

На правах рукописи

ЕРШОВ Николай Владимирович

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ
МАГНИТОМЯГКИХ ЖЕЛЕЗОКРЕМНИСТЫХ СПЛАВОВ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Екатеринбург — 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук.

Научный консультант: **Горностырев Юрий Николаевич**, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией цветных сплавов ФГБУН Института физики металлов УрО РАН

Официальные оппоненты: **Исхаков Рауф Садыкович**, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией физики магнитных пленок Института физики им Л. В. Киренского СО РАН (г. Красноярск)

Горнаков Владимир Степанович, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник ФГБУН Институт физики твердого тела РАН (г. Черноголовка, Московская область)

Гельчинский Борис Рафаилович, доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией порошковых, композиционных и наноматериалов ФГБУН Институт металлургии Уральского отделения РАН (г. Екатеринбург)

Ведущая организация: ФГБУН Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук (г. Санкт-Петербург)

Защита состоится « 14 » февраля 2020 г. в 11 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 004.003.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН), по адресу: 620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФМ УрО РАН и на сайте <http://www.imp.uran.ru>.

Автореферат разослан « ____ » ноября 2019 г.

Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 004.003.01
доктор физико-математических наук

Т. Б. Чарикова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Прецизионные сплавы на основе железа и кремния занимают особое место среди современных металлических материалов в связи с их широким применением в электроэнергетике, в электро- и радиотехнике, в автоматике, телемеханике, и приборостроении в качестве материалов магнитопроводов различных машин и аппаратов¹. По удельной доле в промышленном производстве и эксплуатационным свойствам железокремнистым сплавам нет равных среди других магнитных материалов². Легированием железа кремнием до 10 %³ могут быть получены высокие значения магнитной проницаемости и индукции насыщения при повышении удельного электросопротивления, уменьшении магнитокристаллической анизотропии и магнитострикции. В связи с открытием и практическим применением нанокристаллических сплавов Fe-Si-Nb-Cu-B⁴, в которых кристаллы железо-кремний с размерами около десяти нанометров встроены в аморфную матрицу, значительно возросло внимание к изучению их структуры и физических свойств⁵.

Важной особенностью железокремнистых сплавов является возможность целенаправленно управлять магнитной проницаемостью за счет наведения магнитной анизотропии при термообработке в магнитном поле (ТМО) или в поле механического напряжения (ТМехО)⁶. Магнитная анизотропия или зависимость магнитных свойств кристаллических материалов от направления – характерное свойство железа и его сплавов. Но только в сплавах наряду с магнитной кристаллографической анизотропией имеет место наведенная магнитная анизотропия, от которой зависят магнитные свойства и доменная структура. Наведенная магнитная анизотропия накладывается на магнитокристаллографическую анизотропию, что существенно меняет зависимость магнитных свойств от направления. Наведенную магнитную анизотропию можно формировать, менять ее тип, степень остроты в процессе отжига в магнитном поле или в поле механических напряжений.

На основе предшествующего опыта сформировались представления о структурной диффузионной природе наведенной магнитной анизотропии⁷. Из теоретических моделей, предложенных для объяснения происхождения наведенной магнитной анизотропии, наиболее подходящей для сплавов железо-кремний, является теория направленного парного упорядочения примесных атомов⁸, которая успешно объясняет, почему (1) диффузионная магнитная анизотропия не наводится в чистых металлах, (2) подавляется при дальнем

¹ Enz, U. Magnetism and Magnetic Materials: Historical Developments and Present Role in Industry and Technology / U. Enz // Handbook of Magnetic Materials. Vol. 3. Ed. E.P Wohlfarth. — North-Holland Publishing Company, 1982. — P. 1–36.

² Бозорт, Р. Ферромагнетизм / Р. Бозорт // М.: Иностранная литература, 1956. — 784 с.

³ Здесь и далее содержание указано в атомных процентах, в других случаях имеется специальное пояснение.

⁴ Yoshizawa, Y. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure / Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi // Journal of Applied Physics. — 1988. — Vol. 64. — P. 6044–6046.

⁵ Глезер, А. М. Нанокристаллы, закаленные из расплава / А. М. Глезер, И. Е. Пермякова // М.: Физматлит, 2012. — 360 с.

⁶ Лесник, А. Г. Наведенная магнитная анизотропия / А.Г. Лесник // — Киев: Наукова думка, 1976. — 163 с.

⁷ Вонсовский, С. В. Магнетизм / С. В. Вонсовский // М.: Издательство «Наука», 1971. — 1032 с.

⁸ Кекало И. Б., Самарин Б. А. Физическое металловедение прецизионных сплавов. Сплавы с особыми магнитными свойствами: Учебник для ВУЗов // М.: Металлургия, 1989. — 496 с.

упорядочении, (3) температура обработки должна быть достаточной высокой для активизации диффузии атомов, но не превышать точку Кюри, (4) быстрое охлаждение от высоких температур или отжиг во вращающемся магнитном поле подавляют направленное упорядочение.

За полвека, прошедшие с момента возникновения идеи о направленном парном упорядочении, появилось много фактов, косвенно подтверждающих этот механизм, однако до начала работ по теме диссертации отсутствовали какие-либо прямые доказательства реализации направленного упорядочения. Необходимо с помощью прямых структурных методов обнаружить особенности атомного строения магнитомягких железокремнистых сплавов, которые будут указывать на анизотропный характер упорядочения атомов кремния в ОЦК железе, и их направленное упорядочение в результате действия магнитного поля или поля механического напряжения при отжиге.

Предметом не менее оживленной дискуссии в настоящее время является генезис наведенной магнитной анизотропии в нанокристаллических сплавах системы Fe-Si-Nb-Cu-B¹. Наибольшее внимание привлекает вопрос о происхождении магнитной анизотропии, индуцированной в процессе отжига под действием растягивающей нагрузки. А. А. Глазер и др. предположили², что магнитная анизотропия обусловлена остаточной упругой деформацией в решетке нанокристаллов, что было подтверждено в сообщениях М. Ohnuma и др.³, которые впервые наблюдали остаточные деформации решетки нанокристаллов. Но авторы рассматривали сдвиги только одной брэгговской линии, поэтому информация об остаточных деформациях являлась недостаточно полной, не давала детального описания искажений, их зависимости от кристаллографических направлений. Не было исследовано влияние химического состава Fe-Si нанокристаллов на величину и анизотропию остаточных деформаций, их термическую стабильность, не была объяснена причина наблюдаемой смены типа магнитной анизотропии с продольной на поперечную при увеличении концентрации кремния⁴.

Актуальность темы диссертации сводится к тому, что:

- несмотря на то, что на момент начала работы над диссертацией имелись некоторые основанные на косвенных наблюдениях представления о происхождении наведенной магнитной анизотропии в кристаллических и нанокристаллических железокремнистых сплавах, было крайне мало хорошо обоснованных данных прямых методов исследования атомной структуры;
- уровень развития современных теоретических и экспериментальных методов

¹ Herzer, G. Nanocrystalline soft magnetic Alloys / G. Herzer // Handbook of Magnetic Materials. Vol. 10. Ed. K.H.J. Buschow. — Vacuumschmelze, Hanau, Germany, 1997. — P. 415–462.

² Термомеханическая обработка нанокристаллического сплава Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ / А. А. Глазер, Н. М. Клейнерман, В. А. Лукшина, А. П. Потапов, В. В. Сериков // Физика металлов и металловедение. — 1991. — №12. — С. 56–61.

³ Origin of the magnetic anisotropy induced by stress annealing in Fe-based nanocrystalline alloy / M. Ohnuma, K. Hono, T. Yanai, M. Nakano, H. Fukunaga, Y. Yoshizawa // Applied Physics Letters. — 2005. — Vol. 86, No 14. — P. 152513-1–152513-3.

⁴ Структура и магнитные свойства нанокристаллических сплавов системы FeCuNbSiB после термомеханической обработки / В. В. Сериков, Н. М. Клейнерман, Е. Г. Волкова, В. А. Лукшина, А. П. Потапов, А. В. Свалов // Физика металлов и металловедение. — 2006. — Т. 102, № 3. — С. 290–295.

исследования тонких особенностей атомной структуры и тенденций локального химического упорядочения в бинарных сплавах соответствовал поставленным задачам и обеспечивал возможность получения положительных результатов;

- для успешного выполнения исследований по теме диссертации требовалось повышение чувствительности прямых методов исследования атомной структуры, что является важнейшей технической задачей, решаемой в ходе исследований, представленных в диссертации, и имеет большое самостоятельное значение;
- исследования по теме требовали освоения и развития методов и подходов в экспериментальных и теоретических исследованиях, которые могут быть в дальнейшем использованы для аналогичных исследований других явлений и других объектов, например, таких как эффект значительного роста магнитострикции при легировании железа алюминием, галлием, германием;
- достоверные сведения о механизмах наведения магнитной анизотропии в кристаллических и нанокристаллических сплавах на основе железа необходимы специалистам – разработчикам магнитомягких материалов и изделий из них для целенаправленного совершенствования опытных и промышленных технологий.

Тема диссертации соответствует нескольким пунктам Перечня критических технологий Российской Федерации, утвержденных Указами Президента РФ в 2002, 2006 и 2011 годах, таким как «Металлы и сплавы со специальными свойствами» (2002), «Нанотехнологии и наноматериалы» и «Технологии создания и обработки кристаллических материалов» (2006), «Технологии получения и обработки функциональных наноматериалов» (2011).

Соответствие диссертации паспорту специальности. Содержание диссертации соответствует пункту 1 – «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления» Паспорта научной специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Исследования по теме диссертации выполнены в лаборатории микромагнетизма Института физики металлов УрО РАН в рамках комплексных бюджетных тем и при поддержке программ фундаментальных исследований УрО РАН, Отделения физических наук РАН, Президиума РАН и грантов РФФИ, направленных на исследование природы наведенной в результате отжига в магнитном поле или в поле механического напряжения магнитной анизотропии.

Целью данной работы является выяснение закономерностей формирования атомной структуры магнитомягких железокремнистых сплавов в кристаллическом и нанокристаллическом состояниях, установление зависимости атомной структуры сплавов от содержания кремния, условий термической обработки, в частности, от действия внешнего магнитного поля или поля механического напряжения. Развитие представлений о механизме влияния структурных состояний на фундаментальные, практически важные магнитные

свойства, расширяющих возможности совершенствования магнитомягких сплавов на основе железа.

Для достижение поставленной цели были поставлены и успешно решены следующие **задачи исследования**:

1. Прямыми структурными методами, такими как рентгеновская дифракция и ядерная гамма–резонансная спектроскопия определить особенности атомной структуры сплавов железа с кремнием при концентрации кремния 5 – 10 %, установить наличие или отсутствие ближнего и/или дальнего упорядочения в расположении атомов кремния. Выяснить зависимость атомной структуры от содержания кремния и условий термической обработки.
2. Теоретическими первопринципными методами исследовать: (1) влияние замещения атомов железа атомами кремния в ОЦК решетке железа на расположение атомов железа, на величину магнитного момента и сверхтонкого поля атома железа; (2) растворимость кремния в α -железе, энергетическую эффективность формирования сверхструктур $B2$ и $D0_3$, анизотропию атомных смещений в ближайшем окружении пары атомов кремния и ее роль в формировании локального упорядочения; (3) влияние магнитного состояния на энергию эффективного взаимодействия атомов Si-Si и на вероятность формирования атомных конфигураций в зависимости от температуры и концентрации; и (4) диффузионные механизмы перестройки пары Si-Si из локального порядка $B2$ типа в $D0_3$ и вращения оси $B2$ пары в ферромагнитном состоянии.
3. Установить влияние отжига в постоянном магнитном поле или в поле механического напряжения на атомную структуру железокремнистых сплавов, на характер локального упорядочения и на пространственное распределение кластеров с локальным упорядочением.
4. Определить и проанализировать изменения атомных конфигураций в окружении атомов железа, атомной структуры и фазового состава сплавов при термических обработках, оценить соответствие результатов первопринципных расчетов и результатов, полученных экспериментальными методами.
5. Сформулировать представления о механизме формирования наведенной анизотропии магнитных свойств в кристаллах железокремнистого сплава, основанные на новых результатах экспериментальных и теоретических исследований.
6. Определить атомную структуру и фазовый состав нанокристаллизующихся сплавов Fe-Si-Nb-Cu-V в исходном состоянии – после быстрой закалки из расплава и после нанокристаллизующего отжига. Выяснить влияние концентрации кремния, внешнего магнитного поля и поля механических напряжений на структуру нанокристаллов α -Fe(Si), полученных в сплавах в результате нанокристаллизации.
7. Детально исследовать особенности атомной структуры нанокристаллов, которые формируются в результате ползучести материала ленты при отжиге в поле механических напряжений, создаваемых растягивающей нагрузкой. Определить значения остаточных деформаций решетки вдоль направления

приложения нагрузки и поперек него, установить их зависимость от величины напряжения и от кристаллографического направления в нанокристаллах.

8. Построить феноменологическую модель, объясняющую механизм формирования наведенной магнитной анизотропии и изменение ее типа с продольного на поперечный при увеличении концентрации кремния в сплаве, на основании новых данных о структуре нанокристаллов.
9. Исследовать термическую стабильность остаточных деформаций и связанных с ней магнитных свойств нанокристаллических сплавов Fe-Si-Nb-Cu-V, полученных в результате отжига под действием растягивающей нагрузки. Сравнить результаты исследований для сплавов с низким и высоким содержанием кремния, соответственно, с продольной и поперечной наведенной магнитной анизотропией.
10. Провести сравнительный количественный анализ степени анизотропии упругих свойств в нанокристаллах с массивными кристаллами того же состава. Проанализировать возможность количественного описания растяжений и сжатий кристаллической ОЦК решетки нанокристаллов в рамках теории упругих деформаций с учетом кубической симметрии.

Научная новизна и основные результаты диссертационной работы:

1. В исследованиях атомной структуры бинарных сплавов на основе железа реализован комплексный подход, сочетающий детальный анализ распределения интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей и численное разложение Мессбауэровских спектров поглощения на вклады от координаций с разным количеством атомов кремния в первых двух – трех координационных сферах атома железа, что позволило получить новые данные об атомной структуре кристаллических железокремнистых сплавов:
 - 1.1. В сплавах, содержащих от 5 до 10 % кремния, обнаружены субнанометровые локально упорядоченные кластеры, которые состоят из пары состыкованных гранями ячеек $B2$ фазы, имеющих общую грань, окруженной растянутыми ячейками α -железа.
 - 1.2. При увеличении концентрации кремния до 8 % в сплаве появляются области с $D0_3$ локальным порядком (фаза α_1 со стехиометрией Fe_3Si), имеющие средний размер около 2 нм. $B2$ кластеры формируются при высоких температурах ($T > T_C$) и сохраняются при охлаждении, а при отжиге в ферромагнитном состоянии ($T < T_C$) увеличиваются размеры и объемная доля областей с $D0_3$ упорядочением.
 - 1.3. При термомагнитной или термомеханической обработке пары атомов кремния или пары ячеек с локальным упорядочением $B2$ типа преимущественно ориентируются вдоль направления приложения магнитного поля или растягивающего напряжения, что является прямым подтверждением справедливости гипотезы Нееля, Танигучи, Ямомото.
 - 1.4. При наведении магнитной анизотропии в процессе термических обработок в постоянном магнитном поле или в поле механического напряжения, количество пар атомов кремния существенно не изменяется, следовательно, что эффект достигается за счет их перераспределения и

направленного упорядочения.

2. Исследованы закономерности формирования атомной структуры железокремнистых сплавов:
 - 2.1. Теоретическими методами исследован механизм формирования ближнего порядка в железокремнистых сплавах, установлена определяющая роль магнитного состояния сплава на характер локального упорядочения, что использовалось для интерпретации результатов, полученных в экспериментальной части диссертационной работы.
 - 2.2. Показана роль анизотропных B_2 кластеров в улучшении или ухудшении магнитомягких свойств и стабилизации или дестабилизации доменной структуры сплавов при разных условиях термических обработок, таких как закалка или медленное охлаждение, отжиг в переменном или вращающемся поле и т.п.
 - 2.3. Развита представления о происхождении наведенной магнитной анизотропии в кристаллических железокремнистых сплавах, основанные на новых данных о структуре и фазовом составе, их зависимости от концентрации кремния, магнитного состояния и условий термической обработки.
3. Исследована зависимость атомной структуры лент сплавов Fe-Si-Nb-Cu-B в исходном состоянии – после быстрой закалки из расплава и после нанокристаллизующего отжига от условий отжига, содержания кремния и от направления – вдоль и поперек ленты для разных кристаллографических направлений в α -Fe(Si) нанокристаллах.
4. Построена феноменологическая модель формирования наведенной при отжиге под нагрузкой магнитной анизотропии в нанокристаллических сплавах Fe-Si-Nb-Cu-B, в основе которой лежит магнитоупругий эффект Виллари, обратный магнитострикции, а тип анизотропии полностью определяется объемной долей в нанокристаллах упорядоченной фазы Fe_3Si , характеризующейся отрицательной тетрагональной магнитострикцией.
5. Исследована зависимость термической стабильности остаточных деформаций и магнитных свойств нанокристаллических сплавов Fe-Si-Nb-Cu-B, полученных в результате отжига под действием растягивающей нагрузки, от концентрации кремния.

Методология и методы исследования. Структурные исследования выполнялись методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии. Измерялись рефлексы от основной ОЦК структуры, сверхструктурные, несущие информацию о дальнем порядке в расположении атомов, и диффузное рассеяние – вклад от локальных особенностей атомной структуры, имеющих размеры, характерные для кластеров, состоящих из атомов ближайших соседей. Моделировались структуры, содержащие локальные конфигурации атомов, и рассчитывалась интенсивность диффузного рассеяния. Расчетные интенсивности сравнивались с измеренными экспериментально, что позволяло подтверждать или отклонять складывающиеся представления о локальной атомной структуре. Ядерная гамма-резонансная спектроскопия (эффект Мессбауэра), будучи очень чувствительной к изменениям сверхтонкого

поля на ядре поглощающего атома железа в присутствии немагнитных атомов кремния в нескольких ближайших к нему координационных сферах, позволила определить количественные соотношения объемных долей различных локальных атомных конфигураций и их изменения при наведении магнитной анизотропии, что существенно дополнило качественную картину, сложившуюся в результате дифракционных наблюдений.

Для теоретического моделирования кристаллических структур с определенным ближним порядком используются первопринципные электронные зонные методы, базирующиеся на приближениях функционала локальной электронной плотности¹. В зависимости от конкретной задачи применяются либо более точные, но ресурсоемкие методы расчета полного потенциала электронной структуры, либо методы, реализованные в приближении когерентного потенциала с использованием функций Грина. Прямое моделирование локального упорядочения атомов в сплаве выполняется с использованием метода Метрополис Монте–Карло (ММС).

Теоретическая и практическая значимость. Особое значение для улучшения эксплуатационных свойств ранее разработанных и для создания новых магнитомягких материалов имеют знания физических механизмов формирования их свойств. Становясь доступными широкому кругу специалистов, эти знания способствуют совершенствованию принципов создания новых многофункциональных материалов². Поэтому приведенные здесь результаты исследований атомной структуры кристаллических и нанокристаллических железокремнистых сплавов, закономерностей ее формирования и происхождения обусловленной ею наведенной магнитной анизотропии представляют собой существенный вклад в развитие физики конденсированного состояния и физики магнитных явлений. Новые знания дают возможность целенаправленного формирования требуемых свойств магнитомягких материалов и обеспечения их высокой термической стабильности, становятся основой для разработки лабораторных технологий получения магнитомягких материалов с оптимальным сочетанием магнитных свойств, перспективных для применения в высокотехнологических отраслях промышленности Российской Федерации.

Полезно от развития методов и подходов, накопленного опыта в том, что они могут быть использованы при решении подобных задач в отношении других практически важных сплавов железа. Примером могут служить магнитомягкие сплавы с большой (Fe-Al) или гигантской (Fe-Ga и Fe-Ge) магнитострикцией, природа высоких магнитоупругих свойств в которых объясняется особым локальным упорядочением немагнитных примесных атомов. Но окончательно, ни атомная структура, ни механизм увеличения магнитострикции при легировании железа алюминием, галлием или германием не выяснены. В настоящее время ведутся исследования в рамках гранта РФФИ № 02-18-00391.

¹ Pettifor, D. G. Electron theory in materials modeling / D. G. Pettifor // *Acta Materialia*. — 2003. — Vol. 51, No. 19. — P. 5649–5673.

² Глезер, А. М. Принципы создания многофункциональных конструкционных материалов нового поколения / А. М. Глезер // *Успехи физических наук*. — 2012. — Т. 182, № 5. — С. 559–566.

На защиту выносятся следующие положения и результаты:

1. В магнитомягких железокремнистых сплавах, содержащих от 5 до 10 % кремния, имеет место ближнее химическое упорядочение атомов в виде кластеров $B2$ фазы, состоящих из двух состыкованных гранями $B2$ ячеек (структура $CsCl$), окруженных растянутыми ячейками α -железа. Доля атомов кремния, образующих $B2$ кластеры, увеличивается от $\sim 2/3$ при 5 % до $\sim 9/10$ при 8 % кремния. Кластеры $B2$ фазы формируются при высоких температурах и сохраняются после охлаждения. При 8 % кремния появляются области $D0_3$ фазы, размеры и объемная доля которых увеличиваются при отжиге в ферромагнитном состоянии.
2. Методами теоретического моделирования установлено:
 - 2.1. Растворение кремния в решетке α -железа является энергетически выгодным, образование сверхструктуры $B2$ сопровождается большим по сравнению с $D0_3$ выигрышем в энергии. В ближайших к атомам кремния координационных сферах имеют место осциллирующие, затухающие с расстоянием изменения величины магнитного момента и сверхтонкого поля, и релаксационные смещения атомов железа.
 - 2.2. Магнетизм играет определяющую роль в формировании ближнего порядка: в ферромагнитном состоянии наиболее выгодным является ближний порядок $D0_3$ типа, при переходе в парамагнитное состояние увеличивается вероятность упорядочения $B2$ типа. Пары атомов кремния, характерные для ближнего порядка $B2$ типа, образуются в парамагнитном состоянии и сохраняются при охлаждении благодаря образованию ими устойчивого комплекса с вакансией.
 - 2.3. Диффузионная перестройка $B2$ кластера в $D0_3$ фазу или ориентации $B2$ кластера при наведении магнитной анизотропии не происходит спонтанно, требует термической активации и развивается постепенно в процессе отжига в ферромагнитном состоянии.
3. Обнаружена анизотропия пространственного распределения областей с локальным упорядочением $B2$ типа в монокристаллах железокремнистых сплавов с 5 и 6 % кремния, подвергнутых ТМО или ТМехО с целью наведения осевой магнитной анизотропии вдоль одной из осей легкого перемещения $\langle 100 \rangle$. Вдоль оси протяженность $B2$ областей больше, в поперечном направлении меньше, что обеспечивается за счет преимущественной ориентации $B2$ кластеров. Получены прямые доказательства реализации направленного упорядочения атомов кремния в сплавах железо-кремний, объясняющие возникновение и стабильность одноосной магнитной анизотропии. Сформулированы представления о магнитоупругом механизме формирования наведенной магнитной анизотропии, основанные на результатах экспериментальных и теоретических исследований.
4. Определены параметры атомной структуры нанокристаллических сплавов Fe-Si-Nb-Cu-B при концентрации кремния от 0 до 13.5 % в исходном состоянии и после нанокристаллизующего отжига без внешних воздействий:

- 4.1. В исходном состоянии имеются области с ближним порядком в расположении атомов, характерным для сплава железо-кремний с ОЦК решеткой, размер зерен около 2 нм.
- 4.2. После нанокристаллизующего отжига при концентрации кремния более 9 % в нанокристаллах, размер которых увеличивается до 10 – 12 нм, появляется упорядоченная фаза Fe_3Si , объемная доля которой достигает 80 % при концентрации кремния 13.5 %.
- 4.3. Параметр ОЦК решетки нанокристаллов по мере увеличения концентрации кремния монотонно уменьшается так же, как в массивных образцах сплава железо–кремний, но нанокристаллах он уменьшается быстрее, потому что концентрация кремния в нанокристаллах выше ее среднего значения в Fe-Si-Nb-Cu-V сплаве.
5. Измерены и систематизированы остаточные деформации решетки нанокристаллов в Fe-Si-Nb-Cu-V сплавах, подвергнутых термомеханической обработке:
 - 5.1. Межплоскостные расстояния вдоль направления приложения растягивающего напряжения увеличиваются и уменьшаются в поперечном направлении пропорционально приложенному напряжению, величина деформации распределена анизотропно по кристаллографическим направлениям: вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ деформации не наблюдаются, деформации в направлениях $\langle 100 \rangle$ максимальные, достигают нескольких десятых процента при напряжении в несколько сотен МПа, что не менее чем в четыре раза превышает остроту анизотропии деформаций в массивных кристаллах железокремнистого сплава при тех же условиях.
 - 5.2. Для экспериментально наблюдаемых растяжений и сжатий межплоскостных расстояний решетки нанокристаллов развито их адекватное описание в рамках формализма теории упругих деформаций с учетом кубической симметрии решетки.
 - 5.3. Предложена модель механизма формирования наведенной при отжиге под нагрузкой магнитной анизотропии, в основе которой лежит эффект Виллари. Модель объясняет смену типа магнитной анизотропии с продольной на поперечную по мере увеличения концентрации кремния, поскольку тип анизотропии определяется объемной долей упорядоченной фазы Fe_3Si , которая в отличие от α -железа или неупорядоченного твердого раствора кремния в железе имеет отрицательную магнитострикцию.
6. Установлено влияние условий термомагнитной и термомеханической обработок на магнитные свойства нанокристаллического сплава Fe-Si-Nb-Cu-V (6 % Si), для которого характерно наведение продольной магнитной анизотропии, определены оптимальные условия термических обработок для получения наилучших магнитомягких свойств.
7. Сформулированы новые представления о магнитоупругом механизме наведения магнитной анизотропии при термомагнитной или термомеханической обработке в нанокристаллических сплавах системы Fe-Si-Nb-Cu-V.

Личный вклад автора. Диссертация является самостоятельной работой, обобщающей результаты, полученные при выполнении систематических исследований закономерностей формирования атомной структуры железокремнистых сплавов лично автором или при его непосредственном участии. Формулировка цели и задач исследования, выбор пути их реализации, координация научно-исследовательских работ по теме диссертации, формулировка основных выводов выполнены лично автором.

Исследования атомной структуры железокремнистых сплавов с целью обнаружения прямых свидетельств существования направленного упорядочения атомов кремния были инициированы заведующим лабораторией магнитомягких материалов, профессором, доктором технических наук Б. К. Соколовым. Развитие этого направления в виде комплексного подхода, соединяющего экспериментальные и теоретические методы, легли в основу нового научного направления – исследование закономерностей формирования ближнего упорядочения в ферромагнитных сплавах, отвечающих за практические важные физические свойства.

Термические обработки образцов сплавов, в том числе рафинирующие и релаксационные отжиги, нанокристаллизующие отжиги, термомагнитные и термомеханические обработки по программе, разработанной автором диссертации при участии кандидата физ.–мат. наук В. А. Лукшиной, были выполнены сотрудниками лаборатории микромагнетизма ИФМ УрО РАН. Структурные исследования методом рентгеновской дифракции при активном непосредственном участии автора выполнялись с использованием уникального оборудования в лаборатории физики кристаллов ПИЯФ НИЦ «Курчатовский институт» сотрудниками лаборатории кандидатом физ.–мат. наук Ю. П. Черненковым и кандидатом физ.–мат. наук В. И. Федоровым. При этом использовались как стандартные методы анализа интенсивностей рентгеновской дифракции, так и оригинальные подходы, разработанные с участием автора. Мёссбауэровские измерения и математическая обработка ЯГР–спектров были выполнены сотрудниками лаборатории ферромагнитных сплавов ИФМ УрО РАН кандидатом физ.–мат. наук В. В. Сериковым и кандидатом физ.–мат. наук Н. М. Клейнерман. Комплексный анализ результатов структурных исследований методами рентгеновской дифракции и ЯГР–спектроскопии выполнялся автором.

Инициированные автором первопринципные расчеты локальных искажений, магнитных моментов и сверхтонкого поля на атомах железа были выполнены доктором физ.–мат. наук А. К. Аржниковым и доктором физ.–мат. наук Л. В. Добышевой (ФТИ УрО РАН). Теоретические исследования формирования ближнего порядка и локальных атомных смещений в сплавах железа с кремнием в ферромагнитном и парамагнитном состояниях выполнялись кандидатом физ.–мат. наук А. Р. Кузнецовым, кандидатом физ.–мат. наук О. И. Горбатовым под руководством профессора, доктора физ.–мат. наук Ю. Н. Горностырева (ИФМ УрО РАН). Анализ полученных результатов, их обсуждение, представление, сопоставление с результатами экспериментальных исследований проводились при активном участии автора.

Автором были подготовлены статьи в соавторстве с коллегами, проведено

обобщение полученных результатов и сформулированы основные выводы работы.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обеспечивается применением методов прецизионной металлургии для получения особо чистых железокремнистых сплавов, использованием многократно апробированных методов термических обработок образцов сплавов для наведения магнитной анизотропии, высоким уровнем экспериментов по рентгеновской дифракции и ядерной гамма-резонансной спектроскопии, проведенных на современном научном оборудовании с использованием как традиционных, так и оригинальных, тщательно апробированных статистических методов обработки экспериментальных данных с целью извлечения структурной информации. Результаты, полученные разными методами на одних и тех же образцах, не противоречат друг другу, являются взаимодополняющими и характеризуются хорошей воспроизводимостью. Достоверность результатов первопринципных расчетов обеспечивается использованием достаточно надежных и многократно апробированных теоретических методов. Результаты находятся в соответствии с экспериментальными данными и согласуются с имеющимися ранее результатами первопринципных расчетов, полученными другими авторами для магнитомягких сплавов железа. Основные результаты диссертации опубликованы в научных печатных изданиях, докладывались и обсуждались более чем на 40 научных мероприятиях.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих Российских и международных научных мероприятиях: Soft Magnetic Materials Conference (SMM, Bilbao, Spain, 2001; Dusseldorf, Germany, 2003; Torino, Italy, 2009), Научная сессия Института физики металлов УрО РАН (Екатеринбург, 2002, 2005, 2006, 2010 и 2011), Third International Conference on Magnetic and Superconducting Materials (MSM '03, Monastir, Tunisia, 2003), Euro-Asian Symposium «Trends in Magnetism» (EASTMAG, Krasnoyarsk, 2004; Ekaterinburg, 2010; Vladivostok, 2013; Krasnoyarsk, 2016), Международный школа-семинар «Новые магнитные материалы микроэлектроники» (Москва, 2004; 2006), International Symposium on Hysteresis and Micromagnetic Modeling (Budapest, Hungary, 2005; Naples, Italy, 2007; Gaithersburg, USA, 2009), Moscow International Symposium on Magnetism (MISM, Moscow, 2005; 2008; 2011; 2017), International conference “Functional Materials” (ICFM, Partenit, Ukraine, 2005; 2009), IEEE Magnetics Society Chapter of the Romania Section (Iasi, Romania, 2005), European Conference on Magnetic Sensors and Actuators (EMSA'06, Bilbao, Spain, 2006), III Joint European Magnetic Symposia (JEMS'06, San Sebastian, Spain, 2006), Совещание по программе ОФН РАН «Новые материалы и структуры» (Черноголовка, 2006), III – Байкальская международная конференция "Магнитные материалы. Новые технологии" (Иркутск, 2008), Международная конференция «Мёссбауэровская спектроскопия и её применения» (Ижевск, 2006; Екатеринбург, 2009), Всероссийская конференция по наноматериалам – НАНО (Екатеринбург, 2009; Москва, 2011), XXI Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах» (НМММ-XXI, Москва, 2009),

Национальная конференция «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии» (РСНЭ – НБИК, Москва, 2009; 2011), Международная научно-техническая конференция «Нанотехнологии функциональных материалов» (НФМ'10, Санкт-Петербург, 2010), Международная конференция «Научное наследие академика С. В. Вонсовского» (Екатеринбург, 2010), IEEE International Magnetism Conference (INTERMAG, Taipei, Taiwan, 2011; Vancouver, Canada, 2012; Dresden, Germany, 2014), The 19th International Symposium “Nanostructures: Physics and Technology” (Ekaterinburg, 2011).

Основное содержание диссертации изложено в 24 статьях в ведущих рецензируемых российских и зарубежных научных журналах, определенных перечнем ВАК, и в одной главе в монографии «Nanocrystal». Перечень публикаций автора приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех разделов, заключения, списка статей автора и списка цитированной литературы. Текст содержит 322 страницы машинописного текста, 106 рисунков, 27 таблиц и насчитывает 222 ссылки на цитируемую литературу.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** кратко излагаются имеющиеся ранее сведения о структуре и магнитных свойствах железокремнистых сплавов, которые свидетельствуют о том, что наведенная магнитная анизотропия является структурно обусловленным явлением. Формулируются актуальность темы диссертации, цели и задачи работы, научная новизна, методология, научная и практическая значимость, положения, выносимые на защиту. Описан личный вклад автора в исследовании, и обеспечение достоверности результатов. Приведен список российских и международных научных мероприятий, на которых проводилась апробация результатов исследований.

В **первом разделе** приводятся результаты исследования атомной структуры кристаллических железокремнистых сплавов, содержащих от 5 до 8 % кремния. В дифрактограммах монокристаллических образцов сплава и чистого железа были зафиксированы сильные узкие рефлексии с четной суммой индексов (h, k, l) от ОЦК решетки, такие как (110), (200), (220), (222), (400) и др. При переходе от чистого железа к Fe-Si сплаву они не изменяются, что свидетельствует о том, что дальний порядок сохраняется. По мере увеличения концентрации кремния имеют место смещения линий в направлении больших углов рассеяния, что соответствует уменьшению параметра ОЦК ячейки¹. При сканировании профилей брэгговских пиков через максимумы в различных направлениях не были обнаружены изменения рефлексии или их отклонения от профилей аналогичных пиков, измеренных от монокристалла железа.

При измерении интенсивности рассеяния вдоль направлений $\langle 100 \rangle$ и

¹ Бозорт, Р. Ферромагнетизм / Р. Бозорт // М.: Иностранная литература, 1956. — 784 с.

$\langle 111 \rangle$ обратного пространства в дифрактограммах образцов сплава между интенсивными брэгговскими рефлексам обнаружены на пять – шесть порядков более слабые широкие диффузные пики, показанные на рис. 1, где они сравниваются с дифрактограммами монокристалла чистого железа.

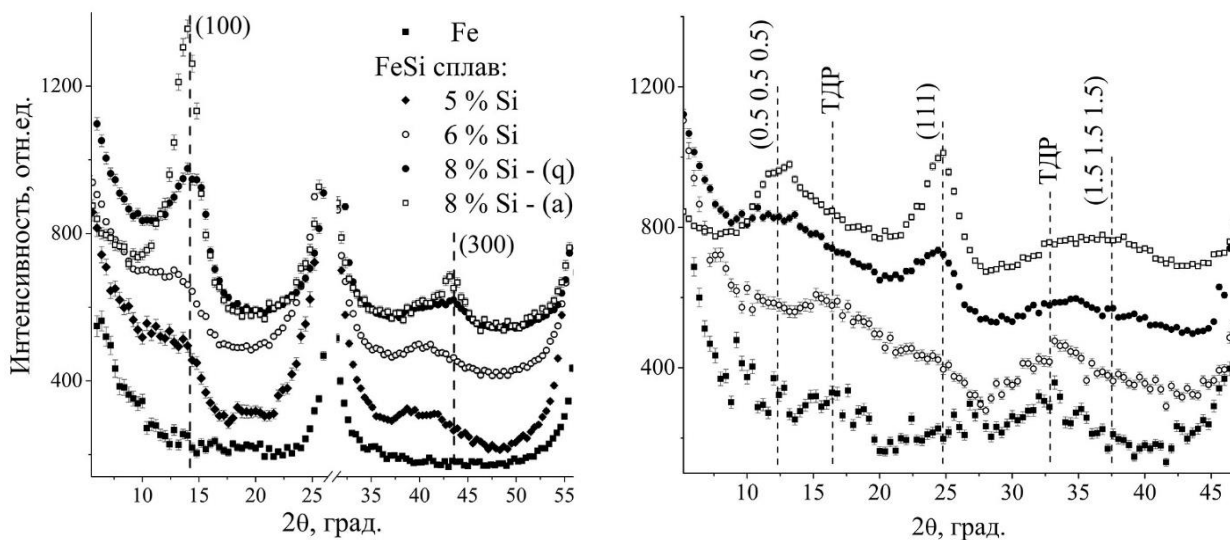


Рисунок 1 – Профили интенсивности диффузного рассеяния, измеренные при θ - 2θ сканировании вдоль направления [100] между узлами (000) и (200), (200) и (400) (слева) и вдоль направления [111] между узлами (000) и (222) (справа). Вертикальными штриховыми линиями показаны позиции сверхструктурных пиков (100), (300) и (111), которые могут быть вкладом от фаз $B2$ и $D0_3$, а также (0.5 0.5 0.5) и (1.5 1.5 1.5) – только от $D0_3$, и пересечения плоскостей теплового диффузного рассеяния (ТДР). Сравниваются интенсивности рассеяния от монокристаллов сплава с 5, 6 и 8 % кремния и чистого железа.

Вклад в диффузное рассеяние дают как области локального упорядочения атомов кремния в ОЦК решетке железа, так и тепловые колебания атомов. Поэтому на этих же образцах были выполнены измерения рентгеновских дифрактограмм при температуре 190 К или -83°C . Сравнение с дифрактограммами, измеренными при нормальных условиях показало, что между узлами обратной решетки наблюдаются диффузные плоскости и стержни, которые обусловлены тепловыми колебаниями атомов, их интенсивность уменьшается с температурой. Диффузные плоскости, происходящие из-за коллективных колебаний цепочек атомов $\langle 111 \rangle$, характерны для всех ОЦК кристаллов и отмечались ранее во многих экспериментах, диффузные стержни, происходящие из-за тепловых колебаний плоскостей $\{111\}$, интенсивность которых уменьшается при удалении от основных узлов, были зафиксированы впервые. Низкотемпературные измерения позволили однозначно выделить из общей интенсивности диффузного рассеяния вклад ближнего упорядочения в расположении атомов. На рисунке 1 показано, что в дифрактограммах образцов сплава с 5 и 6 % Si после закалки в воду от температуры 850°C ($> T_C$), определенной ранее как температура разупорядочения¹, имеются

¹ The states of order and the phase diagram of $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$, $0.06 \leq x \leq 0.20$, investigated by neutron scattering / K. Hilfrich, W. Kölker, W. Petry, O. Scharpf, E. Nembach // Acta Metallurgica et Materialia. — 1994. — Vol. 42, No. 3. — P. 743–748.

сверхструктурные пики (100), (300) и (111), которые не изменяются в пределах статистической погрешности после выдержки в течение нескольких минут при температуре 450°C ($< T_C$), обеспечивающей активацию диффузии кремния в ОЦК железе. Соответствующие дифрактограммы для 5 и 6 % Si не приводятся. При содержании кремния 8 % структура диффузных пиков усложняется (дифрактограмма закаленного образца отмечена, как 8 % Si - (q)): пик (100) становится более интенсивным, на правой стороне широкого пика (300) появляется узкая особенность, положение максимума которой совпадает с расчетной позицией сверхструктурного рефлекса (300). В образце, подвергнутом отжигу при $T = 450^{\circ}\text{C}$ ($< T_C$), дополнительная сверхструктура становится более выраженной (дифрактограмма 8 % Si - (a)). Усложнение пиков (100) и (300) сопровождается появлением и ростом пиков с полуцелыми индексами на дифрактограммах образцов сплава с 8 % Si, измеренных при сканировании вдоль направления [111] (справа на рисунке 1), поэтому дополнительные сверхструктурные пики следует интерпретировать как вклады от небольших областей с $D0_3$ упорядочением. Сверхструктурные пики с нечетной суммой $h + k + l$ при отсутствии пиков с полуцелыми индексами являются признаком упорядочения $B2$ типа (структура CsCl).

Ширина на полувысоте пика (полуширина W) может использоваться для оценки средней протяженности упорядоченной области по формуле Шеррера¹. Полуширина W определялась из аппроксимации фона, брэгговских и сверхструктурных пиков функциями нескольких параметров и их подгонки к экспериментальным интенсивностям диффузного рассеяния с использованием метода наименьших квадратов (МНК). Оказалось, что протяженность областей, упорядоченных по типу $B2$, составляет 0.6 – 0.7 нм, что при величине параметра решетки 0.2862 нм соответствует длине 2 – 2.5 элементарных ячеек. Для областей с $D0_3$ порядком (стехиометрия Fe_3Si) – от 1.3 до 2.0 нм. В результате отжига происходит увеличение средних размеров $D0_3$ областей. Локально упорядоченные кластеры $B2$ типа формируется при высоких температурах ($T > T_C$) и сохраняются при охлаждении, в сплаве с 8 % кремния при отжиге в ферромагнитном состоянии ($T < T_C$) увеличиваются размеры и объемная доля областей с $D0_3$ упорядочением. Дальнейшее увеличение концентрации кремния приводит к росту размеров $D0_3$ кластеров и к установлению дальнего порядка $D0_3$ в макроскопических объемах.

Пики от $B2$ фазы (100), (111) и (300) сдвинуты из расчетных позиций в направлении меньших углов рассеяния, следовательно, упорядочение атомов кремния сопровождается локальными искажениями решетки. Наиболее вероятно, что $B2$ кластеры состоят из двух $B2$ ячеек, имеющих общую грань и несколько меньший размер, чем ячейки ОЦК решетки, которые окружены растянутыми ячейками, компенсирующими сокращение $B2$ ячеек. Расположение атомов в сечении $B2$ кластера плоскостью $(1\bar{1}0)$ показано на рисунке 2 слева. $B2$ кластеры имеют анизотропную форму – они более протяженные вдоль оси $\langle 100 \rangle$, центрированы парой атомов кремния, являющихся вторыми соседями.

¹ Warren, B. E. X-ray diffraction / B. E. Warren // Addison-Wesley, New York, 1969. — 563 p.

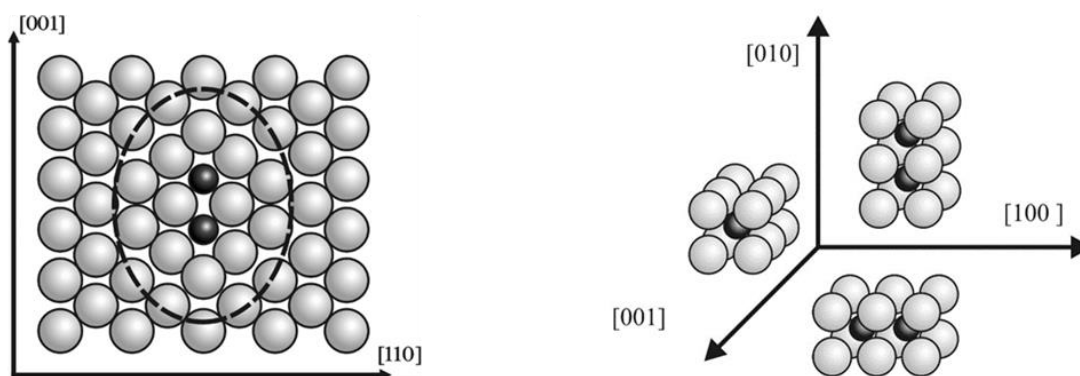


Рисунок 2 – Структура $B2$ кластера в сечении плоскостью $(1\bar{1}0)$ – слева. Штриховой линией очерчена область кристалла, дающая вклад в широкие сверхструктурные пики, смещенные в направлении меньших углов рассеяния из узлов с нечетной суммой индексов h, k, l . Справа показаны возможные ориентации $B2$ кластеров относительно осей $\langle 100 \rangle$.

В ОЦК решетке кристалла они могут быть равновероятно ориентированы вдоль осей $[100]$, $[010]$ и $[001]$, как показано на рисунке 2 справа.

Как ячейки с $B2$ порядком, так и деформированные ячейки дают вклады в интенсивность сверхструктурных рефлексов. Уменьшение параметра решетки в $B2$ ячейках должно приводить к смещению сверхструктурных максимумов в большие углы рассеяния, но $B2$ ячеек мало и из-за кремния их рассеяние гораздо более слабое, чем рассеяние от растянутых ячеек железа в ближнем окружении. В них межатомные расстояния увеличены, что приводит к экспериментально наблюдаемым смещениям сверхструктурных пиков в меньшие углы.

Интерпретация экспериментальных результатов была подтверждена модельным построением атомной структуры сплава и расчетом диффузного рассеяния с использованием специальной программы DISCUS¹. Было показано, что экспериментальные дифрактограммы наиболее качественно описываются моделью, в которой пары атомов кремния заменяют центральные атомы железа в двух соседних ОЦК ячейках. Атомы железа, находящиеся в трех первых координационных сферах, смещаются в направлении атомов кремния, уменьшая межатомные расстояния на 0.2 – 0.4 %. Пары $B2$ ячеек в количестве, соответствующем средней концентрации кремния в сплаве, случайно распределены по узлам и равновероятно по трем возможным ориентациям. Распределение интенсивности диффузного рассеяния от такой структуры хорошо описывает наблюдаемые в эксперименте малоугловые смещения сверхструктурных пиков с нечетной суммой индексов и их ширину на полувысоте W .

Методом ЯГР-спектроскопии с помощью разложения спектров на подспектры² были определены доли отдельных конфигураций атомов кремния в двух координационных сферах, ближайших к атому железа. В порядке убывания величины сверхтонкого поля на ядре атома железа выделенные подспектры были

¹ Proffen, Th. DISCUS, a Program for Diffuse Scattering and Defect Structure Simulations / Th. Proffen, R. B. Neder // Journal of Applied Crystallography. — 1997. — Vol. 30, No. 2. — P. 171–175.

² Русаков, В. С. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем / В. С. Русаков // Алматы: ОПНИ ИЯФ НЯЦ РК, 2000. — 438 с.

отнесены к следующим атомным конфигурациям: $n_1 n_2 n_3 = 002, 001, 000, 010, 020$; $n_1 n_2 = 10, 11$; $n_1 = 2$ и 3 , где n_i – число атомов кремния в i -той координационной сфере атома железа. Рассчитаны относительные интенсивности I_1/I_0 , I_2/I_0 и I_2/I_1 вкладов основных конфигураций $n_1 = 0, 1$ и 2 и внутри конфигурации $n_1 = 1$ выделены вклады I_{11} и I_{10} от $n_1 n_2 = 10$ и 11 , которые сравниваются с относительными статистическими весами соответствующих конфигураций для неупорядоченного (случайного) распределения кремния в решетке ОЦК железа.

В спектрах образцов, разупорядоченных интенсивной пластической деформацией за счет кручения под давлением, относительные интенсивности I_1/I_0 , I_2/I_0 и I_2/I_1 оказались наиболее близкими к случайному распределению атомов кремния по узлам только при концентрации 3 %. В аналогично обработанных образцах сплава с 6 и 8 % кремния наблюдается расслоение на области, обедненные и обогащенные кремнием, поскольку отношения I_1/I_0 и I_2/I_0 существенно меньше, а I_2/I_1 на уровне среднестатистических. Относительные интенсивности линий ЯГР-спектров образцов, закаленных в воду от температуры разупорядочения 850°C, приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Относительные интенсивности линий мессбауэровских спектров монокристаллических образцов после закалки: ε – эксперимент и p – расчет для случайного распределения атомов по узлам ОЦК решетки (ошибка не превосходит ± 4 %)

C_{Si} , %	I_1/I_0		I_2/I_0		I_{11}/I_{10}		I_2/I_1	
	ε	p	ε	p	ε	p	ε	p
5	0.37	0.42	0.09	0.08	0.21	0.28	0.24	0.18
6	0.41	0.51	0.11	0.11	0.29	0.34	0.28	0.22
8	0.50	0.70	0.21	0.21	0.50	0.44	0.42	0.30

После закалки в сплавах также проявляется локальное расслоение, но в этом случае отношения I_2/I_0 совпадают со среднестатистическими для соответствующих концентраций, а I_2/I_1 заметно (на 27 – 40 %) их превышают, что соответствует локальному упорядочению пар атомов кремния в ближайшем окружении атома железа. Координация $n_1 = 2$, которая дает вклад в интенсивность I_2 , образована парой атомов кремния, расположенных на концах ребра кубической элементарной ячейки, в центре которой находится атом железа. Если предположить, что все атомы кремния в сплаве организованы в такие пары, то отношение I_2/I_1 независимо от концентрации кремния будет равно 0.5, потому что у каждой такой пары Si-Si в их ближайшем окружении имеется 4 атома Fe, дающих вклад в конфигурацию $n_1 = 2$, и 8 атомов, дающих вклад в $n_1 = 1$. То, что отношения I_2/I_1 не достигают значения 0.5, означает, что часть атомов кремния не участвует в образовании пар, являющихся вторыми соседями.

Другие варианты расположения пары атомов кремния в первой координационной сфере железа (по диагонали грани или по диагонали куба ОЦК ячейки) являются маловероятными, потому что они дают наибольшую величину отношения I_2/I_1 около 0.17 и 0.07, соответственно, что не может объяснить экспериментальные значения отношения I_2/I_1 , приведенные в таблице 1. Доля

атомов кремния, которые не участвуют в образовании локального упорядочения $B2$ типа, уменьшается по мере увеличения концентрации кремния от $\sim 1/3$ при 5 % до $\sim 1/10$ при 8 % кремния.

Таким образом, двумя независимыми методами рентгеновской дифракции и ЯГР-спектроскопии (эффект Мессбауэра) получены непротиворечивые, дополняющие данные о локальной атомной структуре неупорядоченных α -FeSi сплавов, которые показывают, что комбинированный подход применим для анализа изменений в структуре магнитомягкого сплава железо-кремний, которые происходят под воздействием термообработки в магнитном поле (ТМО) или в поле механического напряжения (ТМехО). Результаты приведены в разделе 3.

Во втором разделе диссертации представлены результаты теоретического первопринципного моделирования локальной атомной структуры магнитомягких железокремнистых сплавов и влияния на нее температуры и концентрации кремния. Использовались электронные зонные методы, базирующиеся на приближениях функционала локальной электронной плотности. Применялись либо более точные, но ресурсоемкие методы расчета полного потенциала электронной структуры, либо методы, реализованные в приближении когерентного потенциала с использованием функций Грина. Расчеты выполнены Л. В. Добышевой и А. К. Аржниковым¹, А. Р. Кузнецовым, О. И. Горбатовым и Ю. Н. Горностыревым². Результаты моделирования использовались автором для интерпретации результатов экспериментальных исследований, которые описаны в первом и третьем разделах.

Установлено, что растворение кремния в решетке ОЦК железа является энергетически выгодным. При повышении концентрации атомы металлоида будут предпочтительно заполнять одну из подрешеток. Образование сверхструктуры $B2$ сопровождается большим по сравнению с $D0_3$ выигрышем в энергии, и, следовательно, кластеры $B2$ (стехиометрия FeSi) будут оставаться упорядоченным до более высоких температур, чем – $D0_3$ (Fe₃Si). При замещении атомов железа кремнием в ОЦК решетке имеют место релаксационные смещения атомов железа в нескольких ближайших к примесным атомам координационных сферах. Если первые ближайшие соседи атома Si удаляются от него на 0.1 – 0.2 %, то атомы железа, находящиеся в положении вторых соседей, сдвигаются по направлению к атому Si на ~ 0.2 %, что показано на рисунке 2 (а). Анизотропия атомных смещений обусловлена направленным характером химической связи Si-Fe, формирующейся в результате гибридизации p -, d - орбиталей. Смещения в кристаллите, содержащем пару Si-Si в положении первых и вторых соседей, показаны на рисунке 2 (б и в, соответственно). Атомы

¹ Искажения кристаллической решетки вокруг примесных атомов в сплавах α -Fe_{1-x}Si_x / Н. В. Ершов, А. К. Аржников, Л. В. Добышева, Ю. П. Черненко, В. И. Федоров, В. А. Лукшина // Физика твердого тела. — 2007. — Т. 49, № 1. — С. 64–71.

² Атомные смещения и ближний порядок в магнитомягком сплаве FeSi: эксперимент и результаты *ab initio* расчетов / А. Р. Кузнецов, Ю. Н. Горностырев, Н. В. Ершов, В. А. Лукшина, Ю. П. Черненко, В. И. Федоров // Физика твердого тела. — 2007. — Т. 49, № 12. — С. 2184–2191.
Роль магнетизма в формировании ближнего порядка в сплавах железо-кремний / О. И. Горбатов, А. Р. Кузнецов, Ю. Н. Горностырев, А. В. Рубан, Н. В. Ершов, В. А. Лукшина, Ю. П. Черненко, В. И. Федоров // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 2011. — Т. 139, № 5. — С. 969–982.

Si в положении вторых соседей удаляются друг от друга, а ближайšie атомы железа стремятся заполнить возникающую область растяжения (рисунок 2 (в)). Кристаллит приобретает слабую тетрагональность с осью вдоль оси пары Si-Si: для 54-атомной ячейки с двумя атомами Si в положении вторых соседей отношение осей кристаллита $c/a = 1.007$.

Локальные искажения решетки ведут себя сложным образом, зависят от конфигурации кластеров и концентраций, смещения атомов железа вокруг примеси не определяются ни концентрационным поведением среднего параметра решетки, ни различием ионных радиусов. Величина атомных смещений мала, не превосходит амплитуду тепловых колебаний при температуре отжига, поэтому деформационное взаимодействие не может быть причиной формирования ближнего порядка.

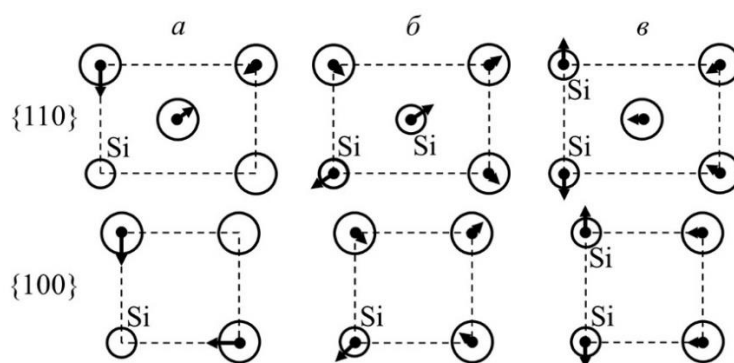


Рисунок 2 – Смещения в кристаллите, содержащем один атом Si (а) и пару Si-Si в положении первых (б) и вторых (в) соседей. В верхнем ряду показана проекция смещений на плоскость {110}, в нижнем – на плоскость {100}. Для наглядности представления величина смещений увеличена примерно в 50 раз.

Расчет энергии эффективного парного взаимодействия атомов кремния, показал, что в ферромагнитном железе отсутствует тенденция к образованию пар атомов кремния в результате их прямого взаимодействия, как это предполагалось авторами теории направленного упорядочения. Ближний порядок формируется в обогащенных кремнием областях сплава, энергия которых определяется взаимным расположением атомов. Наиболее предпочтительными являются локальные упорядочения атомов типа $B2$ и $D0_3$, что объясняет экспериментально наблюдаемые особенности равновесного ближнего порядка. Предполагается, что, если при отжиге под внешним воздействием возникает анизотропия атомной структуры в виде направленного упорядочения пар атомов Si-Si, то она является следствием изменения общей морфологии областей ближнего порядка.

Энергии эффективных парных взаимодействий в зависимости от расстояний между атомами кремния были рассчитаны для различных магнитных состояний, соответствующих ферромагнитному, парамагнитному и частично магнитно-разупорядоченному (полный магнитный момент равен 80 % от максимального значения) состояниям. Взаимодействие в Si-Si парах, как показано на рисунке 3, является короткодействующим. Оно ограничено двумя первыми координационными сферами и соответствует отталкиванию между

атомами. Учет релаксации приводит к понижению энергии парного взаимодействия примерно на 30 % для первой и второй координационных сфер.

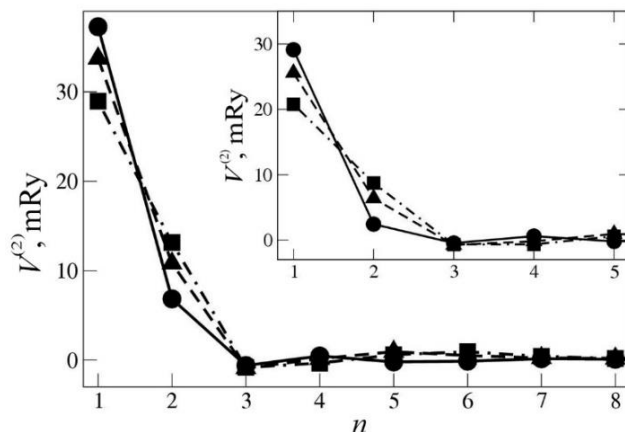


Рисунок 3 – Химический вклад в энергию эффективного парного взаимодействия между атомами кремния в зависимости от номера координационной сферы n для различных магнитных состояний ОЦК железа: $m = 0$ (\bullet), $m = 0.8$ (\blacktriangle), $m = 1$ (\blacksquare). На вставке приведена энергия эффективного парного взаимодействия с учетом атомной релаксации.

При переходе из ферромагнитного в парамагнитное состояние энергия взаимодействия с учетом релаксации существенно понижается для вторых, возрастает для первых соседей и мало изменяется в остальных случаях. Поэтому ближний порядок в расположении атомов кремния в ферромагнитном и парамагнитном состояниях будет различаться, что показало Монте-Карло моделирование распределения атомов в сплаве при разных температурах и для концентраций кремния от 4 до 10 %. Использовались энергии эффективных кластерных взаимодействий, приведенные на рисунке 3, соответствующие магнитному состоянию матрицы при данной температуре. На рисунке 4 показана вероятность нахождения атома кремния в ближайшем окружении другого атома кремния при концентрации кремния в сплаве 8 %.

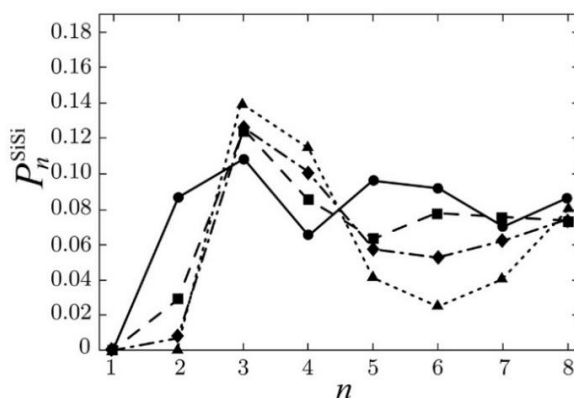


Рисунок 4 – Вероятность P_n^{SiSi} нахождения атома кремния в n -той координационной сфере другого атома кремния в сплаве железа с содержанием кремния 8 % для различных значений температуры: 0°C (\blacktriangle), 300°C (\blacklozenge), 600°C (\blacksquare), 900°C (\bullet).

В ферромагнитном состоянии при $T = 0, 300, 600^\circ\text{C}$ ($< T_C$) пары атомов

кремния не находятся в позициях первых и вторых соседей. Наиболее предпочтительными являются Si-Si пары – третьи соседи, что характерно для сверхструктуры $D0_3$. Существенную долю составляют конфигурации, в которых атомы Si-Si пары являются четвертыми соседями. В парамагнитном состоянии ($T > T_C$) картина меняется, более предпочтительными становятся конфигурации, в которых атомы кремния находятся в положениях вторых, третьих и пятых соседей, что соответствует сверхструктуре $B2$. Зависимость эффективной энергии взаимодействия от магнитного состояния матрицы ОЦК железа, является причиной того, что пары атомов кремния, вторых соседей в решетке, характерные для ближнего порядка $B2$ типа, образуются в сплаве в парамагнитном состоянии. При отжиге в ферромагнитном состоянии должно происходить изменение ближнего порядка $B2$ на $D0_3$, которое требует перестройки Si-Si пар вторых соседей в положение третьих соседей. Согласно результатам расчетов, такой процесс сопровождается понижением энергии, но он не может произойти спонтанно, поскольку включает в себя диффузионное перемещение атомов, осуществляемое с участием вакансий. Для выяснения кинетики преобразования $B2 \rightarrow D0_3$ была вычислена энергия связи комплексов, состоящих из двух атомов кремния и вакансии, имеющих конфигурации, соответствующие возможным путям последовательной перестройки пары Si-Si вторых соседей в третьи соседи. Конфигурации и энергии пары атомов кремния и вакансии, возникающие в процессе перестройки ближнего порядка $B2 \rightarrow D0_3$, показаны на рисунке 5.

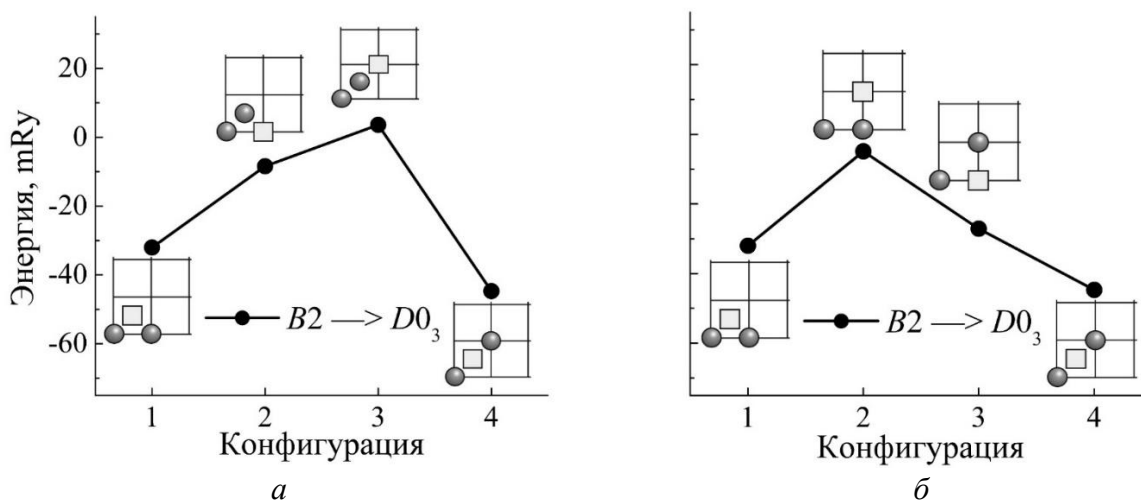


Рисунок 5 – Энергии и конфигурации атомов кремния и вакансии, иллюстрирующие механизм перестройки ближнего порядка $B2 \rightarrow D0_3$ в проекции на плоскость $\{100\}$. Кружками обозначены атомы кремния, квадратом – вакансия, атомы железа располагаются в остальных узлах решетки. Вариант a на промежуточном шаге включает образование первых Si-Si соседей, вариант b – перемещение вакансии из положения первых соседей в соседнюю свободную позицию.

Промежуточные конфигураций в вариантах a или b имеют более высокую энергию, чем начальная и конечная, и, следовательно, для их преодоления требуется активация системы. Высота барьера составляет 35 или 27 mRy (0.48 или 0.37 эВ), соответственно. Поэтому пары атомов кремния в положении

вторых соседей ($B2$ кластеры), которые образуются в парамагнитном состоянии, будут сохраняться и после охлаждения в область температур $T < T_C$. По-видимому, $B2$ кластеры сохраняются при охлаждении благодаря образованию ими устойчивого комплекса с вакансией, препятствующего их диссоциации диффузионным путем. В сплаве энергия, необходимая для миграции вакансии, увеличивается примерно на 50 % по сравнению с чистым ОЦК железом. Перестройка ближнего порядка из $B2$ в $D0_3$ в ферромагнитном состоянии развивается постепенно в процессе отжига при температуре не менее 250°C.

Расчеты концентрационной зависимости ближнего и дальнего порядка в разбавленных растворах кремния в α -железе показали, что в парамагнитном состоянии неупорядоченные твердые растворы имеют место при концентрации кремния менее 6 %, в диапазоне 8 – 10 % Si – ближний порядок $B2$ типа. Ближний порядок $D0_3$ типа формируется в ферромагнитном состоянии при концентрациях кремния от 6 до 10 %. Образование дальнего порядка $B2$ типа (при $T > T_C$) и $D0_3$ типа (для $T < T_C$) было получено в интервале концентраций кремния 12 – 16 %.

Возможно, что наведенная магнитная анизотропия в сплавах железо-кремний обусловлена наличием $B2$ кластеров (пар Si-Si вторых соседей) и их направленным упорядочением при отжиге в постоянном магнитном поле или в поле механического растяжения. Однако эти пары не появляются во время ферромагнитного отжига при $T < T_C$, а наследуются при охлаждении из парамагнитного состояния.

В **третьем разделе** диссертации приводятся результаты исследований влияния термомагнитной и термомеханической обработки на локальную структуру сплавов железо-кремний, на основе которых сформулированы представления о генезисе наведенной магнитной анизотропии (НМА) в кристаллических магнитомягких железокремнистых сплавах. Никогда ранее монокристаллические образцы с осевой магнитной анизотропией, специально наведенной с помощью термомагнитной или термомеханической обработки вдоль одной из осей легкого намагничивания, не исследовались ориентационно чувствительным структурным методом.

Впервые анизотропия пространственного распределения областей с локальным упорядочением $B2$ типа в монокристаллах железокремнистых сплавов с 5 и 6 % кремния, предварительно подвергнутых термомагнитной обработке при $T = 450^\circ\text{C}$ в постоянном магнитном поле для наведения анизотропии магнитных свойств вдоль оси $[001]$, была обнаружена методом рентгеновской дифракции в 2001 году. Полуширина пиков, измеренных при сканировании вдоль оси НМА, меньше, чем поперек нее, как показано на рисунке 6, следовательно, вдоль оси НМА протяженность $B2$ областей больше, а в поперечном направлении меньше. Такие же диффрактограммы были измерены для магнитоизотропных образцов: закаленного в воду после выдержки при 850°C, и отожженного при 450°C и охлажденного до комнатной температуры в постоянном вращающемся магнитном поле.

Средние размеры локально упорядоченных $B2$ областей, вычисленные по формуле Шеррера из полуширины W , определенной с помощью МНК аппроксимации профилей соответствующих пиков, приведены в таблице 2.

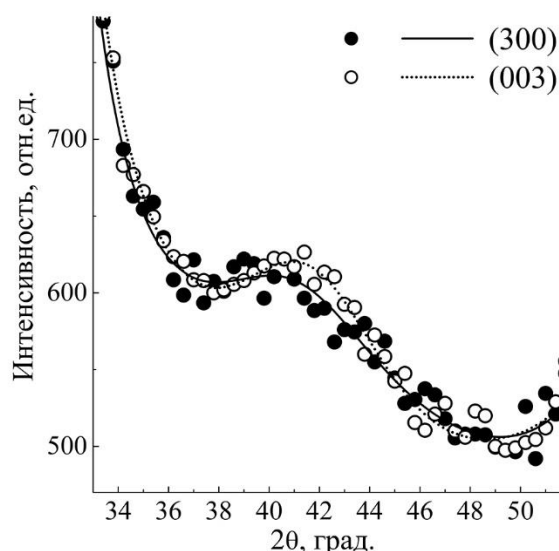


Рисунок 6 – Профили пиков (300) и (003), измеренные при θ - 2θ сканировании в направлениях [100] и [001], соответственно, для образца сплава с 5 % кремния с осевой магнитной анизотропией, наведенной при ТМО вдоль оси [001]. Сплошной и штриховой линиями показаны результаты МНК аппроксимации. Величины погрешностей не показаны, так как они приблизительно равны размерам символов, обозначающих результаты измерений.

Если в образце с НМА, имеет место анизотропия пространственного распределения областей с локальным упорядочением *B2* типа, то в магнитоизотропных образцах в пределах погрешности измерений анизотропия не наблюдается.

Таблица 2 – Средний размер *D* упорядоченных *B2* областей вдоль осей <100> в образцах сплава, магнитное состояние которых изменялось в процессе термической обработки

Магнитное состояние образца	Направление измерения	<i>D</i> , нм
НМА вдоль [001], после ТМО в постоянном магнитном поле	[100]	0.57(±0.06)
	[001]	0.73(±0.06)
Магнитоизотропный после закалки	[100]	0.78(±0.07)
	[001]	0.77(±0.06)
Магнитоизотропный после ТМО во вращающемся поле	[100]	0.70(±0.05)
	[001]	0.75(±0.05)
Госсовский образец с НМА	[001]	1.02(±0.04)
Госсовский образец без НМА	[001]	0.72(±0.02)

ТМО в магнитном поле использовалась для наведения магнитной анизотропии в образцах с «госсовской» ориентацией кристаллографических осей: {110}<001>. В первом образце магнитное поле было приложено вдоль оси [001], лежащей в его плоскости, и была получена осевая НМА. Во втором переменном магнитном поле было приложено перпендикулярно оси [001], за счет чего осевая магнитная анизотропия подавляется. Профили интенсивности рассеяния в сверхструктурном рефлексе (001) в зависимости от значения индекса

l обратной решетки, приводятся на рисунке 7, где они сравниваются между собой и с интенсивностью рассеяния от монокристалла железа, играющей роль фона.

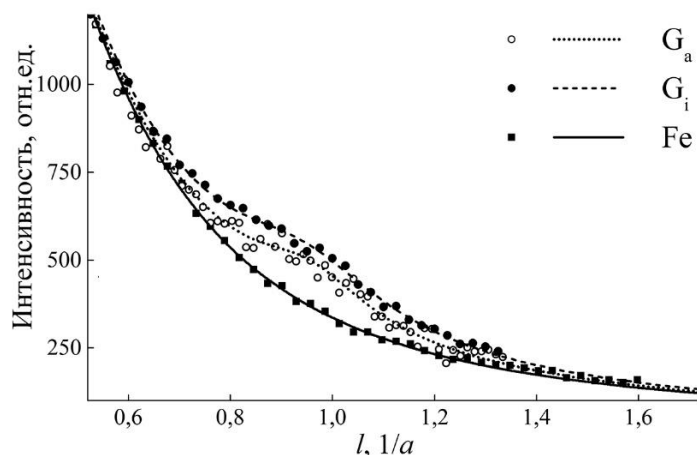


Рисунок 7 – Профили пика (001) от образцов с НМА (○), без НМА (●) сравниваются с рассеянием от монокристалла железа (■). Интенсивность последнего используется в качестве фона при вычислении ширины на полувысоте сверхструктурных максимумов. Точки – эксперимент, линии – аппроксимированные по методу наименьших квадратов сглаживающие кривые.

Полуширина сверхструктурных пиков (001) этих образцов заметно различается: она существенно меньше в случае первого образца. Средние размеры $B2$ областей приведены в двух нижних строках таблицы 2. Несмотря на значительную погрешность определения размера локально упорядоченных областей в образцах с НМА наблюдается пространственная анизотропия среднего размера $B2$ кластеров. Наименьшую величину он имеет поперек оси наведенной при ТМО магнитной анизотропии и меньше продольного размера на 0.16 нм. В образцах с госсовской ориентацией размеры $B2$ областей вдоль оси [001] различаются на 0.3 нм. При осевой НМА средний размер достигает 1 нм, после ее подавления при ТМО в переменном поперечном поле он уменьшается до 0.7 нм.

Параметры ЯГР-спектров образцов с наведенной в процессе ТМО магнитной анизотропией приведены в таблице 3. Если после закалки в кубических образцах оси пар Si-Si в $B2$ кластерах распределялись равновероятно по двум легким осям $\langle 100 \rangle$, то после ТМО одна из них выделяется, как направление преимущественной ориентации осей пар Si-Si, которое становится осью наилегчайшего перемагничивания – осью НМА.

Таблица 3 – Относительные интенсивности линий мессбауэровских спектров монокристаллических образцов после ТМО: ε – эксперимент и p – расчет для случайного распределения атомов по узлам ОЦК решетки

C_{Si} , %	I_1/I_0		I_2/I_0		I_{11}/I_{10}		I_2/I_1	
	ε	p	ε	p	ε	p	ε	p
5	0.42	0.42	0.09	0.08	0.40	0.28	0.21	0.18
6	0.47	0.51	0.13	0.11	0.57	0.34	0.27	0.22
8	0.59	0.70	0.21	0.21	0.55	0.44	0.36	0.30

В госсовском образце в плоскости образца лежит одна легкая ось, которая из-за эффекта формы является осью наведенной магнитной анизотропии, и вдоль которой преимущественно ориентируются пары атомов кремния.

Если сравнивать относительные интенсивности I_2/I_1 , приведенные в таблице 3, с результатами для разупорядоченных образцов сплава (таблица 1), то оказывается, что при ТМО относительная доля координации 6:2 не увеличивается. Доля атомов кремния, составляющих пары Si-Si, после ТМО в постоянном магнитном поле уменьшается при концентрации кремния 5 % с 0.65 до 0.59, при 6 % с 0.72 до 0.70 и при 8 % с 0.91 до 0.84, но эти изменения в основном находятся в пределах погрешности метода ± 4 %. Следовательно, пары атомов кремния не образуются во время отжига при температуре, меньшей точки Кюри, а перераспределяются между осями легкого намагничивания в пользу оси, параллельной направлению приложения магнитного поля. В процессе ТМО существенно увеличивается объемная доля пар атомов кремния, ось которых ориентирована вдоль направлений $\langle 311 \rangle$, что соответствует порядку, при котором второй атом кремния занимает позицию в четвертой координационной сфере первого. Эффект упорядочения атомов кремния в ОЦК железе на расстоянии четвертых соседей был предсказан результатами первопринципных расчетов эффективной энергии взаимодействия в ферромагнитном состоянии.

Влияние отжига в поле растягивающего напряжения – ТМехО исследовалось на образцах с госсовской ориентацией, изготовленных из монокристаллов сплава с 6 % кремния. Растягивающая нагрузка создавала в полосе, из которой после ТМехО был вырезан образец, напряжение около 20 МПа. Осевая НМА формировалась, когда нагрузка при ТМехО была приложена вдоль оси [001], для подавления анизотропии – поперек нее, вдоль оси [110]. После ТМехО никакие, даже минимальные деформации ОЦК решетки не наблюдаются, поскольку сравнение профилей брэгговских рефлексов (110) и (002) от образцов до и после ТМехО, измеренных при вращении образцов вокруг осей θ - 2θ , ω и χ , не показало каких-либо изменений.

Профили интенсивности диффузного рассеяния после ТМехО качественно похожи на дифрактограммы закаленных образцов, приведенные на рисунке 1. На дифрактограммах, измеренных вдоль осей [001] и [111], имеются широкие сверхструктурные рефлексы (001), (003) и (111), максимумы которых смещены в меньшие углы рассеяния. Они являются вкладами от кластеров B_2 фазы. Отражения с полуполными индексами не были обнаружены ни в одном из сканов. На рисунке 8 приведены профили пиков (003) диффузного рассеяния, измеренных от образцов, первый из которых не подвергался ТМехО (обозначен как G_0), второй и третий после ТМехО с нагрузкой, приложенной вдоль (G_1), и поперек оси [001] (G_2).

Средний размер B_2 кластеров, определенный с помощью МНК аппроксимации и формулы Шеррера, равен 0.55(2), 0.91(3) и 0.57(2) нм, соответственно, что свидетельствует о том, что продольная нагрузка при ТМехО, приводит к увеличению протяженности областей с ближним порядком B_2 типа вдоль оси легкого намагничивания, лежащей в плоскости образца. Одновременно вдоль оси [001] наводится осевая магнитная анизотропия. Ось

[001] становится осью наилегчайшего намагничивания, при перемагничивании вдоль нее увеличиваются магнитная проницаемость и остаточная индукция, уменьшаются коэрцитивная сила и потери на перемагничивание.

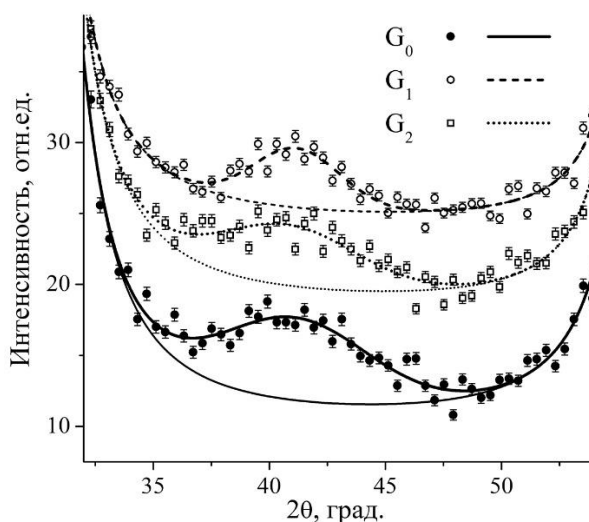


Рисунок 8 – Профили интенсивности рассеяния в пиках (003) и их МНК аппроксимация для образцов G_0 (без ТМехО), G_1 (ТМехО, нагрузка вдоль [001]) и G_2 (ТМехО – поперек [001]).

При отжиге в постоянном магнитном поле или в поле механического напряжения формируется анизотропия пространственного распределения локально упорядоченных областей $B2$ фазы, что обеспечивается за счет преимущественной ориентации $B2$ кластеров вдоль одной из осей $\langle 100 \rangle$. После термообработки осевая анизотропия локального упорядочения становится причиной анизотропии магнитных свойств или НМА. Подтверждается гипотеза о направленном упорядочении атомов кремния в железокремнистых сплавах при наведении магнитной анизотропии. Суммируя результаты исследований атомной структуры железокремнистых сплавов с 5 и 6 % кремния, можно утверждать, что в них имеет место локальное упорядочение только $B2$ типа, которое сопровождается локальными деформациями кристаллической решетки. После наведения магнитной анизотропии протяженность областей с локальным порядком $B2$ типа становится больше вдоль оси НМА и меньше в поперек нее. В магнитоизотропных образцах сплавов разница средних размеров вдоль разных направлений не зафиксирована.

Для расчета пространственного распределения диффузного рассеяния от $B2$ кластеров использовалась программа DISCUS, с помощью которой моделировалось изотропное или равновероятное распределение $B2$ кластеров по осям $\langle 100 \rangle$, и анизотропное, при котором, например, вдоль оси [001] ориентируется половина пар Si-Si атомов и по $1/4$ вдоль легких осей: [100] и [010]. Единственным локально упорядоченным элементом такой структуры является $B2$ кластер, показанный на рисунке 2 (слева). Локальное окружение пары атомов кремния, которые центрируют две соседние $B2$ ячейки, слегка деформировано. Оси пар Si-Si ориентированы вдоль осей легкого намагничивания $\langle 100 \rangle$, как показано на рисунке 2 (справа).

В результате были получены сверхструктурные пики с нечетной суммой

целых индексов ($h k l$), совпадающие с экспериментальными по малоугловым сдвигам и полуширинам, их зависимости от направления. Профили сверхструктурных пиков (100) и (001), (300) и (003), вычисленные в рамках модели анизотропного распределения пар Si-Si, показаны на рисунке 9.

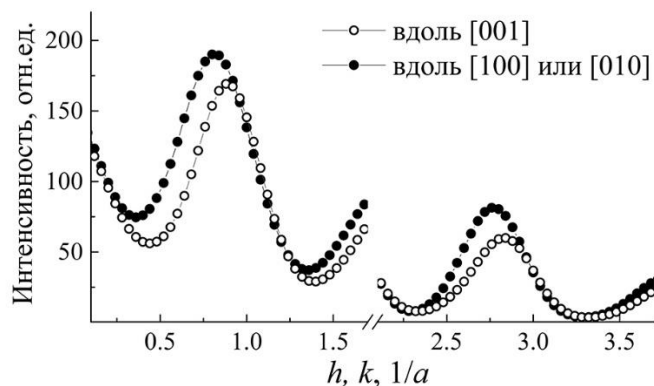


Рисунок 9 – Профили интенсивности пиков диффузного рассеяния (100) и (001), (300) и (003), рассчитанные в модели анизотропного распределения Si-Si пар.

При равновероятном распределении пар атомов кремния ($B2$ кластеров) по трем легким осям $\langle 100 \rangle$ усредненный ближний порядок будет изотропным, и диффузное рассеяние будет распределено в обратном пространстве изотропно. На рисунке 10 (*a*) схематично на плоскости (010) показано равновероятное распределение $B2$ пар: по шесть пар Si-Si в каждом из трех направлений $\langle 100 \rangle$.

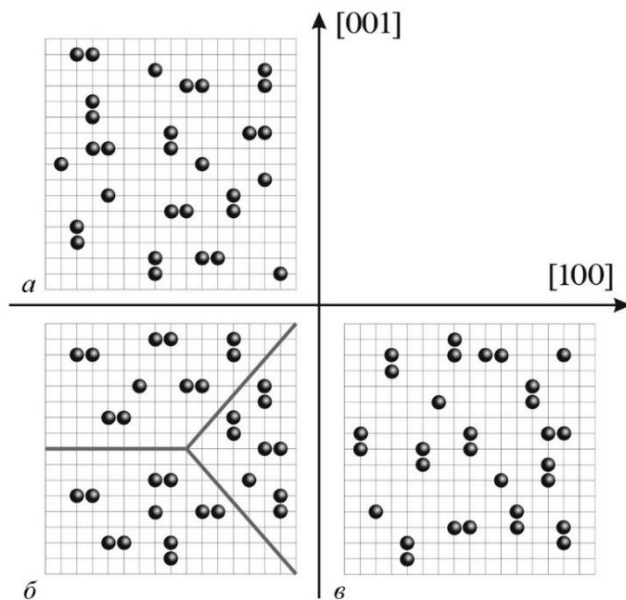


Рисунок 10 – Изотропное (*a*), локально анизотропное (*б*) и анизотропное (*в*) распределения $B2$ кластеров (пар атомов Si) на сетке в кристаллографической плоскости (010). Атомы кремния – черные шарики, атомы железа не показаны.

Если пары преимущественно ориентированы вдоль одного из легких направлений, например, на рисунке 10 (*в*) оси десяти Si-Si пар ориентированы вертикально параллельно направлению $[001]$ и по четыре – вдоль $[100]$ и $[010]$, то и диффузное рассеяние станет анизотропным. Анизотропное распределение

получается в результате внешнего воздействия при отжиге и охлаждении: например, в насыщающем постоянном магнитном поле или под действием растягивающей нагрузки. Если сплав после отжига медленно охлаждается без внешнего воздействия, то в локальном магнитном поле каждого отдельного домена имеет место преимущественная ориентация пар Si-Si вдоль направления внутреннего поля. Такое распределение кластеров показано на рисунке 10 (б), где сплошными прямыми линиями показаны границы доменов.

Равновероятное распределение $B2$ кластеров, показанное на рисунке 10 (а), можно получить в результате разупорядочивающих воздействий, таких как закалка от высокой температуры (выше T_C и выше температуры разупорядочения), отжиг в переменном или вращающемся магнитном поле. Если обратить внимание на магнитные свойства α -FeSi сплавов после таких обработок, то их объединяют изотропия магнитных свойств и отсутствие стабилизации доменных границ. Их магнитомягкие свойства (максимальная магнитная проницаемость, коэрцитивная сила и др.) несколько уступают свойствам образцов с наведенной магнитной анизотропией вдоль ее направления, но существенно превосходят образцы с локальной анизотропией, в которых наблюдается стабилизация доменных границ – стремление сохранить локальную намагниченность в пределах существующей доменной структуры.

Очевидно, что анизотропия распределения пар атомов Si-Si или $B2$ кластеров и, как следствие, анизотропия распределения интенсивности диффузного рассеяния может формироваться при ТМО или ТМехО по-разному. Например, за счет переориентации пар атомов кремния преимущественно вдоль одной из осей легкого намагничивания, или за счет образования новых пар, ориентированных вдоль этой оси, из одиночных атомов. Кроме того, возможно увеличение протяженности кластеров, ориентированных вдоль оси магнитной анизотропии, путем образования вытянутых троек, что, конечно, при концентрациях кремния 5 – 8 % маловероятно. Скорее всего, в какой-то степени действуют все эти механизмы. Во всяком случае выдержка сплава при температуре $\sim 450^\circ\text{C}$ ($< T_C$) в постоянном насыщающем магнитном поле или в поле механического напряжения приводит к энергетически более выгодному анизотропному пространственному распределению атомов кремния, когда оси $B2$ кластеров (Si-Si пар) преимущественно ориентированы вдоль той оси $\langle 100 \rangle$, которая составляет наименьший угол с направлением приложения внешнего воздействия.

На монокристаллических образцах сплава с 6 % кремния, имеющих госсовскую текстуру ($\{110\}\langle 001 \rangle$), исследовалось влияние ТМО в переменном магнитном поле на локальную атомную и магнитную доменную структуры. Наблюдение поведения полосовой доменной структуры на поверхности образца и изменения формы петли магнитного гистерезиса показало, что при охлаждении без поля доменная структура, включающая в себя полосовые и замыкающие домены, получается стабилизированной и после перемагничивания всегда возвращается к исходной форме. После ТМО в переменном поле доменная структура дестабилизируется, ширины доменов изменяются в зависимости от направления приложения внешнего размагничивающего магнитного поля.

Эффект объясняется тем, что при отжиге и охлаждении сплава в поле каждого домена происходит локальная ТМО, наводится локальная магнитная анизотропия (рисунок 10 (б)). Это в равной мере касается как полосовых, так и замыкающих доменов, в каждом домене одно из направлений легкого намагничивания $\langle 100 \rangle$ становится наиболее легким. При намагничивании или перемагничивании движение границ между полосовыми доменами сопровождается вращением намагниченности на 180° , ее направление изменяется на противоположное, оставаясь продольным, относительно наилегчайшей оси. Для смещения стенки между замыкающими доменами требуется вращение намагниченности на 90° , т.е. от наиболее легкого в данном домене направления к более трудному, что увеличивает магнитную энергию.

Механизм стабилизации замыкающей доменной структуры состоит в том, что при отжиге ($T < T_C$) в поле домена формируется анизотропное распределение $B2$ кластеров, которое замораживается после охлаждения. Ось анизотропии, параллельная одной из осей $\langle 100 \rangle$, становится осью наилегчайшего намагничивания. Стабилизированная замыкающая доменная структура препятствует перемагничиванию и, как следствие, стабилизирует всю доменную структуру. После отключения внешнего магнитного поля замыкающая структура стремится занять исходное положение, продолжая при этом играть роль доменной структуры, замыкающей магнитный поток полосовых доменов. Полосовым доменам приходится подстраиваться к стабилизированным замыкающим доменам. В результате система магнитных доменов переходит в состояние с минимальной энергией, сформировавшееся при охлаждении и стабильное при нормальных условиях.

При ТМО в переменном поле, т.е. при отжиге ($T < T_C$) и охлаждении образца под действием знакопеременного внешнего магнитного поля, доменная структура непрерывно перестраивается, локальная намагниченность постоянно меняется, перескакивая с одной оси легкого намагничивания $\langle 100 \rangle$ на другую. Вследствие этого направленное упорядочение пар атомов кремния ($B2$ кластеров) не формируется, и не происходит выделения одной из легких магнитных осей ни в объеме образца, ни в отдельных его локальных областях. После ТМО в переменном поле замыкающая доменная структура получается дестабилизированной. Облегчается движение 90° границ, замыкающие домены могут не возвращаться к прежним границам, так как при их смещении энергия доменной системы не увеличивается, вследствие чего и основная 180° структура легко меняет ширину доменов после размагничивания разными способами.

Анализ ЯГР-спектров образцов сплава до и после ТМО в переменном магнитном поле показал, что доля атомов кремния, образующих Si-Si пары ($B2$ кластеры), изменяется в пределах ошибки метода – $\pm 4\%$ ее среднего значения 0.72. Поскольку ТМО в переменном магнитном поле приводит к дестабилизации доменной структуры, что происходит из-за разрушения локальной магнитной анизотропии, наведенной в доменах, то влияние переменного магнитного поля при ТМО сводится к снятию локального направленного упорядочения $B2$ кластеров (или Si-Si пар) и их равновероятному распределению по трем осям легкого намагничивания $\langle 100 \rangle$.

При отжиге в постоянном, переменном магнитном поле, без внешнего магнитного поля, если температура не превышает T_C , то существенно увеличивается объемная доля пар атомов кремния, ось которых ориентирована вдоль направлений $\langle 311 \rangle$, что соответствует порядку, при котором второй атом кремния занимает позицию в четвертой координационной сфере первого. Эффект упорядочения атомов кремния в ОЦК железе на расстоянии четвертых соседей был предсказан результатами первопринципных расчетов эффективной энергии взаимодействия в ферромагнитном состоянии (раздел 2).

Соотношение интенсивностей двух крайних пиков в секстетах A_2/A_1 позволяет определить среднюю ориентацию намагниченности в образцах сплава¹, поэтому оно было использовано для вычисления относительного объема замыкающих доменов. Наибольшая доля замыкающих доменов, ориентированных вдоль осей $[100]$ и $[010]$, наблюдается в образце, закаленном в воду после разупорядочивающего отжига, около 0.64, что соответствует почти равному распределению намагниченности по трем легким осям: соответственно по 0.32 по осям $[100]$ и $[010]$ и 0.36 вдоль оси $[001]$. Наименьшая – в образцах: после отжига ~ 0.38 , вдоль оси $[001]$ ~ 0.62 ; после ТМО в продольно ориентированном переменном поле: ~ 0.33 и вдоль оси $[001]$ ~ 0.67 . ТМО в поперечном переменном поле увеличивает объем замыкающих доменов до ~ 0.56 , а доля намагниченности параллельной оси $[001]$ уменьшается до ~ 0.44 .

Следовательно, распределение намагниченности в монокристаллическом образце сплава с госсовской текстурой подчиняется следующей закономерности. После закалки от температуры 850°C ($> T_C$), намагниченность равномерно распределяется по трем легким осям. Термообработка при температуре 450°C ($< T_C$) перераспределяет магнитные моменты атомов железа в пользу легкой оси, лежащей в плоскости образца $[001]$. Если при отжиге без внешнего поля этому способствует форма образца, то при ТМО в переменном поле, приложенном вдоль этой же оси, – продольная ориентация магнитного поля. Поперечное переменное магнитное поле, которое изменяется в направлении, близком к $[110]$, уменьшает объем полосовых доменов и увеличивает долю замыкающих доменов с намагниченностью, ориентированной вдоль осей $[100]$ и $[010]$.

Исследовалась атомная структура монокристаллов сплава железо-кремний с концентрацией кремния 10 %. Сравнение результатов с полученными ранее для меньших концентраций кремния показало, что в железокремнистых сплавах, содержащих 8 и 10 % кремния, имеются кластеры с локальным порядком $B2$ типа, обнаруженные ранее в сплавах с содержанием кремния 5 и 6 %. В закаленном образце сплава с 8 % Si дополнительно присутствуют небольшие кластеры $D0_3$ (стехиометрия Fe_3Si) фазы, размеры которых увеличиваются после отжига, если температура меньше T_C . Области $D0_3$ фазы быстро растут в объеме и размерах как при увеличении концентрации кремния до 10 %, так и в процессе отжига при $T = 450^\circ\text{C}$. Поскольку термомагнитная обработка эффективна в железокремнистых сплавах с содержанием кремния вплоть до 14 %, а при 5 и 6 % кремния формирование осевой магнитной анизотропии обусловлено

¹ Вертхейм, Г. Эффект Мёссбауэра. Принципы и применения / Г. Вертхейм // М.: Мир, 1966. — 250 с.

направленным упорядочением $B2$ кластеров, то их обнаружение в сплавах с 8 и 10 % Si позволяет заключить, что анизотропное распределение $B2$ кластеров, полученное в результате термомагнитной или термомеханической обработки, является ответственным за наведение и стабильность одноосной магнитной анизотропии в железокремнистых сплавах с содержанием кремния от 5 до 10 %.

Результаты исследований структуры железокремнистых сплавов в ее корреляции с магнитными свойствами до и после ТМО или ТМехО позволяют сформулировать *представления о происхождении наведенной магнитной анизотропии*. При ТМО, т.е. при отжиге и охлаждении образца сплава в насыщающем магнитном поле анизотропия магнитных свойств наводится вдоль одной оси легкого намагничивания $\langle 100 \rangle$, которая составляет наименьший угол с направлением приложения магнитного поля. Перемагничивание вдоль этой оси становится еще более легким: увеличиваются проницаемость и остаточная намагниченность, уменьшается коэрцитивная сила, петля гистерезиса становится более прямоугольной, максимальная индукция достигается в меньших полях. Вдоль двух других осей $\langle 100 \rangle$ перемагничивание затрудняется. Отжиг при ТМО производится при температуре, которая не должна превышать температуру Кюри, поскольку именно в условиях ферромагнитного упорядочения ориентация намагниченности определяет направление магнитной анизотропии. Но и не может быть слишком низкой, поскольку наведение магнитной анизотропии обеспечивается диффузионным путем, поэтому температура должна быть достаточной для активации диффузионного процесса с участием большого количества вакансий.

При ТМО в постоянном магнитном поле решетка сплава подвергается магнитострикционному тетрагональному удлинению вдоль оси $\langle 100 \rangle$, составляющей минимальный угол с направлением внешнего поля. Величина относительного удлинения равна константе магнитострикции сплава, которая зависит от содержания кремния и не превосходит 30×10^{-6} . В этих условиях за счет диффузионного движения атомов происходит преимущественная ориентация $B2$ кластеров вдоль направления магнитострикционного удлинения, поскольку это приводит к понижению свободной энергии сплава. Термодинамическое равновесие достигается за несколько минут. После охлаждения до комнатной температуры преимущественная ориентация $B2$ кластеров или пар атомов кремния, которые центрируют две соседние ОЦК ячейки, сохраняется (замораживается) из-за значительного снижения диффузионной активности атомов в сплаве и становится причиной одноосной магнитной анизотропии с осью вдоль направления преимущественной ориентации пар кремний-кремний.

В результате анизотропного распределения $B2$ кластеров по осям лёгкого намагничивания одна из осей становится наиболее легкой осью. Локальные деформации решетки в ближайшем окружении пары атомов кремния за счет магнитоупругого взаимодействия приводят к тому, что (а) увеличивается намагниченность на атомах железа в третьей, четвертой координационных сферах от атомов кремния (в соответствии с данными ЯГР-спектроскопии на 5 %, по результатам теоретических расчетов до 10 %), и (б) намагниченность на

атомах железа в ближайшем окружении пары атомов кремния становится жестко ориентированной параллельно оси пары и вынуждает к аналогичной ориентации магнитные моменты в пределах магнитного домена. Поскольку в соседнем домене это же направление является легчайшим, то он намагничивается параллельно, но с противоположным знаком. Формируется полосовая доменная структура со 180° границами между доменами с антипараллельной намагниченностью, которая ориентирована вдоль оси наилегчайшего намагничивания. При приложении продольного внешнего поля наиболее легкое намагничивание происходит за счет расширения доменов, намагниченных вдоль поля, и сужения доменов, намагниченных в противоположном направлении.

При ТМехО механическое растяжение полосового образца происходит в пределах области упругой деформации. При температуре отжига (450°C) и под напряжением в 20 МПа в направлении вдоль оси $\langle 100 \rangle$ относительное удлинение может достигать 300×10^{-6} , что на один порядок больше, чем магнитоэстрокионное удлинение в насыщающем магнитном поле при ТМО. И в этом случае энергетически выгодно, чтобы большинство B_2 кластеров ориентировалось вдоль направления удлинения, вдоль одной из осей $\langle 100 \rangle$. После охлаждения под действием растягивающего напряжения анизотропное распределение B_2 кластеров сохраняется и аналогично эффекту ТМО обеспечивает анизотропию магнитных свойств в образце сплава.

В четвертом разделе приведены результаты исследований атомной структуры и фазового состава магнитомягких нанокристаллических сплавов системы Fe-Si-Nb-Cu-V и ее корреляции с магнитными свойствами, которые позволили сформулировать новые представления о природе наведенной магнитной анизотропии в нанокристаллических железокремнистых сплавах.

Концентрация кремния в сплавах изменялась за счет железа по формуле $\text{Fe}_{87-X}\text{Si}_X\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$, где среднее содержание кремния X равнялось 0, 6, 8, 9.5, 11 и 13.5 %. По мере увеличения X намагниченность насыщения снижается от 1.45 до 1.25 Тл, а коэрцитивная сила уменьшается от 95 до 0.5 А/м. После ТМехО петли магнитного гистерезиса образцов с $X \leq 8$ становятся более прямоугольными, намагниченность преимущественно ориентируется вдоль ленты, следовательно, наводится продольная магнитная анизотропия. В образцах с $X > 9.5$ после ТМехО петли становятся наклонными, что свидетельствует о наведении поперечной магнитной анизотропии. Структурное состояние образцов сплавов наблюдалось с помощью метода рентгеновской дифракции. На рисунке 11 показаны дифрактограммы лент нанокристаллического сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ в исходном (аморфном) состоянии, после нанокристаллизующего отжига и после термомеханической обработки (ТМехО) под нагрузкой, создающей напряжение ~ 440 МПа. Для каждого образца в геометрии «на просвет» были измерены по две рентгеновские дифрактограммы: первая при θ - 2θ сканировании вдоль ленты (вектор рассеяния ориентирован вдоль ленты), вторая – поперек ленты.

Анализ дифрактограмм показывает, что в исходном состоянии в сплавах, полученных закалкой из расплава, независимо от концентрации кремния, имеются области с ближним порядком в расположении атомов, характерным для сплава железо-кремний с ОЦК решеткой. Средний размер зерен около 2 нм.

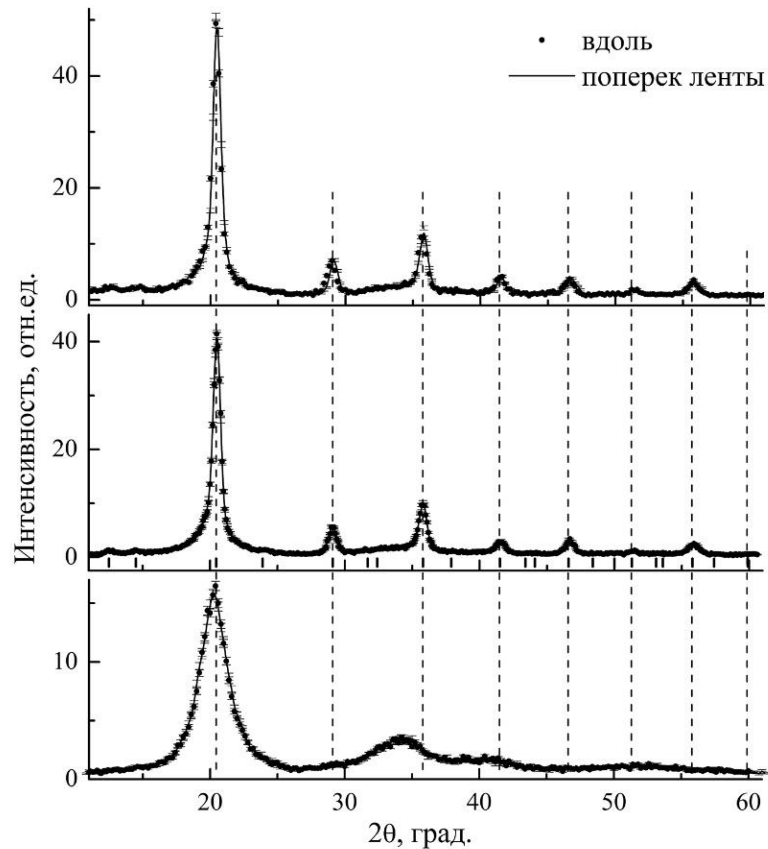


Рисунок 11 – Дифрактограммы образцов сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ (снизу – вверх): в исходном состоянии, после нанокристаллизующего отжига и после ТМехО. Вертикальными пунктирными линиями показаны положения брэгговских максимумов от ОЦК решетки, штрихами – положения сверхструктурных пиков Fe_3Si фазы (структура $D0_3$).

После нанокристаллизующего отжига¹ размер ОЦК кристаллов, содержащих в основном железо и кремний, увеличивается до 10 – 12 нм. Нанокристаллы встроены в оставшуюся аморфной матрицу, содержащую Fe, Nb и В. Матрица занимает около 30 % объема и отделяет кристаллы на расстояния примерно в 1 – 2 нм. При содержании кремния более 10 % в нанокристаллах наблюдается упорядоченная фаза Fe_3Si со структурой $D0_3$. Объемная доля Fe_3Si фазы в нанокристаллах была оценена по данным ЯГР-спектроскопии. Было показано, что при концентрации X , равной 13.5 %, она достигает 80 %.

Параметр решетки нанокристаллов монотонно уменьшается по мере увеличения средней концентрации кремния подобно тому, как это происходит в массивных образцах железокремнистого сплава, но в нанокристаллах он уменьшается быстрее, потому что концентрация кремния C_{Si} в нанокристаллах увеличивается быстрее, чем ее среднее значение в сплаве. Фазовый анализ рентгеновской дифрактограммы образца сплава $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$, подвергнутого нанокристаллизующему отжигу, показал, что интегральная интенсивность рефлексов от нанокристаллов составляет 58.3 % от интенсивности рассеяния от всего засвеченного объема образца.

¹ Herzer, G. Nanocrystalline soft magnetic Alloys / G. Herzer // Handbook of Magnetic Materials. Vol. 10. Ed. K.H.J. Buschow. — Vacuumsmelze, Hanau, Germany, 1997. — P. 415–462.

После ТМехО, которая сводится к отжигу при температуре нанокристаллизации и охлаждению до комнатной температуры ленточного образца сплава под действием растягивающей нагрузки, положения пиков от ОЦК решетки в продольной и поперечной дифрактограммах не совпадают, что показано на рисунке 12. В продольной – пики смещены в направлении меньших углов рассеяния, что означает увеличение межплоскостных расстояний в направлении приложения нагрузки при ТМехО. В поперечной дифрактограмме смещение пиков противоположное, получается, что межплоскостные расстояния уменьшаются в сравнении с образцами, отожженными без нагрузки.

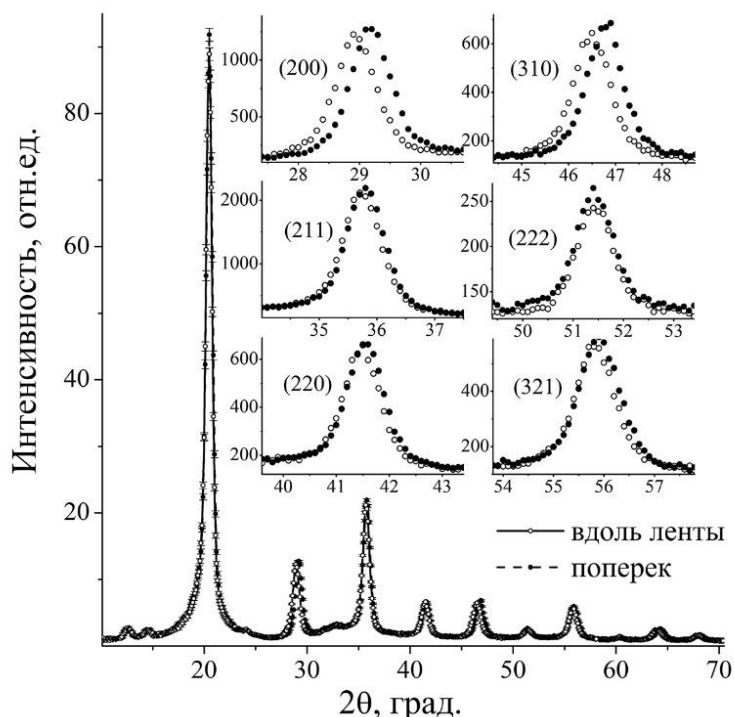


Рисунок 12 – Дифрактограммы образца сплава $Fe_{73.5}Si_{13.5}Nb_3V_9Cu_1$, подвергнутого ТМехО. На вставках в увеличенном виде показаны профили отдельных пиков при продольном (светлые кружки) и поперечном (темные кружки) сканировании.

Следовательно, после ТМехО в нанокристаллах имеет место увеличение межплоскостных расстояний вдоль направления приложения растягивающего напряжения и их уменьшение в поперечном направлении. При этом как растяжения, так и сжатия пропорциональны величине растягивающего напряжения. После охлаждения и снятия нагрузки сохранение деформаций решетки железокремнистых нанокристаллов, по-видимому, обеспечивается жесткостью аморфной матрицы. Межплоскостные расстояния d_{hkl}^{along} и d_{hkl}^{across} могут быть вычислены по формуле Вульфа-Брэгга из угловых позиций пиков $(h k l)$ в продольной и поперечной дифрактограммах, соответственно. На рисунке 13 приведены разности расстояний между плоскостями $\Delta d_{hkl} = d_{hkl}^{along} - d_{hkl}^{across}$ в продольном и поперечном направлениях. Расстояния d_{hkl}^{along} и d_{hkl}^{across} изменяются анизотропно, величина деформации Δd_{hkl} монотонно увеличивается по мере увеличения угла Φ между направлением $[h k l]$ и ближайшей осью $\langle 111 \rangle$.

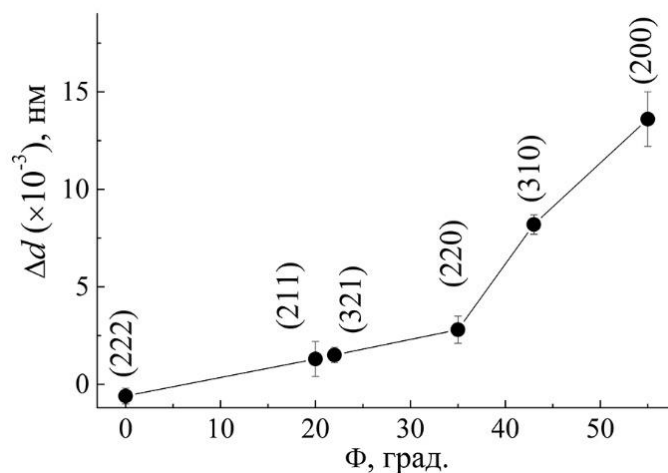


Рисунок 13 – Зависимость изменений величины межплоскостных расстояний Δd_{hkl} в продольном и поперечном сканах от угла Φ между направлением вектора $[h\ k\ l]$ и ближайшей осью $\langle 111 \rangle$, после ТМехО под действием растягивающего напряжения около 440 МПа.

В пределах точности эксперимента вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ деформации не наблюдаются, а деформации в направлениях $\langle 100 \rangle$ максимальные и достигают нескольких десятых процента при напряжении в несколько сотен МПа.

Такие же результаты были опубликованы ранее в сообщениях М. Ohnuma и др.¹, которые впервые наблюдали остаточные деформации решетки нанокристаллов по сдвигам одной брэгговской линии (310). Информация об остаточных деформациях решетки нанокристаллов была далеко неполной, не содержала детального описания искажений, их зависимости от направлений в кристаллах. Не было исследовано влияние химического состава нанокристаллов на величину и анизотропию остаточных деформаций, их термическую стабильность, не была объяснена причина смены типа магнитной анизотропии с продольной на поперечную, наблюдаемой при увеличении концентрации кремния X в сплаве².

Исследование влияния термомагнитной и термомеханической обработки на структуру и магнитные свойства $\text{Fe}_{87-X}\text{Si}_X\text{Nb}_3\text{V}_9\text{Cu}_1$ сплава при $X = 6$ показало, что в результате как ТМО, так и ТМехО в ленточных образцах наводится продольная магнитная анизотропия. Эффект ТМО существенно зависит от продолжительности отжига. После 60 минут отжига в постоянном магнитном поле максимальная индукция достигается в 3 раза меньших полях, а коэрцитивная сила уменьшается более чем в 4 раза по сравнению с 20 минутным отжигом. В пределах погрешности метода рентгеновской дифракции ($\pm 0.5 \cdot 10^{-3}$) остаточные после ТМО деформации решетки нанокристаллов не обнаружены.

В случае ТМехО магнитные свойства зависят от величины приложенной нагрузки, как показано на рисунке 14. Коэрцитивная сила H_c имеет минимальное

¹ Origin of the magnetic anisotropy induced by stress annealing in Fe-based nanocrystalline alloy / M. Ohnuma, K. Hono, T. Yanai, M. Nakano, H. Fukunaga, Y. Yoshizawa // Applied Physics Letters. — 2005. — Vol. 86, No 14. — P. 152513-1–152513-3.

² Структура и магнитные свойства нанокристаллических сплавов системы FeCuNbSiV после термомеханической обработки / В. В. Сериков, Н. М. Клейнерман, Е. Г. Волкова, В. А. Лукшина, А. П. Потапов, А. В. Свалов // Физика металлов и металловедение. — 2006. — Т. 102, № 3. — С. 290–295.

значение около 24 А/м в интервале растягивающих напряжений от 25 до 100 МПа, остаточная индукция сначала резко возрастает с ростом напряжения до 50 МПа, затем меняется мало. Поэтому наилучшие магнитомягкие свойства вдоль ленты, вдоль оси НМА получаются при напряжениях 25 – 100 МПа.

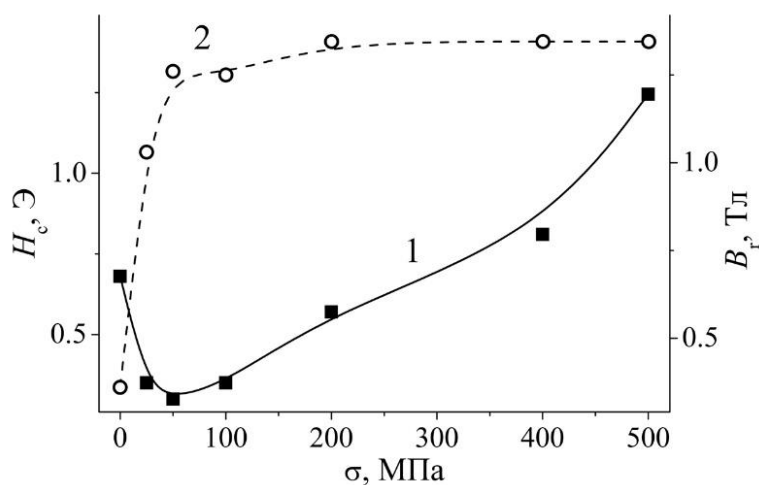


Рисунок 14 – Зависимости коэрцитивной силы, H_c (кривая – 1) и остаточной индукции, B_r (2) от величины растягивающего напряжения, σ , действующего при ТМехО.

Величина относительных деформаций решетки нанокристаллов в случае растяжений и сжатий определяется по формулам:

$$\varepsilon_{hkl} = \frac{d_{hkl}^{along} - d_{hkl}}{d_{hkl}} \quad \text{и} \quad \varepsilon_{hkl} = \frac{d_{hkl}^{across} - d_{hkl}}{d_{hkl}},$$

соответственно, где d_{hkl} – межплоскостные расстояния в недеформированном состоянии. Как показано на рисунке 15, как растяжения, так и сжатия увеличиваются пропорционально приложенному напряжению, зависимость относительных деформаций от напряжения близка к линейной.

Для более детального исследования атомной структуры и механических свойств нанокристаллов требуется более корректный учет растягивающего напряжения, действующего в образце при отжиге под нагрузкой. Дело в том, что в процессе ТМехО ленточные образцы сплава удлиняются (относительное удлинение может достигать около 25 % при напряжении ~ 500 МПа), а поперечное сечение уменьшается, поэтому для того чтобы определить значение эффективного растягивающего напряжения, σ_{eff} , была выполнена калибровка сечения образца по результатам его взвешивания.

Масса и плотность мерного отрезка ленты позволяют определить объем и среднее сечение ленты. В результате было показано, что зависимость растяжений и сжатий межплоскостных расстояний от напряжения полностью соответствует представлениям теории упругости для ОЦК кристаллов с учетом элементов кубической симметрии. Наиболее жестким является направление $\langle 111 \rangle$, наиболее податливым – $\langle 100 \rangle$, упругости вдоль других направлений имеют промежуточные значения.

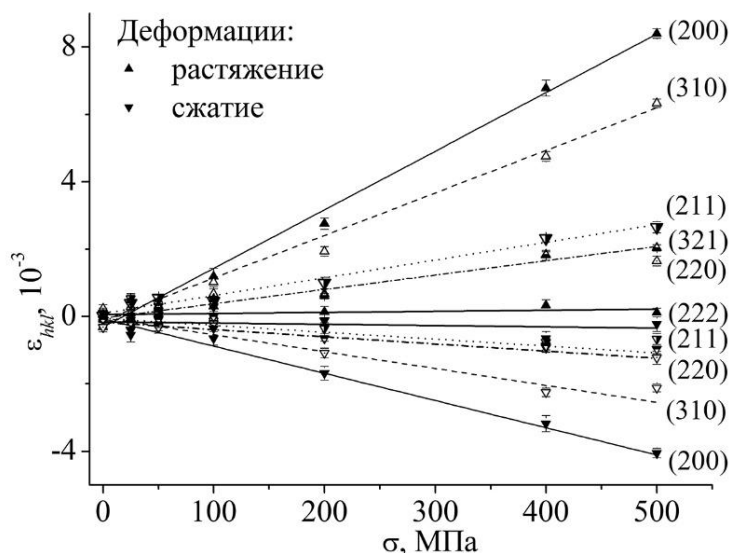


Рисунок 15 – Деформации: растяжения ($\varepsilon_{hkl} \geq 0$) и сжатия ($\varepsilon_{hkl} \leq 0$) – решетки в направлениях $[hkl]$ в зависимости от величины растягивающего напряжения σ при отжиге. Прямыми линиями показаны результаты линейной аппроксимации зависимостей $\varepsilon_{hkl}(\sigma)$.

Зависимость податливости $S_{hkl} = 1/E_{hkl}$ (E_{hkl} – модуль упругости) от угла между направлением $[hkl]$ ближайшей осью $\langle 111 \rangle$ для кристаллов α -FeSi и нанокристаллов в сплаве $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{Nb}_3\text{V}_9\text{Cu}_1$, приведена на рисунке 16.

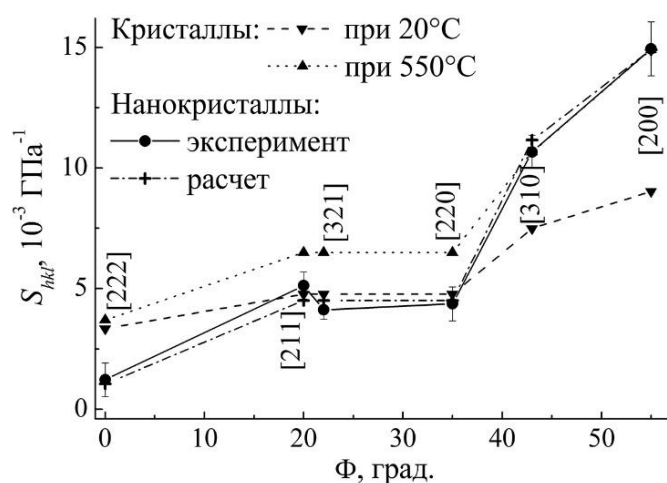


Рисунок 16 – Коэффициенты податливости кристаллов сплава железо-кремний при комнатной температуре (20°C) и при температуре отжига в процессе TMeXO (550°C), а также нанокристаллов в сплаве $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{Nb}_3\text{V}_9\text{Cu}_1$, полученные в результате обработки данных рентгеновской дифракции и подогнанные к ним с учетом симметрии кубической решетки для получения согласия с этими данными.

Степень анизотропии упругих свойств в нанокристаллах в несколько раз выше, чем в кристаллах сплава железо-кремний. Если увеличение предела текучести в нанокристаллах по сравнению с массивными кристаллами объясняется размерным эффектом, то увеличение анизотропии упругости в нанокристаллах является неожиданным. Основное противоречие в том, что по нашим данным жесткость ОЦК решетки в нанокристаллах вдоль пространственных диагоналей куба в несколько раз больше, чем в массивных

кристаллах. Жесткость вдоль ребер куба в кристаллах и в нанокристаллах примерно одинаковы. Вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ атомы упакованы наиболее плотно, и, наоборот, расстояние между соседними атомами вдоль осей легкого намагничивания $\langle 100 \rangle$ в ОЦК ячейке являются наибольшими. Вдоль других осей между $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ упругие свойства только смягчаются по мере увеличения угла Φ , который они составляют с осью $\langle 111 \rangle$. Размерный эффект не может быть причиной многократного увеличения упругого модуля E_{111} в нанокристаллах по сравнению с массивными кристаллами. Но изменение механических свойств сплава при переходе от кристалла к нанокристаллам может быть обусловлено влиянием окружающей аморфной матрицы, состоящей из боридов Fe(Nb)-В и имеющей высокую жесткость.

Острая анизотропия наблюдаемых остаточных деформаций ОЦК решетки нанокристаллов возможно объясняется условиями их формирования, когда кристаллизация и обработка механическим растягивающим напряжением происходят одновременно. Каждый атом железа (или кремния) переходит из аморфной фазы и присоединяется к зародышу нанокристалла в совершенно других условиях, чем если бы напряжения были приложены к готовому нанокристаллу. Атомы (Fe или Si) по прибытию встраиваются на поверхности нанокристалла в решетку в позиции наименьшей потенциальной энергией. Очевидно, что это позиции в диагоналях решетки, вдоль осей $\langle 111 \rangle$. Независимо от приложенного напряжения межатомные расстояния вдоль осей $\langle 111 \rangle$ сразу становятся минимально возможными из-за очень сильного электростатического притяжения с одной стороны, со стороны нанокристалла. Со стороны аморфной фазы притяжение минимальное, скорее действует отталкивание, поскольку при температурах нанокристаллизации диффузионное перемещение железа (кремния) идет только из матрицы в нанокристаллы.

Деформации, произведенные в таких условиях, искажают ОЦК решетку нанокристаллов таким образом, что вдоль направлений $\langle 100 \rangle$, где межатомное взаимодействие самое слабое, решетка растягивается или сжимается максимально, вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ межатомные расстояния не изменяются по сравнению с отжигом без нагрузки. Между осями $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ относительные деформации имеют промежуточные величины в соответствии с кубической симметрией. Распределение деформации в отдельном нанокристалле зависит от его ориентации относительно оси, вдоль которой приложена нагрузка при ТМехО. Но в любом нанокристалле деформации вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ не наблюдаются. Деформации приводят к тетрагональным искажениям ОЦК решетки и незначительно изменяют углы между плотноупакованными цепочками атомов.

Используя модифицированные коэффициенты податливости для ОЦК решетки нанокристаллов, приведенные на рисунке 16, и закон Гука, можно считать относительные деформации для отдельных кристаллографических направлений и для разных значений растягивающего σ_{eff} и сжимающего σ_{comp} напряжений. Результаты таких расчетов для разных напряжений приведены на рисунке 17, где они сравниваются с остаточными деформациями решетки нанокристаллов сплава $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$, определенными из рентгеновских

дифрактограмм.

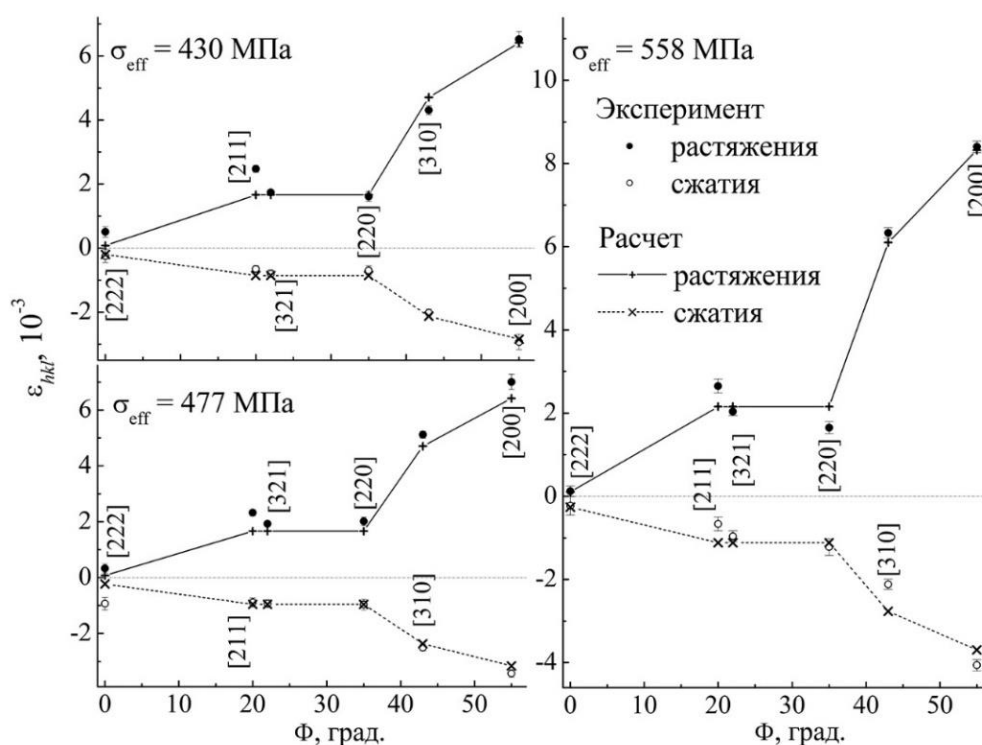


Рисунок 17 – Относительные деформации $\varepsilon_{hkl}(\Phi)$ в направлении $[hkl]$, определенные из сдвигов пиков (hkl) в рентгеновских дифрактограммах и рассчитанные для соответствующих напряжений σ_{eff} и σ_{comp} .

Сжимающее напряжение σ_{comp} определяется как варьируемая величина для наилучшей аппроксимации поперечных сжатий решетки нанокристаллов при условии, что $\sigma_{\text{comp}} = \nu \cdot \sigma_{\text{eff}}$, где ν – изотропный коэффициент Пуассона. Для коэффициента Пуассона получено значение $\nu \approx 0.44$, что несколько больше, чем в сталях и сплавах железо-кремний, но легко объясняется тем, что после ТМехО нанокристаллы остаются зажатыми более жесткой аморфной матрицей.

Сравнение расчетных и экспериментальных значений ε_{hkl} , приведенных на рисунке 17, показывает пригодность коэффициентов податливости нанокристаллов Fe-Si для расчетов их деформации под действием растягивающего напряжения. Термическая стабильность деформации нанокристаллов, возникших после ТМехО, выяснялась по относительным изменениям межплоскостных расстояний и коэффициентов Пуассона при отжиге разной продолжительности без внешних воздействий. Отжиг приводит к уменьшению остаточных деформаций: растяжений и сжатий, что объясняется тем, что жесткость окружающей нанокристаллы аморфной матрицы при температуре отжига понижается, уменьшается сопротивление матрицы релаксации деформаций в нанокристаллах. При увеличении продолжительности отжига увеличивается релаксация. Остаточная деформация за 20 минут отжига при 550°C уменьшается: растяжение на 10 %, сжатие на 23 %. После 60 минут отжига остаточная величина растяжений составляет 85 %, а сжатий – 62 %.

Одновременно уменьшается изотропный коэффициент Пуассона. Через 20 минут $\nu \approx 0.38$ и $\nu \approx 0.32$ через 60 минут. Последнее значение ν соответствует равновесному значению для массивных образцов сталей или кремнистого железа.

Испытания термической стабильности магнитных свойств и атомной структуры нанокристаллов показали, что в нанокристаллическом $\text{Fe}_{87-X}\text{Si}_X\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Cu}_1$ сплаве эффект ТМехО в виде НМА и остаточных деформаций решетки имеет более высокую термическую стабильность при средней концентрации кремния $X = 6$, чем при $X = 13.5$. В результате выдержки при температурах от 500 до 600°C без внешних воздействий остаточные деформации уменьшаются. Пропорционально снижается плотность энергии магнитной анизотропии. Распределение величины деформации по кристаллографическим направлениям остается анизотропным. Снижение механической жесткости аморфной матрицы, окружающей нанокристаллы, при отжиге без внешних воздействий недостаточно для полной релаксации деформаций. Следовательно, матрица обеспечивает термическую стабильность остаточных после ТМехО деформаций и, соответственно, наведенной анизотропии магнитных свойств.

Приведенные результаты исследований структуры и магнитных свойств сплавов системы Fe-Si-Nb-Cu-B с наведенной анизотропией магнитных свойств позволяют сформулировать *новые представления о природе магнитной анизотропии в нанокристаллических железокремнистых сплавах*. Предложенная модель механизма наведения магнитной анизотропии в лентах сплава $\text{Fe}_{87-X}\text{Si}_X\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ ($X = 0 - 13.5$) состоит в следующем. Если зарождение и рост $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ нанокристаллов при отжиге происходит под действием растягивающей нагрузки, то после охлаждения и снятия нагрузки в решетке нанокристаллов наблюдаются остаточные деформации. Вдоль направления приложения растягивающего напряжения межплоскостные расстояния увеличены, в поперечном направлении – уменьшены. Одновременно наводится магнитная анизотропия, тип которой зависит от концентрации кремния в сплаве. Механизм формирования НМА состоит в том, что в результате магнитоупругого взаимодействия намагниченность в нанокристаллах выстраивается вдоль или поперек направления растяжения – эффект Виллари – в зависимости от знака константы магнитострикции в нанокристаллах, который полностью определяется объемной долей упорядоченной фазы Fe_3Si . В неупорядоченном Fe-Si сплаве, который согласно фазовой диаграмме наблюдается при содержании кремния до 8 %, магнитострикция положительная, в упорядоченной Fe_3Si фазе – отрицательная, поэтому в сплаве $\text{Fe}_{87-X}\text{Si}_X\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ после ТМехО при $X < 9$ наводится продольная, а при $X > 9$ – поперечная магнитная анизотропия.

Сопоставление деформаций Fe-Si кристаллов сплава с остаточными деформациями нанокристаллов в сплаве Fe-Si-Nb-Cu-B показывает, что ход их изменений от направления к направлению одинаковый. Но если в кристаллах наиболее жесткая ось $\langle 111 \rangle$ деформируется примерно в 4 раза меньше, чем наиболее податливая ось $\langle 100 \rangle$, то в нанокристаллах при примерно равной по величине деформации вдоль $\langle 100 \rangle$ деформация в направлениях $\langle 111 \rangle$ не превышает величины ошибки измерений. Поэтому в нанокристаллах отношение

$\varepsilon_{100}/\varepsilon_{111}$ примерно равно от 20 до 50, т.е. на один порядок больше, чем в кристаллах. Увеличение степени анизотропии деформаций приводит к обострению анизотропии магнитных свойств, наведенной в процессе ТМехО.

При ТМО в постоянном магнитном поле независимо от содержания кремния наводится продольная магнитная анизотропия. Намагниченность ориентируется вдоль ленты, доменная структура приобретает вид полосовых доменов, намагниченных антипараллельно и имеющих 180° границы. Перемагничивание вдоль ленты образца облегчается, проницаемость, остаточная намагниченность увеличиваются, петля гистерезиса становится более прямоугольной. Нанокристаллы, формирующиеся при отжиге в магнитном поле, подвергаются магнитострикционному удлинению при низком содержании кремния (положительная магнитострикция) и, наоборот, сжатию при больших содержаниях кремния из-за отрицательной магнитострикции Fe_3Si фазы. Относительная величина изменений межплоскостных расстояний ОЦК решетки нанокристаллов может достигать $10\text{--}25 \times 10^{-6}$, что находится за пределами точности рентгендифракционных измерений. После охлаждения и выключения магнитного поля деформации сохраняются из-за жесткости окружающей их аморфной матрицы и становятся причиной наведенной магнитной анизотропии. Намагниченность в образце преимущественно ориентируется вдоль направления приложения поля при отжиге за счет обратного магнитострикции эффекта Виллари. Так магнитоупругий механизм формирования магнитной анизотропии при ТМехО может быть распространен на эффект ТМО.

Диффузионный механизм формирования направленного упорядочения пар атомов кремния в сплавах железо-кремний, который отвечает за наведение магнитной анизотропии в кристаллах, в нанокристаллическом сплаве Fe-Si-Nb-Cu-B может быть дополнительным при небольших концентрациях кремния, когда в нанокристаллах основной объем занят неупорядоченным твердым раствором, до образования большой доли упорядоченной фазы Fe_3Si , поскольку дальнейшее упорядочение атомов кремния в сплаве подавляет формирование направленного упорядочения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы закономерности формирования атомной структуры и происхождение наведенной магнитной анизотропии в магнитомягких кристаллических и нанокристаллических железокремнистых сплавах, а именно: обнаружено и исследовано особое структурное состояние сплавов, процесс формирования анизотропии атомной структуры при отжиге в магнитном поле или в поле механического напряжения, которая приводит к состоянию с острой анизотропией магнитных свойств, что находит практическое применение при изготовлении электротехнических изделий с заданными свойствами. Был реализован комплексный подход, включающий как экспериментальные исследования особенностей атомного упорядочения в кристаллических железокремнистых сплавах и атомной структуры нанокристаллов в нанокристаллических сплавах (Fe-Si-Nb-Cu-B) на основе железа и кремния в

исходном состоянии и после разных термических обработок, таких как закалка, отжиги в магнитном поле и в поле растягивающего напряжения с целью формирования в них состояния с той или иной степенью анизотропии магнитных свойств. Выполнено теоретическое моделирование механизма упорядочения атомов кремния в α -железе в парамагнитном и ферромагнитном состояниях.

В результате экспериментальных исследований фазового состава, атомной структуры, магнитных свойств и теоретического моделирования механизмов формирования атомного упорядочения, локальных деформаций решетки и магнитных характеристик кристаллических и нанокристаллических сплавов на основе α -железа сделаны следующие **выводы**:

1. В магнитомягких железокремнистых сплавах, содержащих 5 – 10 % кремния, после закалки в воду от температуры разупорядочения обнаружено ближнее химическое упорядочение атомов в виде локально упорядоченных кластеров фазы α_2 (структура CsCl или B2), структура которых определена, как ядро из двух состыкованных гранями B2 ячеек, окруженное растянутыми ячейками α -железа. B2 кластеры центрированы парой атомов кремния, являющихся вторыми соседями, поэтому они имеют анизотропную форму – они более протяженные вдоль одной из осей легкого намагничивания $\langle 100 \rangle$. Доля атомов кремния, которые участвуют в образовании пар, увеличивается по мере роста концентрации кремния от $\sim 2/3$ при 5 % до $\sim 9/10$ при 8 % кремния. Локальное упорядочение B2 типа формируется при высоких температурах ($T > T_C$) и сохраняются после охлаждения, при отжиге в ферромагнитном состоянии ($T < T_C$) увеличиваются размеры и объемная доля областей фазы α_1 со стехиометрией Fe_3Si и с $D0_3$ упорядочением.

2. Растворение кремния в решетке ОЦК железа является энергетически выгодным. Ближний порядок формируется в обогащенных кремнием областях сплава, энергия которых определяется взаимным расположением атомов металлоида, наиболее предпочтительными являются локальные упорядочения атомов типа B2 и $D0_3$. Релаксационные смещения атомов железа, которые имеют место в ближайших к примесным атомам координационных сферах не превосходят амплитуду тепловых колебаний при температуре отжига, поэтому деформационное взаимодействие не может быть причиной формирования ближнего порядка.

3. Магнетизм играет определяющую роль в формировании ближнего порядка в железокремнистом сплаве – при переходе сплава из ферромагнитного в парамагнитное состояние происходит существенное изменение энергии эффективных парных взаимодействий атомов кремния. При отжиге в ферромагнитном состоянии преимущественно формируется ближний порядок типа $D0_3$, при повышении температуры выше точки Кюри, в парамагнитном состоянии более предпочтительным становится формирование ближнего порядка B2 типа. Пары атомов кремния, вторых соседей, которые характерны для ближнего порядка B2 типа, образуются в парамагнитном состоянии и сохраняются при охлаждении благодаря образованию ими устойчивого комплекса с вакансией, препятствующего их диссоциации диффузионным путем.

4. Обнаружена анизотропия пространственного распределения областей с локальным упорядочением $B2$ типа в монокристаллах железокремнистых сплавов с 5 и 6 % кремния, подвергнутых термомагнитной или термомеханической обработке с целью наведения одноосной анизотропии магнитных свойств вдоль одной из осей легкого перемагничивания $\langle 100 \rangle$. Вдоль оси магнитной анизотропии протяженность $B2$ областей больше, в поперечном направлении меньше, что обеспечивается за счет преимущественной ориентации $B2$ кластеров вдоль оси магнитной анизотропии, формирующейся при отжиге в постоянном магнитном поле или в поле механического напряжения. Подтверждена гипотеза о направленном упорядочении атомов кремния в сплавах железо-кремний при наведении осевой магнитной анизотропии. Поскольку $B2$ кластеры обнаружены в сплавах с содержанием кремния вплоть до 10 % кремния, то их анизотропное распределение, полученное в результате термомагнитной или термомеханической обработки, объясняет ее эффективность при концентрациях от 5 до 10 %.

5. Сформулированы представления о механизме формирования наведенной магнитной анизотропии в кристаллических сплавах железо-кремний, основанные на данных о структуре и фазовом составе магнитомягких железокремнистых сплавов, их зависимости от концентрации кремния, магнитного состояния и условий термической обработки. При отжиге в магнитном поле или в поле растягивающего напряжения за счет диффузии и магнитоупругого взаимодействия формируется преимущественное направленное упорядочение $B2$ кластеров. После отжига за счет обратного магнитоупругого эффекта Виллари закрепляется ориентация намагниченности вдоль оси анизотропии распределения $B2$ кластеров.

6. В лентах сплавов Fe-Si-Nb-Cu-B (0 – 13.5 % Si), полученных закалкой из расплава, имеются области ближнего порядка в расположении атомов, характерного для α -FeSi сплавов, со средним размером ~ 2 нм. После отжига размер α -FeSi кристаллов, окруженных оставшейся аморфной матрицей, увеличивается до 10 – 12 нм. По мере увеличения концентрации кремния: (а) фазовый состав нанокристаллов изменяется от α фазы (до 9 % Si) до смеси α и α_1 фаз (свыше 9 % Si), при 13.5 % Si объемная доля α_1 фазы (Fe_3Si) достигает 80 %; (б) параметр ОЦК решетки уменьшается, как в массивных кристаллах, но в нанокристаллах уменьшается быстрее, потому что концентрация кремния в нанокристаллах выше ее среднего значения в сплаве.

7. После отжига под нагрузкой в нанокристаллах имеет место растяжение межплоскостных расстояний ОЦК решетки вдоль растягивающего напряжения и сжатие в поперечном направлении, пропорциональные его величине, достигающей нескольких сотен МПа. Относительная величина остаточных деформации между плоскостями $(h k l)$ увеличивается по мере увеличения угла между направлением $[h k l]$ и ближайшей осью $\langle 111 \rangle$: вдоль осей $\langle 111 \rangle$ деформации не наблюдаются, а вдоль $\langle 100 \rangle$ они максимальные и достигают нескольких десятых процента. Эффект ТМехО имеет более высокую термическую стабильность при концентрации кремния 6 %, чем при 13.5 %. Снижение механической жесткости матрицы при отжиге без внешних

воздействий недостаточно для релаксации деформаций, матрица обеспечивает термическую стабильность деформаций и, соответственно, магнитных свойств сплава.

8. Показано, что в Fe-Si-Nb-Cu-V сплаве при концентрации кремния 6 % в результате как термомагнитной обработки, так и термомеханической обработки наводится продольная магнитная анизотропия. После ТМО эффект сильно зависит от продолжительности отжига, деформации решетки нанокристаллов не обнаружены. В случае ТМехО магнитные свойства сильно зависят от приложенной нагрузки. Наименьшая коэрцитивная сила и максимальная индукция получены при напряжениях 25 – 100 МПа. Величина деформаций решетки нанокристаллов растет пропорционально приложенному напряжению.

9. Зависимость растяжений и сжатий межплоскостных расстояний от напряжения полностью соответствует представлениям теории упругости для ОЦК кристаллов с учетом элементов кубической симметрии: направление $\langle 111 \rangle$ является наиболее жестким, направление $\langle 100 \rangle$ – наиболее податливым, упругость вдоль других направлений имеет промежуточные значения. Степень анизотропии деформаций, приобретенных нанокристаллами, в несколько раз выше, чем можно было ожидать для аналогичных кристаллов сплава железо-кремний.

10. Механизм наведения магнитной анизотропии в лентах Fe-Si-Nb-Cu-V сплава при отжиге под действием растягивающей нагрузки, когда зарождение и рост α -Fe(Si) нанокристаллов происходит в поле механических напряжений сводится к следующему. В результате магнитоупругого взаимодействия намагниченность в нанокристаллах выстраивается вдоль или поперек оси остаточного растяжения в зависимости от знака константы магнитострикции в нанокристаллах, который определяется объемной долей упорядоченной фазы Fe₃Si. В отличие от неупорядоченного твердого раствора кремния в железе Fe₃Si фаза характеризуется отрицательным коэффициентом магнитострикции, поэтому при концентрации кремния меньше 9 % наводится продольная, при более высокой концентрации – поперечная магнитная анизотропия.

Выполненные по теме диссертации исследования имеют практически важные последствия:

Поскольку в настоящее время имеются многочисленные косвенные данные о том, что уникальные свойства магнитомягких сплавов железа с немагнитными элементами обеспечиваются структурными неоднородностями, имеющими размеры от десятых долей до нескольких десятков нанометров, то становится весьма перспективным применение экспериментальных и теоретических методов и подходов, реализованных при выполнении исследований по теме диссертации для изучения природы магнитоупругого поведения магнитомягких сплавов железа с алюминием, галлием и германием. Первые результаты таких исследований, проводимых в рамках проекта РФФИ (грант № 18-02-00391), показывают, что в сплавах железо-алюминий и железо-галлий при отсутствии дальнего порядка имеется ближнее упорядочение с большей степенью локальной деформированности ОЦК решетки и при более высоких концентрациях легирующего элемента, чем в сплавах с кремнием.

Результаты экспериментальных исследований методом рентгеновской дифракции подтверждаются теоретическим моделированием локального упорядочения. Энергия растворения, концентрационная и температурная зависимости ближнего упорядочения, а также величина и характер локальных деформаций решетки закономерно изменяются в зависимости от положения легирующего элемента в Периодической таблице. Образование пар атомов примеси в положении вторых соседей наиболее вероятно в парамагнитном состоянии и вызывает тетрагональные деформации решетки.

Полученные результаты исследований локального атомного упорядочения в железокремнистых сплавах показывают, что использованный здесь комбинированный подход может быть использован в дальнейшем для анализа изменений в структуре других магнитомягких сплавов на основе железа, которые происходят под влиянием термических, термомагнитных или термомеханических воздействий, имеющих практическое значение для получения заданного уровня магнитных свойств.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

1. Ближний порядок в монокристаллах α -Fe-Si / Ю. П. Черненко, В. И. Федоров, В. А. Лукшина, Б. К. Соколов, Н. В. Ершов // Физика металлов и металловедение. — 2001. — Т. 92, № 2. — С. 95–100.
2. Short-range order in α -Fe-Si single crystals / Yu. P. Chernenkov, V. I. Fedorov, V. A. Lukshina, B. K. Sokolov, N. V. Ershov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2003. — Vol. 254–255. — P. 346–348.
3. Прямые наблюдения анизотропии ближнего порядка в монокристаллах $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x = 0.05 - 0.06$) с наведенной магнитной анизотропией / Б. К. Соколов, Ю. П. Черненко, В. А. Лукшина, В. И. Федоров, Н. В. Ершов // Доклады Академии наук. — 2004. — Т. 399, № 2. — С. 185–187.
4. Рентгеновское диффузное рассеяние от монокристаллов α -Fe и α - $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ / Ю. П. Черненко, В. И. Федоров, В. А. Лукшина, Б. К. Соколов, Н. В. Ершов // Физика металлов и металловедение. — 2005. — Т. 100, № 3. — С. 39–47.
5. Анизотропия локальной атомной структуры в монокристаллах Fe–5%Si как причина формирования и стабильности наведенной магнитной анизотропии / В. А. Лукшина, Б. К. Соколов, Н. В. Ершов, Ю. П. Черненко, В. И. Федоров // Физика твердого тела. — 2006. — Т. 48, № 2. — С. 297–304.
6. B_2 and D_{03} clusters in soft magnetic single crystal $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ alloys with induced magnetic anisotropy / N. V. Ershov, Yu. P. Chernenkov, V. A. Lukshina, V. I. Fedorov, B. K. Sokolov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2006. — Vol. 300, No. 1. — P. e469–e472.
7. Atomic structure of soft magnetic Fe–Si alloys with induced magnetic anisotropy / N. V. Ershov, Yu. P. Chernenkov, V. A. Lukshina, V. I. Fedorov, B. K. Sokolov // The Physics of Metals and Metallography. — 2006. — Vol. 101, Suppl. 1. — P. S59–S62.
8. The structural origin of induced magnetic anisotropy in α - $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x = 0.05 - 0.08$) alloys / N. V. Ershov, Yu. P. Chernenkov, V. A. Lukshina, V. I. Fedorov, B. K.

- Sokolov // Physica B: Condensed Matter. — 2006. — Vol. 372, No. 1–2. — P. 152–155.
9. Искажения кристаллической решетки вокруг примесных атомов в сплавах α -Fe_{1-x}Si_x / Н. В. Ершов, А. К. Аржников, Л. В. Добышева, Ю. П. Черненко, В. И. Федоров, В. А. Лукшина // Физика твердого тела. — 2007. — Т. 49, № 1. — С. 64–71.
 10. An X-ray diffraction study of the short-range ordering in the soft-magnetic Fe-Si alloys with induced magnetic anisotropy / Yu. P. Chernenkov, N. V. Ershov, V. A. Lukshina, V. I. Fedorov, B. K. Sokolov // Physica B: Condensed Matter. — 2007. — Vol. 396, No. 1–2. — P. 220–230.
 11. Magnetic Properties and Structure of Fe–Si-Based Finemets / V. A. Lukshina, N. V. Ershov, V. V. Serikov, N. M. Kleinerman, E. G. Volkova, N. V. Dmitrieva, A. V. Svalov, A. P. Potapov, Yu. P. Chernenkov, V. I. Fedorov // Sensor Letters. — 2007. — Vol. 5, No. 1. — P. 35–38.
 12. Атомные смещения и ближний порядок в магнитомягком сплаве FeSi: эксперимент и результаты *ab initio* расчетов / А. Р. Кузнецов, Ю. Н. Горностырев, Н. В. Ершов, В. А. Лукшина, Ю. П. Черненко, В. И. Федоров // Физика твердого тела. — 2007. — Т. 49, № 12. — С. 2184–2191.
 13. Рентгенодифракционные исследования особенностей атомной структуры сплава Fe-Si в α -области фазовой диаграммы / Н. В. Ершов, Ю. П. Черненко, В. А. Лукшина, В. И. Федоров // Физика твердого тела. — 2009. — Т. 51, № 3. — С. 417–422.
 14. Особенности локальной атомной структуры сплава Fe-Si в α -области фазовой диаграммы / Н. В. Ершов, Н. М. Клейнерман, В. А. Лукшина, В. П. Пилюгин, В. В. Сериков // Физика твердого тела. — 2009. — Т. 51, № 6. — С. 1165–1171.
 15. Ближний порядок в сплавах Fe_{1-x}Si_x ($x=0.05 - 0.08$) с наведенной магнитной анизотропией / В. В. Сериков, Н. М. Клейнерман, В. А. Лукшина, Н. В. Ершов // Физика твердого тела. — 2010. — Т. 52, № 2. — С. 316–322.
 16. Рентгенодифракционные исследования структуры нанокристаллов в магнитомягких сплавах Fe_{73.5}Si_{13.5}B₉Nb₃Cu₁ до и после термомеханической обработки / Ю. П. Черненко, Н. В. Ершов, В. И. Федоров, В. А. Лукшина, А. П. Потапов // Физика твердого тела. — 2010. — Т. 52, № 3. — С. 514–519.
 17. Роль магнетизма в формировании ближнего порядка в сплавах железо–кремний / О. И. Горбатов, А. Р. Кузнецов, Ю. Н. Горностырев, А. В. Рубан, Н. В. Ершов, В. А. Лукшина, Ю. П. Черненко, В. И. Федоров // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 2011. — Т. 139, № 5. — С. 969–982.
 18. Магнитная доменная и локальная атомная структура сплава Fe_{0.94}Si_{0.06} до и после термомагнитной обработки в переменном магнитном поле / Н. В. Ершов, В. А. Лукшина, Н. М. Клейнерман, В. В. Сериков // Физика твердого тела. — 2012. — Т. 54, № 3. — С. 480–489.
 19. Релаксация состояния с наведенной поперечной магнитной анизотропией в магнитомягком нанокристаллическом сплаве Fe_{73.5}Si_{13.5}Nb₃B₉Cu₁ / Н. В. Ершов, Н. В. Дмитриева, Ю. П. Черненко, В. А. Лукшина, В. И. Федоров, А.

- П. Потапов // Физика твердого тела. — 2012. — Т. 54, № 9. — С. 1705–1713.
20. Структура сплавов α -FeSi с 8 и 10 ат.% кремния / Н. В. Ершов, Ю. П. Черненко, В. А. Лукшина, В. И. Федоров // Физика твердого тела. — 2012. — Т. 54, № 9. — С. 1813–1819.
21. Влияние термомагнитной и термомеханической обработки на магнитные свойства и структуру магнитомягкого нанокристаллического сплава $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{Nb}_3\text{V}_9\text{Cu}_1$ / Н. В. Ершов, В. А. Лукшина, В. И. Федоров, Н. В. Дмитриева, Ю. П. Черненко, А. П. Потапов // Физика твердого тела. — 2013. — Т. 55, № 3. — С. 460–470.
22. Влияние отжига под действием растягивающей нагрузки на структуру нанокристаллов в фанмете / Н. В. Ершов, Ю. П. Черненко, В. И. Федоров, В. А. Лукшина, А. П. Потапов // Физика твердого тела. — 2014. — Т. 56, № 11. — С. 2146–2155.
23. Термическая стабильность деформаций нанокристаллов в сплаве $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{Nb}_3\text{V}_9\text{Cu}_1$, возникших во время отжига под действием растягивающей нагрузки / Н. В. Ершов, Ю. П. Черненко, В. И. Федоров, В. А. Лукшина, А. П. Потапов // Физика твердого тела. — 2015. — Т. 57, № 1. — С. 7–15.
24. Влияние кристаллизующего отжига под нагрузкой на магнитные свойства и структуру магнитомягкого сплава FeSiNbCuV , легированного хромом / Н. В. Ершов, В. И. Федоров, Ю. П. Черненко, В. А. Лукшина, Д. А. Шишкин // Физика твердого тела. — 2017. — Т. 59, № 9. — С. 1724–1737.
25. Structure of Nanocrystals in Finemets with Different Silicon Content and Stress-Induced Magnetic Anisotropy / N. V. Ershov, Yu. P. Chernenkov, V. I. Fedorov, V. A. Lukshina, N. M. Kleinerman, V. V. Serikov, A. P. Potapov, N. K. Yurchenko // Nanocrystal. Ed. Y. Masuda. — InTech, Rijeka, Croatia, 2011. — P. 415–436.