05

Атомно-силовая микроскопия наноструктурированных многокомпонентных сплавов (Tb,Dy,Gd)Co_2

© И.С. Терёшина,[1] Т.П. Каминская,[1] А.А. Алероев,[1,2] А.Ю. Карпенков[3]

[1]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991 Москва, Россия
[2]Грозненский государственный нефтяной технический университет им. акад. М.Д. Миллионщикова,
364051 Грозный, Россия
[3]Тверской государственный университет,
170100 Тверь, Россия
e-mail: irina_tereshina@mail.ru; tereshina@physics.msu.ru

Поступило в Редакцию 28 мая 2025 г.
В окончательной редакции 30 июня 2025 г.
Принято к публикации 5 сентября 2025 г.

Методом атомно-силовой микроскопии исследовано наноструктурированное состояние многокомпонентных сплавов (Tb,Dy,Gd)Co_2. Образцы в виде лент с ярковыраженной направленной структурой были получены в результате быстрой кристаллизации расплава на вращающемся медном диске. Исследованы сколы лент, а также контактная и свободная поверхности ленточных образцов. Установлены особенности топографии, структуры, дефектов обеих поверхностей, морфологии нанозерен для двух быстрозакаленных образцов разного состава $Tb_{0.2}Dy_{0.5}Gd_{0.3}Co_2$ и $Tb_{0.8}Dy_{0.1}Gd_{0.1}Co_2$. С использованием результатов атомно-силовой микроскопии интерпретировано повышение магнитострикционных свойств быстрозакаленных образцов по сравнению с исходными. Отмечено, что высокие характеристики сплавов обеспечиваются объемным эффектом (связанным с зависимостью обменных интегралов от объема элементарной ячейки).

Ключевые слова: редкоземельные интерметаллиды, фазы Лавеса, процедура быстрой закалки из расплава, наноструктурированное состояние, нанозерна, атомно-силовая микроскопия, магнитострикция, объемный эффект.

DOI: 10.61011/JTF.2026.01.62040.132-25

Введение

Соединения с общей формулой RCo_2 (здесь R — редкоземельный металл (РЗМ)), представляют собой объекты с исключительно важными с практической точки зрения магнитными свойствам, а именно магнитострикционными и магнитотепловыми (магнитокалорическими) [1–9]. Это стимулирует, с одной стороны, проведение комплексного исследования их свойств с применением самого современного оборудования, создаваемого учеными и инженерами, с другой стороны, совершенствование различных технологических процессов, а также приборов и устройств, в которых используются данные составы.

Соединения RCo_2, обладая структурой фаз Лавеса, демонстрируют широкий спектр функциональных свойств в достаточно большом температурном диапазоне от 4 до 400 K в зависимости от типа использованного редкоземельного металла (в ряду от лантана до лютеция). Свойства двойных соединений RCo_2 достаточно хорошо изучены [2,3], поэтому в настоящее время большое внимание уделяется свойствам многокомпонентных соединений. Такие соединения получают с помощью атомов замещения [10]: как правило, возможны замещения как в подрешетке кобальта, так и в подрешетке редкоземельного металла с сохранением кристаллической структуры.

В последнее время особую важность также приобретают сравнительные исследования свойств соединений типа RCo_2, полученных в различном структурном состоянии от моно-, поли- до нанокристаллического (наноструктурированного) [1,11–13]. Таких исследования на сегодняшний день проводятся лишь фрагментарно, комплексный подход к изучению их свойств часто отсутствует.

Одним из широко распространенных методов формирования нанокристаллического (наноструктурированного) состояния для редкоземельных интерметаллических соединений на основе 3*d*-переходных металлов (таких как кобальт и железо) является метод быстрой закалки из расплава. После процедуры быстрой закалки свойства сплавов (механические, магнитные, магнитострикционные и магнитотепловые) претерпевают значительные изменения [14–16]. Меняется и форма образцов: в результате быстрой кристаллизации расплава на вращающемся с заданной скоростью медном диске получаются образцы в виде лент. Скорость закалки при этом является важным параметром. В ленточных образцах, как правило, наряду с кристаллической фазой образуется и аморфная. Соотношение кристаллической

и аморфной фаз, а также размеры формирующихся зерен могут варьироваться в достаточно широких пределах в зависимости от скорости вращения диска. Образцы в виде лент востребованы на практике и удобны для проведения научных исследований с использованием различного современного оборудования. Так, использование ленточных, а также пленочных образцов взамен литых позволяет миниатюризировать приборы и устройства [15]. Если использовать образцы R–Co(Fe) в качестве рабочих тел магнитных рефрижераторов, то ленточные образцы позволят намного быстрее отводить тепло, а следовательно, способны повысить КПД холодильников [15].

Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), разработанным и широко используемым в последние десятилетия, возможно исследовать как состояние поверхности (контактной и свободной) ленточных образцов, так и поперечное сечение лент [17,18]. Изучение топографии поверхности с помощью АСМ позволяет воспроизводить трехмерную структуру поверхности образцов с пространственным разрешением порядка или меньше 10 nm и обнаруживать различные структурные особенности, в том числе и при вариации состава исследуемых образцов. При этом крайне важно установить связь структурных и функциональных свойств образцов.

Целью настоящей работы с учетом вышеизложенного явилась демонстрация эффективности метода АСМ для исследования наноструктурированных многокомпонентных сплавов $(Tb,Dy,Gd)Co_2$ со структурой фаз Лавеса, полученных в результате быстрой закалки образцов, а также выявление взаимосвязи между их структурными и магнитострикционными свойствами. В качестве объектов исследования были выбраны два состава $Tb_{0.2}Dy_{0.5}Gd_{0.3}Co_2$ и $Tb_{0.8}Dy_{0.1}Gd_{0.1}Co_2$ с различным содержанием сильноанизотропных и изотропных трехвалентных ионов редкоземельных металлов, а именно тербия, диспрозия и гадолиния. Все используемые РЗМ относятся к группе тяжелых, а сами соединения $(Tb,Dy,Gd)Co_2$ являются ферримагнетиками.

Высокие значения магнитострикции в данных образцах могут наблюдаться как в области низких температур (вблизи температуры абсолютного нуля), так и в области температуры Кюри — магнитного фазового перехода из ферримагнитного в парамагнитное состояние. В последнем случае особую важность приобретает величина объемной магнитострикции. Действительно, значение температуры Кюри зависит от обменных взаимодействий внутри отдельных подрешеток (кобальта и редкоземельного металла), а также от обменного взаимодействия между подрешетками. В области температуры Кюри значительная по величине объемная магнитострикция возникает благодаря зависимости интегралов обменных взаимодействий от расстояний между ионами в парах Co–Co, Co–R, R–R и фактически является обменной магнитострикцией.

Для достижения поставленной в настоящей работе цели были проведены исследования особенностей топографии и структуры поверхностей и сколов на микро- и наноуровне для двух полученных ленточных образцов разного состава $Tb_{0.2}Dy_{0.5}Gd_{0.3}Co_2$ и $Tb_{0.8}Dy_{0.1}Gd_{0.1}Co_2$. С использованием результатов АСМ интерпретировано изменение магнитострикционных характеристик быстрозакаленных образцов по сравнению с исходными литыми в области температуры Кюри.

1. Методика эксперимента

Литые образцы $Tb_{0.2}Dy_{0.5}Gd_{0.3}Co_2$ и $Tb_{0.8}Dy_{0.1}Gd_{0.1}Co_2$ были приготовлены по известной технологии с использованием дуговой вакуумной плавки и последующего гомогенизирующего отжига. Все детали получения исходных литых образцов и их аттестация подробно изложены ранее в работе [19]. Литые образцы были получены в поликристаллическом состоянии в форме дисков. Для получения наноструктурированных образцов в форме лент проводилось повторное расплавление слитков и кристаллизация расплава на вращающемся медном диске. Линейная скорость вращающегося диска на поверхности в месте касания расплава составляла 15 m/s. Подобранные составы ($Tb_{0.2}Dy_{0.5}Gd_{0.3}Co_2$ и $Tb_{0.8}Dy_{0.1}Gd_{0.1}Co_2$) и технологический режим получения ленточных образцов полностью исключили их фазовое расслоение, которое достаточно часто происходит при проведении процедуры быстрой закалки из расплава. Для определения фазового состава и параметров кристаллической решетки быстрозакаленных образцов были проведены исследования методом рентгенофазового анализа (РФА) при комнатной температуре.

РФА порошкообразных образцов осуществляли на дифрактометре ДРОН-7.0. В качестве источника рентгеновского излучения использовалась рентгеновская трубка с CuK_α-излучением ($\lambda = 0.1540598$ nm). Параметры элементарной ячейки определялись по отражениям в области углов $2\theta = 15 - 105^\circ$. Анализ экспериментальных рентгеновских спектров проходил с помощью программы PowderCell. В программе используется метод полнопрофильного анализа Ритвельда, в котором описывается профиль всей экспериментальной картины рассеяния и проводится сравнительный анализ с теоретической рентгенограммой. Дифрактограммы анализировались с помощью полной процедуры подгонки спектра для определения структурных свойств. Каждая структурная модель была уточнена до сходимости, и наилучшие результаты были выбраны на основе коэффициента согласия и стабильности уточнения. Поскольку редкоземельные интерметаллиды RCo_2 кристаллизуются в кубическую структуру типа $MgCu_2$ (структура типа фаз Лавеса (C15), пространственная группа $Fd\bar{3}m$ №227) для построения теоретических спектров использовались координаты ионов в ячейке, которые приведены в табл. 1.

Топография поверхностной структуры исследуемых образцов $Tb_{0.2}Dy_{0.5}Gd_{0.3}Co_2$ и $Tb_{0.8}Dy_{0.1}Gd_{0.1}Co_2$ изу-

Таблица 1. Координаты ионов в ячейке соединений RCo_2 (в долях векторов элементарной ячейки)

Ион	Позиция по Вайкоффу (Wyckoff)	x	y	z	Заселенность
Соединение $Tb_{0.2}Dy_{0.5}Gd_{0.3}Co_2$					
T	8b	1/4	1/4	1/4	0.2
Dy	8b	1/4	1/4	1/4	0.5
Gd	8b	1/4	1/4	1/4	0.3
Co	16c	7/8	7/8	7/8	1
Соединение $Tb_{0.8}Dy_{0.1}Gd_{0.1}Co_2$					
Tb	8a	0	0	0	0.8
Dy	8a	0	0	0	0.1
Gd	8a	0	0	0	0.1
Co	16d	3/8	7/8	1/8	1

чалась с использованием сканирующего зондового микроскопа SMENA-A, платформа „Solver“ (NT-MDT, РФ, г. Зеленоград). Образцы исследовались при комнатной температуре в полуконтактной и контактной модах с использованием стандартных кремниевых кантилеверов HA_NC ETALON с резонансными частотами 140 – 235 kHz, NSG 03 с резонансными частотами от 47 до 150 kHz, радиусом закругления острия 10 nm, силовой константой 0.35 – 6.1 N/m и кантилеверов DCP_IN с резонансными частотами 500 – 1000 kHz, радиусом закругления острия 25 nm и силовой константой 100 – 600 N/m для работы в контактной моде. Обработка полученных АСМ-изображений проводилась с использованием программного обеспечения NOVA.

Температура Кюри исследуемых сплавов определялась с помощью термомагнитного анализа (ТМА). Для измерения магнитострикционных деформаций был использован тензометрический метод. При проведении эксперимента применялись тензодатчики из проволоки диаметром 30 μm, не проявляющей гальваномагнитных эффектов. База тензодатчика составляла 3 mm, сопротивление — 100 Ω, коэффициент тензочувствительности $k = 2.15$. Один из тензодатчиков (рабочий) наклеивался на образец, другой — на тонкую кварцевую пластинку и использовался как компенсационный элемент. Подбор датчиков осуществлялся так, чтобы их сопротивление отличалось не более, чем на 0.1 % для обеспечения высокой точности измерений. Оба тензодатчика подключались к мосту Уитстона одновременно с двумя магазинами сопротивлений. Градуировка схемы проводилась с помощью эталонного сопротивления 0.1 Ω (тип ОКС-3), которое включалось в плечо моста последовательно с сопротивлением рабочего тензодатчика. Сигнал разбаланса моста фиксировался цифровым вольтметром В7-21А (рабочий предел 100 pA). Изменение длины

Таблица 2. Структурные и магнитные характеристики сплавов $Tb_{0.2}Dy_{0.5}Gd_{0.3}Co_2$ и $Tb_{0.8}Dy_{0.1}Gd_{0.1}Co_2$

Соединения	a, nm	V, nm^3	T_C, K
$Tb_{0.2}Dy_{0.5}Gd_{0.3}Co_2$	0.7215	0.3755	248
$Tb_{0.8}Dy_{0.1}Gd_{0.1}Co_2$	0.7208	0.3745	243

рассчитывалось по формуле

$$\lambda = \frac{R_{\text{ref}}}{kR_0\varphi_{\text{ref}}}\varphi_0.$$

Здесь k — коэффициент тензочувствительности, R_0 — сопротивление рабочего тензодатчика, φ_{ref} — сигнал с эталонного сопротивления. На измерительный мост подавалось стабилизированное напряжение от источника питания „Агат“. Ошибка относительных измерений магнитострикционных деформаций не превышала ±3 %.

Были проведены измерения полевых зависимостей продольной ($\lambda_{\parallel}$) и поперечной ($\lambda_{\perp}$) магнитострикции при разных температурах. Объемная магнитострикция исследуемых образцов была определена по формуле

$$\lambda_{\omega} = \lambda_{\parallel} + 2\lambda_{\perp}.$$

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны результаты рентгеновского анализа быстро закаленных образцов обоих составов $Tb_{0.2}Dy_{0.5}Gd_{0.3}Co_2$ и $Tb_{0.8}Dy_{0.1}Gd_{0.1}Co_2$. Согласно данным РФА, оба сплава являются однофазными. Несмотря на то что образцы подвергались процедуре быстрой закалки, экспериментальные рентгеновские спектры не показали наличие плато на малых углах съемки и уширения дифракционных пиков, свидетельствующих о

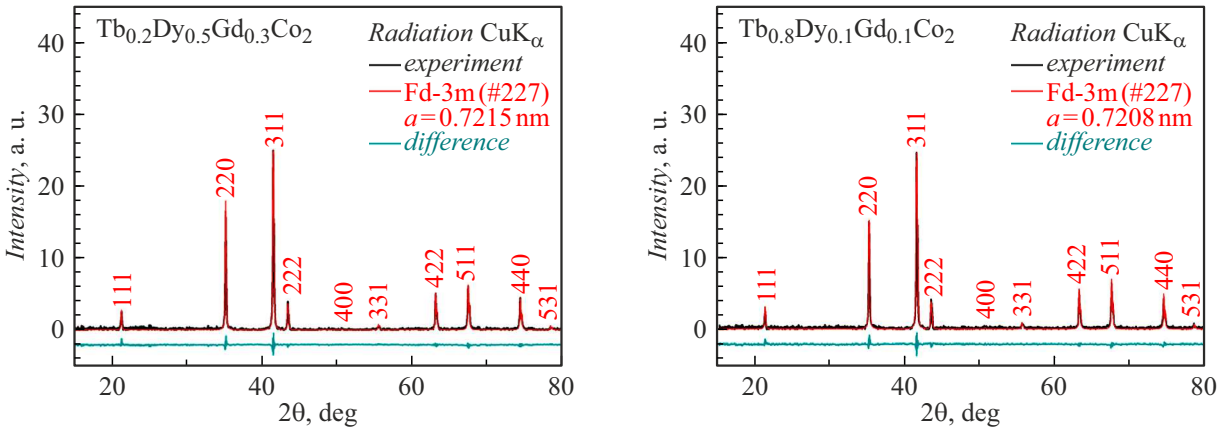

Рис. 1. Дифрактограммы порошковых образцов $Tb_{0.2}Dy_{0.5}Gd_{0.3}Co_2$ и $Tb_{0.8}Dy_{0.1}Gd_{0.1}Co_2$, полученные при комнатной температуре. Черными кривыми представлены экспериментальные спектры, красными кривыми — теоретически рассчитанные дифракторамы, полученные методом Ритвельда, зелеными кривыми — разностные кривые дифракторамм. Для каждого соединения указаны индексы Миллера наиболее сильных по интенсивности рефлексов.

присутствии аморфной составляющей. Другими словами, было реализовано структурное состояние, близкое к оптимально закаленному. В результате обработки рентгеновских спектров были определены значения параметров кристаллической решетки быстрозакаленных образцов $Tb_{0.2}Dy_{0.5}Gd_{0.3}Co_2$ и $Tb_{0.8}Dy_{0.1}Gd_{0.1}Co_2$, которые помещены в табл. 2 вместе с рассчитанными значениями объема кристаллической решетки. Сравнительный анализ всех полученных данных показал, что состав и структурное состояние не оказывают значительного влияния на величину этих параметров. Величина относительного изменения объема $\Delta V/V$ элементарной ячейки при варьировании состава составляла 0.27 %.

Измерения с помощью АСМ проводились: 1) на поперечном сечении лент (сколе); 2) на стороне, которая находилась в контакте с барабаном (контактная поверхность); 3) на противоположной стороне ленты (свободная поверхность). Исследования были выполнены как в микронном масштабе, так и в наноразмерном.

На рис. 2 представлен для примера АСМ-снимок поперечного сечения ленты (свежеприготовленного скола) быстрозакаленного образца $Tb_{0.2}Dy_{0.5}Gd_{0.3}Co_2$ (сканирование $1.5 \times 1.5\,\mu$m). Видно, что скол образца $Tb_{0.2}Dy_{0.5}Gd_{0.3}Co_2$ представлен структурными элементами разного размера и разной формы. Установлено, что самые крупные структурные элементы могли достигать размеров 5μm и, как правило, состояли из более мелких структурных элементов.

На контактной поверхности обоих образцов $Tb_{0.2}Dy_{0.5}Gd_{0.3}Co_2$ и $Tb_{0.8}Dy_{0.1}Gd_{0.1}Co_2$ наблюдались трещины, ориентированные в одном четко выделенном направлении. Размеры ширины и глубины трещин варьировались от нескольких микрометров до сотен нанометров. Возникновение на контактной поверхности трещин связано с кристаллизацией расплава на медном водоохлаждаемом диске в результате резкого температурного градиента и больших термических напряжений. На рис. 3 представлен АСМ-снимок (сканирование $70 \times 70\,\mu$m) контактной поверхности быстрозакаленного образца $Tb_{0.8}Dy_{0.1}Gd_{0.1}Co_2$, сделанный в полуконтактном режиме. Разброс неоднородностей по высоте достигал $2\,\mu$m. Такие же снимки были получены и для другого образца $Tb_{0.2}Dy_{0.5}Gd_{0.3}Co_2$. Анализ всех полученных снимков указывает на то, что в образцах в результате быстрой закалки формируется направленная структура, выраженная в упорядоченном расположении основных структурных элементов, ориентированных строго вдоль определенного направления, и которая может оказать существенное влияние на магнитострикционные свойства данных сплавов (см. текст ниже).

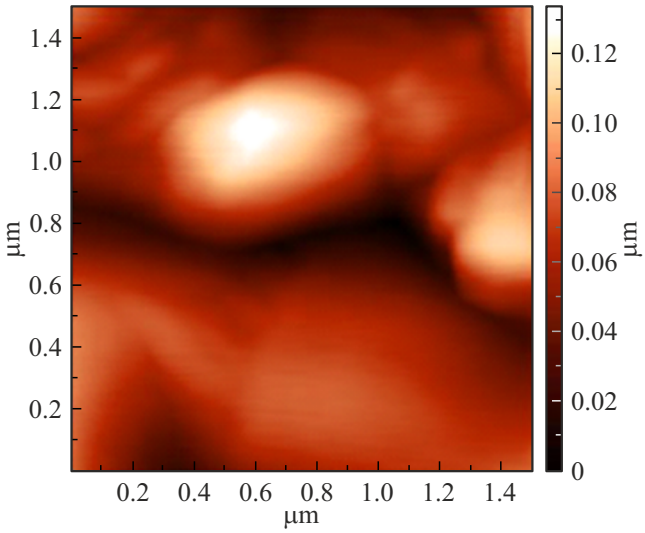

Рис. 2. АСМ-снимок поперечного сечения ленты быстрозакаленного образца $Tb_{0.2}Dy_{0.5}Gd_{0.3}Co_2$.

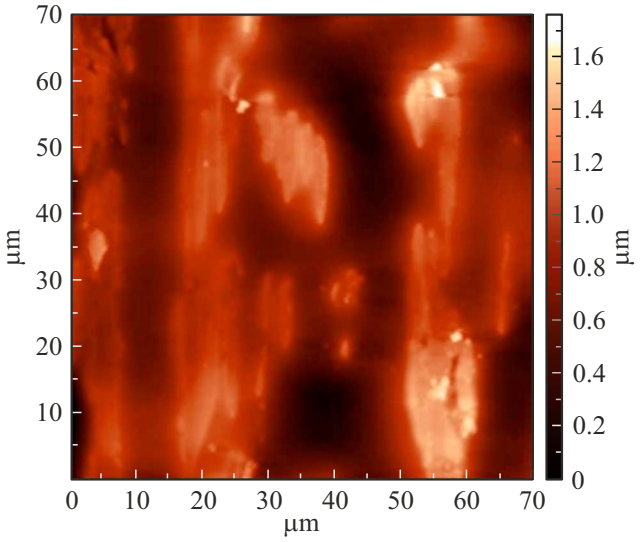

Рис. 3. АСМ-снимок контактной поверхности ленты быстрозакаленного образца $Tb_{0.8}Dy_{0.1}Gd_{0.1}Co_2$.

Для свободных поверхностей многокомпонентных сплавов Tb–Dy–Gd–Co проведено сравнительное исследование топографии, дефектов, морфологии зерен и их конгломератов в приповерхностных слоях. Исследование межзеренных границ провести не удалось, так как их ширина, как правило, менее 10 nm. Используемые нами кантилеверы имели радиус закругления кончика (tip) 10 nm. Растравливание границ с помощью концентрированного раствора кислоты не позволило бы получить истинную картину поверхности, а также привело бы к быстрому образованию на поверхности окисной пленки.

На рис. 4, *a* показано АСМ-изображение (сканирование $5.0 \times 5.0\,\mu$m) морфологии свободной поверхности образца $Tb_{0.2}Dy_{0.5}Gd_{0.3}Co_2$. С целью выявления особенностей рельефа поверхности на рис. 4, *b* представлено трехмерное изображение поверхности. Для сравнения на рис. 5 представлено АСМ-изображение (сканирование $2.7 \times 2.7\,\mu$m) морфологии свободной поверхности образца $Tb_{0.8}Dy_{0.1}Gd_{0.1}Co_2$ и трехмерное изображение его поверхности соответственно.

На 3*D*-изображениях можно видеть отличие морфологий поверхности сплава $Tb_{0.2}Dy_{0.5}Gd_{0.3}Co_2$ и сплава $Tb_{0.8}Dy_{0.1}Gd_{0.1}Co_2$. У последнего наблюдается более сглаженная поверхность с отсутствием на ней крупных конгломератов и дефектов. Видно, что сплав с большим содержанием тербия $Tb_{0.8}Dy_{0.1}Gd_{0.1}Co_2$ состоит из более мелких структурных элементов (зерен), чем сплав $Tb_{0.2}Dy_{0.5}Gd_{0.3}Co_2$. Ранее при исследовании морфологии поверхности высокочистых редкоземельных металлов тербия, диспрозия и гадолиния в нанокристаллическом состоянии, полученных в результате таких процедур, как дистилляции и сублимации, было обнаружено, что все они имели размер зерен порядка от 200 до 300 nm [20]. Для исследованных в настоящей работе четырехкомпонентных сплавов (Tb,Dy,Gd)Co_2, подвергнутых процедуре быстрой закалки, также можно определить размеры зерен, анализируя АСМ-снимки, сделанные в том числе в наноразмерном масштабе.

На рис. 6, 7 приведены АСМ-снимки сплавов $Tb_{0.2}Dy_{0.5}Gd_{0.3}Co_2$ (сканирование $1.9 \times 1.9\,\mu$m) и $Tb_{0.8}Dy_{0.1}Gd_{0.1}Co_2$ (сканирование $1.0 \times 1.0\,\mu$m), снятые на наноуровне, и профили сечения поверхности образцов, выполненные вдоль линии S1. На снимках хорошо видны мелкие структурные элементы. Профиль сечения позволяет оценить размеры этих структурных элементов. Установлено, что размеры самых мелких структурных элементов составляют от 30 до 40 nm. Причем такие структурные элементы характерны только для состава с высоким содержанием тербия, а именно $Tb_{0.8}Dy_{0.1}Gd_{0.1}Co_2$. При уменьшении содержания тербия размер зерна увеличивается в два и более раз (80 – 100 nm). Следует отметить, что изменение претерпевал не только размер, но и форма зерна: для $Tb_{0.8}Dy_{0.1}Gd_{0.1}Co_2$ форма зерна овальная, в то время как для $Tb_{0.2}Dy_{0.5}Gd_{0.3}Co_2$ — слегка вытянутая. Поскольку оба образца были получены в одинаковых условиях, наблюдаемые явления могли быть связаны с особенностями редкоземельных ионов, входящих в состав сплавов (Tb^{3+} и Dy^{3+} — сильноанизотропные ионы, Gd^{3+} — изотропный ион) и их содержанием в образцах. Отметим также, что свойства литых сплавов системы (Tb,Dy,Gd)Co_2 также были исследованы ранее на микро- и наноуровне с помощью АСМ. Исследования, выполненные на отполированной поверхности сплавов, позволили наблюдать для всех составов зерна, имеющих овальную форму, размер которых превосходил размеры зерен быстрозакаленных образцов и варьировался от 200 nm до $1\,\mu$m [21].

В настоящей работе были также проведены исследования с использованием фазового контраста, которые не выявили наличие посторонних фаз на поверхности обоих образцов, что полностью согласуется с результатами РФА, выполненного на порошковых образцах.

Как уже упоминалось выше, сплавы $Tb_{0.2}Dy_{0.5}Gd_{0.3}Co_2$ и $Tb_{0.8}Dy_{0.1}Gd_{0.1}Co_2$ способны демонстрировать значительные магнитострикционные деформации. Магнитострикция — это изменение размеров образцов под действием внешних магнитных полей. Такие изменения размеров бывают значительными по величине в области магнитных фазовых переходов, к которым, как известно, относится переход типа „порядок-беспорядок“ (температура Кюри). Переходы типа „порядок-порядок“, а именно спин-переориентационные переходы, при которых магнитный момент соединения скачком (переход первого рода) или плавно (переход второго рода) меняет свое положение относительно кристаллографических осей также сопровождаются магнитострикционными деформациями [22,23]. Сравнительное исследование магнитострикционных свойств соединений $Tb_{0.2}Dy_{0.5}Gd_{0.3}Co_2$ и $Tb_{0.8}Dy_{0.1}Gd_{0.1}Co_2$ до и после процедуры быстрой закалки в области температур вблизи температуры Кюри с применением

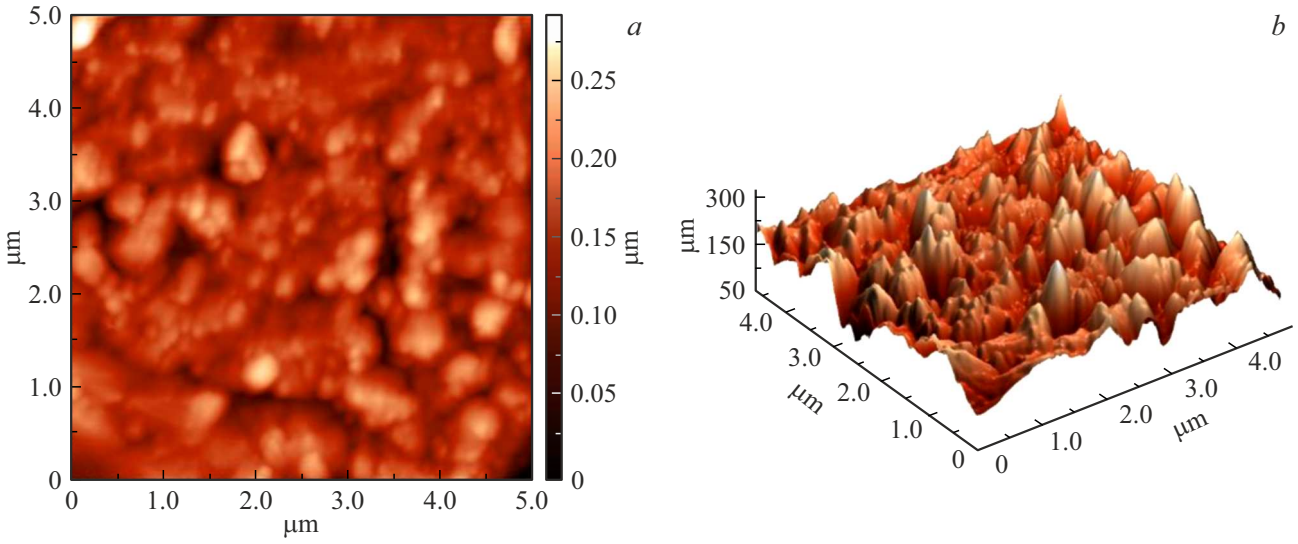

Рис. 4. АСМ-снимок (a) и 3D-изображение (b) свободной поверхности ленты быстрозакаленного образца $Tb_{0.2}Dy_{0.5}Gd_{0.3}Co_2$.

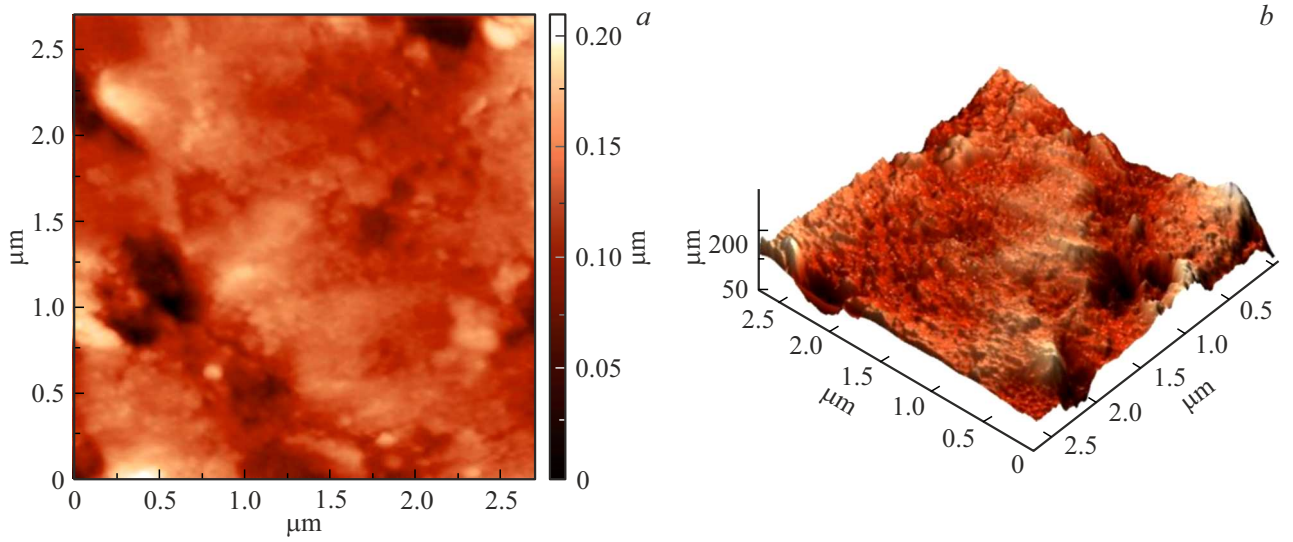

Рис. 5. АСМ-снимок ($2.7 \times 2.7\,\mu$m) (a) и 3D-изображение (b) свободной поверхности ленты быстрозакаленного образца $Tb_{0.8}Dy_{0.1}Gd_{0.1}Co_2$.

внешних магнитных полей и с учетом обнаруженных выше структурных особенностей представляло особый интерес. Температура Кюри (), определенная с помощью термомагнитного анализа, в данных сплавах составляла 248 и 243 K для $Tb_{0.2}Dy_{0.5}Gd_{0.3}Co_2$ и $Tb_{0.8}Dy_{0.1}Gd_{0.1}Co_2$ соответственно (табл. 2). Нами не было обнаружено значительного отличия в значениях температуры Кюри (с учетом анализа погрешности измерений) для быстрозакаленных и литых образцов.

Температурные зависимости объемной магнитострикции исходного литого и быстрозакаленного сплава $Tb_{0.2}Dy_{0.5}Gd_{0.3}Co_2$ в магнитном поле 12 kOe в области температуры Кюри представлены на рис. 8. Видно, что кривая $\omega(T)$ для образца до процедуры быстрой закалки достаточно симметрична и демонстрирует максимум в области температур, близких к температуре Кюри (что характерно для поликристаллических образцов). Величина максимума составляет $0.25 \cdot 10^{-3}$ при $T = T_{\max}$. Высокие значения магнитострикционных деформаций сохраняются в достаточно широкой области температур ($\Delta T = T_2 - T_1 = 15$ K). Для образца после процедуры быстрой закалки вид кривой $\omega(T)$ претерпевает значительное изменение: нарушается симметрия и наблюдается ярко выраженный максимум. Величина максимума составляет $0.295 \cdot 10^{-3}$. Значительно ссужается область температур, в которой эти высокие значения реализуются. Такой вид кривой, как правило, характерен для моно- или псевдомонокристаллических образцов. Созда-

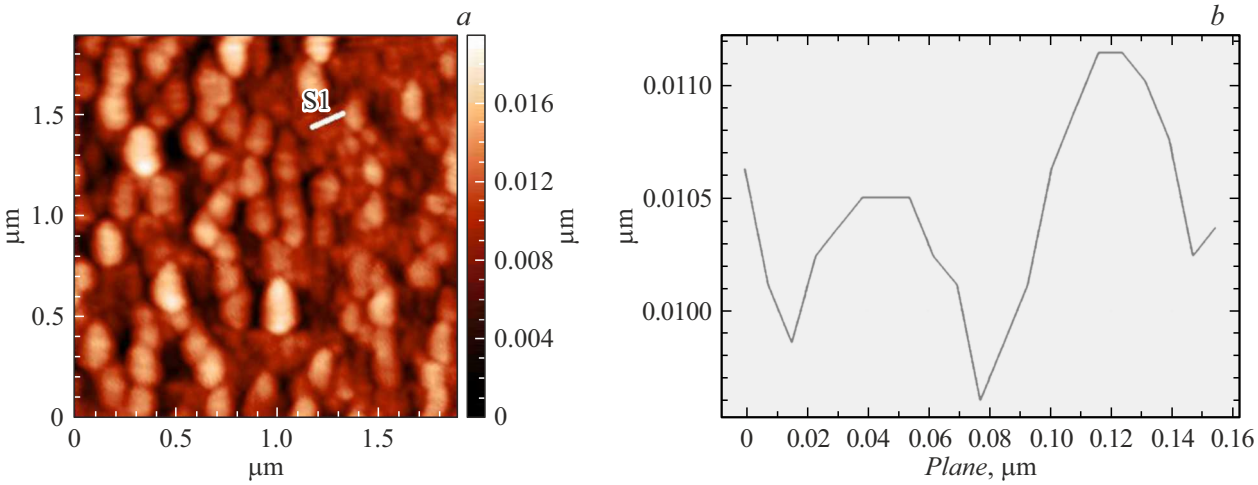

Рис. 6. АСМ-изображение морфологии свободной поверхности (*a*) на наноуровне и профиль сечения поверхности образца, выполненного вдоль линии S1 (*b*) образца $Tb_{0.2}Dy_{0.5}Gd_{0.3}Co_2$.

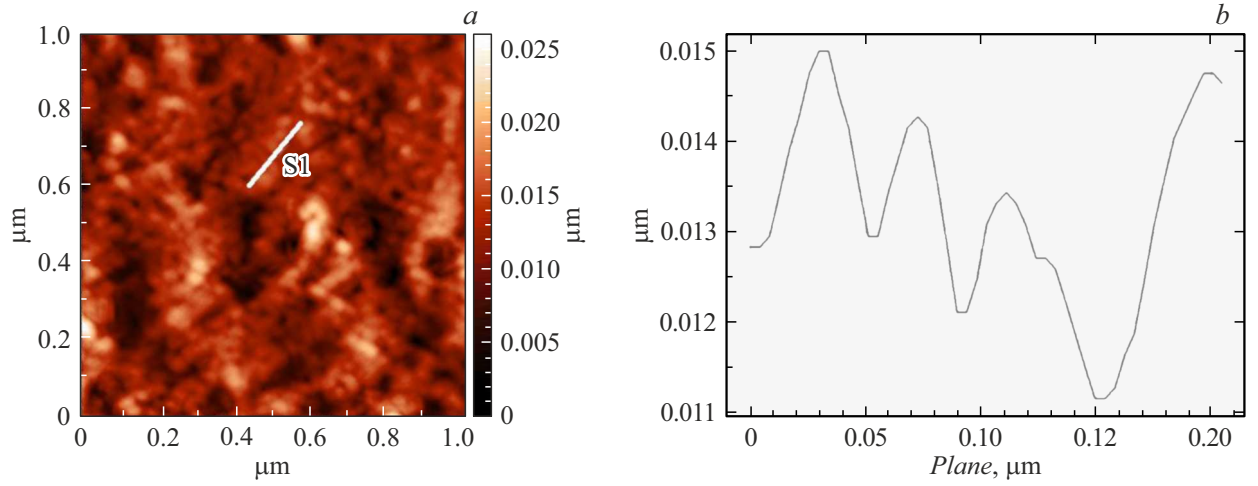

Рис. 7. АСМ-изображение морфологии свободной поверхности на наноуровне (*a*) и профиль сечения поверхности образца, выполненного вдоль линии S1 (*b*) образца $Tb_{0.8}Dy_{0.1}Gd_{0.1}Co_2$.

ние направленной структуры в образцах с помощью процедуры быстрой закалки позволяет получить более высокие значение объемной магнитострикции: увеличение составляет около 20 %.

Хорошо известно, что в быстрозакаленных сплавах формируется характерная направленная структура, которая существенным образом отличается от структуры крупнокристаллических образцов. Направленность структуры отражает анизотропию в форме, размере, ориентации зерен и/или квазикристаллических областей и возникает вследствие быстрого охлаждения и ограниченного времени для диффузионных процессов и рекристаллизации. Основной параметр направленности структуры может учитывать форму, размер, ориентацию не только зерен, но и квазикристаллических областей, их распределение. Отметим, что в исследованных быстрозакаленных сплавах форма зерен не сильно отличается от формы зерна в литых образцах. В то же самое время сформировавшиеся отдельные квазикристаллические области имели предпочтительную ориентацию относительно направления вращения диска, что приводило, в целом, к их направленной упорядоченности. Анизотропия, вызванная направленной структурой (наведенная анизотропия), способствует перераспределению магнитных доменов, изменению магнитных взаимодействий и локальных внутренних напряжений. При этом, как правило, повышается чувствительность (усиление/ослабление) магнитострикционных деформаций к внешнему магнитному полю.

Увеличение магнитострикции, которое наблюдалось выше, происходит при полном отсутствие аморфной фазы в образцах (что показали рентгеновские исследования), а также при наличии в быстрозакаленных сплавах квазикристаллических ориентированных областей, про-

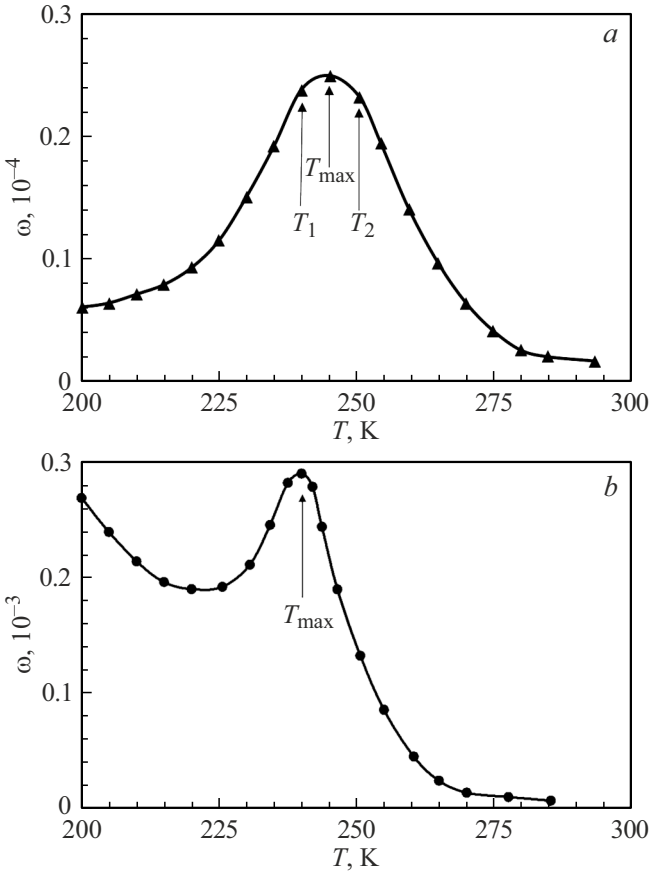

Рис. 8. Температурные зависимости объемной магнитострикции исходного (*a*) и быстрозакаленного (*b*) сплава $Tb_{0.2}Dy_{0.5}Gd_{0.3}Co_2$ в магнитном поле 12 kOe.

тяженность которых более 20 μm (рис. 3), и нанозерен размером до 100 nm (которые обнаружены с помощью АСМ (рис. 6 и 7)).

Продемонстрируем теперь, какой основной механизм может быть ответственным за высокие магнитострикционные характеристики исследованных сплавов. Как видно из табл. 2, варьирование состава в системе $(Tb,Dy,Gd)Co_2$ приводит к изменению значения температуры Кюри и объема элементарной ячейки. Ранее [24–26] для Fe-содержащих соединений со структурой фаз Лавеса $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$ (Терфенол — Д), YFe_2 и их гидридах было показано, что α — изменение интеграла обменного взаимодействия A при изменении объема их элементарных ячеек

$$\alpha = \frac{d\ln A}{d\ln V} = \frac{d\ln T_C}{d\ln V}$$

имеет значение, близкое к 3 (по модулю). Основной вклад в температуру Кюри в соединениях RFe_2 дают обменные взаимодействия в парах Fe–Fe. Как результат, замена немагнитного Y на магнитоактивные ионы тербия и диспрозия не оказала значительного влияния на величину α. В соединениях типа RCo_2 ситуация несколько другая: соединение YCo_2 не обнаруживает магнитного упорядочения во всем диапазоне температур и является обменно-усиленным парамагнетиком Паули. Реализовать магнитоупорядоченное состояние в YCo_2 возможно под действием сильного магнитного поля (порядка 700 kOe [27]), а также в результате частичной или полной замены Y на магнитоактивные редкоземельные металлы. Именно поэтому обменные взаимодействия в парах Co–Co не могут вносить доминирующий вклад в температуру Кюри соединений RCo_2. Межподрешеточные обменные взаимодействия R–Co превалируют над обменными взаимодействиями в парах Co–Co и R–R. Используя формулу

$$\Delta T_C = T_C \cdot \frac{\Delta V}{V} \cdot \frac{d\ln T_C}{d\ln V},$$

можно получить значение α, которое, по нашим оценкам, составляет 7.7. Полученное для исследуемых нами многокомпонентных соединений $(Tb,Dy,Gd)Co_2$ значение α совпадает с хорошей точностью со значением α для бинарного соединения $TbCo_2$, приведенное в работе [28], в которой образцы подвергались гидростатическому давлению. Таким образом, можно сделать вывод, что соединения типа RCo_2 способны демонстрировать в области температуры Кюри высокие значения объемной магнитострикции благодаря резкой зависимости результирующего интеграла обменного взаимодействия от объема элементарной ячейки („объемный“ эффект). Изменение объема элементарной ячейки $\frac{\Delta V}{V}$ напрямую связано с изменением расстояний в парах R–Co, Co–Co и R-R. Такое изменение возможно не только под действием гидростатического давления, но и при замене одних редкоземельных атомов на другие благодаря, в том числе, явлению лантаноидного сжатия.

Соединения типа RCo_2 могут демонстрировать в области температуры Кюри высокие значения не только магнитострикции, но и другого важнейшего эффекта, каким является магнитокалорический эффект [28–30]. Использование одного или одновременно двух эффектов, а также возможность получать наноструктурированные образцы в форме лент может значительно расширить области применения таких материалов, например, в робототехнике или в медицинской технике.

Заключение

Исследование материалов с наноразмерными зернами требует использования самого современного и, как правило, комплексного подхода. Формирование нанокристаллической структуры может играть особую роль при формировании физических свойств. Крайне важно при этом понять основные механизмы ее формирования и влияния на эти свойства.

В работе продемонстрирована эффективность метода АСМ для исследования наноструктурированных многокомпонентных сплавов $(Tb,Dy,Gd)Co_2$ в микро- и наноразмерном диапазоне наряду с другими эксперименталь-

ными (рентгеновской дифрактометрией, магнитометрией) и расчетными методами. АСМ-исследования и РФА двух быстрозакаленных образцов $Tb_{0.2}Dy_{0.5}Gd_{0.3}Co_2$ и $Tb_{0.8}Dy_{0.1}Gd_{0.1}Co_2$ были проведены при комнатной температуре. Установлено, что в обоих образцах полностью отсутствовала аморфная фаза, определены структурные параметры сплавов. Для многокомпонентных сплавов (Tb,Dy,Gd)Co_2 получена важная информация о топографии сколов, контактной и свободной поверхностей ленточных образцов, морфология нанозерен в приповерхностных слоях, размерах основных структурных элементов, оказывающих влияние на функциональные свойства.

Поверхности обоих быстрозакаленных образцов, полученных в одинаковых условиях, продемонстрировали наноразмерный рельеф. Размеры самых мелких структурных элементов (зерен) составляли 30 – 40 nm. Такие структурные элементы были характерны только для состава с высоким содержанием тербия, а именно $Tb_{0.8}Dy_{0.1}Gd_{0.1}Co_2$. С уменьшением содержания Tb наблюдалось увеличение размера зерен в два раза в составе $Tb_{0.2}Dy_{0.5}Gd_{0.3}Co_2$. Анализ АСМ-изображений контактной поверхности обоих образцов продемонстрировал формирование в них в результате процедуры быстрой закалки направленной структуры. Это привело к увеличению величины объемной магнитострикции в области температуры Кюри на 20 % по сравнению с магнитострикцией исходных литых образцов. Высокие значения магнитострикционных деформаций, в целом, обусловлены объемным эффектом, связанным с достаточно сильной зависимостью обменных интегралов от объема элементарной ячейки. Это значительно расширяет перспективы для практического использования соединений RCo_2, функциональные свойства которых могут быть повышены в результате формирования в них нанокристаллической структуры.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ им. М.В. Ломоносова.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] F. Stein, A. Leineweber. J. Mater. Sci., **56**, 5321 (2021). DOI: 10.1007/s10853-020-05509-2

[2] E. Gratz, A.S. Markosyan. J. Phys. Condens. Matter, **13**, 385 (2001). DOI: 10.1088/0953-8984/13/23/202

[3] S. Khmelevsky, P. Mohn. J. Phys. Condens. Matter, **12**, 9453 (2000). DOI: 10.1088/0953-8984/12/45/308

[4] N.H. Duc, T. Goto. In: *Handbook on Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed. by K.A. Gschneidner, Jr., LeRoy Eyring (Elsevier Science, Amsterdam, 1999), v. 26, p. 177.

[5] N.H. Duc, D.T. Kim Anh, P.E. Brommer. Phys. B: Condens., **319**, 1 (2002). DOI: 10.1016/S0921-4526(02)01099-2

[6] М.С. Аникин, Е.Н. Тарасов, Н.В. Кудреватых, А.А. Инишев, А.В. Зинин. Металловедение и термическая обработка металлов, **9**, 36 (2018). [M.S. Anikin, E.N. Tarasov, N.V. Kudrevatykh, A.A. Inishev, A.V. Zinin. Metal Sci. Heat Treatment, **60**, 7 (2018). DOI: 10.1007/s11041-018-0312-4]

[7] Г.А. Политова, В.Б. Чжан, И.С. Терёшина, Г.С. Бурханов, А.А. Манаков, О.А. Алексеева, А.В. Филимонов, А.С. Илюшин. ФТТ, **57**, 2417 (2015). [G.A. Politova, V.B. Chzhan, I.S. Tereshina, G.S. Burkhanov. Phys. Solid State, **57**, 2417 (2015). DOI: 10.1134/S1063783415120288]

[8] Д.А. Морозов, Г.А. Политова, М.А. Ганин, М.Е. Политов, А.Б. Михайлова, А.В. Филимонов. Физика металлов и металловедение, **125** (4), 438 (2024). [D.A. Morozov, G.A. Politova, M.A. Ganin, M.E. Politov, A.B. Mikhailova, A.V. Filimonov. Phys. Metals Metallography, **125**, 393 (2024). DOI: 10.1134/S1063783414090224]

[9] C. Zhou, K. Li, Y. Chen, Z. Dai, Y. Wang, L. Wang, Y. Matsushita, Y. Zhang, W. Zuo, F. Tian, A. Murtasa, S. Yang. Materials, **15**, 3884 (2022). DOI: 10.3390/ma15113884

[10] I.S. Tereshina, V.B. Chzhan, E.A. Tereshina, S. Khmelevskyi, G.S. Burkhanov, A.S. Ilyushin, M.A. Paukov, L. Havela, A.Yu. Karpenkov, J. Cwik, Yu.S. Koshkid'ko, M. Miller, K. Nenkov, L. Schultz. J. Appl. Phys., **120**, 01390 (1) (2016). DOI: 10.1063/1.4955047

[11] W. Luo, C. Kirchlechner, J. Zavašnik, W. Lu, G. Dehm, F. Stein. Acta Mater., 2020. DOI: 10.1016/j.actamat.2019.11.036

[12] J. Eckert, A. Reger-Leonhard, B. Weiss, M. Heilmaier, L. Schultz. Adv. Eng. Mater., **3**, 41 (2001). DOI: 10.1002/1527-2648(200101)3:1/2<41::AID-ADEM41>3.0.CO;2-S

[13] И.А. Пелевин, И.С. Терешина, Г.С. Бурханов, С.В. Добаткин, Т.П. Каминская, Д.Ю. Карпенков, A. Zaleski, Е.А. Терешина. ФТТ, **56** (9), 1719 (2014). [I.A. Pelevin, I.S. Tereshina, G.S. Burkhanov, S.V. Dobatkin, T.P. Kaminskaya, D.Yu. Karpenkov, A. Zaleski, E.A. Tereshina. Phys. Solid State, **56**, 1778 (2014). DOI: 10.1134/S1063783414090224]

[14] L. Shultz. In: *Science and technology of nanostructured magnetic materials*, ed. by G.C. Hadjipanayis, G.A. Prinz (Springer, 1990), v. 259, p. 583. DOI: 10.1007/978-1-4899-2590-9_65

[15] O. Gutfleisch, M.A. Willard, E. Brück, C.H. Chen, S.G. Sankar, J.P. Liu. Adv. Mater., **23**, 821 (2011). DOI: 10.1002/adma.201002180

[16] M.D. Coey. *Magnetism and Magnetic Materials* (Cambridge University Press, Cambridge, 2010)

[17] В.Л. Миронов. *Основы сканирующей зондовой микроскопии* (Ин-т физики микроструктур РАН, 2004)

[18] В.М. Грабов, Е.В. Демидов, В.А. Комаров. ФТТ, **50** (7), 1312 (2008). [V.M. Grabov, E.V. Demidov, V.A. Komarov. Phys. Solid State, **50** (7), 1312 (2008). DOI: 10.1134/S1063783408070287]

[19] Г.С. Бурханов, И.С. Терёшина, Г.А. Политова, О.Д. Чистяков, Г. Друлис, А. Залески. Докл. РАН, **440** (5), 611 (2011). [G.S. Burkhanov, I.S. Tereshina, G.A. Politova, O.D. Chistyakov. Dokl. Phys., **56** (10), 513 (2011). DOI: 10.1134/S1028335811100065]

[20] Yu.V. Korneeva, V.B. Chzhan, I.S. Tereshina, T.P. Kaminskaya, E.A. Tereshina-Chitrova, H. Drulis, K. Rogacki. Int. J. Hydrogen Energy, **46** (27), 14556 (2021). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.01.228
[21] Г.А. Политова, Г.С. Бурханов, И.С. Терешина, Т.П. Каминская, В.Б. Чжан, Е.А. Терешина. ЖТФ, **87** (4), 557 (2017). [G.A. Politova, G.S. Burkhanov, I.S. Tereshina, T.P. Kaminskaya, V.B. Zhang, E.A. Tereshina. J. Tech. Phys., **87** (4), 557 (2017). DOI: 10.21883/JTF.2017.04.44316.1995
[22] К.П. Белов. *Магнитострикционные явления и их технические приложения* (Наука, М., 1987)
[23] А.С. Илюшин. *Основы структурной физики редкоземельных интерметаллических соединений* (МГУ, М., 2005)
[24] С.А. Никитин. Вестник Московского ун-та. Серия 3: Физика, астрономия, **6**, 27 (2011).
[25] А.А. Алероев, И.С. Терёшина, Т.А. Алероева, Н.Ю. Панкратов, С.А. Никитин. ФТТ, **66** (8), 1378 (2024). [A.A. Aleroev, I.S. Teryoshina, T.A. Aleroeva, N.Y. Pankratov, S.A. Nikitin. Solid State Physics, **66** (8), 1378 (2024). DOI: 10.61011/FTT.2024.08.58603.156]
[26] S.A. Nikitin, N.Y. Pankratov, A.I. Smarzhevskaya, G.A. Politova, Y.G. Pastushenkov, K.P. Skokov, A. del Moral. J. Appl. Phys., **117**, 193908 (2015). DOI: 10.1063/1.4919593
[27] T. Goto, K. Fukamishi, T. Sakakibara, H. Komatusu. Solid State Commun., **72**, 945 (1989).
[28] M. Brouha, K.H.J. Buschow, A.R. Miedema. IEEE Transactions on Magnetics, MAG-10, 82 (1974).
[29] A.M. Tishin, Y.I. Spichckin. *The Magnetocaloric Effect and its Applications* (Institute of Physics Publishing, Bristol, 2003)
[30] G.A. Politova, I.S. Tereshina, J. Cwik. J. Alloys Compd., **843**, 155887 (2020). DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.155887
[31] V.B. Chzhan, I.S. Tereshina, A.Yu. Karpenkov, E.A. Tereshina-Chitrova. Acta Mater., **154**, 303 (2018). DOI: 10.1016/j.actamat.2018.05.053