

05

Магнитная доменная и локальная атомная структура сплава $\text{Fe}_{0.94}\text{Si}_{0.06}$ до и после термомагнитной обработки в переменном магнитном поле

© Н.В. Ершов, В.А. Лукшина, Н.М. Клейнерман, В.В. Сериков

Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: nershov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 21 июля 2011 г.)

Методом мессбауэровской спектроскопии изучались изменения локальной атомной структуры сплава железа с 6 at.% кремния в результате термомагнитной обработки в переменном магнитном поле и их корреляция с такими магнитными характеристиками, как доменная структура и магнитные свойства. Показано, что дестабилизация доменной структуры обусловлена разрушением одноосной магнитной анизотропии в доменах за счет неупорядоченного распределения пар атомов кремния по легким осям $\langle 100 \rangle$. В результате отжига и охлаждения без внешнего поля и в переменном поле изменяется магнитная текстура в монокристаллических образцах сплава железо–кремний. При отжиге в переменном поле величина этого эффекта зависит от ориентации магнитного поля относительно кристаллографических осей.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проекты № 06-02-17082, 10-02-00435).

1. Введение

Несмотря на почти столетнюю историю изучения и применения магнитомягких сплавов железо–кремний с концентрацией кремния 5–10 at.%, являющихся базовыми для электротехнических сталей, их атомная структура и ее связь с магнитными свойствами привлекают внимание специалистов [1–4]. Особенно важным является изучение механизмов воздействия на доменную структуру и магнитные свойства при термообработке в магнитном поле или в поле механических напряжений, которые используются для управления магнитной проницаемостью и получения заданных магнитных свойств [5,6].

Наиболее интересной по концентрации кремния с точки зрения практического применения железокремнистых сплавов является α -область фазовой диаграммы [7], которая обычно представляется как область неупорядоченного твердого раствора [8]. Однако такое представление противоречит гипотезе о направленном упорядочении атомов примеси, предложенной Шиказуми [9] и теоретически разработанной Неелем [10], Танигучи и Ямомото [11], которая успешно объяснила эффекты термомагнитной или термомеханической обработки. Термомагнитная или термомеханическая обработка состоит в выдержке образцов сплава в магнитном поле или в поле механического напряжения соответственно при повышенных температурах, но в ферромагнитном состоянии (т.е. при температурах, не превосходящих температуру Кюри) и приводит путем диффузии к формированию состояния с наведенной магнитной анизотропией [12]. Впервые гипотеза о направленном упорядочении атомов нашла прямое экспериментальное подтверждение при рентгенодифракционных исследованиях атомной струк-

туры монокристаллов α -FeSi сплава с содержанием кремния 5–6 at.%, предварительно отожженных в насыщающем постоянном магнитном поле или в поле растягивающих механических напряжений [13,14]. Анализ профилей сверхструктурных пиков диффузного рассеяния показал, что в сплаве имеются небольшие (размером до 0.9 nm) кластеры $B2$ -фазы (структура CsCl), протяженность которых после термообработок вдоль направления приложения поля или растягивающей нагрузки становится больше, а в поперечном направлении — меньше. Иными словами, распределение $B2$ -кластеров становится анизотропным с осью анизотропии, параллельной оси магнитной анизотропии [14,15].

Если изменения доменной структуры и магнитных свойств рассматривать на примере монокристаллических образцов с кубической ориентацией кристаллографических осей относительно поверхности образца — кубическая текстура $\{100\}\langle 100 \rangle$, то после охлаждения из парамагнитного состояния на поверхности образца наблюдается примерно одинаковое количество мелких доменов с намагниченностью вдоль двух направлений $\langle 100 \rangle$, лежащих в плоскости образца и разделенных 180 и 90° границами [16]. Такая конфигурация доменов обеспечивает наилучшее замыкание магнитного потока в кристалле и соответственно минимизирует магнитную энергию [17].

В процессе термомагнитной обработки (ТМО) в постоянном поле за счет диффузии атомов кремния анизотропные кластеры $B2$ -фазы, которые представляют собой состыкованные гранями, центрированные атомами кремния пары $B2$ -ячеек, преимущественно ориентируются осями вдоль одного из направлений легкого намагничивания, например вдоль оси $[001]$, ближайшего к направлению приложенного магнитного поля [15].

При комнатных температурах направленный ближний порядок в расположении атомов, приобретенный при термомагнитной обработке, сохраняется из-за снижения диффузионной подвижности атомов. Кристаллографическое направление $[001]$, вдоль которого преимущественно выстраиваются $B2$ -кластеры (пары атомов Si—Si — вторые соседи в ОЦК-решетке), выделяется и становится осью магнитной анизотропии. Доменная структура тоже изменяется: растет объем доменов, намагниченность которых совпадает с кристаллографическим направлением $[001]$. Структура становится полосовой, полосы параллельны оси $[001]$, домены разделены 180° границами [16]. Домены, намагниченные вдоль другого легкого направления — оси $[010]$, лежащей в плоскости образца, существенно уменьшаются в объеме. После ТМО они имеют вид треугольных доменов, замыкающих магнитный поток вблизи наружных плоскостей кристалла. Магнитомягкие свойства, измеряемые вдоль направления $[001]$, улучшаются по сравнению с состоянием до обработки: растут остаточная намагниченность и максимальная магнитная проницаемость, петля гистерезиса приобретает прямоугольную форму [16].

Доменная структура на поверхности монокристаллических образцов, вырезанных из листа электротехнической стали с текстурой „Госса“ — $\{110\}\langle 100\rangle$, исходно состоит из полосовых доменов, разделенных 180° границами. Домены ориентированы вдоль направления легкого намагничивания — $[001]$, лежащего в плоскости листа. Для замыкания магнитного потока образуются объемные замыкающие домены с 90° границами и намагниченностью вдоль направлений $[100]$ и $[010]$ [18]. При повышенных температурах, но не превосходящих температуру Кюри, в доменах — как полосовых, так и замыкающих — происходит локальная ТМО в поле спонтанной намагниченности самих доменов. В результате в каждом домене формируется направленное упорядочение примесных атомов вдоль направления локальной намагниченности, которое совпадает с одним из направлений легкого намагничивания $\langle 100\rangle$. В этом же направлении наводится осевая магнитная анизотропия, которая облегчает перемагничивание вдоль своей оси, но затрудняет в поперечном направлении. Поэтому в образцах с госсовской ориентацией направление вдоль магнитной текстуры (вдоль оси $[001]$) является легким направлением намагничивания, а поперек текстуры (вдоль направления $[110]$) — трудным. ТМО в постоянном магнитном поле, направленном вдоль текстуры, практически не изменяет ни вид доменной структуры, ни магнитные свойства в этом направлении, так как наилучшие магнитные свойства обеспечиваются кристаллографической текстурой образца.

В результате ТМО в постоянном магнитном поле, приложенном поперек текстуры (в направлении $[110]$), легкими в магнитном отношении становятся оси $[100]$ и $[010]$, расположенные не в плоскости образца, а под углами около 45° к его поверхности. Доменная структура на поверхности измельчается, основная полосовая

структура заменяется замыкающей структурой, через которую происходит замыкание внутренних доменов с намагниченностью вдоль $[010]$ и $[100]$. В каждом из таких доменов формируется локальное упорядочение атомов кремния и наводится связанная с ним магнитная анизотропия. Процессы намагничивания и перемагничивания в направлении $[110]$ после такой ТМО облегчаются: магнитная проницаемость и остаточная намагниченность увеличиваются, полные магнитные потери и коэрцитивная сила уменьшаются [19,20]. Тем не менее они не достигают уровня магнитомягких свойств, полученных при измерении вдоль направления $[001]$ в исходном состоянии или после ТМО в постоянном магнитном поле, приложенном вдоль направления $[001]$.

Приведенные примеры показывают, как реализуется корреляция локальной атомной структуры и анизотропии магнитных свойств в результате ТМО в постоянном магнитном поле. Недавно опубликованные результаты экспериментальных и теоретических исследований особенностей атомного упорядочения в железокремнистых сплавах [21] показали, что локальный ближний порядок $B2$ -типа формируется в парамагнитном состоянии и сохраняется после охлаждения. В ферромагнитном состоянии равновесным является ближний порядок $D0_3$ -типа, но переходу $B2 \rightarrow D0_3$ препятствует энергетический барьер, достигающий 0.5 eV . В то же время конкретные механизмы воздействия термомагнитной или термомеханической обработки на атомную структуру и формирования магнитной анизотропии до сих пор не выяснены.

В результате рентгенодифракционных и ЯГР-спектроскопических исследований было установлено, что неоднородность является характерной особенностью твердого раствора $5\text{--}8 \text{ at.}\%$ кремния в железе [22,23]. Даже в образцах сплава, подвергнутых большой пластической деформации под давлением, отмечается локальное расслоение. После разупорядочения закалкой от температуры 850°C [8], которая принимается как температура разупорядочения, обнаруживаются кластеры $B2$ -типа, неупорядоченно распределенные в обедненном кремнием ОЦК-железе. При содержании кремния $8 \text{ at.}\%$ дополнительно появляются области с $D0_3$ -порядком, средний размер которых не превосходит 2 nm . При непродолжительных (до 10 min) отжигах при температуре $T = 450^\circ\text{C}$ объемная доля последних растет по сравнению с долей $B2$ -кластеров [21].

Результаты ЯГР-спектроскопических исследований структуры монокристаллов сплавов железо—кремний с содержанием кремния $5, 6, \text{ и } 8 \text{ at.}\%$ [23,24], предварительно прошедших ТМО в постоянном магнитном поле, приводящем к наведению осевой магнитной анизотропии, не противоречат ранее полученным данным рентгеновской дифракции [4,15]. Из этих результатов следует, что координация с двумя атомами кремния в первой координационной сфере атома железа ($6:2$) образована парой атомов Si—Si — вторых соседей в ОЦК-решетке, ось которой ориентирована вдоль направлений $\langle 100\rangle$.

Атомы кремния центрируют две соседние состыкованные гранями ячейки с $B2$ -локальным порядком. Наведение осевой магнитной анизотропии при термомагнитной обработке в постоянном магнитном поле не приводит к увеличению объемной доли координации 6:2. Следовательно, формирование анизотропного ближнего порядка происходит за счет перераспределения пар атомов кремния при ТМО в постоянном магнитном поле преимущественно вдоль направления приложенного поля. В координации 7:1 выделяются два основных вклада (10) и (11), образованные одним атомом кремния в первой координационной сфере и этим же атомом с атомом кремния во второй сфере соответственно. После термообработки увеличивается объемная доля вклада (11), соответствующего парам атомов кремния, в которых второй атом кремния занимает позицию в четвертой координационной сфере первого атома.

В настоящей работе проведено сопоставление изменений локальной атомной и магнитной доменной структур под влиянием ТМО в переменном магнитном поле.

2. Образцы и техника эксперимента

Объектами исследования служили монокристаллические образцы Fe–Si-сплава, которые вырезались из листа крупнокристаллической электротехнической стали с 6 at.% кремния толщиной 0.35 mm. Кристаллы в листе имеют „госсовскую“ ориентацию кристаллографических осей относительно поверхности — (110): одна ось легкого намагничивания [001] лежит в плоскости листа, в то время как оси [100] и [010] расположены под углом около 45° к ней. Для очистки от примесей и снятия механических напряжений все образцы были подвергнуты предварительному вакуумному отжигу (вакуум $(5-6) \cdot 10^{-6}$ mm Hg) при температуре 1050–1300°C в течение 2–6 h, после которого содержание углерода не превышало 0.005 wt.%. Доменная структура исследовалась с помощью меридионального магнитооптического эффекта Керра на поверхности одного и того же зерна в образце, вырезанном в виде полоски размером 5×100 mm поперек направления [001]. Доменная структура фотографировалась сразу после вакуумного отжига и после ТМО, которая заключалась в выдержке образца на воздухе в течение 10 min при температуре 450°C и охлаждении его до комнатной температуры в переменном магнитном поле $(4-5) \cdot 10^5$ A/m промышленной частоты 50 Hz, направленном вдоль полоски, т.е. поперек оси [001]. После ТМО для снятия остаточной намагниченности образец помещался в переменное магнитное поле с убывающей от максимальной до нуля амплитудой, создаваемое или солиноидом (для размагничивания вдоль длинной стороны образца), или электромагнитом (для размагничивания поперек длинной стороны образца). Петли магнитного гистерезиса измерялись баллистическим методом, а мощность полных магнитных потерь $P_{1.0/60}$ — мостовым мето-

дом. Во время магнитных измерений намагничивание и перемагничивание происходило вдоль длинной стороны образца — вдоль направления [110].

Образцы для измерения ЯГР-спектров вырезались в виде дисков диаметром около 10 mm из одного зерна. После рафинирующего отжига один образец был подвергнут закалке в воде (скорость закалки 400 K/s) от температуры разупорядочения 850°C (образец № 1). Образец № 2 отжигался на воздухе в течение 10 min при температуре 450°C без магнитного поля. Образцы № 3 и 4 были подвергнуты ТМО в переменном магнитном поле \mathbf{H} , направленном соответственно вдоль ($\mathbf{H} \parallel [001]$) или поперек ($\mathbf{H} \perp [001]$) легкой оси [001], лежащей в плоскости образца. Параметры ТМО были такими же, как в случае полоски. Для регистрации ЯГР-спектров после обработки образцы утончались механическим шлифованием и химической полировкой до толщины 40–50 μm . Режимы термообработки образцов для ЯГР-исследований приведены в табл. 1.

Мессбауэровские спектры измерялись на модернизированном спектрометре ЯГРС-4М в режиме постоянных скоростей. Источником служил Co^{57} в матрице Ст. Коэффициент качества для спектров монокристаллических образцов был не ниже 100, что достаточно для математической обработки. Коэффициент качества K определялся как $K = (N_\infty - N_a) / \sqrt{N_\infty}$, где N_∞ — число импульсов в нерезонансной области спектра, N_a — максимальное число импульсов при резонансе. Количество каналов на спектр составляло 319. Обработка спектров, которая сводилась к разложению на подспектры, проводилась с помощью программного обеспечения „MSTOOLS“ [25].

ЯГР-спектры моделировались в прямой задаче с помощью набора секстетов, линии которых имели одинаковую ширину, соотношения ширин линий внутри секстета были близки к их значениям для спектра чистого железа. Полученные ЯГР-спектры подгонялись к экспериментально измеренным спектрам. Использованное приближение не учитывает различий в степени дефектности разных конфигураций окружения атомов железа, что может служить объяснением тех погрешностей, которые могут возникать при поиске минимума целевой функции. Интенсивности линий от отдельных атомных конфигураций представлены в виде гистограмм распределения по сверхтонким полям (СТП). Более подробное описание методики анализа мессбауэровских спектров приведено в работах [23,24].

Таблица 1. Образцы и режимы их термообработки

| Номер образца | Режим термообработки |
|---------------|--|
| 1 | Закалка от 850°C, 400 K/s |
| 2 | Отжиг 450°C, 10 min |
| 3 | ТМО, переменное поле $\mathbf{H} \parallel [001]$, 10 min |
| 4 | ТМО, переменное поле $\mathbf{H} \perp [001]$, 10 min |

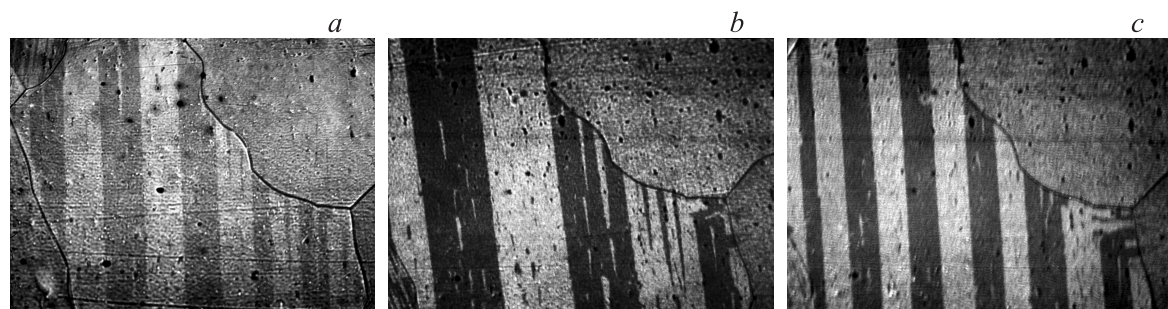


Рис. 1. Вид доменной структуры на поверхности одного и того же образца. *a* — после вакуумного отжига и размагничивания вдоль или поперек оси $[001]$; *b* и *c* — после термообработки в переменном магнитном поле и размагничивания вдоль и поперек оси $[001]$ соответственно.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

Доменная структура наблюдалась (и фотографировалась) на поверхности образца, имеющего форму пластины размером $5 \times 100 \times 0.35$ mm. На рис. 1 приведен характерный вид доменной структуры, наблюдаемой на одном и том же зерне после разных обработок. Доменная структура представляет собой полосовую структуру со 180° границами с направлением намагниченности вдоль оси легкого намагничивания $[001]$, лежащей в плоскости образца. Замыкающие домены на фотографии не видны, потому что они внутренние, а на поверхности с помощью эффекта Керра могут отображаться только домены с направлением намагниченности вдоль оси $[001]$: светлые полосы соответствуют доменам с одним направлением намагниченности, темные — с противоположным.

Если образец после вакуумного отжига охлаждался без внешнего магнитного поля, то ширина полосовых доменов не зависела от направления размагничивающего поля (рис. 1, *a*). После ТМО в переменном магнитном поле тип доменной структуры не изменился, он остался полосовым, с доменами, разделенными 180° границами. В то же время ширины доменов зависят от направления приложения размагничивающего поля. Видно, что полосовые домены примерно в 2 раза шире в том случае, если размагничивание производилось знакопеременным полем, направленным вдоль направления намагниченности в них, чем при поперечном размагничивающем поле (рис. 1, *b* и *c*). Наблюдаемый эффект является следствием дестабилизации доменной структуры в процессе ТМО в переменном магнитном поле.

В процессе вакуумного отжига в каждом домене происходит локальная ТМО. 180° доменные границы не стабилизируются, потому что при их движении направление намагниченности не изменяется. Замыкающая доменная структура оказывается стабилизированной, так как при намагничивании или перемагничивании для смещения стенки между соседними замыкающими доменами требуется вращение намагниченности на 90° , т.е. от легкого в данном домене направления к трудному,

что приводит к увеличению магнитной энергии. После отключения внешнего магнитного поля замыкающая структура стремится занять исходное положение, продолжая при этом играть роль доменной структуры, замыкающей магнитный поток. Стенки в полосовых доменах гораздо более подвижны, так как в них намагниченность всегда направлена вдоль оси магнитной анизотропии. При движении стенки намагниченность меняет знак или свое направление на противоположное, оставаясь при этом параллельной оси магнитной анизотропии, наведенной при локальной ТМО. После перемагничивания/размагничивания доменная структура возвращается к стабилизированным замыкающим доменам. Полосовым доменам, включенным в стабильную систему замыкания магнитного потока, приходится подстраиваться к замыкающим доменам. В результате стабилизации при охлаждении замыкающая доменная структура определяет положение 180° доменов основной структуры. Поэтому система магнитных доменов скатывается в состояние с минимальной энергией, сформировавшееся при охлаждении и стабильное при нормальных условиях.

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

Получается, что дестабилизация должна сводиться к ликвидации осевой локальной магнитной анизотропии в объеме отдельных замыкающих доменов, так как для подвижности границ полосовых доменов нужно сделать эквивалентными все три легкие оси во всем объеме

Таблица 2. Относительные интенсивности линий мессбауэровских спектров, отношения интенсивностей двух крайних пиков в секстетах A_2/A_1 и доли атомов кремния V_{Si-Si} , формирующих $B2$ -пары, для монокристаллических образцов Fe–6 at.% Si при различных видах термической обработки

| Номер образца | Обработка | $I_{\Sigma 1}/I_{\Sigma 0}$ | $I_{\Sigma 2}/I_{\Sigma 0}$ | I_{11}/I_{10} | $I_{\Sigma 2}/I_{\Sigma 1}$ | A_2/A_1 | V_{Si-Si} |
|--|--|-----------------------------|-----------------------------|-----------------|-----------------------------|-----------|-------------|
| 1 | Закалка от 850°C, 400 K/s | 0.41 | 0.12 | 0.29 | 0.29 | 0.76 | 0.74 |
| 2 | Отжиг при 450°C, 10 min | 0.45 | 0.12 | 0.38 | 0.27 | 0.99 | 0.70 |
| 3 | ТМО, $H \parallel \langle 100 \rangle$ | 0.53 | 0.15 | 0.51 | 0.29 | 1.04 | 0.73 |
| 4 | ТМО, $H \perp \langle 100 \rangle$ | 0.47 | 0.13 | 0.39 | 0.28 | 0.87 | 0.72 |
| Случайное распределение 6 at.% кремния | | 0.51 | 0.11 | 0.38 | 0.21 | | |

Примечание. Относительная погрешность экспериментальных данных не превышает 4%.

образца, т.е. разрушить осевую магнитную анизотропию или направленное упорядочение атомов кремния.

Таким образом, объяснение зафиксированного здесь эффекта ТМО в переменном поле сводится к разрушению направленного упорядочения одноосных дефектов, которыми, по сути, являются пары атомов кремния. В результате остается только кристаллографическая анизотропия, выделяющая три кристаллографические оси $\langle 100 \rangle$. Но из них только одна — $[001]$ — лежит в плоскости образца. Поэтому формируется полосовая доменная структура с намагниченностью, ориентированной вдоль оси $[001]$, которая замыкается подвижными доменами с направлениями намагниченности вдоль двух равно легких осей $[100]$ и $[010]$. Остается невыясненным вопрос о том, что же происходит при ТМО в переменном поле с парами атомов кремния, являющихся вторыми соседями в ОЦК-решетке железа, ориентированными вдоль направлений $\langle 100 \rangle$. В процессе ТМО в переменном поле пары могут либо разрушиться (исчезнуть совсем или их число существенно уменьшится), либо равновероятно распределиться по трем легким направлениям в кристалле. В обоих случаях перемагничивание между осями легкого намагничивания

облегчится, степень стабилизации доменной структуры уменьшится.

На рис. 2 показано поведение петли гистерезиса после разных обработок. Если до ТМО на петле имеется ярко выраженная перетяжка, свидетельствующая о затруднении процессов намагничивания (намагничивание происходило поперек оси $[001]$), то после ТМО перетяжка исчезает, коэрцитивная сила уменьшается на 27%, остаточная намагниченность увеличивается в 5 раз, а удельная мощность магнитных потерь $P_{1.0/60}$ уменьшается на 24% (с 1.31 до 1.00 W/kg). Эти изменения также являются результатом дестабилизации доменной структуры в процессе ТМО в переменном магнитном поле, приводящей к облегчению процессов намагничивания и перемагничивания. Эффект дестабилизации доменной структуры объясняется в терминах наведенной магнитной анизотропии, связанной с локальным направленным упорядочением атомов кремния в ОЦК-решетке железа, поэтому целесообразно исследовать изменения в локальной атомной структуре и проанализировать их в связи с наблюдаемыми изменениями доменной структуры и магнитных свойств после ТМО в переменном магнитном поле.

Поскольку анализ ЯГР-спектров позволяет определить доли различных локальных координаций в окружении атомов железа [23,24], можно рассчитывать с помощью этой техники зафиксировать изменения локальной структуры в образцах сплава железо–кремний в результате ТМО в переменном поле.

Мессбауэровские спектры образцов № 1–4 показаны на рис. 3 вместе с набором подспектров, выделенных при математической обработке. Количество подспектров для описания экспериментальных результатов зависит от состава и подбиралось для достижения минимально возможного среднеквадратичного отклонения с учетом качественной оценки мелких особенностей спектров. Результат обработки ЯГР-спектров образцов № 1–4, подвергнутых различным видам обработки (табл. 1), показан в виде гистограмм на рис. 4. Интенсивности отдельных вкладов в спектр разложены по величинам СТП на атоме железа.

Каждая из девяти линий, приведенных на гистограмме, соответствует определенной локальной конфигура-

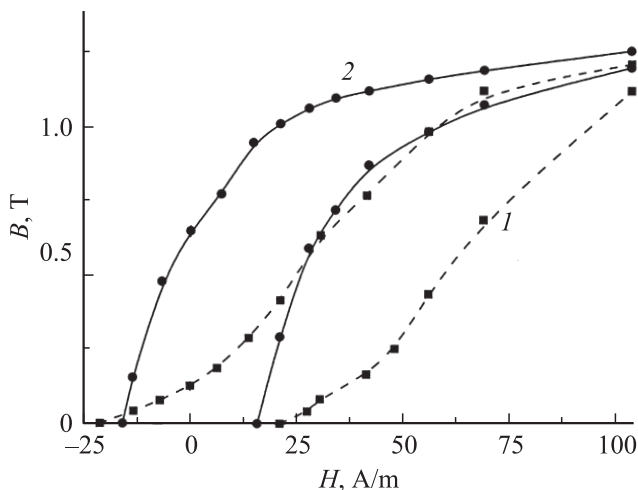


Рис. 2. Петли гистерезиса, полученные до (1) и после (2) ТМО.

ции атомов кремния в ближайшем окружении резонансного атома железа. Каждая конфигурация характеризуется своим значением сверхтонкого поля, поскольку появление атомов Si в первой, второй, третьей и т.д. координационных сферах атома Fe приводит к изменению СТП на ядре резонансного атома железа (Fe^{57}). Интенсивность линии гистограммы пропорциональна вероятности определенной конфигурации — объемной доле определенного локального окружения. Будем обозначать локальные конфигурации как $(n_1n_2n_3)$, где n_i — количество атомов кремния в i -й координационной сфере, и использовать ранее обоснованную в работе [23] интерпретацию для каждой из выделенных линий. Тогда в интервале СТП от 310 до 340–345 кОе слева направо располагаются подспектры, относящиеся к координации $n_1 = 0$, а именно $(n_1n_2n_3) = (020)$, (010) , (000) , (001) и (002) , в которых соответственно два и один атом кремния находится во второй координацион-

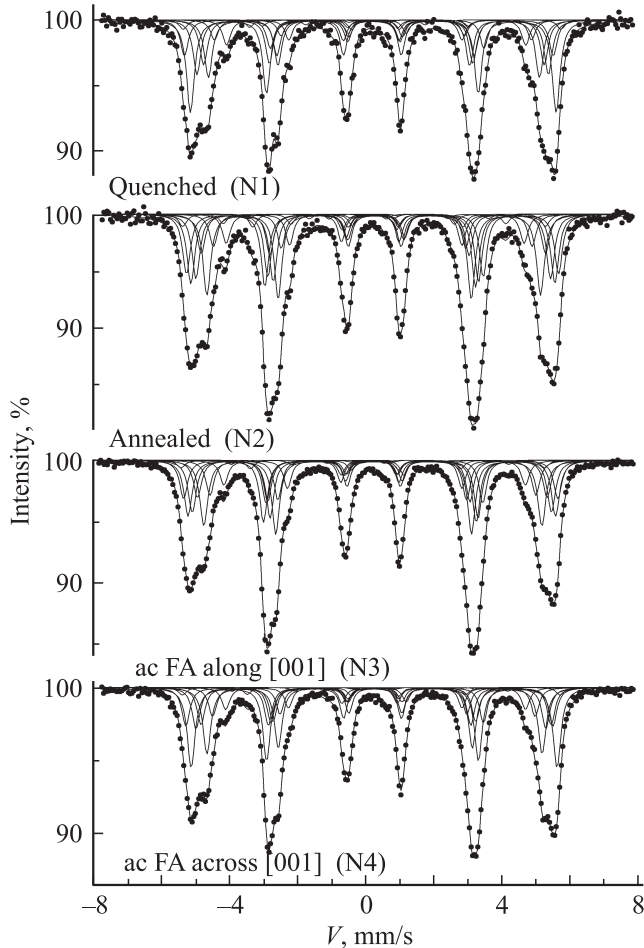


Рис. 3. ЯГР-спектры и их разложение на подспектры для образцов сплава железо–кремний с 6 at.% Si закаленного со скоростью 400 K/s от температуры разупорядочения 850°C (образец № 1), отожженного без внешнего поля при температуре 450°C (№ 2) и прошедших ТМО в переменном магнитном поле (ac FA — alternating current field annealing), ориентированном вдоль (№ 3) и поперек (№ 4) оси легкого намагничивания [001].

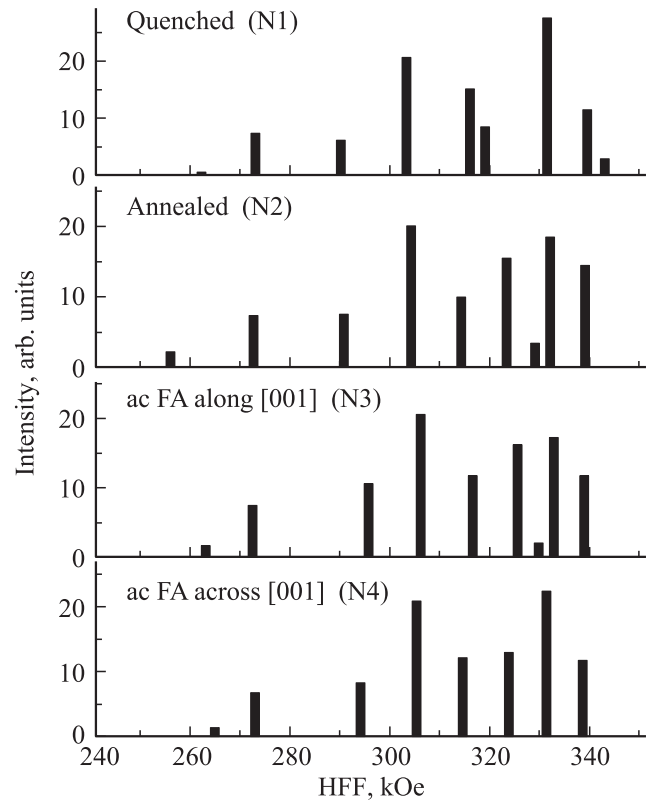


Рис. 4. Гистограммы интенсивностей, соответствующих вкладам отдельных конфигураций вокруг атомов железа, полученные разложением спектров, приведенных на рис. 3. HFF — сверхтонкое поле (hyper fine field).

ной сфере, нет кремния во второй и третьей сферах, один и два атома кремния содержатся в третьей сфере. Здесь конфигурация (000) имеет СТП, примерно соответствующее полю в чистом железе ($H_{Fe} = 330$ кОе). В меньших полях фиксируются вклады от координации $n_1 = 1$: около $H = 303–307$ кОе (n_1n_2) — (10) , а при $H = 290–295$ кОе — (11) . Также имеются две линии координации $n_1 = 2$: первая — (20) — без примесных атомов во второй сфере при СТП ~ 273 кОе, вторая — (21) — с одним атомом Si во второй сфере при 262–265 кОе (очень слабая линия, на уровне погрешности). На гистограмме для образца № 2 вместо нее видна также очень слабая линия координации $n_1 = 3$ ($H \approx 256$ кОе).

Амплитуды линий гистограммы пропорциональны вероятностям реализации соответствующих координаций (или их объемным долям) в твердом растворе α -FeSi. С целью анализа изменений структуры на основе предложенной в работе [23] интерпретации были рассчитаны относительные интенсивности вкладов в ЯГР-спектры образцов от основных конфигураций $n_1 = 0, 1$ и 2. При этом в интенсивностях основных конфигураций учтены вклады составляющих их линий, т.е. $I_{S0} = I_{000} + I_{001} + I_{002} + I_{010} + I_{020}$, $I_{S1} = I_{10} + I_{11}$ и $I_{S2} = I_{20} + I_{21}$. Относительные интенсивности приве-

дены в табл. 2, где они сравниваются с относительным статистическим весом соответствующих конфигураций неупорядоченного распределения 6 at.% кремния в ОЦК-решетке железа. В конфигурации $n_1 = 1$ выделены и соотнесены вклады от $(n_1 n_2) = (10)$ и (11) . Погрешность значений, относящихся к экспериментальным данным, не превышает 4%.

В табл. 2 также приведены отношения интенсивностей второго (пятого) A_2 и первого (шестого) A_1 пиков в мессбауэровских секстетах — A_2/A_1 , которые указывают на среднюю по объему ориентацию магнитных моментов относительно направления распространения γ -квантов [26]. Если средний магнитный момент параллелен этому направлению, т.е. перпендикулярен поверхности образца, то $A_2/A_1 = 0$. Если магнитный момент лежит в плоскости образца, то $A_2/A_1 = 1.33$. Изотропно-му распределению магнитных моментов соответствует отношение $A_2/A_1 = 0.67$. Наиболее близок к изотропному распределению образец № 1, закаленный после высокотемпературного отжига. После отжига в течение 10 min при температуре 450°C и после термомагнитной обработки в переменном поле, параллельном оси [001], угол между направлением среднего магнитного момента и плоскостью образца существенно уменьшается. Промежуточную ориентацию имеет распределение магнитных моментов после ТМО в переменном поле, перпендикулярном оси [001].

В последнем столбце табл. 2 приведены доли атомов кремния $V_{\text{Si-Si}}$, занятых в образовании $B2$ -пар — одноосных дефектов, ответственных за формирование наведенной магнитной анизотропии в сплавах Fe–Si. Они рассчитаны следующим образом [24]. Если все атомы кремния участвуют в $B2$ -парах (два атома кремния — вторые соседи в ОЦК-решетке), то относительная интенсивность $I_{\Sigma 2}/I_{\Sigma 1} = 0.5$, поскольку в ближайшем окружении каждой пары четыре атома железа имеют два атома кремния в первой координационной сфере и вносят вклад в координацию 6:2, а восемь атомов Fe — в координацию 7:1. Уменьшение отношения $I_{\Sigma 2}/I_{\Sigma 1}$, например, до 0.29 (как для образца № 1) свидетельствует о том, что часть атомов железа, которые входят в координацию 7:1 (вносят вклад в интенсивность $I_{\Sigma 1}$), находится в первой координационной сфере отдельных атомов кремния. При этом понятно, что $V_{\text{Si-Si}} + V_{\text{Si}} = 1$, где V_{Si} — доля отдельных атомов кремния. Поэтому для любого образца величина $V_{\text{Si-Si}}$ может быть рассчитана с использованием соотношения $I_{\Sigma 2}/I_{\Sigma 1}$ по формуле

$$V_{\text{Si-Si}} = 2I_{\Sigma 2}/I_{\Sigma 1} / (I_{\Sigma 2}/I_{\Sigma 1} + 0.5).$$

В приведенном расчете не учитывается возможность образования атомами кремния более сложных комплексов, таких как тройки, треугольники, квадраты и т.п., что при средней концентрации кремния в решетке 6 at.% мало вероятно. Этот факт подтверждается и результатами разложения экспериментальных ЯГР-спектров. Объемные доли конфигураций с тремя, четырьмя и более атомами кремния в первой координационной сфере атома железа

не регистрируются, т.е. они либо вообще отсутствуют, либо их доля не превышает величину экспериментальной погрешности.

Отклонение отношения $I_{\Sigma 1}/I_{\Sigma 0}$ от средней величины (0.51) в меньшую сторону свидетельствует о локальном расслоении в сплаве. При этом степень расслоения самая высокая в закаленном образце № 1, что получается за счет наибольшего значения суммарной интенсивности линий конфигурации 8:0 и наименьшего значения $I_{\Sigma 1}$. Термообработка несколько снижает локальное расслоение, причем простой отжиг в меньшей степени (образец № 2), а ТМО в переменном поле в большей степени (образцы № 3 и 4). Увеличение $I_{\Sigma 1}/I_{\Sigma 0}$ связано как с уменьшением интенсивности конфигурации 8:0 на 6–10%, так и с увеличением на 7–12% интенсивности $I_{\Sigma 1}$. Конфигурация 7:1 образована двумя вкладками: (10) и (11). Если координация (10) соответствует одному атому кремния в первой координационной сфере атома железа, то координация (11) образована парой атомов кремния: один атом Si в первой координационной сфере атома Fe и один во второй [24]. Такая конфигурация не может быть образована атомами одной ячейки. В этом случае два атома кремния были бы ближайшими соседями, что противоречит данным многочисленных экспериментальных и теоретических исследований, свидетельствующих о сильном отталкивании между атомами кремния на кратчайшем расстоянии в решетке железа [27]. Другой вариант координации (11) реализуется атомами соседних ячеек: если атом Fe находится в узле (000), то первый атом Si может находиться в узле $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$, а второй — в узле $(\bar{1} \ 0 \ 0)$, или $(0 \ \bar{1} \ 0)$, или $(0 \ 0 \ \bar{1})$. В этом случае атомы пары Si–Si являются четвертыми соседями, а ось пары Si–Si ориентирована в направлении $\langle 311 \rangle$.

Если объемная доля координации (10) принимает значение ~ 0.21 и не меняется в результате термообработок, то вклад координации (11) увеличивается на 1/3 после термообработки без поля и ТМО в поперечном переменном поле и возрастает почти в 2 раза после ТМО в продольном переменном поле. Такая тенденция упорядочения кремния в богатых железом сплавах Fe–Si при температурах, не превосходящих температуру Кюри, предсказывается результатами *ab initio* расчетов [21,27]. В ферромагнитном состоянии энергия эффективного Si–Si-взаимодействия, положительная для первой и второй координационных сфер, что соответствует отталкиванию, быстро убывает с расстоянием между атомами кремния и имеет локальный минимум для четвертой сферы.

Эта же тенденция проявляется в зависимости отношения I_{11}/I_{10} от режима термообработки. После закалки из парамагнитного состояния (температура 850°C, образец № 1) отношение I_{11}/I_{10} достигает минимального значения (0.29). В результате термообработок, которые проводятся в ферромагнитном состоянии сплава (температура 450°C), — отжига без поля (образец № 2) или ТМО в поперечном переменном магнитном поле (обра-

зец № 3) — I_{11}/I_{10} увеличивается до среднестатистического значения (0.38). После ТМО в продольном поле отношение $I_{11}/I_{10} = 0.51$. Здесь необходимо отметить, что средневзвешенное значение отношения I_{11}/I_{10} рассчитывается при среднестатистическом распределении атомов кремния по восьми и шести возможным позициям в первой и второй координационных сферах соответственно. В реальном разбавленном растворе кремния в ОЦК-железе из-за сильного отталкивания пар Si–Si на расстоянии первых соседей [21,27] при фиксированном положении атома кремния в узле $(1/2\ 1/2\ 1/2)$ в первой координационной сфере атома железа, занимающего узел (000), второй атом Si может занять одну не из шести, а только из трех позиций. Три узла (100), (010) и (001), которые являются вторыми соседями для атома железа и первыми для атома кремния, из-за отталкивания не могут быть заняты вторым атомом кремния. Узлы, которые могут быть заняты вторым атомом кремния, располагаются в четвертой координационной сфере первого атома кремния. Высокие значения отношения I_{11}/I_{10} после термообработок объясняются теоретически с помощью *ab initio* кластерных расчетов тем, что в ферромагнитном состоянии сплавов Fe–Si энергия эффективного парного взаимодействия Si–Si имеет минимум для четвертой координационной сферы [21]. При этом не ясно, как можно объяснить зависимость величины отношения I_{11}/I_{10} после ТМО от направления знакопеременного магнитного поля. Продольная ТМО дает существенно большее отношение I_{11}/I_{10} , чем поперечная или термообработка без внешнего поля. Еще большее значение отношения I_{11}/I_{10} , равное 0.57, было получено на аналогичном образце после ТМО в постоянном поле [24].

Отношение $I_{\Sigma 2}/I_{\Sigma 0}$ у всех образцов превышает среднестатистическое значение 0.11 и немного увеличивается после термообработки в переменном магнитном поле, что является признаком локального упорядочения. Еще более существенно превышение отношением $I_{\Sigma 2}/I_{\Sigma 1}$ его среднестатистического значения, которое также свидетельствует о локальном упорядочении [23,24]: значения $I_{\Sigma 2}/I_{\Sigma 1}$ в пределах 0.27–0.29 могут быть объяснены только $B2$ -парным упорядочением атомов кремния в решетке железа. Дело в том, что другие возможные конфигурации с двумя атомами кремния в первой координационной сфере атома железа дают значительно меньшие значения отношения $I_{\Sigma 2}/I_{\Sigma 1}$. Например, для пары атомов кремния, расположенных по диагонали грани и являющихся третьими соседями, отношение $I_{\Sigma 2}/I_{\Sigma 1}$ не может превышать 0.17. Образование Si–Si-пар по диагонали элементарной ячейки также мало вероятно, потому что в этом случае отношение $I_{\Sigma 2}/I_{\Sigma 1}$ максимально может достиг значения 0.07. Тот факт, что экспериментальные значения $I_{\Sigma 2}/I_{\Sigma 1}$ меньше, чем максимально возможное для $B2$ -пар отношение $I_{\Sigma 2}/I_{\Sigma 1} = 0.5$, объясняется тем, что значительная часть атомов кремния не участвует в образовании $B2$ -ближнего порядка, а существует изолированно и вносит вклад в интенсивность

линий координации 7:1. Изменения отношений $I_{\Sigma 2}/I_{\Sigma 1}$ в зависимости от режима термообработки находятся в интервале 7%, что полностью укладывается в диапазон относительной погрешности экспериментальных данных. Поэтому такими изменениями для образцов № 1–4 можно пренебречь.

Естественно, что и рассчитанные доли атомов кремния V_{Si-Si} , составляющих $B2$ -пары, незначительно варьируются вблизи среднего значения 0.72. В результате термообработки без внешнего магнитного поля или в переменном магнитном поле не происходит существенных изменений локального упорядочения, которое сформировано при высоких температурах, превышающих температуру Кюри сплава, и зафиксировано закалкой в воде. Поскольку при этом после термообработки в переменном магнитном поле доменная структура становится дестабилизированной, что связано с разрушением наведенной магнитной анизотропии, влияние переменного магнитного поля сводится к разориентации Si–Si-пар по трем осям легкого намагничивания $\langle 100 \rangle$.

Магнитная структура монокристаллических образцов сплава железо-кремний состоит из намагниченных до насыщения доменов, разделенных тонкими границами, в которых происходит разворот вектора намагниченности. Границы не могут вносить существенный вклад в рассматриваемые здесь объемные эффекты. Каждый домен характеризуется своим направлением вектора намагниченности. В решетке железокремнистых сплавов легкими в магнитном отношении направлениями являются кристаллографические оси $\langle 100 \rangle$. Энергия кристаллической анизотропии стремится направить намагниченность вдоль одной из легких осей. Наведенная магнитная анизотропия, связанная с направленным упорядочением пар атомов примеси, выделяет одну из легких осей как наиболее легкое направление. Тогда вектор намагниченности (локальные магнитные моменты) преимущественно ориентируется параллельно этой выделенной оси. Формируется одноосная магнитная анизотропия.

Для монокристаллических образцов имеющих гомосовскую ориентацию — $\{110\}\langle 100 \rangle$, исследованных в настоящей работе, за счет формы образцов наиболее предпочтительна ориентация намагниченности вдоль единственной легкой оси $[001]$, которая лежит в плоскости образца. Однако для замыкания магнитного потока образуется некоторое количество замыкающих магнитных доменов, имеющих другие возможные ориентации намагниченности: вдоль осей $[100]$ и $[010]$. Если в полосовых доменах магнитные моменты лежат в плоскости образца ($A_2/A_1 \approx 1.33$), то в замыкающих доменах магнитные моменты выходят из его плоскости. Угол между направлением магнитного поля и направлением распространения γ -квантов составляет примерно 45° , поэтому $A_2/A_1 \approx 0.44$ [26]. Поскольку усредненная по объему образца величина отношения A_2/A_1 получает вклад как от основных, так и от замыкающих доменов, уменьшение A_2/A_1 связано с увеличением объемной доли замыкающей доменной структуры. Используя при-

веденные в табл. 2 средние значения A_2/A_1 , можно рассчитать относительный объем замыкающих доменов W . Наибольшая величина W получена для закаленного образца № 1 ($W \approx 0.64$), наименьшая — для образцов № 2 после отжига ($W \approx 0.38$) и № 3 после ТМО в продольно ориентированном переменном поле ($W \approx 0.33$). ТМО в поперечном переменном магнитном поле увеличивает объем замыкающих доменов ($W \approx 0.56$). Поскольку имеется достаточно оснований, чтобы предположить, что по направлениям $[100]$ и $[010]$ доменная текстура распределена одинаково, то после закалки от температуры 850°C , превышающей температуру Кюри сплава, спонтанная намагниченность равновероятно распределяется по трем легким осям $\langle 100 \rangle$. Термообработка при температуре 450°C перераспределяет магнитные моменты атомов железа в пользу одной легкой оси, лежащей в плоскости образца. Если при отжиге без внешнего поля этому способствует форма образца, то при ТМО в переменном поле, приложенном вдоль оси $[001]$, — продольная ориентация магнитного поля. Поперечное переменное магнитное поле, которое изменяется в направлении, близком к $[110]$, уменьшает объем полосовых доменов и увеличивает долю замыкающей доменной структуры, ориентированной вдоль осей $[100]$ и $[010]$.

Изменяющаяся в зависимости от предыстории магнитная текстура может оказывать влияние на результаты обработки ЯГР-спектров, если объемные доли атомных конфигураций будут значительно отклоняться от средней величины в доменах разного типа (полосовых и замыкающих), имеющих разную ориентацию вектора намагниченности относительно плоскости образца или направления распространения γ -квантов. Тогда использование одного параметра A_2/A_1 для расчета подспектров, соответствующих разным атомным координациям, что предусмотрено в программе SPECTR пакета „MSTOOLS“ [25], неминуемо будет сказываться на достоверности полученных результатов. Однако в случае сплавов железо–кремний с небольшим содержанием кремния (с учетом макроскопических размеров образцов и доменов в них, объемного и гомогенизирующего характера термообработок) существенные флуктуации концентрации кремния и локального упорядочения в зависимости от ориентации вектора намагниченности маловероятны. Эти обстоятельства могут служить подтверждением надежности полученных данных о локальных атомных конфигурациях в исследованных сплавах.

4. Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что независимо от предварительной обработки все образцы характеризуются локальным расслоением на области, обогащенные и обедненные кремнием. В областях, обогащенных кремнием, имеет место локальное упорядочение $B2$ -типа. Оно образовано парами атомов кремния, центрирующими две соседние ОЦК-ячейки

(структура CsCl). Атомы пары являются вторыми соседями, ось пары ориентирована вдоль одной из осей $\langle 100 \rangle$. Доля атомов кремния, участвующих в парном $B2$ -упорядочении, не превышает $3/4$ и не изменяется в результате термообработок.

ТМО монокристаллических образцов железокремнистого сплава с концентрацией кремния $6 \text{ at.}\%$ в переменном магнитном поле приводит к дестабилизации доменной структуры и облегчению перемагничивания в направлении, перпендикулярном легкой оси, лежащей в плоскости образца. Стабилизация доменной структуры связана с наведением одноосной магнитной анизотропии, которая объясняется направленным упорядочением пар атомов кремния в сплаве железо–кремний. Дестабилизация доменной структуры реализуется за счет равномерного распределения пар по легким осям $\langle 100 \rangle$, так как после ТМО в переменном поле относительное количество Si–Si-пар не изменяется.

В конфигурации 7:1 с одним атомом кремния в первой координационной сфере атома железа выделяются два вклада (10) и (11) — без атомов кремния и с одним атомом кремния во второй сфере соответственно. Непродолжительные отжиги образцов в ферромагнитном состоянии при температуре 450°C приводят к росту объемной доли вклада координации (11), которая соответствует парам атомов кремния, когда второй атом кремния занимает позицию в четвертой координационной сфере первого. Ось такой пары ориентирована вдоль направления $\langle 311 \rangle$. Выполненные ранее расчеты [27] показали, что зависимость энергии эффективного парного взаимодействия атомов Si–Si в ОЦК-решетке железа в ферромагнитном состоянии от расстояния имеет локальный минимум для расстояния четвертых соседей. Поэтому образование координации (11) является энергетически выгодным.

В то же время аномально большая объемная доля координации (11) имеет место после отжигов в магнитном поле, приложенном вдоль оси $[001]$, лежащей в плоскости образцов. Поскольку второй атом кремния находится во второй координационной сфере атома железа и осью этой пары железо–кремний является ось $\langle 100 \rangle$, возможно, что внешнее магнитное поле, приложенное или осциллирующее вдоль оси $[001]$, дает дополнительный выигрыш в энергии комплекса Si–Fe–Si, если ось пары железо–кремний параллельна полю. Ранее был выявлен направленный характер химической связи пары Fe–Si (вдоль осей типа $\langle 100 \rangle$), формирующийся при гибридизации p - d -орбиталей [27]. Детали механизма аномального увеличения объемной доли координации (11) при отжиге в продольном поле требуют дополнительных исследований.

В результате термообработки без внешнего поля и в переменном поле изменяется магнитная текстура монокристаллических образцов железокремнистой стали. Увеличивается относительный объем основных полосовых доменов, уменьшается доля замыкающих доменов. При ТМО в переменном поле величина этого эффекта

зависит от ориентации внешнего магнитного поля относительно кристаллографических осей.

Список литературы

- [1] Q. Xing, D. Wu, T.A. Lograsso. *J. Appl. Phys.* **107**, 09A911-1-3 (2010).
- [2] A.K. Arzhnikov, L.V. Dobysheva. *Hyperfine Interact.* **198**, 1–3, 259 (2010).
- [3] Н.В. Ершов, А.К. Аржников, Л.В. Добышева, Ю.П. Черненко, В.И. Федоров, В.А. Лукшина. *ФТТ* **49**, 1, 64 (2007).
- [4] В.А. Лукшина, Б.К. Соколов, Н.В. Ершов, Ю.П. Черненко, В.И. Федоров. *ФТТ* **48**, 2, 297 (2006).
- [5] В.В. Шулика, И.Е. Старцева, Я.С. Шур. *ФММ* **40**, 2, 296 (1975).
- [6] И.Е. Старцева, В.А. Лукшина. *ФММ* **60**, 1, 119 (1988).
- [7] O. Kubaschewski. *Phase diagrams of binary Fe-based systems*. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg and Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf (1982). P. 135.
- [8] K. Nilfrich, W. Kolker, W. Petry, O. Scharpf, E. Nembach. *Acta Met. Mater.* **42**, 3, 743 (1994).
- [9] S. Chikazumi. *J. Phys. Soc. Jpn.* **5**, 5, 327 (1950).
- [10] L. Neel. *J. Phys. Rad.* **15**, 225 (1954).
- [11] S. Taniguchi, M. Yamamoto. *Sci. Rep. RITU A* **6**, 330 (1954).
- [12] С.В. Вонсовский. *Магнетизм. Магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро- и ферромагнетиков*. Наука, М. (1971). 1032 с.
- [13] Ю.П. Черненко, В.И. Федоров, В.А. Лукшина, Б.К. Соколов, Н.В. Ершов. *ФММ* **92**, 2, 95 (2001).
- [14] Б.К. Соколов, Ю.П. Черненко, В.А. Лукшина, В.И. Федоров, Н.В. Ершов. *ДАН* **399**, 2, 185 (2004).
- [15] Yu.P. Chernenkov, N.V. Ershov, V.A. Lukshina, V.I. Fedorov, D.K. Sokolov. *Physica B* **396**, 1–2, 220 (2007).
- [16] И.Е. Старцева, В.В. Шулика, Я.С. Шур. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **36**, 7, 1597 (1972).
- [17] К. Киттель. *УФН* **41**, 4, 453 (1950).
- [18] Б.Н. Филиппов, С.В. Жаков, Ю.Н. Драгошанский, Ю.Н. Стародубцев, Е.Л. Лыков. *ФММ* **42**, 2, 260 (1976).
- [19] В.А. Лукшина, И.Е. Старцева, Я.С. Шур. *ФММ* **63**, 6, 1121 (1987).
- [20] V.A. Lukshina, I.E. Startseva. *Phys. Scripta* **39**, 386 (1989).
- [21] О.И. Горбатов, А.Р. Кузнецов, Ю.Н. Горностырев, А.В. Рубан, Н.В. Ершов, В.А. Лукшина, Ю.П. Черненко, В.И. Федоров. *ЖЭТФ* **139**, 5, 969 (2011).
- [22] Н.В. Ершов, Ю.П. Черненко, В.А. Лукшина, В.И. Федоров. *ФТТ* **51**, 3, 417 (2009).
- [23] Н.В. Ершов, Н.М. Клейнерман, В.А. Лукшина, В.П. Пилюгин, В.В. Сериков. *ФТТ* **51**, 6, 1165 (2009).
- [24] В.В. Сериков, Н.М. Клейнерман, В.А. Лукшина, Н.В. Ершов. *ФТТ* **52**, 2, 316 (2010).
- [25] В.С. Русаков. *Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем*. Алматы (2000). 438 с.
- [26] G.K. Wertheim. *Mössbauer effect: principles and applications*. Acad. Press, N.Y. (1964).
- [27] А.Р. Кузнецов, Ю.Н. Горностырев, Н.В. Ершов, В.А. Лукшина, Ю.П. Черненко, В.И. Федоров. *ФТТ* **49**, 12, 2184 (2007).