

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ РФ

ГОУ ВПО Иркутский государственный университет

А.А. Гаврилюк, С.М.Зубрицкий, А.Л. Петров

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Учебное пособие

Иркутск 2008

УДК 539.213.2

Печатается по решению редакционно - издательского
совета Иркутского государственного университета

Рецензенты:

А.А.Гаврилюк, С.М.Зубрицкий А.Л. Петров. Физика металлов
и сплавов.

Библиогр. 6 назв. Ил. 17.

© Гаврилюк А.А., Зубрицкий С.М., Петров А.Л., 2008.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ТИПИЧНЫЕ СВОЙСТВА И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОВ.....	5
2. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ.....	8
3. СТРОЕНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ.....	11
4. ДЕФЕКТНОСТЬ МЕТАЛЛОВ.....	14
5. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛОВ.....	22
6. СИСТЕМА ЭЛЕКТРОНОВ ПРОВОДИМОСТИ В МЕТАЛЛАХ.....	30
7. РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА ДЛЯ ЭЛЕКТРОНОВ ПРОВОДИМОСТИ В МЕТАЛЛЕ.....	32
7.1. Адиабатическое приближение.....	33
7.2 Одноэлектронное приближение.....	34
8. ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА ТВЕРДЫХ ТЕЛ.....	38
8.1 Приближение почти свободных электронов	38
8.2 Метод ортогонализированных плоских волн.....	41
8.3 Метод псевдопотенциала.....	43
9. ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПРОВОДИМОСТИ ВО ВНЕШНИХ ПОЛЯХ.....	47
9.1 Динамика электрона в кристаллической решетке.....	48
9.2 Ускорение электрона проводимости во внешнем электрическом поле.....	51
9.3 Заполнение электронами зон проводимости.....	54
10. МЕТОДЫ РАСЧЕТА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ.....	57
10.1 Модельный гамильтониан. Модель Хаббарда.....	57
10.2 Метод когерентного потенциала.....	58
11. ФЕРРОМАГНИТНЫЕ АМОΡФНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ.....	62
11.1 Аморфные металлические проволоки.....	65

12. МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ.....	73
12.1 Экспериментальные данные по получению микрокристаллических сплавов.....	75
12.2 Факторы, определяющие размер зерна в процессе быстрой закалки из расплава.....	77
12.3 Свойства быстрозакаленного микрокристаллического сплава типа сендаст.....	82
12.4 Структура и свойства микрокристаллических сплавов системы железо- кремний.....	89
13. НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАГНИТНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ.....	95
14. ЭФФЕКТ ГИГАНТСКОГО МАГНИТОИМПЕДАНСА В АМОРФНЫХ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ.....	106
Литература.....	117

1. ТИПИЧНЫЕ СВОЙСТВА И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОВ

Металлические элементы наиболее распространены в природе, в периодической системе Д.И. Менделеева их более 75%. Характерные свойства металлов, в основном, связаны с особенностями так называемого “металлического” типа связи между атомами в кристалле. Преобладание этого типа связи в металлах определяется наличием большого числа электронов проводимости.

В металлических кристаллах связь преимущественно возникает благодаря наличию сильного взаимодействия положительно заряженных ионов кристаллической решетки с электронами проводимости. Имеется также небольшой вклад ковалентной связи, возникающей вследствие перекрытия внешних электронных оболочек соседних атомов, однако, такой тип связи влияет только на симметрию расположения атомов (ионов кристаллической решетки) в кристалле.

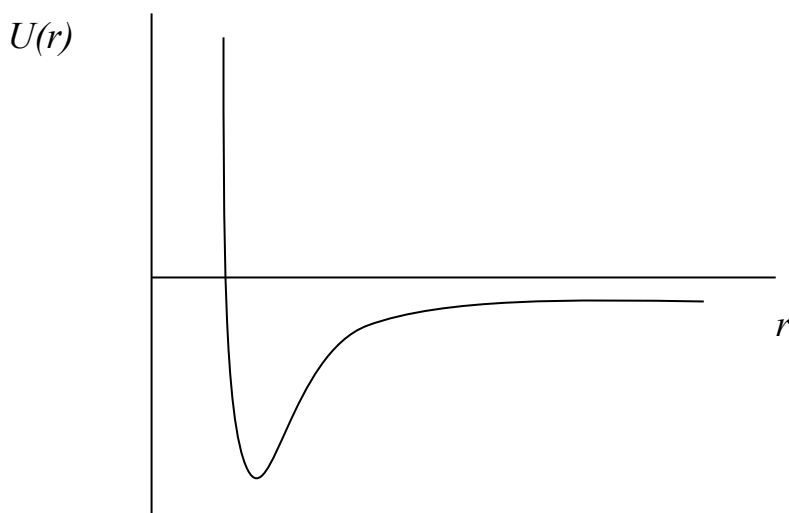


Рисунок 1. 1. Схематичное представление потенциала Леннарда – Джонса.

От чего зависит количество электронов проводимости в кристалле? Рассмотрим, например, образование кристалла из газовой фазы. Сближение атомов происходит в этом случае за счет сил Ван-дер-Ваальса. Зависимость энергии взаимодействия двух атомов от расстояния между ядрами показана на рисунке 1.1.

При больших межъядерных расстояниях, как видно из рисунка 1.1, преобладают силы притяжения. При очень малых расстояниях – силы кулоновского отталкивания электронных оболочек атомного остова. Количество электронов, обобществленных при сближении двух атомов, и переходящих в зону проводимости зависит от того, при каком межъядерном взаимодействии уравниваются силы притяжения и отталкивания. Если равновесию соответствует межъядерное расстояние R_0 меньшее, чем радиус внешней электронной оболочки атома, то часть электронов обобществляется и возникает металлическая связь. Отметим, что при очень сильном внешнем всестороннем давлении (всестороннем сжатии) любой кристалл можно сделать металлическим (из диэлектрика в металлическую форму удалось перевести даже водород).

Большое количество электронов проводимости в металлах ведет не только к высокой электро- и теплопроводности металлов, но и к металлическому блеску, а также к высокой пластичности. Наличие металлического блеска связано с тем, что электроны проводимости обладают способностью излучать “назад” практически всю энергию электромагнитных волн, падающих на кристалл.

Высокая пластичность металлов связана с тем, что металлическая связь не насыщена и изотропна, и как следствие этого, изотропна и устойчива к малым растяжениям. Рост межъядерного расстояния в некотором направлении при растяжении ведет к увеличению плотности

электронов проводимости в промежутках между ионами кристаллической решетки, расположенными по этому направлению, и как следствие этого, к увеличению сил связи между ними.

Изотропность металлической связи приводит к тому, что металлы преимущественно кристаллизуются в плотноупакованные структуры (примерно 75% всех металлов кристаллизуется в ГЦК, ГПУ и ОЦК кристаллические структуры), а соединение двух металлов практически всегда также оказывается металлом.

Выраженность металлических свойств в периодической таблице Менделеева растет сверху вниз и слева направо, При этом уменьшается потенциал ионизации атомов – энергия перехода электронов в зону проводимости.

2. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ

Одна из основных особенностей металлов заключается в их исключительной способности образовывать сплавы, что позволяет получить у таких сплавов очень широкий спектр физических свойств.

При образовании сплавов металлов возможно три случая:

1. Механические (гетерогенные) смеси - компоненты ни при каких пропорциях не растворяются друг в друге (например, в сплаве медь –свинец присутствуют отдельные кристаллиты меди и отдельные кристаллиты свинца).
2. Интерметаллические (электронные) соединения – при определенном соотношении компонентов (например, $3/2$ для ОЦК кристаллической структуры, $7/4$ для ГПУ кристаллической структуры) возможно образование из компонентов соединений с кристаллической решеткой, существенно отличающейся, от кристаллических решеток, характерных для исходных компонентов.
3. Твердые растворы – компоненты обладают взаимной растворимостью в твердом состоянии (при неограниченной взаимной растворимости- твердые растворы называются неограниченными твердыми растворами).

Твердые растворы – самый распространенный случай, происходящий при сплавлении металлических компонентов.

Твердые растворы бывают двух типов: твердые растворы замещения и твердые растворы внедрения.

Для образования твердых растворов замещения необходимо выполнение трех условий, которые носят названия правил Юм-Розери.

Эти правила были выявлены эмпирически и могут быть

истолкованы лишь качественно из-за сложности расчета всех видов энергии в твердом теле.

Правила Юм-Розери таковы:

- а) Компоненты сплава должны кристаллизоваться в структуры с близкой плотностью упаковки (например, ГЦК, ГПУ, ОЦК- структуры).
- б) Атомные радиусы компонент сплава должны отличаться не более чем на 10-15%

Первые два правила обосновываются тем, что при образовании твердого раствора замещения не должна значительно возрасти упругая энергия кристаллической решетки.

- в) Компоненты сплава должны иметь близкое строение внешних электронных оболочек.

Это условие диктуется необходимостью незначительного возрастания энергии электронной подсистемы при образовании твердого раствора замещения. Следует отметить, что при слишком большом сходстве электронных оболочек возможно образование интерметаллического соединения.

Атомы замещающего элемента не всегда размещаются в узлах кристаллической решетки беспорядочно. Если сплав имеет стехиометрический состав (концентрация компонент сплава равна отношению целых чисел), то минимуму свободной энергии системы может отвечать состояние, в котором атомы каждого компонента занимают строго определенные положения в кристаллической решетке. Такое состояние, как правило, реализуется в результате длительных термических обработок металлического сплава и называется упорядоченным.

При отклонении состава от стехиометрического и быстрых охлаждениях жидкого раствора сплава в твердом растворе замещения

может иметь определенная степень так называемого “ближнего порядка” в расположении атомов. Если вблизи выбранного наугад атома А находится больше атомов типа А, чем это соответствует случайному распределению, то говорят о “ближнем расслоении”. Если имеет место обратная ситуация, то говорят о “ближнем порядке” в расположении атомов.

Твердые растворы внедрения образуются, если атомный радиус внедряемого элемента не превышает примерно 60% от радиуса атомов матрицы (как правило внедряемыми атомами являются атомы углерода, азота, водорода и т.д.), Внедрение происходит, как правило, в междоузлие.

3. СТРОЕНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

В настоящее время наиболее широко используемыми в современной промышленности металлическими сплавами являются поликристаллические металлические сплавы. Рассмотрим их реальную структуру.

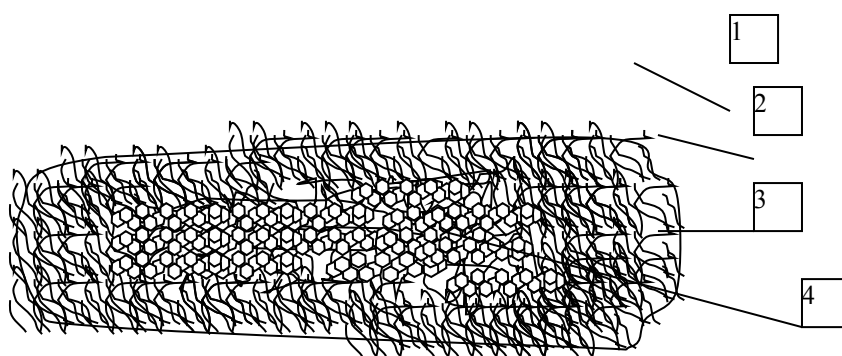


Рис 3.1. Структура поликристаллического слитка. 1 – изложница, 2 – мелкозернистая корка, 3 – зона столбчатых кристаллов, 4 – зона равновесных кристаллов.

При кристаллизации металлического сплава (рис.3.1) идут два противоположных процесса: процесс возникновения кристаллических зародышей и рост зародышей, которые образовались ранее. Кристаллиты растут по направлению наибольшего отвода тепла, т.е. по направлению

к стенкам изложницы, в котором происходит получение слитка. Когда кристаллические зародыши занимают примерно 50% объема изложницы, они начинают соприкасаться, а их форма – искажается. Когда после охлаждения из расплава образуется металлический слиток, то можно различить следующие его зоны:

1. Наружная мелкозернистая корка (зона мелких равноосных кристаллитов) Вблизи поверхности изложницы при охлаждении жидкого металла имеют место большие градиенты температур и поэтому в этой области, как правило, образуется большое количество центров кристаллизации. Этот слой металлического слитка, который носит еще название дендритного слоя, имеет низкие механические характеристики. Поэтому после получения металлического слитка этот слой обычно удаляется.

2. Зона крупных столбчатых кристаллитов. Такие кристаллиты ориентированы нормально к поверхности изложницы. Они более плотные, чем кристаллиты других типов, но стыки между ними слабы, так как соприкосновение кристаллитов происходит при быстром охлаждении и стыки между кристаллитами очень неоднородны и дефектны. Столбчатые кристаллиты крайне нежелательны для малопластичных металлов с точки зрения механической прочности.

3. Зона равновесных кристаллитов. Равновесные кристаллиты более мелкие, чем столбчатые, так как в этой зоне было больше центров зарождения, а скорость роста равновесных кристаллитов была меньше, чем у столбчатых.

Форма отдельных кристаллитов (зерен) обычно неправильная. Зерна имеют средний размер от 2 до 1000 микрон. Углы между соответствующими кристаллографическими плоскостями в соседних зернах могут достигать десятков градусов.

Зерно состоит из блоков, размеры которых 0,05 – 10 микрон. Углы между соответствующими кристаллографическими плоскостями в соседних блоках не превышают 1 градуса. Сочленение блоков между собой происходит путем образования дислокационных сеток. Часто происходит объединение отдельных блоков во фрагменты (субзерна), соответствующие кристаллографические плоскости в которых разориентированы на угол в несколько градусов. Размер фрагментов составляет, как правило, 5- 50 микрон.

Зерна и фрагменты могут наблюдаться при помощи оптического микроскопа, предельное разрешение которого составляет около 0,5 микрон. Изучение блоков, как правило, производится с помощью электронного микроскопа методом реплик или просвечиванием тонких фольг.

Предельное разрешение этих методов составляет 0,005 - 0,01 микрон.

Более подробно, факторы, определяющие размеры зерен в различных зонах металлического сплава будут рассмотрены в главе, посвященной микрокристаллическим материалам.

4. ДЕФЕКТНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

Рассмотрим два вида дефектов, встречающихся в металле: точечные и линейные.

К точечным дефектам относят нарушения структуры кристаллической решетки, которые локализованы в ее отдельных узлах. К точечным дефектам относят вакансии, междоузельные атомы, примесные атомы, а также сочетания “примесь - вакансия”, примесь – примесь, двойные и тройные вакансии.

Вакансии – позиции в кристаллической решетке, не занятые атомами. При низких температурах $3 \cdot T < T_{\text{плавления}}$ (в том числе и вблизи комнатных температур) вакансий обычно немного: приблизительно 10^5 в 1 см^3 (одна вакансия на 10^{18} атомов). Вблизи температуры плавления $T_{\text{плавления}}$ число вакансий резко увеличивается и достигает 1 вакансии на 10^4 атомов. Под действием тепловых флуктуаций и внешних воздействий вакансии могут передвигаться по кристаллу. Вакантное место занимает

соседним атомом, а вакансия образуется на том месте, которое до этого занимал атом. Вакансионный механизм является одним из основных механизмов диффузии в металлах.

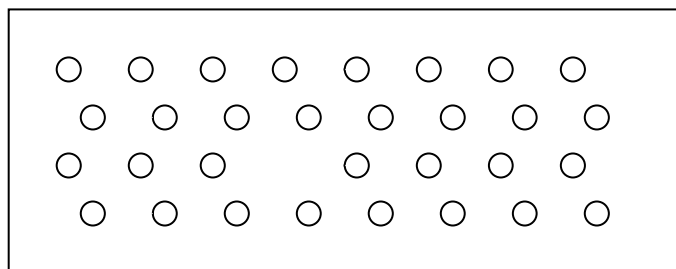


Рисунок 4.1 Дефект Шоттки.

Точечные дефекты в виде совокупности атомов в междоузлиях и вакансий называются дефектами по Френкелю. В свою очередь дефект состоящий из атома,

вышедшего из приповерхностного слоя кристалла и вакансия, мигрирующая в объем кристалла, называются дефектами по Шоттки (рис.4.1).

Образование дефектов по Шоттки уменьшает плотность кристалла из-за увеличения его объема. При образовании дефектов по Френкелю плотность кристаллов остается неизменной, так как его объем не изменяется. Как показывают экспериментальные результаты, доминирующими точечными дефектами для чистых щелочно – галогенидных кристаллов являются дефекты по Шоттки, а для чистых кристаллов галогенидов серебра – дефекты по Френкелю.

Дислокации – линейные дефекты, связанные с обрывом и деформацией атомных плоскостей в металле. Их плотность в металле достигает значений 10^8 - 10^{13} см⁻². При средней длине в 10^3 - 10^4 межатомных расстояний число их в 1 см³ достигает значений в 10^6 . Дислокации в большом количестве присутствуют на границах зерен. Часто дислокации образуют дислокационные сетки.

Дислокации являются наиболее важными среди различных дефектов кристаллического строения. Их поведение определяет механические свойства кристаллических твердых тел. Кроме того

дислокации играют значительную роль при кристаллизации, фазовых превращениях в твердом состоянии и ряде других явлений. Два основных вида дислокаций, встречающихся в металлах, краевая и винтовая дислокации, представлены на рис.4.2

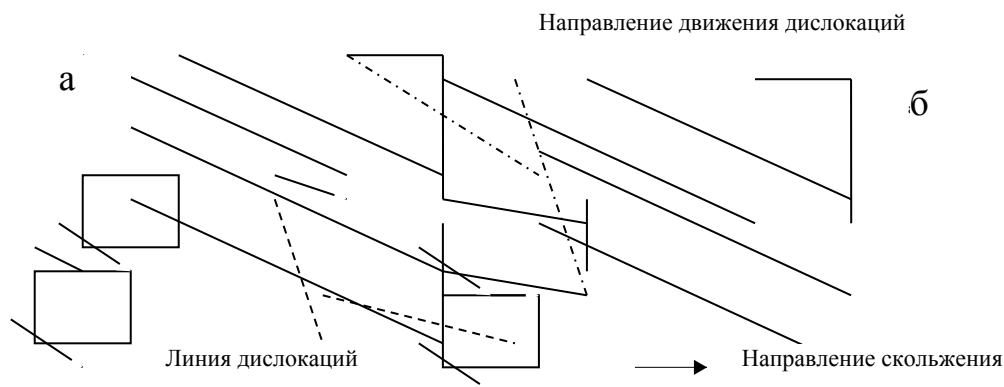


Рисунок 4.2 Краевая (а) и винтовая (б) дислокации в кристалле.

Краевые дислокации результат неполного сдвига (не по всей глубине) кристаллической решетки: появляется незаконченная полуплоскость атомов. Винтовые дислокации результат полного (по всей глубине) сдвига некоторого участка кристаллической решетки. Относительное смещение частей кристаллической решетки вдоль линии сдвига имеет определенную величину и направление, т.е. является вектором, который характеризует образованную дислокацию. Этот вектор был назван вектором Бюргерса (b) .

Вектор Бюргерса обычно вводится следующим образом. Рассмотрим две кристаллические решетки: одну реальную содержащую дефекты, а другую – идеальную, не содержащую дефектов. Пусть в реальной решетке имеются только искажения, вызванные упругими деформациями, тепловыми колебаниями атомов и т.п. В этом случае, можно указать, к каким узлам идеальной кристаллической решетки относятся соответствующие узлы реальной кристаллической решетки. Любую область реального кристалла, где можно установить взаимно

однозначное соответствие с идеальным кристаллом называют областью хорошего кристалла. Участки, где такое соответствие установить невозможно - область плохого кристалла.

Контуром Бюргерса называют замкнутый контур произвольной формы в реальном кристалле построенный так, что переход от атома к атому осуществляется последовательно, не выходя из области хорошего кристалла. Если в реальном кристалле контур проведен вокруг дислокации (рис.4.3а), то соответствующий контур в идеальной решетке окажется разомкнутым (рис.4.3б). Чтобы замкнуть этот контур, его необходимо дополнить вектором b называемым вектором Бюргерса. Направление вектора Бюргерса определяется двумя условиями:

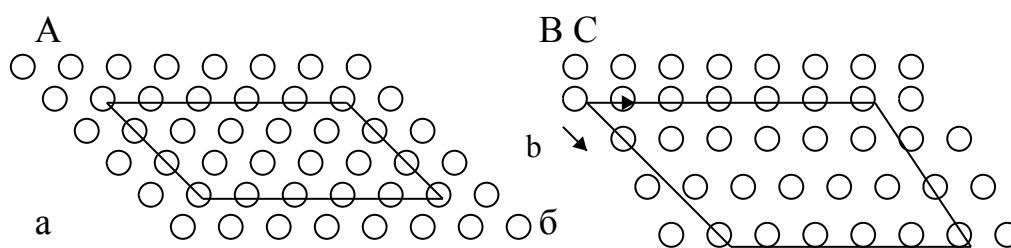


Рисунок 4.3. Два контура в некоторой атомной плоскости кристаллической решетки.

1. Если положительное направление дислокации выбрано произвольно, то обход контура Бюргерса происходит по ходу часовой стрелки.
2. Вектор Бюргерса направлен от конечной точки В к начальной точке А

Так как дислокация является границей области пластического сдвига в кристалле, то вектор Бюргерса представляет собой вектор сдвига. Вектор Бюргерса для краевой дислокации перпендикулярен линии дислокации, а для винтовой дислокации – параллелен ей.

Контур вектора Бюргерса может быть смещен вдоль дислокации,

растянут или сжат в направлении, перпендикулярном линии дислокации. При этом он остается постоянным.

Дислокация вдоль всей своей длины имеет постоянный вектор Бюргерса, а значит она не может оборваться нигде внутри кристалла. Обрыв дислокации может быть только на поверхности кристалла, на границе зерен или на какой-либо другой дислокации. Чаще всего дислокации образуют в кристалле замкнутые петли или дислокационные сетки. При этом вектор Бюргерса для контура, замыкающегося вокруг нескольких дислокаций, равен сумме векторов Бюргерса отдельных дислокаций.

В кристаллах могут существовать и такие линейные дефекты как цепочки вакансий или междоузельных атомов. При этом контур Бюргерса, проведенный вокруг области, содержащей такую цепочку точечных дефектов, не будет отличаться от контура Бюргерса, проведенного вокруг бездефектной области. Таким образом вектор Бюргерса равен нулю для цепочки точечных дефектов и отличен от нуля для дислокаций.

Так как вектор Бюргерса является вектором трансляции кристаллической решетки, то его величина всегда кратна целому числу межатомных расстояний.

Одним из механизмов движения дислокаций по кристаллической решетке является переползание дислокаций, которое достигается добавлением или удалением атомов кристаллической решетки вдоль линии дислокации. Такой механизм движения дислокаций, как правило, с притяжением точечных дефектов к дислокациям в результате упругого взаимодействия, возникающего между ними.

Под действием действующих на кристалл механических напряжений дислокации могут передвигаться по кристаллу. Основным

механизмом движения дислокаций под действием приложенных механических напряжений является скольжение. Плоскость, вдоль которой будет двигаться дислокация, называется плоскостью скольжения.

Деформация металла при внешних напряжениях начинается в результате движения дислокаций вдоль линии приложения внешних напряжений. Величина предела упругости металла определяется количеством дислокаций. Чем больше плотность дислокаций, тем меньше предел упругости. В тоже время хорошо известно, что при деформации плотность дислокаций увеличивается. Для объяснения этого факта необходимо допустить, что внутри кристалла имеются источники дислокаций.

Один из возможных механизмов размножения дислокаций был предложен Франком и Ридом (источник Франка –Рида). Механизм действия источника Франка –Рида представлен на рис. 4.4.

Пусть линия AB представляет собой краевую дислокацию с закрепленными концами. Хотя дислокационная линия, как отмечалось выше, не может оборваться внутри кристалла, она может окончиться в некоторой плоскости, повернув в другом направлении или соединившись в узле с другими дислокациями, проходящими через данную плоскость.

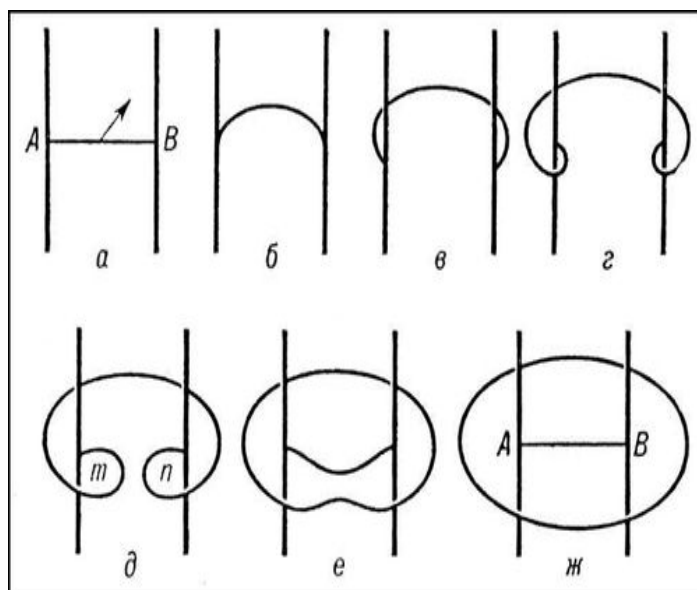


Рис. 4.4. Схема источника дислокаций Франка — Рида. В точках А и В закреплен отрезок дислокации. Под действием внешнего напряжения (стрелка) он прогибается, принимая последовательно конфигурации а — ж, пока не отшнуровывается замкнутая дислокационная петля с восстановлением исходного отрезка АВ. На стадии е притягивающиеся участки петли m и n аннигилируют.

Узлы *A* и *B* являются точкам закрепления дислокации. отрезок *AB*, расположенный в плоскости скольжения может являться источником возникновения новых дислокаций. Под действием внешнего напряжения σ дислокация начинает выгибаться у плоскости скольжения и занимает положение (*б*). Постепенное выгибание дислокации может происходить лишь при непрерывно возрастающем напряжении σ , которое достигает максимального значения $\sigma_{кр}$ в момент, когда дислокация примет форму полуокружности. При более высоких значениях $\sigma > \sigma_{кр}$ конфигурация становится неустойчивой и дислокация самопроизвольно расширяется, занимая положения (*в, г, д, е*). В положении *е* части дислокационной петли *m* и *n* двигаются навстречу друг другу в одной и той же плоскости скольжения и взаимно уничтожаются, В результате этого происходит разделение дислокаций на две: внешнюю и внутреннюю. Внешняя дислокация движется к поверхности кристалла, а внутренняя занимает исходное положение. После этого процесс начинается сначала и продолжается до тех пор, пока в результате взаимодействия упругих полей дислокаций суммарное обратное напряжения не сбалансирует критическое напряжение сдвига необходимое для действия источника Франка- Рида. После этого источник перестает действовать

Другим механизмом генерации дислокаций является механизм Бардина — Херинга. Он во многом похож на механизм генерации дислокаций Франка —Рида, нов данном случае генерация дислокаций осуществляется переползанием дислокаций. В данном случае также

осуществляется выгибание закрепленного участка дислокации, но не скольжением, а переползанием (т.е. движение дислокации вверх и вниз относительно линии дислокации). Такое движение, как правило, происходит за счет зарождения и поглощения вакансий. когда расширяющаяся петля перекрывается. дислокация разрывается, образуется внешняя петля и восстанавливается исходная дислокация. Очевидно, что действие такого источника зависит от концентрации вакансий.

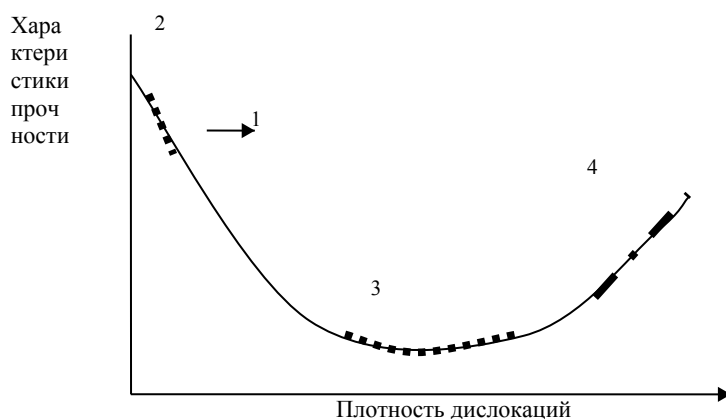


Рис.4.5. Зависимость прочности металлов от их дефектности. 1- идеальный кристалл. 2- кристаллы без дислокаций и «усы». 3- отожженные металлы. 4- металлы с высокой плотностью дефектов.

Вместе с тем. если дислокации образуют сетки и имеется большое количество неоднородностей атомной структуры, то это может сильно затормозить движение дислокаций. В настоящее время считается доказанным, что увеличение пределов текучести и прочности в том случае, когда металл подвергается закалке или механической обработке, определяется именно этим механизмом.

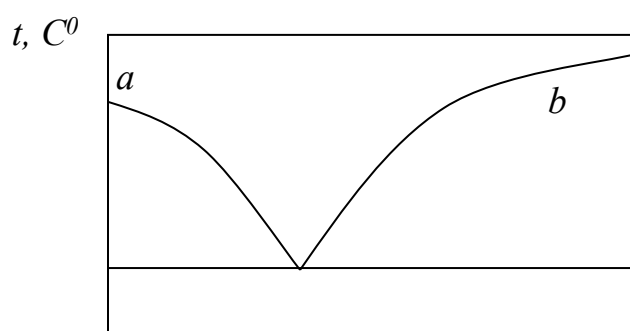
Дефектность металлов, в основном определяет их реальную прочность. Реальная прочность металлов отличается от вычисленной теоретически (рис.4.5). Из рис.4.5 видно, что если у очень чистых кристаллов металлов реальная прочность близка к теоретической и падает при возрастании дефектности кристалла, то в интервале, где наводятся

очень дефектные кристаллы прочность, напротив, возрастает при увеличении дефектности. Прочность, близкая к теоретической, пока достигнута только у так называемых “усов”- монокристаллов металлов, которые могут быть выращены очень чистыми только при их толщине в несколько микрон.

5. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛОВ

Диаграммы состояния металлов характеризуют изменение их агрегатного состояния, фазового состава в твердом состоянии в зависимости от внешних условий.

В качестве примера рассмотрим диаграммы состояний двойных сплавов, т.е. те случаи, которые могут быть реализованы при сплавлении двух металлических элементов А и В.



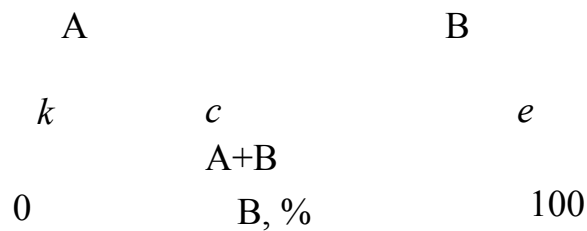


Рис.5.1. Диаграмма состояний гетерогенной смеси двух компонент А и В. *kce*-линия солидуса.

а) В случае, если элементы А и В могут образовывать только механическую смесь, диаграмма состояний имеет вид, показанный на рис.5.1. Линия *acb* на рисунке 5.1 называется линией ликвидуса, выше этой линии вещество в твердом состоянии существовать не может. Ниже линии *ac* выделяются кристаллы элемента А, ниже линии *bc* – кристаллы элемента В. Ниже линии *kce* одновременно растут из жидкости и кристаллы типа А и кристаллы типа В. Ниже линии *kce* вещества в жидком состоянии уже нет, эта линия называется линией солидуса. Механическая смесь кристаллов двух или более сортов одновременно выделяющаяся из жидкой фазы называется эвтектикой.

б) В случае, когда атомы элемента А ограниченно растворимы в матрице из атомов В диаграмма состояний может иметь двойной вид. На одних диаграммах состояния могут присутствовать уже упоминавшиеся области эвтектики, на других так называемые области перетектики. Перетектика образуется так: сначала выделяются области, например элемента А, затем расплав реагирует с этими первичными кристаллами, в результате чего образуется совершенно новый тип кристаллов.

в) Для неограниченного твердого раствора характерны превращения, связанные с полиморфизмом (аллотропией). Полиморфизм - явление,

характерное для ряда металлов и сплавов, заключается в том, что металл (сплав) может обладать различными кристаллическими модификациями в твердом состоянии при различных температурах (например, железо может находиться в ОЦК и ГЦК модификациях). Процесс перехода из одной кристаллической модификации в другую называется полиморфным (аллотропическим) соединением. Аллотропические фазы обозначают греческими буквами: α , β , γ и т.д. Кристаллическая фаза, получающаяся в результате полиморфного превращения, называется аллотропической формой.

Следует отметить, что часто на диаграммах состояния (которые называют также фазовыми диаграммами) имеются области, где одновременно существуют две или более аллотропические фазы. Такие области называют областями смешанных фаз.

Изменения в строении кристаллической решетки всегда вызывает изменение физических свойств. Так, например, если железо в α -фазе (объемцентрированная кристаллическая решетка) является ферромагнитным материалом, то железо, находящееся в γ -фазе (гранецентрированная кристаллическая решетка) является парамагнетиком.

Олово при температуре ниже 18°C (серое олово) имеет кристаллическую решетку, аналогичную кристаллической решетке алмаза. Выше 18°C олово имеет тетрагональную объемцентрированную кристаллическую решетку (белое олово). Кристаллическая решетка белого олова имеет большую плотность, чем кристаллическая решетка серого олова, поэтому при понижении температуры переход “серое олово – белое олово” идет со значительным увеличением объема (до 25%). Поэтому, образование на сером олове областей белого олова, в результате больших изменений объема аллотропических форм, ведет к

разрушению серого олова.

Отметим также, что металлы, имеющие только один тип кристаллической решетки, называются изоморфными. К таким металлам относятся *Al, Cu, Ni, Cr, W*.

Фазовые превращения в твердом состоянии происходят посредством двух основных механизмов: диффузионного и мартенситного. Диффузионные превращения в металлах происходят преимущественно при высоких температурах путем диффузии атомов из положений, которые они занимали в одной кристаллической структуре в положения, которые они должны занимать в другой кристаллической структуре. Такие превращения, как правило, идут через образование зародышей новой кристаллической структуры.

При мартенситных превращениях исходная кристаллическая решетка в довольно больших объемах металла как целое “сдвигается” в новое положение. Мартенситное превращение может интенсивно идти и при низких температурах. Для мартенситного превращения характерно явление переохлаждения. Температуры, при которых мартенситное превращение происходит в прямом и в обратном направлениях могут очень сильно отличаться (говорят, что для мартенситных превращений характерен большой температурный гистерезис).

К числу фазовых превращений в твердом состоянии относят и превращения, ведущие к изменению микроструктуры металла или металлического сплава (изменению размеров кристаллического зерна, уровня внутренних напряжений и дефектности).

При нагреве металла или металлического сплава от комнатной температуры до $300^{\circ} - 400^{\circ}\text{C}$ начинают уменьшаться искажения кристаллической решетки (для этого необходимы небольшие смещения атомов, а, значит, и небольшая тепловая энергия). В результате этого

уменьшается и уровень внутренних напряжений. Происходит частичная аннигиляция дислокаций. При этом оставшиеся дислокации упорядочиваются в ячеистую структуру, происходит полигонизация металлического сплава. Полигонизация – это образование разделенных малоугловыми границами фрагментов зерен путем перераспределения дислокаций. Фрагменты зерен, образующиеся при полигонизации, при дальнейшем повышении температуры или увеличении продолжительности нагрева стремятся укрупниться. Укрупнение может происходить за счет движения дислокационных границ или за счет слияния соседних фрагментов зерен при исчезновении между ними дислокационной границы. Формирование и укрупнение фрагментов зерен, избавление их объема от дислокаций приводит к тому, что твердость и прочность металлического сплава в процессе полигонизации уменьшается на 25-30%, а пластичность возрастает. Описанные выше процессы носят общее название – возврат (отдых). Естественно, что такая термообработка эффективна в том случае, если металл перед ее проведением находился в неравновесном состоянии (например, после механической обработки или быстрого охлаждения).

При повышении температуры до 600°C – 800°C в металле начинает интенсивно протекать процесс рекристаллизации. Выше температуры рекристаллизации пластическая деформация в металле всегда отсутствует, а механическая обработка металла при температурах выше температуры рекристаллизации называется “горячей”. Начало процесса рекристаллизации отмечают по резкому падению твердости металлического сплава. Процесс рекристаллизации в металлическом сплаве обычно протекает в два этапа:

Первичная рекристаллизация – это процесс превращения вытянутых вследствие пластической деформации кристаллических зерен

в малые округлой формы недеформированные беспорядочно ориентированные менее дефектные зерна. Движущей силой первичной рекристаллизации является повышенная внутренняя энергия, накопленная металлом при деформации.

Первичная рекристаллизация начинается с формирования центров рекристаллизации – участков с неискаженной кристаллической решеткой. Центры рекристаллизации формируются в тех участках деформированных зерен, в которых плотность дислокаций повышена, а кристаллическая решетка наиболее искажена. Центры рекристаллизации растут в результате диффузии к ним атомов из деформированного окружения. Таким образом, новые рекристаллизованные зерна с более совершенной структурой и низкой плотностью дислокаций прорастают в глубь деформированных зерен.

Наименьшая температура нагрева, при которой появляются рекристаллизованные зерна, называется температурой начала рекристаллизации. Температура начала рекристаллизации для данного конкретного металлического сплава зависит от степени предварительной деформации, продолжительности нагрева сплава, величины исходного зерна и т.д. Чем значительнее предварительная деформация металлического сплава, тем ниже температура начала первичной стадии рекристаллизации.

Наиболее низкая температура начала первичной стадии рекристаллизации, соответствующая сильно деформированному металлу (степень деформации более 50 – 70%) называется температурным порогом рекристаллизации $T_{n.p.}$. Температурный порог рекристаллизации пропорционален температуре плавления металлического сплава и составляет для всех чистых металлов одинаковую долю от температуры плавления $T_{пл}$ (по абсолютной шкале температур):

$$T_{n.p.} = 0,4 T_{пл.}$$

В таблице 1 приведены значения температурного порога рекристаллизации для некоторых чистых металлов

Металл	Fe	Cu	Al	Ni	Mo	W	Pb	Sn
$T_{n.p.}, ^\circ C$	450	270	100	400	900	1200	-30	-70

Таблица 1. Температурный порог рекристаллизации чистых металлов

Вторичная (собирающая) рекристаллизация протекает при более высоких температурах. Более равновесные крупные кристаллические зерна поглощают более мелкие. Средний размер зерна увеличивается в 5-10 раз. Преобладающим процессом при этом является растворение межзеренных границ, что приводит к уничтожению дефектов, на которых ранее закреплялась межзеренная граница. Укрупнение кристаллического зерна обеспечивает переход металлического сплава в более устойчивое состояние, так как при этом уменьшается суммарная протяженность межзеренных границ. В металлическом сплаве после протекания первичной рекристаллизации зерна имеют неодинаковые размеры, а соседние зерна имеют различную поверхностную энергию. Чем больше разность поверхностной энергии соседних зерен, тем более энергетически выгодным является процесс вторичной рекристаллизации. Рост зерен в процессе вторичной рекристаллизации происходит в результате перехода атомов от одного зерна к другому (рост крупных зерен осуществляется за счет мелких). При повышении температуры рост зерен ускоряется и структура становится крупнозернистой.

Для изменения микроструктуры, фазового состава и физических свойств металлов используются термо- и термомеханические обработки. Наиболее распространена термообработка. Основными ее параметрами являются: максимальная температура нагрева $T_{\text{макс}}$, скорость нагрева $V_{\text{нагр.}}$, время выдержки металлического сплава при максимальной температуре, скорость охлаждения $V_{\text{охл.}}$. Наиболее наглядно эти параметры можно представить при изображении процесса термообработки металлического сплава в координатах $T=f(t)$. (рис.5.2).

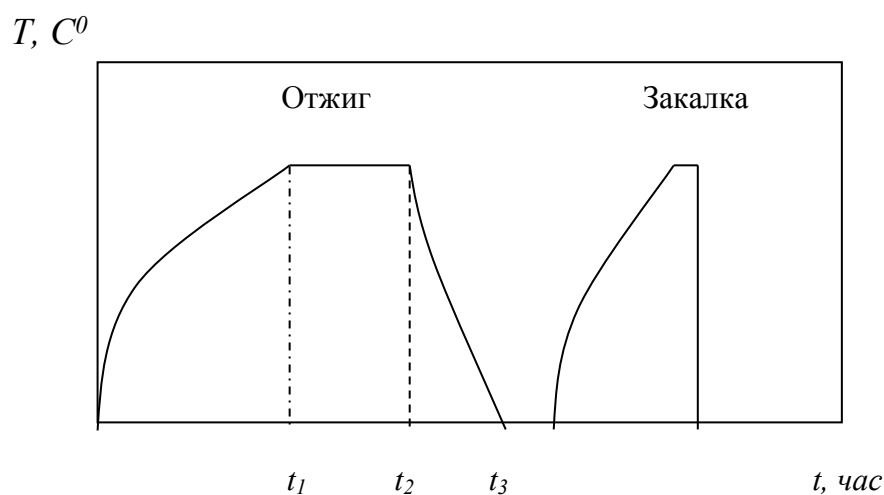


Рисунок 5.2 Графическое изображение процесса термообработки металлического сплава. Зависимость слева соответствует отжигу металлического сплава, зависимость справа – его закалке. t_1 – время нагрева, t_2-t_1 – время выдержки, t_3 – время охлаждения.

Выделяют следующие основные виды термообработки:

1. Отжиг – нагрев и выдержка (часто длительная) при высоких температурах. При такой обработке металлический сплав приобретает, соответствующий этим температурам равновесный фазовый состав и размер зерна. В процессе отжига снимаются внутренние напряжения и неоднородности химического состава металлического сплава. При отжиге

металлический сплав медленно охлаждается с печью от высоких температур, чтобы его состояние было равновесным и при комнатной температуре.

Закалка отличается от отжига тем, что при такой обработке металлического сплава у него стараются зафиксировать высокотемпературную структуру путем резкого охлаждения (охлаждение металлического сплава в масле или в воде). Охлаждение с промежуточной скоростью (охлаждение на воздухе) называется нормализацией.

При отпуске металлический сплав выдерживается длительное время при температуре лежащей в интервале 20° - 400°C . Такую термообработку, как правило, проводят после закалки, чтобы несколько приблизить закаленное состояние металлического сплава к его равновесному состоянию (старение металлического сплава).

6. СИСТЕМА ЭЛЕКТРОНОВ ПРОВОДИМОСТИ В МЕТАЛЛАХ

В этой главе остановимся, в основном, на состоянии и свойствах подсистемы электронов проводимости в твердом теле. Подсистема электронов проводимости определяет энергию связи и отличительные свойства металлов – их высокую электро- и теплопроводность, почти полное отражение электромагнитных волн от поверхности металла и т.д. Система электронов проводимости во многом определяет электрические и магнитные свойства также и полупроводников и диэлектриков. Поэтому многое, из изложенного ниже, справедливо также и для иных типов твердых тел.

Будем рассматривать идеальный монокристалл, в котором ионы кристаллической решетки (атомы, лишившиеся части электронов внешних электронных оболочек, которые перешли в зону проводимости) периодически расположены в пространстве. В силу такой периодичности становится возможным описание коллективного поведения подсистемы электронов проводимости в твердом теле, в частности, “интерференция электронных волн”. Из квантовой механики известно дуализм электрона – частицы и волны – позволяет рассматривать электроны проводимости как волны, распространяющиеся в решетке положительно заряженных ионов, описываемые волновым вектором k , связанным с импульсом электрона соотношением $p = \hbar k$. Ниже будет показано, что “электронные волны” с определенным значением волнового вектора k взаимопоглощаются, и поэтому не могут распространяться в кристаллической решетке положительно заряженных ионов. На коллективное поведение электронов проводимости в кристалле существенное влияние может оказывать только коллективные колебания

положительно заряженных ионов кристаллической решетки.

Для того, чтобы колебания ионов кристаллической решетки около их положения равновесия происходили согласованно необходимо, чтобы энергия связи между ионами $W_{св}$ была существенно больше тепловой энергии kT . Это неравенство хорошо выполняется при температурах ниже некоторой критической температуры, характерной для данного кристалла – температуры Дебая Θ_D . Ниже температуры Θ_D ионы кристаллической решетки при своем смещении из положения равновесия увлекают соседние ионы в направлении распространения колебания. Возникает волна смещения положений равновесия (около которых совершают колебания ионы с частотой порядка 10^{13} Гц.). Частоты, характерные для таких “волн смещения положений равновесия” лежат в диапазоне 10^4 - 10^9 Гц. Такие волны можно рассматривать как некие возбуждения кристалла, рассматриваемого как непрерывная среда. Такие возбуждения удобно описывать при помощи квазичастиц – фононов. Волновой вектор фононов равен волновому вектору волны - самосогласованного колебания ионов кристаллической решетки.

Учет взаимодействия электронов проводимости с фононами существенно усложняет описание свойств металла. Поэтому в дальнейшем. Кроме тех случаев, когда температурный интервал рассмотрения будет специально указан, будем считать температуру металла близкой к абсолютному нулю. В этом случае энергия фононов невелика, а их наличием можно пренебречь. Не будем также учитывать наличие в кристаллической решетке внутренних напряжений, различного рода дефектов и неоднородностей ее внутреннего строения. Они будут усложнять картину коллективного поведения электронов проводимости в кристалле, не изменяя в целом основных закономерностей. Сделав такие предварительные замечания, перейдем к решению уравнения Шредингера

для электрона проводимости в металле.

7. РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА ДЛЯ ЭЛЕКТРОНОВ ПРОВОДИМОСТИ В МЕТАЛЛЕ

Будем рассматривать усредненное по времени поведение электронов проводимости в кристалле. Оно, в общем случае, будет описываться стационарным уравнением Шредингера:

$$H\varphi = E\varphi \quad (7.1)$$

где $\varphi = \varphi(r_i, R_\alpha)$ – волновая функция кристалла, зависящая от координат всех электронов r_i и координат всех ядер R_α в кристалле. Гамильтониан рассматриваемой системы H можно записать в следующем виде:

$$H = -\sum_i \hbar^2 \nabla_i^2 / 2m_i - \sum_\alpha \hbar^2 \nabla_\alpha^2 / 2M_\alpha + (1/2) \sum_{i \neq j} e^2 / r_{ij} + (1/2) \sum_{\alpha \neq \beta} Z_\alpha Z_\beta e^2 / R_{\alpha\beta} - \sum_{i, \alpha} Z_\alpha e^2 / |r_i - R_\alpha| \quad (7.2)$$

Выражение (7.2) описывает полный гамильтониан системы: первые два члена представляют собой операторы кинетической энергии электронов и ядер, соответственно, третий и четвертый члены – операторы потенциальной энергии взаимодействия электронов между собой и ядер

между собой (индекс i – относится к электронам, индекс α – к ядрам), последний член в (7.2) есть оператор потенциальной энергии взаимодействия электронов с ядрами, Z – заряд ядра, m, M – массы электронов и ядер, соответственно.

Так как в 1см^3 содержится примерно 10^{23} атомов, то понятно, что

решить уравнение (7.1) с гамильтонианом вида (7.2) в общем случае невозможно. Следовательно, нужно найти достаточно обоснованные приближенные методы решения уравнения Шредингера для кристалла, которые позволяли бы интерпретировать данные эксперимента.

Уравнение (1) можно было бы решить, если бы удалось свести его к системе независимых или слабосвязанных между собой уравнений, каждое из которых описывало движение только одной частицы. Для этого необходимо, чтобы гамильтониан (7.2) можно было бы представить в виде суммы гамильтонианов, в каждый из которых входили бы операторы, зависящие только от координат одной частиц, т.е. $H = \sum_j H_j$ (где $j = i, \alpha$). В этом случае волновую функцию кристалла можно было бы представить в виде произведения “одночастичных” независимых волновых функций: $\varphi = \prod_j \varphi_j$, а уравнение (7.1) в форме системы уравнений вида $H_j \varphi_j = E_j \varphi_j$. Рассмотрим основные приближения для решения уравнения (7.1) с гамильтонианом вида (7.2).

7.1. Адиабатическое приближение

Масса электронов намного меньше, чем масса ядер, более чем на три порядка. Поэтому электроны значительно быстрее перемещаются в пространстве, чем ядра и настолько быстро приспосабливаются к каждому мгновенному расположению ядер, что можно считать: в каждый момент времени состояние электронов определяется расположением ядер в этот момент.

Физический смысл адиабатического приближения состоит в том, что движение электронов и ядер в металлическом кристалле с достаточной степенью точности можно считать независимыми друг от

друга. Считая ядра покоящимися можно представить волновую функцию металлического кристалла в виде произведения волновых функций подсистем электронов $\varphi_e(r_i, R_\alpha)$ и подсистемы ядер $\varphi_\alpha(R_\alpha)$: $\varphi = \varphi_e \varphi_\alpha$.

Подставляя волновую функцию в таком виде в уравнение (7.1) и разбивая гамильтониан (7.2) на “электронную” и “ядерную” части получим вместо одного уравнения Шредингера два. Первое уравнение для электронов с зависимостью гамильтониана от координат ядер:

$$\left(-\sum_i \hbar^2 \nabla_i^2 / 2m_i + (1/2) \sum_{i \neq j} e^2 / r_{ij} - \sum_{i, \alpha} Z_\alpha e^2 / |r_i - R_\alpha|\right) \varphi_e = E_e \varphi_e \quad (7.3)$$

и второе – для ядер (в данном случае оно не будет интересоваться, поэтому не будем его подробно расписывать):

$$H_\alpha \varphi_\alpha = E_\alpha \varphi_\alpha \quad (7.4)$$

Общее решение уравнений (7.3-7.4) можно записать в виде:

$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi_e \varphi_\alpha \\ E &= E_\alpha + E_e \end{aligned} \quad (7.5)$$

7.2. Одноэлектронное приближение

Введение адиабатического приближения уменьшило число переменных в уравнении (7.1), но точно решить уравнение (7.3), описывающее поведение электронной подсистемы в кристалле, все еще не возможно из-за большого числа переменных и наличия сильной связи каждого электрона со всеми остальными электронами и всеми ядрами кристаллической решетки. В такой ситуации можно поступить следующим образом:

1. Заменить сумму потенциальных энергий взаимодействия каждого электрона с каждым ядром на сумму потенциальных энергий отдельных

электронов в некотором периодическом поле $V_i(r_i)$, создаваемом всеми ядрами в точках кристалла, где эти электроны находятся:

$$\sum_{i,\alpha} Z_\alpha e^2 / |r_i - R_\alpha| = -\sum_i V_i(r_i) \quad (7.6)$$

Такое приближение вполне реалистично, если учесть, что за счет экранирования ядер электронами проводимости и внутренних электронных оболочек вклад в потенциал $V_i(r_i)$ создают только ближайšie к данному электрону ядра. Периодичность и повторяемость профиля потенциала $V_i(r_i)$ в каждой элементарной ячейке кристалла связана с симметрией кристалла и его большими размерами (что ведет к эквивалентности элементарных ячеек).

2. Наибольшие трудности возникают со вторым членом в гамильтониане (7.3), описывающем взаимодействие электронов проводимости между собой. Эту трудность можно преодолеть, если предположить, что при помощи некоторого внешнего источника в месте нахождения любого i -го электрона можно создать такое электрическое поле, которое создается всеми остальными электронами проводимости. Тогда потенциальная энергия i – го электрона в этом поле $\Omega_i(r_i)$, зависящая только от координат i – го электрона будет равна энергии взаимодействия всех электронов между собой:

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} = \sum_i \Omega_i(r_i) \quad (7.7)$$

Дополнительная сложность определения поля $\Omega_i(r_i)$ заключается в том, что оно зависит от движения всех электронов, кроме i , в то же время i – ый электрон также влияет на движение всех остальных электронов.

Поле не только определяет движение i – го электрона, но и само зависит от его движения, т.е. является самосогласованным полем.

В приближении самосогласованного поля уже можно разбить уравнение (7.3) на систему N_e формально независимых уравнений Шредингера (N_e – число электронов в кристалле):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \Omega_i(\bar{r}_i) + V_i(\bar{r}_i) \right] \varphi_i = E_i \varphi_i \quad (7.8)$$

Однако, чтобы решить уравнение типа (7.8) нам надо определить вид самосогласованного поля. Из квантовой механики следует, что распределение плотности заряда каждого электрона в пространстве есть:

$$\rho_j(\bar{r}_j) = -e |\varphi_j(\bar{r}_j)|^2.$$

Тогда энергия кулоновского взаимодействия электрона с j – м запишется как: $e^2 \int \frac{|\varphi_j(\bar{r}_j)|^2}{|\bar{r}_{ij}|} dV$, а энергия взаимодействия электрона со всеми остальными в виде:

$$\sum_j e^2 \int \frac{|\varphi_j(\bar{r}_j)|^2}{|\bar{r}_{ij}|} dV = \Omega_i(\bar{r}_i) \quad (7.9)$$

Уравнение Шредингера для I – го электрона (7.8) теперь примет вид:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_i(\bar{r}_i) + \sum_j e^2 \int \frac{|\varphi_j(\bar{r}_j)|^2}{|\bar{r}_{ij}|} dV \right] \varphi_i = E_i \varphi_i \quad (7.10)$$

Это интегро – дифференциальное уравнение называется уравнением Хартри, решение его можно найти используя метод последовательных приближений (итераций). В первую очередь мы должны выбрать конкретный вид волновых функций $\varphi_j(\bar{r}_j)$ в подинтегральном выражении. За эти волновые функции можно принять, например, волновые функции

электронов в изолированных атомах элементов, которые образуют данный кристалл. Определяя таким образом решают уравнение типа (7.10) и получают в качестве решения этих уравнений более правильную систему волновых функций $\varphi_j(\vec{r}_j)$, описывающих электроны в кристалле. На основе этих волновых функций вновь рассчитывается самосогласованное поле $\Omega_i(r_i)$ и вновь решается уравнение (7.10) и т.д. до тех пор, пока не будет достигнута заданная точность в расчетах.

Когда мы считали, что полная волновая функция электронной подсистемы есть произведение волновых функций отдельных электронов, мы не учитывали их антисимметричность. Для того, чтобы полная волновая функция была антисимметричной, то есть меняла знак при обмене местами двух любых электронов, необходимо записать ее в виде определителя:

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots \\ \Psi_N(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (7.11)$$

Как было показано, в этом случае в выражении для самосогласованного поля (7.9) появляется второй член:

$$- \sum_j e^2 \Psi_j(\vec{r}_i) \int \frac{\Psi_j^*(\vec{r}_j) \Psi_i(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_{ij}|} dV \quad (7.12)$$

Этот член также является кулоновским, он связан с корреляциями в движении электронов, возникающими как следствие антисимметрии полной волновой функции. Говорят, что он описывает обменное взаимодействие между электронами. Отметим также, что обменное взаимодействие приводит к возникновению в твердых телах магнитоупорядоченных состояний. Если мы учтем в гамильтониане (7.10) обменный член, то уравнение Хартри перейдет в уравнение Хартри – Фока. Его решение дает более точные результаты для вида волновых

функций и энергетического спектра электронов в кристаллических твердых телах.

8. ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Расчет волновых функций и энергетического спектра электронной подсистемы в кристалле, состоящем из тяжелых атомов, является достаточно сложной математической задачей, если применяется метод Хартри – Фока. Поэтому метод Хартри – Фока применяется, в основном, для расчета энергетического спектра кристаллов, состоящих из легких атомов. Поэтому параллельно с методом Хартри – Фока были разработаны приближенные методы, в которых в уравнение Шредингера для электронной подсистемы:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_i(\vec{r}_i) + \Omega_i(\vec{r}_i) \right] \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (8.1)$$

величина $U\{\vec{r}_i\} = V_i(\vec{r}_i) + \Omega_i(\vec{r}_i)$ - суммарный потенциал взаимодействия I – го электрона с остальными электронами и ядрами не вычисляется, а принимается в какой – либо приближительной форме. В первую очередь при этом учитывается эквивалентность элементарных ячеек кристалла и периодичность потенциала. Далее мы кратко рассмотрим некоторые из этих приближенных методов.

8.1. Приближение почти свободных электронов (ПСЭ)

В этом методе учитываются следующие обстоятельства. Во – первых, потенциал каждого ядра существенно отличается от кулоновского за счет экранирования этого потенциала электронами внутренних оболочек атомных остовов и электронами проводимости. Для описания экранировки потенциала ядра электронами внутренних оболочек Дебаем была предложена формула:

$$U(\vec{r}_i) = \frac{Z|e|}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_D}\right) \quad (8.2)$$

где $Z|e|$ - заряд ядра, r_D – радиус экранирования.

Учет экранировки потенциала ядра электронами проводимости приводит к тому, что этот потенциал становится еще более короткодействующим и осциллирующим на относительно больших расстояниях от ядра. Осцилляции потенциала на больших расстояниях приводят к эффекту взаимной компенсации членов $V_i(\vec{r}_i)$ и $\Omega_i(\vec{r}_i)$. Благодаря этому эффекту компенсации потенциальную энергию электрона проводимости можно в нулевом приближении считать почти постоянной в значительной области пространства.

На расстояниях от ядер, превышающих эффективный радиус экранировки, волновая функция Ψ_i близка к волновой функции свободного электрона – плоской волне: $\Psi_{\vec{k}}^0(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{r}}$, где V – объем кристалла. Поэтому в методе ПСЭ истинную волновую функцию электрона проводимости представляют в виде разложения в ряд по плоским волнам:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} A_{\vec{k}-\vec{K}} e^{i(\vec{k}-\vec{K})\vec{r}} \quad (8.3)$$

где \vec{K} – вектор обратной решетки, \vec{k} – волновой вектор электрона, $A_{\vec{k}-\vec{K}}$ -

коэффициенты, подлежащие определению.

Энергетический спектр в методе ПСЭ рассчитывается с помощью теории возмущений. Учитывая, что вдали от ядра потенциальная энергия электрона проводимости значительно меньше его кинетической энергии, гамильтониан электрона представляют в виде невозмущенной части

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \text{ и малого оператора возмущения } U(\vec{r}). \text{ Нулевое приближение}$$

для энергии описывается законом дисперсии для свободных электронов

$$E_0(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \text{ Дальнейшее решение задачи сводится к нахождению}$$

поправок к энергии нулевого приближения, которые согласно теории возмущений определяются матричными элементами оператора возмущения:

$$U_{\vec{k}\vec{k}'} = \int \Psi_{\vec{k}'}^{0*}(\vec{r}) U(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}}^0(\vec{r}) d\vec{r} \quad (8.4)$$

Здесь в первом приближении в качестве волновой функции электрона проводимости принимается одна плоская волна $\Psi_{\vec{k}}^0(\vec{r})$.

Матричный элемент $U_{\vec{k}\vec{k}'}$ отличен от нуля только в том случае, если \vec{k} и \vec{k}' отличаются на целое число векторов обратной решетки. Затем учитывается второй порядок теории возмущений и так далее.

Приближение почти свободных электронов весьма прозрачно физически. Однако, разложение истинной волной функции электрона проводимости в ряд по плоским волнам, как правило, должно иметь сотни членов для достижения правдоподобных результатов. Плохая сходимость указанного разложения связана с тем, что базисная система не учитывает сильного изменения характера движения электрона проводимости вблизи ядра, где волновая функция электрона проводимости близка по виду к волновым функциям электронов внутренних оболочек атомного остова.

Из вышесказанного ясно, что существенно быстрее должно

сходится разложение истинной волновой в ряд по классу функций, каждая из которых была бы линейной комбинацией плоской волны и быстроосциллирующей волновой функцией связанного состояния (атомной волновой функцией). В то же время чрезвычайно важным является то обстоятельство, что электроны проводимости не образуют связанных состояний вблизи ядра и поэтому истинная волновая функция электрона проводимости должна быть ортогональной волновым функциям внутренних электронных оболочек.

8.2. Метод ортогонализированных плоских волн

Сказанное выше позволило Херрингу предложить остроумный метод улучшения сходимости рядов при расчете истинных волновых функций и спектра энергий электрона проводимости. Он предположил, что лучшее разложение для волновой функции электрона проводимости можно получить, если вести его по плоским волнам, ортогональным к волновым функциям внутренних электронных оболочек. В первом приближении за эти волновые функции можно принять волновые функции электронов в изолированном атоме:

$$\Psi_{nlm} = \varphi_l^m(\theta, \varphi) P_{nl}(\bar{r}) / \bar{r} \quad (8.5)$$

где $P_{nl}(\bar{r})$ - радиальная часть атомной волновой функции (полиномы Лежандра), φ_l^m - угловая часть атомной волновой функции (шаровые функции), n - главное квантовое число, l - орбитальное квантовое число, m - характеризует проекцию орбитального момента на выделенную ось z .

Тогда ортогонализированную плоскую волну можно записать в виде:

$$OPW = C \cdot \exp(i\bar{k}\bar{r}) - \sum_{nlm} B_{nlm\bar{k}} \Psi_{nlm\bar{k}} \quad (8.6)$$

Это плоская волна, из которой вычтен член, являющийся линейной

комбинацией атомных волновых функций, Коэффициенты $B_{nl\bar{k}}$ выбираются таким образом, чтобы сделать функцию (8.6) ортогональной ко всем атомным волновым функциям с другими значениями волнового вектора, чем у данного электрона проводимости (так учитывается различие состояний в пространстве квазиимпульсов электронов проводимости и связанных электронов). Умножим обе части (8.6) на $\Psi_{nlm\bar{k}}^*$ и проинтегрируем по всему пространству:

$$\int OPW \cdot \Psi_{nlm\bar{k}}^* d\bar{r} = 0$$

$$C \int \Psi_{nlm\bar{k}}^* e^{i\bar{k}\bar{r}} d\bar{r} - \sum_{nml} B_{nlm\bar{k}} \int \Psi_{nlm\bar{k}}^* \Psi_{nml\bar{k}} d\bar{r}' = 0 \quad \text{откуда:}$$

$$B_{nlm\bar{k}} = C \int e^{i\bar{k}\bar{r}'} \Psi_{nml\bar{k}}^* d\bar{r}' \quad (8.7)$$

Окончательно имеем:

$$OPW = C(e^{i\bar{k}\bar{r}} - \sum_{nml} \Psi_{nlm\bar{k}} \int \Psi_{nml\bar{k}}^* e^{i\bar{k}\bar{r}'} d\bar{r}') \quad (8.8)$$

Перейдем теперь к более компактным обозначениям Дирака:

$$|\bar{k}\rangle = C \cdot \exp(i\bar{k}\bar{r}) \quad (8.9a)$$

$$|\alpha\rangle = \Psi_{nlm\bar{k}} \quad (8.9b)$$

$$OPW = |\bar{k}\rangle - \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha | \bar{k}\rangle \quad (8.10)$$

Введем оператор $p = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha|$, который является оператором проекции на волновые функции внутренних электронных оболочек. Тогда:

$$OPW = (1 - p) |\bar{k}\rangle$$

а разложение истинной волновой функции электрона в ряд по OPW выглядит следующим образом:

$$\Psi_{\bar{k}} = (1 - p) \sum_{\bar{q}} a_{\bar{q}}(\bar{k}) |\bar{k} + \bar{q}\rangle \quad (8.11)$$

В выражении (8.11) учитывается тот факт, что вклад в сумму будут давать только функции с волновыми векторами, кратными вектору обратной решетки \bar{q} . Вектор обратной решетки \bar{q} , так же как и квазиимпульс электрона проводимости $p = \hbar k$ в конечном кристалле принимает дискретный ряд значений. При этом в силу близости базисных *OPW* функций к истинной волновой функции электрона проводимости, ряд (8.11) быстро сходится. Как следствие этого, в выражении (8.11) можно учитывать члены не со слишком большими значениями \bar{q} .

Подставляя (8.11) в уравнение Шредингера можно получить системы уравнений для определения коэффициентов $a_{\bar{q}}(\bar{k})$. Как правило, для хорошей сходимости ряда (8.11) бывает достаточно не более чем 30 - 40 членов разложения. Такую систему уравнений можно эффективно решать на современных персональных компьютерах, определяя вид волновой функции $\Psi_{\bar{k}}$ и энергетический спектр системы электронов проводимости.

Метод ортогонализированных плоских волн применяется при расчете энергетического спектра электронов проводимости в металлах и полупроводниках и дает хорошее согласие с экспериментальными результатами.

В середине 60-х годов прошлого века был предложен еще менее громоздкий и более мощный метод решения уравнения Шредингера для электронов проводимости, базирующийся на методе ортогонализированных плоских волн – метод псевдопотенциала.

8.3. Метод псевдопотенциала

В силу эффектов экранирования кулоновский потенциал ядра вдали от места расположения самого ядра очень слаб и электрон проводимости

движется в пространстве между ионами кристаллической решетки почти как свободный. Так как электрон проводимости не образует связанных состояний вблизи ядра, то это позволяет предположить, что вблизи ядра увеличение потенциальной энергии взаимодействия электрона проводимости с ядром почти полностью компенсируется увеличением его кинетической энергии. Полная энергия электрона при его движении около ядра оказывается равной полной энергии почти свободного электрона проводимости, находящегося в поле слабого потенциала и не способного образовать связанное состояние.

Основной смысл введения потенциала, в котором движется электрон проводимости, заключается в том, что в результате эффекта компенсации увеличение потенциальной и кинетической энергии вблизи ядра электрон проводимости при движении вблизи иона кристаллической решетки выходит за пределы области экранирования в точно таком же состоянии, в котором он туда вошел. Малость величины потенциала ядра во всех точках пространства кристаллической решетки позволяет считать, что электроны проводимости двигаются везде в поле слабого (по отношению к кинетической энергии) периодического потенциала W (“псевдопотенциала”). При этом для нахождения энергетического спектра электрона проводимости можно использовать теорию возмущений.

Сказанное выше можно записать в следующей математической форме. Введем в выражение (8.11) функцию вида:

$$\varphi = \sum_q a_q(k) |k + q\rangle \quad (8.12)$$

Эта функция совпадает с истинной волновой функцией электронов проводимости вдали от иона (где $p = 0$) и в силу эффекта компенсации (потенциальной энергии взаимодействия иона с электроном проводимости увеличением кинетической энергии электрона

проводимости) является достаточно гладкой и вблизи иона. Тогда подставляя волновую функцию $\psi_k = (1 - p)\varphi$ в уравнение Шредингера:

$$[-(\hbar^2 / 2m)\nabla_i^2 + U]\Psi_k = E\Psi_k \quad (8.13)$$

получим:

$$[-(\hbar^2 / 2m)\nabla^2\varphi - [-(\hbar^2 / 2m)\nabla^2 + U]p\varphi + U\varphi + Ep\varphi = E\varphi \quad (8.14)$$

Второй член в выражении (8.14) можно записать в виде:

$$[-(\hbar^2 / 2m)\nabla^2 + U]p = [-(\hbar^2 / 2m)\nabla^2 + U]\sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha| = \sum_{\alpha} E_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha| \quad (8.15)$$

При этом выражение (8.14) примет вид:

$$-(\hbar^2 / 2m)\nabla^2\varphi + U\varphi + [\sum_{\alpha} (E - E_{\alpha}) |\alpha\rangle\langle\alpha|]\varphi = E\varphi \quad (8.16)$$

где E_{α} - энергия электронов внутренних оболочек иона. Уравнение (8.16) можно записать в стандартной форме, если ввести некоторый эффективный потенциал:

$$W = U + \sum_{\alpha} (E - E_{\alpha}) |\alpha\rangle\langle\alpha| \quad (8.17)$$

Первый член в выражении (8.17) всегда отрицателен. Так как электроны внутренних электронных оболочек занимают более низкие энергетические состояния, то разность $E - E_{\alpha}$ всегда положительна. В силу того, что проекционный оператор $|\alpha\rangle\langle\alpha|$ всегда положителен по определению, то второй член в выражении (8.17) также положителен. Следовательно, члены в выражении (8.17) компенсируют друг друга. Потенциал W называется псевдопотенциалом и, как правило, существенно меньше потенциала U . Псевдопотенциал, в силу его малости, можно использовать как возмущение к оператору кинетической

энергии электронов проводимости и применять для нахождения их энергетического спектра теорию возмущений.

По своему физическому смыслу псевдопотенциал W отличается от кулоновского потенциала U . Во – первых, он нелокален, так как в него входит сумма (второй член в выражении (8.17), учитывающая состояние соседних ионов. Во – вторых, псевдопотенциал не определяется однозначно: к данной функции φ всегда можно прибавить любую линейную комбинацию атомных волновых функций ψ_α . Новая функция φ приведет к такой же истинной волновой функции ψ_k , то есть любой выбор псевдопотенциала при точном решении (учете бесконечно большого числа членов теории возмущения) приведет к одинаковым результатам. Вместе с тем, если использовать только начальные приближения теории возмущений, то результат будет зависеть от выбора псевдопотенциала. Существуют “оптимизированные” псевдопотенциалы, которые дают наилучшие результаты. Отыскание таких “оптимизированных” псевдопотенциалов может основываться на различных принципах (отыскание псевдопотенциала с максимальной гладкостью функции φ , подгонка под экспериментальные данные, использование модельных потенциалов и т.д.).

9. ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПРОВОДИМОСТИ ВО ВНЕШНИХ ПОЛЯХ

У всех металлов, кроме переходных, псевдопотенциал мал, и можно рассматривать поведение электронов проводимости во внешних полях в приближении почти свободных электронов. Рассмотрим более подробно отличие импульса электронов в кристаллической решетке (квазиимпульса) от импульса свободных электронов.

Вследствие наличия границ у кристалла, который имеет размер L_i в направлении i , (период структуры в этом направлении равен a_i) все физически различные значения волнового вектора в направлении \hat{r}_i лежат в интервале $2\pi/a_i$. Поскольку в кристалле в отсутствие электрического поля тока нет, то значения волновых векторов \bar{k} и $-\bar{k}$ равноправны. В связи с этим интервал, в котором лежат все физически неэквивалентные значения волнового вектора, должны располагаться симметрично относительно начала координат в \bar{k} пространстве $(-\pi/a_i, \pi/a_i)$. В

одномерном случае этот интервал называется первой зоной Бриллюэна. Вторая, третья и т.д. зона Бриллюэна также расположены симметрично относительно начала координат и каждой соответствует интервал $2\pi/a$.

На границах зоны Бриллюэна выполняется условие:

$$m\lambda_B = 2\pi a_i \quad (9.1)$$

оно совпадает с уравнением Вульфа – Брэгга для электронной волны в кристаллической решетке. При выполнении этого условия отраженные от различных ионов электронные волны складываются в одной фазе и волна с такой длиной полностью отражается от данной кристаллической решетки (т.е. не может в ней распространяться). Если соотношение (9.1) не соблюдается (вдали от границ зоны Бриллюэна), то отражение электронной волны от каждого отдельного иона мало, т.е. мала средняя величина взаимодействия электронной волны с кристаллической решеткой. Таким образом, граница зоны Бриллюэна соответствует такому значению волнового вектора, при котором электронная волна из бегущей становится стоячей.

9.1. Динамика электрона в кристаллической решетке

Описанные выше особенности поведения электрона проводимости в кристаллической решетке определяют динамику его движения. Поскольку характерная длина свободного пробега электрона в металле составляет десятки межатомных расстояний a , а длина волны де Бройля у электронов, энергии которых близки к энергии Ферми $\lambda_b \approx a$ (только они участвуют во взаимодействии с внешними полями), то при взаимодействии электрона проводимости со внешним электрическим или магнитным полем можно не учитывать волновые свойства электрона (квазиклассическое приближение). Поэтому можно использовать

классический гамильтониан:

$$H(\bar{p}, \bar{r}) = E(\bar{p}) + V(\bar{r}) \quad (9.2)$$

и уравнения Гамильтона:

$$\frac{d\bar{r}}{dt} = \frac{dH}{d\bar{p}} = \frac{d\omega}{dk} = \bar{v}_g \quad (9.3)$$

$$\bar{F} = \frac{d\bar{p}}{dt} = -\frac{dH}{d\bar{r}}$$

Как видно из (9.3) изменение координаты электрона с течением времени определяет его групповую скорость v_g .

Специфика динамики электрона в кристаллической решетке состоит в том, что внутренние силы кристаллической решетки не могут изменить квазиимпульса электрона. Однако, изменение групповой скорости электрона (кинематическое ускорение) также как и у свободного электрона, определяется суммой как внутренних, так и внешних сил.

Таким образом:

$$\frac{d\bar{p}}{dt} = \sum \bar{F}_{ext} \quad (9.4)$$

$$\frac{d\bar{v}}{dt} = \frac{d}{dt} \left[\frac{\partial E}{\partial \bar{p}} \right] \quad (9.5)$$

Из уравнений (9.4) (9.5) следует, что для электрона в кристаллической решетке не выполняется соотношение $\bar{p} = m_0 \bar{v}$. Вектор скорости \bar{v} определяется только законом дисперсии $E(\bar{p})$.

Используя выражение (9.5) можно формально выразить кинематическое ускорение $d\bar{v}/dt$ только через внешние силы. Для i – компоненты кинематического ускорения справедливо:

$$\left[\frac{d\bar{v}}{dt} \right]_i = \frac{d}{dt} \left(\frac{dE}{dp_i} \right) = \sum_{j=1}^3 \frac{d^2 E}{dp_i dp_j} \frac{d\bar{p}_j}{dt} = \sum_{j=2}^3 \alpha_{ij} \left(\sum \bar{F}_{внеш} \right)_j \quad (9.6a)$$

Введем обозначение:

$$\frac{1}{m_{ij}^*} = \alpha_{ij} = \frac{d^2 E}{dp_i dp_j}$$

где тензор m_{ij}^* - называется тензором эффективных масс.

Тогда из (9.6а) можно записать:

$$\sum_{j=1}^3 m_{ij}^* \frac{d\bar{v}_i}{dt} = \sum (\bar{F}_{внеш})_i \quad (9.6б)$$

Это уравнение имеет вид, подобный виду уравнения движения свободного электрона. Влияние внутренних сил кристаллической решетки на движение электрона проводимости учтено введением тензора эффективных масс.

Введение тензора эффективных масс имеет не только формальный смысл. В системе главных осей тензора m_{ij}^* (в которых его матрица диагональна) при выполнении некоторых условий три главные компоненты тензора эффективных масс оказываются постоянными величинами, имеющими одинаковый знак. В этом случае главные компоненты тензора m_{ij}^* есть важнейшие динамические характеристики движения электрона проводимости в данном кристалле, полностью определяющие его движение во внешних полях.

Постоянство главных компонент тензора m_{ij}^* (слабая зависимость их от квазиимпульса) имеет место вблизи экстремумов энергии электрона – границ энергетических зон. Обозначим E_0, \bar{p}_0 соответственно, значение энергии и квазиимпульса в точке экстремума. В окрестности этой точки разложим зависимость $E(\bar{p})$ в ряд по степеням $(\bar{p} - \bar{p}_0)_i$:

$$E(\bar{p}) = E(\bar{p}_0) + \sum_{ij} \left(\frac{dE}{d\bar{p}} \right)_{\bar{p}=\bar{p}_0} (p_i - p_{i0})(p_j - p_{j0}) \quad (9.7)$$

где $(dE/d\bar{p})_{\bar{p}=\bar{p}_0} = 0$.

Переходя к главным осям:

$$E(\bar{p}) = E(\bar{p}_0) + \frac{1}{2} \sum_i \alpha_{ii} (p_i - p_{i0})^2 \quad (9.8)$$

причем $m_{ii}^* = 1/\alpha_{ii}$.

Приняв далее \bar{p}_0 за начало координат и ведя отсчет энергии от E_0 получим:

$$E'(\bar{p}') = \sum_i \frac{p_i'^2}{2m_{ii}^*} \quad (9.9)$$

Выражение (9.9) есть уравнение эллипсоида с полуосями $\sqrt{2m_{ii}^*E'}$. Этот эллипсоид называется эллипсоидом эффективных масс. Построив его можно определить величину эффективной массы при движении электрона в любом произвольном направлении в кристалле. Соответствующая величина эффективной массы пропорциональна квадрату длины прямой L , соединяющей начало координат и точку пересечения этой прямой с поверхностью эллипсоида: $m_{ii}^* = L^2 / 2E'$.

9.2. Ускорение электрона проводимости во внешнем электрическом поле

Для того, чтобы лучше понять физический смысл эффективной массы рассмотрим ускорение электрона в кристаллической решетке при различных значениях квазиимпульса.

Если вначале квазиимпульс (для краткости мы будем в дальнейшем

называть его просто импульсом) электрона мал (электрон занимает в импульсном пространстве состояние вблизи центра первой зоны Бриллюэна), то электрон ведет себя почти как свободный; его групповая скорость \bar{v}_g непрерывно увеличивается в направлении внешней силы (рис.9.1а).

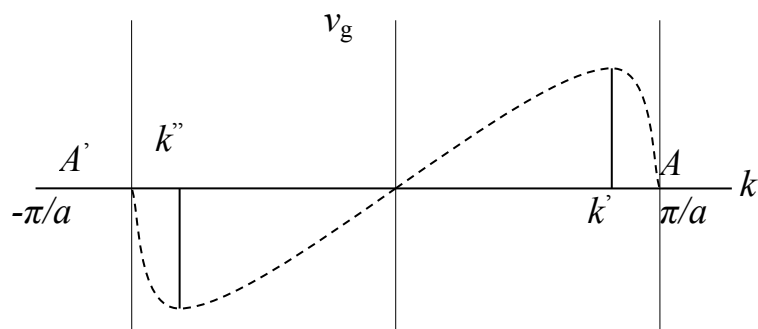


Рис.9.1а. Зависимость групповой скорости электрона проводимости от величины его волнового вектора k (данный электрон не рассеивается).

Однако вместе с тем, согласно выражению $d\bar{p} / dt = \sum \bar{F}_{внеш}$ непрерывно возрастает импульс электрона, электрон в импульсном пространстве приближается к границе зоны Бриллюэна. Растет реакция кристаллической решетки на электронную волну, часть ускоряющей внешней силы идет на преодоление реакции кристаллической решетки. Это означает, что по мере приближения к границе зоны Бриллюэна эффективная масса электрона становится больше массы свободного электрона (рис.9.1б).

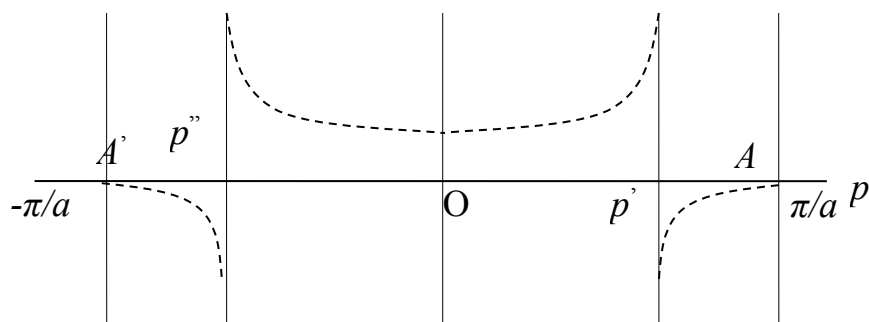


Рис.9.16. Зависимость эффективной массы электрона проводимости от величины его квазиимпульса (данный электрон не рассеивается).

Если далее не происходит рассеяния электрона, то его импульс продолжает расти, соответственно растет и реакция кристаллической решетки и, наконец, при некотором значении импульса \bar{p}' групповая скорость электрона \bar{v}_g прекращает расти (\bar{v}_g достигает максимальной величины, m^* обращается в бесконечность). Внешние и внутренние силы в уравнении:

$$m^* \frac{d\bar{v}}{dt} = \sum \bar{F}_{\text{внеш}} + \sum \bar{F}_{\text{внутр}}$$

уравновешиваются.

Если импульс электрона проводимости продолжает увеличиваться и дальше, то при приближении к самой границе зоны Бриллюэна даже при наличии внешнего электрического поля электрон тормозится реакцией кристаллической решетки (резко возрастает амплитуда отраженных электронных волн). По отношению к внешнему электрическому полю электрон ведет себя как частица с отрицательной массой.

На границе зоны Бриллюэна (точка A на рис.9.1а) кинематическая скорость электрона \bar{v}_g обращается в нуль. Если действие электрического поля продолжается, то электрон начинает ускоряться в обратном направлении. Точка A в импульсном пространстве эквивалентна точке A' . Дальнейшее движение электрона можно изобразить как движение электрона в прежнем направлении из точки A' . Так как импульс в точке A' равен $(-\pi\hbar/a)$, то можно сказать, что электрон «отразился» от точки A – границы зоны Бриллюэна.

Таким образом, под действием постоянного электрического поля

электрон проводимости совершает периодическое движение в импульсном пространстве, каждый раз проходя первую зону Бриллюэна в одном и том же направлении. Периодическое движение (при отсутствии рассеяния) совершается электроном проводимости и в координатном пространстве, так как направления движения в точках O и O' противоположны (эти точки соответствуют точкам A и A' в импульсном пространстве, рис.9.1б). Данное явление, однако, практически не наблюдаемо, так как частота указанных колебаний мала (примерно 50 Гц) и длина свободного пробега для того, чтобы было возможно наблюдать указанное явление, должна составлять несколько километров. На малых же участках пути между актами рассеяния электрон проводимости движется, естественно, поступательно.

Таким образом, протекание постоянного тока в металлах происходит только благодаря наличию рассеяния электронов проводимости.

9.3. Заполнение электронами зон проводимости

Этот вопрос мы рассмотрим для того, чтобы проиллюстрировать как симметрия кристалла (вид зон Бриллюэна) влияет на положение изоэнергетических поверхностей (которые в двумерном случае являются линиями) и как все это определяет электронную проводимость в данном твердом теле. Для этого мы проведем мысленный эксперимент по заполнению зон Бриллюэна электронами на примере плоской квадратной решетки из атомов с периодом a . Рассмотрим, как будет изменяться поверхность (линия) Ферми при увеличении числа электронов, приходящихся на один атом (одно состояние, дважды вырожденное по спину занимает в этом случае площадь $(2\pi/L)^2$).

Выберем два направления из центра зоны: первое – к ближайшей точке на границе зоны С, вторая – к наиболее удаленной точке границы по направлению к диагонали квадрата (рис.9.2).

Вдали от границы зоны Бриллюэна есть окружности радиуса $p = \sqrt{2m_0E}$. Отклонение от параболической зависимости $E = p^2 / 2m_0$ начинается вблизи границы зоны, причем тем раньше, чем больше эффективный потенциал, действующий на электроны проводимости (псевдопотенциал). В направлении 1 граница зоны Бриллюэна расположена в 1.4 раза ближе, чем в направлении 2 и отклонение функции $E(\vec{p})$ от параболы происходит по направлению 1 существенно раньше, чем по направлению 2. Другими словами, одной и той же энергии E' в направлении 1 соответствует больший импульс, чем в направлении 2. Это означает, что изоэнергетические кривые $E(\vec{p}) = const$ начинают как бы «притягиваться» к ближайшим точкам границы первой зоны Бриллюэна (в четырех эквивалентных направлениях 1).

На границах зоны должно выполняться условие $\partial E / \partial p = 0$. Поэтому при некотором малом расстоянии между выступами на изоэнергетической кривой и границей зоны (в точках С) происходит качественная перестройка спектра. Нормаль к изоэнергетической кривой вблизи границы зоны становится параллельной этой границе, а сама изоэнергетическая кривая, бывшая замкнутой, разрывается и пересекает границу под прямым углом (рис.9.2).

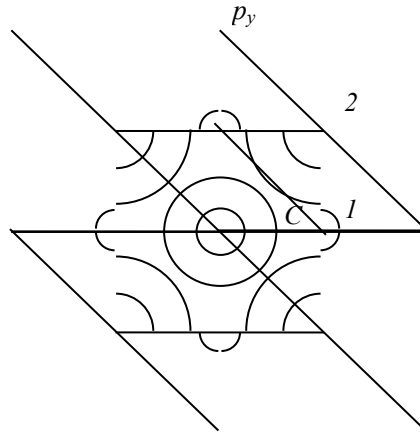


Рис.9.2. Заполнение электронами I и II зоны Бриллюэна (квадратная решетка).

Характер дальнейшего изменения линии Ферми при увеличении концентрации электронов зависит от величины разрыва энергии $\Delta E = 2W$ (где W – псевдопотенциал), этот результат легко получается при использовании теории возмущений.

1. Разрыв энергии $\Delta E = 2W$ настолько велик, что минимум энергии во второй энергетической зоне E_{\min}^{II} лежит выше максимума энергии в первой энергетической зоне E_{\max}^{I} (E_{\max}^{I} соответствует углам первой зоны, E_{\min}^{II} - точкам С). В этом случае, при увеличении концентрации электронов, приходящихся на один атом, энергетически выгодным становится заполнение всех разрешенных состояний в первой зоне. Такие вещества при очень больших значениях псевдопотенциала являются диэлектриками, при меньших значениях – полупроводниками (рис.10.3а).

2. Разрыв энергии $\Delta E = 2W$ невелик, $E_{\min}^{\text{II}} < E_{\max}^{\text{I}}$. В этом случае заполнение первой зоны происходит только до уровня энергии, равного E_{\min}^{II} . При больших значениях энергии начинают заполняться свободные состояния во второй зоне (вблизи точек С). Углы первой зоны остаются незаполненными, вследствие этого в первой зоне остается большое количество «дырок». Вклад в проводимость дают и электроны, которые занимают состояния и во второй зоне. Такие вещества называются

металлами (рис.10.3б).

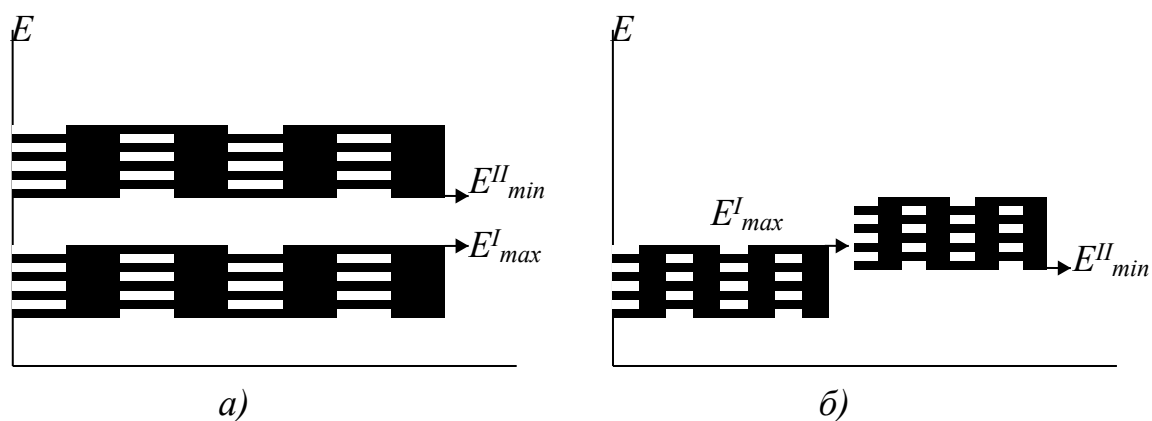


Рис.10.3. Схематичное изображение энергетических зон для случая диэлектриков и полупроводников(а) и металлов (б).

10. МЕТОДЫ РАСЧЕТА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

10.1. Модельный гамильтониан. Модель Хаббарда

Для расчета энергетического спектра электронов в неупорядоченных твердых телах (неупорядоченных сплавах, аморфных твердых телах)

невозможно применять методы, рассмотренные нами ранее. В первую очередь это связано с отсутствием в таких системах периодичности потенциала, на которой основаны фундаментальные выводы относительно общих свойств волновых функций и энергетического спектра в твердых телах. Кроме этого, в аморфных твердых телах отсутствует само понятие кристаллической структуры. Поэтому для расчета энергетического спектра в таких системах были развиты методы, учитывающие эти особенности.

Полезной для описания многих электронных и магнитных свойств неупорядоченных сплавов оказалась модель Хаббарда, в которой при описании свойств используются случайные параметры. Поэтому эту модель также называют моделью Хаббарда со случайными параметрами. Она успешно применяется в большом количестве работ. Предположим, что взаимодействие электронов в бинарном неупорядоченном сплаве из двух магнитных компонент описывается следующим гамильтонианом:

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + \sum_{i\sigma} \varepsilon_i n_{i\sigma} + \sum_i U_i n_{i\sigma} n_{i-\sigma} \quad (10.1)$$

где, $a_{i\sigma}$, $a_{i\sigma}^+$ - операторы уничтожения и рождения электронов в узле i со спином σ . Величины ε_i и U_i представляют собой одночастичный потенциал и внутриатомное кулоновское взаимодействие соответственно:

$$\varepsilon_i = \begin{cases} \varepsilon_i^A, & i \in A; \\ \varepsilon_i^B, & i \in B; \end{cases} \quad U_i = \begin{cases} U_i^A, & i \in A; \\ U_i^B, & i \in B. \end{cases} \quad (10.2)$$

Для неупорядоченного сплава величины ε_i и U_i принимают случайные значения в зависимости от того, заполнен ли узел атомом А или В. t_{ij} - интегралы перескока, одинаковые для обоих сортов атомов А и В, т.е. $t_{ij}^{AA} = t_{ij}^{BB} = t_{ij}$. Как известно, зонная структура чистых компонент А и В одинакова при условии отсутствия кулоновского взаимодействия. Многие

авторы исследовали гамильтониан в различных предельных случаях. Предположим, что какая-либо из компонент сплава (например, В) состоит из немагнитных атомов. То можно параметр U^B положить равным нулю. Если $\varepsilon_i^A = \varepsilon_i^B$ мы получим так называемый модельный гамильтониан, который нередко использовали для теоретического описания сплава Pd-Ni. Случай, когда внутриатомное кулоновское взаимодействие равно ($U_i^A = U_i^B$), рассмотрен для анализа рассеяния парамагнетиков на примесях и расчета спин - волнового спектра. Также была детально исследована электронная структура вблизи магнитной примеси ($U_i^A \neq 0$) в немагнитной матрице ($U_i^B = 0$) и рассчитан целый ряд физических характеристик примесной системы. Все упомянутые работы были ограничены приближением сильно разбавленного сплава, когда концентрация одной из компонент очень мала.

Рассмотренный нами модельный гамильтониан не является единственным, который используется для описания свойств неупорядоченного сплава. Существуют и другие способы описания, которые мы здесь не рассматриваем.

10.2. Метод когерентного потенциала

Одним из этих методов расчета энергетического спектра электронов в неупорядоченных твердых телах является широко применяемый метод когерентного потенциала, основанный на теории многократного рассеяния. Мы представим здесь краткое изложение метода.

В методе когерентного потенциала (СРА) рассматривается одноэлектронный гамильтониан общего вида:

$$H = W + D = W + \sum_n D_n \quad (10.3)$$

где D_n – сумма случайных вкладов, каждый из которых связан с одним узлом, W – периодическая часть. Необходимые одноэлектронные свойства сплава рассматривают как средние по ансамблю по всем возможным конфигурациям атомов в решетке.

При решении подобных задач принято применять усредненную по конфигурациям одноэлектронную функцию Грина $G(z)$:

$$\langle G(z) \rangle = \langle (z - D - W)^{-1} \rangle \equiv (z - W - \Sigma)^{-1} \quad (10.4)$$

T -матрица рассеяния для данной конфигурации, определяется из уравнения:

$$G = \langle G \rangle + \langle G \rangle T \langle G \rangle \quad (10.5)$$

Тогда функциональное уравнение для определения неизвестного оператора Σ будет задаваться условием, называемым самосогласованным определением оператора Σ .

$$\langle T \{ \Sigma \} \rangle = 0 \quad (10.6)$$

Запишем:

$$D - \Sigma = \sum_n (D_n - \Sigma_n) = \sum_n V_n \quad (10.7)$$

введём переменную - локальный оператор рассеяния:

$$T_n = V_n (1 - \langle G \rangle V_n)^{-1} \quad (10.8)$$

С помощью этого оператора эффективная среда, характеризуемая оператором Σ , заменяется рассеянием на реальном атоме в данном узле n . Таким образом, в методе когерентного потенциала общее условие

самосогласования (10.6) можно заменить его следующим одноузельным приближением:

$$\langle T_n \{ \Sigma \} \rangle = 0 \quad (10.9)$$

В этом методе примесь считается находящейся в эффективной среде, функция Грина которой подбирается так, чтобы T -матрица рассеяния на примеси в среднем была равна нулю. При этом рассеянием парами атомов и более крупными кластерами в первом приближении пренебрегают. Усредненная функция Грина неупорядоченной системы $\langle G(E) \rangle$ в методе когерентного потенциала получается заменой энергии на комплексную величину из функции Грина для идеальной решетки. Функция Грина $\langle G(z) \rangle$ аналитична всюду, кроме линий разрезов, соответствующих примесной зоне и зоне основного кристалла. Основная характеристика спектра возбуждений системы есть плотность состояний на единицу энергии $\rho(E)$. Она определяется мнимой частью функции Грина $\langle G(z) \rangle$. На основе одночастичной плотности состояний с помощью метода когерентного потенциала можно хорошо описать энергетический спектр электронов для сплавов переходных металлов. Аналитические свойства величин, вычисляемых в одноузельном приближении когерентного потенциала, нетривиальны. Эффект рассеяния электронов вследствие неупорядоченности в методе когерентного потенциала описывается комплексной величиной, которую и называют когерентным потенциалом. Мнимая часть потенциала описывает поглощение вследствие рассеяния. При многократном рассеянии волны на произвольном ансамбле рассеивателей вводится усредненная по ансамблю волновая функция, а потенциал в уравнении Шредингера становится комплексным, поэтому с точки зрения квантовой механики в этом нет ничего необычного.

11. ФЕРРОМАГНИТНЫЕ АМОРФНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ
СПЛАВЫ

В настоящее время структура и свойства аморфных металлических сплавов изучена уже достаточно полно. Подробное описание методов получения таких сплавов, моделей их структуры, механических, электрических и магнитных свойств изложено во многих монографиях и обзорах. В этой главе мы рассмотрим самые общие магнитные свойства аморфных металлических сплавов на основе переходных металлов, а также рассмотрим магнитную структуру и свойства аморфных металлических сплавов в виде проволок.

Аморфные металлические сплавы обладают целым рядом интересных магнитных и механических свойств, что обуславливает их высокую перспективность в практическом отношении. Прежде всего, в аморфных металлических сплавах отсутствуют структурные дефекты, присущие их кристаллическим аналогам. Отсутствие дефектов структуры обуславливает высокие значения магнитной проницаемости, малые значения коэрцитивной силы и потерь на перемагничивание. Отсутствие дальнего порядка в расположении атомов обуславливает более высокое, чем у кристаллических сплавов, электрическое сопротивление. Последнее обстоятельство позволяет использовать аморфные металлические сплавы в качестве материалов для сердечников трансформаторов. Общим недостатком аморфных металлических сплавов, сдерживающих их широкое применение в современной промышленности, является то, что при высоких температурах в большинстве своем эти сплавы (кроме сплавов, используемых для создания нанокристаллических материалов) переходят в поликристаллическое состояние, что существенно ухудшает их магнитные характеристики.

В настоящее время в современной промышленности наиболее

широко используется два типа аморфных металлических сплавов на основе переходных металлов:

а) аморфные металлические сплавы на основе железа

б) аморфные металлические сплавы на основе кобальта

Аморфные металлические сплавы на основе железа, помимо перечисленных выше свойств обладают высоким положительным значением константы магнитострикции $\lambda_S \approx 30 \cdot 10^{-5}$. Напомним, что магнитострикционным эффектом называется эффект изменения размеров образца под действием внешнего магнитного поля. Положительный знак константы магнитострикции свидетельствует о том, что размеры образца увеличиваются в направлении действия внешнего магнитного поля. В свою очередь, отрицательное значение константы магнитострикции свидетельствует об уменьшении размеров образца в направлении действия внешнего магнитного поля. Высокие значения константы магнитострикции обуславливают существование в таких сплавах большой величины изменения модуля упругости под действием внешнего магнитного поля (так называемого ΔE -эффекта). Такие особенности аморфных металлических сплавов на основе железа позволяют использовать их в качестве чувствительных элементов различного рода датчиков силы, деформации, температуры, генераторов звуковых и ультразвуковых колебаний. Еще одной областью использования таких сплавов является применение их в качестве элементов управляемых магнитным полем линий задержки звуковых сигналов.

Для достижения оптимальных магнитных характеристик аморфные металлические сплавы на основе железа подвергаются специальной термомагнитной обработке. Целью проведения термомагнитной обработки является как снятие внутренних

напряжений, возникающих в процессе получения сплава, так и наведение в нем одноосной анизотропии.

В настоящее время одним из наиболее широко используемых в промышленности аморфных металлических сплавов на основе железа является сплав состава $Fe_{81.5}B_{13.5}Si_3 C_2$. Данный сплав, прошедший специальную термомагнитную обработку обладает высокими значениями начальной магнитной проницаемости ($\mu_H \sim 10000$), намагниченности насыщения ($M_s \approx 2 \cdot 10^6$ А/м), константы магнитострикции ($\lambda_s \approx 30 \cdot 10^{-6}$) и малой коэрцитивной силой ($H_c \approx 2 \div 5$ А/м). Вместе с тем, высокое значение константы магнитострикции ведет к росту уровня внутренних напряжений в аморфных металлических сплавах на основе железа.

В аморфных металлических сплавах на основе кобальта константа магнитострикции имеет отрицательное значение, но ее абсолютная величина примерно на порядок меньше ($\lambda_s \approx (1-3) \cdot 10^{-7}$), чем у аморфных металлических сплавов на основе железа. Как следствие этого, уровень внутренних закалочных напряжений у аморфных металлических сплавов на основе кобальта крайне незначителен, а их начальная и максимальная магнитные проницаемости существенно выше, чем у сплавов на основе железа. В последнее десятилетие обнаружено, что аморфные металлические сплавы на основе кобальта обладают значительной величиной эффекта магнитоимпеданса, (т.е. изменением электрического импеданса сплава под действием внешнего магнитного поля). Одним из наиболее применяемых в настоящее время аморфных металлических сплавов на основе кобальта является сплав состава $Fe_4Co_{67}Mo_{1.5}Si_{16.5}B_{11}$ (*Vitrovac 6025 Z*). Максимальная магнитная проницаемость этого сплава достигает

значений $\mu_{max} \approx 100000$, величина индукции насыщения B_s составляет 0,55 Тл, а остаточная индукция составляет 80 ÷ 90% от величины индукции насыщения. Величина изменения импеданса в магнитном поле у сплава *Vitrovac 6025 Z* превышает 100%, что позволяет использовать этот сплав в качестве чувствительного элемента датчиков магнитного поля.

11.1. Аморфные металлические проволоки

В последнее десятилетие, благодаря развитию технологии получения аморфных металлических сплавов, удалось получить принципиально новый вид аморфных материалов – аморфные металлические проволоки. Полученные, как правило, вытягиванием из расплава, аморфные металлические проволоки обладают необычной магнитной доменной структурой, что во многом определяет их магнитные, магнитоупругие и магнитоимпедансные свойства. Остановимся на этом вопросе подробнее.

Принципиально магнитная доменная структура аморфных металлических сплавов в виде проволок диаметром несколько десятков и сотен микрометров определяется величиной константы магнитострикции таких сплавов. В настоящее время считается доказанным, что независимо от знака константы магнитострикции, их магнитная доменная структуры состоит из двух областей (рис.11.1):

1) Из ядра проволоки, в которой намагниченность ориентирована вдоль длины проволоки. Если длина проволоки достаточно велика, и составляет 01 ÷ 02 м, то считается, что ядро проволоки находится в однодоменном состоянии. При этом

намагничивание ядра проволоки осуществляется, в зависимости от длины образца, либо одним, либо несколькими скачками Баркгаузена.

2) Из приповерхностной области, в которой намагниченность ориентирована либо циркулярно (если величина константы магнитострикции отрицательна, как у аморфных металлических проволок на основе кобальта), либо радиально (если константа магнитострикции положительна, как у аморфных металлических проволок на основе железа).

Неоднородность магнитной доменной структуры проволок обусловлена технологией их получения. Различная скорость охлаждения серединной и приповерхностной областей проволоки в процессе быстрого охлаждения материала приводит к тому, что в ядре проволоки преобладают растягивающие напряжения, ориентированные вдоль длины микропроволоки. В приповерхностной области микропроволоки основную роль играют сжимающие напряжения. В связи с этим распределение намагниченности в ядре проволоки зависит от того, каков знак магнитострикции образца.

В аморфных металлических микропроводах на основе железа величина магнитострикции $\lambda_s > 0$. Поэтому действие сжимающих напряжений в приповерхностной области микропроволоки приводит к радиальному распределению намагниченности (рис. 11.1а).

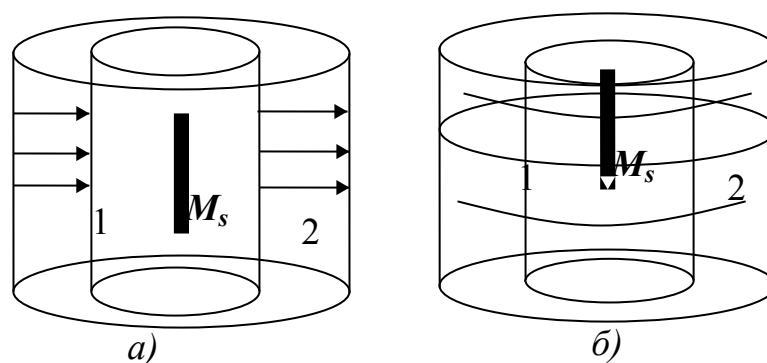


Рис.11.1. Распределение намагниченности в аморфной ферромагнитной проволоке. Радиальное (а), «бамбукообразное» (б). 1 – ядро, 2 – приповерхностная область.

В аморфных металлических микропроводах на основе кобальта величина магнитострикции $\lambda_s < 0$. Поэтому действие сжимающих напряжений в приповерхностной области микропровода приводит к тому, что намагниченность стремится ориентироваться в плоскости приповерхностной области. При этом минимуму энергии соответствует так называемая “бамбукообразная” доменная структура (рис.11.1б).

Если проволока достаточно короткая (ее длина меньше, чем 0,07-0.1 м), то распределение намагниченности на концах ядра проволоки может отличаться от распределения представленного на рис. 11.1(а,б), что может быть связано с большой ролью размагничивающих полей от ядра проволоки. При этом на концах ядра проволоки, возникают замыкающие домены, намагниченность в которых ориентирована противоположно намагниченности основной части ядра проволоки. Подобного рода домены обратной намагниченности играют основную роль при перемагничивании ядра проволоки. Именно их скачкообразное продвижение доменных границ в относительно слабых магнитных полях определяет

основные магнитные параметры аморфных металлических проволок, таких как остаточная намагниченность, (остаточная индукция), коэрцитивная сила, начальная магнитная проницаемость.

Рассмотрим подробнее магнитные и магнитоупругие свойства аморфных металлических проволок. При исследовании процессов перемагничивания аморфных металлических проволок было установлено, что в слабых магнитных полях ($H \approx 10 \div 40 \text{ А/м}$) происходит перемагничивание ядра микропровода. Как правило, перестройка доменной структуры ядра проволок происходит одним или несколькими большими скачками Баркгаузена, что приводит к резкому возрастанию намагниченности проволоки. Процесс перемагничивания в ядре начинается с продвижения существующих на его краях замыкающих доменов с противоположной ориентацией намагниченности. Чем больше длина проволоки, тем меньше объем замыкающих доменов и тем больше изменение намагниченности образца за счет скачкообразного смещения доменных границ.

В более сильных внешних магнитных полях ($H > 10 \div 40 \text{ А/м}$) происходит процесс намагничивания приповерхностной области проволок, который осуществляется путем поворота намагниченности вдоль направления действия магнитного поля.

По величине остаточной индукции (остаточной намагниченности) проволоки B_r можно определить радиус ее ядра r исходя из следующего соотношения:

$$B_r / B_s = r^2 / R^2 \quad (11.1)$$

где B_s – индукция насыщения проволоки, R – радиус проволоки. Как следует из соотношения (1), чем больше радиус ядра проволоки, тем больше ее остаточная индукция. Величина остаточной индукции

проволоки является функцией ее длины L . Как показывают расчеты, в достаточно коротких (длиной менее 0,1 м) проволоках хорошо выполняется следующая зависимость:

$$B_r \approx L^2 \quad (11.2)$$

Такое поведение зависимости $B_r(L)$ обусловлено ростом величины размагничивающего фактора N ядра проволоки при уменьшении ее длины L . Величину N можно записать в следующем виде:

$$N = \frac{4r^2}{L^2} \left[\ln\left(\frac{L}{r}\right) - 1 \right] \quad (11.3)$$

Отметим, что если длина проволоки мала (0,01 ÷ 0,03 м), то ядро проволоки имеет многодоменную структуру. При этом перемагничивание ядра проволоки осуществляется смещением многочисленных доменных границ, что приводит к уменьшению величины ее остаточной индукции. Отметим, что изменение температуры в процессе измерений оказывает значительное влияние на процесс перестройки доменной структуры проволок. Так при уменьшении температуры образца, величина изменения намагниченности в ядре проволоки, происходящая посредством одного или нескольких скачков Баркгаузена, возрастает.

Зависимость скорости распространения доменной границы V в ядре достаточно длинной проволоки от амплитуды действующего магнитного поля, направленного вдоль ее длины может быть описана следующим соотношением:

$$V = g(H - H_0) \quad (11.4)$$

где H_0 – поле начала движения доменной границы, $g=2M_s / \beta$ – подвижность доменной границы, определяемая механизмом

рассеяния энергии при движении доменной границы, β - коэффициент затухания вихревых токов, M_s - намагниченность насыщения исследованных образцов. Установлено, что скорость движения доменной границы в ядре микропроволоки возрастает при уменьшении его диаметра.

Влияние внешних упругих напряжений на ферромагнитные сплавы тем значительнее, чем выше абсолютное значение их константы магнитострикции λ_s . В связи с этим, наибольшее влияние внешние упругие напряжения оказывают на магнитные свойства аморфных металлических проволок на основе железа, т.к. абсолютное значение константы магнитострикции λ_s у них составляет $30 \cdot 10^{-6}$. Напомним, что у аморфных металлических сплавов на основе кобальта абсолютная величина константы магнитострикции насыщения λ_s не превышает значений $(1 \div 3) \cdot 10^{-7}$.

Кратко рассмотрим, как влияют внешние упругие деформации на магнитные свойства аморфных металлических проволок на основе железа. Одним из наиболее исследуемых в настоящее время аморфных металлических сплавов на основе железа в виде проволок является сплав состава $Fe_{77.5}Si_{7.5}B_{15}$. В связи с этим, в ряде научных работ было проведено исследование влияния внешних упругих деформации на магнитные свойства этого сплава, предварительно прошедшего термомагнитную обработку. Магнитное поле в процессе термомагнитной обработки прикладывалось перпендикулярно длине исследуемых образцов. Целью проведения термомагнитной обработки исследуемых аморфных проволок являлось как снятие внутренних закалочных деформаций, так и наведение в них одноосной анизотропии с осью легкого намагничивания, ориентированной перпендикулярно длине

проволоки. В ходе проведенных исследований было установлено, что величина изменения намагниченности за счет возникновения скачка Баркгаузена возрастает с увеличением значения упругих растягивающих деформаций. При этом считается, что величина коэрцитивной силы проволок H_c возрастает при увеличении растягивающих напряжений σ . Эмпирически было получено следующее соотношение между величинами H_c и σ :

$$H_c \approx \sigma^{1/2} \quad (11.5)$$

Подобная зависимость справедлива только для значений внешних напряжений, которые по величине своей больше, чем внутренние закалочные напряжения. В самом общем случае, величина внешнего магнитного поля, при котором происходит скачек Баркгаузена в ядре проволоки должно быть пропорциональным энергии, необходимой для формирования доменной границы, участвующей в таком скачке Баркгаузена:

$$H_c \approx \gamma \approx [1.5\lambda_s A(\sigma + \sigma_{вн})]^{1/2} / \cos(\alpha) \quad (11.6)$$

где A - параметр обменного взаимодействия, $\sigma_{вн}$ - величина внутренних напряжений, α - угол между намагниченностью в домене и аксиальным направлением.

Упругие деформации кручения, также оказывают значительное влияние на характер процессов перестройки доменной структуры. Экспериментально установлено, что чем больше величина упругой деформации (напряжения) кручения аморфных металлических проволок, тем большее значение имеет их величина коэрцитивной силы. При этом наводимая в процессе деформации кручения проволоки анизотропия ориентирована под углом 45° по

отношению к ее длине. Величину константы наводимой деформацией кручения анизотропии K_t можно записать в виде:

$$K_t = \frac{3}{2} \lambda_s (G \xi r + \sigma_r) \quad (11.7)$$

где G - модуль сдвига, ξ - деформация кручения, приходящаяся на единицу длины проволоки, r - расстояние от точки измерения анизотропии до оси проволоки, σ_r — величина внутренних напряжений, ориентированных в радиальном направлении. Как показывают результаты проведенных исследований, деформация кручения наводит в образцах неоднородное распределение анизотропии, что приводит к неоднородному распределению намагниченности по толщине проволоки.

Изгибные деформации также значительно влияют на магнитные свойства аморфных проволок на основе железа. В ряде научных работ показано, что при скручивании достаточно длинных проволок в тороид с различным радиусом кривизны R_c величина скачка Баркгаузена в ядре проволоки уменьшается с уменьшением ее радиуса кривизны.

Аморфные металлические проволоки на основе железа обладают высоким значением ΔE - эффекта. Характер поведения модуля упругости в магнитном поле E_H аморфной металлической проволоки на основе железа во многом определяется процессами перестройки доменной структуры таких образцов.

Как показывают проведенные для отожженных в магнитном поле или под действием электрического тока проволок справедливо следующее выражение для модуля упругости:

$$\frac{E_H}{E_s} = \left[1 + \frac{\lambda_s^2 E_s F(\theta, H, \sigma)}{K} \right]^{-1} \quad (11.8)$$

где E_s - модуль упругости насыщения, θ - ориентация оси легкого намагничивания проволоки относительно H и σ , $0 \leq F \leq 9/2$. Наибольшего значения величина ΔE - эффекта будет достигать при перпендикулярной ориентации оси легкого намагничивания приповерхностной области проволоки и длины образца.

В заключение отметим, что для аморфных металлических проволок на основе железа характерен эффект Маттеучи, который заключается в возникновении на концах проволоки разности потенциалов при изменении распределения намагниченности под действием деформаций кручения или высокочастотного магнитного поля.

Магнитоимпедансные свойства аморфных металлических проволок на основе кобальта будут рассмотрены в разделе, посвященном эффекту гигантского магнитоимпеданса.

12. МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ

В последнее десятилетие ускоренными темпами развиваются принципиально новые методы получения металлических сплавов путем их быстрой закалки из жидкого состояния. При этом конечным продуктом является тонкая лента. Различные методы закалки расплава основаны на создании контакта струи расплава с массивным быстровращающимся теплоприемником. Такой метод обеспечивает сверхбыструю закалку расплава со скоростью порядка 10^6 °C/сек. В зависимости от состава закаливаемых сплавов можно

получать прецизионные металлические материалы, находящиеся в трех структурных состояниях: микрокристаллическом (размер кристаллического зерна 1 – 10 мкм), нанокристаллическом (размер кристаллического зерна 10 - 100 нм) и аморфном.

Аморфные и микрокристаллические сплавы – это новые классы магнитомягких металлических сплавов, получаемых в виде тонких лент. Быстрозакаленные нанокристаллические сплавы могут являться как магнитомягкими материалами, если они получены в результате термической обработки магнитомягких аморфных металлических сплавов, так и магнито жесткими материалами. Последнее происходит в том случае, если такие сплавы получают закалкой из расплава в виде мелкодисперсных гранул или чешуек, состоящих из зерен наноразмерного диапазона. Такие сплавы используют для изготовления постоянных магнитов с высокими значениями коэрцитивной силы и остаточной намагниченности (например, постоянных магнитов на основе сплавов *Fe-Nd-B*). В свою очередь, магнитомягкие нанокристаллические сплавы обладают высокими значениями магнитной проницаемости и очень малыми значениями коэрцитивной силы. Поэтому они являются одними из самых перспективных материалов с точки зрения замены ими сплавов системы *Fe-Si*.

Свойства нанокристаллических металлических материалов будут рассмотрены в следующих главах учебного пособия. В настоящей главе будут рассмотрены особенности строения и свойства микрокристаллических металлических сплавов.

Сначала выясним, почему метод получения микрокристаллических сплавов путем быстрой закалки из расплава является более перспективным, чем традиционные

металлургические методы получения металлических сплавов. Применение быстрой закалки кристаллических магнитомягких металлических сплавов на основе $Fe-Si$ и $Fe-Si-Al$ (сендаст) позволяет решить проблему низкой технологической пластичности и высокой хрупкости этих металлических материалов.

Металлический сплав $Fe-Si$ (5-6,5% Si по массе) среди других электротехнических сталей обладает наилучшими магнитными свойствами. Это связано с тем, что его константа магнитострикции λ_S близка к нулю. Как следствие этого у сплава $Fe-6,5\% Si$ низкий уровень энергии внутренних напряжений, малая величина коэрцитивной силы и низкие потери на перемагничивание.

У металлического сплава $Fe-Si-Al$ значения близкие к нулю имеют как константа магнитострикции λ_S , так и константа кристаллографической анизотропии K . При этом этот сплав обладает повышенной твердостью и сопротивлением к истиранию. Поэтому сплав сендаст является идеальным материалом для создания головок магнитной аудио- и видеозаписи.

Повышение технологической пластичности металлических сплавов, полученных закалкой из расплава по сравнению с металлическими сплавами, полученными по традиционной металлургической технологии, связано с их мелким размером зерна (5-10 мкм). Другими важными факторами, повышающими пластичность быстрозакаленных микрокристаллических материалов, является уменьшение их химической неоднородности и уменьшение степени дальнего порядка.

Следует отметить, что сверхбыстрая закалка может быть весьма полезной для формирования комплекса физико-механических свойств металлических сплавов, для которых

проблема пластичности не является актуальной. К таким материалам относятся высоконикелевые пермаллои (сплавы системы $Fe-Ni$, содержанием никеля от 70 до 80 атомных процентов). Получение микрокристаллических пермаллоев методом быстрой закалки повышает их твердость, а также уменьшает размеры их магнитных доменов (средний размер доменов D и величина кристаллического зерна d связана соотношением $D \sim d^2$). Последнее обстоятельство приводит к уменьшению потерь на перемагничивание этих сплавов.

В общем случае, можно перечислить достаточно большое количество металлических материалов, в которых процесс уменьшения кристаллического зерна, связанный с быстрой закалкой из расплава, влияет на физические свойства получаемых сплавов. Среди таких сплавов необходимо, помимо ранее приведенных, отметить сплавы системы $Fe-Co$ (пермендюр), и сплавы системы $Fe-Al$ (альфер).

12.1. Экспериментальные данные по получению микрокристаллических сплавов

Как следует из анализа экспериментальных данных, величина размера зерна d однофазных металлических сплавов, полученных при скорости охлаждения расплава 10^6 °C/сек не превышает 1-10 мкм. Такая величина зерна намного меньше, чем размер зерна, который можно получить в результате процесса перекристаллизации металлических сплавов, полученных в ходе полиморфного превращения. Сходное по размеру с кристаллическое зерно может быть получено только при технологии получения, включающей в себя неоднократную пластическую деформацию в

сочетании с термическими обработками металлических сплавов. Но при такой технологии значительно возрастает величина кристаллографической анизотропии получившейся текстуры, что приводит к ухудшению магнитомягких свойств металлических сплавов.

Еще одной проблемой, связанной с получением металлических сплавов с малым размером кристаллического зерна, является проблема их однородного размера. Как отмечалось выше, размер зерна зависит от нахождения кристаллитов в области получаемого металлического слитка. В местах контакта с охлаждаемым массивным теплоприемником (приповерхностная область быстрозакаленного микрокристаллического металлического сплава) размер зерна более мелкий, чем в среднем по объему металлической ленты. Следует также учесть, что контакт расплава с охлаждающей поверхностью теплоприемника неидеальный, из-за захвата газовых пузырьков поверхностью расплава. В местах образования газовых пузырьков теплоотвод не такой интенсивный, и размер зерен в таких областях значительно больше, по сравнению с другими участками поверхности быстрозакаленного сплава.

В глубине от поверхности быстрозакаленного сплава, соприкасающегося с массивным теплоотводом, кристаллические зерна металлического сплава более крупные. Имеется направление, близкое к нормали поверхности ленты, вдоль которого зерна имеют наибольший размер (несколько десятков микрон). В то же время поперечный размер таких зерен весьма незначителен (достигает всего лишь нескольких микрон).

При закалке металлических сплавов из расплава достигаются гораздо более высокие скорости охлаждения металлического

расплава, чем при традиционных металлургических методах получения металлических сплавов. Повышением скорости охлаждения расплава может быть объяснено и измельчение зерна в различных зонах сплава. Так, размер зерна металлического сплава в области столбчатых кристаллитов связан со скоростью охлаждения расплава $V_{ост}$ следующим соотношением:

$$d = C / V_{ост}^b$$

где C и b – эмпирические константы для данного состава, $b \sim 1$ (причем параметр b определяется, тем в какой области находятся кристаллиты).

12.2. Факторы, определяющие размер зерна в процессе быстрой закалки из расплава

Факторы, определяющие величину размера зерна в зоне мелких равноосных кристаллитов, могут быть определены в рамках следующей модели.

Так как зона мелких равноосных кристаллитов у быстрозакаленного металлического сплава очень узкая, то в ее пределах можно температуру кристаллизации считать постоянной. Будем также считать, что в изотермических условиях скорость зарождения центров кристаллизации n и линейная скорость роста кристаллитов v остаются постоянными в течение всего процесса кристаллизации. При этом в приближении сферической формы зерна, его размер d связан с величинами v и n следующим соотношением:

$$d = 1.29 \left[\frac{v}{n} \right]^{1/4} \quad (12.1)$$

Из соотношения (12.1) следует, что величина зерна тем больше, чем быстрее растут кристаллиты в расплаве, и чем меньше их образуется в единичном объеме в единицу времени. Часто считают, что при высоких скоростях охлаждения рост кристаллических зародышей контролируется процессом диффузии растворенного элемента в жидкости. В этом случае, зависимость размера образующихся кристаллитов от времени кристаллизации τ имеет вид:

$$d = \beta(D\tau)^{1/2} \quad (12.2)$$

где β – коэффициент, зависящий от состава сплава и вида диаграммы фазового равновесия, D – коэффициент диффузии растворенного элемента в расплаве.

Увеличение степени переохлаждения расплава на величину $\Delta T = T_m - T$ (T_m – температура плавления) влияет на скорость образования центров кристаллизации и скорость роста кристаллитов одностипно – оба параметра с увеличением переохлаждения изменяются по кривой с максимумом (рис.12.1). Восходящий участок обеих кривых связывают с увеличением термодинамического стимула кристаллизации, а нисходящий – с уменьшением диффузионной подвижности атомов.

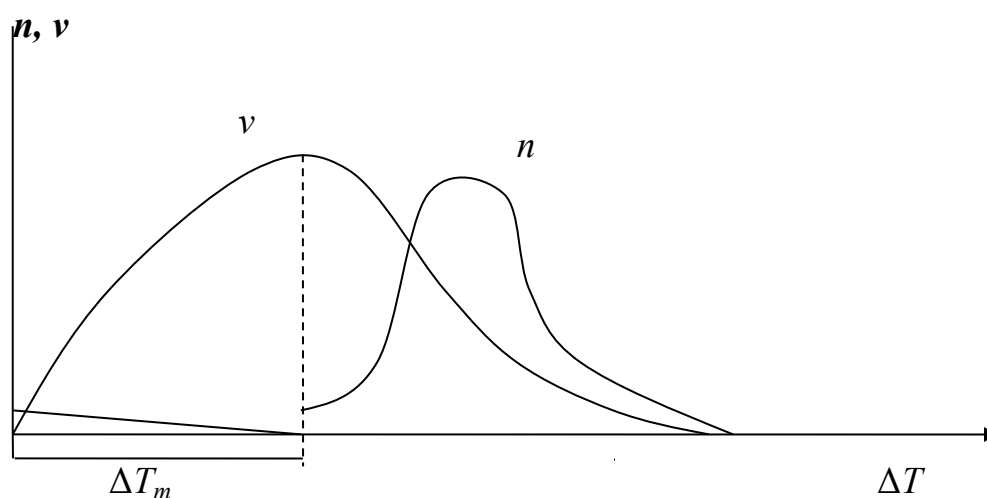


Рис.12.1. Схематичное изображение зависимости скорости образования центров кристаллизации n и линейной скорости роста кристаллитов v от степени переохлаждения ΔT (так называемые кривые Таммана).

Скорость зарождения центров кристаллизации пропорциональна произведению вероятности флуктуационного появления зародыша критического размера W_1 и вероятности присоединения к критическому зародышу атома из расплава W_2 :

$$W_1 \approx \exp\left[-\frac{\Delta G_{cr}}{kT}\right] \quad (12.3)$$

где ΔG_{cr} - работа, необходимая для образования зародыша критического размера, k – постоянная Больцмана. Величина ΔG_{cr} определяется степенью переохлаждения расплава:

$$\Delta G_{cr} = \frac{AkT_m^3}{\Delta T^2} \quad (12.4)$$

где $A=16\pi\gamma^3V_m^2/(3kT_mQ^2)$ – безразмерный параметр порядка единицы, практически не зависящий от температуры, γ - удельная поверхностная энергия кристалла в расплаве, Q – теплота необходимая для кристаллизации одного моля расплава, V_m – объем, приходящийся на один моль расплава.

Величина W_2 , характеризующая диффузионную подвижность атом связана с энергией активации U процесса диффузии в расплаве:

$$W_2 \approx \exp\left[-\frac{U}{kT}\right] \quad (12.5)$$

Таким образом:

$$n \approx \exp\left[-\frac{U}{kT}\right] \cdot \exp\left[-\frac{AT_m^3}{T\Delta T^2}\right] \quad (12.6)$$

Согласно выражению (12.6) скорость зарождения центров кристаллизации с ростом переохлаждения величина n сначала увеличивается, достигает максимума, а затем уменьшается до нуля (поскольку с ростом ΔT уменьшается T). Непосредственно вблизи температуры плавления имеется область переохлаждения, в которой скорость зарождения близка к нулю.

При любой степени переохлаждения расплава для металлов, которым свойственна низкая величина энтропии плавления, характерна атомно - шероховатая поверхность образовавшихся зародышей кристаллизации. Такая поверхность позволяет расти кристаллу по механизму так называемого нормального роста в направлении перпендикулярном поверхности, за счет присоединения атомов расплава к любым точкам поверхности кристалла. Скорость нормального роста кристалла v определяется величиной произведения среднего межатомного расстояния d на разность частоты присоединения атома к кристаллу:

$$f_{np} = f_0 \exp\left[-\frac{U}{kT}\right] \quad (12.7)$$

и частоты отрыва от него:

$$f_{omp} = f_0 \exp\left[-\frac{U + \Delta G}{kT}\right] \quad (12.8)$$

где f_0 – частота колебаний атомов. Различие в величинах частот f_{np} и f_{omp} связано с тем, что для отрыва от кристалла атом должен преодолеть более глубокий потенциальный барьер, чем в случае своего присоединения к кристаллу. Величина ΔG представляет собой выигрыш в свободной энергии при присоединении атома к образовавшемуся кристаллу, приходящийся на один атом:

$$\Delta G = \frac{\Delta S \Delta T}{N_A} \quad (12.9)$$

где ΔS – энтропия плавления кристалла, N_A – число Авогадро. Если степень переохлаждения расплава мала, то $\Delta G \ll kT$. Введем параметр:

$$D = g^2 f_0 \exp\left[-\frac{U}{kT}\right]$$

который представляет собой коэффициент диффузии атомов в расплаве, получим следующее выражение для скорости нормального роста кристаллов:

$$v = \frac{D \Delta G}{gkT} \quad (12.10)$$

Выражение (12.10) можно переписать в более простом виде:

$$v = \mu \Delta T \quad (12.11)$$

где $\mu = D \Delta S / gkN_A T$ – кинетический коэффициент.

Учитывая вышеизложенное, выражение для отношения v/n можно записать в следующем виде:

$$\frac{v}{n} \approx \exp\left[-\frac{AT_m^3}{T \Delta T^2}\right] \left[1 - \exp\left[-\frac{\alpha \Delta T}{T}\right]\right] \quad (12.12)$$

где $\alpha = Q / N_A k T_m$ – безразмерный параметр порядка единицы. С понижением температуры расплава ниже температуры плавления T_m (т.е. при увеличении степени переохлаждения ΔT) отношение v/n также уменьшается. Таким образом, с увеличением степени переохлаждения расплава размер кристаллического зерна d уменьшается.

12.3. Свойства быстрозакаленного микрокристаллического сплава типа сендаст

Сплавами типа сендаст называются металлические сплавы системы $Fe-Si-Al$ с 9-10 % Si и 5-6 % Al . Как отмечалось выше, у таких сплавов близкие к нулю значения констант кристаллографической магнитной анизотропии K и магнитострикции λ_s , что обуславливает их высокие магнитомягкие свойства. Величина начальной магнитной проницаемости таких сплавов μ_n может достигать значений 20000-30000, максимальное значение дифференциальной магнитной проницаемости $\mu_{max}=100000-120000$, а величина коэрцитивной силы H_c может быть меньше, чем 1 А/м. Сплав сендаст обладает высоким значением твердости (400–600 HV) и износостойкостью. Недостатком сплавов такого типа, полученных методами традиционной металлургии, является их высокая хрупкость и чрезвычайно низкая пластичность. Кроме того, методами традиционной металлургии практически невозможно получить такие сплавы в виде тонкой ленты.

Сравнительно недавно стало возможно получать методом быстрой закалки из расплава ленты из сендаста, имеющие микрокристаллическую структуру. В микрокристаллическом состоянии сплав сендаст обладает достаточно высокой пластичностью, а уровень магнитных характеристик не уступает сплаву, полученному по традиционной технологии.

Для микрокристаллических сплавов типа сендаст, характерны особенности дефектной структуры, которые не наблюдаются у таких сплавов, полученных методами традиционной металлургии. Дефекты строения в микрокристаллических сплавах можно разделить на две группы:

1. Дефекты, связанные с избыточной плотностью вакансий

2. Дефекты, связанные с напряжениями, возникающими в процессе закалки из расплава.

Особенностью быстрозакаленного микрокристаллического сплава сендаст является высокая плотность дислокационных петель ($\sim 10^{11}$ мм⁻³) и микропор (вакансионных кластеров) малых размеров (размером 0, 1 мкм и меньше). Дефекты неоднородно расположены по всему объему отдельного кристаллита. Размер дислокационных петель изменяется от 20 до 60 нм, при этом он возрастает при приближении к границам зерна. Этот факт отражает тенденцию направленного движения избыточных вакансий из объема зерна к его свободным поверхностям. Отличительной чертой дислокационных петель в быстрозакаленном микрокристаллическом сплаве сендаст является их высокая термическая стабильность. При повышении температуры термической обработки их концентрация сначала возрастает, а затем уменьшается. Размер дислокационных петель при повышении температуры термической обработки сплава сендаст значительно возрастает. Увеличение плотности дислокаций при низкотемпературной обработке сплава можно связать с их образованием за счет избыточных вакансий, образовавшихся в результате быстрой закалки сплава из расплава.

Плотность вакансионных кластеров возрастает по мере перехода от срединных областей ленты к ее поверхностным областям. При проведении термической обработки при высоких температурах размер вакансионных кластеров начинает возрастать, а их плотность – уменьшаться. При этом изменяется и форма вакансионных кластеров. Если до проведения термической обработки их форма близка к сферической, то после проведения термической обработки кластеры вытягиваются вдоль границ зерен.

Рост вакансионных кластеров при термической обработке при сравнительно высоких температурах способствует стабилизации размеров зерен в быстрозакаленном микрокристаллическом сплаве.

При скорости закалки 10^6 °C/сек, возникающие в сплаве локальные внутренние напряжения очень велики. Это приводит к протеканию процессов локальной пластической деформации и к созданию широкого спектра дислокационных структур (геликоидальные дислокации, дислокации, расположенные перпендикулярно плоскости границ зерен, неупорядоченные дислокационные скопления и т.д.). При термической обработке быстрозакаленного сплава происходят процессы релаксации дислокационной структуры, уменьшается плотность дислокаций. Угол разориентировки субзерен возрастает до нескольких градусов, протекает процесс фрагментации микрокристаллических зерен. Основным механизмом релаксации дислокационной структуры является переползание дислокаций и их последующая аннигиляция.

Средний размер зерна на поверхности быстрозакаленного сплава составляет 2-15 мкм в зависимости от толщины получаемой ленты. При этом размер зерна возрастает с ростом толщины получаемой ленты. В центре ленты и на поверхности, которая не контактировала с теплоприемником, размер зерна больше, чем на контактной стороне сплава. Характерной особенностью быстрозакаленных сплавов является их столбчатая кристаллическая структура с ориентацией осей кристаллитов примерно на угол 20° в направлении движения ленты при сходе с диска теплоприемника. Такая особенность в ориентации осей кристаллитов обусловлена направлением движения фронта кристаллизации от контактной поверхности ленты, которое отклонено от перпендикуляра к

плоскости ленты примерно на 20° . Структурные исследования показали, что в сендасте столбчатые кристаллиты растут вдоль кристаллографического направления $\langle 100 \rangle$. Особенностью кристаллической структуры сендаста, является наличие у него ячеистой субструктуры двух типов. Первый тип ячеек - это ячейки, вытянутые вдоль оси, отклоненной от перпендикуляра к плоскости ленты на угол 20° . т.е. наклон таких ячеек соответствует оси кристаллографической текстуры быстрозакаленного сплава. Второй тип ячеек – это веерообразно расположенные ячейки, сходящиеся в одно место, которое расположено на свободной поверхности ленты. Уменьшение толщины ленты приводит как к измельчению ячеистой субструктуры, так и к уменьшению числа ячеек второго типа. При этом, когда толщина сплава становится меньше, чем 15 мкм второй тип ячеек исчезает.

Микроструктура быстрозакаленного сплава сендаст изменяется при проведении термической обработки. Росту размера кристаллических зерен в широком диапазоне температур обработки (примерно до 900°C – интервал замороженного роста кристаллитов) препятствует наличие высокой плотности дислокационных петель и вакансионных кластеров на границах зерен. Высокая плотность дефектов на границах зерен препятствует протеканию диффузионных процессов, увеличению подвижности границ зерен и, соответственно, изменению кристаллической структуры.

При температурах обработки выше $900-1000^\circ\text{C}$ подвижность границ зерен кристаллитов возрастает. Как следствие этого примерно на порядок (примерно от 10 мкм до 100 мкм) возрастает величина кристаллического зерна. При этом наблюдается преимущественно рост тех зерен, которые ориентированы

плоскостью $\{110\}$ параллельно поверхности ленты. Такой избирательный рост зерен близок по своей природе к процессу вторичной рекристаллизации, который характерен для деформируемых прокаткой поликристаллических металлических сплавов. Роль ингибиторной фазы в данном случае играют вакансионные кластеры, плотность которых уменьшается в процессе избирательного роста кристаллических зерен. Отметим, что при высокотемпературной обработке исчезает и ячеистая субструктура сплава. Описанные выше процессы приводят к усилению химической однородности сплава, что положительно влияет на его магнитные свойства

Изменения магнитных свойств сендаста при увеличении температуры его термической обработки связаны с протеканием релаксационных процессов. Можно выделить три температурных этапа в изменении магнитных свойств сплава.

При температурах термической обработки меньших $500-550^{\circ}\text{C}$, изменения в магнитных свойствах быстрозакаленного сендаста незначительны. Значительных изменений в кристаллической структуре сендаста при таких температурах обработки не происходит из-за высокой плотности дефектов на границах кристаллитов. Уровень внутренних напряжений также практически не изменяется. В результате этого не улучшается и химическая однородность сплава.

В интервале температур термической обработки быстрозакаленного сплава сендаст $600 - 850^{\circ}\text{C}$ наблюдается значительное улучшение его магнитомягких свойств. Как отмечалось выше, такое улучшение обусловлено уменьшением плотности дислокационных петель, на которых закрепляются

доменные границы сплава. Улучшается и химическая однородность сплава, что приводит к снижению уровня внутренних напряжений, и как следствие этого, также к улучшению магнитомягких характеристик сплава.

Так как для быстрозакаленного сплава сендаст характерна высокая термическая устойчивость размера кристаллических зерен к росту температуры термической обработки, то изменения магнитных характеристик на первом и втором этапе происходят в условиях, когда размеры кристаллических зерен изменяются незначительно. Следовательно, изменения в магнитных свойствах у быстрозакаленного сплава сендаст не связаны с изменением размеров его кристаллических зерен

При высоких температурах термической обработки сендаста (850 – 1100⁰С) его магнитомягкие характеристики сначала улучшаются, а затем выходят на насыщение. На этом этапе происходит интенсивный рост кристаллических зерен (размер зерна становится равным 100 – 120 мкм), что приводит к завершению процессов выравнивания химического состава и уменьшения плотности дефектов.

Скорость охлаждения нагретого до высоких температур в результате обработки сплава также оказывает значительное влияние на его магнитные характеристики. Экспериментально установлено что, чем ниже скорость охлаждения сплава, тем лучше его магнитомягкие характеристики. При высоких скоростях охлаждения, больших, чем 10³ ⁰С/час происходит значительное увеличение коэрцитивной силы сплава. Экспериментально полученные результаты по влиянию скорости охлаждения обработанного при высоких температурах быстрозакаленного сплава

сендаст на его магнитные характеристики пока не получили адекватного объяснения.

Сплав сендаст, полученный традиционными металлургическими методами, обладает высокой склонностью к хрупкому разрушению. Для этого сплава характерным является существование высокого температурного интервала хладноломкости или как его еще называют температурного интервала вязко – хрупкого перехода. Чем выше значение температуры вязко - хрупкого перехода, тем более хрупким является материал. У микрористаллического сплава сендаст, полученного быстрой закалкой из расплава, пластичность имеет достаточно высокий уровень, что позволяет подвергать его механической обработке при изготовлении магнитных головок.

Связь между величиной зерна d и пределом текучести сплава σ_t описывается законом Холла – Петча:

$$\sigma_t = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (12.13)$$

где σ_0 - напряжение трения решетки, препятствующее движению дислокаций в кристаллической решетке, k – константа, показывающая, насколько эффективно границы зерен сопротивляются процессам пластического течения. Микротвердость H связана с пределом текучести σ_t следующим эмпирическим соотношением:

$$H \approx 3\sigma_t \quad (12.14)$$

Таким образом, закон Холла - Петча можно переписать в виде:

$$H = H_0 + k'd^{-1/2} \quad (12.15)$$

где H_0 и k' – постоянные величины.

Экспериментальные результаты показывают, что зависимости

(12.14) и (12.15) хорошо выполняются, если размер кристаллического зерна больше нескольких десятков нанометров. Таким образом, у микрокристаллических и поликристаллических металлических сплавов уменьшение размера зерна приводит к увеличению их микротвердости. Так как быстрозакаленный сплав сендаст обладает значительно меньшими размерами кристаллических зерен, чем аналогичный сплав, полученный традиционными металлургическими методами, то и его микротвердость будет значительно более высокой.

Вторым фактором, способствующим повышению технологической пластичности быстрозакаленного сплава сендаст, является его высокая химическая однородность. Высокая химическая однородность препятствует образованию микротрещин при получении лент методом быстрой закалки и как следствие этого, также увеличивает пластичность сплава.

12.4. Структура и свойства микрокристаллических сплавов системы железо-кремний

Одними из наиболее широко используемых в современной промышленности магнитомягких материалов являются сплавы железа с кремнием, полученные традиционными металлургическими методами. Добавка небольшого количества кремния к чистому железу приводит к увеличению его начальной магнитной проницаемости и росту электрического сопротивления. Увеличение электрического сопротивления особенно важно при использовании $FeSi$ в качестве сердечников трансформаторов, где они перемагничиваются внешними высокочастотными магнитными

полями. При таком перемагничивании, в ферромагнитном сердечнике индуцируются вихревые токи, которые увеличивают потери на перемагничивание. Рост электрического сопротивления приводит к снижению потерь на вихревые токи.

Для достижения высоких значений магнитной проницаемости сплава необходимо, чтобы его константа магнитострикции и константа кристаллографической анизотропии принимали как можно меньшие значения. При комнатных температурах монокристалл *Fe* имеет ОЦК – решетку. Значения констант магнитострикции монокристалла железа вдоль кристаллографических осей [001], [010] и [100] одинаковы и составляют примерно $21 \cdot 10^{-6}$. С ростом содержания *Si* до 5-6,5% по массе величины констант магнитострикции по всем осям уменьшаются практически до нуля, а при дальнейшем увеличении содержания *Si* – изменяют свой знак. С увеличением концентрации *Si* также уменьшаются константы кристаллографической анизотропии. При этом максимальное значение магнитной проницаемости и наиболее низкие потери на перемагничивание достигаются для сплава *Fe-6,5%Si*. Вместе с тем, существенным недостатком этого сплава является высокая хрупкость, что усложняет технологию его производства в виде тонких пластин и ограничивает применение этого материала в современной промышленности.

В последние годы одним из наиболее перспективных методов производства сплавов *Fe-Si* в виде тонкой микрокристаллической ленты толщиной 10 - 30 мкм, не обладающих рассматриваемым недостатком, является метод быстрой закалки из расплава. В микрокристаллическом состоянии сплавы *Fe-Si* обладают весьма

высокой пластичностью и высокими магнитомягкими свойствами. Коэрцитивная сила таких сплавов не превышает 10 А/м, а потери на перемагничивание на высоких частотах даже несколько меньше, чем у аналогичных сплавов, полученных традиционными металлургическими методами.

Дефекты кристаллической структуры в быстрозакаленных микрокристаллических сплавах *Fe-Si* подобны тем, которые наблюдаются в быстрозакаленном микрокристаллическом сендасте. Таким образом, для быстрозакаленных микрокристаллических сплавов *Fe-Si* характерны такие дефекты как дислокационные петли и вакансионные кластеры, которые распределены неоднородно по объему сплава. При термической обработке сплава, начиная примерно с температуры 400⁰С, в зернах наблюдается уменьшение плотности дислокационных петель. Этот процесс продолжается примерно до температуры 700⁰С, когда структура кристаллических зерен сплава *Fe-Si* практически полностью избавляется от дислокационных петель. Но на границах зерен дислокационные петли проявляют высокую термическую стабильность. Они сохраняются до температур обработки 800-900⁰С. При дальнейшем повышении температуры обработки наблюдается значительный рост размеров кристаллического зерна в результате протекания процесса вторичной рекристаллизации.

Первоначально, в необработанном быстрозакаленном микрокристаллическом сплаве *Fe-Si*, размер кристаллитов не превышает 10 мкм. При этом, как показывают экспериментальные исследования, в таких сплавах реализуется столбчатая зернистая субструктура. Ось столбчатых кристаллитов отклонена от нормали к поверхности быстрозакаленной ленты на угол 10–20⁰ в направлении

движения быстрозакаленного микрокристаллического сплава.

Особенностью структуры микрокристаллических сплавов системы *Fe-Si* является то, что кристаллиты в них являются более мелкими, чем в быстрозакаленном сендасте .

Для сплавов системы *Fe-Si* характерно значительное изменение магнитных характеристик по мере изменения температуры их предварительной обработки. С увеличением температуры термической обработки таких сплавов их коэрцитивная сила и потери на перемагничивание уменьшаются.

Наилучшие магнитные свойства сплавов *Fe-Si* реализуются в результате проведения термической обработки в интервале температур 1100 – 1250⁰С в течение 1- 2 часов в вакууме. Так для сплава *Fe-6,5%Si* по массе коэрцитивная сила H_c не превышает 5 А/м, при величине индукции насыщения $B_s=1,3-1,4$ Тл. При этом, если первоначально потери на перемагничивание на частоте перемагничивания 50 Гц в необработанном сплаве толщиной 50 мкм составляли 1,5 Вт/кг, то после термической обработки при 1100⁰С в течение 1 часа они снижаются до 0,35 Вт/кг.

Отметим еще одно важное обстоятельство, влияющее на структуру и свойства быстрозакаленных микрокристаллических сплавов системы *Fe-Si*. Это величина остаточного давления атмосферы, в которой проводится термическая обработка сплава. В самом общем случае, уменьшение содержания кислорода при снижении остаточного давления приводит к уменьшению температуры, при которой реализуются оптимальные магнитные характеристики сплава *Fe-Si*.

Удельное электрическое сопротивление микрокристаллических быстрозакаленных железо-кремниевых

сплавов несколько выше, чем у их аналогов, полученных методами традиционной металлургии. По всей видимости, это связано с малым размером кристаллического зерна быстрозакаленных сплавов и с высокой концентрацией дефектов. Высокотемпературная обработка понижает плотность дефектов, увеличивает размеры зерна, и как следствие этого, понижает удельное сопротивление быстрозакаленных сплавов.

Как отмечалось выше, пластичность быстрозакаленных сплавов *Fe-Si* значительно выше, чем у их аналогов, полученных другими методами. Такие сплавы могут подвергаться значительным механическим деформациям, возникающим при холодной прокатке ленты. Например, лента быстрозакаленного сплава *Fe-4,5%Si* по массе толщиной 28 микрон может без разрушения подвергаться холодной прокатке до толщины 6 микрон. Степень пластичности быстрозакаленных сплавов зависит от толщины получаемых лент. На рисунке приведена концентрационная зависимость критической толщины лент быстрозакаленного сплава *Fe-Si* определяющая области высокой и низкой пластичности. Из рисунка следует, что критическая толщина ленты, при которой происходит уменьшение пластичности, наиболее заметно изменяется в интервале содержания кремния от 4 до 6,5% по массе. Считается, что такое поведение пластичности при изменении толщины ленты и содержания в ней кремния связано с процессами атомного упорядочения в сплавах системы *Fe-Si*. Как показывают экспериментальные исследования, наибольшей пластичностью из всех *Fe-Si* сплавов обладает сплав с содержанием 6,5 % *Si* по массе.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что своеобразие механических свойств быстрозакаленных сплавов системы *Fe-Si*

обусловлено малыми размерами кристаллических зерен, а также наличием высокой плотности дефектов, которые препятствуют движению дислокаций под действием механических напряжений и обеспечивают высокую прочность материала.

Микроструктурным лентам системы *Fe-Si*, полученным быстрой закалкой, присущ и ряд недостатков. К их числу следует отнести, в первую очередь, неоднородность полученной ленты по длине и ширине, а также сложный рельеф поверхности получаемой ленты. Необходимо отметить, что эти недостатки присущи всем сплавам (микроструктурным, наноструктурным и аморфным), полученным быстрой закалкой из расплава. Неоднородность по толщине получаемой ленты, приводит к возникновению анизотропии, обусловленной разрывом нормальной составляющей намагниченности на неоднородностях поверхности материала, вследствие возникновения полей рассеяния. Поля рассеяния, возникающие на неоднородностях поверхности сплава, препятствуют процессам перестройки его доменной структуры, увеличивают угловую и амплитудную дисперсию анизотропии, и, как следствие этого, ухудшают магнитомягкие характеристики микроструктурных магнитомягких сплавов *Fe-Si*. Еще одним существенным недостатком, влияющим на магнитные свойства быстрозакаленных микроструктурных сплавов, является их структурная неоднородность, что также приводит к локальным вариациям магнитных характеристик микроструктурных сплавов, и как следствие этого, к ухудшению их магнитомягких характеристик.

Для устранения вариаций толщины быстрозакаленной ленты и ее шероховатости такие сплавы подвергают холодной прокатке.

Следует отметить, что холодная прокатка является способом наведения в таких сплавах необходимой доменной структуры (текстуры), способствующей снижению величины потерь на намагничивание.

В заключении отметим, что к перспективным быстрозакаленным микрокристаллическим сплавам, помимо уже рассмотренных, следует отнести и быстрозакаленные сплавы системы $Fe-Co$, обладающие высокой индукцией насыщения, а также высокомагнитострикционные сплавы системы $Fe-Al$ ($Al \approx 12\%$). Исследование структуры и физических свойств таких металлических сплавов является одной из наиболее приоритетных задач современного металловедения.

13. НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАГНИТНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ

В последние два десятилетия разработан и внедрен в промышленное производство новый тип магнитомягких металлических сплавов на основе железа с нанокристаллической структурой. Размер зерен α -фазы железа у таких материалов составляет, как правило, 10-50 нанометров. Нанокристаллические сплавы часто получают из аморфных быстрозакаленных лент при проведении над ними термической обработки. Таким образом, аморфное состояние металлического сплава используется как промежуточное для создания нанокристаллического состояния.

Благодаря малому размеру кристаллического зерна нанокристаллические сплавы имеют низкий уровень внутренних напряжений, малые значения константы анизотропии и коэрцитивной силы, высокие значения намагниченности насыщения

и магнитной проницаемости. По совокупности своих магнитных параметров нанокристаллические сплавы на основе железа превосходят лучшие кристаллические магнитомягкие материалы (пермаллои, кремнистые стали и т.д.), имеют низкое значение константы магнитострикции и малые потери на гистерезис. Высокие магнитные характеристики позволяют широко использовать эти сплавы в электротехнической, радиоэлектронной, авиационной и приборостроительной промышленности.

Для того, чтобы понять причину возникновения высоких магнитомягких свойств у нанокристаллических металлических сплавов на основе железа кратко рассмотрим традиционные представления о связи структурных и магнитных параметров у кристаллического магнитомягкого ферромагнетика.

В основе традиционного подхода, использующегося для создания магнитомягких магнитных материалов, лежит требование структурной однофазности материала. При этом магнитный материал должен иметь достаточной большой объем зерна, а значения констант анизотропии K и магнитострикции λ_S должны быть близки к нулю. Такие требования наиболее полно реализуются в высоконикелевых пермаллоях и в аморфных металлических сплавах на основе кобальта.

Связь между коэрцитивной силой H_c и размером кристаллического зерна d для поликристаллических и микрокристаллических магнитомягких материалов выражается соотношением:

$$H_c \approx d^{-n} \quad (13.1)$$

где $n = 4/3$ для поликристаллических материалов. Согласно (13.1), при уменьшении размера кристаллического зерна материала

коэрцитивная сила материала возрастает. Соотношение (13.1) перестает выполняться для металлических магнитных сплавов с нанокристаллической структурой. В этом случае, коэрцитивная сила материала уменьшается при уменьшении размера зерна, т.е. зависимость $H_c(d)$ имеет вид:

$$H_c \approx d^m \quad (13.2)$$

В том случае, если размер кристаллического нанозерна лежит в диапазоне от 10 до 40 нм, зависимость $H_c(d)$ может быть представлена в виде:

$$H_c \approx d^6 \quad (13.3)$$

Типичным представителем нанокристаллических материалов на основе железа является сплав состава $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$, получивший название *Finemet*. У этого сплава близки к нулю как λ_s , так и K . Близкое к нулю значение λ_s объясняется следующим образом: как отмечалось выше, при кристаллизации аморфного сплава на основе железа образуется α -фаза $FeSi$, которая имеет отрицательное значение λ_s ($\lambda_s^{FeSi} \approx -5 \cdot 10^{-6}$). При этом оставшаяся аморфная матрица обладает положительным значением $\lambda_s^{am} \approx (25-30) \cdot 10^{-6}$. Суммарное значение величины магнитострикции образовавшегося материала может быть записано в виде:

$$\lambda_s = \lambda_s^{FeSi} V_{FeSi} + \lambda_s^{am} (1 - V_{FeSi}) \quad (13.4)$$

где V_{FeSi} - объем кристаллической фазы $Fe-Si$. Следует отметить, что близкое к нулю значение λ_s приводит к тому, что уровень внутренних напряжений в нанокристаллическом сплаве существенно уменьшается по сравнению с его аморфным аналогом. Как следствие этого, значительно уменьшается вклад магнитоупругой анизотропии $K_y = 3/2 \lambda_s \sigma$ в общую энергию сплава. В

свою очередь, уменьшение уровня внутренних напряжений ведет к уменьшению коэрцитивной силы нанокристаллического сплава и к росту величины магнитной проницаемости.

Низкое значение константы магнитострикции λ_S необходимое, но не достаточное условие для возникновения высоких магнитомягких характеристик в нанокристаллических материалах. Еще одним условием для этого является малое значение константы анизотропии K .

Причину возникновения малой величины константы магнитной анизотропии в нанокристаллических металлических сплавах можно объяснить исходя из положений модели случайной анизотропии. Согласно этой модели, высокая магнитная мягкость нанокристаллических металлических сплавов типа *Finemet* связана с подавлением магнитокристаллической анизотропии нанозерна *Fe-Si* механизмом межзеренного обменного взаимодействия. Величина константы магнитокристаллической анизотропии ОЦК – фаз Fe и Fe-Si равна, соответственно, 48 кДж/м³ и 8 кДж/м³, что на два - три порядка больше, чем величина константы анизотропии нанокристаллических сплавов на основе железа. При этом ориентации осей легкого намагничивания отдельных зерен не совпадают между собой (случайная анизотропия). Однако, если размер кристаллических зерен d меньше так называемой длины обменного взаимодействия L , определяемой из соотношения:

$$L = \left[\frac{A}{K} \right]^{1/2} \quad (13.5)$$

где A – константа обменного взаимодействия, то обменное взаимодействие на расстоянии L подавляет действие магнитокристаллической анизотропии отдельных зерен и вынуждает

их магнитные моменты выстраиваться в близких к друг другу ориентациях. В результате этого для нанокристаллических зерен находящихся в области размером L величина эффективной константы анизотропии уменьшается. Величина эффективной анизотропии группы зерен, находящихся в области размером L , может быть записана в виде:

$$K_{эф} = K \left[\frac{d}{L} \right]^6 = \frac{K^4 d^6}{A^3} \quad (13.6)$$

Для оценки $K_{эф}$ возьмем $d=20$ нм, $A=10^{-11}$ Дж/м и $K=8$ кДж/м³ подставляя эти значения в выражения (5) получим, что величина $K_{эф}= 262$ Дж/м³. При еще меньшем размере кристаллического зерна ($d=10$ нм) величина $K_{эф}=4$ Дж/м³. Таким образом, чем меньше размеры нанокристалла, тем меньшее значение приобретает величина эффективной анизотропии. Расчетная зависимость эффективной магнитной анизотропии $K_{эф}$ от размера d нанозерен $\alpha\text{-FeSi}$ приведена на рисунке 13.1. При этом значения коэрцитивной силы H_c и начальной магнитной проницаемости μ будут определяться из следующих соотношений:

$$H_c = c_1 (K_{эф} / M_s) \quad (13.7)$$

$$\mu = c_2 (M_s^2 / K_{эф}) \quad (13.8)$$

где c_1 и c_2 – численные коэффициенты, зависящие от свойств нанокристаллического материала (для нанокристаллов $\alpha\text{-Fe}$ (20 ат. %Si)

$c_1 \approx 0,13$, а $c_2 \approx 0,5$). Выражения (13.7) и (13.8) отвечают механизму перемагничивания произвольно ориентированных однодоменных частиц путем когерентного поворота намагниченности по направлению действующего магнитного поля. Из выражений (13.7)

и (13.8) также следует, что для достижения высоких магнитомягких характеристик необходимо, чтобы величина кристаллографической анизотропии K была как можно меньше. Наименьшее значение K (близкое к нулю) достигается в том случае, если содержание Si в нанокристаллах $\alpha-FeSi$ достигало 20-23 атомных % Si . При этом длина обменного взаимодействия L - возрастает. Отметим, также, что для достижения высоких магнитомягких характеристик нанокристаллические материалы должны иметь как большую константу обменного взаимодействия A (которая также определяет L) и, как следствие этого, высокую температуру Кюри T_c . Вместе с тем, значительное увеличение содержания кремния α -фазе $FeSi$ приводит к уменьшению величины намагниченности насыщения нанокристаллических материалов.

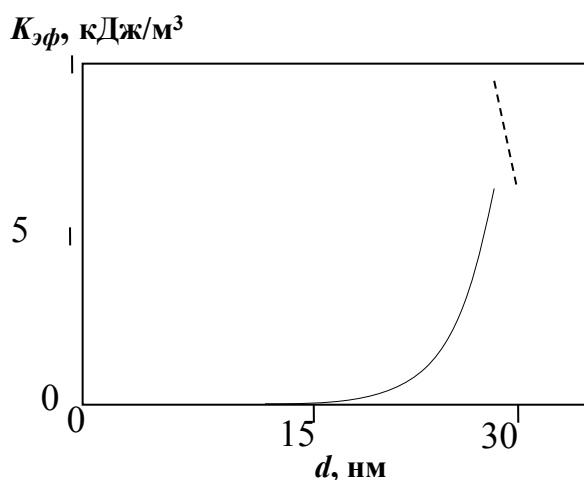


Рис.13.1. Расчетная зависимость эффективной анизотропии $K_{эф}$ от размера зерна d для хаотично ориентированных зерен сплава $Fe-Si$.

Рассмотрим теперь условия возникновения нанокристаллического сплава из аморфного состояния. Для образования нанокристаллического сплава в аморфный сплав довольно частот вводят в небольших концентрациях такие химические элементы как медь и ниобий (например, сплав $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ (*Finemet*)). Первый из них (Cu) способствует образованию нанокристаллитов при нагревании аморфного сплава,

второй (*Nb*) препятствует росту уже образовавшихся нанокристаллитов. Рассмотрим подробнее процесс перехода сплава из аморфного состояния в нанокристаллическое. Известно, что кристаллизация аморфных металлических сплавов системы *FeSiB* с процентным содержанием *Fe* от 70 до 80 атомных процентов протекает в две стадии. Установить температурный интервал протекания этих стадий можно методом дифференциального термического анализа. На экспериментально снимаемых зависимостях величины выделяемой в процессе изменений структуры сплава энергии от температуры имеется два ярко максимума, соответствующие первой и второй стадии кристаллизации. При введении в аморфных сплав *FeSiB* даже очень небольших добавок меди температура начала протекания первой стадии существенно уменьшается (примерно на 50°C). При этом температура начала протекания второй стадии практически не изменяется.

Кинетику кристаллизации аморфных металлических сплавов чаще всего описывают при помощи уравнения Мела - Аврами -Джонса, которое можно записать в виде:

$$x(t) = 1 - \exp(-mt^n) \quad (13.9)$$

где $x(t)$ – объем кристаллической фазы в момент времени t , n – так называемый порядок реакции (характеризует направленность процесса кристаллизации: кристаллизация поверхностная, объемная кристаллизация и т.д.), $m = [\tau_0 \exp(E/kT)]^n$ – постоянная скорости реакции, E - энергия активации процесса кристаллизации. Добавление *Cu* в аморфный металлический сплав приводит к тому, что величина E первой стадии кристаллизации сплава заметно уменьшается (примерно на 30%). Уменьшается и порядок реакции n

(от 1,86 до 1,53). При этом кристаллизация протекает преимущественно в объеме сплава. Это связано с тем, что *Si* осаждается в аморфной матрице, образуя центры для объемной кристаллизации. Обычно для значительного уменьшения температуры начала первой стадии кристаллизации аморфного металлического сплава хватает весьма небольших добавок *Si* порядка 0,5-1 ат. %. Дальнейшее увеличение концентрации добавок *Si* практически не сказывается на температуре начала первой стадии кристаллизации аморфного сплава. Следует отметить и еще одно важное значения для формирования нанокристаллической структуры малых добавок *Si*.

Как отмечалось выше, первоначально при протекании процесса кристаллизации в аморфном сплаве системы *FeSiB* идет процесс образования α -*Fe(Si)* - фазы, Помимо этого одновременно протекает и процесс образования боридной фазы железа *Fe₃B*. Для получения нанокристаллического сплава необходимо воспрепятствовать образованию фазы *Fe₃B* и обеспечить существование широкого температурного интервала между первой и второй стадией кристаллизации (необходимое условие образования нанокристаллического сплава из аморфного). Введение малых добавок меди позволяет добиться этого. В частности для сплава состава *Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉* интервал температур между двумя стадиями кристаллизации составляет от 750⁰ К до 850⁰ К.

Рассмотрим теперь влияние ниобия на процесс кристаллизации аморфного сплава. Достаточно давно стало известно, что введение *Nb* в аморфный металлический сплав на основе железа приводит к повышению температуры кристаллизации сплава. Вместе с тем, влияние *Nb* не сводится только к повышению

температуры кристаллизации сплава. Оказывается легирование аморфного металлического сплава ниобием обеспечивает переход от двухстадийного механизма кристаллизации к одностадийному, при котором в одном и том же температурном интервале образуются и $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ и боридные соединения типа $\text{Fe}_3(\text{SiB})$. При этом отсутствует выраженный температурный интервал между первой и второй стадией кристаллизации. Как следствие этого, образования нанокристаллического материала становится невозможным.

При одновременном легировании аморфного сплава системы FeSiB медью (0,5 - 1 ат. %) и ниобием (3 ат %) происходит смещение начала обеих стадий процесса кристаллизации в область более высоких температур. Следовательно, наличие ниобия в аморфных металлических сплавах с малыми добавками меди, препятствует протеканию, как первой, так и второй стадии кристаллизации. При этом влияние ниобия на температуры начала первой и второй стадий кристаллизации неодинаково. Температура первой стадии кристаллизации при введении Nb повышается на 40-60° К, в то время как температура второй стадии кристаллизации возрастает на 140-160°К.

Рассмотрим представления, которые сложились о роли Cu и Nb в формировании наноструктуры в сплавах типа *Finemet*. После закалки из жидкого состояния аморфного металлического сплава атомы Cu расположены в аморфной фазе относительно однородно. На первой стадии термической обработки аморфного металлического сплава, когда сплав находится в аморфном состоянии, в нем развиваются процессы, приводящие к возникновению локальных флуктуаций химического состава в

аморфной матрице. Эти флуктуации обусловлены сегрегацией атомов меди в аморфной матрице. Медь обладает практически нулевой растворимостью в $\alpha\text{-Fe}$ фазе. Появление объемных образований меди означает, что аморфная фаза стала менее стабильной в термодинамическом отношении, и в ней в большом количестве возникают эквивалентные по составу и топологии микрообласти, обогащенные железом, которые могут представлять собой центры образования зародышей кристаллов $\alpha\text{-FeSi}$. Размер таких центров кристаллизации сопоставим с размерами кластеров меди, и может составлять 1-2 нм. Образование обогащенных железом центров кристаллизации, равномерно распределенных в аморфной матрице, обеспечивает протекание объемной и гомогенной кристаллизации. Таким образом, присутствие в аморфных сплавах системы Fe-Si-B малых добавок Cu приводит к созданию активных центров кристаллизации и стимулирует процесс зародышеобразования. Это обеспечивает снижение температуры начала первой стадии кристаллизации и появление широкого температурного интервала сосуществования кристаллов $\alpha\text{-FeSi}$ с аморфной матрицей.

Высокая скорость образования зародышей кристаллизации является необходимым, но недостаточным условием получения нанокристаллических металлических сплавов с оптимальным, с точки зрения их магнитных свойств, размером зерна (10 -20 нм). Это связано с тем, что в отсутствие ниобия температура кристаллизации аморфной фазы, окружающей зерна $\alpha\text{-FeSi}$ достаточно низкая, что будет приводить к увеличению размера зерна до 50-150 нм. Присутствие ниобия тормозит рост зерна $\alpha\text{-FeSi}$ выше определенного размера. Это связано с тем, что Nb существенно

повышает температуру начала второй стадии кристаллизации аморфной матрицы, в том числе и около зерен $\alpha\text{-FeSi}$. Ввиду того, что Nb практически нерастворим в Fe , ниобий будет вытесняться из зоны кристаллизации $\alpha\text{-FeSi}$ в аморфную матрицу. Это приведет к увеличению устойчивости аморфной матрицы к кристаллизации, и торможению процесса роста зерен $\alpha\text{-FeSi}$. Торможение роста зерен $\alpha\text{-FeSi}$ обеспечивает зарождение и рост кристаллитов в других областях аморфной матрицы, которые обогащены железом. В результате этого по всему объему аморфной матрицы образуется однородная нанокристаллическая структура с величиной зерна 10 – 20 нм.

Отметим, что введение в аморфный сплав системы $FeSiB$ хотя и обеспечивает создание нанокристаллической структуры, но не обеспечивает ее однородности по всему объему аморфной матрицы. При этом размер образовавшихся нанозерен может превышать 50-100 нм, что приведет к росту коэрцитивной силы сплава и уменьшению его магнитной проницаемости. Такой же результат получается, если концентрация ниобия будет составлять менее 3 атомных процентов. Считается, что идеальная нанокристаллическая структура – зерно размером ~ 10 нм, в сочетании с высокой ее однородностью достигается в сплаве $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ прошедшем термическую обработку в вакууме 10^{-5} - 10^{-6} мм.рт.ст. в интервале температур 450° - 500°C в течение 1 часа. Термическая обработка при более высоких температурах приводит к увеличению размеров нанокристаллического зерна и к ухудшению свойств сплава.

14. ЭФФЕКТ ГИГАНТСКОГО МАГНИТОИМПЕДАНСА В
АМОРФНЫХ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
СПЛАВАХ

Эффект гигантского магнитоимпеданса (ГМИ - эффект)

заключается в изменении импеданса ферромагнитного образца под воздействием постоянного магнитного поля при протекании по образцу высокочастотного электрического тока. ГМИ – эффект может быть объяснен в рамках классического скин – эффекта и описан в терминах классической электродинамики с учетом динамического поведения намагниченности. Необходимое условие возникновения эффекта гигантского магнитоимпеданса - глубина скин - слоя меньше толщины образца. Впервые эффект гигантского магнитоимпеданса был обнаружен в аморфных металлических микропроводах на основе кобальта в 1994 году.

Значение импеданса Z ферромагнитного проводника в виде проволоки радиусом R может быть определено из следующего выражения:

$$Z = R_{dc} (kR) J_0(kR) / 2J_1(kR) \quad (14.1)$$

где $k=(1+i)/\delta$, δ - глубина скин –слоя ферромагнитного проводника, J_0 и J_1 – функции Бесселя, R_{dc} – электрическое сопротивление проводника при протекании по нему постоянного электрического тока. В свою очередь, выражение для глубины скин – слоя ферромагнитного проводника можно представить в виде:

$$\delta = (\pi\sigma\mu_\theta f)^{-1/2} \quad (14.2)$$

где σ - электропроводность образца, f – частота переменного электрического тока, протекающего через образец, μ_θ - эффективная циркулярная (в случае ферромагнитной проволоки) магнитная проницаемость. В общем случае, величина циркулярной магнитной проницаемости является тензором, поэтому и импеданс ферромагнитного образца также имеет тензорный характер.

Внешнее постоянное магнитное поле H , приложенное к

проводнику, вызывает в нем процессы перестройки доменной структуры, и, следовательно, изменяет величину μ_θ . Изменение величины μ_θ приводит к изменению глубины скин – слоя, по которому протекает высокочастотный электрический ток, что в свою очередь приводит к изменению импеданса ферромагнитного образца Z . Связь между импедансом образца Z и его эффективной магнитной проницаемостью может быть, в общем случае, представлена в виде:

$$Z \approx (\mu_\theta f)^{1/2} \quad (14.3)$$

Для возникновения высокого значения ГМИ – эффекта величина $\sigma\mu_\theta(H,f)f$ должна быть достаточно большой и существенно изменяться при изменении постоянного магнитного поля H . Помимо величины постоянного магнитного поля на величину эффективной магнитной проницаемости значительное влияние должна оказывать и амплитуда протекающего переменного тока I , создающего на поверхности проводника радиусом r перпендикулярное магнитное поле H_i равное:

$$H_i = Ir / 2\pi a^2$$

где a – радиус проволоки.

При низких частотах ($f < 100$ кГц) переменного электрического тока, протекающего через образец, изменение импеданса образца обусловлено магнитоиндуктивным эффектом, связанным с изменением индуктивности ферромагнитного образца при приложении внешнего магнитного поля. Обозначим как e_L – разность потенциалов между концами ферромагнитного проводника, обусловленное изменением индуктивности проводника. Тогда полное падение напряжения между концами проводника при протекании электрического тока I можно представить в виде:

$$e = e_r + e_L \quad (14.4)$$

где $e_r = R_{dc}I$. В свою очередь, выражение для e_L можно представить в виде:

$$e_L = -S\mu_0 \frac{dH_\theta}{dt} \quad (14.5)$$

где S – площадь поперечного сечения образца. H_θ – циркулярное магнитное поле, создаваемое переменным электрическим током, протекающим по ферромагнитному проводнику.

Высокое значение величины e_L достигается у аморфных металлических проволок на основе Co ($FeCoSiB$). Это обусловлено особенностями доменной структуры аморфных проволок на основе кобальта, а также высоким значением циркулярной магнитной проницаемости, что является результатом малого значения величины константы магнитострикции. Следует также отметить, что все магнитные материалы, в которых наблюдаются высокие значения ГМИ - эффекта обладают низким абсолютным значением константы магнитострикции (аморфные металлические сплавы на основе кобальта, нанокристаллические сплавы на основе железа и т.д.).

Напомним, что аморфные металлические проволоки на основе кобальта обладают малой, но отрицательной величиной константы магнитострикции λ_s ($\sim -10^7$). В процессе получения аморфных проволок на основе Co из расплава, в результате различных скоростей охлаждения их внутренней и приповерхностной областей, в этих областях возникает различная доменная структура. Во внутренней области проволоки (ее ядре) преобладают сжимающие напряжения, что приводит к ориентации оси легкого намагничивания параллельно длине проволоки. В приповерхностной области доменная структура таких проволок имеет циркулярный характер (многодоменная «бамбукообразная» доменная структура). Отметим, что аморфные металлические проволоки на основе

железа имеют сравнительно высокое и положительное значение магнитострикции ($\lambda_S \sim 30 \cdot 10^6$). В результате этого их магнитная структура состоит из аксиально намагниченного ядра и приповерхностной области, в которой намагниченность ориентирована в радиальном направлении. При этом величина ГМИ – эффекта у них весьма незначительна.

На ход зависимости величины эффекта гигантского магнитоимпеданса от величины магнитного поля влияет взаимная ориентация внешнего магнитного поля, оси легкого намагничивания исследуемых ферромагнитных сплавов и направления протекания высокочастотного электрического тока. В связи с этим различают продольный и поперечный эффекты гигантского магнитоимпеданса. Продольным эффектом принято называть – эффект, возникающий при приложении внешнего магнитного поля параллельно направлению протекающего электрического тока. В свою очередь, поперечным эффектом принято называть эффект магнитоимпеданса, возникающий в случае, когда внешнее магнитное поле приложено перпендикулярно направлению протекания электрического тока.

Как правило, величину эффекта гигантского магнитоимпеданса экспериментально определяют исходя из следующего соотношения:

$$\frac{\Delta Z}{Z} (\%) = \frac{Z(H) - Z(H = H_{нас})}{Z(H = H_{нас})} \quad (14.6)$$

где $Z(H)$ – импеданс образца в магнитном поле H , $Z(H=H_{нас})$ – импеданс образца в магнитном поле насыщения.

Качественный ход зависимости величины эффекта магнитоимпеданса от внешнего магнитного поля определяется типом наведенной анизотропии, процессами перестройки доменной структуры в исследуемых образцах, а также амплитудой высокочастотного тока, протекающего по образцу. Различные типы магнитной анизотропии

приводят к различным характеристикам ГМИ-эффекта (максимум или минимум при $H=0$ (рис.14.1.а,б), безгистерезисный ход или существование гистерезиса, симметричный или антисимметричный ход зависимости относительно $H=0$).

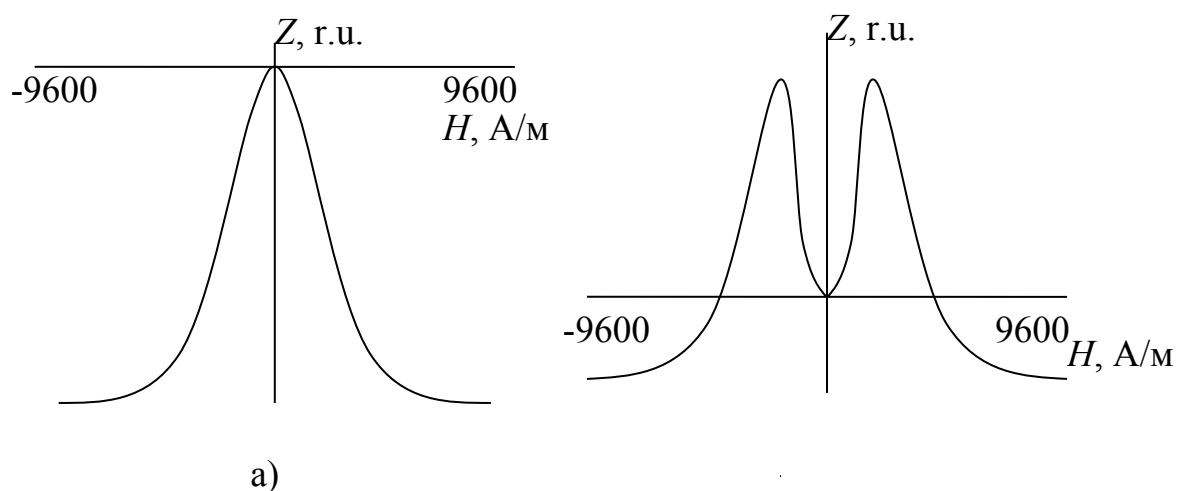


Рис.14.1. Зависимость импеданса образца $Fe_4Co_{67}Mo_{1.5}Si_{16.5}B_{11}$ от величины внешнего постоянного магнитного поля: а) – ось ленты параллельна высокочастотному току и перпендикулярна магнитному полю, б) – ось ленты перпендикулярна высокочастотному току и внешнему магнитному полю.

В настоящее время установлено, что в том случае, если в образце под действием внешнего магнитного поля и магнитного поля, создаваемого протекающим высокочастотным электрическим током, преобладают процессы смещения доменных границ, максимум величины эффекта продольного магнитоимпеданса наблюдается в отсутствие внешнего магнитного поля. При этом процесс смещения доменных границ осуществляется в результате действия высокочастотного магнитного поля, создаваемого переменным электрическим током. В этом случае величина μ_0 имеет максимальное значение, глубина скин – слоя δ минимальна, а импеданс образца Z – максимален. С ростом внешнего

магнитного поля H возрастает вклад процессов вращения намагниченности, что сопровождается уменьшением μ_θ , ростом δ , уменьшением Z и $\Delta Z/Z$. одним из основных факторов, влияющих на величину эффекта магнитоимпеданса является коэрцитивная сила H_c в направлении перпендикулярном протеканию тока. Чем больше значение H_c , тем меньше значение эффекта магнитоимпеданса

Если в образце основным механизмом процесса перестройки доменной структуры является процессы вращения намагниченности, то в слабых магнитных полях происходит увеличение эффекта продольного магнитоимпеданса. При этом максимум эффекта должен достигаться при величине H близкой по значению к полю эффективной одноосной анизотропии. Это связано с тем, что в таких магнитных полях достигается максимальное значение μ_θ . При дальнейшем увеличении приложенного магнитного поля величина эффекта магнитоимпеданса монотонно уменьшается.

В самом общем случае величина эффективной магнитной проницаемости $\mu_{\theta ef}$ может быть записана в виде:

$$\mu_{\theta ef} = 1 + 4\pi(\chi_{dw} + \chi_{rot}) \quad (14.7)$$

где χ_{dw} - магнитная восприимчивость, обусловленная процессом смещения доменных границ, χ_{rot} – магнитная восприимчивость, обусловленная процессом вращения намагниченности. При этом величина χ_{dw} существенным образом зависит от круговой частоты ω переменного электрического тока (или переменного магнитного поля, создаваемого этим током). Выражение для χ_{dw} может быть записана в виде:

$$\chi_{dw} = \chi_{dw}^0 \left(1 - \frac{j\omega}{\omega_{dw}} \right) \quad (14.8)$$

где χ_{dw}^0 – статическая магнитная восприимчивость, обусловленная

процессами смещения доменных границ, ω_{dv} – собственная частота смещения доменных границ (частота релаксации).

Выражение для импеданса ферромагнитного образца при пропускании по нему тока высокой частоты можно представить в виде:

$$Z=R(\omega, \mu(\omega, H))+jX(\omega, \mu(\omega, H)) \quad (14.9)$$

При низких частотах переменного тока основную роль играет первый член в выражении (14.9), а при увеличении ω значительную роль начинает играть второй член. Показано, что величина резистивной и реактивной компонент возрастает с увеличением частоты электрического тока

Для идеальной циркулярной доменной структуры в приповерхностной области проволоки выражение для магнитной восприимчивости от процессов поворота намагниченности можно записать в виде:

$$\chi_{rot} = \frac{M_s \sin(\theta)}{H_k (h \cdot \sin(\theta) + \cos(2\theta))} \quad (14.10)$$

где $\sin(\theta) = h$ при $h \leq 1$ и $\sin(\theta)=1$, при $h > 1$, а величина h определяется как $h=H/H_k$, H_k – поле наведенной анизотропии. При этом значительное влияние на величину магнитной проницаемости оказывает угловая дисперсия анизотропии. Уменьшить величину угловой дисперсии анизотропии и навести в аморфных металлических проволоках на основе железа и кобальта «бамбукообразную» доменную структуру можно пропуская вдоль длины проволоки электрический ток или проводя отжиг под воздействием упругих растягивающих напряжений.

Геометрические параметры образца играют значительную роль при формировании высоких значений ГМИ–эффекта. Так магнитоимпедансные свойства аморфных металлических сплавов в виде лент несколько ниже, чем подобные свойства аморфных металлических

сплавов в виде проволок. Вместе с тем, исследовать закономерности эффекта гигантского магнитоимпеданса удобнее именно на аморфных металлических лентах, обладающих более однородной, по сравнению с проволоками, доменной структурой. В связи с этим, рассмотрим основные особенности эффекта гигантского магнитоимпеданса в аморфных и нанокристаллических сплавах на основе переходных металлов, изготовленных в виде лент.

Аморфные металлические ленты состава $(Co_{0.95}Fe_{0.05})_{75}B_{15}Si_{10}$ в виде узких полосок шириной 1 мм, толщиной 30 мкм и длиной 0,08 м были отожжены путем пропускания по ним электрического тока величиной 600 мА вдоль длины полоски. Время отжига варьировалось от 9 сек до 5 минут. Амплитуда переменного электрического тока в процессе измерений ГМИ - эффекта изменялась от 0,2 до 9 мА. На основании проведенных исследований были сделаны следующие выводы:

1. Существует жесткая корреляция между величиной перпендикулярной длине ленты анизотропии и величиной ГМИ - эффекта.
2. Процесс перестройки доменной структуры под действием магнитного поля, перпендикулярного оси наведенной анизотропии, может быть описан в рамках модели вращения намагниченности.
3. Максимальная величина анизотропии, наведенной электрическим током, достигается при времени отжига 1 минута

Величину ГМИ - эффекта можно существенно изменять у аморфных металлических сплавов в виде узких полосок варьируя их длину, температуру термической или термомагнитной обработки $T_{отж}$, а также амплитуду переменного тока, протекающего через образец. Так при исследовании аморфной лент состава $Co_{70.4}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$ длиной 30 мм

было обнаружено, что максимум ГМИ - эффекта достигается при амплитуде тока $I=50\div 60$ мА. Подобную зависимость ГМИ – эффекта связывают с зависимостью перпендикулярной компоненты магнитной проницаемости μ_T от величины магнитного поля h , создаваемого высокочастотным электрическим током. В области малых h происходит увеличение μ_T с ростом h , а в области сравнительно больших h – уменьшение ГМИ - эффекта. Уменьшение длины образца приводит к уменьшению эффекта его магнитоимпеданса и появлению гистерезиса на зависимости $\Delta Z/Z(H)$. В свою очередь зависимость $\Delta Z/Z$ от температуры также имеет немонотонный характер. С ростом температуры от 298^0 К до 343^0 К величина ГМИ – эффекта возрастает, а при дальнейшем увеличении до 440^0 К – уменьшается.

В ряде научных работ проведены исследования зависимостей величины ГМИ - эффекта от частоты и амплитуды переменного тока и величины постоянного тока в аморфных лентах состава $Fe_{3.5}Co_{66.5}Si_{12}B_{18}$ не прошедших предварительной обработки. В результате проведенных исследований обнаружено, что ход зависимости $\Delta Z/Z(H)$ существенно зависит от частоты f переменного электрического тока. Так при частоте $f < 0,5$ МГц величина $\Delta Z/Z$ монотонно уменьшается с ростом H , а при частоте $f=2$ МГц величина $\Delta Z/Z$ сначала возрастает с ростом H , достигая максимума при $H \approx 40$ А/м, а затем монотонно уменьшается при дальнейшем увеличении H . В свою очередь, зависимость $\Delta Z/Z(f)$ имеет максимум в области частот от $1 \cdot 10^6$ до $2 \cdot 10^6$ Гц. Вблизи $f=10$ МГц влияние H на величину $\Delta Z/Z$ ослабевает, что может быть объяснено независимостью магнитной проницаемости от H в этой области частот. Отмечается, что с ростом длины образца величина его импеданса возрастает. Как следствие этого возрастает и эффект магнитоимпеданса исследуемого сплава.

В ряде публикаций проанализировано поведение реальной и мнимой компонент импеданса узких полосок из аморфных металлических лент состава $Co_{67}Fe_4Mo_{1.5}Si_{16.5}B_{11}$ отожженных под действием механических растягивающих напряжений, ориентированных вдоль длины образца, в зависимости от величины внешнего магнитного поля и частоты электрического тока. Толщина исследованных образцов составляла 22 мкм, а длина - 0,1 м. Частота электрического тока изменялась в интервале от 70 до 500 кГц. Постоянное магнитное поле и высокочастотный электрический ток были направлены вдоль длины исследованных полосок. Как показывают результаты исследований на зависимостях $R(H)$ и $X(H)$ имеют место характерные максимумы в интервале магнитных полей от 160 до 320 А/м. В свою очередь, максимум величины эффекта магнитоимпеданса достигается в магнитных полях очень близких к полю наведенной предварительной обработкой анизотропии ($H_m \approx 220$ А/м). Такой результат, по мнению авторов работы, связан с преобладающей ролью процессов вращения намагниченности в процессах перестройки доменной структуры исследованных образцов. Вместе с тем отмечается, что на зависимости $\Delta Z/Z(H)$ в магнитном поле 50 – 60 А/м имеются относительно слабые пики, что связывается со смещением доменных границ под действием комбинации постоянного магнитного поля и магнитного поля, создаваемого электрическим током. Отмечается, что максимум на зависимости $\Delta Z/Z(H)$ имеет место при 120 кГц, максимум зависимости $\Delta R/R(H)$ достигается в области $f \approx 500$ кГц, а максимум зависимости $\Delta X/X$ достигается при частотах меньших 100 кГц.

Приведем результаты исследования магнитоимпедансных свойств аморфных металлических лент состава $Co_{69}Fe_{4.5}X_{1.5}Si_{10}B_{15}$ ($X=Cr, Mn, Ni$) толщиной 16 мкм, шириной 1 мм и длиной 0,03 м как функции частоты переменного тока f . Для образцов всех трех составов при низких частотах

$f < 5$ МГц магнитоимпедансный эффект возрастает с ростом f , а при $f > 5$ МГц магнитоимпедансный эффект - уменьшается. Отмечается, что в исследованных образцах на низких частотах переменного электрического тока доминирующим процессом перемагничивания является процесс смещения доменных границ. Когда частота f достигает несколько сотен килогерц эффект смещения доменных границ и эффект вращения намагниченности дают примерно одинаковые вклады по величине. Когда же $f > 1$ МГц – основным вкладом в магнитоимпедансный эффект является вклад от процесса вращения намагниченности. При этом наиболее ярко процесс вращения намагниченности при высоких f в исследованных образцах выражен в сплаве $Co_{69}Fe_{4.5}Mn_{1.5}Si_{10}B_{15}$. При этом на зависимостях $\Delta Z/Z(H)$ при изменении H от 0 до H_{max} наблюдается характерный максимум. Вместе с тем характер зависимостей $\Delta Z/Z(H)$ при частотах $f \approx 1$ МГц и $f \geq 5$ МГц несколько отличается, но причина этого в работе не обсуждается.

Величина эффективного поля анизотропии является фактором, определяющим значение ГМИ - эффекта и его качественный ход зависимости от внешнего магнитного поля. Рассмотрим влияние лазерной обработки аморфных металлических лент состава $Co_{66}Fe_4Ni_1B_{14}Si_{15}$ на величины поля эффективной анизотропии и ГМИ – эффекта. Отжиг аморфной ленты проводился импульсным неодимовым лазером с энергией излучения от 65 до 200 мДж/им·с. Длина волны излучения составляла 1,064 мкм. Длительность импульса 220 мсек. Величина эффективной анизотропии изменялась в результате изменения микроструктуры аморфной ленты в результате воздействия излучения. В результате проведенных исследований показано, что отжиг ленты при различных значениях излучения ленты не оказывает качественного влияния на ход зависимости ГМИ – эффекта от величины постоянного

магнитного поля. Максимальное значение ГМИ –эффекта достигается при энергии излучения - 136 мДж/им·с. Величина поля эффективной анизотропии чувствительна к энергии отжига. Минимальное значение поля эффективной анизотропии достигается для энергии излучения 130 –140 мДж/им. При более высоких энергиях излучения величина H_k и возрастает из-за протекания процесса кристаллизации и увеличения объема микрокристаллической фазы. При этом значение ГМИ - эффекта – уменьшается.

ЛИТЕРАТУРА

1. У. Харрисон. Теория твердого тела.-М: Мир, 1972.
2. Н. Ашкрофт, Н. Мермин, Физика твердого тела. –М: Мир, 1979.
3. К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. Аморфные металлы. –М: Металлургия, 1987.
4. И.Б. Кекало, В.Ю. Введенский, Г.А. Нуждин. Микрокристаллические магнито - мягкие материалы. –М: Изд-во МИСИС, 1999.
5. И.В. Золтухин, Ю.Е. Калинин, О.В. Стогней. Новые направления физического материаловедения. Изд-во Воронежского государственного университета, 2000.
6. И.Б. Кекало. Нанокристаллические магнит – мягкие материалы. – М: Изд-во МИСИС, 2000.