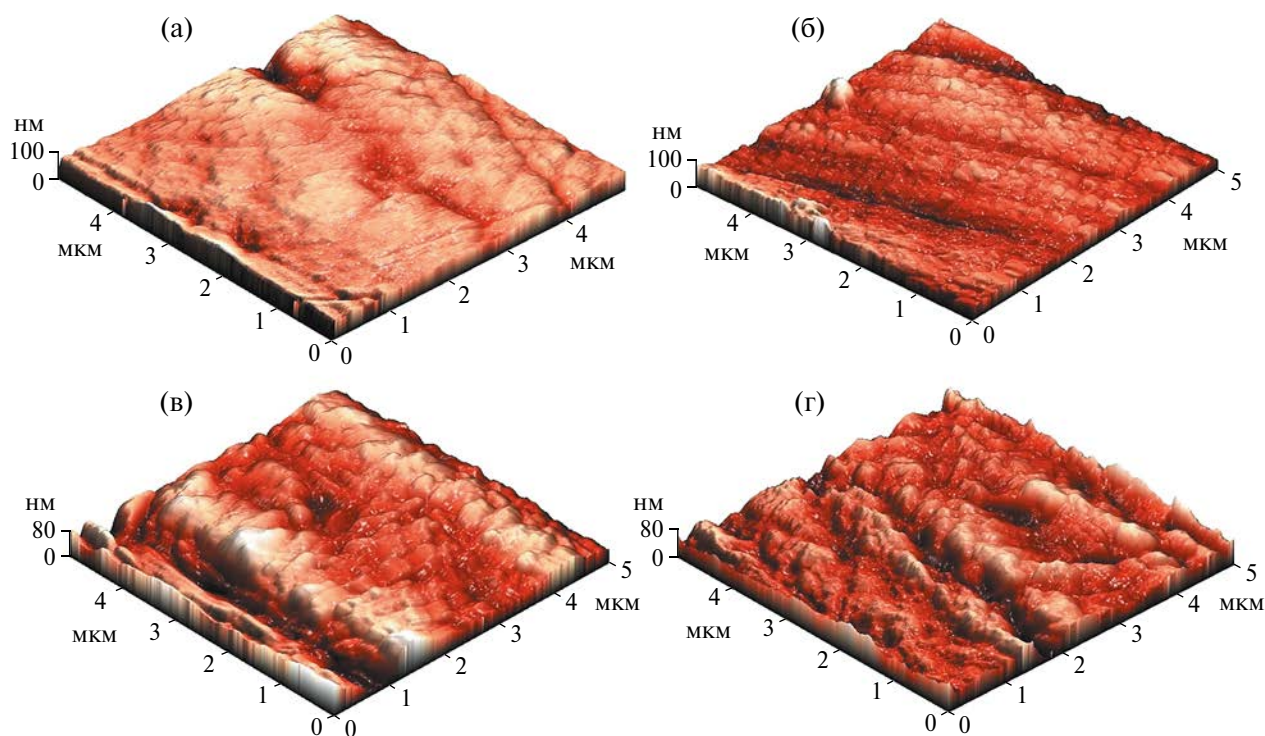


Рис. 1. АСМ-изображения морфологии поверхности исследуемых образцов: (а) — исходный образец; (б) — плазма N^+ с нагревом образцов до $300^\circ C$; (в) — плазма N^+ с нагревом образцов до $500^\circ C$; (г) — плазма N^+ с нагревом образцов до $700^\circ C$.

Таблица 3. Средняя арифметическая шероховатость Ra и высота неровностей профиля по десяти точкам Rz поверхности исследуемых образцов: исходный образец (1), плазма N^+ без нагрева образцов (2) и с нагревом до температур 300°C (3), 500°C (4) и 700°C (5)

№ образца	Ra , нм	Rz , нм
1	10.6 ± 2.4	72 ± 13
2	10.0 ± 2.6	55 ± 11
3	7.7 ± 2.5	14.3 ± 8.1
4	15.3 ± 4.9	83 ± 30
5	35 ± 11	142 ± 30

рост этих параметров. Например, параметр шероховатости Ra после обработки при температуре 700°C увеличился примерно в 3 раза (табл. 3).

Можно предположить, что наблюдаемые изменения морфологии поверхности являются следствием структурно-фазовых превращений, протекающих в приповерхностных и поверхностных слоях образцов в условиях ионно-плазменной обработки. К другому механизму, приводящему к изменениям морфологии поверхности, можно отнести распыление поверхности [14, 15]. Однако вследствие низкой энергии ионов N^+ (около 500 эВ), их малой массы и, исходя из особенностей формирования химического и фазового состава, речь о которых пойдет ниже, можно предположить, что процесс распыления является второстепенным механизмом формирования морфологии поверхности в данных условиях обработки. Например, рост шероховатости поверхности и появление блоков начинает явно проявляться только при повышенных температурах обработки.

РФЭС-исследования элементного и химического состава тонких поверхностных слоев образцов показали, что исходная поверхность характеризуется достаточно глубоким, до ~ 20 нм, слоем естественных оксидов титана (рис. 2а). Наличие толстой пленки оксида титана на поверхности исследуемого сплава является следствием высокой взаимной химической активности атомов титана и кислорода [16]. После обработки в плазме ионов N^+ без нагрева образцов наблюдается увеличение концентрации кислорода в приповерхностных слоях по сравнению с концентрацией кислорода в исходном образце (рис. 2б). Распределение элементов в приповерхностных слоях образцов, обработанных при различных температурах, представлены на рис. 3. Следует обратить внимание на изменения профилей распределения азота и кислорода. Эти профили, сведенные в один график, отдельно представлены на рисунке 4. Из приведенных

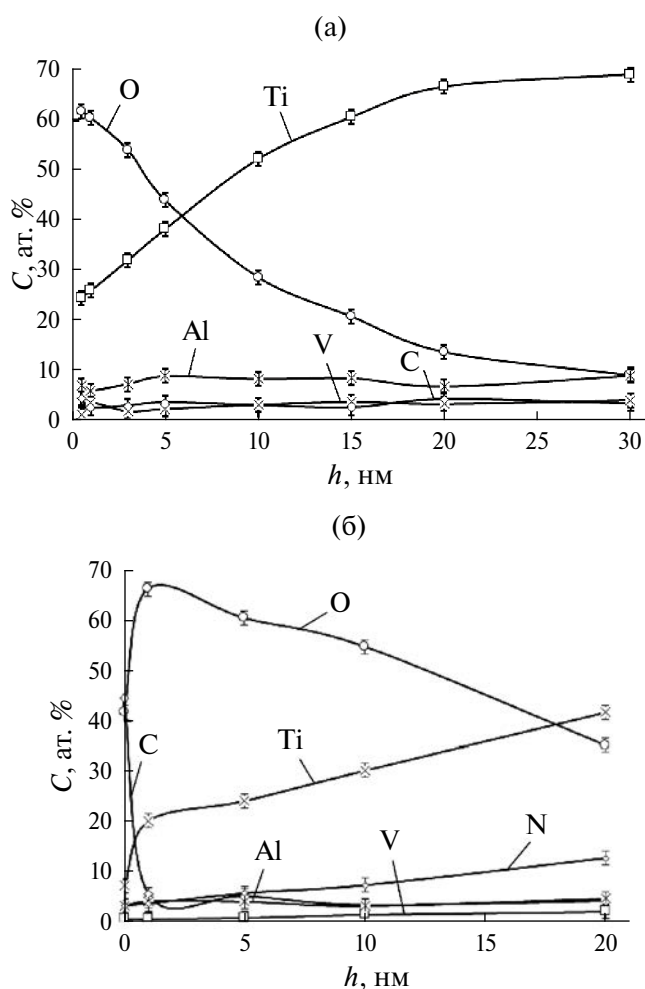


Рис. 2. Профили распределения элементов в образцах титанового сплава ВТ6 в исходном состоянии (а) и после обработки в плазме азота без нагрева (б).

данных следует, что при обработке в плазме ионов N^+ без нагрева и с нагревом образцов до 300°C накопление азота в приповерхностных слоях не наблюдается. Максимум концентрации, до которой происходит его накопление, составляет не более 15 ат. % (рис. 4а). После обработки образцов в плазме ионов N^+ с более высокими температурами нагрева, особенно при 700°C, происходит интенсивное насыщение поверхности азотом (рис. 4а). Концентрация азота при 700°C достигает ~37–40 ат. %. При этом, начиная с глубины ~5 нм, концентрационный профиль распределения азота, как и в образце, обработанном при температуре 500°C, выходит на значения, которые далее с глубиной меняются незначительно.

Следовательно, начиная с этой глубины и при данных условиях обработки, концентрационные профили распределения азота выходят на насыщение. Из распределений кислорода (рис. 4б), напротив, следует, что при обработке в плазме

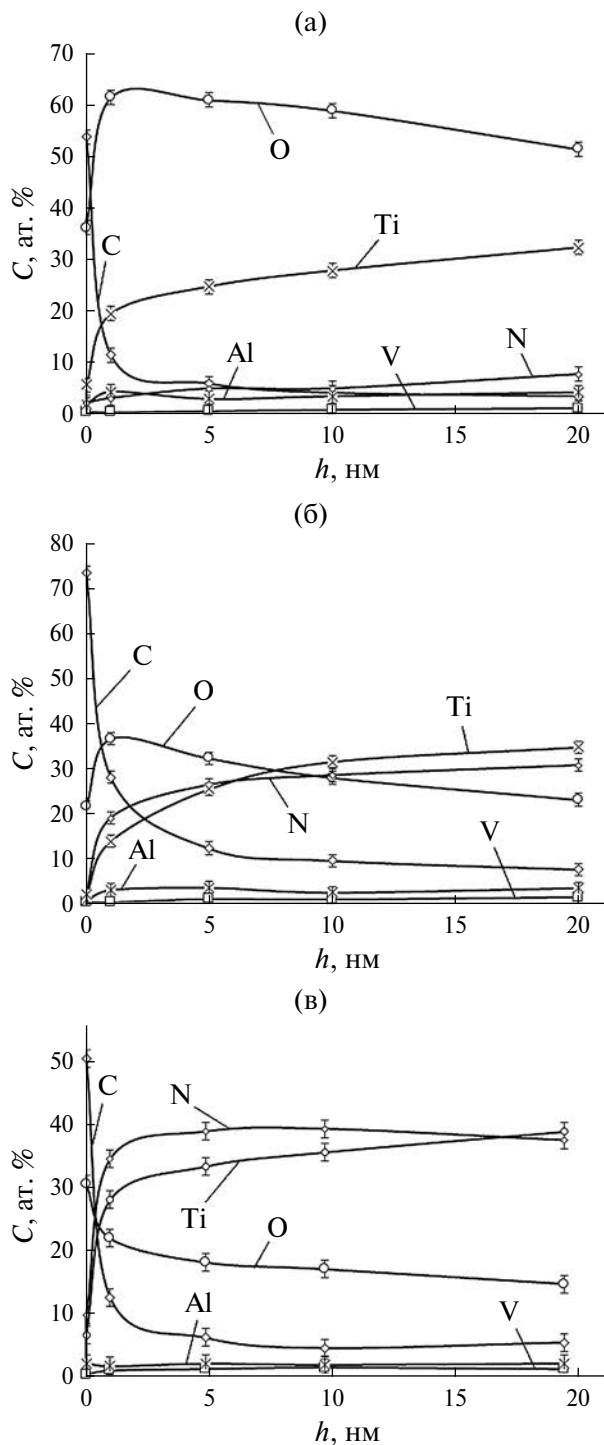


Рис. 3. Профили распределения элементов в титановом сплаве ВТ6 после обработки в плазме ионов N^+ с нагревом образцов до 300°C (а); 500°C (б); 700°C (в).

без нагрева и с нагревом образцов до 300°C происходит увеличение в приповерхностных слоях концентрации кислорода, связанное с процессами окисления компонентов сплава. С увеличением температуры азотирования концентрация кислорода снижается и в образце, обработанном

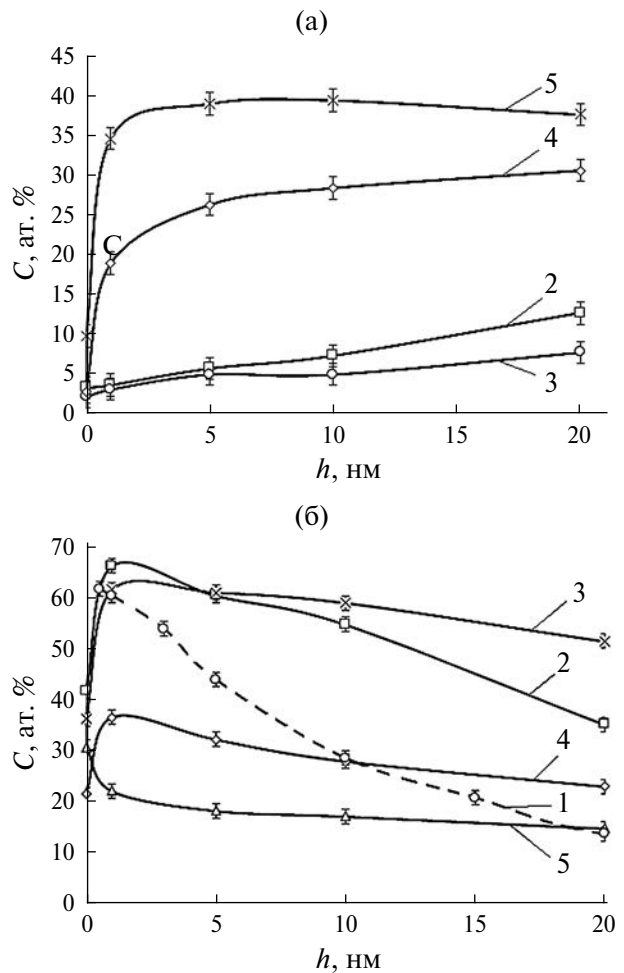


Рис. 4. Профили распределения азота (а) и кислорода (б) в образцах ВТ6, обработанных в плазме ионов N^+ при различных режимах: исходный образец (1), плазма ионов N^+ без нагрева образцов (2) и с нагревом до температур 300°C (3); 500°C (4); 700°C (5).

при температуре 700°C, становится даже меньше концентрации кислорода в исходном образце (рис. 4б).

Также из распределений элементов, представленных на рис. 3, можно отметить, что в приповерхностных слоях образцов после ионно-плазменной обработки наблюдается увеличение концентрации углерода. На исходной поверхности концентрация углерода на глубинах от ~1 нм и более составляет ~3–5 ат.%. После ионно-плазменной обработки, особенно при более высоких температурах (500°C и 700°C), наблюдается увеличение концентрации углерода (рис. 2б и рис. 3а–в). На поверхности концентрация углерода достигает значений 50–70 ат.%. Однако это является типичным случаем для металлической поверхности после нахождения на воздухе. Увеличение содержания углерода в приповерхностных слоях является следствием

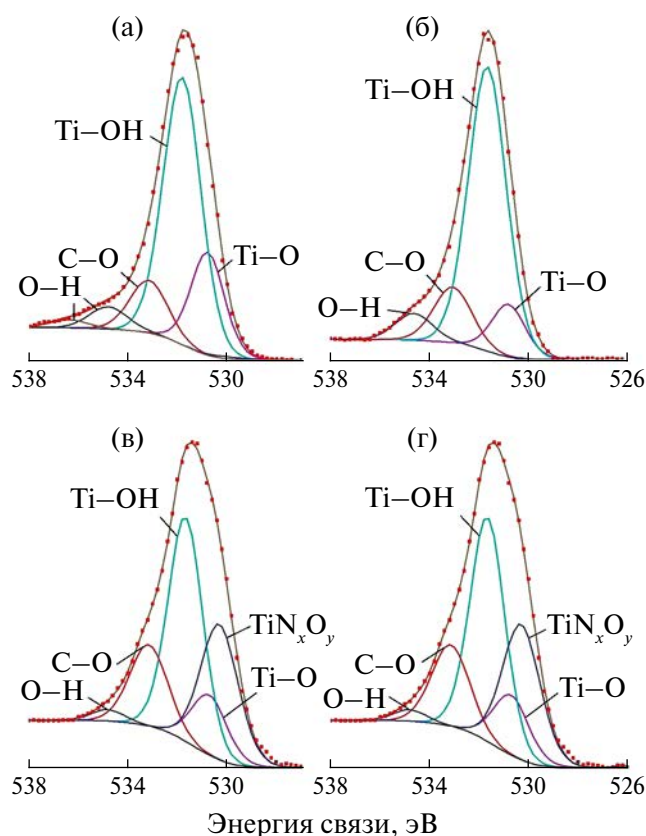


Рис. 5. РФЭ-спектр $O1s$, полученный с глубины ~ 20 нм, в образце ВТ6 после обработки плазмой без нагрева (а); с нагревом 300°C (б); 500°C (в); 700°C (г).

адсорбции и диффузии углерода из остаточной атмосферы вакуумной камеры в процессе ионно-плазменного азотирования. Углерод в остаточную атмосферу вакуумной камеры попадает из масляной системы откачки прибора. Например, на глубинах от ~ 5 нм и более концентрация углерода в зависимости от режима обработки колеблется в интервале 4–10 ат. % (рис. 3а–в). Это примерно в два раза больше, чем на исходной поверхности. Однако это существенно ниже, чем концентрация азота, титана и кислорода, которые и определяют формирование поверхностных слоев.

Из анализа представленных данных можно сделать выводы о следующих особенностях формирования элементного и химического состава тонких приповерхностных слоев титанового сплава ВТ6 в условиях обработки в плазме тлеющего разряда ионов N^+ . При обработке в плазме ионов N^+ без нагрева и с низкотемпературным нагревом образцов до 300°C формирование поверхностных слоев глубиной ~ 20 нм определяются, в большей степени, процессами окисления компонентов сплава, которые можно отнести к процессам химической природы.

Атомы кислорода вследствие высокой химической активности к компонентам сплава, и особенно к атомам титана, вступают с ними в химическое взаимодействие с образованием их оксидов. В этом процессе участвует кислород, который был исходно адсорбирован на поверхности сплава, а также кислород, проникающий в приповерхностные слои в процессе ионно-плазменной обработки из остаточной атмосферы вакуумной камеры. При повышенных температурах обработки (500 и 700°C) формирование химического состава приповерхностных слоев определяется процессами диффузии азота. Процессы диффузии азота можно отнести к процессам физической природы. С увеличением температуры обработки повышается подвижность атомов компонентов сплава в узлах кристаллической решетки и диффузионная подвижность атомов азота. Это приводит к тому, что азот по дефектам и границам зерен проникает в приповерхностные, а далее в поверхностные слои и накапливается в них. Как будет показано ниже, этот процесс сопровождается образованием нитридов титана Ti_2N и TiN .

Анализ РФЭ-спектров $O1s$ с применением методики разложения спектров на составляющие свидетельствует о том, что кислород входит в состав оксидов титана, гидрооксидов титана с незначительными долями кислорода в $C-O$ и $O-H$ -связях (рис. 5).

Эти состояния кислорода выявляются практически во всех образцах. Следует отметить, что в образцах, обработанных при более высоких температурах (500 и 700°C), есть некоторые наплывы со стороны меньших энергий связи электронов (рис. 5в, г). Эти наплывы проявляются не только на спектрах $O1s$, но и на спектрах $N1s$ (рис. 6в, г). Это обусловлено тем, что к указанным выше химическим соединениям добавляется состояние, соответствующее оксинитриду титана TiN_xO_y . В целом, подробный анализ РФЭ-спектра $N1s$ показывает, что преимущественное состояние атомов азота во всех образцах соответствует химической связи азота с атомами титана $Ti-N$ (рис. 6). Энергия связи электронов для $Ti-N$ -связи на $N1s$ -спектре приходится на 397 эВ. Вклад в этот спектр дают нитриды титана Ti_2N , TiN , а также атомы азота, находящиеся в окружении титана, из твердого раствора исследуемого сплава.

Таким образом, РФЭС-данные свидетельствуют о том, что образование химических соединений, характерных для нитридов титана, происходит уже в приповерхностных слоях исследуемых образцов в условиях ионно-плазменного воздействия при всех режимах обработки.

Образование нитридов титана подтверждается анализом $Ti2p$ -спектров (рис. 7). В исходном

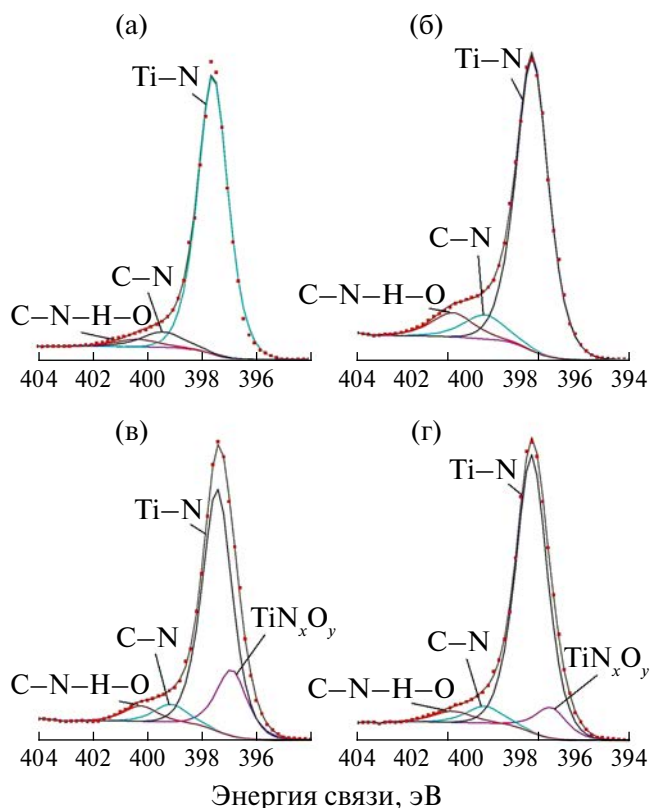


Рис. 6. РФЭ-спектр N1s, полученный с глубины ~20 нм, в образце ВТ6 после обработки плазмой без нагрева (а); с нагревом 300°C (б); 500°C (в); 700°C (г).

состоянии максимум линии $Ti\ 2p_{3/2}$ на глубине анализа ~20 нм приходится на 454 эВ, а его дуплет $Ti\ 2p_{1/2}$ отстоит от него примерно на расстоянии 6.1 эВ (рис. 7, спектр 1). Это свидетельствует о металлическом состоянии атомов титана в исходном образце на данной глубине. В этом состоянии они находятся в узлах кристаллической решетки твердого раствора. После обработки при всех режимах азотирования в большей или меньшей степени наблюдается, во-первых, сдвиг максимумов линий дуплетов $Ti\ 2p_{3/2}$ и $Ti\ 2p_{1/2}$ в сторону больших энергий и, во-вторых, уменьшение расстояния между ними (рис. 7, спектры 2–5). Это свидетельствует об изменении степени окисления атомов титана и является следствием образования указанных выше соединений оксидов, нитридов, оксинитридов и гидрооксидов титана.

Исследования, проведенные методом рентгеноструктурного анализа, позволили получить информацию об изменении структурно-фазового состава образцов. Они показали, что в исходном состоянии структурно-фазовый состав образцов представлен в основном фазой α -Ti с ГПУ кристаллической решеткой (рис. 8, рентгенограмма 1). После обработки в плазме азота без

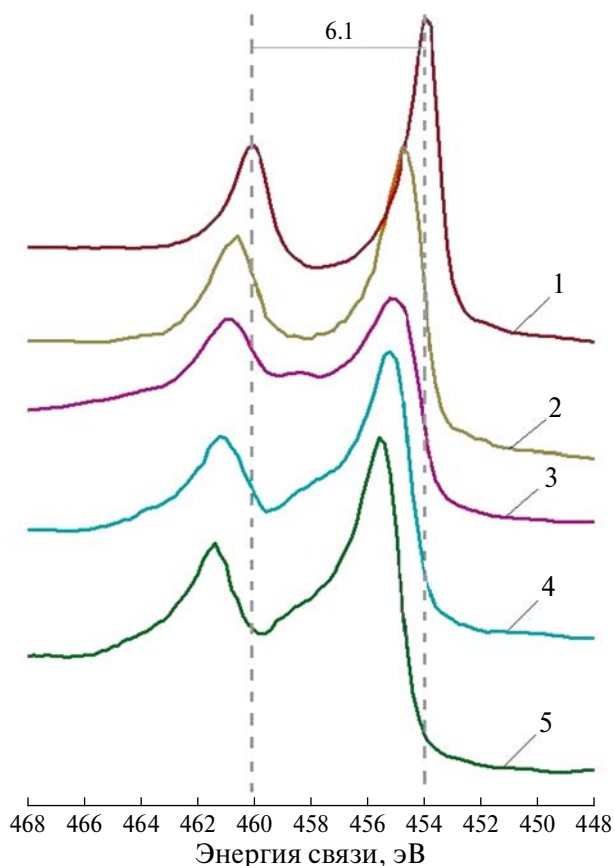


Рис. 7. РФЭ-спектры $Ti2p$ образцов ВТ6, полученные с глубины ~20 нм, в исходном состоянии (1); после обработки плазмой без нагрева (2); с нагревом образцов до 300°C (3); 500°C (4); 700°C (5).

нагрева и с нагревом образцов до 300°C видимых изменений в рентгенограммах не наблюдается (рис. 8, рентгенограммы 2 и 3). Это свидетельствует о том, что фазовый состав образцов, обработанных при данных режимах, существенных изменений не претерпевает. После обработки в плазме азота при более высоких температурах (500 и 700°C) к фазе α -Ti добавляется фаза нитрида титана Ti_2N с объемной долей 8 и 17 об.% соответственно (рис. 8, рентгенограммы 4 и 5). Кроме этого, в образце, обработанном при самой высокой из выбранных температуре азотирования (700°C), к фазовому составу с долей ~2 об.% добавляется фаза нитрида титана TiN (рис. 8, рентгенограммы 5).

Ранее нами в работе [17] исследовано влияние имплантации ионов N^+ с дозой облучения 1018 ион/см² на формирование структурно-фазового состояния поверхностных слоев сплава ВТ6. В данных условиях обработки температура разогрева образцов под ионным пучком не превышала 300°C. Накопление азота осуществляется до концентраций ~32 ат.%, что соответствует его

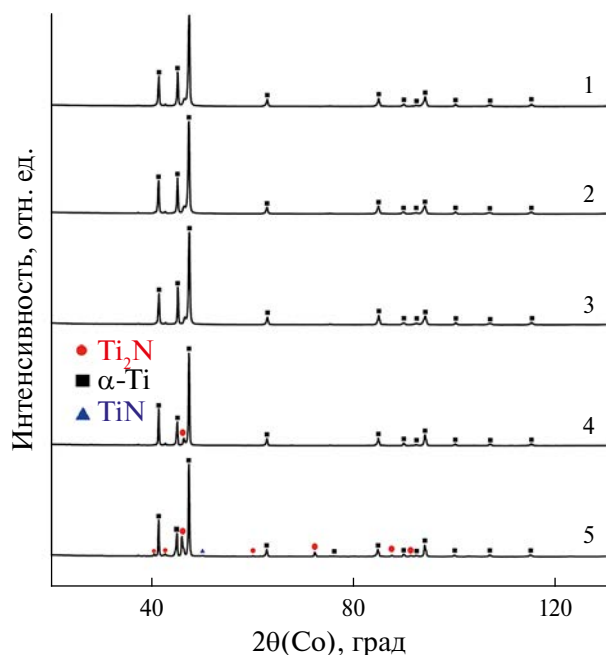


Рис. 8. Дифрактограммы образцов титанового сплава ВТ6 в исходном состоянии (1); после обработки в плазме ионов N^+ без нагрева (2), и с нагревом образцов до температур 300°C (3), 500°C (4), 700°C (5).

накоплению в образце после ионно-плазменной обработки с температурой 700°C.

Однако в случае ионной имплантации наблюдается преимущественное формирование фазы TiN до ~ 19 об.%, а доля фазы Ti_2N , напротив, составляет ~ 2 об.%. Эти отличия связаны с тем, что модификация структурно-фазового состава определяется процессами внедрения ионов, химическим взаимодействием азота с атомами титана, формированием радиационных дефектов и полей напряжений, под действием которых протекает радиационно-стимулированная, а не термическая диффузия ионов азота.

Таким образом, из РСА исследований следует, что диффузионное насыщение азотом при обработке в плазме ионов N^+ с нагревом образцов до 500°C и 700°C происходит не только в приповерхностных, но и в поверхностных слоях и сопровождается образованием нитридов титана Ti_2N и TiN в виде фазовых включений. Обработка в плазме ионов N^+ без нагрева и с нагревом образцов до температуры 300°C не приводит к накоплению азота в поверхностных слоях и формированию нитридов титана таких размеров, которые достаточны для идентификации частиц методом РСА, что является следствием низкой диффузионной подвижности азота и компонентов сплава, а также процессов окисления компонентов сплава. Образование нитридов титана Ti_2N и TiN в образце, обработанном

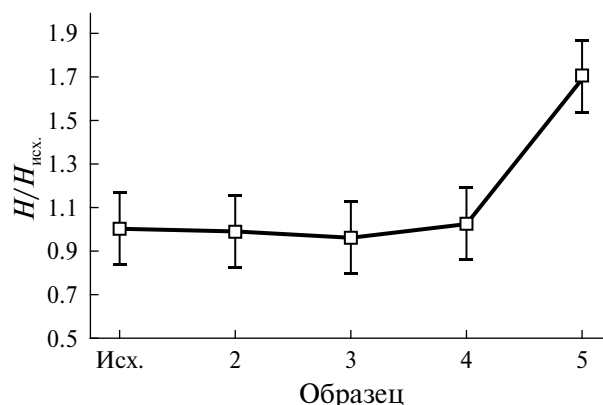


Рис. 9. Относительное изменение микротвердости образцов титанового сплава ВТ6 в результате обработки в плазме ионов N^+ без нагрева (2); с нагревом образцов до температур 300°C (3), 500°C (4), 700°C (5).

при температуре 700°C, сопровождается ростом микротвердости образцов примерно в 1.7 раза (рис. 9). При плазменной обработке с другими режимами азотирования значения микротвердости в пределах ошибки эксперимента не отличается от микротвердости образца в исходном состоянии.

ВЫВОДЫ

Установлено, что поверхность титанового сплава ВТ6, обработанного в плазме ионов N^+ с нагревом образцов до 500°C и 700°C, состоит из блоков округлой формы. Предполагается, что данная морфология поверхности формируется в результате образования в поверхностных слоях образцов нитридов титана Ti_2N и TiN .

Показано, что при азотировании сплава ВТ6 в плазме тлеющего разряда без нагрева и с нагревом образцов до 300°C наблюдается незначительное (до ~15 ат.%) насыщение азотом поверхностных слоев, что обусловлено низкой диффузионной подвижностью азота при данных температурах и процессами окисления компонентов сплава.

При более высоких температурах азотирования 500 и 700°C происходит насыщение поверхности азотом до концентраций ~35 ат.%, сопровождающееся образованием нитридов титана Ti_2N и TiN , что обусловлено преобладающей ролью диффузионных процессов в формировании поверхностных слоев в данных условиях обработки.

Ионно-плазменное азотирование при наибольшей из выбранных температур обработки (700°C) приводит к увеличению микротвердости образцов в 1.7 раза.

Проведенные исследования показывают возможность целенаправленной модификации

морфологии, механических свойств, химического и фазового состава поверхности и поверхностных слоев сплава ВТ6 путем обработки в плазме ионов N^+ в мягких условиях (при температурах до 700°C).

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ № 124021900017-1. В части проведения исследований методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках соглашения № 075-15-2021-1351.

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.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bai H., Zhong L., Kang L., Liu J., Zhuang W., Lv Z., Xu Y. A review on wear-resistant coating with high hardness and high toughness on the surface of titanium alloy // *J. Alloys Compounds*. 2021. V. 882. P. 160645.
2. Liu X., Chu P., Ding C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications // *Mater. Sci. Eng.: R: Reports*. 2004. V. 47. P. 49–121.
3. Li Y., Wang Z., Shao M., Zhang Z., Wang C., Yan J., Lu J., Zhang L., Xie B., He Y., Qiu J.X. Characterization and electrochemical behavior of a multilayer-structured Ti–N layer produced by plasma nitriding of electron beam melting TC4 alloy in Hank's solution // *Vacuum*. 2022. V. 208. P. 111737.
4. Jiang X.J., Wang S.Z., Feng Z.H., Qi H.B., Fu H., Liu R.P. Improving vacuum gas nitriding of a Ti-based alloy via surface solid phase transformation // *Vacuum*. 2022. V. 197. P. 110860.
5. Ахмадеев Ю.Х., Иванов Ю.Ф., Коваль Н.Н., Лопатин И.В., Щанин П.М. Азотирование титана ВТ1-0 в несамостоятельном тлеющем разряде низкого давления в различных газовых средах // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2008. № 2. С. 108–112.
6. Поболь И.Л., Олешук И.Г., Дробов А.Н., Фун С., Лин В. Исследование формирования упрочненных слоев на титановых сплавах методом ионноплазменного азотирования // *Вестник Национальной академии наук Белоруссии. Серия физико-технических наук*. 2019. Т. 64. № 1. С. 25–34.
7. Zhevtun I.G., Gordienko P.S., Yarusova S.B., Silant'ev V.E., Yudakov A.A. Producing a microporous structure on titanium alloys by means of plasma surface treatment // *Protection Metals Phys. Chem. Surfaces*. 2017. V. 53. P. 100–104.
8. Tyunkov A.V., Golosov D.A., Zolotukhin D.B., Nikonenko A.V., Oks E.M., Yushkov Yu.G., Yakovlev E.V. Nitriding of titanium in electron beam excited plasma in medium vacuum // *Surface Coatings Techn.* 2020. V. 383. P. 125241.
9. Ахмадеев Ю.Х., Гончаренко И.М., Иванов Ю.Ф., Коваль Н.Н., Щанин П.М. Азотирование технически чистого титана в тлеющем разряде с полым катодом // *Письма в ЖТФ*. 2005. Т. 31. № 13. С. 24–30.
10. Vlcek P., Sepitka J., Drahokoupil J., Tomas Horazdovsky T., Tolde Z. Structural characterization and mechanical properties of a titanium nitride-based nanolayer prepared by nitrogen ion implantation on a titanium alloy // *J. Nanomaterials*. 2016. V. 5. P. 1–7.
11. Vorobyev V.L., Bykov P.V., Bystrov S.G., Kolotov A.A., Bayankin V.Ya. The effect of the chemical activity of the implanted element to metal alloy components on the formation of surface layers under ion irradiation // *Diagnostics, Resource Mechanics Mater. Structures*. 2023. V. 3. P. 29–43.
12. Александров Д.А., Мубояджян С.А., Луценко А.Н., Журавлева П.Л. Упрочнение поверхности титановых сплавов методом ионной имплантации и ионного модифицирования // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. Т. 2. С. 33–39.
13. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2000. № 8. С. 16–19.
14. Поплавский В.В., Поболь И.Л., Дробов А.Н. Исследование процессов фазообразования при ионно-плазменном азотировании сплавов титана / Тезисы докладов 15-ой Международной конференции “Взаимодействие излучений с твердым телом”, Минск, Беларусь. 2023. С. 102–104.
15. Дробов А.Н., Босяков М.Н., Поболь И.Л. Влияние ионно-плазменного азотирования на износостойкость и характер изменения шероховатости поверхности титановых сплавов ВТ1-0, ВТ6 и ОТ4-1 // *Литье и металлургия*. 2022. № 2. С. 78–83.
16. Болгар А.С., Литвиенко В.Ф. Термодинамические свойства нитридов. Киев: Наукова Думка, 1980. С. 282.
17. Воробьев В.Л., Быков П.В., Колотов А.А., Гильмутдинов Ф.З., Аверкиев И.К., Баянкин В.Я. Особенности формирования поверхностных слоев нержавеющей стали и титанового сплава имплантацией ионов N^+ // *ФММ*. 2021. Т. 122. № 12. С. 1302–1308.

THE EFFECT OF NITRIDING TEMPERATURE ON THE FORMATION OF SURFACE LAYERS OF VANADIUM-TITANIUM ALLOY Ti–6Al–4V

V. L. Vorobyev^{1,*}, V. S. Gladysheva¹, S. G. Bystrov¹, P. V. Bykov¹,
V. Ya. Bayankin¹, and A. L. Ulyanov

¹*Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, 426067 Russia*

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

In this work, using the methods of atomic force microscopy (AFM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray diffraction analysis (XRD), the features of the formation of surface morphology, chemical and phase composition of near-surface and surface layers during ion-plasma processing of the Ti–6Al–4V (VT6) alloy in a glow discharge plasma of N⁺ ions were studied, depending on the temperature of the samples. It has been shown that increasing the sample temperature from 300 to 700°C during processing leads to an increase in the surface roughness parameters *Ra* and *Rz*, due to the formation of titanium nitrides Ti₂N and TiN on the surface of the alloy. Based on the conducted research, it is assumed that the formation of thin near-surface layers (~20 nm) during treatment in nitrogen plasma without heating and with heating to 300°C is determined by the oxidation processes of alloy components, and when processing with heating to 500 and 700°C by nitrogen diffusion processes.

Keywords: titanium alloy VT6, titanium nitrides, nitriding, chemical and phase composition, surface morphology, X-ray photoelectron spectroscopy

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.25'231

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ He⁺ НА ШИРИНУ ИНТЕРФЕЙСОВ В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ Co/Pt ТЕРАГЕРЦОВЫХ СПИНТРОННЫХ ИСТОЧНИКАХ

© 2025 г. И. А. Антонов^{a, b, *}, Р. В. Горев^a, Ю. А. Дудин^b, Е. А. Караштин^a, Д. С. Королев^b,
И. Ю. Пашенькин^a, М. В. Сапожников^{a, b}, П. А. Юнин^{a, b}

^aИнститут физики микроструктур РАН, ул. Академическая, 7, д. Афонино, Нижегородская обл., 603087 Россия

^bНижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр-т Гагарина, 23,
Нижний Новгород, 603600 Россия

*e-mail: ivan.antonov@sci-physics.ru

Поступила в редакцию 09.10.2024 г.

После доработки 02.12.2024 г.

Принята к публикации 11.12.2024 г.

Экспериментально исследована структурная модификация границ раздела слоев в двухслойных Co/Pt-спинтронных терагерцовых эмиттерах при облучении ионами He⁺ с флюенсами от 10¹⁴ до 10¹⁶ см⁻². С помощью неразрушающего метода малоугловой рентгеновской рефлектометрии был обнаружен рост ширины интерфейса Co/Pt от 1.2 нм (исходный образец) до 1.9 нм. Экспериментальные данные находятся в хорошем соответствии с результатами моделирования с использованием программы SRIM. Проведенные магнитооптические измерения показали, что образцы сохраняют свои магнитные свойства при всех флюенсах. Полученные результаты могут быть использованы для увеличения эффективности терагерцовой генерации в таких структурах.

Ключевые слова: терагерцовое излучение, спинтронные эмиттеры, Co/Pt, ионное облучение, магнитооптические свойства, рентгеновская рефлектометрия, интерфейсы, магнитные структуры, тонкие пленки

DOI: 10.31857/S0015323025020072, EDN: AYXDGA

ВВЕДЕНИЕ

Задача генерации электромагнитного излучения в терагерцовом диапазоне частот весьма актуальна [1]. Наряду с нелинейными кристаллами и фотопроводящими полупроводниковыми антеннами многослойные магнитные структуры “ферромагнетик/тяжелый металл”, такие как Co/Pt, рассматриваются в качестве перспективных источников терагерцового излучения [2, 3]. Механизм генерации основан на конверсии импульсов спинового тока, возбуждаемого фемтосекундными лазерными импульсами, в импульсы электрического тока, благодаря спин-орбитальному рассеянию. Эффективность конверсии оптической накачки в терагерцовую генерацию зависит от состава слоев, их толщины, и как было показано в ряде работ, от структуры интерфейса. При этом было продемонстрировано, что формирование на интерфейсе Co/Pt переходного слоя Co_xPt_{1-x} с переменным составом увеличивает эффективность

конверсии [4–6]. Авторы данных работ объясняют наблюдаемый эффект уменьшением спинового сопротивления на размытой границе между слоями. Другой известный граничный эффект в слоях “ферромагнетик/тяжелый металл” – взаимодействие Дзялошинского–Мория, которое также обусловлено спин-орбитальным рассеянием, возрастает при облучении структур Co/Pt и Co/W ионами гелия и достигает максимума при флюенсе ~10¹⁵ см⁻² [7]. Поэтому другое возможное объяснение увеличения эффективности терагерцовой генерации – возрастание спин-орбитального взаимодействия в перемешанных слоях, а значит, и величины конверсии спинового тока в электрический. Кроме того, известно, что ионное облучение многослойных магнитных пленок влияет на их магнитные свойства [8–10]. Это также связано с перемешиванием атомов на интерфейсе [11–13].

Целью данной работы было установить влияние ионного облучения гелием на уширение интерфейсов в двухслойных структурах Co/Pt и

на изменение их магнитооптических характеристик, а также возможность использования этой методики в целях увеличения эффективности спинтронных эмиттеров. Такой подход для создания спинтронных источников ТГц-излучения ранее не применялся. Технически он более простой по сравнению с изготовлением переходных слоев [4–6], однако может дать существенные изменения свойств тонкопленочных структур [7–9, 11]. Для ТГц-эмиттеров наиболее важным параметром, который может быть модифицирован при облучении гелием, является спин-зависимый кондактанс на границе Co и Pt , который определяет эффективность инжекции спина из ферромагнетика в немагнитный металл и, как следствие, мощность излучаемого ТГц-сигнала [14]. Этот параметр определяется свойствами интерфейса, в частности, его шириной. Для установления величины уширения при облучении ионами гелия структур Co/Pt в данной работе была разработана методика исследований, сочетающая экспериментальную диагностику неразрушающим методом малоугловой рентгеновской рефлектометрии (МУРР) и моделирование процесса ионного облучения в программе SRIM.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Двухслойные структуры Co/Pt изготавливали методом магнетронного распыления [15] в атмосфере Ar (давление $4 \cdot 10^{-3}$ Торр) при комнатной температуре в вакуумной установке ВУП-5М. В качестве подложки использовали стекло размером $22 \times 22 \text{ mm}^2$ с шероховатостью поверхности около 0.3 нм по данным атомно-силовой микроскопии. Сначала на подложку осаждали слой Co толщиной около 2 нм, на который затем осаждали слой Pt толщиной 3 нм. Параметры облучения были выбраны исходя из результатов предыдущих опытов по модификации поверхностного взаимодействия Дзялошинского–Мория [7]. Использование легких ионов гелия обосновывается тем, что позволяет проводить модификацию интерфейсов после осаждения с минимальным влиянием на свойства отдельных слоев в структуре и пренебрежимо малым распылением тяжелых атомов мишени. Образец разделяли на четыре части, которые подвергали ионному облучению с флюенсами 10^{14} , 10^{15} и 10^{16} cm^{-2} при энергии ионов гелия 30 кэВ, одна часть служила образцом сравнения. Облучение проводили на установке ионно-лучевой имплантации ИЛУ-3 с плотностью тока 1 мкА/см^2 . Температура образца при облучении не превышала 40°C .

Структурные исследования проводили методом МУРР на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover (оборудование ЦКП “Физика

и технология микро- и наноструктур” ИФМ РАН). Для определения структурных параметров решали обратную задачу метода МУРР путем варьирования параметров пробной модели: плотности и толщины слоев, ширины интерфейсов между ними. Расчет модельной кривой рефлектометрии и ее подгонка к экспериментальной проводили с использованием программного комплекса DIFFRAC.Leptos [16]. Плотности слоев Co и Pt оказались близки к табличным и не варьировались при подгонке. Для моделирования переходных слоев использовали функцию ошибок для гауссового распределения со стандартным отклонением σ . Одновременно проводили моделирование процесса ионного облучения двухслойных структур Co/Pt в программном комплексе SRIM [17]. При моделировании использовали параметры, полученные методом МУРР для исходного образца. Результаты моделирования в SRIM представляли собой графики распределения перемещенных атомов, которые затем пересчитывали в графики концентраций с учетом флюенса, а потом и в графики плотности для удобства сравнения с данными МУРР. Ширину интерфейса на полученных графиках определяли по интервалу глубин Δz , на котором значение плотности на интерфейсе изменяется в пределах 16–84% от величины перепада плотностей между Co и Pt , что соответствует значению 2σ для функции ошибок.

Исследование петель гистерезиса намагничивания пленок проводили методами оптической магнитометрии путем измерения меридионального магнитооптического эффекта Керра в геометрии скрещенных поляризаторов. Источником излучения служил высокостабилизированный He-Ne -лазер ($\lambda = 632 \text{ nm}$) с модуляцией угла линейной поляризации в ячейке Фарадея. Синхронное детектирование мощности отраженного от образца и прошедшего через анализатор излучения проводили с использованием синхронного детектора SRC-830 (Stanford Research Systems). Поскольку образцы являются ультратонкими пленками, измеренные зависимости угла поворота плоскости поляризации от приложенного магнитного поля по форме и параметрам подобны петлям намагничивания образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Измеренная и рассчитанная кривые МУРР для исходной структуры Co/Pt приведены на рис. 1а. Наилучшее совпадение наблюдается при следующих подгоночных параметрах: $h(\text{Pt}) = 3 \text{ nm}$; $h(\text{Co}) = 2.2 \text{ nm}$; $\sigma(\text{air}/\text{Pt}) = 0.2 \text{ nm}$ $\sigma(\text{Pt}/\text{Co}) = 0.6 \text{ nm}$; $\sigma(\text{Co}/\text{glass}) = 0.3 \text{ nm}$. Аналогичные

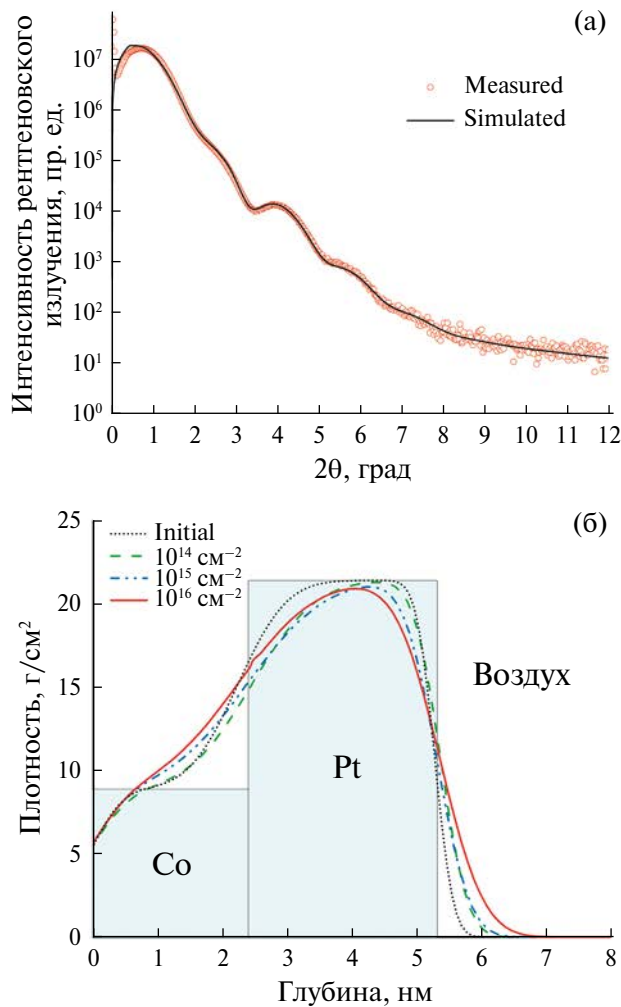


Рис. 1. Экспериментальная и смоделированная кривые МУРР для необлученной двухслойной структуры Co/Pt (а); расположение слоев в структуре Co/Pt и профили плотности, полученные на основе данных МУРР (б).

Таблица 1. Шероховатость интерфейсов σ , определенная методом МУРР для структуры Co/Pt, облученной разными флюенсами He^+

Флюенс, см ⁻²	σ (воздух/Pt), ± 0.1 нм	σ (Pt/Co), ± 0.1 нм	σ (Co/стекло), ± 0.1 нм
Исходная	0.2	0.6	0.3
10^{14}	0.3	0.7	0.4
10^{15}	0.4	0.8	0.4
10^{16}	0.5	1	0.5

измерения были проведены для структур, облученных флюенсами 10^{14} , 10^{15} и 10^{16} см⁻², соответствующие профили плотностей, представлены на рис. 1б. Видно, что ширина интерфейсов возрастает с увеличением флюенса ионов He^+ . Значения параметров σ , определенных по данным МУРР для всех интерфейсов в структурах, приведены в табл. 1.

Полученные результаты качественно совпадают с данными, полученными ранее методом просвечивающей электронной микроскопии для периодических многослойных структур Co/Pt [18]. Отличие использованного метода МУРР заключается в том, что он является неразрушающим, исключает влияние пробоподготовки на результат и позволяет относительно легко получить количественную оценку эффекта уширения интерфейсов в таких структурах. Однако существенным недостатком метода МУРР является ограниченная информативность анализа в случае дальнейшего усложнения структуры (увеличение количества слоев и интерфейсов). В таком случае решение обратной задачи будет затруднено и может давать неоднозначные или неадекватные количественные результаты. Поэтому для независимой оценки воздействия ионного облучения на ширину интерфейсов в таких структурах была реализована методика с использованием моделирования атомного перемешивания в программном комплексе SRIM.

Смещение атомов кобальта и платины и их перераспределение при облучении флюенсом 10^{16} см⁻² рассчитывали в пакете SRIM, результаты приведены на рис. 2а. Облучение приводит к формированию области перемешивания на границе. Переход от концентраций смещенных атомов к профилям плотности делали в следующем приближении. Считали, что пересечение интерфейс атомы кобальта заменили изначально находившиеся там атомы платины и наоборот. Поэтому плотность вблизи интерфейса в простом приближении оценивали как $\rho = (\rho_{\text{Co}} \cdot n_{\text{Co}} + \rho_{\text{Pt}} \cdot n_{\text{Pt}}) / (n_{\text{Co}} + n_{\text{Pt}})$. Эффект различного флюенса заключается в росте концентрации перешедших интерфейс атомов, т. е. увеличению доли кобальта в платине и платины в кобальте, что уменьшает плотность слоя платины вблизи интерфейса и увеличивает плотность слоя кобальта, т. е. приводит к наблюдаемому эффекту уширению интерфейса. Таким образом, SRIM дает оценку дополнительного уширения интерфейсов, вызванного именно ионно-индуцированным перемешиванием. Для учета исходной шероховатости была проведена свертка полученных в SRIM профилей плотности с гауссианом с параметром σ , определенным по данным МУРР для необлученной структуры. На рис. 2б построены профили плотности на интерфейсе Co/Pt для флюенсов облучения 10^{14} и 10^{16} см⁻². Количественное сравнение ширины интерфейсов Co/Pt (величина $\Delta z = 2\sigma$), полученной методом МУРР и при моделировании в SRIM (табл. 2), показывает хорошее совпадение эксперимента и моделирования.

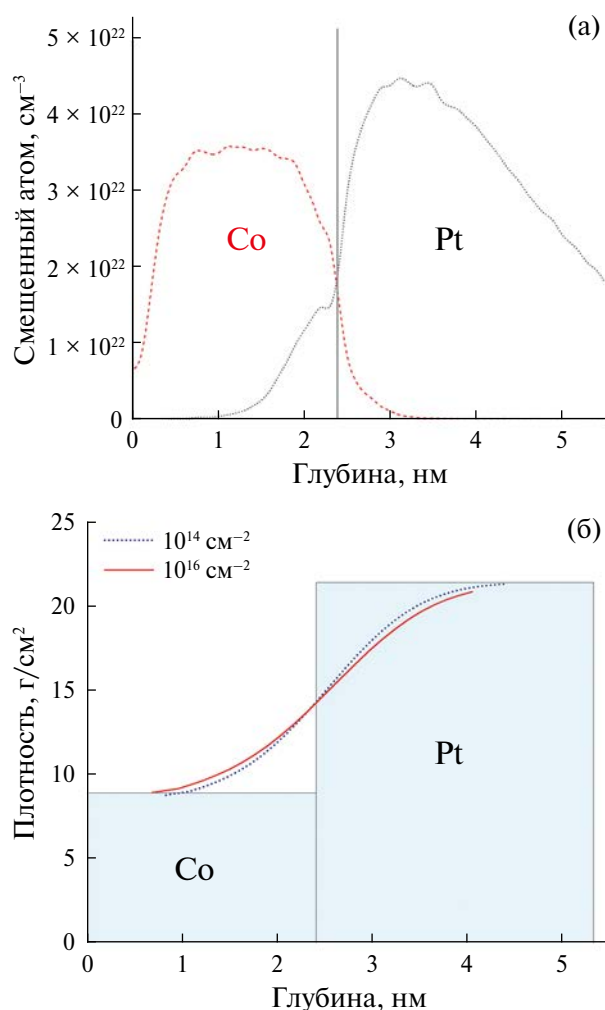


Рис. 2. Смоделированное в программном комплексе SRIM распределение атомов Co и Pt, перемещенных под действием ионного облучения при флюенсе ионов He 10^{16} cm^{-2} (а); фрагмент профилей плотности на интерфейсе Pt/Co для флюенсов ионов He 10^{14} и 10^{16} cm^{-2} , определенных из расчетов SRIM (б).

Таблица 2. Ширина интерфейсов Δz (2σ), определенная методом МУРР и полученная в результате моделирования в программном комплексе SRIM, для структуры Co/Pt, облученной разными флюенсами He^+

Флюенс, cm^{-2}	Ширина интерфейса Co/Pt (МУРР), $\pm 0.1 \text{ nm}$	Ширина интерфейса Co/Pt (SRIM), $\pm 0.1 \text{ nm}$
Исходная	1.2	Была принята равной исходной МУРР
10^{14}	1.5	1.6
10^{15}	1.7	1.7
10^{16}	1.9	1.9

Магнитооптические измерения петель намагничивания образцов подтвердили сохранение магнитных свойств пленок Co/Pt при всех

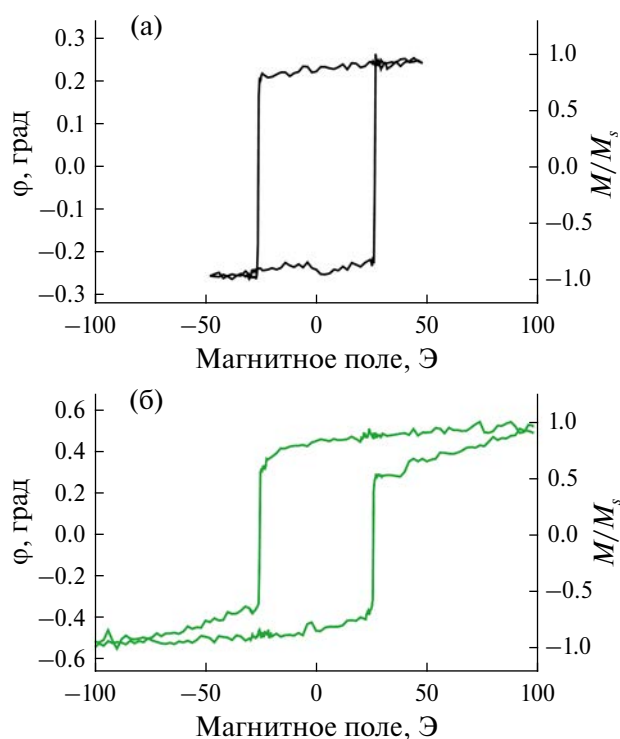


Рис. 3. Зависимость угла поворота плоскости поляризации от приложенного магнитного поля при отражении света от исходной структуры Co/Pt (а) и структуры, облученной ионами He^+ с флюенсом 10^{16} cm^{-2} (б).

дозах облучения. Тем не менее наблюдается определенное изменение формы петли магнитного гистерезиса при больших флюенсах. Зависимость угла поворота плоскости поляризации от приложенного магнитного поля при отражении света от исходной структуры Co/Pt и облученной с флюенсом 10^{16} cm^{-2} приведены на рис. 3. Поскольку для наших образцов они совпадают с кривыми намагничивания, на правой вертикальной оси приведены значения намагниченности в относительных единицах.

При этом при дозах по 10^{15} cm^{-2} включительно петли практически не изменяются (и поэтому не приведены на рисунке) и совпадают с петлей намагничивания исходного образца. Видно, что поле, необходимое для намагничивания структуры до насыщения, заметно возрастает с увеличением флюенса, что говорит о возникновении неоднородных магнитных состояний при перемешивании в результате возникновения неоднородностей (дефектов) при больших флюенсах. Также можно заметить, что с увеличением флюенса ионов He^+ увеличивается величина магнитооптического вращения. Это может быть обусловлено ростом эффективной величины спин-орбитального взаимодействия в результате перемешивания слоев. Можно надеяться на изменение эффективности генерации

терагерцового излучения облученными структурами. Экспериментальная проверка данного утверждения выходит за рамки данной работы и будет выполнена в дальнейших исследованиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе показано, что облучение ионами гелия позволяет уширять интерфейс в структурах “ферромагнетик/тяжелый металл”, таких как Co/Pt, используемых в качестве спинтронных эмиттеров терагерцового излучения. Факт уширения подтвержден экспериментально неразрушающим методом МУРР, а также с помощью моделирования в SRIM. Оценки дополнительного вклада ионно-индуцированного уширения совпадают количественно, что позволяет использовать методику моделирования и для более сложных структур, когда применение метода МУРР малоинформативно.

Показано, что в двухслойных структурах Co/Pt с ростом флюенса ионов гелия растет как ширина интерфейсов, так и величина магнитооптического вращения. Полученные результаты позволяют ожидать, что изменения структурных и магнитооптических характеристик облученных структур спинтронных эмиттеров могут привести к изменению мощности генерируемого ими терагерцового излучения.

Финансирование: работа выполнена при поддержке гранта Российского Научного Фонда (проект № 23-22-00295 <https://rscf.ru/project/23-22-00295/>, ФГБНУ “Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова Российской академии наук”, Нижегородская обл.).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang X.-C., Xu J. Introduction to THz Wave Photonics. New York: Springer, 2010. P. 246.
2. Bull C., Hewett S.M., Ji R., Lin C.H., Thomson T., Graham D.M., Nutter P.A. Spintronic terahertz emitters: Status and prospects from a materials perspective // APL Materials. 2021. V. 9. Iss. 9. P. 090701.
3. Buryakov A.M., Gorbatoва A.V., Avdeev P.Y., Lebedeva E.D., Brekhov K.A., Ovchinnikov A.V., Gusev N.S., Karashtin E.A., Sapozhnikov M.V., Mishina E.D., Tiercelin N., Preobrazhensky V.L. Efficient Co/Pt THz spintronic emitter with tunable polarization // Appl. Phys. Lett. 2023. V. 123. Iss. 8. P. 082404.
4. Li G., Medapalli R., Mikhaylovskiy R.V., Spada F.E., Rasing Th., Fullerton E.E., Kimel A.V. THz emission from Co/Pt bilayers with varied roughness, crystal structure, and interface intermixing // Phys. Rev. Mater. 2019. V. 3. Iss. 8. P. 084115.
5. Scheuer L., Ruhwedel M., Karfaridis D., Vasileiadis I.G., Sokoluk D., Torosyan G., Vourlias G., Dimitrakopoulos G.P., Rahm M., Hillebrands B., Kehagias Th., Beigang R., Papaioannou E.Th. THz emission from Fe/Pt spintronic emitters with L1₀-FePt alloyed interface // iScience. 2022. V. 25. Iss. 5. P. 104319.
6. Шелухин Л.А., Кузикова А.В., Телегин А.В., Бессонов В.Д., Калашникова А.М. Влияние интерфейса на генерацию пикосекундных импульсов ТГц-излучения в спинтронных эмиттерах / Сб. Нанопизика и нанотехнология 2024, труды XXVIII международного симпозиума (ИПФ РАН, Н. Новгород, 2024). Т. 1. С. 420–421.
7. Гусев Н.С., Дудин Ю.А., Садовников А.В., Сапожников М.В. Модификация поверхностного взаимодействия Дзялошинского–Мория в пленках Co/тяжелый металл при облучении ионами гелия // ФТТ. 2021. Т. 63. № 9. С. 1263–1267.
8. Kowacz M., Matczak M., Schmidt M., Stobiecki F., Kuświk P. Correlation between anisotropy and concentration profiles of Ir/Co/Pt system modified by Ga⁺ bombardment with different energies // J. Magn. Magn. Mater. 2023. V. 587. P. 171271.
9. Калентьева И.Л., Данилов Ю.А., Дорохин М.В., Дудин Ю.А., Здоревейцев А.В., Кудрин А.В., Темиряева М.П., Темиряев А.Г., Никитов С.А., Садовников А.В. Модифицирование магнитных свойств сплава CoPt путем ионного облучения // ФТТ. 2019. Т. 61. № 9. С. 1694–1699.
10. Гущина Н.В., Шаломов К.В., Овчинников В.В., Банникова Н.С., Миляев М.А. Радиационная стабильность сверхрешеток Fe/Cr и CoFe/Cu при облучении ионами аргона (E = 10 кэВ) // ФММ. 2020. Т. 121. № 12. С. 1271–1277.
11. Mazalski P., Kurant Z., Syklo I., Dobrogowski W., Fassbender J., Wawro A., Maziewski A. Ion irradiation driven changes of magnetic anisotropy in ultrathin Co films sandwiched between Au or Pt covers // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 479. P. 332–336.
12. Pelizzo M.G., Corso A.J., Santi G., Hübner R., Garoli D. Dependence of the damage in optical metal/dielectric coatings on the energy of ions in irradiation experiments for space qualification // Sci. Reports. 2021. V. 11. P. 3429.
13. Воробьев В.Л., Гладышева В.С., Быков П.В., Быстров С.Г., Климова И.Н., Сюгаев А.В., Колотов А.А., Баянкин В.Я. Влияние поочередного облучения ионами O⁺ и N⁺ на состав, структуру и электрохимические свойства сплава системы Ti–Al–V // ФММ. 2024. Т. 125. № 5. С. 603–613.
14. Ezhevskii A.A., Guseinov D.V., Soukhorukov A.V., Averina N.I., Kalinina E.A., Yurasov D.V., Karashtin E.A. Impact of spin-flip scattering on spin current and inverse Spin-Hall effect in silicon doped by bismuth, antimony or phosphorus // Physica B: Condensed Matter. 2024. V. 674. P. 415551.

15. Федотов И.А., Пашенькин И.Ю., Скороходов Е.В., Гусев Н.С. Изготовление субмикронных туннельных магниторезистивных контактов CoFeB/MgO/CoFeB с использованием резистивной маски HSQ/PMMA // ФММ. 2024. Т. 125. № 2. С. 138–143.
16. Del Rio S.M., Ulyanenko A. LEPTOS: a universal software for x-ray reflectivity and diffraction // Proc. of SPIE. 2004. V. 5536. P. 1–15.
17. Ziegler J.F., Biersak J.P., Ziegler M.D. SRIM - The Stopping and Range of Ions in Matter. Chester: SRIM Co., 2008. P. 405.
18. Татарский Д.А., Гусев Н.С., Михайловский В.Ю., Петров Ю.В., Гусев С.А. Управление магнитными свойствами многослойных периодических структур на основе Co/Pt // ЖТФ. 2019. Т. 89. № 11. P. 1674–1679.

EFFECT OF He⁺ ION IRRADIATION ON INTERFACE WIDTH IN THIN-FILM Co/Pt TERAHERTZ SPINTRONIC SOURCES

I. A. Antonov^{1,2,*}, R. V. Gorev¹, Yu. A. Dudin², E. A. Karashtin¹, D. S. Korolev²,
I. Yu. Pashenkin¹, M. V. Sapozhnikov^{1,2}, and P. A. Yunin^{1,2}

¹*Institute for Physics of Microstructures, Russian Academy of Sciences, Afonino, Nizhny Novgorod region, 603087 Russia*

²*N.I. Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, 603600 Russia*

**e-mail: ivan.antonov@sci-phys.ru*

In this work, we experimentally studied the structural modification of the interfaces in bilayer Co/Pt spintronic terahertz emitters under irradiation with He⁺ ions with a fluence of up to 10¹⁶ cm⁻². Using the non-destructive method of small-angle X-ray reflectometry, an increase in the Co/Pt interface width from 1.2 nm (initial sample) to 1.9 nm under irradiation with He⁺ with a fluence of 10¹⁶ cm⁻² was detected. The experimental data are in good agreement with the results of modeling using SRIM. The magneto-optical measurements showed that the samples retain their magnetic properties at all fluences. The results can be used to increase the efficiency of terahertz generation in such structures.

Keywords: spintronic emitters, Co/Pt, ion irradiation, magneto-optical properties, X-ray reflectometry, interfaces, magnetic structures, thin films

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФFUЗИЯ

УДК 544.022.341, 544.022.382

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФFUЗИИ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ СО СМЕШАННЫМ 1D/3D-МЕХАНИЗМОМ В УПРУГИХ ПОЛЯХ НА ПРИМЕРЕ ОЦК-МЕТАЛЛОВ Fe И V

© 2025 г. Д. Н. Демидов^a*, А. Б. Сивак^a

^aНИИ “Курчатовский институт, пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

*e-mail: Demidov_DN@nrcki.ru

Поступила в редакцию 27.09.2024 г.

После доработки 06.12.2024 г.

Принята к публикации 11.12.2024 г.

Предложен метод моделирования диффузии радиационных дефектов (РД) со смешанным 1D/3D-механизмом диффузии (дефект мигрирует одномерно, время от времени меняя направление своей одномерной миграции) в неоднородных упругих полях на основе объектного кинетического метода Монте-Карло. В рамках этого метода влияние упругого поля на частоты смен направления миграции РД и на частоты их скачков вдоль одномерных направлений учитывается с использованием дипольных тензоров соответствующих седловых конфигураций РД в рамках анизотропной линейной теории упругости. Такие дипольные тензоры определяются на основе анализа молекулярно-динамических данных о диффузии РД в однородных упругих полях с помощью разработанной кинетической модели. С использованием предложенного метода рассчитаны зависимости стоковых сил дислокаций для димежузлий от температуры (в диапазоне 293–1000 К) и дислокационной плотности (в интервале значений 10^{14} – 10^{15} м⁻²) в ОЦК-металлах Fe и V. Рассмотрены прямолинейные полные винтовые и краевые дислокации в системах скольжения $\langle 111 \rangle \{110\}$, $\langle 111 \rangle \{112\}$, $\langle 100 \rangle \{100\}$, $\langle 100 \rangle \{110\}$. Предложены аналитические выражения, аппроксимирующие расчетные зависимости стоковых сил дислокаций от температуры и дислокационной плотности.

Ключевые слова: железо, ванадий, радиационные дефекты, димежузлия, стоковые силы дислокаций, смешанный 1D/3D-механизм диффузии

DOI: 10.31857/S0015323025020084, **EDN:** AYWVVK

ВВЕДЕНИЕ

Поля внутренних напряжений в металлах оказывают значительное влияние на образование и кинетику радиационных дефектов (РД – собственные точечные дефекты и их кластеры), определяя дополнительные (по сравнению с их отсутствием) особенности образования и распада их твердых растворов при термических и радиационных воздействиях. Дислокации являются основными источниками внутренних напряжений в металлах [1, 2]. В системе “дислокации – РД” формируются процессы, влияющие на радиационные свойства металлов (распухание, упрочнение, ползучесть, разрушение). Эти процессы зависят от симметрии кристаллических решеток, степени упругой анизотропии металлов и типов образующихся в них структурных дефектов [1, 2].

Разным типам дефектов присущи разные механизмы термоактивированной диффузии,

которые могут значительно влиять на стоковые силы поглотителей [3–6]. Кластеры собственных междоузельных атомов (СМА), представляющие собой набор гантельных СМА, расщепленных вдоль одного из плотноупакованных направлений кристалла, двигаются одномерно вдоль этого направления до тех пор, пока не сменится направление расщепления составляющих кластер СМА (реориентация кластера). После этого кластер продолжает двигаться одномерно вдоль другого плотноупакованного направления кристалла. Реориентация кластера требует преодоления высокого энергетического барьера по сравнению с барьером для одномерной миграции вдоль текущего плотноупакованного направления. Поэтому реориентации кластеров являются относительно редкими событиями.

Такой смешанный 1D/3D-механизм диффузии присущ значительной части РД, образующихся под каскадообразующим повреждающим

облучением в металлах [7]. До сих пор, насколько известно авторам, задачу о влиянии смешанного механизма диффузии РД на стоковые силы поглотителей рассматривали без учета влияния внутренних (неоднородных) упругих полей. В связи с этим представляется важным исследовать влияние упругих полей дислокаций на их стоковые силы для РД, обладающих смешанным механизмом диффузии. Результаты исследования таких процессов являются основой для дальнейшего построения и развития моделей формирования и изменения микроструктуры (образование и подвижность дислокаций) и свойств (жаропрочность, распухание, ползучесть, и др.) металлов при внешних воздействиях разной природы (радиационных, термических, механических) и интенсивности.

В настоящей работе предлагается метод моделирования диффузии РД со смешанным 1D/3D-механизмом диффузии в неоднородных упругих полях на основе объектного кинетического метода Монте-Карло (ОКМК). В рамках этого метода влияние упругого поля на частоты смен направления миграции РД и на частоты их скачков вдоль одномерных направлений учитывается с использованием дипольных тензоров соответствующих седловых конфигураций РД в рамках анизотропной линейной теории упругости (АЛТУ). Дипольные тензоры определяются на основе анализа молекулярно-динамических (МД) данных о диффузии РД в однородных упругих полях или с помощью молекулярно-статических (МС) расчетов.

Важный научный и практический интерес представляют объемно-центрированные кубические (ОЦК) металлические кристаллы Fe и V, являющиеся основой для разработки конструкционных сталей и сплавов для ядерных и термоядерных энергетических реакторов. В настоящей работе с использованием предложенного метода рассчитываются стоковые силы прямолинейных краевых и винтовых дислокаций в основных системах скольжения $\langle 111 \rangle \{110\}$, $\langle 111 \rangle \{112\}$, $\langle 100 \rangle \{001\}$, $\langle 100 \rangle \{011\}$ для димеждоузлий в ОЦК-кристаллах Fe и V. На основе получаемой сетки численных значений стоковых сил дислокаций при дискретном наборе параметров задачи (интервалы температур 293–1000 К, дислокационных плотностей 10^{14} – 10^{15} м⁻²) строятся аналитические выражения, позволяющие рассчитать стоковые силы дислокаций для произвольных значений параметров в указанных интервалах.

МЕТОДЫ И МОДЕЛИ

Метод моделирования смешанного 1D/3D-механизма диффузии. ОКМК-метод, с помощью

которого в настоящей работе моделируется диффузия РД, основан на алгоритме “времени пребывания” (алгоритм “*n*-fold way”, или алгоритм “Bortz-Kalos-Lebowitz” — BKL-алгоритм) [8] и позволяет учесть дискретность кристаллической решетки, ее симметрию и механизмы диффузии моделируемых объектов. Для моделирования смешанного 1D/3D-механизма диффузии предлагается следующий подход. На каждом шаге алгоритма для объекта имеются следующие возможные события: скачки “вперед-назад” вдоль текущего плотноупакованного направления (краудийонный механизм) и смены направлений миграции из текущего направления в прочие возможные.

Для ОЦК-кристаллов это приводит к необходимости знать 5 частот: две частоты для скачков РД “вперед-назад” и три частоты для смен направления миграции РД. В реальных кристаллах всегда имеются неоднородные упругие поля, поэтому необходимо учитывать зависимость частот этих событий от упругих полей.

Предположим, что температурные зависимости частот событий подчиняются закону Аррениуса:

$$v = v_0 \exp(-E(\mathbf{r}_{SP}, \mathbf{r}_{St})\beta), \quad (1)$$

где v_0 — предэкспоненциальный множитель, $E(\mathbf{r}_{SP}, \mathbf{r}_{St})$ — разность энергий образования дефекта в седловой и стабильной конфигурациях, чьи положения в пространстве характеризуются радиус-векторами \mathbf{r}_{SP} и \mathbf{r}_{St} соответственно, $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B — постоянная Больцмана, T — температура. Энергия образования дефекта, рассматриваемого как упругий диполь, зависит от поля упругих деформаций ϵ_{kl} , в котором он находится [9, 10]:

$$E^F(\mathbf{r}) = E^F - R_{kl}\epsilon_{kl}(\mathbf{r}), \quad (2)$$

где E^F — энергия образования дефекта в отсутствие внешнего упругого поля, R_{kl} — дипольный тензор дефекта. Здесь и далее используется правило суммирования Эйнштейна по повторяющимся индексам k, l . Тогда, используя (2), можно записать:

$$E(\mathbf{r}_{SP}, \mathbf{r}_{St}) = E - R_{kl}^{SP}\epsilon_{kl}(\mathbf{r}_{SP}) + R_{kl}^{St}\epsilon_{kl}(\mathbf{r}_{St}), \quad (3)$$

где E — высота энергетического барьера в отсутствие внешнего упругого поля, R_{kl}^{St} и R_{kl}^{SP} — дипольные тензоры основной и седловой конфигураций РД соответственно.

Таким образом, частоты событий для РД могут быть рассчитаны с помощью (1) и (3), если известны дипольные тензоры соответствующих

конфигураций РД и упругое поле, в котором находится РД (упругий диполь).

Методика определения параметров предлагаемого метода. Дипольные тензоры, соответствующие основной и седловой конфигурациям РД в процессе одномерной миграции вдоль плотноупакованного направления i , обозначим как M_{kl}^i и Q_{kl}^i соответственно. Значения компонент тензоров M_{kl}^i и Q_{kl}^i близки между собой, так как при краудиионном механизме диффузии атомные конфигурации основного и седлового состояний различаются слабо (соответствующие энергии миграции обычно составляют не более нескольких сотых электронвольта [11, 12]), поэтому в рамках разрабатываемой модели считается, что $M_{kl}^i = Q_{kl}^i$. Тогда для частот одномерной миграции из (1) и (3) следует:

$$v_i^m = v_0^m \exp(\beta M_{kl}^i (\epsilon_{kl}(\mathbf{r}_{SP}) - \epsilon_{kl}(\mathbf{r}_{SI}))), \quad (4)$$

где $v_0^m = v_0 \exp(-E^m/\beta)$, E^m — энергия одномерной миграции РД в отсутствие внешнего упругого поля. Величину v_0^m можно определить напрямую из МД-данных о величине коэффициента диффузии РД D при соответствующей температуре с помощью соотношения

$$v_0^m = 3D / \lambda^2, \quad (5)$$

где λ — длина диффузионного скачка РД.

Тензоры M_{kl}^i для разных i обладают одинаковыми собственными значениями и различаются только направлениями собственных векторов (направление первого собственного вектора совпадает с ориентацией расщепленных СМА кластера).

Дипольный тензор для седловых конфигураций РД при реориентации S_{kl} затруднительно определить МС-методом, поскольку РД, как правило, обладает множеством кристаллографически неэквивалентных метастабильных и седловых конфигураций, вклад каждой из которых в итоговую частоту реориентаций трудно определить без использования физически необоснованных упрощений или допущений. Поэтому в настоящей работе предлагается подход на основе анализа МД-данных, аналогичный предложенному в [13, 14], в котором определяются эффективные дипольные тензоры седловой конфигурации миграции дефектов путем анализа результатов МД-моделирования диффузии дефектов в однородно деформированных кристаллах.

Предположим, что эффективная седловая точка для процесса реориентации РД соответствует такой его конфигурации, в которой ориентация расщеплений СМА направлена вдоль

среднего направления между начальными и конечными ориентациями типа $\langle 111 \rangle$, а сами СМА находятся в плоскости $\{110\}$, перпендикулярной этой ориентации. Такая конфигурация седлового состояния соответствует орторомбической симметрии, которой соответствует шесть различных возможных кристаллографически эквивалентных ориентаций [15]. Соответствующие им дипольные тензоры обладают одинаковыми собственными значениями и различаются только направлениями собственных векторов (направление первого собственного вектора совпадает с ориентацией расщепленных СМА-кластера).

Рассмотрим однородно деформированный кристалл, чья упругая деформация описывается тензором ϵ_{kl} . Пронумеруем плотноупакованные кристаллографические направления ОЦК-решетки $[111]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[1\bar{1}1]$, $[\bar{1}1\bar{1}]$ числами от 1 до 4 соответственно. Обозначим событие реориентации РД с направления i на j ($i, j = 1, \dots, 4$) комбинацией ij ($i \neq j$). Частоту таких событий обозначим v_{ij}^r . Тогда для v_{ij}^r из (1) и (3) следует:

$$v_{ij}^r(\epsilon_{kl}) = v_0^r \exp(\beta \epsilon_{kl} (S_{kl}^{ij} - M_{kl}^i)), \quad (6)$$

где $v_0^r = v_0 \exp(-E^r/\beta)$, E^r — энергия реориентации РД в отсутствие внешнего упругого поля. Величину v_0^r можно определить напрямую из МД-данных о частоте смен направления миграции дефекта при соответствующей температуре.

Пусть P_{ij} — относительная частота событий ij . P_{ij} можно оценить отношением количества произошедших за достаточно длительное время τ реориентаций ij (обозначим как N_{ij}) к общему количеству произошедших за то же время τ реориентаций из ориентации i в любые другие (обозначим как $N_i = \sum_{j, j \neq i} N_{ij}$):

$$P_{ij} = \frac{N_{ij}}{N_i} = \frac{v_{ij}^r}{\sum_{j, j \neq i} v_{ij}^r}. \quad (7)$$

Подставляя (6) в (7), получим

$$P_{ij}(\epsilon_{kl}) = \frac{\exp(\epsilon_{kl} S_{kl}^{ij} \beta)}{\sum_{j, j \neq i} \exp(\epsilon_{kl} S_{kl}^{ij} \beta)}. \quad (8)$$

Величины N_{ij} и N_i , а значит и P_{ij} через соотношение (7), могут быть определены с помощью алгоритма, разработанного в [16, 17], из МД-данных о диффузионных траекториях РД в условиях однородных внешних деформаций различных типов. Значения компонент S_{kl}^{ij} тогда могут

быть определены подгонкой рассчитанных P_{ij} соотношениями (8). Далее для краткости будем опускать индексы ij в записи S_{kl}^{ij} и индекс i в записи M_{kl}^i , если $ij = 14$ и $i = 1$ соответственно.

Для тензора деформации ε_{kl} известно разложение [18]:

$$\varepsilon_{kl} = \varepsilon_{\alpha} V_{kl}^{\alpha}, \quad \alpha = 1 \dots 6, \quad (9)$$

где ε_{α} — величины деформаций, V_{kl}^{α} — деформированное состояние. В случае орторомбической симметрии седловой точки для полного определения компонент тензоров S_{kl} достаточно промоделировать три разных деформированных состояния [18]:

$$\begin{aligned} V_{kl}^1 &= \delta_{kl}, \\ V_{kl}^2 &= \delta_{k1}\delta_{l1} - \delta_{k2}\delta_{l2}, \\ V_{kl}^4 &= \delta_{k1}\delta_{l2} - \delta_{k2}\delta_{l1}. \end{aligned} \quad (10)$$

Для деформационного состояния V^1 в силу симметрии кристалла из (8) следует $P_{ij} = 1/3$, т. е. не зависят от ε_1 . Поэтому определить из (8) компоненты тензора S_{kl} невозможно. Однако из (6) можно получить соотношение для определения разности следов тензоров M_{kl} и S_{kl} :

$$v^r(\varepsilon_1) = v_0^r \exp(\varepsilon_1 \beta (\text{Tr} S_{kl} - \text{Tr} M_{kl})), \quad (11)$$

$$\text{где } v^r(\varepsilon_1) = \sum_{i,j,i \neq j} v_{ij}^r(\varepsilon_1).$$

Для деформированного состояния V^2 из (8) следует, что:

$$P_{ij} = \frac{e^{-X}}{e^{-X} + e^X + 1}, \quad ij = 12, 21, 43, 34, \quad (12)$$

$$P_{ij} = \frac{e^X}{e^{-X} + e^X + 1}, \quad ij = 13, 31, 24, 42, \quad (13)$$

$$P_{ij} = \frac{1}{e^{-X} + e^X + 1}, \quad ij = 14, 41, 23, 32, \quad (14)$$

где $X = \beta \varepsilon_2 (S_{11} - S_{33})$. Из соотношений (12–14) можно определить разность $S_{11} - S_{33}$.

Для деформированного состояния V^4 из (8) следует, что:

$$P_{ij} = 1/(e^Y + 2), \quad ij = 12, 13, 42, 43, \quad (15)$$

$$P_{ij} = 1/(e^{-Y} + 2), \quad ij = 21, 24, 31, 34, \quad (16)$$

$$P_{ij} = e^Y/(e^Y + 2), \quad ij = 14, 41, \quad (17)$$

$$P_{ij} = e^{-Y}/(e^{-Y} + 2), \quad ij = 23, 32, \quad (18)$$

где $Y = 2\beta \varepsilon_4 S_{12}$. Из соотношений (15–18) можно определить разность $S_{11} - S_{33}$.

Таким образом, определив величины $\text{Tr} S_{kl}$, $S_{11} - S_{33}$ и S_{12} , можно восстановить полный вид тензора S_{kl} .

ОКМК-модель для расчета стоковых сил дислокаций. Модельный кристаллит представляет собой куб с периодическими граничными условиями на гранях, в котором содержатся прямолинейные краевые (КД) и винтовые (ВД) дислокации, ориентированные перпендикулярно граням модельного кристаллита. В табл. 1 приведены параметры рассмотренных дислокаций. Длину ребра кристаллита L выбирали равной 200, 400 и 600 a , где a — параметр решетки кристалла. Дислокационные плотности ρ_d для указанных значений L равны $1.21 \cdot 10^{15}$, $3.04 \cdot 10^{14}$, $1.35 \cdot 10^{14}$ м⁻² для Fe соответственно и $1.10 \cdot 10^{15}$, $2.74 \cdot 10^{14}$, $1.21 \cdot 10^{14}$ м⁻² для V соответственно.

В процессе моделирования в модельном кристаллите всегда находился только один РД, траекторию которого моделировали до тех пор, пока он не приближался к дислокационной линии на расстояние, меньшее r_0 . После этого РД считался поглощенным и в кристаллите создавался новый РД в случайном местоположении. Радиус поглощения r_0 выбирали равным $3a$, следуя [19].

Частота v_0^m , входящая в (4), рассчитана с помощью (5) из МД-значений D , полученных в отсутствие внешних (по отношению к РД) упругих полей для Fe и V в [20]. Частота реориентаций v_0^r , входящая в (6), определена из МД-значений для общей частоты реориентаций в отсутствие внешних упругих полей, полученных в [16] и [17] для Fe и V соответственно. Упругие поля дислокаций рассчитывали в рамках АЛТУ алгебраическим методом [2]. И использованные при этом упругие постоянные C_{11} , C_{12} , C_{44} соответствуют величинам, которые дают потенциалы межатомного взаимодействия для Fe и V [21, 22]. При расчете использована дислокационная система координат (ДСК): ось Z противонаправлена направлению дислокации, ось Y задавали как

Таблица 1. Вектор Бюргерса \mathbf{b} , нормаль к плоскости скольжения \mathbf{n} , направление \mathbf{t} рассмотренных прямолинейных краевых (КД) и винтовых (ВД) дислокаций в ОЦК-кристаллах Fe и V

Обозначение дислокации	\mathbf{b}	\mathbf{n}	\mathbf{t}
КД1	$\frac{1}{2}[111]$	$[\bar{1}10]$	$[11\bar{2}]$
КД2	$\frac{1}{2}[111]$	$[11\bar{2}]$	$[\bar{1}10]$
КД3	$[100]$	$[001]$	$[010]$
КД4	$[100]$	$[011]$	$[01\bar{1}]$
ВД1	$\frac{1}{2}[111]$	$[\bar{1}10]$	$[111]$
ВД2	$[100]$	$[001]$	$[100]$

нормаль к плоскости скольжения дислокации, а ось X определяли через векторное произведение ортов, задающих оси Y и Z . Значения тензоров M_{kl} и S_{kl} для димеждоузлий в Fe и V, необходимых для учета влияния упругих полей на частоты миграции и реориентации, определены ниже.

Стоковую силу дислокаций рассчитывали как

$$k^2 = 1/(D\langle\tau\rangle), \quad (19)$$

где D — коэффициент диффузии димеждоузлия в отсутствие упругого поля, соответствующий температуре моделирования, $\langle\tau\rangle$ — среднее время жизни димеждоузлия от его возникновения до гибели на стоке. Поскольку стоковые силы дислокаций сильно связаны с величиной ρ_d , удобней обсуждать влияние других величин для безразмерной стоковой эффективности дислокаций:

$$\xi = k^2 \rho_d^{-1} = L^2 (D\langle\tau\rangle)^{-1}. \quad (20)$$

При определении k^2 и ξ для каждой пары рассмотренных значений T и ρ_d рассчитывали 10^5 диффузионных траекторий, что обеспечило уровень случайной погрешности менее 1% при доверительной вероятности 99%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Тензоры M_{kl} и S_{kl} . Анализ МД-траекторий [20] показал, что основной вклад в диффузию димеждоузлий вносит конфигурация, состоящая из двух параллельно ориентированных гантельных СМА с расщеплением вдоль направления $\langle 111 \rangle$. Дипольный тензор M_{kl} для такой конфигурации в Fe определен в [12] МС-методом, а в V — рассчитан в настоящей работе по той же методике:

$$M_{kl} [\text{эВ}] = \begin{pmatrix} 36.81 & 12.70 & 12.70 \\ 12.70 & 36.81 & 12.70 \\ 12.70 & 12.70 & 36.81 \end{pmatrix} \text{ для Fe}, \quad (21)$$

$$M_{kl} [\text{эВ}] = \begin{pmatrix} 35.42 & 7.86 & 7.86 \\ 7.86 & 35.42 & 7.86 \\ 7.86 & 7.86 & 35.42 \end{pmatrix} \text{ для V}.$$

Для определения компонент тензоров S_{kl} в настоящей работе использованы МД-данные о диффузии димеждоузлий в условиях однородных деформаций различных типов, ранее полученные в [13] для диапазона величин деформаций $[-1\%, 1\%]$. Для повышения точности определения S_{kl} в настоящей работе проведено дополнительное МД-моделирование диффузии димеждоузлий в Fe для уровня деформаций $\pm 1.2\%$ по той же методике, что в [13].

Для статистически достоверного определения величин P_{ij} необходимо, чтобы диффузионные

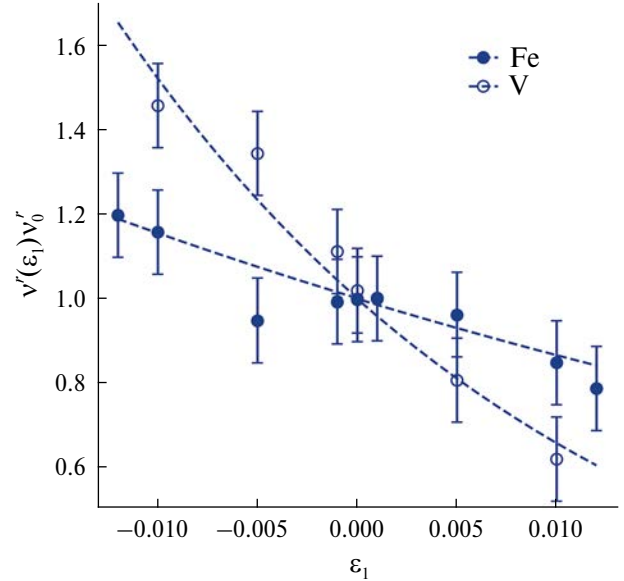


Рис. 1. Зависимости $v'(\epsilon_1)/v_0'$ для димеждоузлий в Fe и V. Символы — МД данные. Штриховые линии — подгонка МД-данных соотношением (11).

траектории содержали достаточно большое количество смен направления миграции. Частота реориентаций в Fe на порядок меньше, чем в V при температурах выше комнатной [17]. Поэтому для определения значений P_{ij} в Fe использована более высокая температура (800 K), чем в V (500 K).

На рис. 1 представлены рассчитанные по МД-данным для деформации V^1 зависимости $v'(\epsilon_1)/v_0'$ для димеждоузлий в Fe и V, а также их подгонка соотношением (11).

Видно, что соотношение (11) хорошо описывает характер зависимостей $v'(\epsilon_1)/v_0'$. Подгонка МД-данных соотношением (11) с учетом (21) дает для $\text{Tr}S_{kl}$ значения 109.7 ± 0.1 и 104.8 ± 0.1 эВ для Fe и V соответственно.

На рис. 2 представлены рассчитанные по МД-данным для деформации V^2 значения P_{ij} , усредненные по всем указанным в (12–14) парам ij , в Fe и V. Штриховыми линиями приводится подгонка данных МД-расчетов с помощью соотношений (12–14). По результатам подгонки определено, что значения $S_{11} - S_{33}$ равны -5.0 ± 0.2 и -1.3 ± 0.1 эВ для Fe и V соответственно. Используя найденные значения $\text{Tr}S_{kl}$, определим значения S_{11} и S_{33} : 34.9 и 39.9 эВ соответственно в Fe, 35.2 и 36.4 эВ соответственно в V.

На рис. 3 представлены рассчитанные из МД-моделирования для деформации V^4 и усредненные по всем указанным в (15–18) парам ij , значения P_{ij} в Fe и V. Штриховыми линиями приводится подгонка данных МД-расчетов с помощью соотношений (15–18).

По результатам подгонки определено, что значения S_{12} составляют 11.8 ± 0.1 и 8.8 ± 0.1 эВ для

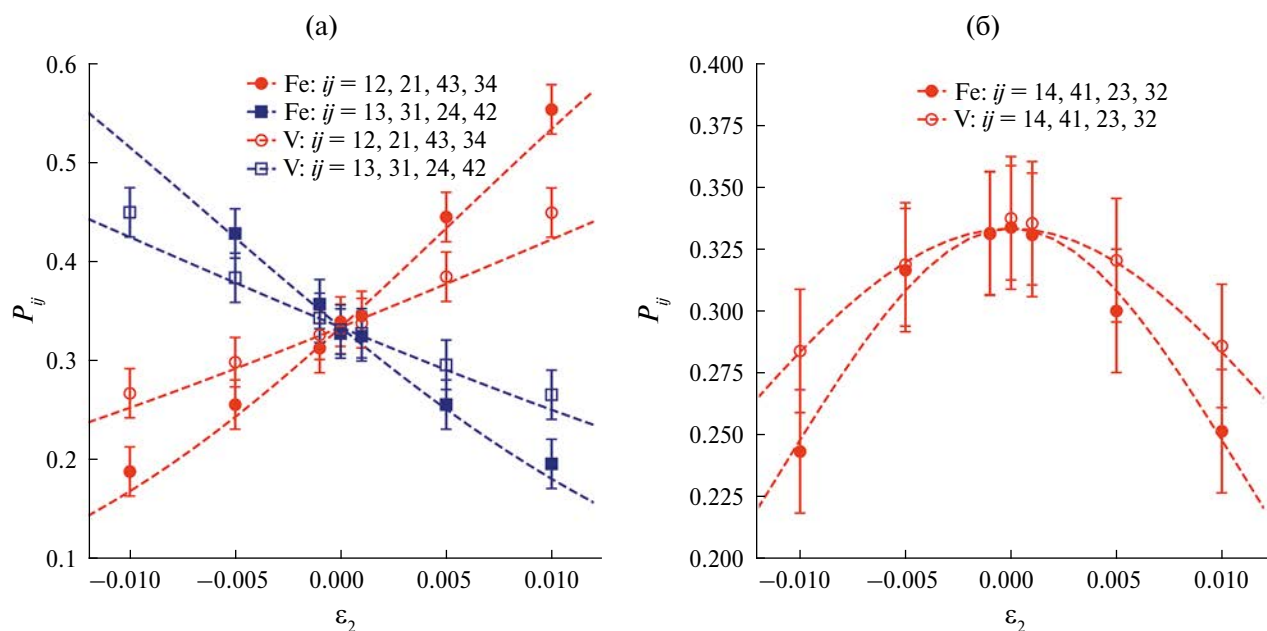


Рис. 2. Зависимости $P_{ij}(\epsilon_2)$ для димежузлий в Fe и V: (а) $ij = 12, 21, 43, 34, 13, 31, 24, 42$; (б) $ij = 14, 41, 23, 32$. Символы – МД-данные. Штриховые линии – подгонка МД-данных соотношениями: (а) (12) и (13); (б) (14).

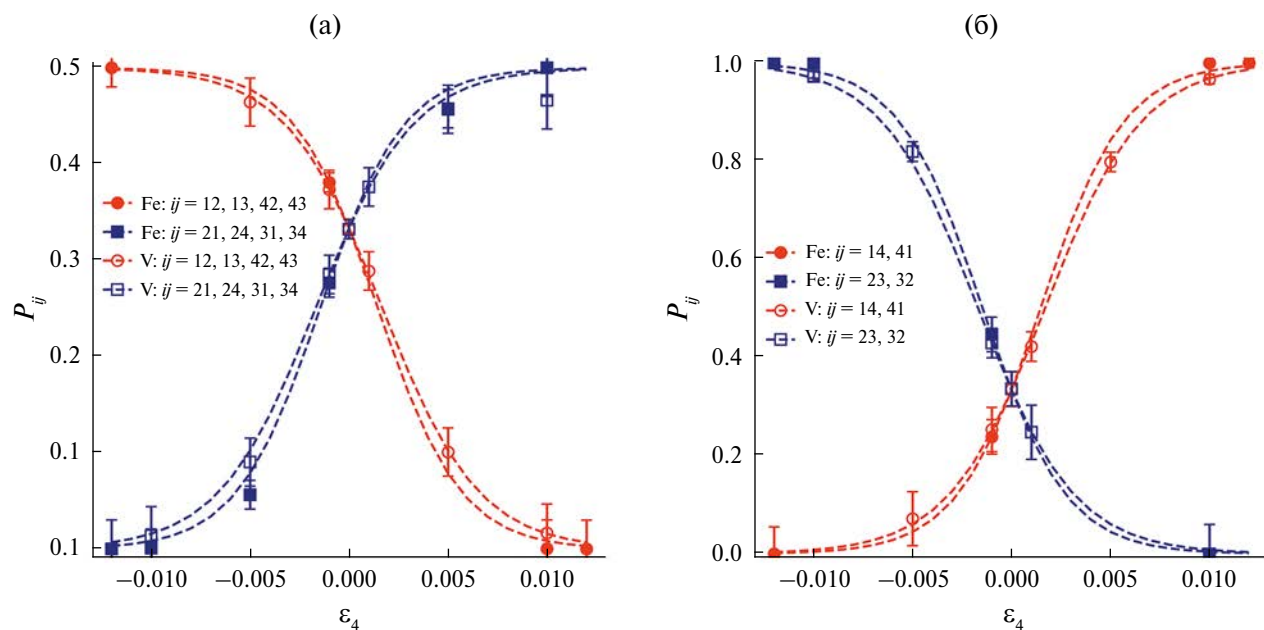


Рис. 3. Зависимости $P_{ij}(\epsilon_4)$ для димежузлий в Fe и V: (а) $ij = 12, 13, 42, 43, 21, 24, 13, 14$; (б) $ij = 14, 41, 23, 32$. Символы – МД-данные. Штриховые линии – подгонка МД-данных соотношениями: (а) (15) и (16); (б) (17) и (18).

Fe и V соответственно. Хорошее согласие теоретических зависимостей (12–18) с МД-данными на рис. 2, рис. 3 подтверждает сделанное в разд. “Методы и модели” предположение о том, что тензор S_{kl} обладает орторомбической симметрией.

Приведем матричное представление эффективных дипольных тензоров седловых конфигураций реориентации S_{kl} для димежузлий в Fe и V, соответствующих реориентациям из ориентации $i = 1$ в $j = 4$:

$$S_{kl}[\text{эВ}] = \begin{pmatrix} 34.9 & 11.8 & 0 \\ 11.8 & 34.9 & 0 \\ 0 & 0 & 39.9 \end{pmatrix} \text{ для Fe,} \quad (22)$$

$$S_{kl}[\text{эВ}] = \begin{pmatrix} 34.5 & 8.8 & 0 \\ 8.8 & 34.5 & 0 \\ 0 & 0 & 35.8 \end{pmatrix} \text{ для V.}$$

Аналогичные расчеты S_{kl} при 500 и 600 К в Fe и 400 К в V показали, что S_{kl} не зависит от температуры в пределах погрешности в рассмотренных температурных интервалах.

Значения S_{kl} (22) близки к значениям S_{kl} , которые можно определить, усреднив тензор M_{kl}^i (21) для $i = 1$ и $i = 4$:

$$S_{kl} [\text{эВ}] = \begin{pmatrix} 36.8 & 12.7 & 0 \\ 12.7 & 36.8 & 0 \\ 0 & 0 & 36.8 \end{pmatrix} \text{ для Fe,} \quad (23)$$

$$S_{kl} [\text{эВ}] = \begin{pmatrix} 35.4 & 7.9 & 0 \\ 7.9 & 35.4 & 0 \\ 0 & 0 & 35.4 \end{pmatrix} \text{ для V.}$$

Полученные оценки значений S_{kl} (23) близко согласуются с непосредственным расчетом из МД-данных (22). Возможно, такое совпадение неслучайно и может быть использовано для кластеров большего размера, для которых набор статистики по реориентациям МД-методом затруднительней, чем для димежузлий. Этот вопрос заслуживает отдельного изучения.

Стоковые эффективности дислокаций для димежузлий в Fe и V. Для расчетов стоковых сил дислокаций для димежузлий использованы значения тензоров M_{kl} и S_{kl} , приведенные в (21) и (22) соответственно. Расчеты проведены для каждой пары значений T и ρ_d для температур 293 К и 400–1000 К (с шагом 100 К) и дислокационных плотностей, соответствующих $L = 200, 400$ и

600а. Примеры рассчитанных диффузионных траекторий димежузлий для КД1 в Fe и ВД2 в V приведены на рис. 4, на которых отчетливо видны одномерные участки траекторий.

На рис. 5 представлены рассчитанные ОКМК-методом температурные зависимости стоковых эффективностей дислокаций различных типов для димежузлий в Fe и V при ρ_d , соответствующей $L = 200a$. ОКМК-данные при всех рассмотренных значениях ρ_d хорошо описываются аналитической аппроксимацией

$$\xi(T) = \xi_0^{T_{\max}} \left(1 + \frac{A}{T} + \left(\frac{B}{T} \right)^2 \right), \quad (24)$$

где A и B – подгоночные параметры, $\xi_0^{T_{\max}}$ – рассчитанные значения ξ_0 для рассматриваемых дислокаций при максимальной температуре моделирования 1000 К. Такой выбор $\xi_0^{T_{\max}}$ обеспечивает корректную высокотемпературную асимптотику (24). Значения A , B и $\xi_0^{T_{\max}}$ при $\rho_d \approx 10^{15} \text{ м}^{-2}$ сведены в табл. 2.

Для дислокаций КД3, КД4 в Fe аппроксимации (24) хорошо описывают ОКМК-данные для всего рассмотренного температурного диапазона. Для остальных дислокаций аппроксимации (24) хорошо работают лишь выше некоторой температуры (для каждой дислокации эта температура своя). При определении параметров зависимостей (24) не учитывали ОКМК-данные, полученные для температур ниже обсуждаемой. В этой низкотемпературной области

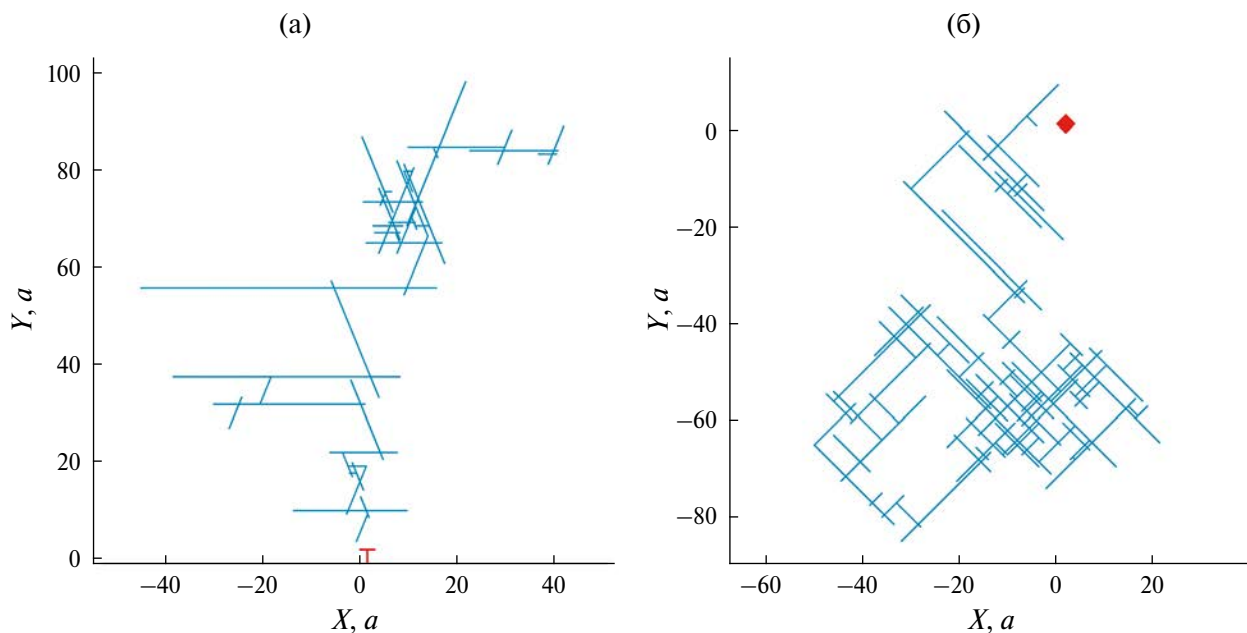


Рис. 4. Пример диффузионных траекторий димежузлий в упругом поле дислокаций в Fe и V при $T = 400$ К: (а) Fe, КД1 (b) параллелен оси X); (б) V, ВД2 (b) перпендикулярен плоскости XY). Траектории – синие линии. Положение дислокаций отмечено красными символами.

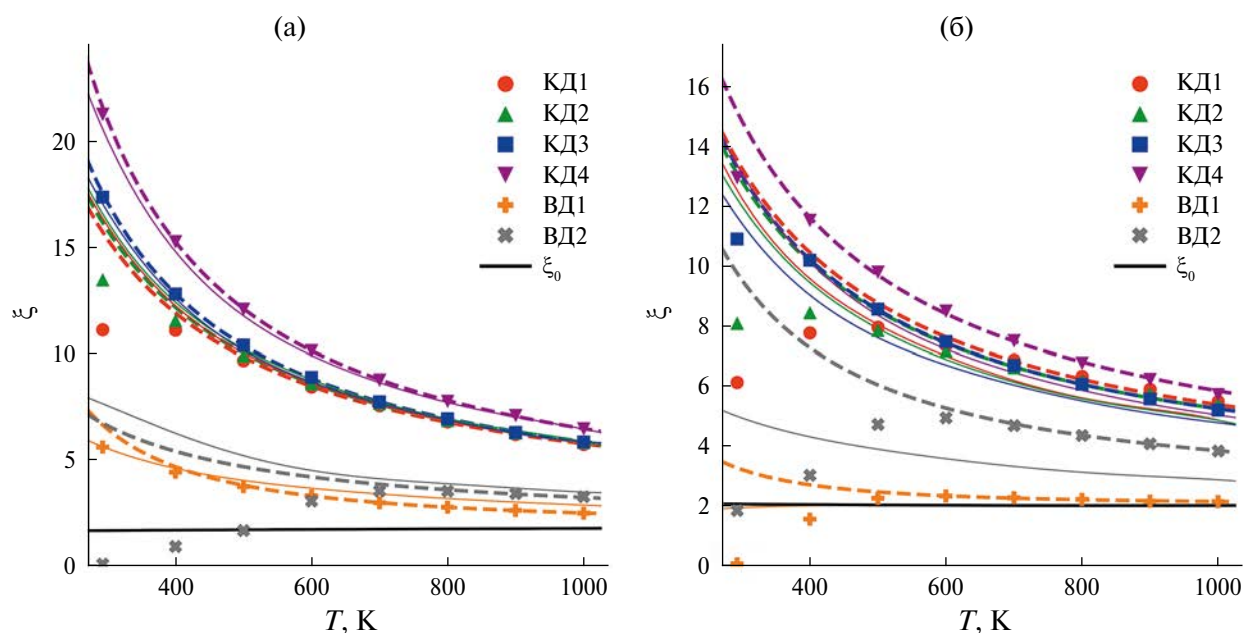


Рис. 5. Температурная зависимость стоковых эффективностей дислокаций разных типов для димежузлий при $\rho_d \approx 10^{15} \text{ м}^{-2}$ ($L = 200a$): (а) Fe, (б) V. Символы – ОКМК-данные. Штриховые линии – подгоночные кривые (24) с параметрами из табл. 2. Тонкие линии соответствующих цветов – зависимости для 3D-механизма диффузии, полученные в [23]. Разные цвета линий соответствуют разным типам дислокаций (указаны на рисунке). Сплошная черная линия – зависимость без учета взаимодействия димежузлий с дислокационным упругим полем.

Таблица 2. Подгоночные параметры соотношения (24) при $\rho_d \approx 10^{15} \text{ м}^{-2}$ ($L = 200a$) в Fe и V

Тип дислокации	Fe			V		
	$\xi_0^{T_{\max}}$	A, K	B, K ²	$\xi_0^{T_{\max}}$	A, K	B, K ²
КД1	1.843	2145	140.5	2.065	1631	0
КД2	1.838	2179	180.4	2.061	1571	0
КД3	1.871	2049	347.7	2.079	1533	124.4
КД4	1.828	2336	495.3	2.075	1836	65.19
ВД1	1.855	231.1	396.4	2.089	7.427	220.7
ВД2	1.858	778.9	0	2.073	795.0	294.7

ОКМК-значения ξ лежат ниже кривых, описываемых зависимостью (24).

Анализ траекторий димежузлий показал, что такое снижение вызвано тем, что димежузлие, попав в область вблизи дислокации ($r < 5a$), проводит в ней длительное время, совершая множество скачков, не приближающих дефект к дислокации. В конце концов дефект все же достигает поверхности ($r = r_0 = 3a$) и поглощается дислокацией. Этот эффект обусловлен тем, что упругое поле дислокации в этой области сильно понижает энергию образования димежузлия в ориентации, направление которой не ведет к дислокации, соответственно увеличивая барьер для реориентации в другие ориентации, способствующие приближению к дислокации. Будем далее такие области называть полевыми ловушками.

Возникновение полевых ловушек наблюдали при всех рассмотренных дислокационных плотностях. Характер захвата РД в ловушки не зависел от дислокационной плотности, поскольку в пространственных областях, в которых они формируются, влияние упругих полей других дислокаций пренебрежимо мало.

В реальных кристаллах при попадании в такие ловушки РД рано или поздно поглотится близлежащей дислокацией, так как: 1) его выход из ловушки обратно в объем материала исключен из-за высокой энергии связи с дислокацией, 2) реакции с вакансиями практически исключены, так как упругое поле дислокаций пространственно разделяет потоки СМА и вакансий вблизи дислокационного ядра. В связи с этим учет влияния ловушек на стоковые эффективности

нецелесообразен в моделях, основанных на приближении среднего поля (химическая кинетика), и рекомендуется в таких моделях использовать значения, определяемые (24).

На рис. 6 представлены зависимости стоковых эффективностей дислокаций различных типов для димежузлий в Fe и V от дислокационной плотности при температуре 600 К. Для удобства представления данных стоковые эффективности приведены в зависимости от безразмерного параметра $\rho = r_0 \sqrt{\pi \rho_d}$. Зависимости $\xi(\rho)$ хорошо описываются соотношением

$$\xi(\rho) = s \xi_{0,th}(\rho)(1 + t\rho), \tag{25}$$

где s и t – подгоночные параметры (табл. 3), а теоретическое значение $\xi_{0,th}$ в случае 3D-механизма диффузии определяется как [24, 25]

$$\xi_{0,th} = \frac{2\pi(1 - \rho^2)}{\ln(\rho^{-1}) - 0.75 + 0.25\rho^2(4 - \rho^2)}. \tag{26}$$

Соотношение (26) применимо для димежузлий со смешанным 1D/3D-механизмом диффузии, так как стоковая сила поглотителей слабо зависит от длины одномерных пробегов, когда последние сопоставимы с радиусом кривизны поглощающей поверхности [26]. В [16, 17] показано, что в Fe и V для димежузлий имеет место такой случай.

Влияние механизма диффузии на стоковую эффективность. Частота реориентаций РД

Таблица 3. Подгоночные параметры соотношения (25) при $T = 600$ К

Тип дислокации	Fe		V	
	s	t	s	t
КД1	2.106	34.63	2.174	23.34
КД2	2.136	34.88	2.192	21.35
КД3	1.940	44.82	1.901	33.07
КД4	2.030	52.19	1.971	39.88
ВД1	1.336	7.625	1.139	-0.1234
ВД2	1.919	-8.228	1.730	14.03

оказывает заметное влияние на стоковую эффективность дислокаций в случае смешанного 1D/3D-механизма диффузии РД. Если она относительно высока, то РД довольно скоро приобретает ориентацию, которая позволяет ему быстро приблизиться к притягивающей его дислокации по прямолинейной траектории, что способствует увеличению стоковой силы дислокации относительно случая 3D-миграции РД. Если частота реориентаций мала, то значительную часть времени РД может проводить, двигаясь по прямолинейным траекториям, не приближающим его к дислокации, что ведет к уменьшению стоковой силы дислокации относительно случая 3D-миграции РД. Таким образом, v_0' является параметром, регулирующим увеличение или уменьшение стоковой эффективности дислокации относительно случая 3D-миграции.

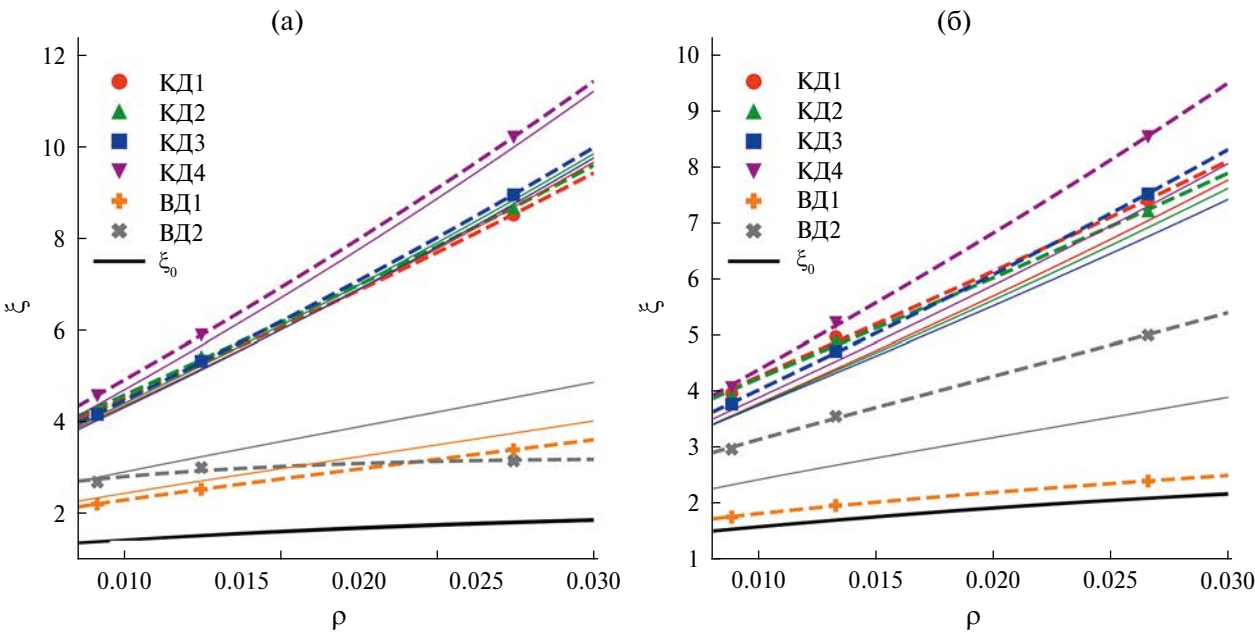


Рис. 6. Зависимость стоковых эффективностей дислокаций разных типов для димежузлий от дислокационной плотности при $T = 600$ К: (а) Fe, (б) V. Символы – ОКМК-данные. Штриховые линии – подгоночные кривые (25) с параметрами из табл. 3. Тонкие линии соответствующих цветов – зависимости из [23] для 3D-механизма диффузии димежузлий. Разные цвета линий соответствуют разным типам дислокаций (указаны на рисунке). Сплошная черная линия – зависимость без учета взаимодействия димежузлий с дислокационным упругим полем.

Сравнивая влияние частоты реориентаций на стоковую эффективность для различных материалов, в которых дефекты мигрируют с разной скоростью, удобнее вместо v_0^r использовать безразмерное отношение v_0^r / v_0^m , определяющее длину одномерных диффузионных пробегов. Для V в зависимости от температуры значение v_0^r / v_0^m для димежузлий от одного (при 1000 К) до двух (при 300 К) порядков выше по сравнению с Fe. Такое высокое значение v_0^r / v_0^m в V приводит к тому, что значения ξ для смешанного 1D/3D-механизма заметно (до 20%) выше, чем значения ξ для 3D-механизма диффузии, определенные ранее в [23] (рис. 5б, 6б). Для Fe, где v_0^r / v_0^m значительно меньше, чем в V, такое различие намного меньше (рис. 5а, 6а). Прямая проверка показала, что дальнейшее уменьшение v_0^r / v_0^m продолжает понижать значения ξ . Например, уменьшение v_0^r / v_0^m на два порядка для дислокации КД4 в V при $T = 400$ К приводит к снижению ξ в 2 раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан метод моделирования диффузии радиационных дефектов со смешанным 1D/3D-механизмом диффузии в неоднородных упругих полях на основе объектного кинетического метода Монте-Карло.

2. Значения физических величин, параметризующих этот метод, для димежузлий в Fe и V определены из анализа результатов атомистических расчетов (МС и МД): дипольные тензоры основных и седловых конфигураций для процессов миграции и реориентации, частоты миграции и реориентации в отсутствие внешнего упругого поля (v_0^m и v_0^r соответственно).

2.1. Дипольные тензоры основных и седловых конфигураций для миграции димежузлия близки друг к другу по величине и имеют тригональную симметрию.

2.2. Дипольные тензоры седловых конфигураций для реориентации димежузлий имеют орторомбическую симметрию.

2.3. Эти тензоры близки к тензорам, полученным путем усреднения рассчитанных МС-методом тензоров основных состояний до и после реориентации димежузлия.

3. Разработанный метод (п. 1) использован для расчета зависимостей стоковых сил дислокаций для димежузлий от температуры (в диапазоне 293–1000 К) и дислокационной плотности (в интервале значений 10^{14} – 10^{15} м⁻²) в ОЦК-металлах Fe и V. Рассмотрены прямолинейные полные винтовые и краевые дислокации в системах скольжения $\langle 111 \rangle$ $\{110\}$, $\langle 111 \rangle$ $\{112\}$, $\langle 100 \rangle$ $\{100\}$, $\langle 100 \rangle$ $\{110\}$. Предложены аналитические выражения, аппроксимирующие расчетные зависимости стоковых сил дислокаций от температуры и дислокационной плотности.

3.1. Длина одномерных пробегов РД значительно влияет на значения стоковой эффективности дислокаций для РД. Для V значения ξ для димежузлий со смешанным 1D/3D-механизмом диффузии до 20% выше, чем значения ξ для димежузлий с 3D-механизмом диффузии. Для Fe это различие гораздо меньше.

3.2. Упругое поле некоторых типов дислокаций на расстояниях, меньше $5a$, формирует полевые ловушки для димежузлий за счет того, что сильно понижает их энергию образования в ориентации, направление которой не ведет к дислокации, соответственно увеличивая барьер для реориентации в другие ориентации, способствующие приближению к дислокации. Учет влияния полевых ловушек способствует заметному снижению стоковой эффективности дислокаций при температурах ниже 400–700 К (разброс обусловлен разными типами дислокаций).

4. Результаты исследования таких процессов являются основой для дальнейшего построения и развития моделей формирования и изменения микроструктуры (образование и подвижность дислокаций) и свойств (жаропрочность, распухание, ползучесть и др.) металлов при внешних воздействиях разной природы (радиационных, термических, механических) и интенсивности.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-72-01090, <https://rscf.ru/project/23-72-01090/>, ФГБУ "Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", г. Москва.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Elastic strain fields and dislocation mobility / Eds V.L. Indenbom, J. Lothe. North-Holland. Amsterdam: Elsevier Science, 1992. 793 p.
2. Hirth J.P., Lothe J. Theory of Dislocations. New York: Wiley, 1982. 857 p.
3. Heinisch H.L., Singh B.N., Golubov S.I. A kinetic Monte Carlo study of mixed 1D/3D defect migration // J. Comput. Aided Mater. Des. 1999. V. 6. P. 277–282.
4. Barashev A.V., Golubov S.I., Trinkaus H. Reaction kinetics of glissile interstitial clusters in a crystal containing voids and dislocations // Philos. Mag. A. 2001. V. 81. P. 2515–2532.
5. Trinkaus H., Heinisch H.L., Barashev A.V., Golubov S.I., Singh B.N. 1D to 3D diffusion-reaction kinetics of defects in crystals // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 06010.
6. Malerba L., Becquart C.S., Domain C. Object kinetic Monte Carlo study of sink strengths // J. Nucl. Mater. 2007. V. 360. P. 159–169.
7. Stoller R.E., Zarkadoulas E. 1.20. Primary Radiation Damage Formation in Solids. Comprehensive Nuclear Materials (Second Edition). Elsevier. 2020. P. 620–662.

8. *Bortz A.B., Kalos M.H., Lebowitz J.L.* A new algorithm for Monte Carlo simulation of Ising spin systems // *J. Comput. Phys.* 1975. V. 17. № 1. P. 10–18.
9. *Kröner E.* Allgemeine Kontinuumstheorie der Versetzungen und Eigenspannungen // *Arch. Rational Mech. An.* 1959/60. V. 4. P. 273–334.
10. *Puls M.P., Woo C.H.* Diaelastic polarizabilities due to vacancies and interstitials in metal // *J. Nucl. Mater.* 1986. V. 139. № 1. P. 48–59.
11. *Osetsky Y.N., Bacon D.J., Serra A., Singh B.N., Golubov S.I.* One-dimensional atomic transport by clusters of self-interstitial atoms in iron and copper // *Philos. Mag. A.* 2003. V. 83. № 1. P. 61–91.
12. *Романов В.А., Сивак А.Б., Чернов В.М.* Кристаллографические, энергетические и кинетические свойства собственных точечных дефектов и их кластеров в ОЦК-железе. 6. Кластеры собственных межузельных атомов // *ВАНТ. Сер. Материаловедение и новые материалы.* 2006. Т. 66. № 1. С. 223–232.
13. *Демидов Д.Н., Сивак А.Б., Сивак П.А.* Диффузия димежузлий в ОЦК-металлах Fe и V, подверженных внешним нагрузкам разных типов // *ФММ.* 2021. Т. 122. № 11. С. 1164–1170.
14. *Demidov D.N., Sivak A.B., Sivak P.A.* New method for calculation of radiation defect dipole tensor and its application to di-interstitials in copper // *Symmetry.* 2021. V. 13. No. 7. P. 1154.
15. *Новик А., Берри Б.* Релаксационные явления в кристаллах / А. Новик, Б. Берри; пер. с англ.: под ред. Э.М. Надгорного, Я.М. Соифера. М.: Атомиздат, 1975. 472 с.
16. *Sivak A.B., Demidov D.N., Sivak P.A.* Diffusion characteristics of radiation defects in iron: molecular dynamics data // *ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез.* 2021. Т. 44. № 2. С. 148–157.
17. *Demidov D.N., Sivak A.B., Sivak P.A.* Диффузионные характеристики кластеров собственных межузельных атомов в ванадии: молекулярно-динамические данные // *ФММ.* 2023. Т. 124. № 5. С. 400–408.
18. *Dederichs P.H., Schroeder K.* Anisotropic diffusion in stress fields // *Phys. Rev. B.* 1978. V. 17. P. 2524–2436.
19. *Sivak A.B., Sivak P.A., Romanov V.A., Chernov V.M.* Dislocation sinks efficiencies for self-point defects in iron and vanadium crystals // *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2015. V. 6. No. 2. P. 105–113.
20. *Демидов Д.Н., Сивак А.Б., Сивак П.А.* Кристаллографические, энергетические и диффузионные характеристики димежузлий в ОЦК-металлах Fe и V // *ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез.* 2019. Т. 42. № 3. С. 85–96.
21. *Романов В.А., Сивак А.Б., Чернов В.М.* Кристаллографические, энергетические и кинетические свойства собственных точечных дефектов и их кластеров в ОЦК-железе. 1. Полуэмпирическая модель ОЦК-железа и потенциал межатомного взаимодействия // *ВАНТ. Сер. Материаловедение и новые материалы.* 2006. Т. 66. № 1. С. 129–150.
22. *Романов В.А., Сивак А.Б., Сивак П.А., Чернов В.М.* Равновесные и диффузионные характеристики собственных точечных дефектов в ванадии // *ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез.* 2012. Т. 35. № 2. С. 60–80.
23. *Сивак А.Б., Демидов Д.Н., Сивак П.А.* Эффективности дислокационных стоков для димежузлий в ОЦК (Fe, V) и ГЦК (Cu) металлах // *ВАНТ. Сер. Материаловедение и новые материалы.* 2021. Т. 109. № 3. С. 30–53.
24. *Wiedersich W.* On the theory of void formation during irradiation // *Radiat. Eff.* 1972. V. 12. P. 111–125.
25. *Nichols F.A.* On the estimation of sink-absorption terms in reaction-rate-theory analysis of radiation damage // *J. Nucl. Mater.* 1978. V. 75. P. 32–41.
26. *Trinkaus H., Heinisch H.L., Barashev A.V., Golubov S.I., Singh B.N.* 1D to 3D diffusion-reaction kinetics of defects in crystals // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 66. No. 6. 060105(R).

MODELLING MIXED 1D/3D DIFFUSION OF RADIATION DEFECTS IN ELASTIC FIELDS: CASE STUDY ON BCC METALS Fe AND V

D. N. Demidov^{1,*} and A. B. Sivak¹

¹National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia

*e-mail: Demidov_DN@nrcki.ru

A method for modeling the diffusion of radiation defects (RD) with a mixed 1D/3D diffusion mechanism (the defect migrates one-dimensionally, occasionally changing the direction of its one-dimensional migration) in inhomogeneous elastic fields is proposed based on the object kinetic Monte Carlo method. Within this method, the influence of the elastic field on the frequencies of direction changes in RD migration and on the frequencies of their jumps along one-dimensional directions is taken into account using dipole tensors of the corresponding saddle configurations of RD within the framework of anisotropic linear elasticity theory. Such dipole tensors are defined based on the analysis of molecular dynamics data on RD diffusion in homogeneous elastic fields using the developed kinetic model. Using the proposed method, the dependencies dislocations sink strengths for di-interstitials as a function of temperature (in the range of 293–1000 K) and dislocation density (in the range of 10^{14} – 10^{15} m⁻²) in BCC metals Fe and V have been calculated. Straight full screw and edge dislocations in slip systems $\langle 111 \rangle \{110\}$, $\langle 111 \rangle \{112\}$, $\langle 100 \rangle \{100\}$, $\langle 100 \rangle \{110\}$ are considered. Analytical expressions approximating the calculated dependencies of sink strengths of dislocations on temperature and dislocation density are proposed.

Keywords: iron, vanadium, radiation defects, nodules, dislocations sink strengths, mixed 1D/3D diffusion mechanism

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФFUЗИЯ

УДК 536.424.1

ДИНАМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ БОКОВОГО РОСТА ТОНКОПЛАСТИНЧАТЫХ КРИСТАЛЛОВ МАРТЕНСИТА В ЖЕЛЕЗОНИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ В УСЛОВИЯХ ВНЕШНЕГО РАСТЯГИВАЮЩЕГО НАПРЯЖЕНИЯ

© 2025 г. Н. М. Кашенко^{а,с,*}, М. П. Кашенко^{а,б}, В. Г. Чашкина^{а,б}

^аУральский федеральный университет имени Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

^бУральский государственный лесотехнический университет, ул. Сибирский тракт, 37, Екатеринбург, 620100 Россия

^сУфимский университет науки и технологий, ул. Заки Валиди, 32, Уфа, 450076 Россия

*e-mail: nad.kashenko@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.06.2024 г.

После доработки 10.12.2024 г.

Принята к публикации 26.12.2024 г.

В рамках динамической теории мартенситных превращений обсуждается возможность кооперативного роста граней возникшего кристалла на примере формирования слоя параллельного габитусной плоскости. Подобный рост сопоставляется с боковым ростом кристалла, типичным для сплавов с эффектом памяти формы, но не характерным для α -мартенсита в сплавах железа при простом охлаждении. Однако в условиях внешнего растягивающего напряжения наблюдался быстрый боковой рост и тонкопластинчатых кристаллов α -мартенсита. Показано, что формирование слоя, параллельного габитусной плоскости, аналогично формированию исходного кристалла. Функции дислокационного центра зарождения (ДЦЗ*) для этого слоя выполняет дислокационная петля, обрамляющая габитусную плоскость, с вектором Бюргерса \mathbf{b}^* , причем \mathbf{b}^* задается макросдвигом в исходном кристалле. Рассмотрен пример кристалла с габитусом, близким к (3 14 9). Приводятся результаты расчета упругого поля петли ДЦЗ* при использовании данных об упругих модулях сплава Fe–31.5%Ni при температуре $M_s = 239$ К. В приближении продольных волн для пары относительно длинноволновых составляющих в составе управляющего волнового процесса продемонстрировано практическое совпадение габитуса слоя с исходным габитусом. Проведена оценка величины b^* .

Ключевые слова: мартенситные превращения, динамическая теория, габитусные плоскости, дислокационные центры зарождения, начальное возбужденное состояние, управляющий волновой процесс, боковой рост

DOI: 10.31857/S0015323025020099, **EDN:** AYVAZY

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно (см., напр., [1, 2]), что в сплавах на основе железа реализуется γ – α -мартенситное превращение (МП) путем кооперативной перестройки исходной структуры (аустенита, γ -фазы) с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой в конечную (мартенсит, α -фазу) с объемно-центрированной кубической (ОЦК) или тетрагональной (ОЦТ) решеткой.

Превращение имеет ярко выраженные признаки фазового перехода I рода (изменение удельного объема $\delta \sim 1\%$, температурный гистерезис до сотен градусов). Причем, несмотря на значительное переохлаждение ниже

температуры равновесия фаз T_0 , аустенит метастабильно устойчив при температуре M_s начала превращения в ходе охлаждения аустенита.

Для кристаллов мартенсита характерен набор взаимосвязанных макроскопических морфологических признаков (ориентации габитусных плоскостей, межфазные ориентационные соотношения, величина и направление макросдвига). Уместно отметить, что в железоникелевых сплавах при изменении концентрации никеля образуется мартенсит нескольких морфотипов, причем M_s снижается при росте содержания никеля. При содержании Ni до 29% (здесь и далее содержание Ni указано в ат.%) наблюдается

пакетный мартенсит с габитусами, близкими семейству $\{557\}$. При 30–31% никеля наблюдается линзовидный мартенсит, центральная часть которого (мидриб) имеет форму пластинки, задающей габитусные плоскости, близкие $\{3\ 10\ 15\}$. И, наконец, при 32–35%Ni наблюдается тонкопластинчатый мартенсит, который, подобно мидрибу линзовидных кристаллов, полностью двойникован (реже “монокристаллический”, т. е. вместо второй компоненты двойниковой структуры содержит дислокации превращения [3]).

Подчеркнем, что для α -мартенсита в сплавах железа последующий рост возникших кристаллов не характерен. Приращение мартенситной фазы в процессе охлаждения идет за счет вновь возникающих кристаллов. В частности, для таких кристаллов не наблюдается спонтанный боковой рост.

Напротив, для сплавов на основе никелида титана реализуются мартенситные превращения с эффектом памяти формы (ЭПФ), для которых типичны не только образование новых кристаллов в процессе охлаждения, но и боковой рост [4]. МП в сплавах с ЭПФ имеют менее ярко выраженные признаки переходов I рода, естественно считать, что такие сплавы обладают меньшей устойчивостью исходной фазы, чем γ -фаза. По-видимому, данное обстоятельство и является основной причиной отсутствия бокового роста кристаллов α -мартенсита. В пользу этого свидетельствуют эксперименты [5], в которых наблюдался боковой рост тонкопластинчатых кристаллов α -мартенсита, но не в процессе охлаждения, а при наличии внешних растягивающих напряжений. Схематически данный эффект отражен на рис. 1, являющемся частью рис. 7 в [5].

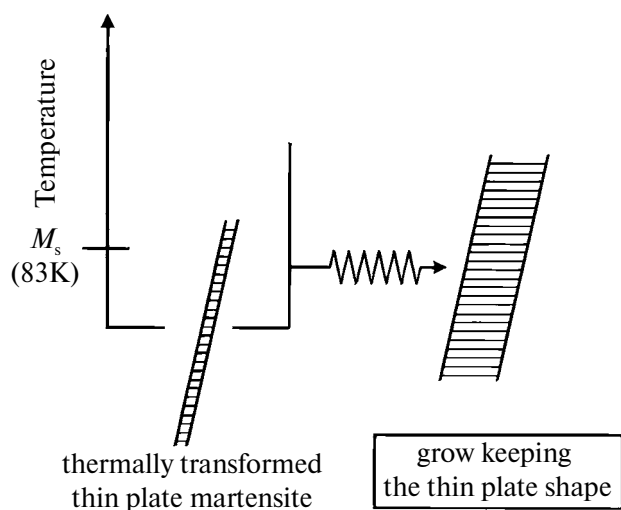


Рис. 1. Схема бокового роста тонкопластинчатого мартенсита в сплаве Fe–31Ni–10Co–3Ti, вызванного напряжением растяжения при температуре $M_s = 83\text{ K}$ (часть рис. 7 в [5]).

Важно, что скорость формирования мидрибов кристаллов α -мартенсита является сверхзвуковой. Это безальтернативно указывает на существование динамического управляющего волнового процесса (УВП), распространение которого несет пороговую деформацию и обеспечивает кооперативность МП (см., напр., [6, 7]).

В связи с полнотой описания как морфологических, так и кинетических особенностей роста отдельных мартенситных кристаллов, динамический подход сохраняет свою актуальность применительно к описанию спонтанных (при охлаждении) МП в образцах с относительно крупными зернами (как и в монокристаллах). Поэтому современные работы в области МП концентрируют внимание на протекание МП в экстремальных условиях (например, при интенсивных внешних деформациях и высоких внешних давлениях (см. [8])) при проявлении ярких комбинационных эффектов (как в случае сплавов Гейслера [9]) в ультрамелкозернистых образцах. Разумеется, продолжаются исследования структурных особенностей практически с атомарным разрешением (см., напр., [10]) фазовых составов и обсуждение потенциальных возможностей протекания МП в многокомпонентных сплавах (в частности, в так называемых высокоэнтропийных сплавах [11]).

В настоящей работе внимание уделяется развитию динамического подхода применительно к классическому варианту γ – α -МП в сплавах железа.

Заметим, что в рамках динамической теории МП макроскопические морфологические признаки успешно описываются как для α -мартенсита, так и для мартенсита в сплавах с ЭПФ [12]. Поэтому целью работы является выяснение возможности динамического описания и бокового роста кристаллов мартенсита.

СХЕМА ВОЛНОВОГО УПРАВЛЕНИЯ РОСТОМ КРИСТАЛЛА МАРТЕНСИТА

Напомним для удобства читателей кратко основные выводы динамической теории МП.

1. Рост кристалла стартует с возникновения начального возбужденного состояния (НВС). НВС имеет форму вытянутого прямоугольного параллелепипеда, ребра которого коллинеарны собственным векторам ξ_i ($i = 1, 2, 3$) тензора деформации $\hat{\epsilon}$ упругого поля дислокационного центра зарождения (ДЦЗ). Причем вытянутая ось параллелепипеда выбирается вдоль оси ξ_3 , соответствующей близкому к нулю собственному значению $\epsilon_3 \approx 0$ тензора $\hat{\epsilon}$. Поперечные ориентации НВС вдоль ξ_1 и ξ_2 соответствуют разным знакам собственных значений $\epsilon_1 > 0$, $\epsilon_2 < 0$ тензора

ê. Областям локализации НВС отвечают экстремальные значения деформаций.

2. НВС возникает при переохлаждении ниже точки T_0 в результате быстрых синхронных смещений атомов к новым положениям равновесия в области НВС. Такой кооперативный скачок атомов сопровождается возбуждением колебаний, порождающих УВП. УВП наследует информацию о характере упругого поля ДЦЗ в области НВС. УВП нарушает симметрию исходной фазы и формирует “канал превращения”. Релаксация атомной решетки внутри канала превращения приводит к финальным деформациям и наблюдаемой совокупности морфологических признаков.

3. Описание тонкой структуры двойников превращения достигается при включении в состав УВП, наряду с относительно длинноволновыми парами волн (l -волны), относительно коротковолновых смещений (s -волны).

4. Принципиальное упрощение анализа морфологии кристаллов достигается за счет того, что для описания ориентации габитусной плоскости (ГП) достаточно знания только l -волн. При простейшем варианте нормаль \mathbf{N} к ГП задается кинематической формулой:

$$\mathbf{N}_W \parallel \mathbf{n}_2 \pm \varepsilon \mathbf{n}_1, |\mathbf{n}_{1,2}| = 1, \varepsilon = v_1/v_2, \quad (1)$$

$$\mathbf{n}_1 = \xi_1, \mathbf{n}_2 = \xi_2, \quad (2)$$

где индекс W явно указывает на волновое описание, $\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2$ — единичные волновые нормали пары l -волн, имеющих скорости $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2$, а выбор (2) соответствует приближению продольных волн, удобному при качественных оценках. ГП “замечается” линией пересечения фронтов волн, движущейся со сверхзвуковой скоростью \mathbf{v} , равной векторной сумме скоростей \mathbf{v}_1 и \mathbf{v}_2 :

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2. \quad (3)$$

В результате НВС также распространяется со скоростью \mathbf{v} , замечая пластинообразную область, как это схематически изображено на рис. 2.

5. Ориентацию габитуса можно выразить также через деформации растяжения и сжатия:

$$\mathbf{N}_D \parallel \xi_2 \pm k \xi_1, |\xi_{1,2}| = 1, \quad (4)$$

$$k = \frac{1 - |\varepsilon_2| \left(\frac{\varepsilon_1 (2 + \varepsilon_1)^{\frac{1}{2}}}{|\varepsilon_2| (2 - |\varepsilon_2|)} \right)}{1 + \varepsilon_1}, \quad (5)$$

в (4) индекс D указывает на задание ориентации нормали к габитусу как инвариантной плоскости при плоской деформации типа “растяжения–сжатия”.

6. Поскольку волны несут пороговую деформацию, естественно отождествить \mathbf{N}_W и \mathbf{N}_D ,

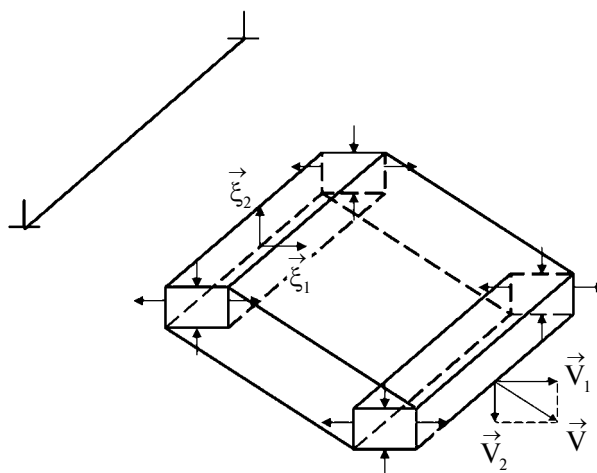


Рис. 2. Волновая схема формирования прообраза мартенситной пластины.

полагая $\mathbf{N}_W = \mathbf{N}_D = \mathbf{N}$. Тогда, сравнивая (1) и (2) с (4) и (5) и учитывая, что для пороговых деформаций $\varepsilon_{1,2} \ll 1$, получаем соотношение между отношениями скоростей волн и деформаций:

$$\varepsilon = k \approx \sqrt{|\varepsilon_1| |\varepsilon_2|}^{-1}. \quad (6)$$

7. Переход материала в области канала превращения (рис. 3а) в конечное состояние (рис. 3б), при условии сохранения ориентации ГП и макроскопической сплошности, сопровождается разворотом решетки и макросдвигом. Решетка внутри канала теряет устойчивость в точках контакта диагонали (с направлением \mathbf{d}) сечения параллелепипеда по отношению к плоской деформации сжатия–растяжения. В результате решетка внутри канала испытывает стесненный поворот на угол φ , отраженный на рис. 3б изменением ориентации \mathbf{d} на \mathbf{d}' .

ДИНАМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ПОСЛОЕВОГО РОСТА ГРАНЕЙ КРИСТАЛЛА, ВКЛЮЧАЯ БОКОВОЙ РОСТ

Основная идея, позволяющая распространить изложенный динамический механизм формирования кристалла на описание роста граней возникшего кристалла, заключается в сопоставлении каждой грани кристалла дислокационной петли, обрамляющей данную грань. Такие петли можно рассматривать как новые ДЦЗ*, полагая, что вектор Бюргерса \mathbf{b}^* коллинеарен направлению макросдвига образовавшегося кристалла.

Проиллюстрируем сказанное на примере формирования слоя с расчетной (в приближении продольных волн) нормалью:

$$\mathbf{N} \parallel [0.171867 \ 0.832798 \ 0.526221]. \quad (7)$$

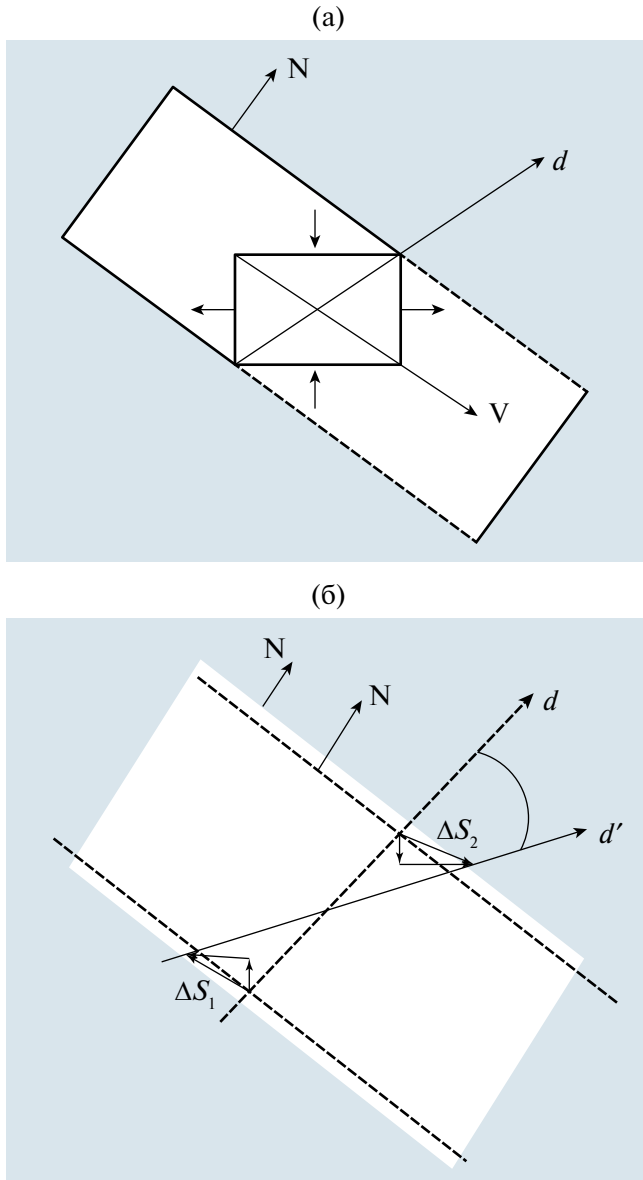


Рис. 3. Фрагменты, демонстрирующие: а – сечение плоского канала превращения, образующегося при распространении УВП. Величины относительно малых пороговых деформаций не отражены; б – поворот материала на угол φ и появления деформации чистого сдвига ($\Delta S_1 = -\Delta S_2$) при финишных деформациях в случае положительного объемного эффекта.

Нормаль (7) в приближении целочисленных индексов близка к [3 14 9]. Заметим, что ГП (3 14 9) тонкопластинчатого кристалла составляет $\approx 1.2^\circ$ с (3 15 10), а ГП (3 15 10) приближенно соответствует экспериментальным данным Гренингера–Трояно [13]. При расчете \mathbf{N} были использованы упругие модули (в ГПа) $C_L = 218$, $C' = 27$, $C_{44} = 112$, найденные в [14] для сплава Fe–31.5%Ni при температуре $M_s = 239$ К. Рассматривался ДЦЗ с вектором Бюргерса $\mathbf{b} \parallel [01-1]$ и сегментами $\Lambda_1 \parallel [11-2]$,

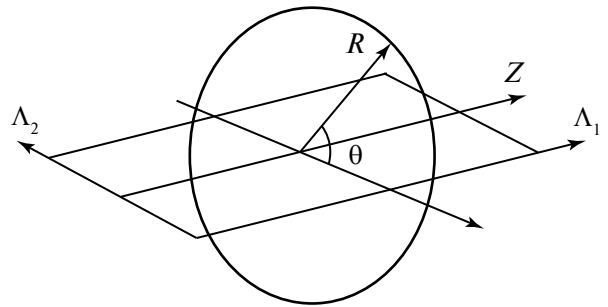


Рис. 4. Параметры цилиндрической системы координат с привязкой к дислокационной петле: Λ_1, Λ_2 – направления сегментов петли, ось Z коллинеарна сегменту Λ_1 , угол θ отсчитывается от плоскости петли.

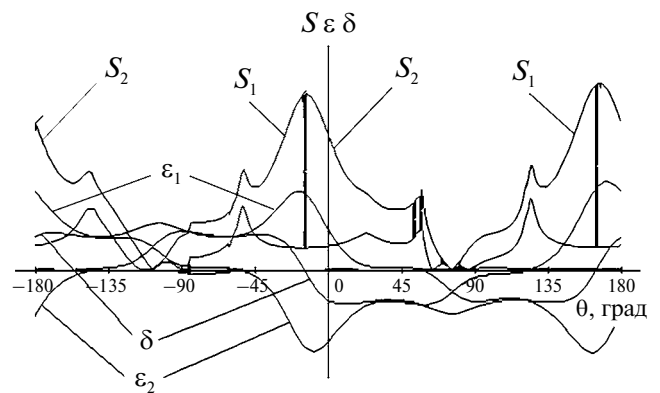


Рис. 5. Зависимость от угла θ величины сдвига S , деформаций $\epsilon_{1,2}$, относительного изменения объема δ , при $Z = 0$, $R = 200a$ (a – параметр решетки аустенита; начало отсчета – центр сегмента Λ_1 , вертикальные линии разделяют области доминирования сдвигов S_1 либо S_2 , все характеристики относятся к ДЦЗ в форме петли, обрамляющей габитус, но символ (*) опущен).

$\Lambda_2 \parallel [111]$, имеющими длины (в параметрах решетки a) $L_1 = 7000$, $L_2 = 10000$. Нормали (7) в цилиндрической системе координат (выбор начала отсчета в центре Λ_1) соответствует угол $\theta \approx 116^\circ$ и $R = 1200$.

С позиций динамической теории МП в качестве ДЦЗ*, обрамляющего ГП, естественно выбрать прямоугольную петлю с сегментами $\Lambda_1^* \parallel \xi_3$ и $\Lambda_2^* \parallel \mathbf{v}$, где ξ_3 и \mathbf{v} определяются из анализа упругого поля исходного ДЦЗ. Тогда кристаллам с ГП (7) можно сопоставить:

$$\Lambda_1^* \parallel [0.949954 \ 0.001357 - 0.312385],$$

$$\Lambda_2^* \parallel [-0.260868 \ 0.553574 - 0.790887],$$

$$\mathbf{b}^* \parallel [0.214711 - 0.708892 \ 0.671841].$$

Ряд характеристик упругого поля ДЦЗ* при сохранении значений $L_{1,2}$ в цилиндрической системе координат (см. рис. 4) в удобном для восприятия масштабе представлен на рис. 5. При

этом во избежание перегрузки обозначений символ (*) подразумевается, но не используется.

Предпочтение отдается локализации НВС в областях углов θ , близких к $\pm 180^\circ$, для которых, наряду с большими значениями S_2 , наибольшие положительные значения имеет и δ . Отбираемая ориентация нормали к поверхности слоя $N^* \parallel [0.151942 \ 0.833740 \ 0.530841]$ близка [2 11 7]. Поскольку угол между N^* и нормалью (7) мал ($\approx 1.23^\circ$), можно считать согласие с ожидаемым результатом вполне удовлетворительным. Возникающее направление макросдвига $S^* \parallel [0.210347 \ -0.693324 \ 0.689243]$ близко к b^* , а ориентация $\xi_3^* \parallel [0.959100 \ 0.005396 \ -0.283016]$ близка к Λ_1^* , так что и приращение следующего слоя сохраняет ориентацию, практически совпадающую с ГП.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно динамической теории МП, представляется совершенно естественным формирование обрамляющих габитус прямоугольных дислокационных петель, играющих роль ДЦЗ*. За счет увеличения удельного объема (при γ - α -МП) область аустенита, прилегающая к возникшему кристаллу мартенсита, испытывает деформацию сжатия, что препятствует образованию НВС*, порождающему боковой рост, поскольку область возникновения НВС* должна характеризоваться положительным значением удельного объема. Поэтому возбуждение в области НВС* и связанный с НВС* управляющий волновой процесс УВП* могут возникнуть, если упругое поле дислокационной петли способно привести к результирующему положительному изменению удельного объема δ в аустените. Учитывая, что вектор Бюргерса b^* связан с макросдвигом, можно ожидать, что величина b^* существенно превысит параметр решетки. Поскольку, согласно [5], растяжение 1% достаточно для запуска бокового роста, естественно полагать, что величина деформации $\epsilon^* \approx b^*/2\pi R$ будет того же порядка. Тогда при $R = 200 a$ и $\epsilon^* = 10^{-2}$ получаем $b^* = 2\pi R \cdot \epsilon^* = 6.3 \cdot 200 a \cdot 10^{-2} = 12.6 a = b_1^*$.

По-видимому, данная оценка выглядит приемлемой для случая кристалла, не выходящего на поверхность образца. При этом следует иметь в виду, что кристалл находится в сжатом состоянии. В результате деформация формы характеризуется относительно небольшой величиной макросдвига $\tan \psi$. Вектор b_1^* относится к ядру дислокации супердислокационного типа, но распределенному в объеме. Такие носители кристаллографического сдвига для краткости

названы кристонами (см., напр., [15]). Выход же кристаллов на поверхность образца сопровождается образованием поверхностного рельефа, явно отражающего наличие макросдвига. Поэтому оценку b^* можно провести на основе параметров такого рельефа. Например, при величине сдвига $\tan \psi \sim 0.1$ и толщине тонкопластинчатых кристаллов $d \sim 0.1 \text{ мкм} \sim 300 a$ оценка дает $b^* \sim \tan \psi \cdot d \sim 30 a = b_2^*$. Превышение b_2^* над b_1^* вполне ожидаемо, поскольку, как уже отмечалось, b_1^* относится к случаю, когда состояние возникшего кристалла мартенсита и окружающего аустенита является упруго-напряженным, а сдвиг заторможенным. Достаточно подробно дислокационная модель макросдвига представлена в [16].

Образование отдельных слоев мартенсита, параллельных габитусной плоскости, может вести к формированию стопок параллельных кристаллов, разделенных слоями искаженного аустенита. Такие стопки, например, хорошо известны для пакетного мартенсита с габитусами, близкими к {557}. Однако процесс пространственного масштабирования [17] начального возбужденного состояния в упругом поле ДЦЗ* способен обеспечить смыкание возникающих слоев, обеспечивая быстрый боковой рост кристалла.

Разумеется, сценарий быстрого бокового роста кристалла является потенциально возможным и не исключает другие варианты. Как отмечалось в [2], при изотермической выдержке тонкопластинчатые кристаллы α -мартенсита, инициированные действием сильного магнитного поля, могут утолщаться за счет прорастания тонких двойников превращения.

Боковой рост мартенситного кристалла в сплавах с ЭПФ, обладающих меньшими значениями финальных деформаций, не требует приложения внешних напряжений и может протекать как в быстром, так и в термоупругом вариантах. Случаю предельно тонких (порядка a) слоев бокового приращения кристалла соответствуют коротковолновые смещения, обладающие сильным затуханием. Поэтому рост толщины кристалла, визуально воспринимаемый как непрерывный процесс, происходит за счет дискретных скачков с относительно продолжительными паузами. Такая динамическая картина, по сути, соответствует давно введенному в феноменологическую теорию понятию “дислокация превращения”, которое естественно сопоставляется с предельно узким фронтом превращения.

Заметим, что получение точного совпадения рассчитанного габитуса слоя с исходным габитусом легко достигается при учете квазипродольности l -волн. Однако в этом нет необходимости,

учитывая, что различия габитусов (3 14 9) и (2 11 7) укладываются в погрешность измерения ориентаций плоскостей. Таким образом, использованное выше приближение продольных волн является достаточным для демонстрации возможностей динамической теории МП при описании бокового роста кристалла мартенсита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Боковой рост мартенситного кристалла (как и любой другой грани) может протекать быстрым кооперативным путем, аналогичным динамическому сценарию возникновения исходного кристалла. При этом роль дислокационного центра зарождения играет прямоугольная дислокационная петля, обрамляющая габитусную плоскость, характеризующая вектором Бюргерса, который задается макросдвигом.

Авторы признательны участникам LXVIII Международной научной конференции “Актуальные проблемы прочности” (Витебск-24) за обсуждение части результатов работы.

Авторы данной работы 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. 238 с.
2. Счастливцев В.М., Калетина Ю.В., Фокина Е.А. Мартенситное превращение в магнитном поле. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 322 с.
3. Кащенко М.П., Кащенко Н.М., Чащина В.Г. Вырожденная структура двойников превращения и монокристалличность части тонкопластинчатого мартенсита, инициированного сильным магнитным полем // Изв. РАН. Механика твердого тела. 2020. № 1. С. 9–20.
4. Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Предпосредительные явления и мартенситные превращения. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 368 с.
5. Shibata A., Murakami T., Morito Sh., Furuhara T., and Maki T. The Origin of Midrib in Lenticular Martensite // Mater. Trans. 2008. V. 8. № 6. P. 1242–1248.
6. Кащенко М.П. Волновая модель роста мартенсита при γ - α превращении в сплавах на основе железа. М. — Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, ИИКТ, 2010. 280 с.
7. Кащенко М.П., Чащина В.Г. Динамическая модель сверхзвукового роста мартенситных кристаллов // УФН. 2011. Т. 181. № 4. С. 345–364.
8. Levitas V.I. Recent In Situ Experimental and Theoretical Advances in Severe Plastic Deformations, Strain-Induced Phase Transformations, and Microstructure Evolution under High Pressure // Mater. Trans. 2023. V. 64. No. 8. P. 1866–1878. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MT-MF2022055>
9. Pushin V.G., Kuranova N.N., Marchenkova E.B., and Pushin A.V. Deformation-Induced Atomic Disorder and bcc \rightarrow fcc Transformation in Heusler Alloy Ni₅₄Mn₂₁Ga₂₅ Subjected to Megaplastic Deformation by High Pressure Torsion // Phys. Met. Metal. 2020. V. 121. No. 4. P. 330–336.
10. Tyc O., Iaparova E., Molnárová O., Heller L., Šittner P. Stress induced martensitic transformation in NiTi at elevated temperatures: Martensite variant microstructures, recoverable strains and plastic strains // Acta Mater. 2024. V. 279. P. 120287.
11. Singh P., Picak S., Sharma A., Chumlyakov Y., Arroyave R., Karaman I., Johnson D.D. Martensitic Transformation in Fe_(x)Mn_(80-x)Co₍₁₀₎Cr₍₁₀₎ High-Entropy Alloy // Physical Review Letters. 2021. V. 127. P. 115704. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.127.115704>
12. Кащенко М.П., Чащина В.Г. Описание морфологических признаков при В2 – В19 мартенситном превращении в рамках концепции управляющего волнового процесса // Физич. мезомеханика. 2014. Т. 17. № 4. С. 69–76.
13. Greninger A.B., Troiano A.R. The mechanism of martensite formation // Metal. Trans. 1949. V. 185. P. 590–598.
14. Haush G., Warlimont H. Single crystalline elastic constants of ferromagnetic centered cubic Fe–Ni invar alloys // Acta Met. 1973. V. 21. P. 400–414.
15. Кащенко М.П., Теплякова Л.А., Джемилев К.Н., Чащина В.Г. Условия генерации кристонов и интерпретация кривой σ – ϵ для монокристаллов Ni₃Fe // ФММ. 1999. Т. 88. № 3. С. 17–21.
16. Kashchenko M.P., Teplyakova L.A., Chashchina V.G. Peierls Stress for [112h]{hhl} Shear in the FCC lattice // Phys. Met. Metal. 2000. V. 90. № 1. P. 21–26.
17. Кащенко М.П., Кащенко Н.М., Чащина В.Г. Динамическая модель пространственного масштабирования начального возбужденного состояния при реконструктивных мартенситных превращениях // ФММ. 2021. Т. 122. № 9. С. 895–901.

DYNAMIC MECHANISM OF LATERAL GROWTH OF THIN-LAMELLAR MARTENSITE CRYSTALS IN IRON-NICKEL ALLOYS UNDER EXTERNAL TENSILE STRESS

N. M. Kashchenko^{1,3,*}, M. P. Kashchenko^{1,2}, and V. G. Chashchina^{1,2}

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

²*Ural State Forestry Engineering University, Ekaterinburg, 620100 Russia*

³*Ufa University of Science and Technology, Ufa, 450076 Russia*

*e-mail: nad.kashenko@yandex.ru

Within the framework of the dynamic theory of martensitic transformations, the possibility of cooperative growth of the faces of the resulting crystal is discussed using the example of the formation of a layer parallel to the habit plane. This growth is comparable to the lateral crystal growth typical of shape memory alloys, but not typical of α -martensite in iron alloys upon simple cooling. However, under conditions of external tensile stress, rapid lateral growth of thin-lamellar α -martensite crystals was observed. It is shown that the formation of a layer parallel to the habit plane is similar to the formation of the original crystal. The functions of the dislocation nucleation center (DNC*) for this layer are performed by a dislocation loop framing the habit plane with the Burgers vector \mathbf{b}^* , and \mathbf{b}^* is specified by the macroshift in the initial crystal. An example of a crystal with a habit close to (3 14 9) is considered. The results of calculation of the elastic field of the DNC* loop are presented using data on the elastic moduli of the Fe–31.5%Ni alloy at a temperature $M_s = 239$ K. In the approximation of longitudinal waves for a pair of relatively long-wave components in the control wave process, the practical coincidence of the layer habit with the initial habit is demonstrated. The value of b^* has been estimated.

Keywords: martensitic transformations, dynamic theory, habit planes, dislocation nucleation centers, initial excited state, controlling wave process, lateral growth

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.21

СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В НАНОСТРУКТУРАХ ЗОЛОТА

© 2025 г. Е. Р. Созыкина^{а, *}, С. А. Созыкин^а

^аЮжно-Уральский государственный университет, пр-т Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

*e-mail: sozykinaer@susu.ru

Поступила в редакцию 07.09.2024 г.

После доработки 18.12.2024 г.

Принята к публикации 26.12.2024 г.

Сообщается о влиянии учета спин-орбитального взаимодействия на атомную и электронную структуру $0D$ (кластеры), $1D$ (золотые нанотрубки) и $2D$ (монослой) золота. Актуальность работы заключается в том, что с одной стороны, золотые наноструктуры находят широкое применение, в частности в сенсорики и медицине, с другой стороны, из-за ограниченности вычислительных ресурсов при теоретическом изучении таких объектов исследователи могут пренебрегать некоторыми эффектами и важно понимать, какие ошибки могут быть связаны с таким пренебрежением. Исследование проведено на большом наборе объектов: шесть изомеров кластера Au_{25} , золотые нанотрубки девяти разных радиусов и плоском монослое золота, что позволило комплексно оценить влияние спин-орбитального взаимодействия. Было показано, что энергии когезии всех золотых нанотрубок, кроме самой тонкой из рассмотренных, лежат в диапазоне от энергии когезии золотых нанокластеров до энергии когезии монослоя золота. Учет спин-орбитального взаимодействия приводит к уменьшению межатомных расстояний $Au-Au$ и изменению электронной структуры нанобъектов золота. При этом для нанокластеров возможно существенное изменение положения энергетических уровней, отражающее изменение структуры кластера. Для нанотрубок и голдена вблизи уровня Ферми происходит лишь расщепление энергетических уровней.

Ключевые слова: голден, золотая нанотрубка, кластер Au_{25} , DFT, зонная структура, спин-орбитальное взаимодействие

DOI: 10.31857/S0015323025020107, **EDN:** AYRMMZ

ВВЕДЕНИЕ

Интерес исследователей к наноматериалам на основе золота связан с широким спектром возможностей их практического использования, особое место среди которых занимают сенсорики и медицинские приложения [1, 2]. Золото на наномасштабе может быть структурировано по-разному: нанокластеры, нанопроволоки [3], плоское монослойное золото (голден) [4].

Кластеры золота находят применение в усилении поверхностью спектров комбинационного рассеяния [5], что позволяет рассматривать их как сенсоры [6]. Помимо нестабилизированных кластеров золота большое внимание в последнее время привлекают их стабилизированные аналоги, активно используемые, например, в реакциях выделения водорода [7] и реакциях восстановления кислорода [8]. Дело в том, что атомная структура кластеров золота и их электронная структура [9] оказываются существенным

образом зависящими от химического окружения (наличия стабилизирующих фрагментов), и нет никаких оснований полагать, что свойства кластеров остаются неизменными при стабилизации. Изменяются свойства кластеров и при взаимодействии друг с другом: отклик отдельных кластеров на внешние воздействия может быть усилен вследствие формирования сверхструктур [10].

Золотые нанопроволоки находят применение в носимой биоэлектронике и в качестве токопроводящих каналов [11]: нанопроволоки позволяют сформировать более качественный контакт металл–полимер по сравнению с золотой фольгой за счет большей площади контакта [12]. Ориентированные вертикально подложке массивы золотых нанопроволок используются для высокочувствительного детектирования патогенов с использованием метода поверхностно-усиленной спектроскопии комбинационного рассеяния [13]. В работе [14] сообщается об

изготовлении переключателей и тензодатчиков на основе золотых нанопроводов. Золотые наноструктуры активно используются совместно с углеродными материалами. Графитовые электроды, модифицированные дендритными золотыми наноструктурами, могут использоваться как сенсор глюкозы [15]. Углеродные нанотрубки, функционализированные золотыми нанонитями, применяются для детектирования бисфенола А [16]. Функционализированные многостенные углеродные нанотрубки, декорированные наночастицами золота, могут выступать в роли сильнодействующих антибактериальных материалов [17].

Золото, как и ряд других элементов [18, 19], может существовать в форме нанотрубок [20, 21], являющихся частным случаем нанопроволок. Недавно было экспериментально получено двумерное золото [4], возможность получения которого долгое время была под вопросом. Из-за относительно слабых связей между атомами золота в нанотрубках и голдене они не рассматриваются в качестве упрочняющей фазы в композитах, как это имеет место в случае углеродных нанотрубок [22, 23]. Таким образом, на сегодняшний день достоверно можно говорить о существовании золота в нуль-, одно- и двумерном состоянии. При компьютерном моделировании свойств таких объектов широко используются квантово-химические программы, реализующие теорию функционала плотности.

В рамках теории функционала электронной плотности были изучены колебательные спектры [24], электронная структура [25–27], электрическая проводимость [25, 28] одностенных золотых нанотрубок (ОЗНТ) и адсорбция атомов ОЗНТ [27] и молекул голденом [30]. Исследована зависимость электронной структуры ОЗНТ от механических деформаций [28, 31]. В работе [32] показано, что кластеры золота из 24 атомов и более в ряде случаев обладают поллой каркасной структурой, похожей на нанотрубки.

Для “тяжелых” элементов, к которым относится золото, в DFT расчетах следует учитывать релятивистские поправки и спин-орбитальное взаимодействие. Учет спин-орбитального взаимодействия в изомерах кластера Au_{13} увеличивает разницу энергий между плоскими и “объемными” изомерами и приводит к сокращению длин связей [33].

В работе [34] при обсуждении зонной структуры голдена говорится о сильном спин-орбитальном взаимодействии, но оно не проиллюстрировано. В работе [27] упоминается о возможности учета спин-орбитального взаимодействия, но указаний на его использование

для расчета зонной структуры голдена нет. Между тем зонные спектры голдена, приведенные в работах [34] и [27], заметно отличаются. К сожалению, в упомянутых работах использованы разные инструменты моделирования и невозможно отнести наблюдаемые отличия к влиянию спин-орбитального взаимодействия.

Ранее нами проведены исследования золотых нанотрубок как в рамках теории функционала плотности [35, 36], так и путем аналитического решения уравнений модели Хаббарда [37]. Цель настоящей работы состоит в определении влияния спин-орбитального взаимодействия на электронную структуру золота пониженной размерности: кластеров, нанотрубок и плоского монослоя золота.

МОДЕЛИ И МЕТОД

Объектами моделирования выступали кластеры из 25 атомов золота $Au_{25,m}$, где $m = 1–6$, золотые нанотрубки с зеркальной симметрией $(n, 0)$, где $n = 3–10$, двумерное золото – голден. На рис. 1 показаны их атомные структуры. В качестве стартовой конфигурации кластеров рассматривали пять структур кластера Au_{25} из работы [30] ($m = 1–5$) и золотая основа стабилизированного кластера [7] ($m = 6$).

Моделирование выполнено методом функционала электронной плотности, реализованным в программе VASP [38], использующей базис плоских волн. Энергию отсечки базиса плоских волн выбирали равной 600 эВ. Использовали PAW псевдопотенциал и обменно-корреляционный функционал PBE.

Программа VASP предполагает наличие периодических граничных условий. Для случая кластеров размер простой кубической расчетной ячейки составлял $2.5 \times 2.5 \times 2.5$ нм. Расчетную ячейку для моделирования нанотрубок выбирали прямоугольной с параметром трансляции 2.5 нм в направлениях, перпендикулярных оси нанотрубки.

Расчетная ячейка для голдена была гексагональной с параметром трансляции 2.5 нм в направлении, перпендикулярном плоскости голдена. Не указанные выше параметры трансляции определяли для каждой модели независимо из условия минимума полной энергии.

При разбиении обратного пространства по схеме Монкхорста–Пака для указанных выше направлений с параметром трансляции 2.5 нм брали по одной k -точке. В направлении оси нанотрубок брали 61 k -точку. Для голдена сетку в обратном пространстве задавали разбиением $51 \times 51 \times 1$ точек.

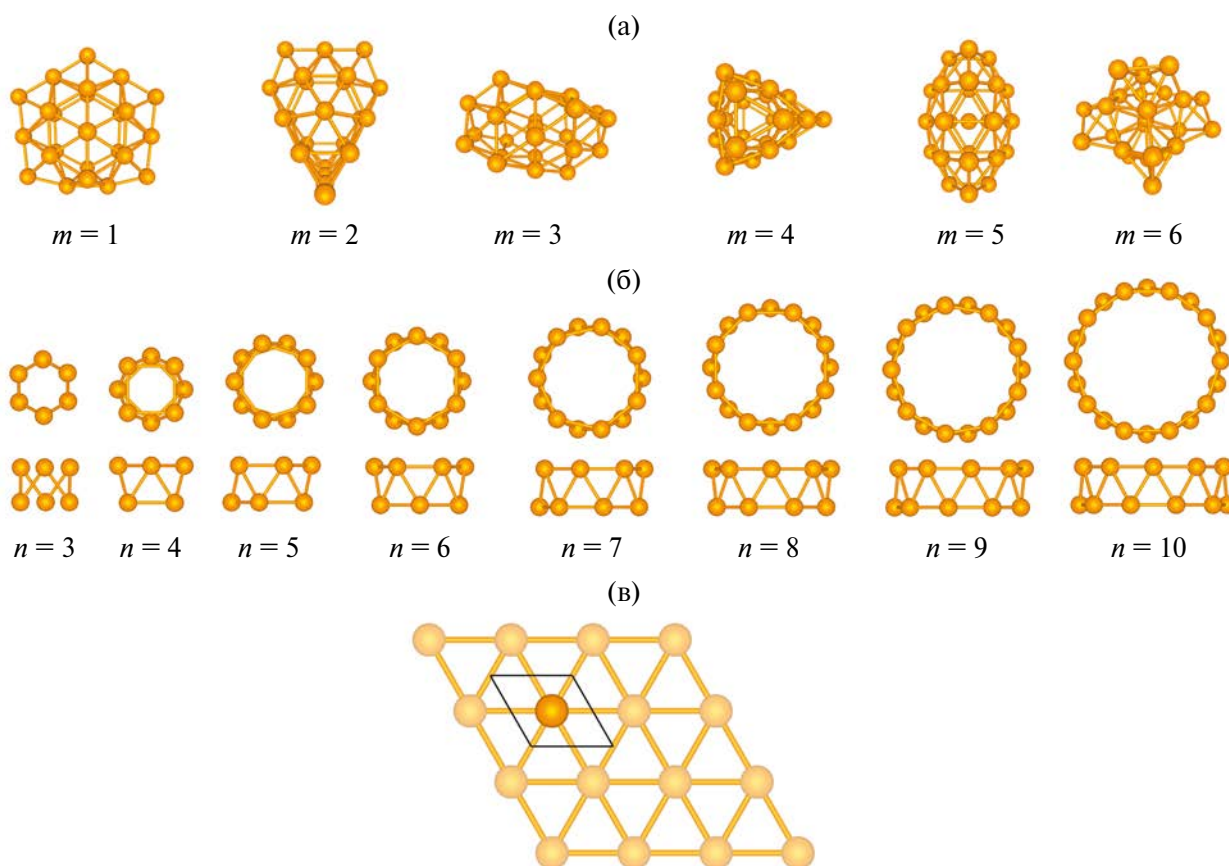


Рис. 1. Модели (а) кластеров $\text{Au}_{25,m}$, где $m = 1-6$, (б) ОЗНТ с индексами хиральности $(n, 0)$, $n = 3-10$ и (в) голдена.

Стартовые атомные структуры золотых нанотрубок и голдена, иллюстрации всех моделей получены с помощью программы GUI4dft [39]. Для построения зонной структуры использована программа sumo [40].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку рассматриваемые в данной работе кластеры из атомов золота состоят из одинакового количества атомов, оценивать их относительную энергетическую привлекательность можно по полной энергии. Рассчитанные относительные полные энергии изомеров Au_{25} приведены на рис. 2. Из рисунка видно, что несмотря на существенное отличие использованного нами подхода к моделированию, относительные энергии изомеров $\text{Au}_{25,1}$, $\text{Au}_{25,2}$ и $\text{Au}_{25,4}$ согласуются количественно. Для изомеров $\text{Au}_{25,3}$ и $\text{Au}_{25,5}$ отличие составляет 40%. Это можно объяснить тем, что энергия изомеров $\text{Au}_{25,1}$, $\text{Au}_{25,2}$, $\text{Au}_{25,4}$ понижается приблизительно на одинаковую величину при оптимизации структуры без ограничений по симметрии, а для изомеров $\text{Au}_{25,3}$ и $\text{Au}_{25,5}$ заметных изменений энергии в ходе оптимизации структуры не наблюдается. Относительные энергии

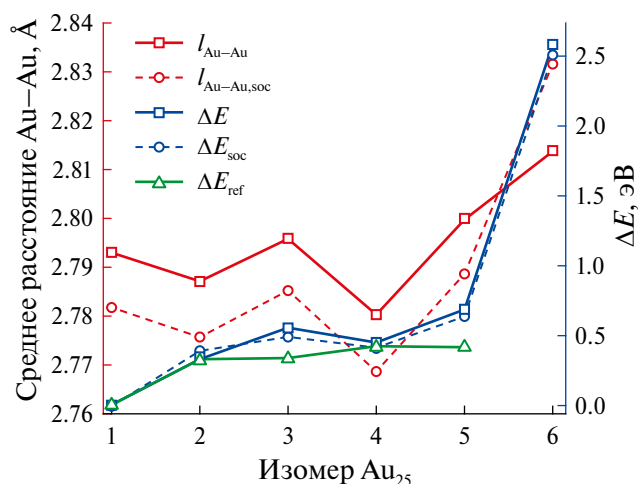


Рис. 2. Средние межатомные расстояния $l_{\text{Au-Au}}$ и относительные энергии ΔE изомеров Au_{25} . Индекс “soc” относится к результатам, полученным при учете спин-орбитального взаимодействия. ΔE_{ref} — относительные энергии соответствующих стартовых конфигураций кластеров согласно [32].

изомеров $\text{Au}_{25,m}$ для $m = 1-5$ в разы меньше соответствующей величины, рассчитанной для кластера $\text{Au}_{25,6}$. Это означает, что структура, полученная оптимизацией “ядра” стабилизированного

лигандами кластера золота, действительно энергетически невыгодна. Она является метастабильной, поскольку в процессе оптимизации не происходит перехода в какой-либо другой изомер.

Средние межатомные расстояния (среди не превышающих 3 Å) для большинства изомеров Au_{25} уменьшаются при учете спин-орбитального взаимодействия, но не более чем на 0.6 % (рис. 2). Менее чем на 0.4 % изменяется равновесный период трансляции нанотрубок и голдена. Подобное поведение межатомных расстояний наблюдается и в изомерах Au_{13} [33]. Отметим, однако, что увеличение среднего межатомного расстояния для изомера $\text{Au}_{25,6}$ означает не удлинение связей, а увеличение их количества за счет попадания в анализируемый диапазон расстояний большего числа пар атомов. При этом для трех из шести изомеров ($m = 3, 5, 6$) спин-орбитальное взаимодействие привело к уменьшению разнообразия длин связей, что можно отнести к повышению степени симметричности структуры.

Для оценки энергетической стабильности каждой модели рассчитывали энергию когезии E_{coh} и образования E_{form} :

$$E_{\text{coh}} = \frac{nE_{\text{at}} - E_{\text{model}}}{n},$$

$$E_{\text{form}} = \frac{E_{\text{model}} - n\mu}{n},$$

где E_{model} — энергия расчетной ячейки, n — количество атомов в расчетной ячейке, E_{at} — энергия одного изолированного атома золота, μ — химический потенциал, принимаемый равным энергии одного атома в ГЦК-кристалле золота. Рассчитанные энергии когезии и образования с учетом спин-орбитального взаимодействия приведены в табл. 1. На рис. 3 приведено сравнение энергий образования полученных с учетом и без учета спин-орбитального взаимодействия.

Из табл. 1 видно, что все полученные энергии когезии меньше энергии когезии ГЦК-золота 3.20 эВ [32]. Среди исследованных нами золотых наночастиц максимальной энергией когезии обладает голден, который можно представить золотой нанотрубкой бесконечно большого радиуса. Несмотря на то что в работе рассмотрены нанотрубки относительно небольшого радиуса (до 4.4 Å), энергия когезии самой толстой нанотрубки меньше энергии когезии голдена всего на 3%. Энергии когезии изомеров Au_{25} сопоставимы с энергией когезии самых тонких из рассмотренных нами нанотрубок.

При учете спин-орбитального взаимодействия энергия когезии для всех рассмотренных в данной работе золотых наночастиц возрастает приблизительно на 0.1 эВ. Для золотых

Таблица 1. Энергии когезии E_{coh} и образования E_{form} золотых нанобъектов

Объект	E_{coh} , эВ	E_{form} , эВ
$\text{Au}_{25,1}$	2.47	0.70
$\text{Au}_{25,2}$	2.46	0.71
$\text{Au}_{25,3}$	2.45	0.71
$\text{Au}_{25,4}$	2.46	0.71
$\text{Au}_{25,5}$	2.45	0.72
$\text{Au}_{25,6}$	2.37	0.80
ОЗНТ (3, 0)	2.38	0.79
ОЗНТ (4, 0)	2.50	0.66
ОЗНТ (5, 0)	2.63	0.53
ОЗНТ (6, 0)	2.72	0.45
ОЗНТ (7, 0)	2.72	0.45
ОЗНТ (8, 0)	2.78	0.38
ОЗНТ (9, 0)	2.80	0.37
ОЗНТ (10, 0)	2.80	0.36
Голден	2.89	0.28

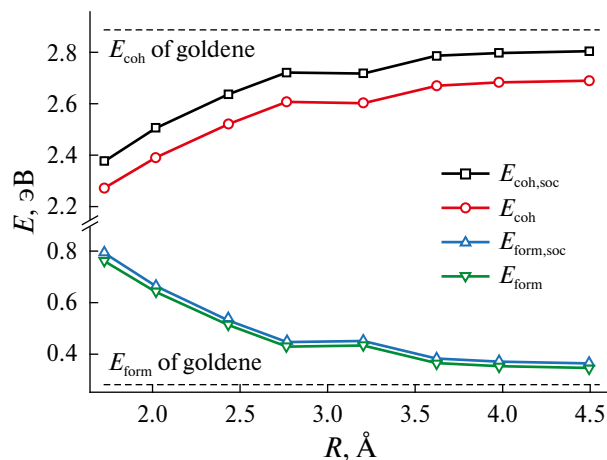


Рис. 3. Энергии когезии и образования золотых нанотрубок как функция их радиуса.

нанотрубок это показано на рис. 3. Аналогичные рассуждения можно было привести на основании анализа энергии образования рассмотренных нами золотых нанобъектов.

В работе [33] сообщается о том, что спин-орбитальное взаимодействие существенно влияет на величину щели НОМО-LUMO изомеров кластера Au_{13} . Как видно из рис. 4, ширина щели НОМО-LUMO изменяется при учете спин-орбитального взаимодействия и в изомерах Au_{25} , но оно происходит не столько из-за расщепления уровней, сколько из-за изменения положений уровней в ходе дополнительной оптимизации структуры.

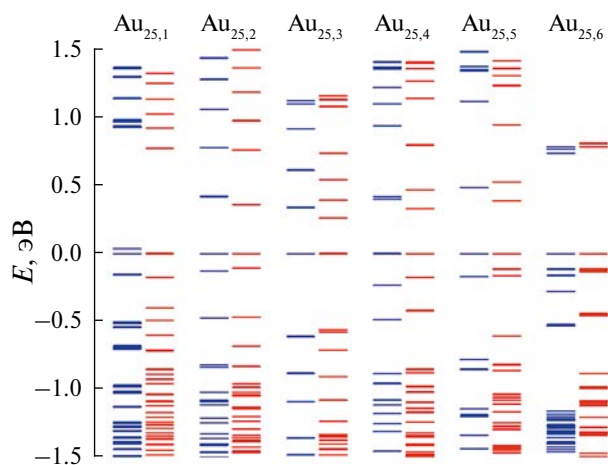


Рис. 4. Энергетические уровни кластеров Au_{25} с учетом (красные линии) и без учета (синие линии) спин-орбитального взаимодействия. Энергия отсчитывается от НОМО.

Золотые нанотрубки обладают металлическим типом электрической проводимости [28, 35, 36]. Вклад в плотность состояний на уровне Ферми вносят $5d$ - и $6s$ -электроны. Большая часть $5d$ -состояний лежит ниже уровня Ферми, поэтому несмотря на то что на $5d$ -уровне 10 электронов, а на $6s$ всего один, вклад $5d$ -электронов лишь для нескольких исследованных нанотрубок (ОЗНТ (3, 0) и ОЗНТ (5, 0)) в разы превышает вклад от $6s$ -электронов. Для большинства ОЗНТ вклад $6s$ -электронов в плотность состояний на уровне Ферми является преобладающим. Для нанотрубок из платины спин-орбитальное взаимодействие приводит к расщеплению дисперсионных кривых до 0.5 эВ [41]. Аналогичный эффект мы наблюдаем для золотых нанотрубок (рис. 5), но величина расщепления меньше. Для

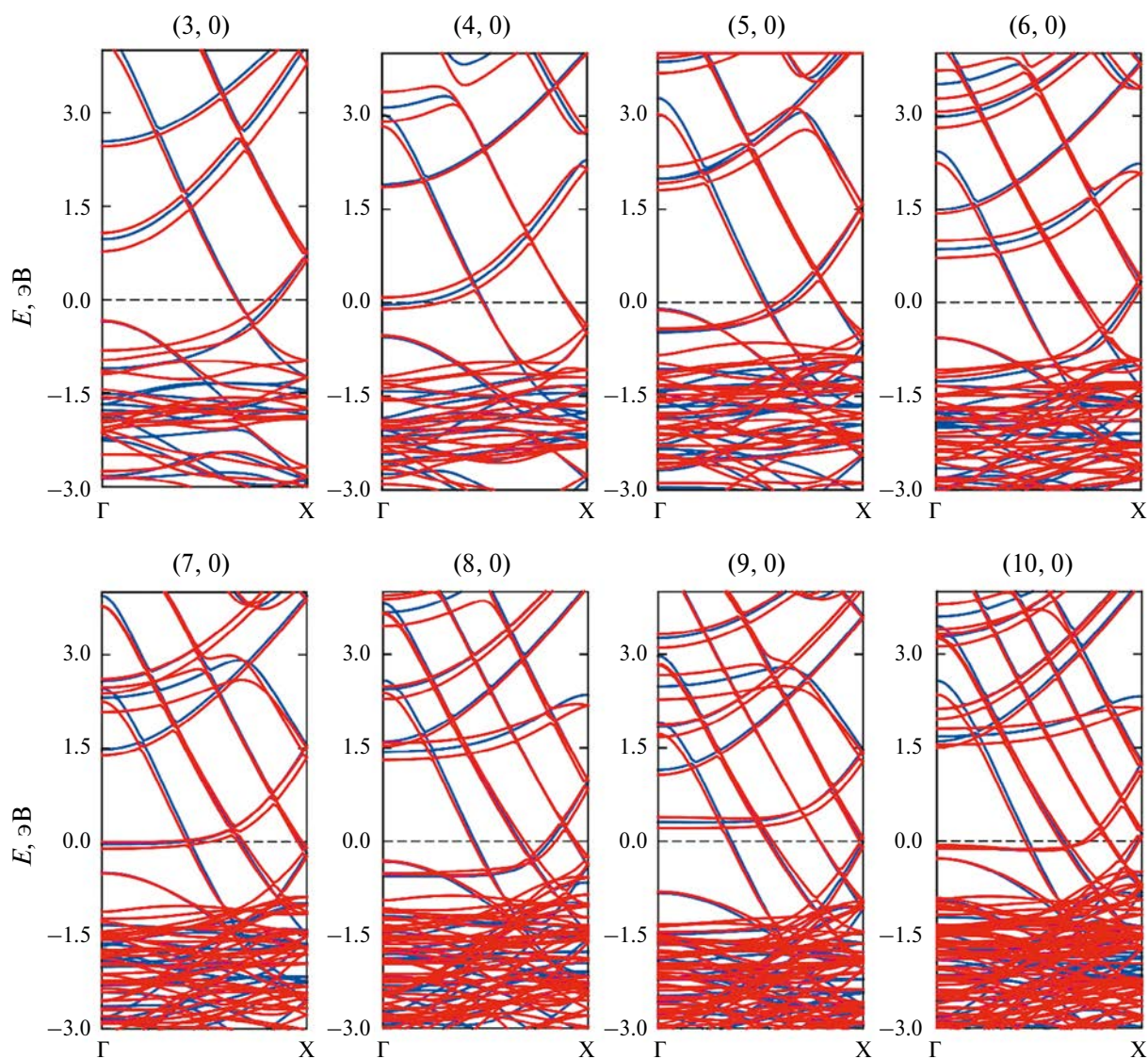


Рис. 5. Зонная структура золотых нанотрубок $(n, 0)$, где $n = 3-10$. Красные линии – с учетом спин-орбитального взаимодействия, синие – без учета.

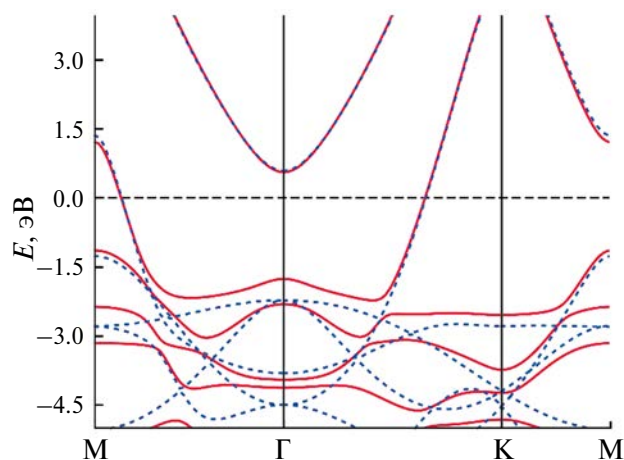


Рис. 6. Зонная структура золота без (синие пунктирные линии) и с (красные линии) учетом спин-орбитального взаимодействия.

голдена о расщеплении 0.5 эВ можно говорить лишь для состояний, отстоящих от уровня Ферми более чем на 1 эВ (рис. 6), а наибольшее влияние оказывается на состояния в валентной зоне.

ВЫВОДЫ

В работе показан диапазон возможных изменений структурных и электронных свойств золотых кластеров, нанотрубок и двумерного монослоя золота в зависимости от учета/неучета спин-орбитального взаимодействия при моделировании в приближении обобщенных градиентов теории функционала электронной плотности.

Показано, что учет спин-орбитального взаимодействия может привести к заметным изменениям в электронной структуре нанокластеров вблизи уровня НОМО, в то время как для нанотрубок и плоского монослоя золота такое влияние вблизи уровня Ферми заметно слабее. Это обстоятельство объясняется тем, что помимо сокращения средних межатомных расстояний Au—Au во всех золотых нанообъектах из-за спин-орбитального взаимодействия, в кластерах возможно и изменение “степени симметричности” системы.

Минимальной энергией когезии обладают золотые нанокластеры. Это означает, что одномерные и двумерные золотые наноструктуры более стабильны: требуется большая энергия для того, чтобы разделить их на невзаимодействующие атомы. Наряду с ожидаемым результатом о том, что энергии образования всех рассмотренных наночастиц положительны по сравнению с ГЦК-золотом, было показано, что энергии образования уменьшаются с увеличением радиуса

золотых нанотрубок, предельным случаем которых выступает плоский монослой золота.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu X., Wei L., Wang X., He S., Yan Y., Li Q.H., Hu C., Ling Y. Flexible strain sensors based on gold nanowire dominoes for human motion detection // *Mater. Today Commun.* 2023. V. 35. P. 105703.
2. Zhou F., Shu L., Yimei T., Li W., Hai L., Zhang X., Li Y., Gao F. Wearable electrochemical glucose sensor of high flexibility and sensitivity using novel mushroom-like gold nanowires decorated bendable stainless steel wire sieve // *Anal. Chim. Acta.* 2024. V. 1288. P. 342148.
3. Hassan H., Sharma P., Hasan M.R., Singh S., Thakur D., Narang J. Gold nanomaterials – The golden approach from synthesis to applications // *Mater. Sci. Energy Technol.* 2022. V. 5. P. 375–390.
4. Kashiwaya S., Shi Y., Lu J., Sangiovanni D.G., Greczynski G., Magnuson M., Andersson M., Rosen J., Hultman L. Synthesis of goldene comprising single-atom layer gold // *Nature Synthesis.* 2024. V. 3. № 6. P. 744–751.
5. Al-Otaibi J.S., Mary Y.S., Mary Y.S., Acharjee N., Al-Saadi A.A., Gamberini M.C. Influence of pyramidal M_{20} ($M = \text{Cu, Ag and Au}$) clusters on SERS and non-covalent interactions toward tuberculosis drug pretomanid (PTD): DFT study // *J. Comput. Biophys. Chem.* 2024. V. 23. № 1. P. 47–61.
6. Al-Otaibi J.S., Mary Y.S., Mary Y.S., Al-Saadi A.A. Revealing the adsorption nature of disulfiram on metal clusters (Au, Pt, Ag, Pd, Cu, and Ni): DFT analysis, SERS enhancement and sensor properties // *Comput. Theor. Chem.* 2024. V. 1235. P. 114543.
7. López-Estrada O., Mammen N., Laverdure L., Melander M.M., Häkkinen H., Honkala K. Computational criteria for hydrogen evolution activity on ligand-protected Au_{25} -based nanoclusters // *ACS Catal.* 2023. V. 13. P. 8997–9006.
8. Sun Z., Wang J., Su L., Gu Z., Wu X.P., Chen W., Ma W. Dynamic evolution and reversibility of a single Au_{25} nanocluster for the oxygen reduction reaction // *J. Am. Chem. Soc.* 2024. V. 146. P. 20059–20068.
9. Katsiev K., Lozova N., Wang L., Sai Krishna K., Li R., Mei W.N., Skrabalak S.E., Kumar C.S.S.R., Losovyj Y. The electronic structure of Au_{25} clusters: Between discrete and continuous // *Nanoscale.* 2016. V. 8. P. 14711–14715.
10. Kim S., Kim H., Lee C., Park I., Kim Y., Moon D., Shim J.H., Ryu S., Park S.S. Au_{25} cluster-based atomically precise coordination frameworks and emission engineering through lattice symmetry // *ACS Nano.* 2024. V. 18. P. 29036–29044.
11. Zhang H., Lin F., Cheng W., Chen Y., Gu N. Hierarchically oriented jellyfish-like gold nanowires film

- for elastronics // *Adv. Funct. Mater.* 2023. V. 33. P. 2209760.
12. Ikeda T. Gold nanowire mesh electrode for electromechanical device // *Sci. Rep.* 2023. V. 13. P. 16669.
 13. Li K., Yang Y., Xu C., Ye Y., Huang L., Sun L., Cai Y., Zhou W., Ge Y., Li Y., Zhang Q., Wang Y., Liu X. Vertical gold nanowires-based surface-enhanced Raman scattering for direct detection of ocular bacteria // *Sensors Actuators B Chem.* 2023. V. 380. P. 133381.
 14. Kim T.Y., Hong S.H., Jeong S.H., Bae H., Cheong S., Choi H., Hahn S.K. Multifunctional intelligent wearable devices using logical circuits of monolithic gold nanowires // *Adv. Mater.* 2023. V. 35. P. 2303401.
 15. German N., Popov A., Ramanavicius A., Ramanaviciene A. Development and practical application of glucose biosensor based on dendritic gold nanostructures modified by conducting polymers // *Biosensors.* 2022. V. 12. P. 641.
 16. Chang F., Ren K., Li S., Chang F., Ren K., Li S., Su Q., Peng J., Tan J. A voltammetric sensor for bisphenol A using gold nanochains and carbon nanotubes // *Eco-toxicol. Environ. Saf.* 2023. V. 252. P. 114588.
 17. Ahmed D.S., Mohammed M.K.A. Studying the bactericidal ability and biocompatibility of gold and gold oxide nanoparticles decorating on multi-wall carbon nanotubes // *Chem. Pap. Springer International Publishing.* 2020. V. 74. P. 4033–4046.
 18. Tomilina O.A., Konshyna A.A., Milyukova E.T., Tomilin S.V., Berzhansky V.N. Correlation of the size factors of nanocatalyzer and carbon nanotubes // *Phys. Met. Metallogr.* 2022. V. 123. № 11. P. 1112–1116.
 19. Kozlovskiy A.L., Shlimasa D.I., Shumskaya A.E., Kaniukov E.Y., Zdorovets M.V., Kadyrzhanov K.K. Influence of electrodeposition parameters on structural and morphological features of Ni nanotubes // *Phys. Met. Metallogr.* 2017. V. 118. № 2. P. 164–169.
 20. Oshima Y., Onga A., Takayanagi K. Helical gold nanotube synthesized at 150 K // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 91. P. 205503.
 21. Serra M., Arenal R., Tenne R. An overview of the recent advances in inorganic nanotubes // *Nanoscale.* 2019. V. 11. № 17. P. 8073–8090.
 22. Sheinerman A.G. Mechanical properties of metal matrix composites with graphene and carbon nanotubes // *Phys. Met. Metallogr.* 2022. V. 123. № 1. P. 57–84.
 23. Liu D.X. Microstructures, properties and strengthening mechanisms of titanium matrix composites reinforced by in situ synthesized TiC and unreacted carbon nanotubes // *Phys. Met. Metallogr.* 2021. V. 122. P. 1551–1560.
 24. Zhou J., Dong J. Vibrational properties of single-walled gold nanotubes from first principles // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 75. P. 155423.
 25. Cai Y., Zhou M., Zeng M., Zhang C., Feng Y.P. Adsorbate and defect effects on electronic and transport properties of gold nanotubes // *Nanotechnology.* 2011. V. 22. P. 215702.
 26. Liu Q., Xu C., Wu X., Cheng L. Electronic shells of a tubular Au₂₆ cluster: A cage-cage superatomic molecule based on spherical aromaticity // *Nanoscale.* 2019. V. 11. № 28. P. 13227–13232.
 27. Ono S., Yoshioka H. Breakdown of continuum elasticity due to electronic effects in gold nanotubes / *arXiv:* 2411.08289. 2024.
 28. Senger R., Dag S., Ciraci S. Chiral single-wall gold nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 93. P. 196807.
 29. Goduljan A., Juarez F., Mohammadzadeh L., Quaino P., Santos E., Schmickler W. Screening of ions in carbon and gold nanotubes – A theoretical study // *Electrochem. commun.* 2014. V. 45. P. 48–51.
 30. Pathania Y., Kapoor P. Variation in gold monolayer properties on interaction with DNA/RNA nucleobases useful for DNA sensing // *Mater. Sci. Eng. B.* 2023. V. 288. P. 116152.
 31. Yang X., Dong J. Geometrical and electronic structures of the (5, 3) single-walled gold nanotube from first-principles calculations // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. P. 233403.
 32. Nhat P.V., Si N.T., Nguyen M.T. Structural evolution and stability trend of small-sized gold clusters Au_n (n = 20–30) // *J. Phys. Chem. A.* 2020. V. 124. P. 1289–1299.
 33. Flores M.A., Menéndez-Proupin E. Spin-orbit coupling effects in gold clusters: The case of Au₁₃ // *J. Phys. Conf. Ser.* 2016. V. 720. P. 012032.
 34. Yakovkin I.N., Petrova N.V. A DFT study of the proximity effect in the spin-orbit coupling in Au/graphene, Au/silicene, and Bi/silicene bilayers // *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.* 2024. V. 506. P. 129475.
 35. Sozykin S.A., Beskachko V.P. Electronic structure of achiral gold nanotubes // *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures.* 2020. V. 115. P. 113686.
 36. Созыкина Е.Р., Созыкин С.А. Атомная и электронная структуры хиральных золотых нанотрубок // *Вестник ЮУрГУ. Сер. “Математика. Механика. Физика”.* 2022. Т. 14. № 4. С. 59–64.
 37. Mironov G.I., Sozykina E.R. Electronic properties of gold nanotubes (5, 3) and (5, 0) in the Hubbard model in the static fluctuation approximation // *Low Temp. Phys.* 2019. V. 45. № 1. P. 113–117.
 38. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 54. P. 11169.
 39. Sozykin S.A. GUI4dft – A SIESTA oriented GUI // *Comput. Phys. Commun.* 2021. V. 262. P. 107843.
 40. Ganose A.M., Jackson A.J., Scanlon D.O. sumo: Command-line tools for plotting and analysis of periodic ab initio calculations // *J. Open Source Softw.* 2018. V. 3. P. 717.
 41. D'yachkov P.N., Lomakin N.A. Simulation of spin selectivity of electrical conductivity of chiral platinum nanotubes // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2023. V. 6. № 4. P. 424–429.

SPIN-ORBIT COUPLING IN GOLD NANOSTRUCTURES**E. R. Sozykina^{1,*} and S. A. Sozykin¹**¹*South Ural State University, Chelyabinsk, 454080 Russia***e-mail: sozykinaer@susu.ru*

The effect of spin-orbit interaction accounting on the atomic and electronic structure of *0D* (clusters), *1D* (gold nanotubes), and *2D* (monolayer) gold is reported. The relevance of the work lies in the fact that, on the one hand, gold nanostructures are widely used, in particular, in sensorics and medicine, on the other hand, due to limited computing resources, researchers may neglect some effects in the theoretical study of such objects, and it is important to understand what errors may be associated with such neglect. The study was conducted on a large set of objects: six isomers of the Au₂₅ cluster, gold nanotubes of nine different radii, and a flat monolayer of gold, which made it possible to comprehensively evaluate the effect of spin-orbit interaction. It has been shown that the cohesive energies of all but the thinnest of the gold nanotubes range from the cohesive energy of gold nanoclusters to the cohesive energy of a gold monolayer. Accounting for the spin-orbit interaction leads to a decrease in the Au–Au interatomic distances and a change in the electronic structure of gold nanoobjects. At the same time, a significant change in the position of energy levels is possible for nanoclusters, reflecting a change in the cluster structure. For nanotubes and golden, only the splitting of energy levels occurs near the Fermi level.

Keywords: golden, golden nanotube, Au₂₅ cluster, DFT, band structure, spin-orbit interaction

УДК 669.71

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПРОВОДОВ ИЗ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ Al–0.25%Zr–(Si, Er, Hf, Nb)

© 2025 г. Я. С. Шадрина^а, *, А. А. Бобров^а, А. В. Нохрин^а, Н. Н. Берендеев^а,
В. И. Копылов^а, В. Н. Чувильдеев^а, Н. Ю. Табачкова^{б, с}

^аНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
пр-т Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

^бНациональный исследовательский технологический университет “МИСИС”,
Ленинский пр-т, 4, Москва, 119049 Россия

^сИнститут общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

*e-mail: yashadrina@nifti.unn.ru

Поступила в редакцию 15.12.2023 г.

После доработки 13.11.2024 г.

Принята к публикации 02.12.2024 г.

Исследована термическая стабильность тонких проводов (проволок) из алюминиевых сплавов Al–0.25%Zr, дополнительно легированных Si, Er, Hf, Nb. Литые заготовки получали методом индукционного литья в вакууме; проволоку диаметром 0.3 мм получили путем волочения с предварительной деформационной обработкой заготовок. Изучено влияние температуры отжига на механические свойства и удельное электросопротивление (УЭС) алюминиевых проводов. Исследована микроструктура проводов в рекристаллизованном состоянии. Показано, что при увеличении температуры отжига происходит монотонное уменьшение предела прочности, микротвердости и УЭС. Установлено, что пластичность проволоки немонотонно (с максимумом) зависит от температуры отжига. Определены оптимальные режимы отжига, обеспечивающие наилучшее сочетание предела прочности, микротвердости и УЭС алюминиевой проволоки.

Ключевые слова: алюминий, провод, прочность, электросопротивление

DOI: 10.31857/S0015323025020116, **EDN:** AYHNSM

ВВЕДЕНИЕ

Высокопрочные алюминиевые сплавы с повышенной удельной электропроводностью рассматриваются в качестве замены медных сплавов [1–3], широко применяемых для изготовления проводов в авиации и автомобилестроении. Тонкий алюминиевый провод диаметром до 0.5 мм с высокой прочностью и электропроводностью может применяться также в электроэнергетике. Традиционный подход к разработке проводниковых алюминиевых сплавов состоит в их легировании элементами, которые слабо влияют на удельную электропроводность, но увеличивают прочность.

В настоящее время наиболее распространены эвтектические алюминиевые сплавы, содержащие большую суммарную концентрацию таких редкоземельных элементов (РЗЭ), как La, Ce, Sm и др. [4–9]. Вторым примером являются сплавы системы Al–Mg–Si [10–19], обладающие

хорошей пластичностью, что позволяет изготавливать из них тонкие провода, но их прочность часто недостаточна. Деформационная обработка алюминиевых сплавов позволяет повысить их прочность, но отрицательно влияет на их пластичность и термическую стабильность. Важно отметить, что к современным проводниковым алюминиевым сплавам предъявляются повышенные требования по длительной термической стабильности (см., напр., ГОСТ Р МЭК 62004–2014 – не менее 130 МПа). Современные проводниковые эвтектические алюминиевые сплавы и сплавы Al–Mg–Si обладают хорошей термической стабильностью при малых временах отжига, но при длительных испытаниях часто их характеристики резко снижаются.

Активно разрабатываются проводниковые сплавы системы Al–Zr [20, 21]. В данных сплавах при повышенной температуре (более 350°C) и длительной выдержке (50–100 ч) образуются

упрочняющие частицы Al_3Zr со структурой $L1_2$. Отметим, что для современных проводниковых сплавов необходимо обеспечение сверхдлительной стабильности структуры при температуре 180–220°C, близкой к температуре начала рекристаллизации чистого алюминия. В сплавах системы Al–Zr частицы выделяются при более высоких температурах или существенно больших временах отжига [22, 23]. Это приводит к необходимости проводить дополнительный отжиг заготовок алюминиевых сплавов перед волочением или раскаткой, что отрицательно влияет на технологическую пластичность заготовки.

Вторая проблема сплавов Al–Zr – это прерывистый распад твердого раствора, который приводит к выделению крупных частиц игольчатой (веретенообразной) формы [24–26]. Теория прерывистого распада твердого раствора в настоящее время достаточно подробно разработана, и мы не будем здесь останавливаться на этом вопросе. Важно лишь отметить, что выделение таких частиц приводит к снижению технологической пластичности алюминиевого сплава и к увеличению числа обрывов провода при его холодном волочении. Для решения данной проблемы сплавы системы Al–Zr легируют элементами (Er, Hf, Y и др.), обеспечивающими снижение температуры начала распада твердого раствора Zr в Al [27–31]. Перспективным является сочетание комплексного легирования с многостадийной термической обработкой, которая также позволяет снизить интенсивность прерывистого распада твердого раствора [24].

Цель работы – изготовление и исследование термической стабильности тонких проводов, изготовленных из мелкозернистых сплавов Al–0.25%Zr, дополнительно легированных Si, Er, Hf, Nb. Результаты исследований термической стабильности микроструктуры, механических свойств и удельного электросопротивления (УЭС) заготовок из этих мелкозернистых алюминиевых сплавов ранее были описаны в работе [32].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

Объектами исследования служили провода из микролегированных алюминиевых сплавов диаметром 0.3 мм. Химический состав алюминиевых сплавов описан в табл. 1.

Крупнозернистые заготовки сплавов размером 20×20×160 мм были получены методом индукционного литья из высокочистого алюминия A99(997) с помощью литейной машины INDUTHERM VTC-200. Режимы изготовления заготовок указаны в табл. 2. Для изготовления сплавов использовали лигатуры Al–3%Zr, Al–3%Hf, Al–3%Si, Al–3%Er, Al–2%Nb, полученные методом индукционного литья с последующей прокаткой в фольгу толщиной 0.2 мм. Далее заготовки подвергали равноканальному угловому прессованию (РКУП) и ротационной ковке (РК). РКУП осуществляли на гидравлическом прессе Ficer HF400L, в оснастке квадратного сечения. С помощью ротационно-ковочной машины HMP P5-4-21H изготовлены цилиндрические заготовки диаметром 6 мм и длиной 1.3–1.5 м. После РК заготовки не подвергали отжигу. Изготовление тонкого провода диаметром 0.3 мм осуществляли методом волочения при комнатной температуре, с помощью стана для волочения RODENT CGDE-1200 15.420. Для волочения использовали твердосплавные фильеры. Режимы деформационной обработки заготовок перед волочением указаны в табл. 2.

Исследования микротвердости H_v проводили в центре поперечного сечения провода с использованием твердомера Qness A60+ при нагрузке 20 г. Средняя погрешность измерения H_v составляла 3.5% от измеренного значения. Для проведения измерения образцы проводов запрессовывали в бакелит с помощью станка Buehler Simplimet 1000 и подвергали механической полировке с помощью станка Buehler AutoMet 250; на финальном этапе проводили полировку на коллоидной суспензии SiO_2 (50 нм). Температура и время запрессовки составляли 160°C и 15 мин соответственно.

Таблица 1. Химический состав сплавов исследуемых сплавов

Сплав	Химический состав, мас. % (ат. %)					
	Al	Zr	Si	Er	Hf	Nb
1	Ост.	0.25 (0.074)	0.15 (0.097)	0.25 (0.041)	0.20 (0.030)	—
2			0.15 (0.096)	0.25 (0.040)	—	—
3			0.15 (0.096)	—	—	—
4			—	—	0.15 (0.023)	—
5			—	—	0.25 (0.038)	—
6			—	—	—	0.15 (0.044)

Таблица 2. Режимы изготовления проводов

Режимы изготовления	Сплав	1	2	3	4	5	6				
Этап 1: Индукционное литье											
Изложница, мм		22×22×160, медь									
Керамический тигель, см³		150									
Продувка аргоном перед плавкой, циклы		3									
Продувка аргоном во время нагрева, циклы		3									
Перемешивание расплава		Индукционное									
Мощность нагрева, кВт		4.5									
Температура выдерживания расплава, °С		800									
Время до расплавления компонентов, с	505		455		475		485		500		492
Время выдержки перед разливкой, мин		20									
Температура разливки, °С		780									
Время охлаждения, с		50–250									
в т. ч. время вибрации, с		50									
Этап 2: РКУП											
Температура, °С		250									
Число циклов		4									
Скорость, мм/с		0.1									
Угол пересечения каналов, °		90									
Этап 3: Ротационная ковка											
Температура, °С		20°С									
Схема деформации, мм		Ø 20 → 6									
Суммарная степень накопленной деформации, %		70									
Этап 4: Волочение											
Температура, °С		20°С									
Схема деформации, мм		Ø 6 → 0.3									
Суммарная степень накопленной деформации, %		95									

Исследование микроструктуры проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Jeol JSM-6490 с энергодисперсионным микроанализом Oxford Instruments INCA 350 и просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Jeol JEM-2100F с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром Jeol JED-2300.

Для испытаний на растяжение использована разрывная машина Lloyd Instruments LR5K Plus. Испытания образцов длиной 0.6 м проводили при комнатной температуре, при скорости деформации 10 мм/мин (0.001 с⁻¹). В процессе испытаний фиксировали диаграмму “напряжение σ – деформация ϵ ”, по которой определяли предел прочности σ_B и относительное удлинение до разрушения δ . Фрактографическое исследование изломов образцов проводили на РЭМ Jeol JSM-6490.

Термическую обработку образцов проводили в воздушной печи ЭКПС-10. Точность поддержания температуры составляла 5°С.

Для измерения УЭС провода использовали цифровой L-C-R измеритель Е7-8. Для каждого образца длиной 0.6 м исследовали площадь поперечного сечения в 10 точках с точностью измерения диаметра образца 10 мкм. Погрешность измерения УЭС составляла 0.05 мкОм·хсм.

Далее провода, изготовленные из сплавов № 1–6 (см. табл. 1), для краткости будем обозначать как провода № 1–6.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Провода в исходном состоянии имеют сильно деформированную структуру; средний размер фрагментов составляет ~0.2–0.5 мкм. Химический состав проводов не оказывает заметного влияния на параметры микроструктуры сплавов в исходном (неотожженном) состоянии.

В табл. 3 приведены результаты исследований свойств проводов в исходном состоянии.

Таблица 3. Свойства проводов в исходном состоянии

№	1	2	3	4	5	6
Свойства проводов						
Hv , МПа	565 ± 15	545 ± 20	520 ± 20	495 ± 10	515 ± 15	395 ± 10
σ_B , МПа	268 ± 16	260 ± 10	261 ± 19	186 ± 18	224 ± 22	170 ± 15
δ , %	0.3 ± 0.2	1.0 ± 0.6	0.6 ± 0.4	1.5 ± 0.7	2.2 ± 0.5	1.9 ± 1.5
ρ , мкОм·см	3.53 ± 0.05	3.35 ± 0.05	3.35 ± 0.05	3.48 ± 0.05	3.44 ± 0.05	3.31 ± 0.05
Характеристики заготовок после РКУП + РК						
Hv , МПа	500 ± 15	510 ± 20	465 ± 15	420 ± 15	430 ± 15	400 ± 10
ρ , мкОм·см	3.47 ± 0.03	3.45 ± 0.04	3.23 ± 0.04	3.15 ± 0.02	3.16 ± 0.02	3.43 ± 0.04

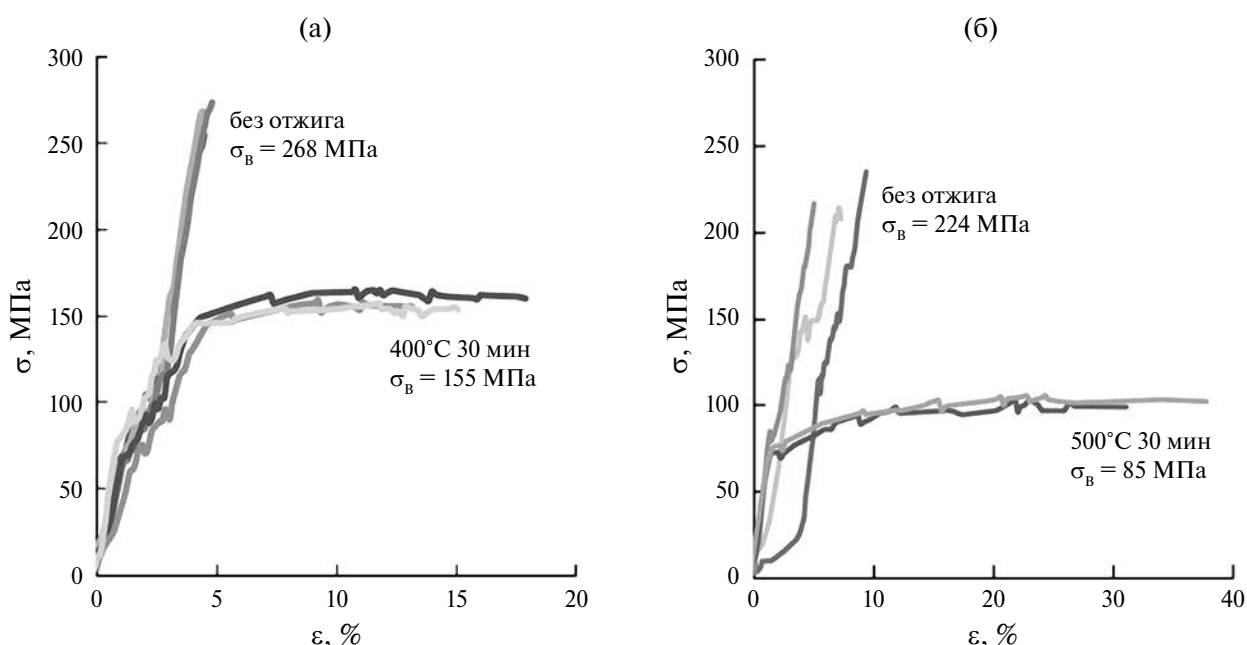


Рис. 1. Диаграммы растяжения образцов проводов № 1 (а) и № 5 (б).

Минимальная микротвердость (395 МПа) в исходном состоянии наблюдается для провода, изготовленного из сплава Al–0.25Zr–0.15Nb (сплав № 6). Значения микротвердости для проводов № 1–5 лежат в интервале от 495 МПа (сплав № 4) до 565 МПа (сплав № 1). Это превышает значения микротвердости для данных сплавов в литом состоянии на 150 (сплав № 6) и 250 МПа (сплавы № 1–5) [32], но близко к твердости исходных мелкозернистых заготовок (табл. 3).

Испытания на растяжение показали, что в исходном состоянии провода № 1, № 2 и № 3 обладают наибольшими значениями предела прочности. Кривые растяжения $\sigma(\epsilon)$ имеют типичный вид для сильно упрочненных металлов; стадия равномерного пластического течения мала (рис. 1).

Относительное удлинение до разрушения δ составляет ~1% (табл. 3). Несмотря на малую

пластичность, фрактографический анализ показал, что провода из всех сплавов в исходном состоянии разрушаются вязко; изломы представляют собой совокупность ямок различных размеров (рис. 2).

Наименьшим значением УЭС в исходном состоянии обладают провода № 4 (3.11 мкОм·см) и № 5 (3.12 мкОм·см). Наибольшее УЭС наблюдается для провода № 1 (3.53 мкОм·см), который содержит максимальную концентрацию легирующих элементов.

Результаты исследования термической стабильности проводов представлены на рис. 3. Для всех сплавов наблюдается монотонно спадающий характер зависимости микротвердости от температуры 30-минутного отжига. Из рис. 3а видно, что разупрочнение материала проводов № 1–5 начинается при нагреве до температуры 200°C. Анализ зависимостей $Hv(T)$ показывает,

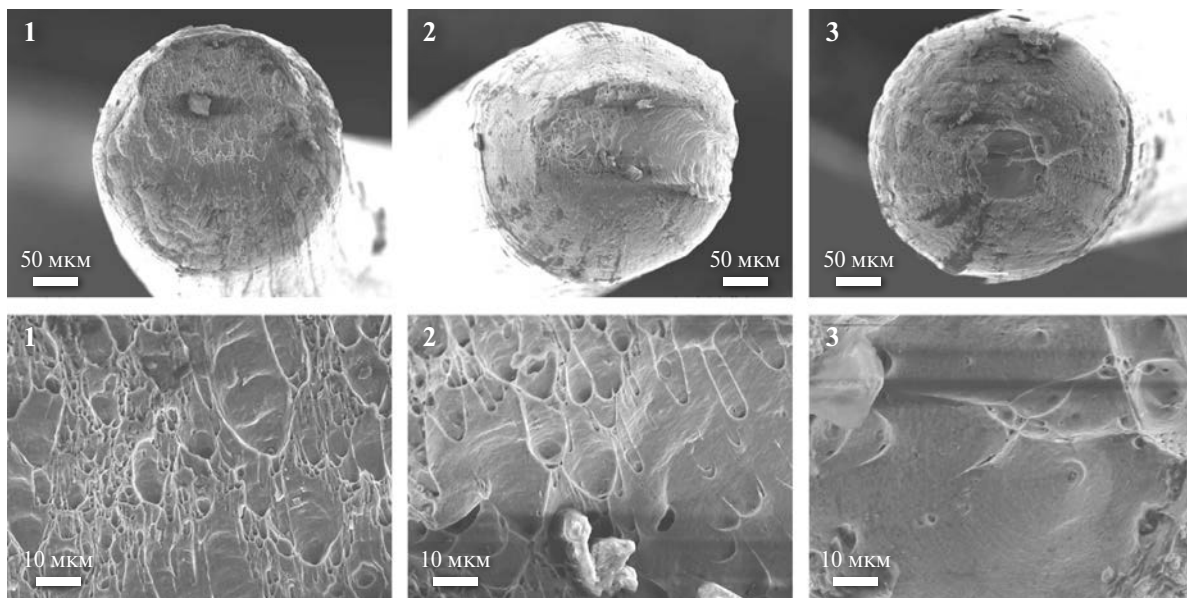


Рис. 2. Фрактографический анализ изломов проводов в исходном состоянии. Номера на рисунках соответствуют номерам сплавов в табл. 1. РЭМ.

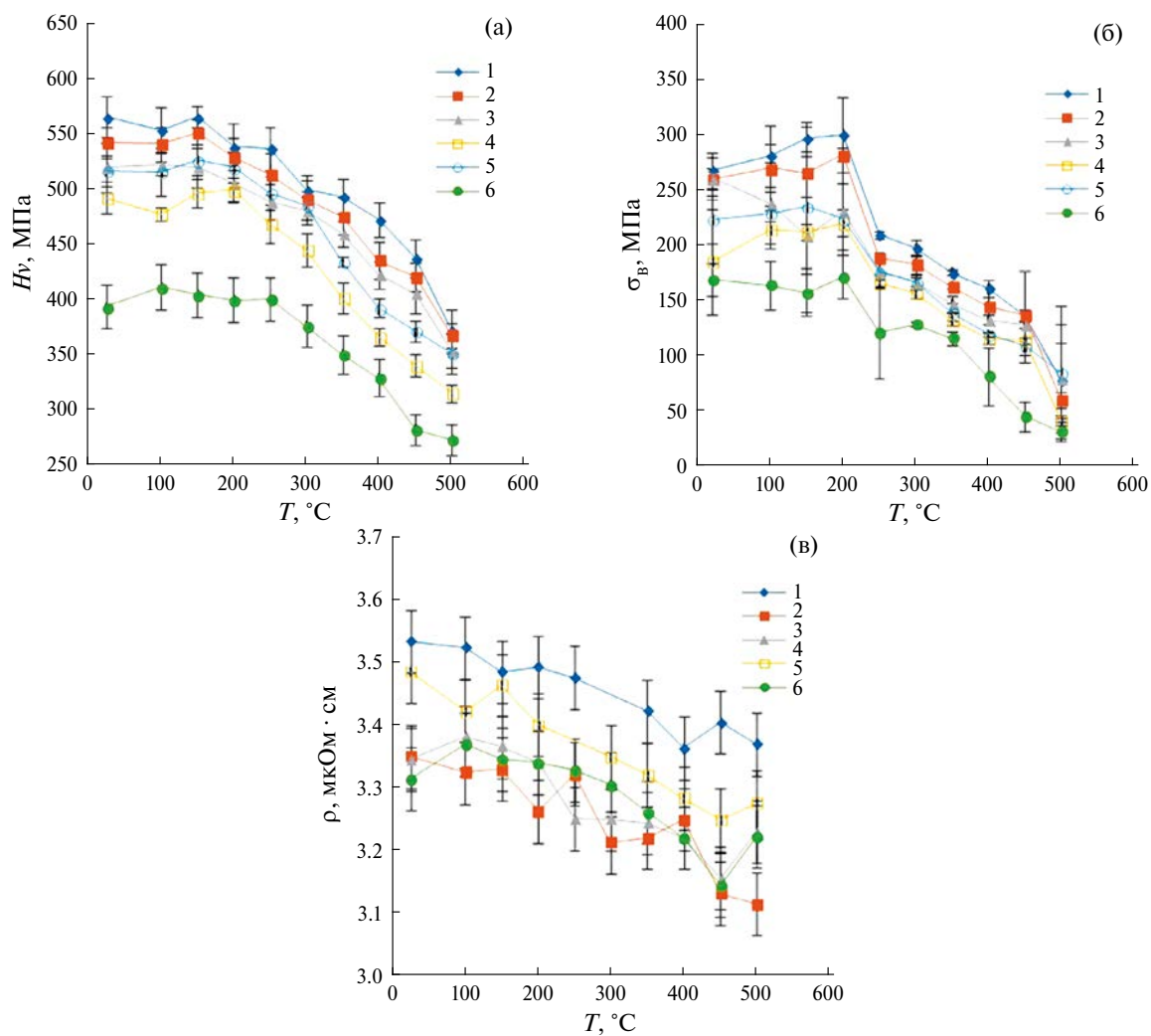


Рис. 3. Зависимости H_v (а), σ_b (б), ρ (в) от температуры 30-минутного отжига алюминиевых проводов.

что добавление к сплаву Al–0.25%Zr ниобия (сплав № 6) негативно сказывается на его твердости и прочности. Основной причиной является то, что в присутствии Nb образуются крупные частицы $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Nb})$ со структурой $\text{D}_{0_{23}}$ [33]. Это приводит к уменьшению объемной доли частиц Al_3Zr со структурой L_{12} , дающих наибольший вклад в прочность и термическую стабильность мелкозернистого сплава. Максимальной твердостью после 30-минутного отжига при 500°C обладают провода № 1 и № 2 (рис. 3а). Отметим, что твердость отожженных проводов оказывается больше твердости заготовок, отожженных при тех же температурах (см. [32]).

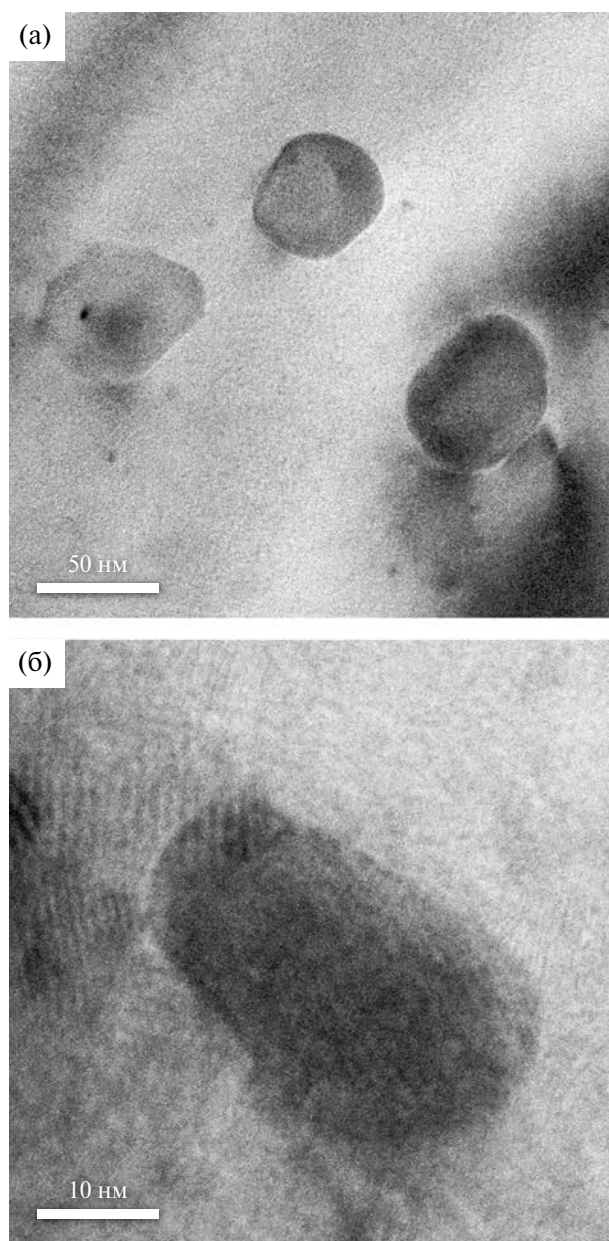


Рис. 4. Частицы Al_3Zr в проводах из сплава № 2 (а) и № 5 (б) после отжига при 300°C. ПЭМ.

Для всех сплавов наблюдается уменьшение УЭС при увеличении температуры отжига на ~ 0.2 мкОм·см (рис. 3в). Интенсивное уменьшение УЭС, обусловленное распадом твердого раствора в алюминиевых сплавах, начинается после нагрева до 200–250°C. Минимальное УЭС после отжига при 500°C характерно для сплава № 2, но следует отметить, что его величина существенно превышает УЭС чистого алюминия (~2.7 мкОм·см). Полученный результат свидетельствует о том, что в исследуемых проводах полного распада твердого раствора не произошло.

На рис. 3б представлены результаты испытаний на растяжение. Характер изменения кривых $\sigma(\epsilon)$ после отжига показан на рис. 1; на кривых $\sigma(\epsilon)$ для отожженных сплавов наблюдается явно выраженная стадия равномерного пластического течения. Как видно из рис. 1 и рис. 3, отжиг приводит к снижению предела прочности и немонотонному изменению удлинения до разрушения. Для всех образцов проводов, кроме изготовленных из сплава № 5, наблюдается увеличение удлинения до разрушения после нагрева до 400–450°C и снижение пластичности при увеличении температуры отжига до 500°C. После отжига при 500°C величина δ не превышает 7% для всех сплавов кроме № 5. Для провода № 5 величина $\delta \sim 32\%$. Результаты электронно-микроскопических исследований показывают, что при этих температурах происходит рост выделившихся в результате отжига частиц $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{X})$ (рис. 4), а также наблюдается аномальный рост зерен (рис. 5а). Отметим, что в сплаве № 5 после отжига сохраняется однородная мелкозернистая микроструктура со средним размером зерна ~ 5 мкм (рис. 5б), что, вероятно, обуславливает его повышенную пластичность после отжига при температуре 500°C (рис. 3в). Частицы при этом выделяются преимущественно в объеме зерен (рис. 4).

Фрактографический анализ (рис. 6) области разрушения показывает, что отжиг приводит к изменению характера изломов; ямок на поверхности излома не обнаружено.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Микротвердость заготовок № 1–6 составляла 500±15 МПа (№ 1), 510±20 МПа (сплав № 2), 465±15 МПа (№ 3), 420±15 МПа (№ 4), 430±15 МПа (№ 5) и 400±10 МПа (№ 6) [32]. Таким образом, микротвердость проводов в исходном состоянии оказывается выше, чем микротвердость заготовок. УЭС проводов близко к УЭС заготовок.

Зависимости предела прочности от микротвердости исследуемых алюминиевых проводов

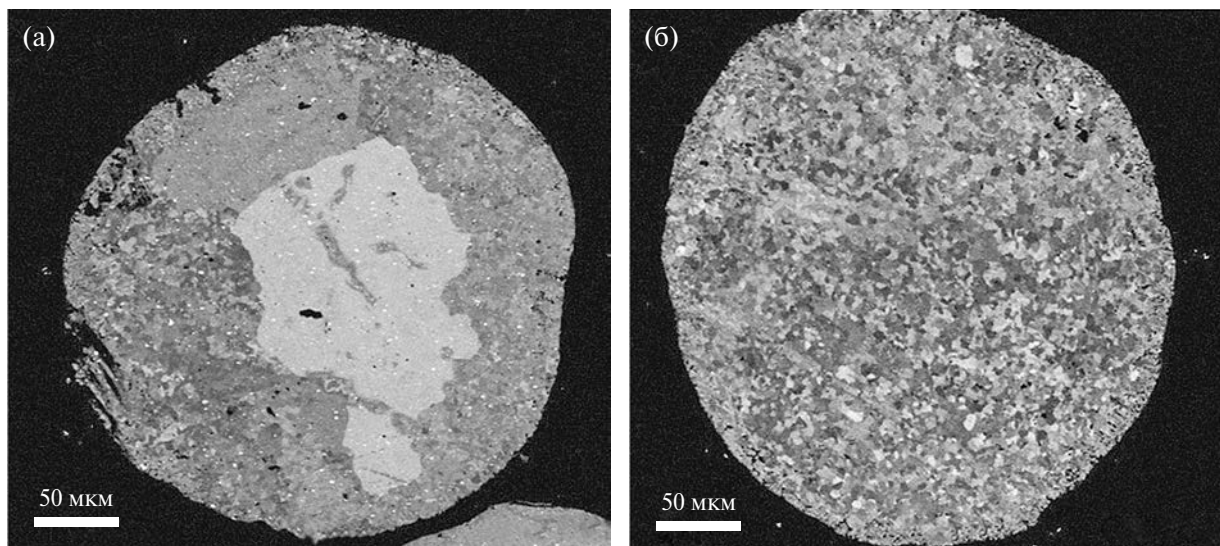


Рис. 5. РЭМ-изображения микроструктуры провода № 2 (а) и № 5 (б) после отжига при температуре 500°C (30 мин). РЭМ.

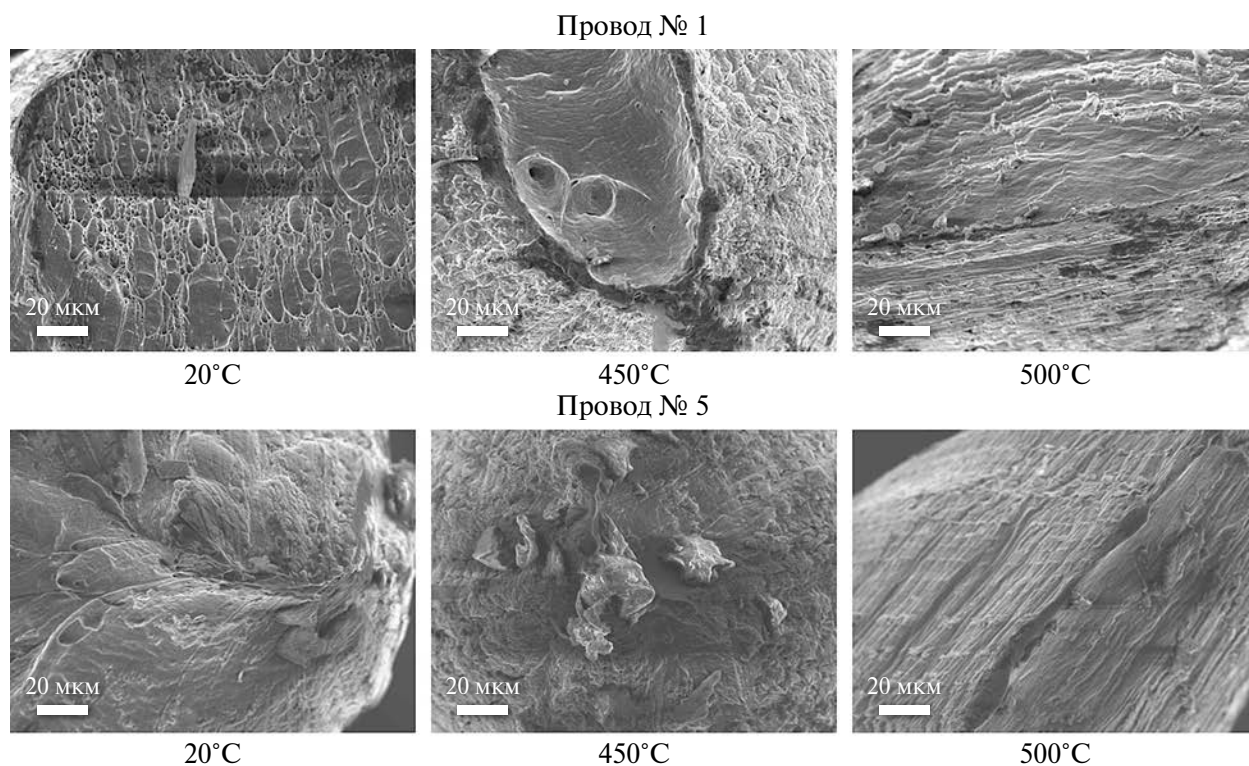


Рис. 6. Фрактографический анализ изломов образцов провода № 1 и № 5 после термической обработки (30 мин) при различных температурах. РЭМ.

представлены на рис. 7. Из рисунка видно, что между σ_B и Hv наблюдается надежная корреляция, но характер зависимости $\sigma_B(Hv)$ отличен от обычной линейной функции.

На рис. 8 обобщены результаты исследований УЭС и предела прочности проводов. Штриховыми линиями отмечен уровень характеристик, который должен быть обеспечен в новых

проводниковых сплавах, выступающих в качестве замены промышленного сплава 01417 ($\rho \leq 3.0\text{--}3.1$ мкОм·см, $\sigma_B \geq 160\text{--}200$ МПа) (см. [34]).

Анализ представленных на рис. 8 данных показывает, что провода имеют более высокие значения УЭС ($\rho > 3.1$ мкОм·см), но после термической обработки (200°C, 30 мин) все провода обладают необходимыми значениями предела

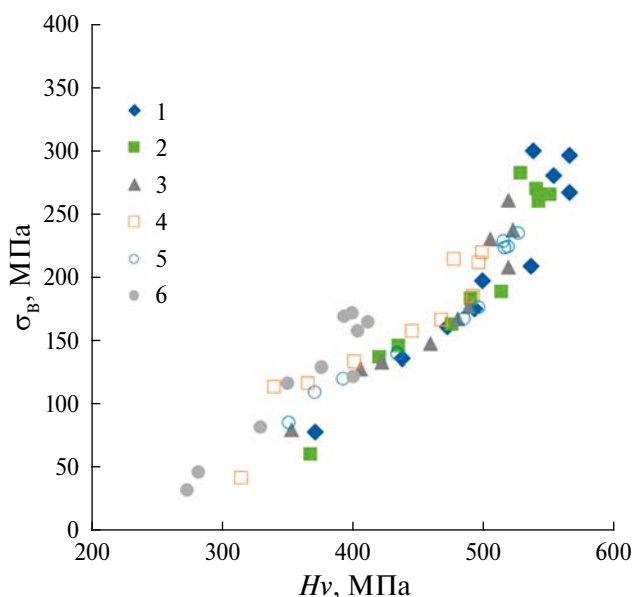


Рис. 7. Зависимости предела прочности от микротвердости исследуемых алюминиевых проводов.

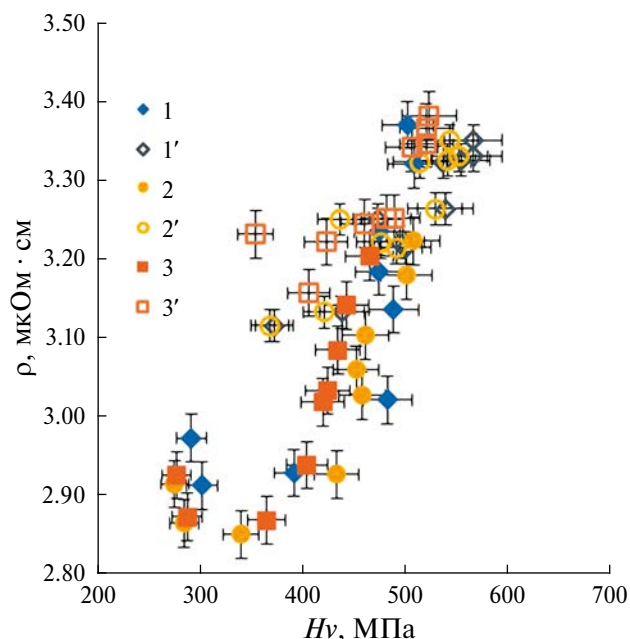


Рис. 9. Диаграмма “микротвердость — УЭС” для проводов (светлые маркеры) и заготовок (закрашенные маркеры) из сплавов № 1, 2 и 3.

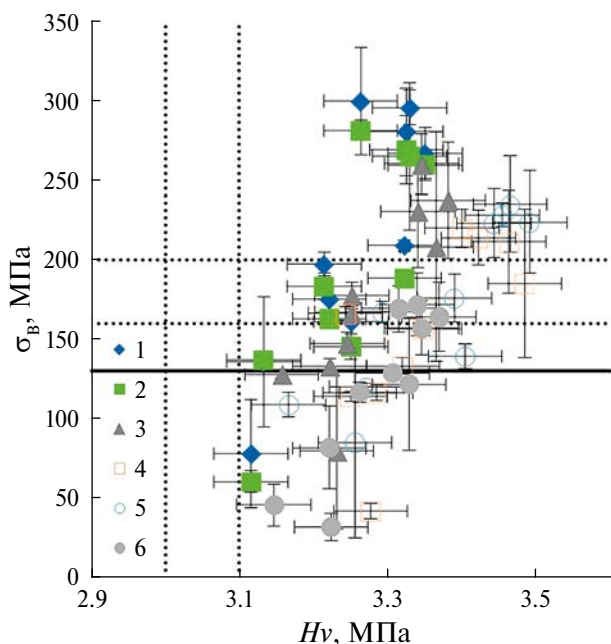


Рис. 8. Диаграмма “УЭС (ρ) — предел прочности (σ_B)” для проводов (закрашенные маркеры) и заготовок (светлые маркеры).

прочности. Отметим также, что в соответствии с требованиями ГОСТ Р МЭК 62004–2014 1-часовой отжиг при 400°C моделирует длительную (более 350 тыс. ч) эксплуатацию провода при 150°C. Полученный результат означает, что разработанные провода обладают необходимым уровнем термической стойкости прочности.

По нашему мнению, основной причиной повышенных значений УЭС отожженных проводов является незавершенность процесса распада твердого раствора. Это крайне неожиданный результат, поскольку, как видно из работы [32], УЭС мелкозернистых заготовок из сплавов № 1–6 после отжига 500°C оказывается в интервале 2.9–3.1 мкм \times см, что соответствует выдвигаемым требованиям. Поскольку УЭС заготовок, измеряемое вихретоковым методом, близко к УЭС проводов (табл. 3), то наблюдаемые различия для отожженных заготовок и отожженных проводов связаны, очевидно, с различиями в характере выделения частиц второй фазы.

Таким образом, отожженные провода обладают одновременно повышенной (по отношению к мелкозернистым заготовкам) твердостью и УЭС. Наиболее наглядно это видно из представленной на рис. 9 диаграммы “микротвердость — УЭС”, на которой проведено сравнение данных для проводов и заготовок.

Обычно предполагается, что дополнительная деформация оказывает слабое влияние на процесс выделения частиц Al_3X [34], но может оказывать влияние на механизм их выделения [36].

Из анализа зависимостей УЭС от времени отжига с использованием уравнения Мела–Джонса–Аврами–Колмогорова было показано, что основным механизмом распада твердого раствора в исследуемых мелкозернистых сплавах

№ 1–6 является выделение частиц на ядрах решеточных дислокаций [32].

Провода № 1–6 после отжига при 500°C имеют более мелкозернистую микроструктуру, чем заготовки, отожженные при тех же температурах (см. [32]). Это приводит к тому, что твердость отожженных проводов превышает твердость отожженных заготовок.

Полученный результат означает, что в соответствии с уравнением Зинера при отжиге проводов выделяются частицы меньшего размера, чем при отжиге заготовок. По нашему мнению, это связано с преимущественным выделением частиц в объеме зерен при отжиге проводов (рис. 4), в то время как при нагреве заготовок частицы выделяются по ядрам решеточных дислокаций ([32]). Поскольку коэффициент диффузии в кристаллической решетке намного меньше коэффициента диффузии по ядрам дислокаций, то интенсивность выделения и роста частиц при отжиге проводов будет меньше, чем при отжиге мелкозернистых заготовок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы особенности изменения механических свойств и удельного электросопротивления проводов из алюминиевых сплавов Al–0.25%Zr, микролегированных Si, Er, Hf, Nb.

Показано, что после отжига провода из сплава № 5 (Al–0.25Zr–0.25Hf) при 500°C наблюдается однородная мелкозернистая структура и увеличение пластичности до 7%.

Установлено, что в результате отжига проводов наблюдается снижение интенсивности изменения УЭС по сравнению с изменением УЭС в мелкозернистых заготовках, из которых были изготовлены данные провода методом волочения. Оптимальным сочетанием прочности и УЭС обладает сплав № 2 (Al–0.25Zr–0.10Si–0.25Er) после термической обработки при 300°C (30 мин).

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №20-19-00672 <https://rscf.ru/project/20-19-00672/> ФГАОУ ВО “Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского”, Нижегородская обл.). Исследования микроструктуры с использованием метода ПЭМ проведены на оборудовании ЦКП “Материаловедение и металлургия” НИТУ “МИСИС” при финансовой поддержке Минобрнауки России.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Medvedev A., Arutyunyan A., Lomakin I., Bondarenko A., Kazykhanov V., Enikeev N., Raab G., Murashkin M. Fatigue properties of ultra-fine grained Al–Mg–Si wires with enhanced mechanical strength and electrical conductivity // *Metals*. 2018. V. 8. Iss. 12. P. 1034.
2. Yang C., Masquellier N., Gandiolle C., Sauvage X. Multifunctional properties of composition graded Al wires // *Scripta Mater*. 2020. V. 189. P. 21–24.
3. Moisy F., Gueydan A., Sauvage X., Keller C., Guillet A., Nguyen N., Martinez M., Hug E. Elaboration of architected copper clad aluminum composites by a multi-step drawing process // *Mater. Sci. Forum*. 2018. V. 941. P. 1914–1919.
4. Мамвеев Ю.А., Гаврилова В.П., Баранов В.В. // *Кабели и провода*. 2006. № 5. 300. С. 22–23.
5. Gorokhov Yu., Timofeev V., Pervukhin M., Belokopytov V., Motkov M., Erdineev N., Kosyachenko I., Yakunina O., Strigin A. Manufacturing Technology of Aluminium Wire from Alloy 01417 with Adjusted Level of Mechanical Properties // *J. Siberian Federal University. Eng. Techn.* 2019. V. 12. P. 842–851.
6. Murashkin M., Sabirov I., Medvedev A., Enikeev N., LeFebvre W., Valiev R., Sauvage X. Mechanical and electrical properties of an ultrafine grained Al–8.5wt%RE (RE = 5.4wt.%Ce, 3.1wt.%La) alloy processed by severe plastic deformation // *Mater. Design*. 2016. V. 90. P. 433–442.
7. Medvedev A., Murashkin M., Enikeev N., Valiev R., Hodgson P., Lapovok R. Enhancement of mechanical and electrical properties of Al–Re alloys by optimizing rare-earth concentration and thermo-mechanical treatment // *J. Alloys Compounds*. 2018. V. 745. P. 696–704.
8. Medvedev A., Murashkin M., Enikeev N., Bikhmukhametov I., Valiev R., Hodgson P., Lapovok R. Effect of the eutectic Al–(Ce,La) phase morphology on microstructure, mechanical properties, electrical conductivity and heat resistance of Al–4.5(Ce,La) alloy after SPD and subsequent annealing // *J. Alloys Compounds*. 2019. V. 796. P. 321–330.
9. Zhang Yu., Wei F., Mao J., Niu G. The difference of La and Ce as additives of electrical conductivity aluminum alloys // *Mater. Characterization*. 2019. V. 158. P. 109963.
10. Karabay S. Modification of AA-6201 alloy for manufacturing of high conductivity and extra high conductivity wires with property of high tensile stress after artificial aging heat treatment for all-aluminium alloy conductors // *Mater. Design*. 2006. V. 27. I. 10. P. 821–832.
11. Cervantes E., Guerrero M., Ramos J., Montes S. Influence of Natural Aging and Cold Deformation on the Mechanical and Electrical Properties of 6201-T81 Aluminum Alloy Wires // *MRS Online Proceedings Library*. 2010. V. 1275. P. 309.
12. Lin G., Zhang Z., Wang H., Zhou K., Wei Yu. Enhanced strength and electrical conductivity of Al–Mg–Si alloy

- by thermo-mechanical treatment // Mater. Sci. Eng. A. 2016. V. 650. P. 210–217.
13. Zhao N., Ban Ch., Wang H., Cui J. Optimized Combination of Strength and Electrical Conductivity of Al–Mg–Si Alloy Processed by ECAP with Two-Step Temperature // Materials. 2020. V. 13. P. 1511.
14. Han Y., Shao D., Chen B., Peng Z., Zhu Z., Zhang Q., Chen X., Liu G., Li X. Effect of Mg/Si ratio on the microstructure and hardness-conductivity relationship of ultrafine-grained Al–Mg–Si alloys // Journal of Materials Science. 2017. V. 52. P. 1–15.
15. Murashkin M., Medvedev A., Kazykhanov V., Krokhin A., Raab G., Enikeev N., Valev R. Enhanced mechanical properties and electrical conductivity in ultrafine-grained Al 6101 alloy processed via ECAP-Conform // Metals. 2015. V. 5. P. 2148–2164.
16. Khangholi S., Javiani M., Maltais A., Chen X. Optimization of mechanical properties and electrical conductivity in Al–Mg–Si 6201 alloys with different Mg/Si ratios // J. Mater. Research. 2020. V. 35. P. 2765–2776.
17. Yuan W., Liang Zh. Effect of Zr addition on properties of Al–Mg–Si aluminum alloy used for all aluminum alloy conductor // Mater. Design. 2011. V. 32. P. 4195–4200.
18. Mikhaylovskaya A., Ghayoumabadi M. Superplasticity and mechanical properties of Al–Mg–Si alloy doped with eutectic-forming Ni and Fe, and dispersoid-forming Sc and Zr elements // Mater. Sci. Eng. A. V. 817. P. 141319.
19. Alshwawreh N., Alhamarneh B., Altwarah Q., Qandour Sh., Barghout Sh., Ayasrah O. Electrical Resistivity and Tensile Strength Relationship in Heat-Treated All Aluminum Alloy Wire Conductors // Materials. 2021. V. 14. P. 5738.
20. Latynina T., Mavlyutov A., Valiev R., Murashkin M., Orlova T. The effect of hardening by annealing in ultrafine-grained Al-0.4Zr alloy: Influence of Zr microadditives // Philosoph. Magazine. 2019. V. 99. Iss. 19. P. 2424–2443.
21. Belov N., Korotkova N., Akopyan T., Murashkin M., Timofeev V. Structure and properties of Al-0.6wt.%Zr wire alloy manufactured by direct drawing of electromagnetically cast wire rod // Metals. 2020. V. 10. I. 6. P. 769.
22. Lamarão P., Oliveira C., Quaresma J. Precipitation hardening in dilute Al-Zr alloys // J. Mater. Research Techn. 2017. V. 7. Iss. 1. P. 66–72.
23. Alvarez-Antolin F., Amghouz Z., Cofino-Villar A., Gonzalez-Pocino A., Melero M.G. Decrease in Electrical Resistivity below 28 nΩm by Aging in Hyperperitectic Al–Zr Alloys Treated at High Temperatures // Metals. 2021. V. 11(8). P. 1171.
24. Mikhaylovskaya A., Mochugovskiy A., Levchenko V., Tabachkova N., Mufalo W., Portnoy V. Precipitation behavior of L1₂ Al₃Zr phase in Al–Mg–Zr alloy // Mater. Characterization. 2018. V. 139. P. 30–37.
25. Nes E., Billdal H. The mechanism of discontinuous precipitation of the metastable Al₃Zr phase from an Al–Zr solid solution // Acta Metal. 1977. V. 25. P. 1039–1046.
26. Melton K. The structure and properties of a cold-rolled and annealed Al-0.8wt%Zr alloy // J. Mater. Sci. 1975. V. 10. P. 1651–1654.
27. Booth-Morrison Ch., Dunand D., Seidman D. Coarsening resistance at 400°C of precipitation-strengthened Al–Zr–Sc–Er alloys // Acta Mater. 2011. V. 59. P. 7029–7042.
28. Pozdnyakov A., Osipenkova A., Popov D., Makhov S., Napalkov V. Effect of low additions of Y, Sm, Gd, Hf and Er on the structure and hardness of alloy Al-0.2%Zr-0.1%Sc // Metal Sci. Heat Treatment. 2017. V. 58. P. 537–542.
29. Voroshilov D., Motkov M., Sidelnikov S., Sokolov R., Durnopyanov A., Konstantinov I., Bepalov V., Bermeshev T., Gudkov I., Voroshilova M., Mansurov Yu., Berngardt V. Obtaining Al–Zr–Hf wire using electromagnetic casting, combined rolling-extrusion, and drawing // International J. Light. Mater. Manufacture. 2022. V. 5. P. 352–368.
30. Li H., Gao Zh., Yin H., Jiang H., Su X., Bin J. Effects of Er and Zr additions on precipitation and recrystallization of pure aluminum // Scripta Materialia. 2023. V. 68. P. 59–62.
31. Комельков А.В., Нохрин А.В., Бобров А.А., Швецова А.А., Сахаров Н.В., Фаддеев М.А. Исследование термической стабильности литых проводниковых микролегированных алюминиевых сплавов // ФММ. 2023. Т. 124. № 6. С. 483–491.
32. Nokhrin A., Nagicheva G., Chuvil'deev V., Kopylov V., Bobrov A., Tabachkova N. Effect of Er, Si, Hf and Nb additives on the thermal stability if microstructure, electrical resistivity and microhardness of fine-grained aluminum alloys of Al-0.25%Zr // Materials. 2023. V. 16. P. 2114.
33. Schmid F., Gehringer D., Kremmer T., Cattini L., Ugowitz P.J., Holec D., Pogatscher S. Stabilization of Al₃Zr allotropes in dilute aluminum alloys via the addition of ternary elements // Materialia. 2022. V. 21. P. 101321.
34. Матвеев Ю.А., Гаврилова В.П., Баранов В.В. Легкие проводниковые материалы для авиапроводов // Кабели и провода. 2006. № 5. С. 22–24.
35. Захаров В.В., Фисенко И.А. Влияние деформации на распад твердого раствора скандия в алюминии // Технология легких сплавов. 2020. № 1. С. 44–47.
36. Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Смирнова Е.С., Копылов В.И. Исследование механизмов распада твердого раствора в литых и микроструктурных сплавах системы алюминий-скандий. III. Анализ экспериментальных данных // Металлы. 2012. № 6. С. 82–92.

THERMAL STABILITY OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND MECHANICAL PROPERTIES OF THIN WIRES FROM ALUMINUM ALLOYS Al–0.25%Zr–(Si, Er, Hf, Nb)

I. S. Shadrina^{1,*}, A. A. Bobrov¹, A. V. Nokhrin¹, N. N. Berendeev¹, V. I. Kopylov¹,
V. N. Chuvildeev¹, and N. Yu. Tabachkova^{2,3}

¹*Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, 603022 Russia*

²*National Research Technological University MISiS, Moscow, 119049 Russia*

³*A.M. Prokhorov Institute of General Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: yashadrina@nifti.unn.ru*

The thermal stability of thin wires made of aluminum alloys Al–0.25%Zr, additionally alloyed with Si, Er, Hf, Nb, was studied. Cast blanks were obtained by induction casting in vacuum; wire with a diameter of 0.3 mm was obtained by drawing with preliminary deformation treatment of the blanks. The effect of the annealing temperature on the mechanical properties and specific electric resistivity (SER) of aluminum wires has been studied. The microstructure of wires in the recrystallized state is investigated. It is shown that as the annealing temperature increases, there is a monotonous decrease in tensile strength, micro-hardness, and SER. It is established that the ductility of the wire does not monotonously (with a maximum) depend on the annealing temperature. Optimal annealing modes have been determined, providing the best combination of tensile strength, microhardness and SER of aluminum wire.

Keywords: aluminum, wire, strength, electric resistivity

УДК 539.214

ДИСЛОКАЦИОННАЯ СТРУКТУРА И АКТИВНОСТЬ ПЛАСТИЧЕСКИ ДЕФОРМИРУЕМЫХ СРЕД

© 2025 г. Л. Б. Зуев^{a,*}, С. А. Баранникова^a, В. И. Данилов^a

^aИнститут физики прочности и материаловедения СО РАН, пр-т Академический, 2/4, Томск, 634055 Россия

*e-mail: lbz@ispms.ru

Поступила в редакцию 16.09.2024 г.

После доработки 20.12.2024 г.

Принята к публикации 26.12.2024 г.

Рассмотрена эволюция законов дисперсии автоволн локализованной пластичности для последовательных стадий линейного, параболического деформационного упрочнения, а также стадии предразрушения. Сформулированы принципы единообразного описания закономерностей пластического течения на разных стадиях деформационного процесса. Предложены основные модельные соотношения, связывающие микроскопические характеристики дислокационных механизмов деформации со свойствами активной деформируемой среды, способной генерировать соответствующие автоволновые моды локализованного пластического течения.

Ключевые слова: пластичность, деформационное упрочнение, автоволны, дисперсия, активная среда, дислокации, структура

DOI: 10.31857/S0015323025020129, **EDN:** AYBXMG

ВВЕДЕНИЕ

Разработанная и изложенная в [1–3] автоволновая механика неоднородной пластической деформации применима в широком интервале пластических деформаций и позволяет объяснить большинство закономерностей пластического течения. В ее основе лежит представление о том, что пластическая деформация осуществляется макроскопическими автоволнами локализованной пластической деформации, экспериментально наблюдаемыми как паттерн локализации пластического течения и служащими механизмами самоорганизации деформируемой среды. Наблюдаемые в эксперименте автоволновые моды характеризуются пространственным (длина λ) и временным (период ϑ) масштабами, и тип мод однозначно связан со стадиями деформационного упрочнения, характерными для зависимости деформирующего напряжения от деформации $\sigma(\epsilon)$. Эта связь, называемая *Принципом соответствия*, была установлена ранее [1–3]. Важными законами автоволновой теории пластичности являются также *Упругопластический инвариант*, связывающий характеристики автоволн локализованной пластичности с параметрами упругих волн в деформируемой среде, и *Дисперсионное соотношение* для автоволн, т. е., зависимость частоты колебаний в автоволне от ее волнового числа $\omega(k)$ [1–3]. Использование

этих положений обеспечивает успешность применения автоволнового подхода.

Автоволновое описание феномена пластичности в настоящее время получило убедительную экспериментальную базу, адекватный теоретический аппарат и проверено на большом числе материалов [3]. Непротиворечивость базовых положений автоволновой механики, адекватность и применимость которых на данный момент можно считать вполне доказанной, позволяет рассматривать ее как важную часть поисков общего подхода к проблеме пластичности. В работе [4] были обобщены экспериментальные и теоретические основы развития локализованной пластической деформации и проанализирована неравновесная природа явления самоорганизации дефектов при пластическом течении на всех стадиях деформационного упрочнения.

Генерация автоволн локализованной пластичности является общим механизмом самоорганизации в неравновесных системах [5]. Принципиально важно, что генерация возможна, если деформируемая среда обладает активностью, под которой подразумевается наличие в среде распределенных по объему источников потенциальной энергии. Их роль при пластической деформации способны выполнять ее носители, т. е. дислокации и дислокационные ансамбли разной конфигурации, обладающие полями упругих напряжений и эволюционирующие сложным образом

в ходе процесса [6–8]. В таком случае встает вопрос о качественной и количественной взаимосвязи характеристик дислокационной структуры, возникающей при пластическом течении, с основными законами автоволновой пластической деформации. Ответ на него приобретает принципиальное значение, поскольку он определяет возможность согласования теории дислокаций и автоволновой теории, описывающих феномен пластичности на разных пространственно-временных масштабах. Попытка решения этой проблемы является предметом настоящей работы.

ДИСПЕРСИЯ АВТОВОЛН И АКТИВНЫЕ ДЕФОРМИРУЕМЫЕ СРЕДЫ

Важной информативной характеристикой автоволн локализованного пластического течения является их дисперсионное соотношение, поскольку с одной стороны дисперсия вызвана наличием в среде пространственных масштабов, характеризующих структурные элементы, а с другой – форма дисперсионного соотношения позволяет определить тип нелинейного уравнения, описывающего этот процесс [9, 10]. Такие уравнения, в свою очередь, выводятся с учетом физических процессов, идущих в активной среде. По этим причинам знание дисперсионного соотношения открывает пути к пониманию природы деформационных процессов и их адекватному описанию.

Принцип соответствия позволяет думать, что законы дисперсии автоволн локализованной пластичности имеют разную форму на разных стадиях деформационного упрочнения. Эти стадии можно выделить на экспериментальной кривой течения $\sigma(\epsilon)$, аппроксимировав ее уравнением Людвига $\sigma(\epsilon) = \sigma_0 + \theta \epsilon^n$ [11, 12], где $\sigma_0 = \text{const}$ и θ – коэффициент деформационного упрочнения. Каждой стадии соответствует участок зависимости $\sigma(\epsilon)$, для которого показатель деформационного упрочнения $n = \text{const}$. Из таблицы следует, что на кривых течения удастся выделять стадии деформации Людерса (I), линейного (II) и параболического (III) деформационного упрочнения, а также предразрушения (коллапса автоволны локализованной пластичности) (IV).

Из рис. 1 следует, что законы дисперсии для всех стадий процесса имеют параболическую форму $\omega \sim k^\beta$ с показателем β , дискретно меняющимся при переходах между стадиями деформационного упрочнения. Используя соображения размерности, можно придать функции $\omega(k)$ вид:

$$\omega(k) \sim \left(\frac{\Lambda^\beta}{J} \right) k^\beta, \quad (1)$$

где коэффициент Λ^β/J для данной стадии процесса определяется линейным масштабом Λ , зависящим от деформационных процессов на этой стадии. Временные масштабы (характерные времена релаксации) J , также входящие в коэффициенты уравнений (2) – (5), вероятно, различны, но пока принимаются одинаковыми и равными времени преодоления сдвигами локальных барьеров за счет термических флуктуаций [11], т. е. $J \approx \omega_D^{-1} \exp[(U_{\text{bar}} - \gamma\sigma)/k_B T] \approx 10^{-4}$ с [3]. Здесь U_{bar} – высота барьера, γ – активационный объем, k_B – постоянная Больцмана, T – температура, ω_D – дебаевская частота.

Таким образом, по данным рис. 1 (кривая I) для дисперсии при деформации Людерса:

$$\omega(k) \sim \left(\frac{\Lambda}{\vartheta} \right) k \sim k, \quad (2)$$

для дисперсии на стадии линейного деформационного упрочнения (рис. 1, кривая II):

$$\omega(k) \sim \left(\frac{\Lambda^2}{\vartheta} \right) k^2 \sim k^2, \quad (3)$$

для стадии параболического деформационного упрочнения (рис. 1, кривая III):

$$\omega(k) \sim \left(\frac{\Lambda^{5/2}}{\vartheta} \right) k^{5/2} \sim k^{5/2}, \quad (4)$$

и, наконец, для дисперсии на стадии предразрушения (коллапса автоволны) (рис. 1, кривая IV):

$$\omega(k) \sim \left(\frac{\Lambda^3}{\vartheta} \right) k^3 \sim k^3. \quad (5)$$

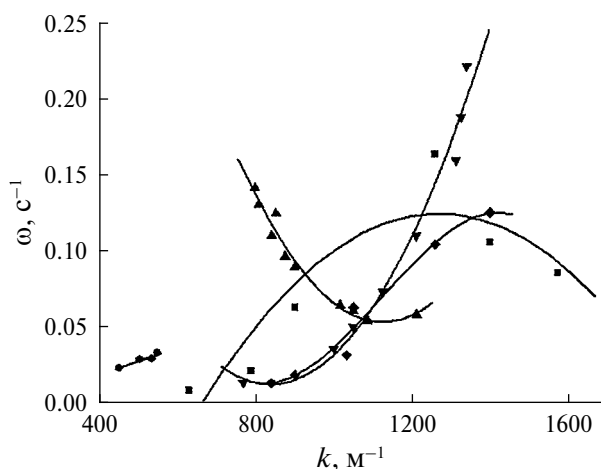


Рис. 1. Экспериментальные дисперсионные кривые для деформации Людерса (•, I), линейного (▲, II) и параболического (▼, III) деформационного упрочнения и стадии предразрушения (◆, IV).

Таблица 1. Характеристики стадий кривой пластического течения

Стадия кривой пластического течения $\sigma(\varepsilon) = \sigma_0 + \theta\varepsilon^n$	Зависимость деформирующего напряжения от деформации	n	Дисперсионное соотношение	β
Деформация Людерса, I	$\sigma = \text{const} \sim \varepsilon^0$	0	$\omega(k) \sim k$	1
Линейное деформационное упрочнение, II	$\sigma \approx \theta_{II} \varepsilon \sim \varepsilon$	1	$\omega(k) \sim k^2$	2
Параболическое деформационное упрочнение, III	$\sigma \approx \theta_{III} \varepsilon^{1/2} \sim \varepsilon^{1/2}$	1/2	$\omega(k) \sim k^{5/2}$	5/2
Предразрушение (коллапс автоволны локализованной пластичности), IV	$\sigma \approx \theta_{IV} \varepsilon^n \sim \varepsilon^n$	<1/2	$\omega(k) \sim k^3$	3

Данные о дисперсии автоволн локализованной пластичности сведены в таблицу. Появление в уравнениях (1) – (5) длины Λ , площади $\Lambda^2 = \Sigma$ и объема $\Lambda^3 = \Omega$, физический смысл которых будет обсужден ниже, указывает на геометрическую природу предлагаемой интерпретации.

Специфические формы законов дисперсии (2) – (5) однозначно соответствуют нелинейным дифференциальным уравнениям, описывающим обсуждаемые процессы. На стадии упруго-пластического перехода деформация при постоянном напряжении $\sigma = \text{const}$ локализована на движущемся с постоянной скоростью V_{aw} фронта Людерса [12], для которого фазовая и групповая скорости

$$V_{aw}^{(ph)} = \frac{\omega}{k} \text{ и } V_{aw}^{(gr)} = \frac{d\omega}{dk} \quad (6)$$

равны, т. е. $V_{aw}^{(ph)} = V_{aw}^{(gr)} = V_{aw}$. Перемножив правые и левые части двух уравнений (6) и проинтегрировав полученные произведения, получаем:

$$\frac{\omega d\omega}{k dk} = \frac{\int \omega d\omega}{\int k dk} = \frac{\omega^2 + c_1}{k^2 + c_2} = V_{aw}^2, \quad (7)$$

где c_1 и c_2 – константы интегрирования. При $c_2 = 0$ из уравнения (7) следует закон дисперсии $\omega^2 \sim 1 + k^2$, отвечающий уравнению Клейна–Гордона [9] для смещений u :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + u = 0. \quad (8)$$

Это уравнение описывает, например, распространение макромасштабных возбуждений типа солитонов [10] в активных средах. Наличие частотной щели ~ 1 для случая деформации Людерса учитывает скачкообразный рост скорости фронта при зарождении [12]. При установившемся режиме деформации $k \gg 1$, так что уравнение (8) превращается в обычное волновое уравнение $\ddot{u} - u'' = 0$ с линейной дисперсией

$\omega \sim k$, пригодное для описания распространения упругих волн.

На стадии линейного деформационного упрочнения при $\sigma \sim \varepsilon$ автоволновые характеристики пластического течения (длина λ и скорость V_{aw}) вместе с параметрами упругих волн (межплоскостное расстояние χ и скорость поперечного ультразвука V_t) для того же материала образуют упругопластический инвариант [1–3]:

$$\frac{\lambda V_{aw}}{\chi V_t} = \hat{Z} \approx \frac{1}{2}, \quad (9)$$

выполняющий роль основного уравнения автоволновой физики пластичности и имеющий ряд следствий, объясняющих закономерности пластического течения.

Так, например, если в уравнении (9) в соответствии с [13] заменить χ и V_t на выраженные через постоянную Планка $\hbar = h/2\pi$, заряд электрона e , его массу m и массу атома M , хартриевские масштабы длины $a_0 = \hbar^2/me^2$ и скорости звука $V_s \approx e^2/\hbar(m/2M)^{1/2}$, то получившееся уравнение

$$\lambda V_{aw} = \frac{\chi V_t}{2} \approx \frac{\hbar}{2(mM)^{1/2}}, \quad (10)$$

выражающее характеристики автоволны через физические константы, приобретает интересные перспективы для анализа природы пластичности. К примеру, рассчитанное по формуле (10) значение $\lambda V_{aw} \approx 10^{-6}$ м²/с оказывается близким к экспериментально найденным значениям для изученных материалов [1–3] и задает минимальное значение кинематической вязкости деформируемых сред.

Из уравнения (10) следует также квадратичный закон дисперсии автоволны на стадии линейного деформационного упрочнения. Приравняв, что $\lambda V_{aw} \approx \Lambda^2/\vartheta$, получаем:

$$\lambda V_{aw} = \frac{\Lambda^2}{J} = \frac{(2\pi/k)^2}{2\pi/\omega} = 2\pi \frac{\omega}{k^2} \approx \frac{\hbar}{\sqrt{mM}} \approx \text{const}, \quad (11)$$

откуда вытекает квадратичное дисперсионное уравнение для этой стадии, полученное ранее [1]:

$$\omega = \frac{\hbar}{2\pi\sqrt{mM}} \cdot k^2 \sim k^2. \quad (12)$$

Оно соответствует нелинейному уравнению Шредингера $i\dot{u} + u'' + 2|u|^2 u = 0$ [9] для эволюции поля смещений u в нелинейной системе с потенциалом $2|u|^2 u$. Здесь $i = \sqrt{-1}$. При пластической деформации это уравнение применимо для описания процесса самоорганизации последовательности термически активированных элементарных сдвигов [11], что характерно для стадии линейного деформационного упрочнения. На этой стадии среда является автоколебательной, и ей отвечает *фазовая автоволна* с фазой $\omega t - kx = \text{const}$.

На стадии параболического деформационного упрочнения при $\sigma \sim \varepsilon^{1/2}$ деформируемая среда образует стационарную ($V_{aw} = 0$) диссипативную структуру из неподвижных очагов локализованной пластичности. Для выяснения вида зависимости $\omega(k)$ в этом случае необходимо ввести эффективную скорость автоволны. Имея ввиду, что $V_t \approx 2\chi\omega_D$ и $\hbar\omega_D = k_B\theta_D$, где θ_D — дебаевская температура [14], запишем знаменатель уравнения (9) как $1/2\chi V_t = \chi^2\omega_D$ и получим:

$$\lambda V_{aw} \approx \frac{1}{2}\chi V_t \approx \frac{\chi^2 k_B\theta_D}{\hbar}, \quad (13)$$

где величина

$$V_{aw}^{(ef)} = \frac{(\lambda V_{aw})}{\lambda} \approx \frac{k_B\theta_D}{2\hbar} \cdot \frac{\chi^2}{\lambda} \approx \omega_D \frac{\chi^2}{\lambda} \neq 0 \quad (14)$$

имеет смысл эффективной скорости и характеризует прирост деформации внутри очага активного пластического течения за счет увеличения плотности дефектов в нем без макроскопического смещения границ. Расчет по уравнению (14) дает $V_{aw}^{(ef)} \approx 2 \cdot 10^{-3}$ м/с и $\widehat{Z} = \lambda V_{aw}^{(ef)} / \chi V_t \approx 1/2$. Совпадение с обычным значением инварианта (9) указывает на правомерность применения последнего в том числе и для стадии параболического деформационного упрочнения. Изменяя длину автоволны λ за счет условий деформирования, удалось получить дисперсионное соотношение $\omega \sim k^{5/2}$. Промежуточное значение показателя $2 < \beta = 5/2 < 3$ указывает на то, что стадию параболического деформационного упрочнения можно считать переходом от стадии линейного упрочнения с дисперсией $\omega \sim k^2$ к стадии предразрушения (коллапса автоволны локализованной пластичности), где $\omega \sim k^3$.

Такой закон дисперсии был установлен для стадии предразрушения, для которой

$\sigma \sim \varepsilon^n$, а $n < 1/2$, обработкой приведенных в [1–3] $X-t$ -диаграмм для разных металлов. Дисперсионное соотношение вида $\omega \sim k^3$ отвечает уравнению Кортевега–де Вриза $\dot{u} - u''' = 0$, описывающему распространение импульсов возбуждения в активных возбудимых средах [9].

Переходя к обсуждению причины изменения дисперсионных соотношений в уравнениях (2) – (5) во время деформации, логично связать эти соотношения с эволюцией размеров и формы дислокационных ансамблей [7, 8, 15], т. е. со структурной частью коэффициента Λ^β/J в уравнении (5). В таком случае показатель β должен зависеть от конфигурации дислокационного ансамбля на соответствующей стадии. Действительно, на стадии площадки текучести ($\beta=1$) деформация Людерса превращает упругую среду в пластически деформируемую, что вместе с линейной дисперсией позволяет считать фронт Людерса *автоволной переключения* [16] в среде, состоящей из бистабильных элементов. Роль последних играют дислокации, переходящие из исходного иммобильного в новое мобильное состояние.

Для понимания роли дислокационной структуры на стадиях линейного деформационного упрочнения и предразрушения учтем, что, как уже было сказано, $\Lambda^2 = \Sigma$, а $\Lambda^3 = \Omega$. Отсюда следует, что длина Λ , площадь Σ и объем Ω , входящие в выражения законов дисперсии для последовательных стадий деформационного упрочнения (2) – (5), суть геометрические характеристики дислокационных ансамблей, т. е. неоднородностей среды, вызывающих дисперсию автоволн локализованной пластичности. Им можно приписать, соответственно, смысл размера элемента субструктуры (Λ), площади поверхности дислокационных ячеек на стадии линейного деформационного упрочнения (Σ) и объема дислокационных клубков на стадии предразрушения (Ω) [8, 15].

Что касается стадии параболического деформационного упрочнения, то известно [7, 8, 15], что возникающая при ее развитии ячеистая дислокационная субструктура, для которой $\omega \sim (\Lambda^2/J)k^2$, в ходе деформации постепенно замещается клубковой, где $\omega \sim (\Lambda^3/J)k^3$. Это соображение можно рассматривать как аргумент в пользу того, что стадия параболического деформационного упрочнения служит переходом от линейного упрочнения к коллапсу автоволны локализованной пластичности. На это указывает и промежуточное значение $\beta = 5/2$ в выражении для дисперсии автоволн локализованной пластичности на этой стадии деформации.

Обсужденная выше связь стадийности деформационного процесса с законами дисперсии автоволн локализованной пластичности позволяет высказать догадку о том, что и другие характеристики пластического течения должны быть так или иначе связаны с *Принципом соответствия*. В этом отношении особый интерес представляет зависимость плотности подвижных дислокаций от деформации для разных стадий деформационного процесса.

Как известно [6], плотность подвижных дислокаций ρ_{md} входит уравнение Тейлора–Орована:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = b\rho_{md}V_{disl}, \quad (15)$$

лежащее в основе большинства дислокационных моделей пластического течения и связывающее макроскопическую скорость пластической деформации $d\varepsilon/dt$ с микроскопическими характеристиками дислокационной структуры: вектором Бюргерса b и скоростью движения дислокаций V_{disl} . Экстремальное поведение этой величины с ростом деформации, предсказанное Гилманом [6]:

$$\rho_{md}(\varepsilon) = \left(\rho_0 + \frac{2m}{b}\varepsilon \right) \exp\left(-\frac{\theta}{\sigma}\varepsilon\right), \quad (16)$$

где ρ_0 – начальная плотность дислокаций, а m – коэффициент их размножения, до сих пор представляется загадочным.

Нетрудно предположить, что как понятие активной среды, так и ее количественные характеристики тесно связаны с формой зависимости $\rho_{md}(\varepsilon)$. Поэтому целесообразно рассмотреть ее, сделав акцент на стадийности процесса течения. С этой целью на основании анализа размерностей запишем входящее в уравнение (9) произведение в виде:

$$\lambda(\varepsilon) \cdot V_{aw}(\varepsilon) = D_\varepsilon(t) = \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{\rho_{md}}\right), \quad (17)$$

где $D_\varepsilon \approx \lambda V_{aw}$ – транспортный коэффициент в автоволновом уравнении пластической деформации $\dot{\varepsilon} = f(\varepsilon) + D_\varepsilon \varepsilon''$, а $f(\varepsilon)$ – нелинейная функция (точечная кинетика [2]), описывающая локальную скорость деформации. Из уравнения (17) тогда следует соотношение:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{\rho_{md}}\right) = \frac{d}{d\varepsilon}\left(\frac{1}{\rho_{md}}\right) \cdot \frac{d\varepsilon}{dt} = -\frac{1}{\rho_{md}^2} \cdot \frac{d\varepsilon}{dt} = -\frac{\dot{\varepsilon}}{\rho_{md}^2}, \quad (18)$$

которое приводит к уравнению для плотности подвижных дислокаций:

$$\rho_{md}^2(\varepsilon) = -\frac{\dot{\varepsilon}}{\lambda(\varepsilon) \cdot V_{aw}(\varepsilon)}. \quad (19)$$

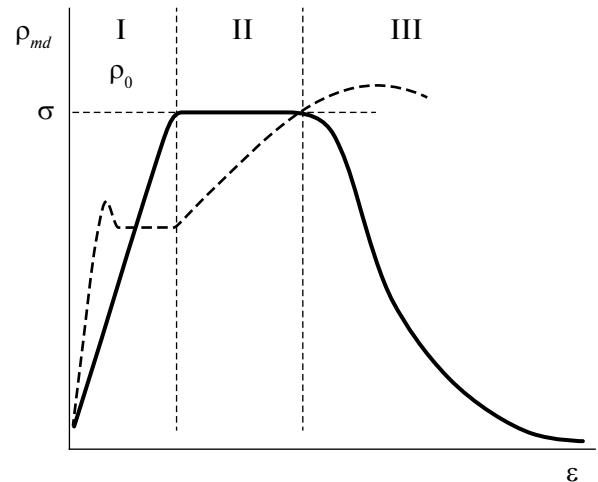


Рис. 2. Схематическая зависимость плотности подвижных дислокаций от деформации. Штриховая линия – кривая пластического течения. Номера стадий (I, II, III) приведены в табл. 1.

Анализ уравнения (19) был выполнен для разных стадий деформационного процесса. Оказалось, что для деформации Людерса, когда $V_{aw} = V_L$, а число подвижных дислокаций растет пропорционально смещению фронта

$$\rho_{md}(\varepsilon) = \left(-\frac{\dot{\varepsilon}}{\lambda(\varepsilon) \cdot V_L} \right)^{1/2} \sim \varepsilon, \quad (20)$$

а на стадии линейного упрочнения, где $V_{aw} = \text{const}$ и $\lambda = \text{const}$ [1]:

$$\rho_{md} = \rho_0 [1 + \exp(-2k\varepsilon)]^{-1} \approx \text{const}, \quad (21)$$

где $[1 + \exp(-2k\varepsilon)]^{-1}$ – ступенчатая функция Хэвисайда; k – коэффициент. Что касается стадии параболического деформационного упрочнения, то для нее

$$\rho_{md}(\varepsilon) \sim \frac{\rho_0}{\varepsilon^{3/2}} \sim \varepsilon^{-3/2}. \quad (22)$$

Полученные решения схематически представлены на рис. 2, из которого следует, что зависимость $\rho_{md}(\varepsilon)$ согласуется со стадийностью пластического течения и удовлетворяет *Правилу соответствия*, а ее экстремальный характер подчеркивает преимущество с формулой Гилмана.

АКТИВНЫЕ ДЕФОРМИРУЕМЫЕ СРЕДЫ. РОЖДЕНИЕ И ЭВОЛЮЦИЯ

При обсуждении природы активных деформируемых сред и эволюции их свойств в ходе локализованного пластического течения прежде

всего важны проблемы возбуждения автоколебаний в деформируемой среде и механизмов рождения активных сред в разных условиях деформирования.

Согласно общим воззрениям [5, 16], активная среда, способная генерировать автоволны, состоит из автоколебательных элементов, при полной или частичной синхронизации колебаний которых возникают различные автоволновые моды. Для понимания природы автоволн принципиален вопрос о “затравочном” возбуждении автоколебаний в неравновесной системе, т. е. о рождении *пейсмейкера* (водителя ритма) [5]. При анализе автоволновых процессов, в особенности деформационных, его существование обычно постулируется без обсуждения возможного механизма рождения. Причина отказа от обсуждения состоит в том, что характерные частоты автоволн локализованной пластичности $10^{-3} \leq \omega_{aw} \leq 10^{-2}$ Гц несоизмеримы с частотами колебаний типичных дислокационных сегментов длиной $l_s \approx 10^3 b$, составляющими $\omega_s \approx (b/l_s)\omega_D \approx 10^{10}$ Гц, т. е. $\omega_{aw} \ll \omega_s$.

Предлагаемая модель пейсмейкера рассматривает прохождение индивидуальной дислокации мимо дислокационного ансамбля, в качестве которого для простоты удобно рассматривать плоское скопление дислокаций, параллельно плоскости залегания которого движется дислокация (рис. 3а). Сила взаимодействия движущейся дислокации с параллельной ей дислокацией скопления [6]:

$$F_{x1} = \pm \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \quad (23)$$

немонотонна (рис. 3б), из-за чего в плоском скоплении возникает перемещающаяся вместе с дислокацией область сгущения–разрежения

дефектов, эквивалентная колебаниям их плотности с частотой $\sim V_{\text{disl}}/\delta$.

При минимальной скорости $V_{\text{disl}} \approx 10^{-7}$ м/с и расстоянии между дислокациями в плоском скоплении $\delta \approx 10^{-5}$ м она близка к 10^{-2} Гц, т. е. к характерной частоте автоволны.

Очевидно, эта частота ограничивает снизу спектр возможных колебаний дислокационных систем. Рассмотренный механизм применим также для дислокационных ансамблей более сложной конфигурации и пригоден для объяснения проблемы зарождения колебательных процессов при пластическом течении.

Для автоволновой физики пластичности важен вопрос о том, определяется ли природа активности деформируемой среды только ее структурой или зависит также от условий деформирования и может меняться при пластической деформации. Для ответа на него обсудим результаты исследования деформации поликристаллического α -Fe–0.1 мас.%С в температурном интервале 300–500 К, реализующейся по механизму Людерса [12, 17, 18].

При испытаниях при ~ 300 К диаграмма нагружения α -Fe (рис. 4а) имеет [12] зуб и площадку текучести, характеризуемые верхним $\sigma_y^{(u)}$ и нижним $\sigma_y^{(l)}$ пределами текучести. Полоса Людерса зарождается при напряжении $\sigma \approx \sigma_y^{(u)}$ в виде узкого клина пластически деформированного материала, который быстро прорастает через поперечное сечение образца, а затем расширяется в направлении оси растяжения [18].

При этом границы полосы (фронты Людерса) равномерно движутся по образцу в разные стороны при постоянном напряжении $\sigma \approx \sigma_y^{(l)}$. Когда вся рабочая часть образца оказывается замеченной этими фронтами, площадка текучести сменяется параболическим деформационным упрочнением. Как уже было сказано выше, фронт Людерса переводит среду из упругого в пластически деформируемое состояние,

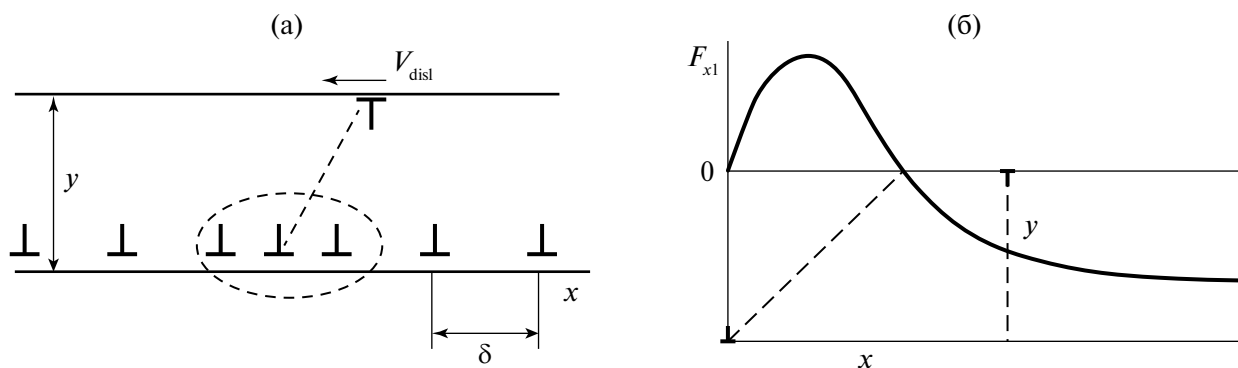


Рис. 3. Модель рождения пейсмейкера (а); координатная зависимость силы взаимодействия параллельных краевых дислокаций (б) [19].

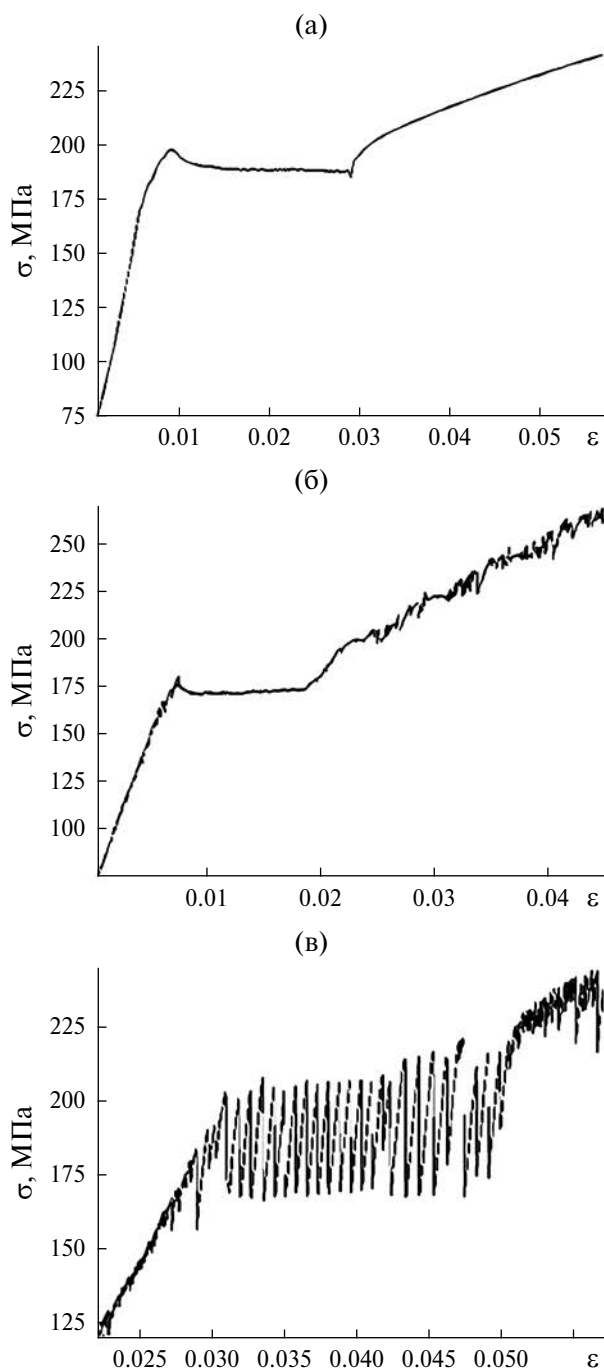


Рис. 4. Диаграммы растяжения образцов α -Fe при 296 (а), 373 (б) и 433 К (в).

разграничивая упругую и пластическую области материала. При этом он обладает всеми признаками *автоволны переключения* в бистабильной среде [3, 16].

Повышение температуры испытания до 373 К меняет вид кривой течения (рис. 4б). Зуб и площадка текучести сохраняются, но нижний предел текучести уменьшается. Главное отличие состоит в том, что на стадии параболического

упрочнения при этой температуре появляются скачки деформации. Дальнейшее повышение температуры до 433 К вызывает появление скачков напряжения уже на площадке текучести, как показано на рис. 4в.

При температуре ~ 300 К переход реализуется равномерным движением фронта Людерса, а при температурах выше 433 К он осуществляется за счет последовательных деформационных скачков [18, 19]. При каждом скачке вдоль образца пробегает узкая полоса деформации, на переднем фронте которой среда переводится в пластичное состояние, аналогично распространению фронта Людерса. На заднем фронте полосы среда возвращается в упругое состояние, так что пластически деформируемое состояние в каждый момент времени существует только между передним и задним фронтами [18, 19], что позволяет считать среду возбудимой, а полосу скачкообразной деформации рассматривать как *автоволну возбуждения* [3, 16].

Таким образом, в одном и том же материале при одинаковых условиях деформирования, но при разных температурах естественным является возникновение разных активных сред. Для объяснения роли температуры обратимся к предложенному в [20] механизму старения после деформации, согласно которому в твердых растворах внедрения С и N в α -Fe при повышении температуры возможно повторное формирование конденсированных атмосфер на ставших мобильными при рождении полосы Людерса дислокациях. Это приводит к падению плотности подвижных дислокаций и изменяет кинетику деформации. Восстановление атмосфер на подвижных дислокациях становится возможным при достаточно высоком значении коэффициента диффузии углерода D_C в α -Fe.

Для оценки необходимой величины D_C применим диффузионное приближение $D_C \approx l_{\text{dif}}^2/2t$, в котором t — длительность скачка деформации, а диффузионная длина равна расстоянию между подвижными дислокациями, т. е. $l_{\text{dif}}^2 \approx \rho_{\text{md}}^{-1}$. Оценка показывает, что при правдоподобных значениях $\rho_{\text{md}} \approx 6 \cdot 10^8 \text{ м}^{-2}$ и $t \approx 1.6 \text{ с}$ нужное для восстановления блокировки значение коэффициента диффузии $D_C \approx (2t\rho_{\text{md}})^{-1} \approx 5 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ достигается при $T \approx 500 \text{ К}$ [21], подтверждая реальность предложенного механизма. При 300 К коэффициент диффузии $D_C \approx 2.4 \cdot 10^{-21} \text{ м}^2/\text{с}$ много ниже, и восстановление атмосфер Коттрелла на движущихся дислокациях невозможно.

Изложенные соображения удобно обобщить, введя безразмерный критерий, определяющий условия рождения автоволн переключения и

возбуждения в деформируемой среде. В таком качестве можно использовать отношение *времени рефрактерности среды* τ_{ref} [16], в течение которого активная среда индифферентна к внешним воздействиям, к характерному времени деформационного процесса t_{exp} , за которое принимается длительность пробега фронта Людерса по длине образца $t_{\text{exp}} \approx 10^2 - 10^3$ с, т. е. $\Gamma = \tau_{\text{ref}}/t_{\text{exp}}$. Как было сказано, τ_{ref} имеет диффузионную природу, может быть оценено соотношением:

$$\tau_{\text{ref}} \approx \frac{l_s^2}{2D_C} \quad (24)$$

и зависит от температуры через коэффициент диффузии. Далее можно сравнить критерии для двух температур, отвечающим деформациям Людерса и скачкообразной.

При $T \approx 300$ К $D_C \approx 2.4 \cdot 10^{-21}$ м²/с, и в соответствии с уравнением (24) $\tau_{\text{ref}} \approx 10^6$ с. Следовательно, в этих условиях $\Gamma = \tau_{\text{ref}}/t_{\text{exp}} \gg 1$, и за время опыта новая блокировка дислокации невозможна, так что фронт Людерса способен пробежать по образцу лишь однократно.

При $T \approx 400$ К рост коэффициента диффузии углерода до $D_C \approx 2.4 \cdot 10^{-17}$ м²/с снижает время рефрактерности, рассчитанное по уравнению (24), до $\sim 4 \cdot 10^2$ с. В таком случае $\Gamma = \tau_{\text{ref}}/t_{\text{exp}} \approx 1$, т. е. за время пробега фронта блокировка дислокаций успевает восстановиться, и на площадке текучести наблюдаются повторяющиеся скачки деформации.

Не привлекая диффузионные характеристики, рассмотрим случай, когда $\Gamma = \tau_{\text{ref}}/t_{\text{exp}} \ll 1$. Так как $\tau_{\text{ref}} \approx \vartheta \ll t_{\text{exp}}$, то рефрактерность активной среды в этом случае несущественна. Тогда элементы деформируемой среды не теряют своей активности и, синхронизируясь друг с другом, формируют фазовые автоволны, характерные для стадии линейного деформационного упрочнения [3].

Сказанное приводит к заключению, что в одном и том же деформируемом материале в разных температурных интервалах возможно возникновение физически различающихся типов активных сред. Их пластическое течение и деформационное упрочнение реализуется с помощью разных дислокационных механизмов [6–8].

Естественно считать, что кинетика движения фронтов Людерса и фронтов скачкообразной пластической деформации определяется скоростью движения дислокаций в поле приложенных напряжений [22]. Тогда понимания обнаруженного различия можно добиться при сравнении зависимостей $V_{\text{disl}}(\sigma)$ для этих

случаев. Движение фронта Людерса контролируется термически активированным движением дислокаций, так что, в соответствии с [3, 4, 18], его скорость может быть описана экспоненциальным соотношением, характерным для термически активированных процессов движения дислокаций [11]:

$$V_L \sim V_{\text{disl}}(\sigma) \approx V_0 \exp\left(-\frac{U_{\text{bar}} - \gamma\sigma}{k_B T}\right) \sim \exp \sigma. \quad (25)$$

Такая зависимость справедлива вблизи нижней границы указанного выше температурного интервала. Однако при высоких напряжениях и температурах, отвечающих развитию скачкообразной деформации, величина $(U_{\text{bar}} - \gamma\sigma)/k_B T$ в уравнении (25) может стать малой. Полагая тогда, как обычно, что $e^{-x} \approx 1 - x$, получим линейное по напряжению уравнение для скорости надбарьерного движения фронтов скачкообразной пластичности:

$$V_{sp} \sim V_{\text{disl}}(\sigma) \approx V_0 \left(1 - \frac{U_{\text{bar}}}{k_B T} + \frac{\gamma}{k_B T} \sigma\right) \sim \sigma. \quad (26)$$

Таким образом, переход от деформации Людерса к скачкообразной деформации при повышении температуры оказывается связанным со сменой механизма термически активированного преодоления локальных барьеров на надбарьерный режим движения дислокаций, который контролируется фононным и электронным механизмами торможения [23]. Можно считать, что изменение режима движения носителей пластичности инициирует превращение активной бистабильной деформируемой среды в возбужденную и сопровождается перестройкой автоволновой структуры деформируемой среды, при которой автоволна переключения (фронт Людерса) сменяется автоволной возбуждения (полоса скачкообразной деформации). Условия реализации этих механизмов были теоретически обоснованы в работе [24] с использованием основных положений теории неравновесных сред [25].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставление дислокационных и автоволновых подходов к природе пластического течения показывает, что дислокационная структура обеспечивает активность деформируемой среды за счет появления распределенных источников энергии, которыми служат упругие поля дислокационных ансамблей. В свою очередь, возникновение активной среды делает возможной

генерацию в ней автоволновых мод локализованной пластичности. Рождение и эволюция автоволн определяет кинетику и динамику развития активной деформируемой среды. Согласованность процессов формирования активной среды и генерации в ней автоволн лежит в основе *Принципа соответствия* [1–3].

Вырабатываемый новый взгляд на природу пластичности состоит в том, что дислокационные эффекты обеспечивают возникновение активности деформируемой среды и последующую генерацию автоволновых процессов, а генерируемые в среде автоволны локализованной пластичности формируют макроскопическую неоднородность их пространственного распределения и различия в кинетике развития активных элементов дислокационной природы. Предложенная точка зрения на взаимосвязь разномасштабных деформационных процессов делает возможным согласование геометрических масштабов явлений пластического течения.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема № FWRW-2021-0011.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зуев Л.Б., Данилов В.И., Баранникова С.А. Физика макролокализации пластического течения. Новосибирск: Наука, 2008. 326 с.
2. Зуев Л.Б. Автоволновая пластичность. Локализация и коллективные моды. М.: Физматлит, 2018. 207 с.
3. Зуев Л.Б., Хон Ю.А., Горбатенко В.В. Физика неоднородного пластического течения. М.: Физматлит, 2024. 316 с.
4. Зуев Л.Б., Хон Ю.А. Автоволновая физика неоднородного пластического течения // Физич. мезомех. 2024. Т. 27. № 5. С. 5–33.
5. Krinsky V.I. Autowaves: results, problems, outlooks / Self-Organization. Autowaves and Structures far from Equilibrium. Berlin: Springer Verlag, 1984. P. 9–19.
6. Hull D., Bacon D.J. Introduction in Dislocations. Oxford: Elsevier, 2011. 272 p.
7. Argon A. Strengthening Mechanism of Crystal Plasticity. Oxford: University Press, 2008. 404 p.
8. Messerschmidt U. Dislocation Dynamics during Plastic Deformation. Berlin: Springer, 2010. 503 с.
9. Kosevich A.M. The Crystal Lattice: Phonons, Solitons, Dislocations, Superlattices. New York: Wiley-VCH, 2005. 139 p.
10. Скотт Э. Нелинейная наука. Рождение и развитие когерентных структур. М.: Физматлит, 2007. 559 с.
11. Caillard D., Martin J.L. Thermally Activated Mechanisms in Crystal Plasticity. Oxford: Elsevier, 2003. 433 p.
12. Pelleg J. Mechanical Properties of Materials. Dordrecht: Springer, 2013. 634 p.
13. Бражский В.В. “Квантовые” значения экстремумов “классических” макроскопических величин // УФН. 2023. Т. 193. № 11. С. 1227–1236.
14. Newnham R.E. Properties of Materials. Oxford: University Press, 2005. 378 p.
15. Козлов Э.В., Старенченко В.А., Конев А.А. Эволюция дислокационной субструктуры и термодинамика пластической деформации металлических материалов // Металлы. 1993. № 5. С. 152–161.
16. Лоскутов А.Ю., Михайлов А.С. Основы теории сложных систем. М. Ижевск: ИКИ, 2007. 620 с.
17. Iliopoulos A.C., Nikolaidis N.S., Aifantis E.C. Portevin-Le Chatelier effect and Tsallis nonextensive statistics // Physica A. 2015. V. 438. N 3. P. 509–518.
18. Зуев Л.Б., Данилов В.И. Автоволновая модель упруго пластического перехода в деформируемой среде // ФТТ. 2022. Т. 64. № 8. С. 1006–1011.
19. Lebyodkin M.A., Zhemchuzhnikova D.F., Lebedkina T.A., Aifantis E.C. Kinematics of formation and cessation of type B deformation bands during the Portevin-Le Chatelier effect in an AlMg alloy // Res. Phys. 2019. V. 12. N 9. P. 867–869.
20. Коттрелл А.Х. Дислокации и пластическое течение в кристаллах. М.: Металлургиздат, 1958. 267 с.
21. Нечаев Ю.С. Распределение углерода в сталях // УФН. 2011. Т. 181. № 5. С. 483–490.
22. Зуев Л.Б., Баранникова С.А., Надеждин М.В., Колосов С.В. Автоволновая концепция пластического течения // ФММ. 2022. Т. 123. № 12. С. 1295–1303.
23. Blaschke D., Motolla D., Preston E. Dislocation drag from phonon wind in an isotropic crystal at large velocities // Phil. Mag. A. 2020. V. 100. N 3. P. 571–600.
24. Хон Ю.А. Полосы Людерса и Портевена-Ле Шателера на стадии упругопластического перехода // Физич. мезомех. 2024. Т. 27. № 5. С. 104–114.
25. Hohenberg P.C., Krehov A.P. Introduction to Ginzburg-Landau theory of phase transitions and nonequilibrium patterns // Phys. Rev. 2015. V. 572. № 1. P. 1–42.

DISLOCATION STRUCTURE AND AN ACTIVITY OF PLASTIC DEFORMING MEDIA

L. B. Zuev^{1, *}, S. A. Barannikova¹, and V. I. Danilov¹

Institute of Strength Physics and Materials Science, SB RAS, Tomsk, 634055 Russia

**e-mail: lbz@ispms.ru*

The evolution of the dispersion laws of autowaves of localized plasticity for successive stages of linear, parabolic strain hardening, as well as the pre-fracture stage is considered. The principles of uniform description of the regularities of plastic flow at different stages of the deformation process are formulated. The main model relationships are proposed that connect the microscopic characteristics of dislocation deformation mechanisms with the properties of an active deformable medium capable of generating the corresponding autowave modes of localized plastic flow.

Keywords: plasticity, strain hardening, autowaves, dispersion, active medium, dislocations, structure

ЗАХВАТ ДЕЙТЕРИЯ В МАТЕРИАЛЕ СВАРНОГО ШВА МАЛОАКТИВИРУЕМОЙ ФЕРРИТНО-МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ ЭК-181

© 2025 г. А. В. Голубева^{а,*}, А. П. Персианова^а, В. С. Ефимов^б,
Н. П. Бобырь^а, В. М. Чернов^{б,с}

^аНИЦ “Курчатовский институт”, пл. Акад. Курчатова, Москва, 123182 Россия

^бНИЯУ МИФИ, Каширское ш., 31, Москва, 115409 Россия

^сВНИИНМ им. А.А. Бочвара, ул. Рогова, 5а, Москва, 123098 Россия

*e-mail: av_golubeva@nrcki.ru

Поступила в редакцию 18.07.2024 г.

После доработки 25.12.2024 г.

Принята к публикации 30.01.2024 г.

Впервые исследован захват дейтерия в сварном шве отечественной малоактивируемой ферритно-мартенситной стали ЭК-181 в сравнении с обычными образцами той же стали. Сварной шов был получен методом аргонодуговой сварки двух листов стали ЭК-181 толщиной 2 мм. Образцы выдерживали в газообразном дейтерии при давлении 5 атмосфер и температуре в диапазоне 623–773 К в течение 25 часов. Количество захваченного дейтерия определяли методом термодесорбции. Было обнаружено, что после выдержки в газе образцы, вырезанные из сварного шва, сохраняют примерно в 2 раза большее количество дейтерия, чем образцы из обычной стали ЭК-181. Количество пиков в спектрах термодесорбции одинаково как для обычной стали, так и для области сварного шва. Моделирование спектров термодесорбции было осуществлено при помощи кода ТМАР7. Предложенная модель включает наличие окислов на поверхности и высокую концентрацию дефектов в приповерхностном слое образцов, при этом хорошо описывая экспериментальные ТДС-спектры. Обсуждается возможная природа состояний водорода в стали, обуславливающая особенности термодесорбционных спектров.

Ключевые слова: малоактивируемые ферритно-мартенситные стали, ЭК-181, Русфер, сварной шов, дейтерий, захват, термодесорбция

DOI: 10.31857/S0015323025020139, **EDN:** AYBINV

1. ВВЕДЕНИЕ

Реакция D-T-синтеза – самая простая в реализации в земных условиях, поэтому первый термоядерный реактор (ТЯР) будет работать на смеси дейтерия и трития. Радиоактивность и очень высокая цена трития – причины, по которым захват водорода в материалах ТЯР должен быть хорошо спрогнозирован и насколько возможно уменьшен. Поэтому захват изотопов водорода в ТЯР – объект интенсивных исследований термоядерного сообщества.

Малоактивируемые ферритно-мартенситные стали (МАФМС) – перспективные материалы ТЯР из-за относительно быстрого снижения активности, индуцированной нейтронным облучением. В Российской Федерации разработана и производится в промышленных масштабах сталь ЭК-181 (Русфер) [1, 2] этого класса. Достоинства

этой стали – хорошие термомеханические свойства, а также самый широкий среди МАФМС диапазон рабочих температур: 573–973 К [6].

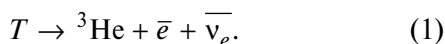
В металлах водород может:

- находиться в растворенном состоянии, диффундируя по междоузлиям;
- быть захваченным в ловушки, в качестве которых могут выступать разнообразные дефекты структуры – одиночные вакансии, вакансионные кластеры, некоторые примеси, дислокационные петли, пустоты и т. д.;
- образовывать гидриды (в гидридообразующих металлах).

Важный аспект использования конструкционных материалов в токамаках-реакторах – неизбежное наличие большого количества сварных соединений в контакте с тритием. В частности, общая длина сварных швов в одном из девяти секторов

вакуумной камеры реактора ИТЭР составляет 1.4 км [3]. Микроструктура сварных швов, очевидно, отличается от обычной микроструктуры свариваемого материала, поэтому и концентрации различных дефектов в шве будут отличаться от обычных для объема данного материала.

Решая задачу обеспечения механической стабильности сварных соединений при эксплуатации реактора, следует также знать, как и на сколько захват изотопов водорода в сварном соединении отличается от удержания в обычном материале. Этот вопрос важен не только с точки зрения радиационной безопасности, но и с точки зрения обеспечения требуемых механических свойств сварного соединения. Дело в том, что при распаде радиоактивного трития будет образовываться радиогенный ^3He :



Гелий в объеме стали малоподвижен и формирует гелиевые пузырьки, что приводит к гелиевому охрупчиванию. Если захват трития в области шва повышен — деградация здесь будет ускорена.

Исследованиям захвата изотопов водорода в отечественной стали ЭК-181 посвящен ряд работ [4–6], однако захват водорода в сварном шве стали ЭК-181 ранее не исследовали. Впрочем, информация о захвате изотопов водорода в сварных швах других МАФМС также отсутствует, по крайней мере, в широком доступе.

Цель данной работы — путем сравнительного исследования установить, как захват дейтерия в сварном шве стали ЭК-181 отличается от захвата в объеме этой стали.

Для конструирования термоядерных реакторов и исследовательских токамаков применяют ряд методов сварки, включая электронно-лучевую [7], автогенную лазерную сварку [8], дуговую сварку, например, вольфрамовую дуговую сварку [1]. Аргонодуговая сварка (встречается также название ТИГ сварка от tungsten inert gas welding — TIG) в нашей стране наиболее часто используется для сварки вакуумных элементов, потому что этот метод достаточно дешев, надежен и не требует особо высокой квалификации сварщика.

В данной работе исследован захват дейтерия в сварном шве стали ЭК-181, полученном именно путем аргонодуговой сварки.

2. МАТЕРИАЛ И ОБРАЗЦЫ

Сталь ЭК-181 (Русфер) — МАФМС, разработанная во ВНИИНМ им. А.В. Бочвара. Состав стали ЭК-181 [9] в вес.% следующий: 0.16 С, 0.03 Ni, 0.07 N, 0.4 Si, 0.05 Ti, 0.4 V, 12 Cr, 0.6 Mn, 0.15 Ta, 1.09 W, основной элемент — Fe.

Две пластины были вырезаны из горячекатаного листа стали ЭК-181 толщиной 2 мм и сварены встык путем аргонодуговой сварки. Ширина сварного шва составила 4 мм. Поверхность сварного шва и прилегающих областей была отполирована. Следует иметь в виду, что при резке образцов частично могло быть изменено напряженно-деформированное состояние материала.

Микроструктура сварного шва была исследована с использованием оптического микроскопа, сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). На рис. 1 показана центральная область двух сваренных встык пластин.

Описывая сварной шов, исследователи обычно выделяют:

(I) сварной шов — область, которая полностью плавилась при сварке и ограничена линиями сплавления;

(II) зоны термического влияния (ЗТВ) рядом со сварным швом. ЗТВ — области, в которых микроструктура изменилась вследствие того, что в ходе сварки сталь греется до температур выше 673 К. ЗТВ, в свою очередь, можно разделить на несколько областей в зависимости от температуры при сварке и получившейся микроструктуры;

(III) обычный материал, не подвергавшийся термическому воздействию при сварке.

На рис. 1а показан шов и часть прилегающих зон термического воздействия. В зоне шва присутствуют единичные крупные полости с размерами до долей миллиметров. Граница между швом и зоной термического воздействия в лучшем разрешении показана на рис. 1б. Для сравнения поверхность образца проката стали ЭК-181 показана на рис. 1в. Можно видеть, что микроструктуры поверхности области шва, зоны термического воздействия и исходного материала отличаются. В зоне сварки мы видим крупнозернистую структуру. Согласно [10], особенность 12%-хромистых сталей, в том числе стали ЭК-181, — формирование структуры высокопрочного мартенсита в зоне сварного шва. Формирование высокопрочного мартенсита характерно для свариваемых МАФМС. Аргонодуговой шов китайской МАФМС CLAM также состоял из упрочненного мартенсита [11].

В зоне термического воздействия зерна мельче, чем в области шва, но крупнее и более выражены, чем в обычном материале (рис. 1б). На границе между областью шва и областью ЗТВ наблюдается высокая концентрация полостей с характерными размерами ~10 мкм.

Образцы были вырезаны из центральной части сварного шва таким образом, чтобы объем

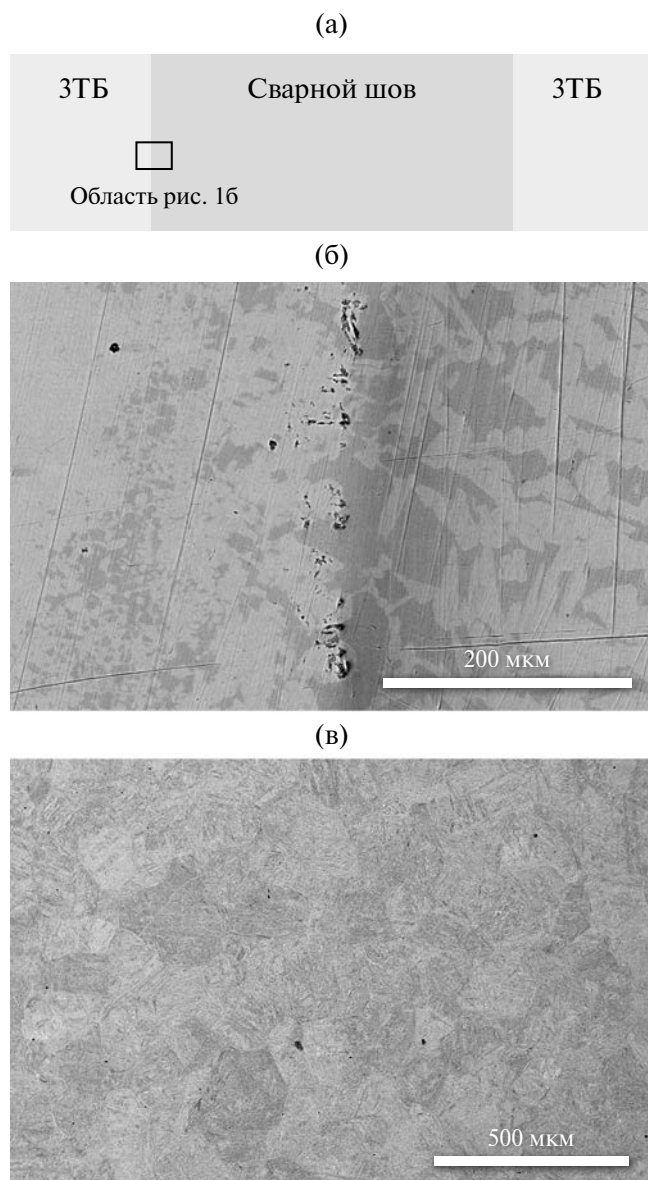


Рис. 1. Поверхность образцов стали ЭК-181, данные СЭМ: (а) шов аргодуговой сварки; (б) область внутри прямоугольника с рис. 1а с большим увеличением; (в) поверхность стали ЭК-181 до сварки, данные растрового электронного микроскопа.

образцов принадлежал зоне шва. После механической полировки всех поверхностей размеры образцов были $2 \times 2.5 \times 9.5$ мм. Образцы такой же геометрии были вырезаны из листа стали ЭК-181 толщиной 2 мм. Все образцы очистили спиртом и отожгли в вакууме при 773 К в течение 2 ч, что является нашей стандартной процедурной подготовки образцов МАФМС с целью снижения концентрации дефектов, образовавшихся в приповерхностном слое при полировке [12].

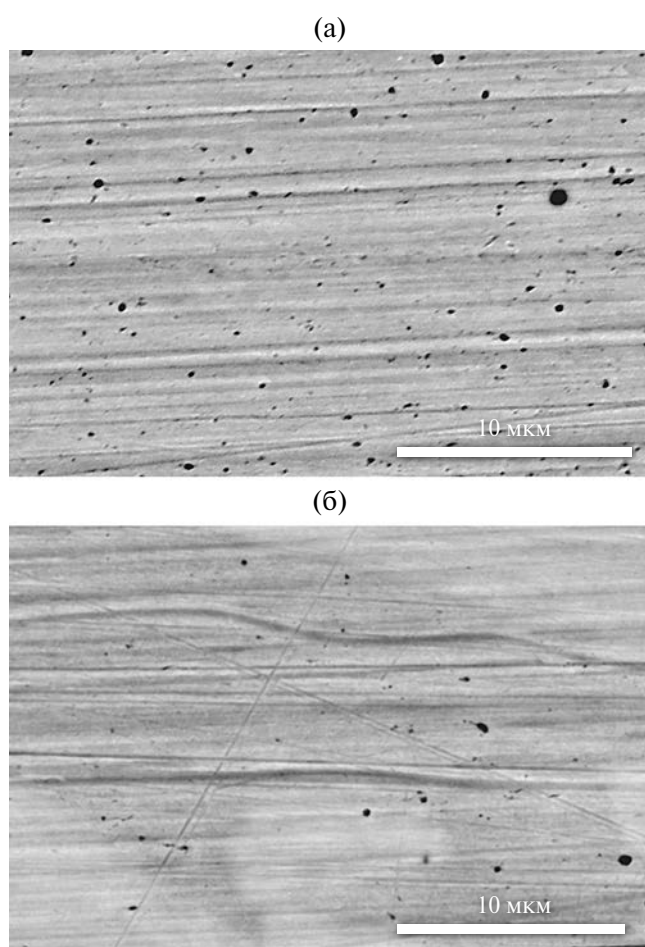


Рис. 2. Различные области сварного шва. Изображения СЭМ.

Согласно данным микроскопии, при большем увеличении (рис. 2) в объеме сварного шва присутствуют полости размером менее 0.5 мкм, и их концентрация различна в разных областях шва.

При помощи ЭДС установили, что на поверхности полированного шва:

- основные элементы в зоне шва — Fe (82 вес.%), Cr (10 вес.%), W (0.9 вес.%), а также углерод (не менее 5 вес.%) и Mn (0.8 вес.%);

- W, Fe и C, Ni, N, Si, Ti, V, Mn, Ta распределены равномерно;

- единственный элемент, демонстрирующий вкрапления, — хром.

Содержание Fe, Cr, W, Mn, определенное с помощью ЭДС, близко к ожидаемым. Высокое содержание углерода, вероятно, связано с условиями, в которых проводили анализ: для крепления образцов на предметном столике сканирующего электронного микроскопа используют углеродный скотч, следовательно, в вакуумной камере этой установки не могут не присутствовать соединения углерода.

4. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

4.1. Выдержка в газообразном дейтерии

Выдержку в газообразном дейтерии осуществляли на высоковакуумном стенде, имеющем специальный модуль для газовой экспозиции объемом 130 см³, показанный на рис. 3. Его камеру можно откачать до высокого вакуума и заполнить газом. Давление регистрирует датчик типа баратрон, показания которого не зависят от сорта газа. Камера снаружи окружена нагревателем, который закрыт внешним экраном для уменьшения потерь тепла. Температура внутри модуля измеряется хромель-алюмелевой термопарой, максимальная достижимая температура составляет 1200 К. Система нагрева с обратной связью позволяет поддерживать температуру экспонируемых в газе образцов на заданном уровне с отклонением не более 1 К. Линия газонапуска снабжена азотной ловушкой.

Образцы стали ЭК-181 и сварного шва этой же стали попарно выдерживали в газообразном дейтерии под давлением 5 атмосфер при температурах в диапазоне 623–773 К в течение 25 часов.

Образцы попарно помещали в модуль, объем откачивали до давления 10⁻⁵ Па. Затем при продолжающейся откачке модуль нагревали до требуемой температуры. После этого откачку прекращали и модуль заполняли газообразным дейтерием до давления 5×10⁵ Па. В экспериментах использовали дейтерий, чистота которого, по измерениям квадрупольным масс-спектрометром, была не ниже 99.99% D₂. Длительность выдержки в газе составляла 25 часов. В ходе экспериментов давление отклонялось от заданного не более чем на 2%.

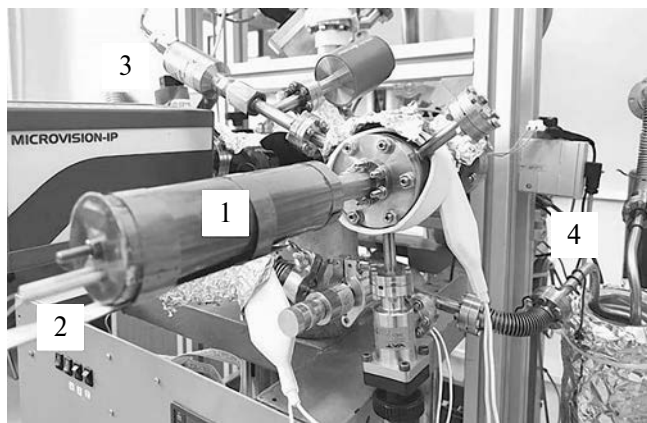


Рис. 3. Модуль для выдержки образцов в газе: 1 — камера экспозиции, окруженная внешним экраном; 2 — токовводы нагревателя; 3 — датчик давления; 4 — линия газонапуска с азотной ловушкой.

Согласно [13], коэффициент диффузии водорода в стали ЭК-181 при минимальной температуре наших экспериментов 673 К составляет 2.3·10⁻⁹ м²/с и увеличивается с ростом температуры. Исходя из классической теории диффузии, коэффициент диффузии дейтерия в $\sqrt{2}$ раз меньше, чем коэффициент диффузии водорода. Если двухатомный газ привести в контакт с одной стороной плоской мембраны, характерное время $\tau_{1/2}$, за которое проникающий поток достигнет половины максимальной величины, составляет [14]:

$$\tau_{1/2} = \frac{L^2}{7.2D}, \quad (2)$$

где L — толщина мембраны, D — коэффициент диффузии.

Для мембраны из стали ЭК-181 толщиной 1 мм (половина толщины наших образцов) при наименьшей температуре наших экспериментов $\tau_{1/2}$ составила бы $\sim 10^3$ с, что много меньше длительности экспозиции наших образцов в газе. Поэтому во всех случаях было достигнуто насыщение образцов дейтерием по всей глубине.

Завершая эксперимент, объем модуля откачивали и прекращали нагрев. После остывания образцы извлекали из установки и хранили на атмосфере до исследования захвата методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС).

4.2. ТДС

Измерения захвата методом ТДС проводили на сверхвысоковакуумном стенде, описанном в [15]. Остаточное давление в камере стенда составляет 2×10⁻⁷ Па. Температуру образца измеряли W-Re термопарой, присоединенной непосредственно к образцу. В ходе ТДС-измерений образцы нагревали до температуры 1550 К со скоростью 2 К/с. Парциальное давление содержащих дейтерий молекул HD, D₂, HDO, D₂O, а также ряда других регистрировали квадрупольным масс-спектрометром Pfeiffer Prisma QMS 200M1. Калибровку квадрупольного масс-спектрометра проводили по потоку газа из калиброванного объема, заполненного дейтерием до известного давления. Подробно калибровка описана в [15].

В настоящих экспериментах дейтерий посылал образцы преимущественно в составе молекул D₂, менее 7% — в составе молекул HD, а вклад десорбции в составе молекул HDO и D₂O был менее 1%. Поэтому при обработке результатов учитывали только измеренные потоки молекул D₂ и HD.

5. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Термодесорбционные измерения проводили спустя 3.5–4 месяца после насыщения образцов

Таблица 1. Температура пиков ТДС-спектров. Пики пронумерованы по порядку их появления при прогреве от низких температур к высоким

Пик	Температура, К	
	Обычный материал	Шов
I	640–670	670–715
II	750–800	760–790
III	1010–1015	1015–1020

дейтерием. За это время примерно четверть захваченного в дефектах дейтерия успевает покинуть образец стали ЭК-181 [16].

ТДС-спектры образцов шва показаны на рис. 4 жирными линиями, ТДС-спектры обычных образцов – тонкими линиями. ТДС образцов, которые насыщали в дейтерии одновременно при одной температуре, даны одним цветом. Выделение дейтерия из образцов происходило в диапазоне температур 450–1400 К.

Большая часть ТДС-спектров состоит из трех пиков, температуры которых сведены в Таблицу 1. В сравнении с обычными образцами первый пик у образцов шва смещен на 30 К в область более высоких температур. Положения второго и третьего пика одинаковы для образцов двух типов.

В классическом приближении полагают, что каждый пик обусловлен определенным состоянием водорода в материале. Чем выше энергия связи водорода в этом состоянии, тем при более высокой температуре происходит высвобождение водорода в ходе прогрева образца. В целом для сталей, помимо растворения, характерен захват водорода в ловушки таких типов, как границы зерен и межфазные границы, дислокации и дислокационные петли, вакансии, вакансионные кластеры, карбиды, твердые растворы легирующих элементов, оксидные пленки и трещины [17]. Наиболее значимыми типами ловушек для ЭК-181 являются границы зерен и карбиды хрома [18]. Энергия связи межфазных границ с водородом составляет ~0.45–0.55 эВ [19, 20], в то время как карбиды обладают более высокой энергией связи – 0.76–1.0 эВ [21].

При сравнении ТДС-спектров обычных образцов (тонкие линии на рис. 4) видно незначительное снижение первого пика с ростом температуры, при которой осуществляли экспозицию в газе. Это может быть объяснено тем, что при более высокой температуре дейтерию, захваченному в ловушку с низкой энергией связи, становится проще ее покинуть. Амплитуда второго пика тех же образцов мало зависит от

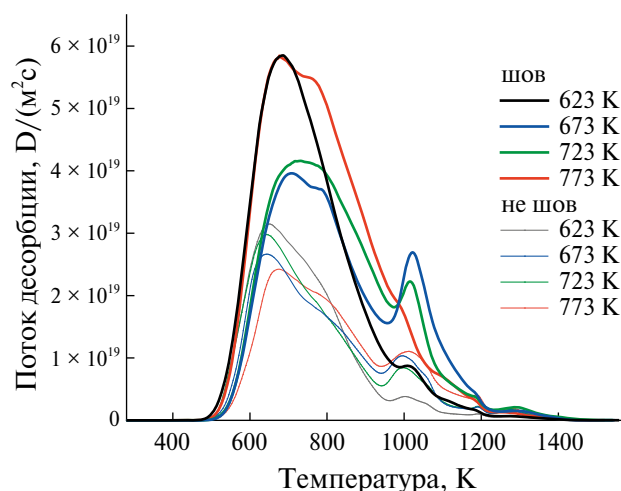


Рис. 4. ТДС-спектры образцов стали ЭК-181, выдержанных в дейтерии при давлении 5 атмосфер: тонкие линии – обычные образцы, жирные линии – сварной шов.

температуры экспозиции, амплитуда последнего пика наименьшая при минимальной температуре образца во время экспозиции в газе – 623 К.

Для образцов шва не наблюдается однозначных зависимостей амплитуды пиков в ТДС от температуры ввода дейтерия в образец. Вероятно, дело в том, что область шва неоднородна и концентрации дефектов одного типа в образцах, вырезанных из разных участков шва, различны.

Полное количество дейтерия, содержащееся в образцах, было определено путем интегрирования термодесорбционных спектров молекул D_2 и HD. Полученная величина была разделена на площадь поверхности образца для простоты сравнения с литературными данными, так как в работах, посвященных захвату изотопов водорода, обычно приводят результаты в формате $[D/m^2]$. Зависимость количества захваченного в образцах дейтерия от температуры, при которой они насыщались дейтерием, представлена на рис. 5. Образцы шва захватывали в 1.5–2 раза большее количество дейтерия, чем обычные образцы при тех же условиях. Можно предположить, что повышенный захват дейтерия в образцах сварного шва связан с образованием полостей внутри образцов: дейтерий может накапливаться в газообразном виде внутри полостей, быть хемосорбирован на их поверхностях, а также быть связанным с дислокационными петлями, сопутствующими такой неоднородности микроструктуры, как полость. Учитывая, что в зоне шва происходило плавление материала, сопровождавшееся укрупнением зерен, нельзя исключать, что коэффициенты диффузии и растворимости дейтерия в области шва отличны от таковых для основного материала стали ЭК-181.

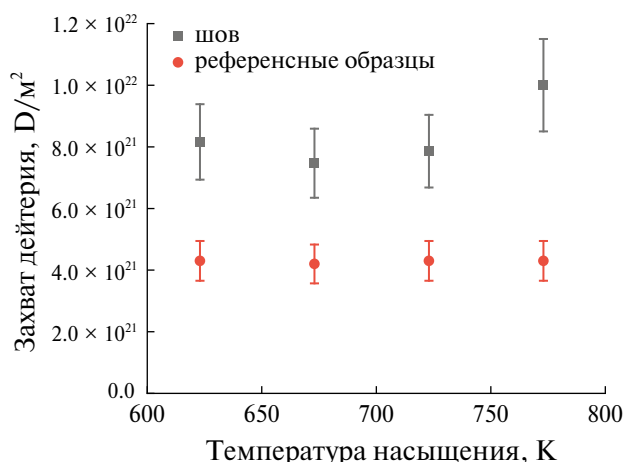


Рис. 5. Зависимость количества дейтерия, захваченного в образцах, от температуры, при которой образцы выдерживали в газообразном дейтерии при давлении 5 атмосфер в течение 25 ч.

Более высокий захват в сварном шве будет необходимо учитывать в термоядерных установках, которые будут работать на смеси дейтерия и трития — тяжелых изотопов водорода, так как вследствие распада трития по реакции (1) гелиевое охрупчивание швов будет происходить быстрее, чем основного материала.

6. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАХВАТА ДЕЙТЕРИЯ В СТАЛИ ЭК-181

6.1. Исходные данные для моделирования

Моделирование термодесорбционных спектров проводили в программе TMAP7 [22], в которой транспорт водорода рассчитывается в одномерном приближении. Процессы диффузии водорода в металле и его захвата в ловушки в TMAP7 описываются следующей системой уравнений:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D(T(t)) \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} - \sum_{i=1}^k \frac{\partial C_{tr}^i(x,t)}{\partial t} + G(x,t); \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_{tr}^i(x,t)}{\partial t} = \frac{D(T(t))}{\lambda^2} C(x,t) \frac{N_i(x,t) - \sum_{i=1}^k C_{tr}^i(x,t)}{N} - \alpha_{dt}^i \cdot C_{tr}^i(x,t), \quad (4)$$

где $C(x,t)$ — концентрация растворенного в образце водорода; $C_{tr}^i(x,t)$ — концентрация водорода,

захваченного в i -ю ловушку; N_i — концентрация i -й ловушки; $G(x,t)$ — внутренний источник водорода (обычно связан с внедрением ионов водорода); D — коэффициент диффузии водорода в данном материале, α_{dt}^i — скорость выхода атома водорода из i -й ловушки. Для TMAP7 максимально возможное число ловушек равно трем.

Обсудим параметры, которые использованы при моделировании.

Проницаемость стали ЭК-181 была экспериментально исследована в работе [13], в частности, в ней были получены коэффициенты диффузии и растворимости для изотопа водорода протия. От этого коэффициента диффузии мы отталкивались в моделировании с учетом поправки на изотопный эффект [23]. Коэффициент растворимости позволяет оценить количество растворенного в стали водорода по закону Сиверса $C = S(T) \cdot p^{1/2}$, где C — концентрация водорода под контактирующей с газообразным водородом поверхностью образца; S — коэффициент растворимости; T — температура во время насыщения образца водородом; p — давление водорода над поверхностью. Для диапазона температур 623–773 К и давления газа $5 \cdot 10^5$ Па соответствующая концентрация будет находиться в пределах $7 \cdot 10^{23} - 2 \cdot 10^{24}$ D/м³.

Данные работы [6] указывают на то, что в приповерхностном слое ЭК-181 (на глубине 1–2 мкм) дейтерия содержится на порядок больше, чем в целом по толщине образца. Это может быть связано с захватом дейтерия в ловушки у поверхности образца, возникшие при резке и полировке.

Начало активной десорбции дейтерия с ~500 К после выдержки образцов в газе не является типичным для МАФМС. Так, например, для стали CLF-1 с содержанием хрома 8.5% десорбция после выдержки образцов в газе начиналась с ~420 К [24]. Первые попытки промоделировать ТДС-спектры ЭК-181 также указывали на то, что десорбция должна начинаться с ~450 К (будет показано далее). Поверхности нержавеющей стали в контакте с кислородом покрываются слоем самовосстанавливающегося оксида хрома, препятствующего коррозии. Пленки оксидов на поверхности металла при контакте с водородом снижают его поток в глубь материала. Наблюдаемая задержка десорбции при ТДС, скорее всего, обусловлена сформировавшейся на поверхности образцов ЭК-181 оксидной пленкой Cr₂O₃, которая служит барьером для выхода дейтерия из образца. Поэтому моделирование проводили в предположении, что образцы имеют вид типа оксид—сталь—оксид. Приблизительная оценка коэффициента диффузии для Cr₂O₃ была взята

из работы [25], где коэффициент диффузии был рассчитан теоретически. Толщина оксида была принята равной 10 нм, что согласуется с данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии по толщине оксидного слоя для схожей с ЭК-181 ферритно-мартенситной стали MANET [23] (10.3% Cr).

Для насыщенных дейтерием образцов моделировали только этап ТДС-эксперимента, в котором основной происходящий на поверхности процесс — рекомбинация атомов дейтерия. Граничные условия на поверхности образца определяет коэффициент рекомбинации. Для ЭК-181 коэффициент рекомбинации неизвестен, поэтому в качестве первоначального приближения использовали данные по коэффициенту рекомбинации для MANET [24]. Далее коэффициент рекомбинации являлся подгоночным параметром, варьируя который, старались достигнуть оптимального совпадения с экспериментальным спектром.

Целью моделирования было получить при одном и том же наборе параметров набор модельных ТДС-спектров, насколько возможно близких к полученным экспериментально.

6.2. Моделирование ТДС-спектров образцов ЭК-181

Экспериментальные и наиболее близко описывающие их смоделированные ТДС-спектры стали ЭК-181 (не шва) для разных температур выдержки образцов в газе представлены на рис. 6.

Приведем использованные в моделировании параметры:

- коэффициент рекомбинации $K_r = 1 \cdot 10^{-29} \cdot \exp(0.35/kT) \text{ м}^4/\text{с}$;
- коэффициент диффузии дейтерия в стали ЭК-181 $D = 0.85 \cdot 10^{-7} \cdot \exp(-0.165/kT) \text{ м}^2/\text{с}$;
- коэффициент диффузии дейтерия в оксидной пленке $D_{ox} = 2 \cdot 10^{-8} \cdot \exp(-0.65/kT) \text{ м}^2/\text{с}$.

Данные результаты были получены в предположении, что в образцах сталей растворен дейтерий с концентрацией $\sim 1 \cdot 10^{24} \text{ D}/\text{м}^3$, а у поверхности образцов есть ловушки с энергией связи 0.75 эВ. Их концентрация составила $1.5 \cdot 10^{-2}$ ат. долей, а глубина залегания — до 1 мкм. Заполненность ловушек в приповерхностном слое при моделировании спектров, показанных на рис. 6, подбирали таким образом, чтобы концентрация дейтерия в них по порядку величины соответствовала данным анализа приповерхностного слоя ЭК-181, полученным методом ядерных реакций для температуры 600 К [6] (максимальной температуры, для которой известен профиль концентрации дейтерия в ЭК-181 при насыщении из газа). Давление экспозиции в газе при одних и тех

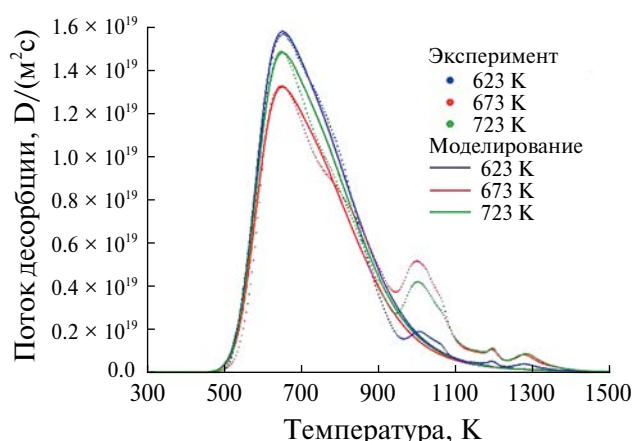


Рис. 6. Экспериментальные и смоделированные ТДС-спектры образцов стали ЭК-181, выдержанных в D_2 -газе при 623, 673 и 723 К.

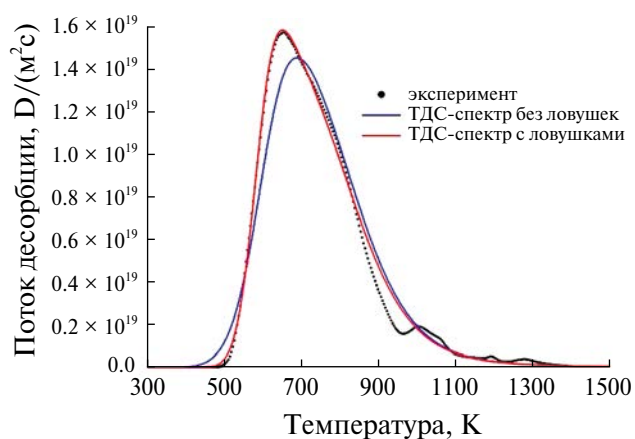


Рис. 7. Влияние приповерхностных ловушек на форму модельного ТДС-спектра.

же температурах не оказывает сильного влияния на количество накопленного водорода в стали ЭК-181. В работе [4] было показано, что при давлении дейтерия над поверхностью 10^1 Па и 10^4 Па концентрации дейтерия в приповерхностном слое отличались всего лишь в два раза. Поэтому разница в давлении насыщения в данной работе (10^5 Па) и в [6] (10^4 Па) не принципиальна. ТДС-спектры с ловушками и без ловушек в приповерхностном слое представлены на рис. 7.

Из рис. 7 видно, что добавление в модель приповерхностных ловушек дает более приближенный к экспериментальным данным результат — восходящая ветвь пика становится более резкой.

Десорбция дейтерия с поверхности образца в эксперименте начинается с $\sim 500 \text{ К}$. Чтобы задержать начало десорбции в моделировании, нужно либо вводить оксидный слой на поверхности образца, либо моделировать ТДС-спектры с двумя типами ловушек: одной равномерно

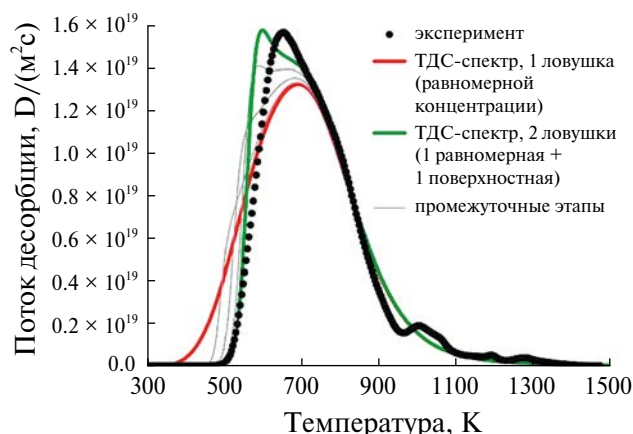


Рис. 8. Смоделированные без оксидного слоя на образце ТДС-спектры дейтерия. Красным цветом показан ТДС-спектр с одной ловушкой равномерной концентрации, зеленым цветом — ТДС-спектр с той же самой равномерной ловушкой, но при этом добавлена вторая приповерхностная ловушка. Серым цветом показаны ТДС-спектры при разных концентрациях приповерхностной ловушки (от максимальной концентрации (зеленого цвета) до нулевой концентрации (красного цвета)).

распределенной и одной приповерхностной. Результаты моделирования для этих двух приближений в сравнении с экспериментальным ТДС-спектром показаны на рис. 8. Первый вариант позволил получить модельные спектры, более близкие к экспериментальным, поэтому в моделировании ТДС-спектров ЭК-181 при разных температурах использована трехслойная модель образца: оксид—сталь—оксид.

6.3. Особенности высокотемпературной области термодесорбционных спектров

Третий пик, наблюдаемый для ЭК-181 при температурах ~ 1000 К во время ТДС, промоделировать не удалось. Попытка добавить в моделирование третий тип ловушки с высокой энергией связи (1.5 эВ) не дает удовлетворительного совпадения результатов моделирования с экспериментальными данными (рис. 9).

По-видимому, третий пик не описывается в классической теории диффузии водорода в металлах и может быть обусловлен причинами, которые невозможно учесть в используемой для моделирования программе TMAP7. Вероятными причинами возникновения “аномального” пика могут быть:

- появление в процессе ТДС-эксперимента в условиях резкого нагрева новых сильных ловушек, которых не было до начала эксперимента. Такими ловушками, например, могут быть карбиды: в стали ЭК-181 при нагреве до 870–970 К происходит выделение карбидов хрома [27];

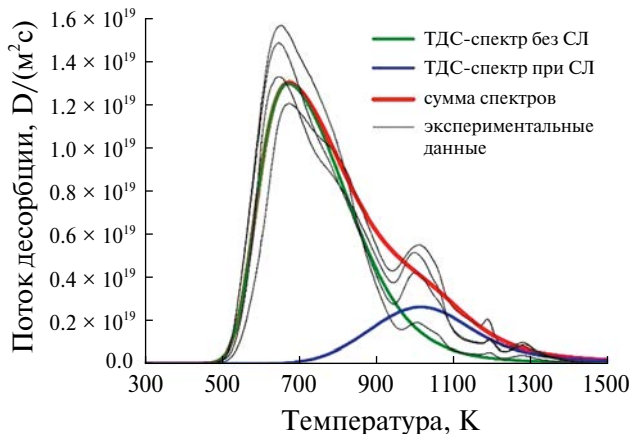


Рис. 9. ТДС-спектр с “сильной ловушкой” (СЛ), без СЛ и их сумма. По сумме ТДС-спектров видно, что узкий пик на ~ 1000 К не может быть описан простым добавлением СЛ в моделирование.

- разрушение оксидного слоя Cr_2O_3 под действием высоких температур или дейтерия [28], что приводит к резкому ускорению выхода оставшегося дейтерия из образца;

- фазовый переход $\alpha \rightarrow \gamma$, т. е. начало перестройки кристаллической решетки ЭК-181 из ОЦК в ГЦК. Фазовый переход в ЭК-181 начинается при 1143–1175 К [29].

7. ВЫВОДЫ

Проведено сравнительное исследование захвата дейтерия в образцы стали ЭК-181 и сварного шва этой стали, полученного аргонодуговой сваркой. Ввод дейтерия в образцы осуществляли путем выдержки в газе в течение 25 часов при давлении 5 атмосфер в диапазоне температур 623–773 К.

Показано, что образцы сварного шва захватывают в 1.5–2 раза большее количество дейтерия, чем обычные образцы.

Выполнено моделирование термодесорбционных спектров стали ЭК-181 в программе TMAP7 для температур насыщения в газе 623, 673 и 723 К. Обсуждено влияние некоторых параметров на форму модельных спектров. Отмечена аномальная природа термодесорбционного пика на ~ 1000 К.

Оптимальное согласование расчетных и экспериментальных ТДС-спектров было достигнуто при следующих предположениях:

- плоский образец с двух сторон покрыт слоем оксида хрома Cr_2O_3 толщиной 10 нм;
- в объеме стали дейтерий растворен;
- в приповерхностном слое толщиной 1 мкм вследствие резки и полировки присутствуют ловушки дейтерия. Их концентрация составляет

$1.5 \cdot 10^{-2}$ ат.%, а энергия связи дейтерия с этими ловушками – 0.75 эВ.

Данная работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ioltukhovskiy A.G., Leonteva-Smirnova M.V., Solonin M.I., Chernov V.M., Golovanov V.N., Shamardin V.K., Bulanova T.M., Povstyanko A.V., Fedoseev A.E. Heat resistant reduced activation 12% Cr steel of 16Cr12W2VTaB type-advanced structural material for fusion and fast breeder power reactors // J. Nucl. Mater. 2002. P. 532–535.
2. Chernov V.M., Leonteva-Smirnova M.V., Potapenko M.M., Budylnkin N.I., Devyatko Yu.N., Ioltukhovskiy A.G., Mironova E.G., Shikov A.K., Sivak A.B., Yermolaev G.N., Kalashnikov A.N., Kuteev B.V., Blokhin A.I., Loginov N.I., Romanov V.A., Belyakov V.A., Kirillov I.R., Bulanova T.M., Golovanov V.N., Shamardin V.K., Strebkov Yu.S., Tyumentsev A.N., Kardashev B.K., Mishin O.V., Vasiliev B.A. Structural materials for fusion power reactors—the RF R&D activities // Nucl. Fusion. 2007. V. 47. P. 839–848.
3. Kim H.S., Moon H.K., Park C.K., Jung Y.J., Ha M.S., Park S.H., Joo Y.M., Joo J.K., Kang S.G., Seo J.Y., Han Y.H., Lim N.J., Yoon B.H., Choi S.Y., Hwang H.S., Hong K.H., Ahn H.J., Lee Y.J., Kim B.C., Lee H.G., Jung K.J., Sa J.W., Choi C.H., Chung W.H., Kim H.K., Kim Y.G., Kim G.H., Hong Y.S., Martinez J.M., Martin A., Jing J., Privalov M., Xiang B., Lobinger F., Pedrosa N., Rodilla E., Utin Y., Mestric A., Jung Y.S., Tok J.Y.W., Park K.H., Kim H.C., Seok S.H., Park D.B., Moon G.H., Lee J.H., Lim K.S., Kim J.B., Yeo H.K., Lee J.J. Manufacturing completion of the first ITER vacuum vessel sector // Nucl. Fusion. 2022. V. 63. 076044 (14 p.).
4. Golubeva A.V., Bobyr N.P., Cherkez D.I., Spitsyn A.V. Hydrogen interaction with the low activation ferritic-martensitic steel EK-181 (Rusfer) // J. Nucl. Mater. 2013. V. 438. P. s983–s987.
5. Денисов Е.А., Компаниец Т.Н., Мурзинова М.А., Юхимчук А.А. (мл.). Накопление и транспорт водорода в ферритно-мартенситной стали РУСФЕР-ЭК-181 // Журнал технич. физики. 2013. Т. 83. Вып. 6. С. 38–44.
6. Spitsyn A.V., Golubeva A.V., Bobyr N.P., Khripunov B.I., Cherkez D.I., Petrov V.B., Mayer M., Ogorodnikova O.V., Alimov V.Kh., Klimov N.S., Putrik A., Chernov V.M., Leontieva-Smirnova M.V., Gasparyan Yu.M., Efimov V.S. Retention of deuterium in damaged low-activation steel Rusfer (EK-181) after gas and plasma exposure // J. Nucl. Mater. 2014. V. 455. Iss. 1–3. P. 561–567.
7. Shi Yi., Zhang G., Liao H., Wang Xi., Wu Sh. Optimization of electron beam butt welding of 32 mm CLF-1 steel T-joints of Test Blanket Module (TBM) in ITER // Fusion Eng. & Design. 2020. V. 161. P. 111931.
8. Wen-Hua D., Yun-Tao S., Ji-Jun X., Chao F., Wei J., Wu J.F. Investigation on the microstructure and mechanical properties of autogenous laser welding joint of ITER BTCC case lid // Fus. Eng. & Design. 2020. V. 156. P. 11160.
9. Леонтьева-Смирнова М.В., Агафонов А.Н., Ермаков Г.Н., Иолтуховский А.Г., Можанов Е.М., Ревизников Л.И., Цвелев В.В., Чернов В.М., Буланова Т.М., Голованов В.Н., Островский З.О., Шамардин В.К., Блохин А.И., Иванов М.Б., Козлов Э.В., Колобов Ю.Р., Кардашев Б.К. Микроструктура и механические свойства малоактивируемой ферритно-мартенситной стали ЭК-181 (RUSFER-EK-181) // Перспективные материалы. 2006. Т. 6. С. 40–52.
10. Leontieva-Smirnova M.V., Agafonov A.N., Mozhanov E.M., Chernov V.M. Weldability of heat-resistant chromium (12%) steels EK-181 and ChS-139 // Problems of atomic science and technology. Ser. Fusion. 2011. Iss. 4. P. 14–21.
11. Jiang Zh., Ren L., Huang J., Ju Xi., Wu H., Huang Q., Wu Y. Microstructure and mechanical properties of the TIG welded joints of fusion CLAM steel // Fusion Engin. Design. 2010. V. 85. P. 1903–1908.
12. Golubeva A.V., Bobyr N.P., Cherkez D.I., Gasparyan Yu.M., Khripunov B.I., Klimov N.S., Spitsyn A.V., Chernov V.M. Hydrogen isotopes interaction with ferritic-martensitic steel Ek-181 (Ek-181-Rusfer): Review of results obtained // Perspective Mater. 2021. No. 4. P. 5–18.
13. Danilov I.V., Kapyshev V.K., Kovalenko V.G., Kalashnikov A.N. Facility for studies of structural materials permeability to hydrogen isotopes // Questions Atomic Science Techniq. Ser. Fusion. V. 37. Iss. 2. P. 38–44.
14. Бекман И.Н. Математический аппарат диффузии. Москва: Юрайт. 2019. 95 с.
15. Rusinov A.A., Gasparyan Y.M., Perelygin S.F., Pisarev A.A., Stepanov S.O., and Trifonov N.N. A setup for thermodesorption measurements. // Instr. Exp. Techn., 2009. V. 52. P. 871–876.
16. Голубева А.В., Алимов В.Х., Ефимов В.С., Бобырь Н.П., Козлов Д.А. Влияние условий хранения на выход дейтерия из малоактивируемых ферритно-мартенситных сталей // Поверхность. Рентгеновские синхротронные и нейтронные исследования. 2024. (В печати).
17. Koyama M., Rohwerder M., Tasan C.C., Bashir A., Akiyama E., Takai K., Raabe D., Tsuzaki K. Recent progress in microstructural hydrogen mapping in steels: quantification, kinetic analysis, and multi-scale characterisation // Mater. Sci. Techn. 2017. V. 33. № 13. P. 1481–1496.
18. Алимов В.Х. Облучение малоактивируемых ферритно-мартенситных сталей дейтериевой плазмой. Обзор данных о модификации поверхности, диффузии и накоплении дейтерия // Поверхность. Рентгеновские синхротронные и нейтронные исследования. 2024. (В печати).

19. Wu W., Zhang X., Li W., Fu H., Liu S., Wang Y., Li J. Effect of hydrogen trapping on hydrogen permeation in a 2205 duplex stainless steel: Role of austenite–ferrite interface // *Corrosion Science*. 2022. V. 202. P. 110332.
20. Frappart S., Feaugas X., Creus J., Thebault F., Delatre L., Marchebois H. Study of the hydrogen diffusion segregation into Fe–C–Mo martensitic HSLA steel using electrochemical permeation test // *J. Phys. Chem. Solids*. 2010. V. 71. № 10. P. 1467–1479.
21. Mizuno M., Anzai H., Aoyama T., Suzuki T. Determination of hydrogen concentration in austenitic stainless steels by thermal desorption spectroscopy // *Mater. Trans., JIM*. 1994. V. 35. № 10. P. 703–707.
22. Longhurst G.R. TMAP7 User Manual. Idaho National Laboratory (INL). 2008. 79 p.
23. Шишкова Т., Голубева А., Розенкевич М. Изотопный эффект при взаимодействии водорода с материалами термоядерных реакторов // *Russian J. Phys. Chem. A*. 2023. V. 97. № 10. P. 1371–1392.
24. Xu Yu-P., Lu T., Li Xi.-Ch., Liu F., Liu H.-D., Wang J., An Zh.-Q., Ding F., Hong S.-H., Zhou H.-Sh., Luo G.-N. Influence of He ions irradiation on the deuterium permeation and retention behavior in the CLF-1 steel // *Nuclear Instruments Methods Phys. Research Section B: Beam Interactions Mater. Atoms*. 2016. V. 388. P. 5–8.
25. Chen C.F., Yu H.B., Zheng S.Q. First-principles study of hydrogen diffusion mechanism in Cr_2O_3 // *Sci. China Techn. Sci*. 2011. V. 54. P. 88–94.
26. Serra E., Perujo A. Influence of the surface conditions on permeation in the deuterium–MANET system // *J. Nuclear Mater*. 1997. V. 240. № 3. P. 215–220.
27. Арбузов В.Л., Воронин В.И., Гощицкий Б.Н., Данилов С.Е., Казанцев В.А., Катаева Н.В., Сагарадзе В.В. Особенности структурно-фазовых состояний и физических свойств ферритно-мартенситной стали ЭК-181 после различных термообработок // *Вопр. атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы*. 2015. № 1. С. 8–21.
28. Katsuta H., Furukawa K. Hydrogen and deuterium transport through type 304 stainless steel at elevated temperatures // *J. Nuclear Sci. Techn*. 1981. V. 18. № 2. P. 143–151.
29. Чернов В.М., Леонтьева-Смирнова М.В., Потапенко М.М., Полехина Н.А., Литовченко И.Ю., Тюменцев А.Н., Астафурова Е.Г., Хромова Л.П. Структурно-фазовые превращения и физические свойства ферритно-мартенситных 12%-ных хромистых сталей ЭК-181 и ЧС-139 // *Журнал технич. физики*. 2016. Т. 86. № 1. С. 99–104.

DEUTERIUM RETENTION IN THE MATERIAL OF WELDED SEAM RAFM STEEL EK-181 (RUSFER)

A. V. Golubeva^{1,*}, A. P. Persianova¹, V. S. Efimov², N. P. Bobyr¹, and V. M. Chernov^{2,3}

¹National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia

²National Research Nuclear University “MEPhI”, Moscow, 115409 Russia

³JSC “Academician A.A. Bochvar High-Tech Research Institute of Inorganic Materials”, Moscow, 123098 Russia

*e-mail: av_golubeva@nrcki.ru

For the first time, deuterium retention in the welded seam of the domestic reduced-activation ferritic-martensitic (RAFM) steel EK-181 (Rusfer) was investigated in comparison with the usual samples of the same steel. The welded seam was obtained by the argon arc welding method of two sheets of steel EK-18 with a thickness of 2 mm. Samples were kept in gaseous deuterium at a pressure of 5 atmospheres and temperatures in the range of 623–773 K for 25 hours. The number of retained deuterium was determined by thermal desorption spectrometry (TDS). It was found that after exposure in the gas, samples carved from a weld retained about 2 times more deuterium than samples from conventional steel EK-181. The number of peaks in TDS spectra is the same for both ordinary steel and the area of the weld. The TDS spectra modeling was carried out using the TMAP7 code. The proposed model includes the presence of oxides on the surface and a high concentration of defects in the surface layer of samples, wherein well describing the experimental TDS spectra. The possible nature of hydrogen states in steel is discussed, which determines the features of TDS spectra.

Keywords: RAFM steel, EK-181, Rusfer, welded seam, deuterium, retention, thermal desorption