

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА МАГНЕТИЗМА

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

**МАГНИТНЫЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА
ОСНОВЕ МАХ-ФАЗ СПЛАВА ХРОМ-АЛЮМИНИЙ-УГЛЕРОД**

Выполнил студент 219м группы

Соболев Кирилл Владимирович

Научный руководитель:

Профессор Перов Николай Сергеевич

Допущен к защите 6 июня 2017 г.

Зав. кафедрой магнетизма проф. Перов Н. С.

Москва, 2017 г.

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	6
1.1 ОСНОВНЫЕ ОТЛИЧИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАХ- ФАЗ.....	6
1.1.1 СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МАХ-ФАЗ.....	6
1.1.2 СВОЙСТВА ТЕПЛОВОЙ ПРОВОДИМОСТИ МАХ-ФАЗ...9	9
1.1.3 СВОЙСТВА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ МАХ- ФАЗ.....	11
1.1.4 УПРУГИЕ СВОЙСТВА МАХ-ФАЗ.....	13
1.1.5 МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАХ-ФАЗ.....	15
1.1.6 СТАБИЛЬНОСТЬ СТРУКТУРНОГО И МАГНИТНОГО СОСТОЯНИЙ МАХ-ФАЗ.....	17
1.2 ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАХ-ФАЗЫ Cr ₂ AlC.....	22
1.2.1 СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МАХ-ФАЗЫ Cr ₂ AlC...22	22
1.2.2 УПРУГИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАХ-ФАЗЫ Cr ₂ AlC.....	23
1.2.3 СВОЙСТВА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ И ТЕПЛОВОЙ ПРОВОДИМОСТИ МАХ-ФАЗЫ Cr ₂ AlC.....	25
1.2.4 ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАХ-ФАЗЫ Cr ₂ AlC.....	28
1.2.5 МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАХ-ФАЗЫ Cr ₂ AlC.....	29
Глава 2. ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА.33	
2.1 ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦОВ.....	33
2.2 МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ.....	33
2.3 МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ.....	35
Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ.40	
3.1 РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ.....	40
3.2 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ.....	41
3.3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ.....	47
ВЫВОДЫ.....	49
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	50
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	51

ВВЕДЕНИЕ

МАХ-фазы являются относительно новым классом тройных соединений, объединенных общей структурной формулой $M_{n+1}AX_n$, где M – это ранний переходный металл, A – элемент А-группы периодической таблицы Менделеева, а X – либо C , либо N . *МАХ*-фазы представляют интерес как с чисто научной, так и с прикладной точек зрения ввиду уникальной комбинации физических свойств, наблюдаемых исключительно в подобных соединениях. Свойства *МАХ*-фаз являются комбинацией металлоподобных и керамоподобных свойств – эти соединения обладают высокими значениями электрической и тепловой проводимости, подобно металлам, но при этом они также обладают высокой прочностью и сопротивляемостью внешним повреждениям, химическому воздействию, окислению, тепловому удару, подобно керамикам. Особыми свойствами *МАХ*-фазы обязаны своей характерной, так называемой наноламинированной структуре – гексагональной структуре, в которой слои атомов элемента A чередуются слоями элементов MX [2][3].

Изучение *МАХ*-фаз началось с анализа их структурных свойств, далее последовал широкий спектр работ, посвященных их механическим и упругим свойствам, электрической и тепловой проводимости. За сравнительно недолгий период активного изучения *МАХ*-фаз не было получено исчерпывающей суммы знаний по каждому представителю этого класса, а таковых насчитывают порядка 60, без учёта возможности допирования *МАХ*-фазы некоторым элементом, что, как было показано, может сильно влиять на свойства соединения [16]. Также в литературе можно найти крайне мало информации о магнитных свойствах *МАХ*-фаз. Большинство данных соединений парамагнитны, из-за чего долгое время не поднимался вопрос изучения их магнитных свойств, пока не было высказано предположение, что наноламинированная структура *МАХ*-фаз может стать причиной наблюдения магнитных эффектов, схожих с теми, которые наблюдаются в слоистых ГМС-структурах [5]. ГМС (гигантское магнитосопротивление) – квантовомеханический эффект, заключающийся в изменении электрического сопротивления структуры, состоящей из двух проводящих ферромагнитных слоев, разделенных проводящим диамагнитным слоем, при изменении взаимной ориентации намагниченности в ферромагнитных слоях. В литературе, посвященной магнитным свойствам *МАХ*-фаз часто рассматривается соединение Cr_2AlC , как в чистом виде, так и допированная марганцем по формуле $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$, являющееся потенциальным кандидатом на обнаружение значимых величин различных эффектов (например, магнитосопротивления) в магнитном поле. Тем не менее, литературные данные расходятся уже на моменте определения основного магнитного состояния Cr_2AlC . Теоретически предсказывается малая энергетическая разница между ФМ и АФМ состояниями магнитного упорядочения, и существуют статьи, определяющие как АФМ, так и ФМ и

ПМ состояния основными для данного соединения [14][15][16]. Также в литературе нет данных о поведении магнитосопротивления $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{AlC}$, за исключением случая с концентрацией марганца $x = 0$, хотя именно на магнитосопротивлении было теоретически предсказано обнаружение высоких значений эффекта [5].

Цели и задачи исследования

Целью данной работы является изучение магнитных свойств *МАХ*-фазы $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{AlC}$ с концентрацией марганца $x = 0, 0.025, 0.05$, в частности, поведения намагниченности как функции температуры и величины напряженности внешнего магнитного поля, а также магнитосопротивления. Данные параметры изучались в зависимости от концентрации марганца в образцах, а также от режима их отжига. Помимо этого, для серии неотожженных образцов снимались и анализировались их рентгеновские спектры для доказательства наличия в них упорядоченной *МАХ*-фазы.

Достоверность результатов

Измерения проводились на современном экспериментальном оборудовании с применением статистических методов сбора, усреднения и анализа данных. Для каждого экспериментального результата обеспечивалась его повторяемость.

Положения, выносимые на защиту

1. В диапазоне температур от 100 до 400 К состояние магнитного упорядочения неотожженных образцов *МАХ*-фазы $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{AlC}$ с концентрацией марганца $x = 0, 0.025, 0.05$ определяется как АФМ.
2. Отжиг дестабилизирует структурное состояние всех изученных образцов, что делает их магнитные свойства неоднородными по объему, а также приводит к исчезновению АФМ упорядочения в диапазоне температур от 100 до 400 К.
3. Магнитосопротивление *МАХ*-фазы Cr_2AlC имеет значения порядка 0.01 % и слабо зависит от величины магнитного поля, с добавлением марганца его значения увеличиваются до 0.1%: при $x = 0.025$ и до 3% при $x = 0.05$ в диапазоне полей от 0 до 3.5 Тл.
4. При концентрации марганца $x = 0.05$ магнитные и транспортные свойства образцов сильно меняются, наблюдается сильный рост магнитной восприимчивости, а также смена знака магнитосопротивления.

Научная новизна

Научная новизна работы обусловлена получением новых данных о поведении намагниченности *МАХ*-фаз $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{AlC}$ в зависимости от температуры и величины внешнего магнитного поля, которые позволяют определить тип магнитного упорядочения, присущего данным соединениям,

с учётом того, что все известные ныне литературные данные на этот счёт противоречат друг другу.

Получены данные о магнитосопротивлении *МАХ*-фаз $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{AlC}$, которые могут быть сопоставлены с ранее известными данными для образцов без марганца (не удалось найти опубликованных в литературе данных магнитосопротивления для образцов, допированных марганцем).

Практическая значимость работы

Данные, приведенные в работе, дают вклад в понимание магнитных свойств *МАХ*-фаз $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{AlC}$ с учётом знания типа их магнитного упорядочения, способствуют пониманию механизмов синтеза *МАХ*-фаз, обладающих магнитным упорядочением, с целью получения на них высоких значений магнитосопротивления, что даёт возможность использования их в прикладных целях.

Личный вклад автора

Все данные, представленные в работе, были получены лично автором, за исключением рентгеновских спектров. Также автор лично принимал участие в синтезе, обработке и структурном анализе используемых в работе образцов, собирал и анализировал литературный материал по широкому спектру свойств изучаемых соединений.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения и библиографического списка, содержащего 18 наименований. Диссертация содержит 52 страницы печатного текста, включая 30 рисунков и 4 таблицы.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 ОСНОВНЫЕ ОТЛИЧИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАХ-ФАЗ

1.1.1 СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МАХ-ФАЗ

МАХ-фазами называют сравнительно новый класс твердых веществ, объединенных общей структурной формулой $M_{n+1}AX_n$, где M – это ранний переходный металл, A – элемент А-группы, а X – это либо C , либо N . Эти вещества представляют особый интерес для изучения в прикладных целях ввиду того, что они обладают набором уникальных свойств, являющихся комбинацией характеристик, присущих с одной стороны металлическим, с другой – керамическим соединениям. Так, *МАХ*-фазы являются хорошими проводниками тепла и электрического тока, отличаются достаточной сопротивляемостью к механическим повреждениям, тепловому удару, окислению и химическому воздействию. У *МАХ*-фаз сравнительно невысокий коэффициент термического расширения, а при комнатных температурах они способны полностью восстановиться после приложения к ним давления вплоть до 1 ГПа [3].

На сегодняшний день известно и синтезировано более 60 различных представителей семейства *МАХ*-фаз, часть из которых можно назвать полноценно охарактеризованной, а часть, напротив, имеет весьма скудное упоминание в литературе. История *МАХ*-фаз начинается в 60-х – 70-х годах прошлого века, когда в серии своих работ Новотни с коллегами впервые указал на возможность существования стабильных соединений с подобной структурной формулой. В статье 1970-ого года они рассматривают огромный кластер различных соединений и сплавов, преимущественно карбидов и нитридов, базируясь на рассмотрении химических связей в структурных ячейках данных соединений, поведения валентных электронов, кристаллической структуры и симметрии кристалла. Теоретические вычисления были подкреплены экспериментальными данными, полученными при помощи рентгеновской дифракции, нейтронографии и электронографии [1]. Среди примерно ста рассмотренных соединений присутствовали и те, что впоследствии получили название *МАХ*-фаз [2].

Рассмотрение начиналось с группы соединений *ТМХ*, где T – переходный металл, M – другой переходный металл или элемент В-группы, а X – неметалл. Эти соединения со структурой перовскита характеризуются наличием октоэдрических или тригональных призматических групп. При этом изучение данных соединений во многом основывалось на ранее известных данных о бинарных аналогах изучаемых веществ – соединений

типа ТХ, ввиду того, что их свойства оказались во многом схожи. Новотни не вводил сам термин *МАХ*-фаз, он оперировал ранее существовавшим термином для этого семейства тройных карбидов и нитридов – *Н*-фазы [1].

Работы Новотни не стали поводом к большому прогрессу в изучении *МАХ*-фаз. Как пишет Мигель Барсум в обзорной статье 2000-ого года, посвященной уже конкретно *МАХ*-фазам, за прошедшие на тот момент 30 лет было проведено крайне мало исследований свойств тройных нитридов и карбидов. Отчасти это могло быть связано с трудностями синтеза данных соединений – было показано, что при попытке получить массивный образец Ti_3SiC_2 в объеме наблюдалось наличие нежелательных фаз – TiC и SiC [2].

Тем не менее, к 2000-му году процесс изготовления *МАХ*-фаз был налажен, и интерес к ним возрос. Барсум с коллегами поставил задачу синтезировать и полноценно изучить все возможные *МАХ*-фазы. На момент написания обзорной статьи удалось получить характеристики пятнадцати различных образцов. Именно Барсум сформулировал ныне используемое определение *МАХ*-фаз как наноламинированных соединений с гексагональной структурой, в которой слои *МХ*-соединения чередуются слоями чистого вещества *А* [2].

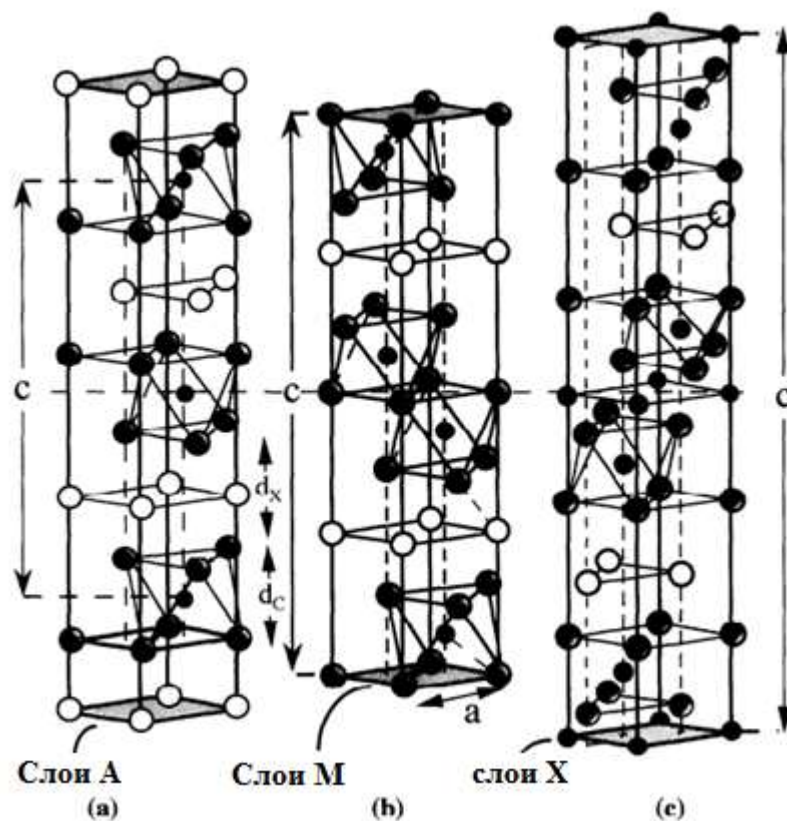


Рисунок 1. Элементарные ячейки *МАХ*-фаз с *n* равным а) 1 б) 2 в) 3. Горизонтальные пунктирные линии проведены через центры элементарных ячеек [2].

На рисунке 1 показаны элементарные ячейки MAX -фаз для n (количества атомов вещества X в формульной единице) равного 1, 2 и 3. Из рисунка хорошо видна наноламинированная структура соединения, а также его сильная гексагональная анизотропия, которую необходимо учитывать при обсуждении физических свойств. Атомы вещества X заполняют октаэдрические пустоты в решетке, создаваемой веществом M , а атомы вещества A , находясь при этом в отдельном слое, чередуясь со слоем MX , заполняют пустоты тригональных призм, которые имеют больший размер, чем октаэдрические, и, благодаря этому, способные содержать в себе атомы A , имеющие больший размер, чем атомы X . Также стоит упомянуть, что в отсутствие слоев вещества A , оставшееся соединение MX имело бы те же свойства, что и соответствующий любой MAX -фазе бинарный сплав. Это дает возможность сказать, что уникальные свойства MAX -фаз обусловлены именно слоистостью их структуры. Стоит также сказать, что преимущественно термодинамически стабильные MAX -фазы образуются при $n=1$, чем больше значение n , тем меньшее количество стабильных соединений известно [2].

Используя теоретическое моделирование, подкрепленное данными электронной микроскопии, Барсум с коллегами сделали еще несколько значимых выводов о структурных особенностях MAX -фаз. Что было весьма предсказуемо, параметр решетки a_{MAX} -фазы практически не отличается от этого же параметра соответствующего бинарного соединения, в то время как параметр c отличается значительно. MAX -фазы с $A = P, S$ или As имеют значительно меньший параметр решетки c , чем соединения с $A = Ga$, которые, в свою очередь, имеют меньший параметр c , чем MAX -фазы с другими известными A . При заданном веществе A параметр решетки c линейно растет с ростом расстояния между атомами вещества M (d_{M-M}) в MX -слое. Соотношение параметров c/a для соединений с $n = 1$ варьируется от 3,5 до 4,6. Ввиду того, что атомы веществ A и X заполняют пустоты в решетке, образуемой атомами M , легко связать данное соотношение с количеством атомов M в элементарной ячейке. Так, в хорошем согласии с экспериментом, для MAX -фаз с $n = 2, 3$ отношение c/a приблизительно равно 6 и 8 соответственно. Зависимость параметра c от размера атомов A (d_A) имеет гораздо более сложный характер. Обычно ее подразделяют на три отрезка. При $d_A < 2,5$ А параметр c относительно мал, c слабо увеличивается с ростом d_A . В районе 2,5 А происходит резкий, скачкообразный рост c , после чего, на отрезке $d_A > 2,5$ А корреляции между c и d_A не наблюдается. Это объясняется тем, что на первом отрезке размеры атомов A слишком малы, чтобы

препятствовать образованию ковалентных связей между атомами M в соседних слоях, а начиная с 2,5 Å эти связи уже не могут образовываться, что сильно меняет характер взаимодействий внутри элементарной ячейки [2].

1.1.2 СВОЙСТВА ТЕПЛОВОЙ ПРОВОДИМОСТИ МАХ-ФАЗ

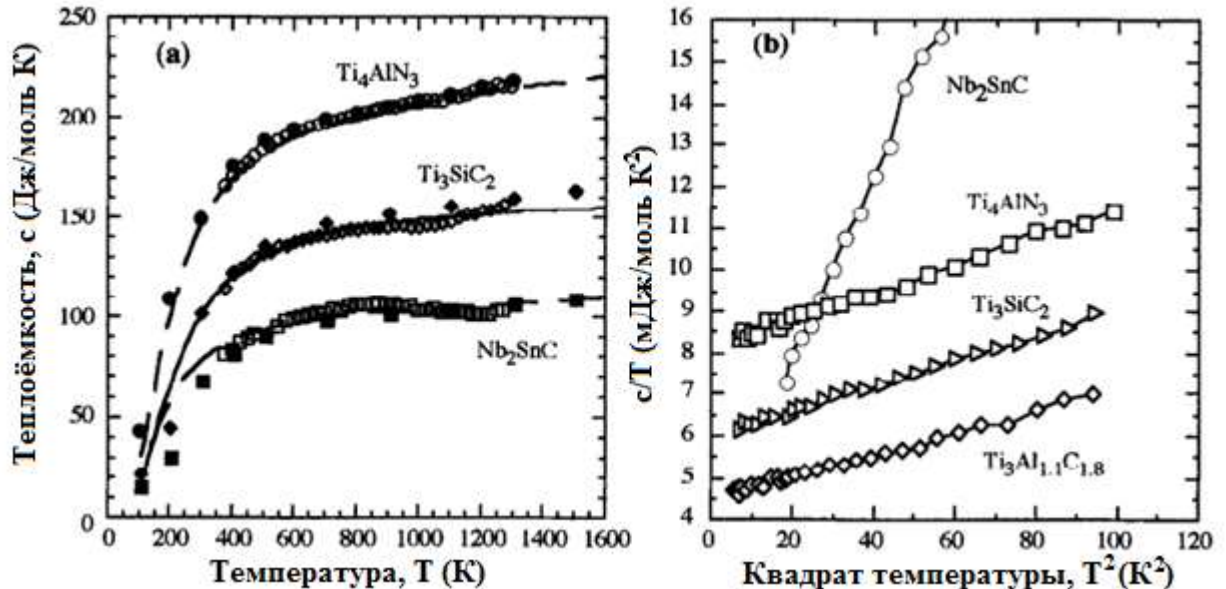
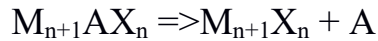


Рисунок 2. а) Температурные зависимости теплоёмкости c_p для МАХ-фаз Ti_4AlN_3 , Ti_3SiC_2 и Nb_2SnC . Закрашенными символами показаны значения c_p для соответствующих бинарных соединений, умноженные на фактор $(n+1)$, сплошные линии – теоретические кривые, построенные по модели Дебая) Зависимость c_p/T от T^2 в низкотемпературной области [2].

На рисунке 2 показана зависимость теплоемкости при постоянном давлении от температуры для ряда МАХ-фаз. Для сравнения на графиках представлены значения теплоемкости для соответствующих каждой МАХ-фазе бинарных соединений, умноженные на фактор $(n+1)$, где n – количество атомов вещества X в формульной единице, а также теоретические кривые, построенные с использованием модели Дебая, наиболее точно соответствующие данным эксперимента. График зависимости c_p/T от T^2 представлен как доказательство соответствия поведения теплоемкости модели Дебая в низкотемпературной области измерений. Главным выводом данных температурных измерений является то, что поведение теплоемкости тройных МАХ-фаз схоже с поведением теплоемкости соответствующих бинарных соединений, если учесть фактор $(n+1)$, появляющийся вследствие различного содержания элементов M и X в элементарной ячейке. Это позволяет сказать, что значения энтропии обоих соединений схожи. Более того, было также показано, что характерные длины химических связей

тройных и бинарных соединений мало отличны друг от друга, из чего следует, что и свободная энергия формирования обоих соединений схожа [2].

Другим важным результатом термического исследования *МАХ*-фаз является обнаружение того факта, что температуре плавления данных соединений предшествует температура так называемого инконгруэнтного плавления (плавления с разложением), которое происходит по следующей формуле:



Этот факт объясняется большей стабильностью *МХ*-блоков по сравнению с тройным соединением. Температура распада варьируется от 850°C для Cr₂GaN до 2300°C для Ti₃SiC₂. Температура распада является функцией содержания примесей [2].

Вернемся к графику б) на рисунке 2. В низкотемпературной области, как и ожидалось в случае металлоподобного проводящего вещества, наблюдается соответствие поведения теплоемкости модели Дебая.

$C_p/T = \gamma + \beta T^2$, где γ и β – коэффициенты, отвечающие за электронный и фононный вклад в теплоемкость. Вычислив эти коэффициенты по экспериментальным данным, используя формулы, приведенные ниже, можно определить плотность электронных состояний на уровне Ферми и характерную температуру Дебая.

$$N(E_F) = \frac{3\gamma}{\pi^2 k_B^2} \quad (1) \quad \theta_D^3 = \frac{12\pi^4 N_{Av} \xi k_B}{5 \beta} \quad (2)$$

В таблице 1 приведены получившиеся значения коэффициентов γ и β , плотности электронных состояний на уровне ферми $N(E_F)$ и температуры Дебая θ_D . При этом значения $N(E_F)$ сравниваются с полученными теоретически в одной из более ранних статей [6], а значения θ_D – с полученными при помощи дифракции нейтронов, обработанной с использованием метода Ритвельда, а также со значениями, полученными из измерения коэффициентов упругости представленных соединений. Видно, что данные хорошо согласуются между собой, что говорит о том, что использованное приближение оправдано и дает адекватный результат [2].

Предметом изучения также был коэффициент теплового расширения *МАХ*-фаз. Полученные результаты варьируются от $7,5 \cdot 10^{-6}$ до $10,5 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹, при этом коэффициенты теплового расширения *МАХ*-фаз больше, чем у

соответствующих бинарных соединений, что говорит о том, что $M-C$ связи в тройных соединениях сильнее, чем $M-A$ связи, что предсказывалось ранее [2].

Материал	γ (мДж/ моль К ²)	$N(E_F)$ (эВ на эл. ячейку) ⁻¹	$N(E_F)$ Теория (эВ на эл. ячейку) ⁻¹	$N(E_F)$ (эВ на атом Ti) ⁻¹	β (мДж/ моль К)	θ_D (К)		
						Низкие T c_p	Акусти- ческие исслел.	Диффр. нейтро- нов
Ti ₃ Al _{1.1} C _{1.8}	4.48	3.8	3.35 ¹³⁵	0.63	0.026	764	758 ⁹¹	-
Ti ₄ AlN _{2.9}	8.12	6.9	--	0.86	0.033	779	762 ⁹¹	682 ⁹⁸
Ti ₃ SiC ₂	5.21 ⁸⁷	4.42 ⁸⁷	4.8 ¹³³	0.73 ⁸⁷	0.050 ⁸⁷	620 ⁸⁷	780 ⁹¹	608 [†]
	5.9	5	5.55 ¹³⁵	0.83	0.032	715		
Ti	3.36 ¹⁴³			1.43 ¹⁴³	0.026 ¹⁴³	420 ¹⁴³		
TiC _{0.97}	< 1	0.1-0.5 ¹⁴²	≈ 0.3 ¹⁴⁴	0.025- 0.125		845 ¹⁴²	940 ¹⁴²	
TiN	2.5-3.3 ¹⁴²	4.25-5.6 ¹⁴²	≈ 0.9 ¹⁴⁴	1.1-1.4			636 ¹⁴²	

Таблица 1. Значения коэффициентов γ и β , плотности электронных состояний на уровне ферми $N(E_F)$ и температур Дебая θ_D для ряда Ti-содержащих МАХ-фаз, соответствующих им бинарных соединений и чистого Ti [2].

1.1.3 СВОЙСТВА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ МАХ-ФАЗ

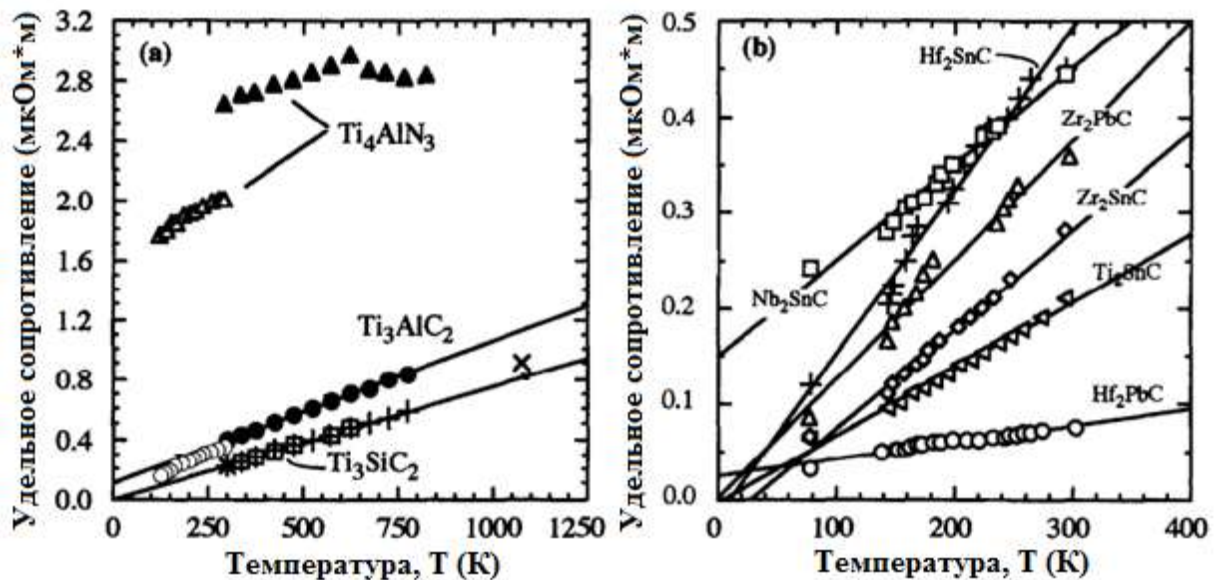


Рисунок 3. Температурные зависимости удельного сопротивления а) Ti_4AlN_3 , Ti_3AlC_2 , Ti_3SiC_2 б) Pb - и Sn -содержащих карбидных МАХ-фаз [2].

На рисунке 3 приведены температурные зависимости удельного сопротивления ряда МАХ-фаз. Поведение сопротивления имеет тот же характер, что и у металлов – линейное возрастание сопротивления с ростом

температуры. При комнатной температуре значения удельного сопротивления варьируются от 0,07 до 2,7 мкОм*м. Также стоит отметить, что сопротивление *MAX*-фаз чуть ниже, чем у соответствующих им бинарных соединений. Также у ряда *MAX*-фаз наблюдается сильное варьирование измеряемых значений между различными образцами, которое не может быть объяснено ошибкой измерительной аппаратуры ввиду величины различия. Это можно объяснить тем, что некоторые *MAX*-фазы более подвержены возникновению паразитных фаз при изготовлении, а также тем, что примеси и дефекты структуры вносят значимый вклад в электрические свойства [2].

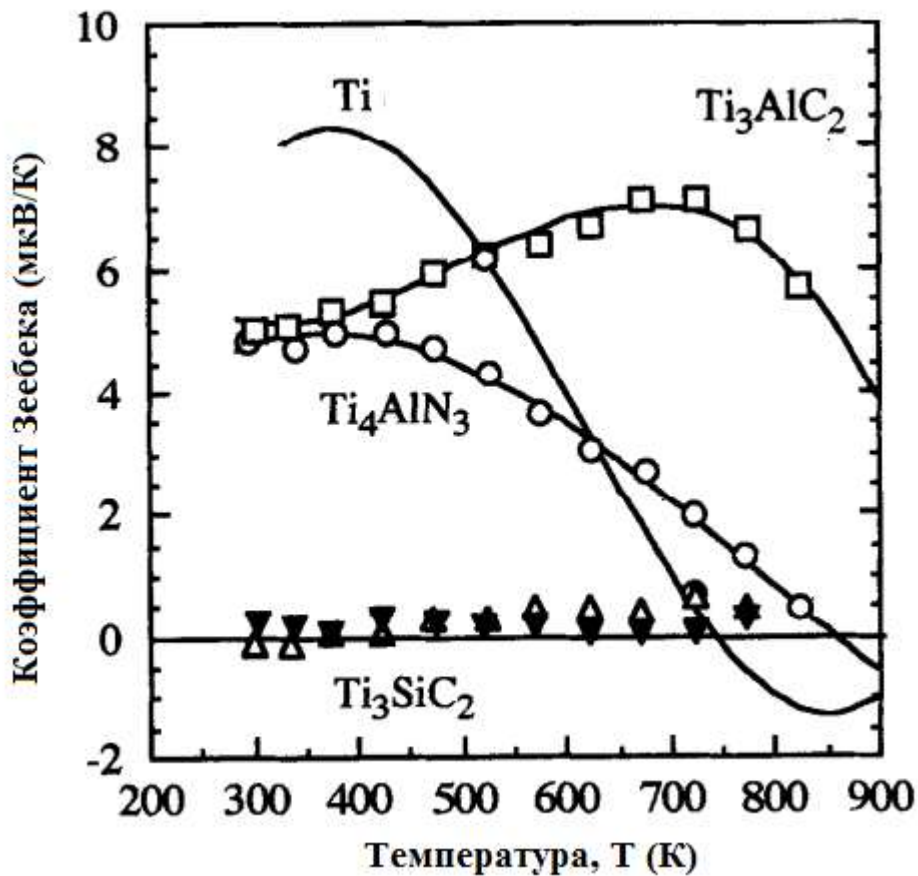


Рисунок 4. Температурная зависимость коэффициента Зеебека для Ti_3AlC_2 , Ti_4AlN_3 , Ti_3SiC_2 и чистого Ti [2].

Для определения механизма проводимости в *Ti*-основанных *MAX*-фазах были проведены исследования зависимости коэффициента Зеебека от температуры. Результаты данного исследования приведены на рисунке 4. Для Ti_3AlC_2 и Ti_4AlN_3 при комнатной температуре характерна дырочная проводимость, а вклад электронов становится значительнее при более высоких температурах. *MAX*-фаза Ti_3SiC_2 же имеет уникальную зависимость коэффициента Зеебека от температуры – в исследованном температурном

отрезке (от 300 до 850 К) коэффициент Зеебека практически не зависит от температуры, что говорит о том, что в Ti_3SiC_2 должна быть практически одинаковая концентрация и также одинаковая подвижность электронов и дырок. Измерения коэффициента Холла этих соединений подтверждают сделанные выводы [2].

1.1.4 УПРУГИЕ СВОЙСТВА МАХ-ФАЗ

Несмотря на то, что большинство МАХ-фаз имеют сравнительно невысокую плотность ($4-5 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$), многие из них являются весьма жесткими материалами. Жесткость - способность материала сопротивляться деформации при внешнем воздействии. Так, удельная жесткость МАХ-фазы Ti_3SiC_2 почти втрое больше, чем удельная жесткость чистого Ti . Коэффициент Пуассона приблизительно равен 0,2 для всех МАХ-фаз. Соединения, имеющие в качестве вещества А более тяжелые элементы, такие как In , Pb или Sn , менее жесткие, чем те, которые содержат более легкие элементы [3].

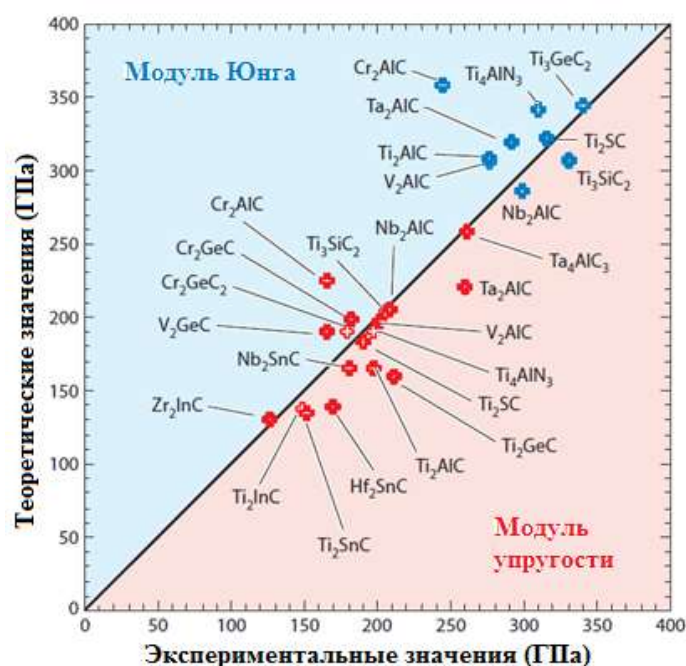


Рисунок 5. Сравнение экспериментальных и теоретических значений модулей упругости (красные точки на диаграмме) и модуля Юнга (синие точки на диаграмме) для набора МАХ-фаз [3].

На рисунке 5 показано сравнение теоретических и экспериментальных значений модуля упругости и модуля Юнга для набора различных МАХ-фаз. Видно, что данные находятся в хорошем согласии для большинства исследованных соединений, за редкими исключениями. Так, для МАХ-фазы

Cr_2AlC значения упругих коэффициентов, полученные из теоретических расчётов, оказывается завышенным, что может объясняться присутствием внутренних пустот в реальных образцах за счет несовершенства методики синтеза. Также стоит упомянуть, что было обнаружено однозначное соответствие между упругими свойствами *MAX*-фаз и соответствующих им бинарных соединений, что, учитывая все ранее указанное, не является удивительным [3].

Интересным является факт, что при замене $S_{на}$ $N_{в}$ *MAX*-фазе параметры решетки уменьшаются за счет различия в атомарных размерах данных элементов, что должно приводить к увеличению модуля упругости, в то время как экспериментальные данные фиксируют уменьшение данного параметра. Этот феномен объясняется тем, что модуль упругости *MAX*-фазы сильно зависит от концентрации вакансий в образце, а добавление $N_{приводит}$ к формированию вакансий на месте атомов N вещества A . Этот процесс влияет не только на упругие свойства *MAX*-фаз, но и на многие другие, такие как, например, теплопроводность [3].

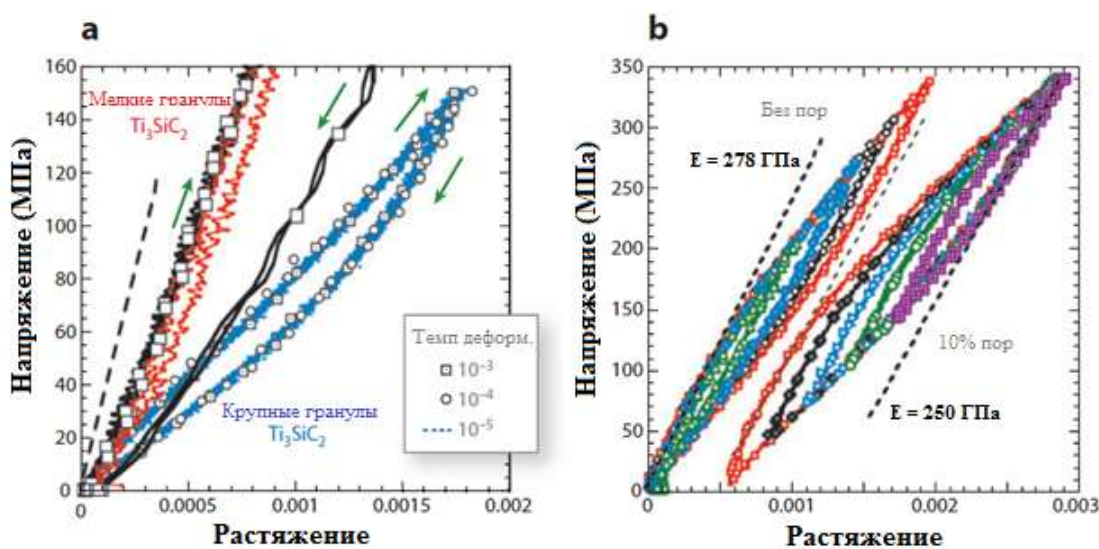


Рисунок 6. Петли циклически повторяющегося растяжения-сжатия. Петли, полученные для *MAX*-фазы а) Ti_3SiC_2 , демонстрируют различие поведения образцов с различными размерами гранул *MAX*-фазы, б) Ti_2AlC , демонстрируют различие поведения образцов с одинаковым размером гранул, но различной плотностью (10% объема одного из образцов составляют поры) [3].

В то время как большинство слоистых веществ обладает большой анизотропией упругих свойств, *MAX*-фазы в большинстве своём этой анизотропии не демонстрируют. Это теоретически выведенное утверждение было подтверждено экспериментально. Так, для *MAX*-фазы Ti_3SiC_2

коэффициенты c_{33} и c_{11} практически равны. Это верно также для большинства *MAX*-фаз, объединяемых формулой M_2AlC (исключение — Ti_2AlC , $c_{33} = 270$ ГПа, $c_{11} = 308$ ГПа). Также значимым является факт, что для многих *Al*-содержащих *MAX*-фаз упругие свойства практически не являются функцией температуры. Так, модуль сдвига Ti_3AlC_2 при температуре 1,2 К уменьшается всего на 12% по сравнению с комнатным значением [3].

Пожалуй, наибольший интерес среди всех упругих свойств *MAX*-фаз представляет их нелинейный, гистерезисный отклик на растяжение и сжатие, не характерный для веществ, обладающих такими значениями жесткости. Циклический повтор растяжения-сжатия образцов приводит к возникновению воспроизводимых гистерезисных петель, отображенных на рисунке 6. Как видно на рисунке 6а, форма и размер петель сильно зависит от размера гранул *MAX*-фазы в образце. Рисунок 6б отражает другой факт — образец, на 10% состоящий из пор, рассеивает большее количество энергии на единицу объема, чем образец, не имеющий пор. Этот факт объясняется в рамках модели полос перегиба, возникающих в кристаллической решетке соединений, претерпевающих механическую деформацию. Циклический процесс зарождения, роста и последующей аннигиляции полос перегиба и является причиной наблюдаемого феномена [3].

1.1.5 МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА *MAX*-ФАЗ

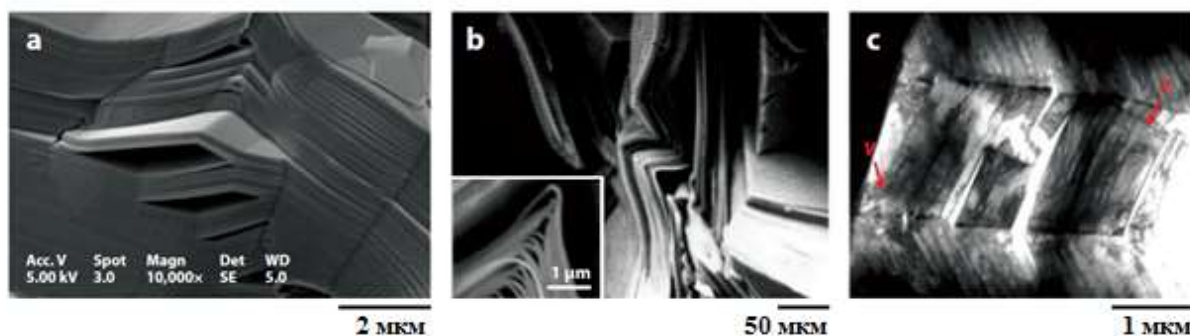


Рисунок 7. Примеры наноламинированной структуры *MAX*-фазы Ti_3SiC_2 образованием полос перегиба, полученные при помощи а, б) сканирующего электронного микроскопа различных масштабах, в) просвечивающего электронного микроскопа [3].

Все *MAX*-фазы при некоторой температуре претерпевают переход от хрупкого к пластичному состоянию, так называемый *BPT* (*brittle-to-plastic*) переход. Температуры перехода различаются от соединения к соединению, но для большинства *Al*-содержащих *MAX*-фаз находятся в диапазоне от 1000 до 1100 С. В отличие от практически любых других твёрдых

кристаллических соединений после прохождения *ВРТ* перехода разрывная прочность *МАХ*-фаз уменьшается. Это также связано с процессами, в которых принимают участие ранее упомянутые полосы перегиба, вид которых представлен на рисунке 7. По разные стороны от полосы перегиба находятся области с различной искривленностью кристаллической решетки, также полосы перегиба отделяют деформированную часть кристалла от недеформированной [3].

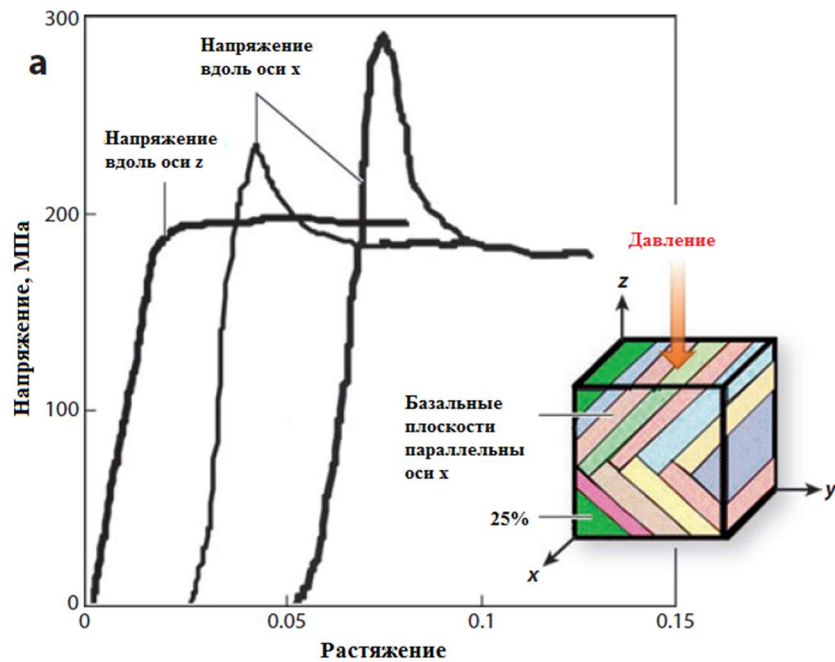


Рисунок 8. Кривые напряжения-сжатия образцов высокоориентированного Ti_3SiC_2 , имевших форму куба с длиной ребра 2 мм [3].

На рисунке 8 видно различие отклика образца *МАХ*-фазы Ti_3SiC_2 при приложении механического воздействия к различным кристаллографическим плоскостям. Это происходит за счёт различий в механизмах деформации структуры. При приложении воздействия вдоль оси *x* разрешено так называемое «проскальзывание» плоскостей, и в качестве механизма деформации выступает формирование полос сдвига. В случае приложения воздействия вдоль оси *z* помимо возникновения полос сдвига свой вклад дают также полосы перегиба, формирующиеся на углах тестируемых кубических образцов, а также расслоение наноламинированной структуры в объеме отдельных гранул соединения [3].

Другой примечательной особенностью механических свойств *МАХ*-фаз является их сопротивляемость к тепловому удару. Эта сопротивляемость

сильно зависит от размера гранул в соединении. Прочность на изгиб образца Ti_3SiC_2 крупным размером гранул после теплового удара и закалки не зависит от его температуры, но становится слегка больше, когда образец закаливается от 1400 С. Отклик образцов с малым размером гранул другой — после теплового удара и закалки их прочность плавно уменьшается в пределах 500-градусного диапазона температур. Наглядно эти зависимости можно пронаблюдать на рисунке 9[3].

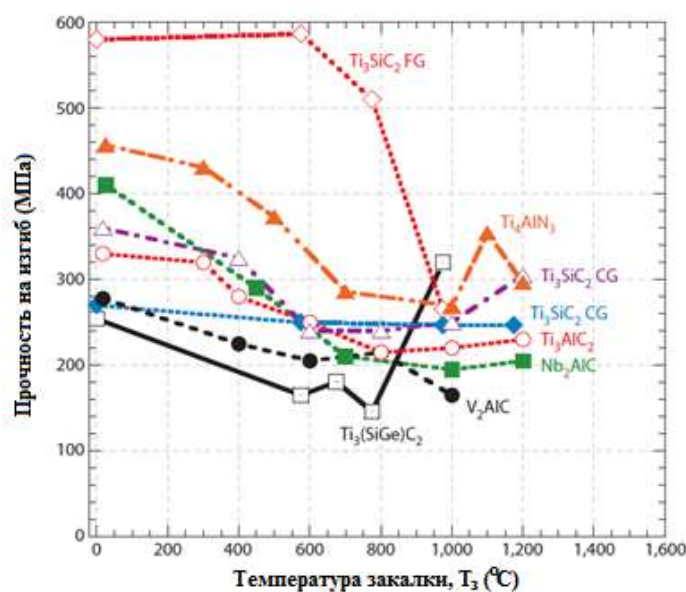


Рисунок 9. Зависимость прочности на изгиб после теплового удара и закалки в воде от температуры закалки T_z для серии образцов МАХ-фаз. CG (*coarsegrained*) – обозначены образцы с большим размером гранул, FG (*finegrained*) — обозначены образцы с малым размером гранул [3].

Стоит упомянуть, также, что МАХ-фазы по величинам жесткости лежат между типичными представителями металлов с одной стороны и керамик с другой. Если сравнивать отдельно взятую МАХ-фазу с соответствующим ей бинарным соединением, МАХ-фаза окажется мягче. Еще одним выдающимся механическим свойством МАХ-фаз является их исключительная сопротивляемость повреждениям [3].

1.1.6 СТАБИЛЬНОСТЬ СТРУКТУРНОГО И МАГНИТНОГО СОСТОЯНИЙ МАХ-ФАЗ

Теперь, рассмотрев основные свойства такого уникального класса твердых соединений, как МАХ-фазы, необходимо уточнить, насколько стабильны эти структуры. Вычислениями условий стабильности МАХ-фаз, как с точки зрения их кристаллической структуры, так и магнитного состояния занимался в двух своих работах Далквист.

Первым изучим вопрос структурной стабильности *MAX*-фаз. Далквист указывает, что существует несколько условий стабильности соединений. Первое: свободная энергия Гиббса для структуры должна находиться в локальном минимуме по отношению к малым деформациям. Также необходимо сравнить структуру *MAX*-фазы с другими фазами, которые могут конкурировать по энергии и быть более термодинамически предпочтительными. Рассчитать необходимые энергии для их последующего сравнения можно, используя теорию функционала плотности — теорию расчёта электронной структуры системы многих частиц в квантовой физике. Эта теория предполагает замену многоэлектронной волновой функции, описывающей исследуемую систему, на электронную плотность, что позволяет сократить количество координатных переменных до трех. При расчёте энергии учитывалось также возможное магнитное состояние *MAX*-фазы. Расчёт происходил в два этапа, на первом энтальпия формирования *MAX*-фаз сравнивалась со всеми другими одинарными, бинарными и тринарными соединениями, которые возможно получить из заданных элементов, после чего, на втором этапе, изучалась уже непосредственно энергия *MAX*-фаз, отобранных на первом этапе [4].

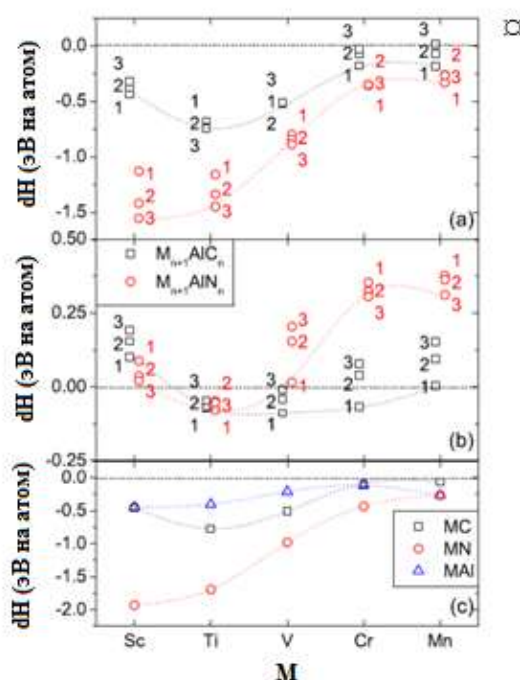


Рисунок 10. Рассчитанные значения энтальпии формирования ΔH_{MAX} -фазы по сравнению с а) единичными элементами, б) наиболее близкими по энергии фазами (без учета конкурирующих *MAX*-фаз) при $A = Al$, $X = C$ (черные квадраты) или $X = N$ (красные окружности). в) Энтальпии формирования соответствующих бинарных соединений[4].

На рисунке 10 представлен итог описанных выше теоретических вычислений. Из рисунка 10а видно, что MAX -фазам, у которых в качестве элемента X выступает N , выгодно иметь Sc в качестве элемента M , что отображено очевидным минимумом значений разницы энтальпий формирования по сравнению с единичными элементами в районе Sc . Для карбидов этот минимум находится у Ti , что делает Ti более предпочтительным элементом M с точки зрения структурной стабильности. На рисунке 10б на предыдущие вычисления накладывается сравнение по энергиям с конкурирующими фазами. Видно, что минимум энергии для нитридов также смещается к Ti , в то время как минимум энергии для карбидов оказывается между Ti и V для MAX -фаз с $n = 2, 3$, или же смещается к элементу V для соединений с $n = 1$. При увеличении n минимум разниц энтальпий формирования движется влево, что связано с ростом вклада бинарного соединения MX . Чтобы правильно охарактеризовать этот вклад, необходимо рассмотреть энтальпии формирования бинарных соединений, что представлено на рисунке 10с [4].

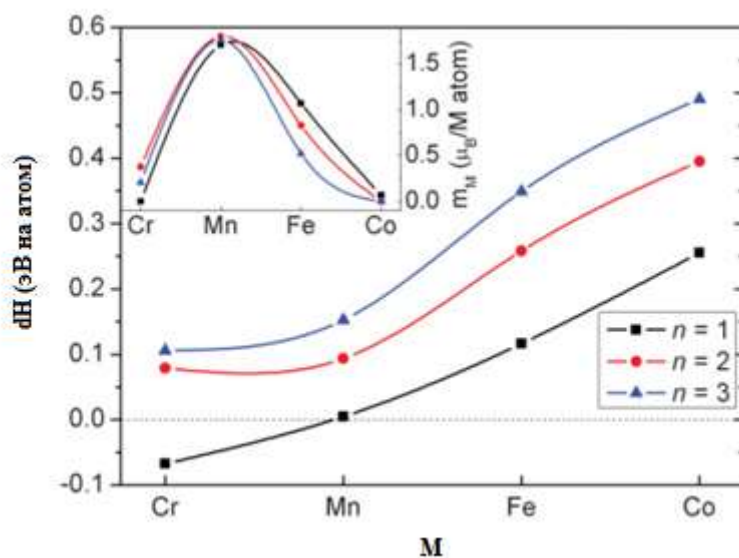


Рисунок 11. Значения энтальпии формирования dH для различных MAX -фаз. Вложенный график демонстрирует значения магнитного момента m_M , приходящегося на атом элемента M , в единицах магнетона Бора [5].

Чтобы изучить магнитное состояние потенциально возможной для синтеза ферромагнитной MAX -фазы, было предложено сложное соединение $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ — MAX -фаза, допированная марганцем. Выбор был основан на данных, отображенных на рисунке 11. Отрицательное значение энтальпии формирования указывает на стабильность соединения. Как видно, из всех предложенных стабильной является только одна фаза — Cr_2AlC .

Mn_2Al близок к стабильности с ничтожно малым положительным значением энтальпии формирования. При этом MAX -фаза Cr_2Al , как показали исследования, является парамагнитной, но добавление к ней некоторого количества Mn , за счет роста магнитного момента на атомах элемента M , как видно на вложенном графике рисунка 11, может привести к созданию ферромагнитной MAX -фазы [5].

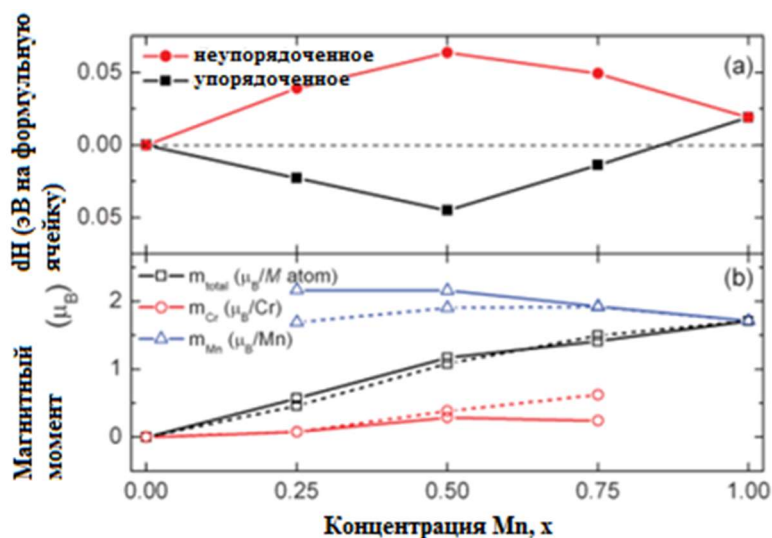


Рисунок 12. а) Энтальпия формирования dH_{MAX} -фазы $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ упорядоченным и не упорядоченным расположением атомов Mn в решетке. б) Средний магнитный момент, рассчитанный на атом Cr , Mn и элемента M в целом в зависимости от концентрации Mn [5].

Свойства предсказанной MAX -фазы были рассчитаны также с использованием метода функционала плотности. Сравнивались значения энтальпий формирования соединения для упорядоченного расположения атомов допанта и для квази-рандомного их расположения. Данные этого исследования приведены на рисунке 12а. Видно, что энтальпия формирования отрицательна только для упорядоченного состояния структуры. Рисунок 12б демонстрирует зависимость усредненного магнитного момента на атомах Cr , Mn и вещества M в целом в зависимости от концентрации допанта. Видно, что основной вклад в наличие магнитного момента вносят атомы Mn , в то время как атомы Cr можно считать практически парамагнитными в подобных слоистых, наноламинированных структурах [5].

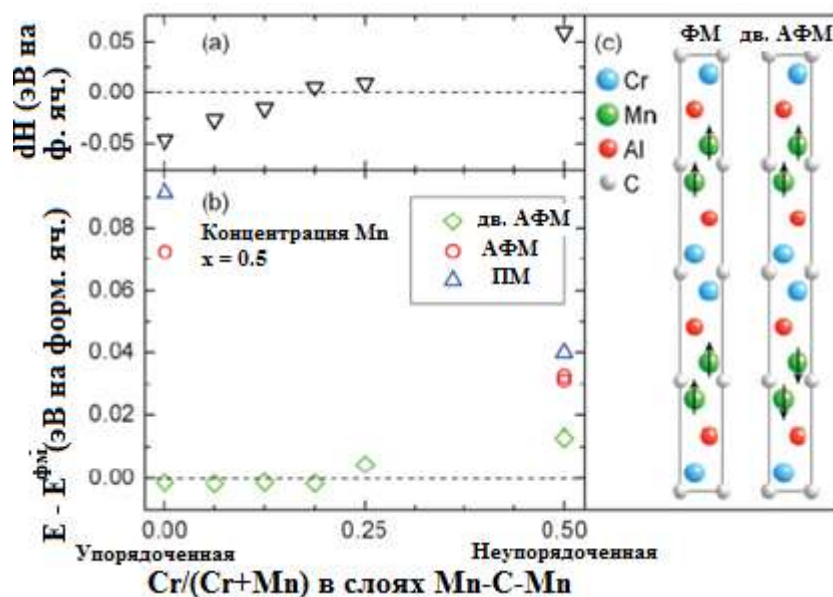


Рисунок 13. а) Энтальпии формирования dH_{MAX} -фазы $(Cr_{0,5}Mn_{0,5})_2AlC$ для различных устойчивых магнитных состояний. б) Разница энергий ПМ, АФМ и двойного АФМ состояний по отношению к энергии ФМ состояния MAX -фазы $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ в зависимости от концентрации атомов Cr . в) Схематическое изображение ФМ и двойного АФМ состояний, потенциально реализующихся в MAX -фазе $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ [5].

Определение основного магнитного состояния MAX -фазы требует сравнения энергии всех возможных состояний. Такое сравнение приведено на рисунке 13. На рисунке 13в изображено схематическое изображение ферромагнитного состояния соединения, и другого, менее тривиального состояния, получившего название двойного антиферромагнитного. В этом состоянии атомы Mn образуют двойные слои, магнитные моменты внутри которых расположены сонаправлено, но намагниченности соседних сведенных слоев смотрят в разные стороны, то есть, расположены в антиферромагнитном порядке. Как видно из рисунка 13б, базовое магнитное состояние упорядоченной MAX -фазы $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ как раз лежит между ФМ и двойным АФМ состояниями, крайне близкими по энергиям (разница всего 0,002 эВ на формульную ячейку). При этом оба этих состояния лежат сильно ниже по энергии, чем ПМ состояние, что делает их более выгодными. Для неупорядоченной структуры хорошо видно преимущество ФМ упорядочения, так как разницы в энергия между ФМ и любым другим возможным состоянием лежат сильно выше нуля. Наиболее важным заключением о базовом магнитном состоянии $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ является то, что это может быть как ФМ, так и двойное АФМ состояние, и выбор между ними

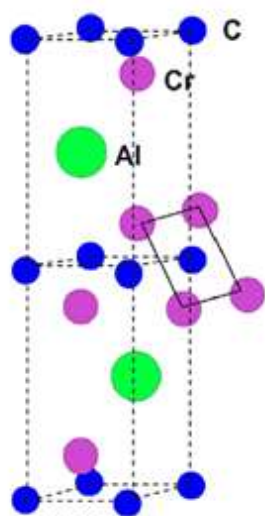
будет осуществляться в зависимости от степени упорядоченности соединения[5].

1.2 ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАХ-ФАЗЫ Cr₂AlC

1.2.1 СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МАХ-ФАЗЫ Cr₂AlC

Переходя от обобщения теоретического и экспериментального материала, собранного по всему классу МАХ-фаз за время исследования этих соединений, к рассмотрению непосредственно соединения, являющегося предметом данной работы - МАХ-фазе Cr₂AlC, стоит изучить те же свойства, что ранее были представлены для всех известных МАХ-фаз. Первым из них является структурная характеристика Cr₂AlC.

Теоретическое описание, подкрепленное рядом экспериментальных доказательств, структуры Cr₂AlC было получено Шнайдером, который взял за основу вычислений ранее упомянутую теорию функционала плотности. Вычисления показали, что данная МАХ-фаза принадлежит к пространственной группе $R\bar{6}_3/mmc$, кристаллическая структура и основные параметры которой приведены в таблице 2 [7].



	ПМ	ФМ	АФМ	Эксперимент
Объем эл. яч. (Å ³)	89.47	88.57	91.45	90.79
a (Å)	2.85	2.84	2.87	2.85 ₇
c (Å)	12.72	12.68	12.82	12.84 ₄
Модуль упр. (ГПа)	225	230	227	
Козрц. энергия, dE (мэВ на форм. яч.)	0.0	39	0.36	–
Магн. мом. Cr (магн. Бора на атом)	–	0.70	0.64	–

Таблица 2. Левая часть - кристаллическая структура МАХ-фазы Cr₂AlC. Правая часть - таблица, в которой приведены параметры *a* и *c* кристаллической решетки, объем элементарной ячейки, модуль упругости, коэрцитивная энергия и локальный магнитный момент атомов Cr, вычисленные теоретически для ПМ, ФМ и АФМ состояний структуры, а также полученные экспериментально [7].

Из приведенных данных видно, что структурно МАХ-фаза Cr₂AlC не отличается от общего вида МАХ-фаз, приведенного на рисунке 1. По данным из таблицы 2, а также по рассчитанной общей плотности состояний для ПМ,

ФМ и АФМ состояний магнитной структуры соединения был сделан вывод, что при 0 К метастабильным является ФМ состояние. ПМ и АФМ состояния близки по энергиям в большом диапазоне температур, что позволяет предположить, что при комнатной температуре Cr_2AlC может вести себя как парамагнетик [7].

В работе Бергера рассматривается процесс формирования *МАХ*-фазы Cr_2AlC наряду с нежелательной фазой $(\text{Cr,Al})_2\text{C}_x$ в ходе изготовления образца. Обе фазы характеризуются гексагональной структурой, параметры *аиb* которых равны, а различие заключается в том, что параметр *c* высокоориентированной *МАХ*-фазы почти втрое больше, чем у слабо ориентированной фазы $(\text{Cr,Al})_2\text{C}_x$. Наблюдать наличие этих конкурирующих фаз можно как при помощи рентгеновской дифракции (на дифрактограмме наблюдаются дополнительные пики, присущие исключительно *МАХ*-фазе), так и при помощи измерений намагниченности (парамагнитный сигнал *МАХ*-фазы Cr_2AlC всегда в разы меньше, чем также парамагнитный сигнал фазы $(\text{Cr,Al})_2\text{C}_x$). Показано, что в большинстве случаев при синтезе образцов возникают обе рассматриваемые фазы, а их соотношение зависит от многих параметров, таких как температура отжига, температура подложки (в случае напыления тонких пленок) и т.д. Чем большее время дается образцу на формирование стабильного упорядоченного соединения (к примеру, во время отжига), тем больший выход *МАХ*-фазы получается, но следует принимать во внимание, что практически в любом экспериментальном образце будут оставаться паразитные фазы, вносящие свой вклад в измеряемые параметры [8].

1.2.2 УПРУГИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА *МАХ*-ФАЗЫ Cr_2AlC

Cr_2AlC имеет плотность $5,24 \text{ г/см}^3$ и разлагается по формуле, приведенной в части 1.1.2, что также имеет название инконгурэнтного плавления, при температуре 1723 К. При комнатной температуре данная *МАХ*-фаза имеет теплопроводность приблизительно $25 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, а модуль упругости этого соединения, по результатам различных работ, лежит в диапазоне от 138 до 228 ГПа [9], [10].

Модуль Юнга может быть определен при помощи эксперимента по сдавливанию образца, основанном на методе Оливера и Фарра. На рисунке 14 приведены кривые смещения-нагрузки образца в сравнении с сапфировым эталоном. Исходя из данных эксперимента, модуль Юнга Cr_2AlC составляет 298 ± 21 ГПа, что на $17 \pm 6\%$ меньше, чем было получено из теоретического расчёта (теоретический расчёт модуля упругости также даёт значение,

завышенное на 28-40% по сравнению с экспериментом). Модуль Юнга пропорционален модулю упругости, из этой пропорциональности можно получить коэффициент Пуассона [9].

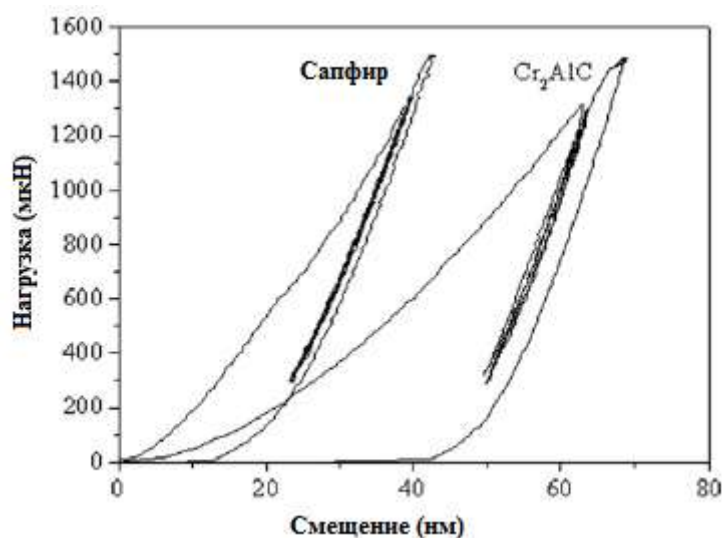


Рисунок 14. Кривые смещения-нагрузки образца тонкой пленки Cr₂AlC и эталонного образца сапфира [9].

Причин для заметного различия между экспериментально наблюдаемыми и теоретически предсказанными значениями упругих коэффициентов может быть две. Первая: температурно-индуцированные процессы в реальных образцах. Среди прочих *MAX*-фаз Cr₂AlC имеет сравнительно низкую температуру инконгруэнтного плавления, и, наряду с этим, большой коэффициент температурного расширения, что может привести к нарушениям кристаллической структуры при конечных температурах, которые будут влиять на упругие свойства. Вторая причина: наличие изначальных структурных дефектов любого реального образца [9].

Еще один параметр может быть получен из кривых смещения-нагрузки, представленных на рисунке 14, это жесткость соединения. Для тонких пленок Cr₂AlC жесткость равна 13±2 ГПа. Примечательно, что это значение намного выше, чем в случае объемного образца, чья жесткость равна 3,5 ГПа [9].

Более широкий список коэффициентов, описывающих упругие свойства Cr₂AlC, был получен теоретически в работе Нэнга Ли. В качестве модели бралась полностью оптимизированная и лишенная дефектов модель кристаллической решетки четырех *MAX*-фаз - Cr₂AX (где *A* = Al или Ge, а *X* = C или N), к которой прикладывались последовательно напряжения растяжения и сжатия на 1% линейного размера во всех трех координатных

плоскостях. На основании полученных данных решался набор линейных уравнений, описывающих упругий отклик среды, при помощи которых вычислялись компоненты тензора упругих напряжений, модуль упругости, модуль Юнга, модуль сдвига, коэффициент Пуассона и коэффициент Пью (отношение модуля сдвига к модулю упругости). Все эти данные приведены на таблице 3. Также видно упомянутое расхождение данных теоретических значений с экспериментальными значениями, приведенными в предыдущем абзаце [11].

C_{ij} (GPa)	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{23}
Cr ₂ AlC	364.12	364.91	356.08	139.70	139.99	139.97	84.38	107.45	143.42
Cr ₂ GeC	312.39	311.20	336.19	74.30	73.62	80.48	150.22	167.85	137.82
Cr ₂ AlN	279.52	280.14	370.31	77.65	77.20	98.61	81.90	143.57	143.42
Cr ₂ GeN	236.13	237.67	330.11	44.38	45.40	16.62	202.09	144.86	144.79
	K		G		E		η		G/K
Cr ₂ AlC	187.00		136.12		328.62		0.207		0.728
Cr ₂ GeC	190.20		80.87		213.95		0.323		0.427
Cr ₂ AlN	180.40		87.11		225.09		0.292		0.483
Cr ₂ GeN	192.00		35.43		100.14		0.413		0.185

Таблица 3. Значения компонент тензора упругих напряжений c_{ij} , модуль упругости K , модуль Юнга E , модуль сдвига G , коэффициент Пуассона η и коэффициент Пью G/K (отношение модуля сдвига к модулю упругости) для набора МАХ-фаз Cr₂AX (где $A = Al$ или Ge , а $X = C$ или N)[11].

Как видно из таблицы 3, коэффициент Пью для Cr₂AlC равен 0,728, что близко к характерному значению 0,6, что, вследствие закона Гривса[12], означает, что данное соединение должно быть ломким подобно керамике. Значения модуля Юнга и коэффициента Пью остальных рассмотренных МАХ-фаз позволяет предположить, что они являются более пластичными, чем Cr₂AlC. Тот факт, что коэффициент Пуассона для МАХ-фаз нитридов больше, чем для карбидов, говорит о том, что замена $S_{на N}$ в элементе ХМАХ-фазы делает соединение более металло-подобным [11].

1.2.3 СВОЙСТВА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ И ТЕПЛОВОЙ ПРОВОДИМОСТИ МАХ-ФАЗЫ Cr₂AlC

Исследования транспортных свойств МАХ-фазы Cr₂AlC, а также очень близкой к ней по свойствам Cr₂GeC, были проведены упомянутым ранее Барсумом. Им был доказан факт, что большинство МАХ-фаз, включая рассматриваемые в данной главе, являются скомпенсированными проводниками, что означает, что они имеют одинаковую концентрацию и мобильность электронов и дырок [12].

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (3)$$

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \alpha B^2 = \frac{\mu_n\mu_p np(\mu_n + \mu_p)^2}{(\mu_n n + \mu_p p)^2} B^2 \quad (4)$$

$$R_H = \frac{(\mu_p^2 - \mu_n^2)}{e(\mu_p p + \mu_n n)^2} \quad (5)$$

Приведенные выше формулы описывают поведение удельного сопротивления, магнитосопротивления и коэффициента Холла (для не аномального эффекта Холла) для скомпенсированных проводников, где B -индукция внешнего магнитного поля, ρ_0 - сопротивление в отсутствие внешнего магнитного поля. В этих трех уравнениях четыре неизвестных, но в данной модели это решается заменой $\mu_n = \mu_p$. Теплопроводность описывается вкладом электронов и фононов, как и удельная теплоемкость, заданная в рамках модели Дебая [12].

Коэффициент Холла для *МАХ*-фаз Cr_2GeC и Cr_2AlC оказался малым, порядка $1-2 * 10^{-10}$ с/м³, эта величина слабо варьируется между различными представителями *МАХ*-фаз, особенно в низких температурах вблизи 4 К. Удельное сопротивление варьируется от порядка 0,1 мкОм*м при низких температурах до 1 мкОм*м при комнатных. Остаточное сопротивление Cr_2AlC при 0 К вдвое больше, чем у Cr_2GeC [13]. На рисунке 15 приведена зависимость магнитосопротивления обеих *МАХ*-фаз от температуры. Видно, что в низких температурах магнитосопротивление Cr_2AlC почти на порядок меньше, чем у Cr_2GeC , но резкое уменьшение магнитосопротивления у последней фазы с ростом температуры приводит к тому, что в районе 200 К значения выходят на один уровень. На вложенном графике представлена зависимость коэффициента Зеебека от температуры в том же температурном диапазоне. Видно, что две исследованные *МАХ*-фазы имеют разные знаки коэффициента Зеебека, при этом его знак для Cr_2AlC меняется с отрицательного на положительный в районе 250 К. Ввиду малости значений функциональную зависимость коэффициента Зеебека от температуры для обеих фаз можно считать слабой, а также это может говорить о том, что предположение об одинаковой концентрации и мобильности электронов и дырок для рассматриваемых соединений было верным [12].

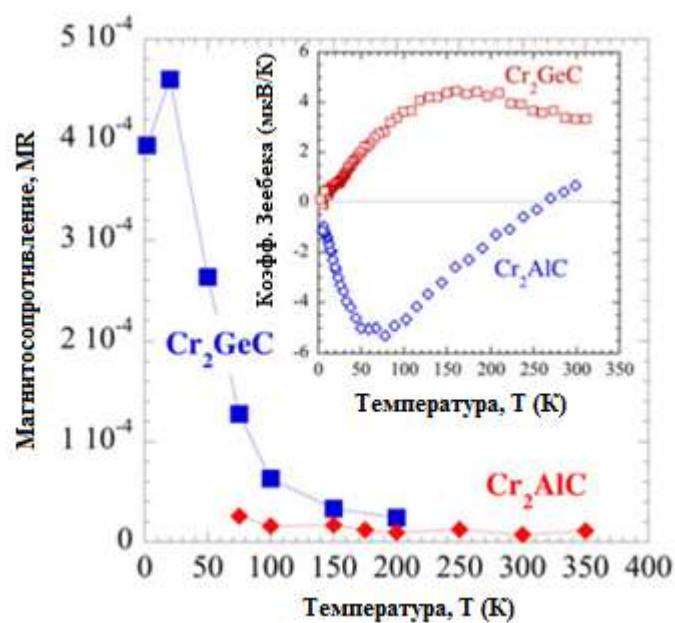


Рисунок 15. Зависимость магнитосопротивления *MAX*-фаз Cr_2AlC и Cr_2GeC от температуры. На вложенном графике представлена зависимость коэффициента Зеебека от температуры для тех же соединений [12].

На рисунке 16 приведена зависимость теплопроводности *MAX*-фазы Cr_2GeC от температуры. Электронный и фоновый вклады в теплопроводность вынесены отдельно. Интересен факт, что эти вклады практически одинаковы в данном соединении, в то время как, для примера, в Ti_3GeC_2 при комнатной температуре фоновый вклад составляет не более 5% от суммарного значения. Объяснением этому феномену может служить тот факт, что атомы *Ge* в рассматриваемом соединении более сильно связаны в кристаллической решетке, что не дает им сильно колебаться и, тем самым, становится центрами сильного рассеяния фононов, как это происходит с атомами *Ti* в *MAX*-фазе Ti_3GeC_2 [12].

Линейность участка кривой теплоёмкости Cr_2AlC от температуры в координатах c_p/T от T^2 говорит о хорошем соответствии поведения данного соединения модели Дебая. Расчёт плотности состояний на уровне Ферми из электронного вклада в теплоёмкость, как было описано в разделе 1.1.2, даёт значение приблизительно $21 \text{ (эВ на элементарную ячейку)}^{-1}$. Это максимальное значение плотности состояний на уровне Ферми из всех известных *MAX*-фаз. Температура Дебая, выведенная из экспериментально полученного значения фононного вклада в теплоёмкость, равно 495 К, это значение варьируется в пределах нескольких процентов от образца к образцу, что связано с наличием определенного количества дефектов кристаллической решетки в каждом из них [12].

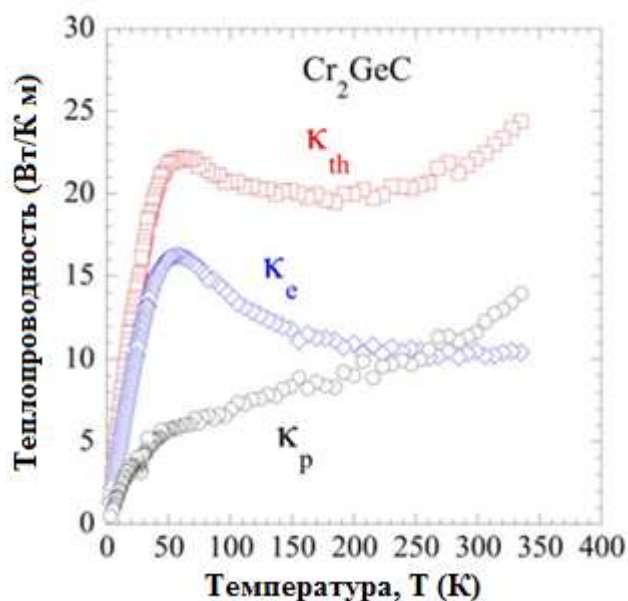


Рисунок 16. Зависимость теплопроводности (электронного, фононного вкладов и общего значения) МАХ-фазы Cr₂GeC от температуры [12].

1.2.4 ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАХ-ФАЗЫ Cr₂AlC

Оптические свойства четырех МАХ-фаз Cr₂AX (где $A = Al$ или Ge , а $X = C$ или N) приведены на рисунке 17. Рисунки 17а и 17б демонстрируют зависимость действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости МАХ-фаз от энергии падающего излучения. Пики на графике мнимой части диэлектрической проницаемости появляются за счёт возбуждения электронной системы, а их энергия ($< 1,5$ эВ) говорит о том, что возбуждение происходит вследствие переходов внутри ковалентных связей. На графике действительной части диэлектрической проницаемости видно, что она выходит на ноль в районе 10,3 эВ, а в диапазоне энергий, при которых действительная часть диэлектрической проницаемости лежит ниже нуля образцы демонстрируют оптическое поведение, подобное металлам. График частотно-зависимого коэффициента поглощения, приведенный на рисунке 17с, также говорит о металлической природе поведения МАХ-фаз ввиду того, что спектр начинается от 0 эВ. На рисунке 17д приведена зависимость отражательной способности МАХ-фаз от энергии фотонов падающего излучения. Видно, что отражательная способность данного набора МАХ-фаз велика в диапазоне энергий видимого ультрафиолетового излучения (до 15 эВ), что позволяет задуматься об использовании МАХ-фаз в качестве маскирующих покрытий. На рисунке 17е приведены данные об оптической пропускающей способности МАХ-фаз. Видно, что кривые для Ga-содержащих фаз лежат выше, чем для Al-содержащих, а на замену элемента X практически не реагируют [11].

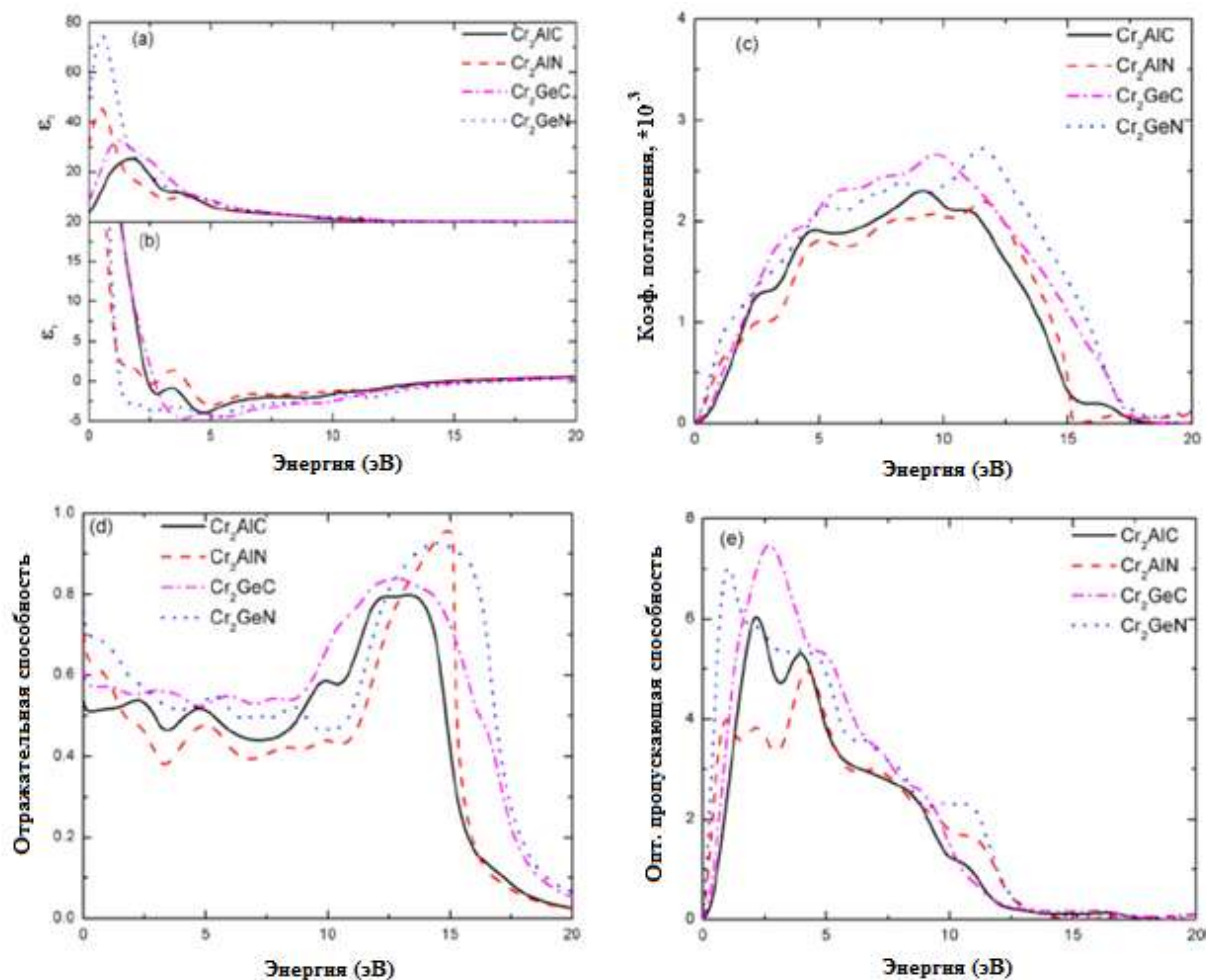


Рисунок 17. а) и б) Реальная и мнимая часть диэлектрической проницаемости, с) коэффициент поглощения, д) отражательная способность, е) оптическая пропускающая способность в зависимости от частоты падающего излучения для набора МАХ-фаз Cr_2AX (где $A = Al$ или Ge , а $X = C$ или N)[11].

1.2.5 МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАХ-ФАЗЫ Cr_2AlC

Основное магнитное состояние МАХ-фазы Cr_2AlC было предметом долгого научного спора. Главенствующей долгое время была гипотеза парамагнитного основного состояния данного соединения. Однако упомянутый ранее в работе Далквист с коллегами выявил корреляцию между упругими и магнитными свойствами Cr_2AlC . Также упомянутая большая разница в различных полученных значениях модуля упругости Cr_2AlC в рамках рассмотрения соединения как парамагнетика, как показал Далквист, может быть теоретически обоснована, если считать базовым магнитным состоянием Cr_2AlC антиферромагнитное. В своей работе он сравнивает по энергиям описанным ранее способом не только ПМ и ФМ, но и набор из шести различных АФМ состояний, которые могут реализоваться в Cr_2AlC . Для каждой конфигурации рассчитывались корреляционные функции спинов

в различных координационных ячейках атомов элемента M , что впоследствии позволяло рассчитать энергию каждой допустимой конфигурации. Результаты моделирования представлены в таблице 4 [13].

Атомы вдоль оси c	ФМ	АФМ[0001] ₂ ^A	АФМ[0001] ₂ ^X	АФМ[0001] ₁	in-АФМ1	in-АФМ2
C Cr Al Cr C Cr Al Cr C						
$\Phi_{1,2,3,4}$ ($n_a = 3,6,3,1$)	1,1,1,1	1,1,1,-1	-1,1,-1,1	-1,1,-1,-1	-1/3,-1/3,1,1	1/3,-1/3,-1,1
E-Эпм (мЭв на форм. яч.)	0,0	0,0	0,0	0,0	-11,0	0,6

Таблица 4. Схематическое изображение различных магнитных конфигураций Cr_2AlC . Внизу таблицы указаны значения корреляционных функций спинов для каждого состояния, где параметр n_a обозначает количество атомов в координационной ячейке. Строчкой ниже указана разность энергий каждой конфигурации по отношению к ПМ [13].

Как видно из таблицы 4, состояние *in-АФМ1*, характеризующееся значением локального магнитного момента $\pm 0,7 \mu_B$ на атом Cr , будет более энергетически выгодным, чем ПМ. Также ненулевой локальный магнитный момент будет наблюдаться и в состоянии *in-АФМ2*, но по шкале энергии оно лежит чуть выше, чем *in-АФМ1*. Остальные рассмотренные состояния реализовываться в Cr_2AlC не будут. Говоря о связи магнитных и упругих свойств Cr_2AlC , работы, рассматривающие данное соединение как ПМ, предсказывают рост модуля упругости соединения при замене элемента M с V на Cr , в то время как экспериментально обнаружен, напротив, его спад. Рассмотрение данных *МАХ*-фаз в конфигурации *in-АФМ1* даёт не только согласие с экспериментом модуля упругости, но и более точное соответствие параметров кристаллической решетки. Таким образом, в *МАХ*-фазе Cr_2AlC может реализовываться нетривиальное состояние намагниченности, для корректного рассмотрения которого стоит учитывать не только первую координационную ячейку атомов, на которых локализован магнитный момент. Так, например, элементарная ячейка магнитной структуры в конфигурации *in-АФМ1* составляет две элементарных ячейки кристаллической структуры [13].

Результаты, полученные Джозном, в свою очередь подчеркивают факт, что, несмотря на различные теории базового магнитного состояния Cr_2AlC , экспериментально наблюдается конкуренция ФМ и АФМ конфигураций. Было также показано, что Cr_2AlC демонстрирует инвар-подобное поведение намагниченности как функции температуры, что происходит за счёт конкуренции магнитных взаимодействий и сильной тепловой экспансии соединения. Для усиления магнитных свойств данной МАХ-фазы в очередной раз предлагается допирование её марганцем для создания соединения с формулой $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{AlC}$, ввиду того, что атомы *Mn*несут дополнительный магнитный момент на своих *d*-электронах [14].

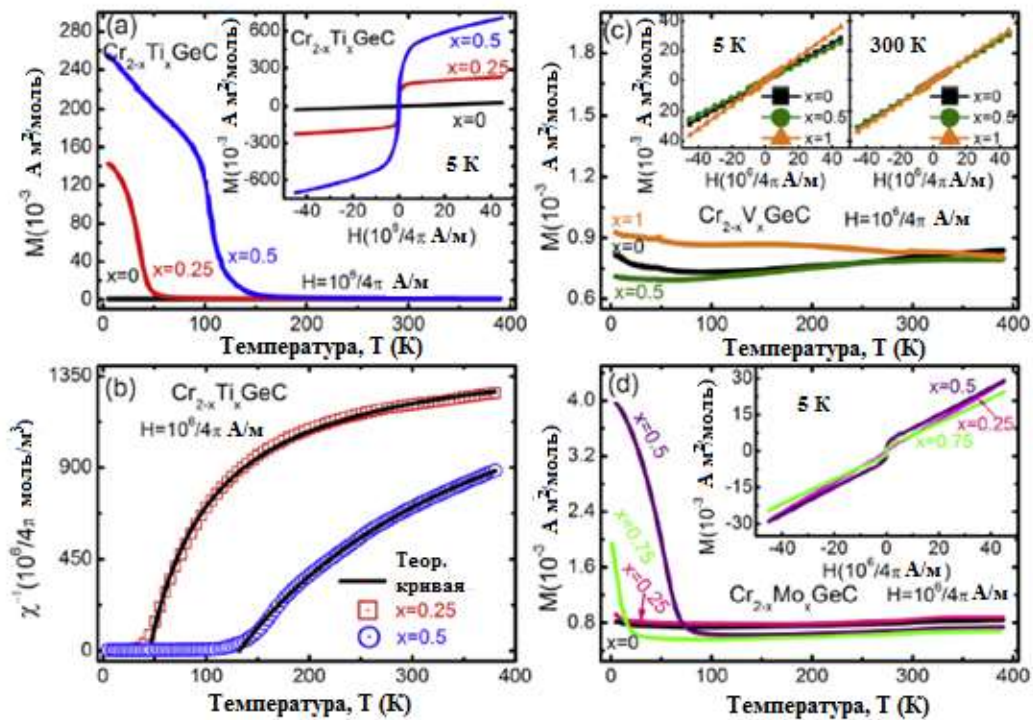


Рисунок 18. а), с), d) Зависимость намагниченности M от температуры T для МАХ-фазы $\text{Cr}_{2-x}\text{M}_x\text{GeC}$, где допантами M выступают Ti , V и Mo соответственно. На вложенных графиках изображены зависимости намагниченности M от напряженности внешнего магнитного поля H для всех данных соединений. Оба вида зависимостей представлены для различных значений концентрации допантов x . б) Зависимость магнитной восприимчивости МАХ-фазы $\chi_{\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{GeC}}$ от температуры T при двух различных концентрациях атомов Ti [15].

На рисунке 18 приведены результаты исследования магнитных свойств МАХ-фазы с формулой $\text{Cr}_{2-x}\text{M}_x\text{GeC}$, где в качестве допантов M выступают Ti , V и Mo . Нелинейность зависимостей намагниченности Ti -допированных образцов от величины внешнего магнитного поля $M(H)$ говорит о ферромагнитной конфигурации базового магнитного состояния данного

соединения. Эти данные подтверждаются наличием температур Кюри на температурной зависимости намагниченности $M(T)$ и магнитной восприимчивости данных MAX -фаз (рисунки 18а и 18b). Линейность графиков $M(H)$ и практическое отсутствие температурной зависимости намагниченности для MAX -фазы, допированной V , говорит о том, что, скорее всего, её базовой магнитной конфигурацией является парамагнетизм Паули. Mo -допированные соединения, ввиду наличия резкого изменения намагниченности при определенной температуре и аномалии поведения в малых полях при больших концентрациях допанта, являются, предположительно, слабыми ферромагнетиками [15].

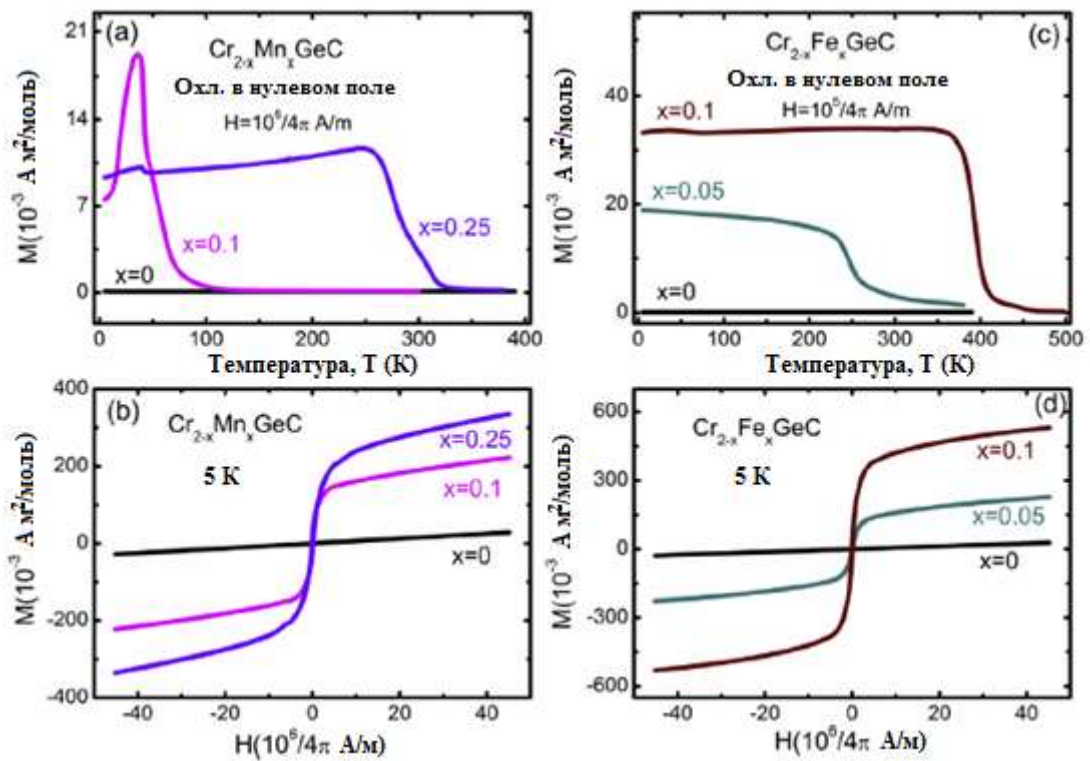


Рисунок 19. Зависимости намагниченности M от температуры T и напряженности внешнего магнитного поля H для MAX -фазы $Cr_{2-x}M_xGeC$, где допантами M выступают а) Mn и с) Fe [15].

На рисунке 19 представлены зависимости $M(H)$ и $M(T)$ для MAX -фазы $Cr_{2-x}M_xGeC$ с Mn и Fe в качестве допантов M . Очевиден ферромагнитный характер поведения данных соединений, температуры Кюри для обеих MAX -фаз лежат в диапазоне от 250 до 400 К в зависимости от концентрации допанта. Итак, базовое магнитное состояние MAX -фаз типа Cr_2AlC остается предметом обсуждений, ввиду близости по энергиям нескольких конфигураций, а также сильной зависимости от наличия допантов [15].

ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦОВ

Предметом исследования данной работы являются магнитные свойства *МАХ*-фазы Cr_2AlC , в том числе в случае допирования её марганцем с замещением атомов *Cr* на *Mn* на 2.5% и 5%. Исследовалась серия образцов с общей формулой $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{AlC}$, где относительная концентрация атомов $\text{Mn}_x = 0, 0.025$ и 0.05 . Для этого смеси необходимых элементов в стехиометрических отношениях масс, взвешенных на весах с погрешностью $\pm 0,1$ мг, сплавлялись методом дуговой плавки в атмосфере *Ar* с температурой дуги более 1000 С. Масса каждого из трёх полученных образцов была порядка 3 г (число, использовавшееся для вычисления стехиометрической пропорции элементов). Далее образцы раскалывались на две части, половина каждого образца помещалась в печь и отжигалась при высоком вакууме и температуре 800 С в течение суток. Таким образом, в результате серия образцов состояла из шести наименований, попарно одинакового состава, в отожжённой и неотожжённой форме. Неотожжённый образец состава Cr_2AlC также сравнивался по своим магнитным свойствам с ранее изготовленным образцом того же состава.

На всех неотожжённых образцах снимались рентгеновские спектры при помощи рентгеновского дифрактометра **Geigerflex** фирмы **Rigacu** на излучении *Co-K- α* . Магнитные свойства всех изготовленных образцов были исследованы при помощи вибрационного магнитометра фирмы **Lakeshore** в диапазоне полей от 0 до 16 кОе, а также в диапазоне температур от 100 до 400 К. Магнитосопротивление партии отожженных образцов было измерено с использованием сверхпроводящего магнита фирмы **Криомагнитс** системой гелиевой реконденсации. Подробнее описание экспериментальных установок и методик измерения изложены в данной главе, а результаты экспериментального исследования и его обсуждение приведено в главе 3.

2.2 МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ

Магнитные свойства образцов измерялись на вибрационном магнитометре фирмы **Lakeshore** серии 7400, общий вид установки представлен на рисунке 20. Вибрационный магнитометр приспособлен для измерений таких характеристик исследуемых образцов, как магнитный момент и магнитная восприимчивость. Максимальное поле, получаемое на вибрационном магнитометре равно 2.2 Тл при близком сведении полюсов

электромагнита и запуске максимально допустимого тока, равного 100 А, с криостатом максимальное рабочее поле составляет 1,6 Тл [16].



Рисунок 20. Внешний вид вибрационного магнитометра **Lakeshore 7400**. Цифрами указаны: 1 — источник питания с водяным охлаждением, 2 — полюса электромагнита с водяным охлаждением, 3 — генератор механических колебаний, 4 — блок управления с ПК, 5 — кварцевый шток для крепления образца.

Измерение магнитных характеристик образца реализуется путем снятия величины электрического напряжения в измерительных катушках. Образец совершает колебания во внешнем магнитном поле, создаваемом электромагнитом, которое изменяет его магнитный момент, и, вследствие закона электромагнитной индукции Фарадея, наводит ЭДС в измерительных катушках. Величина наведенной ЭДС прямо пропорциональна магнитному моменту образца. Меняя величину внешнего магнитного поля от нуля до максимума, можно измерять кривую намагничивания образца, а при прохождении замкнутого цикла между максимальными значениями поля различных знаков — его петлю гистерезиса. Величина магнитного поля между полюсами электромагнита измеряется при помощи датчика Холла.

Вибрационный магнитометр также приспособлен для проведения температурных измерений. В данной работе проводилось измерение намагниченности образцов в низкотемпературном режиме с использованием жидкого азота в качестве хладагента. Для работы с низкими температурами между полюсами электромагнита помещается криостат. Температура внутри криостата регулируется путем пропускания нужной величины тока через

катушку нагревательного элемента, который нагревает пропускаемые через внутренний объем криостата пары жидкого азота. Азот доставляется в криостат через теплоизолированный шланг, внутренний объем криостата отделен от окружения рубашкой, откачиваемой до высокого вакуума с целью пресечения теплообмена внутреннего объема с окружающей средой. Используемый в данной работе криостат модели 74018 имеет диапазон рабочих температур от 4,2 до 450 К. Поиск необходимой величины тока, пропускаемого через нагревательный элемент, осуществляется при помощи *PID* алгоритма стабилизации температура. Алгоритм основан на вычислении трех слагаемых, обуславливающих искомую величину тока. Все три слагаемых выводятся из функции ошибки (разницы между необходимой температурой и её текущим значением), зависящей от времени. Первое слагаемое прямо пропорционально разнице температур с коэффициентом пропорциональности *P* (*proportional*), второе равно интегралу функции ошибки по времени, умноженному на коэффициент *I* (*integral*), а третье равно производной функции ошибки по времени, умноженной на коэффициент *D* (*derivative*). В отличие от алгоритмов, учитывающих только пропорциональный ошибке вклад в значение задаваемого тока на нагревательном элементе, *PID* алгоритм позволяет более точно стабилизировать температуру, не завышая и не занижая итоговое значение. Константы *P*, *I* и *D* определяются в процессе калибровки. Также эти константы, наряду с такими параметрами, как скорость повышения температуры и время стабилизации, различны в пределах 9-го (в случае работы на жидком гелии) или 6-го (в случае работы на жидком азоте) так называемых «температурных доменов» - условных диапазонов температур, различающихся различными условиями стабилизации [16][17].

2.3 МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ

Транспортные свойства образцов измерялись с использованием сверхпроводящего магнита УИС 1-40-12 фирмы **Криомагнит** с гелиевым реконденсатором РТ415-Re фирмы **Cryotrade**. Сверхпроводящий магнит, состоящий из соленоида, погруженного в среду жидкого гелия для перехода в сверхпроводящее состояние, способен генерировать магнитное поле с максимальным значением 13 Тл при максимально допустимом значении тока 238 А. Ток большей величины способен разрушить сверхпроводящее состояние соленоида, что вызовет резкий выброс тепла, способный не только испарить жидкий гелий, но и повредить сам соленоид. Максимальным рабочим полем магнита является поле 12 Тл, соответствующее току в 219 А. В систему поддержания рабочего состояния сверхпроводящего магнита

включен также гелиевый реконденсатор, ожижающий непрерывно испаряющийся внутри магнита гелий, устройство охлаждения гелиевого реконденсатора, а также его собственное устройство водяного охлаждения — чиллер [18].

Для измерения транспортных свойств образцы вырезались в форме прямоугольных параллелепипедов с линейными размерами приблизительно 10:2:1 мм. Контакты к образцам приваривались в конфигурации, указанной на рисунке 21. Через контакты 1 и 2 сквозь образец пропускался ток, создаваемый источником **Актаком АТН-1237** и стабилизируемый на схеме выравнивания тока. В схему пропускания тока также подключался мультиметр **Актаком АВМ-4561** для измерения текущих значений тока для повышения точности получаемых значений сопротивления. С контактов 3 и 4 снималось текущее значение напряжения при помощи мультиметра **Keithley 2000**.

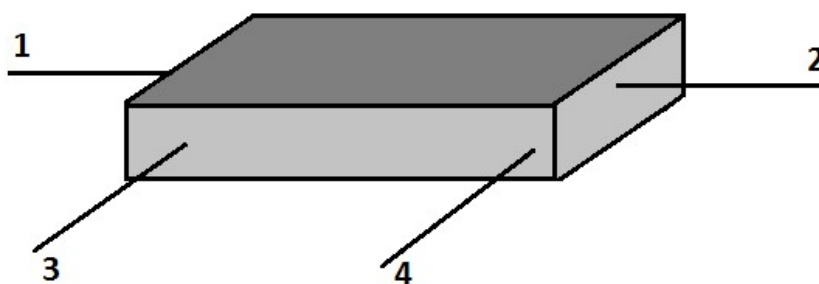


Рисунок 21. Схема подключения контактов к образцу.

Образец помещался на измерительную вставку, опускаемую внутрь сверхпроводящего соленоида. В соленоид заводился ток, по величине которого вычислялась величина магнитного поля, приложенного к образцу. Одновременно снимались показания обоих мультиметров, а также температурного датчика, находящегося на измерительной вставке рядом с местом крепления образца, набиралась статистика экспериментальных данных, после чего производилось их усреднение. Возможности экспериментального оборудования позволяют также проводить температурные измерения сопротивления путем нагрева объема капсулы с образцом при помощи нагревательного элемента с использованием ранее разобранный *PID* алгоритма или его охлаждения за счёт теплообмена с окружающей средой, имеющей температуру жидкого гелия — 4,2 К. В данной работе температурные измерения сопротивления не проводились. За время снятия одной экспериментальной точки ток через контакты 1 и 2

дважды менял направление, чтобы при дальнейшем усреднении минимизировать паразитные эффекты, зависящие от направления протекания тока, например, возникновение термоэдс. За время снятия данных для получения экспериментальной точки три раза измерялось текущее значение тока в цепи, чтобы ещё больше повысить точность предлагаемой методики.

Непосредственным измерениям магнитосопротивления на серии исследуемых образцов предшествовала работа по калибровке мультиметра **Keithley 2000** и выбора оптимального режима его работы. Были исследованы возможности непосредственного измерения сопротивления двухточечным и четырехточечным способом, в качестве тестовых образцов использовались резисторы с известными номиналами сопротивления. В проведенных экспериментах исследовались следующие параметры: величина шума в зависимости от величины сопротивления (использовались резисторы номиналами 1.8, 10, 178 и 200000 Ом), величина шума при комнатной температуре в сравнении с величиной шума при погружении резистора в жидкий азот, величина шума на различного вида контактах, а также при экранировке резистора. Затем были протестированы возможности мультиметра по измерению напряжения. Исследовалась зависимость параметров сигнала от периодичности измерения, продолжительности измерения, наличия нагрузки в цепи. В последнюю очередь было проведено исследование параметров сигнала при измерении тока. Ток также измерялся с различной периодичностью снятия экспериментальных точек, с различными величинами нагрузки в цепи, а также при измерении непосредственно с выхода источника, а затем при прохождении через схему стабилизации. На основе всех экспериментальных данных набиралась статистика, главным исследуемым параметром являлось соотношение сигнал-шум. На основе данной статистики выбирался способ измерения с наибольшим значением параметра сигнал-шум в качестве рабочего метода дальнейших исследований транспортных свойств. Наиболее показательные графики, полученные в процессе апробации всех вариантов работы мультиметра **Keithley 2000**, представлены на рисунке 22.

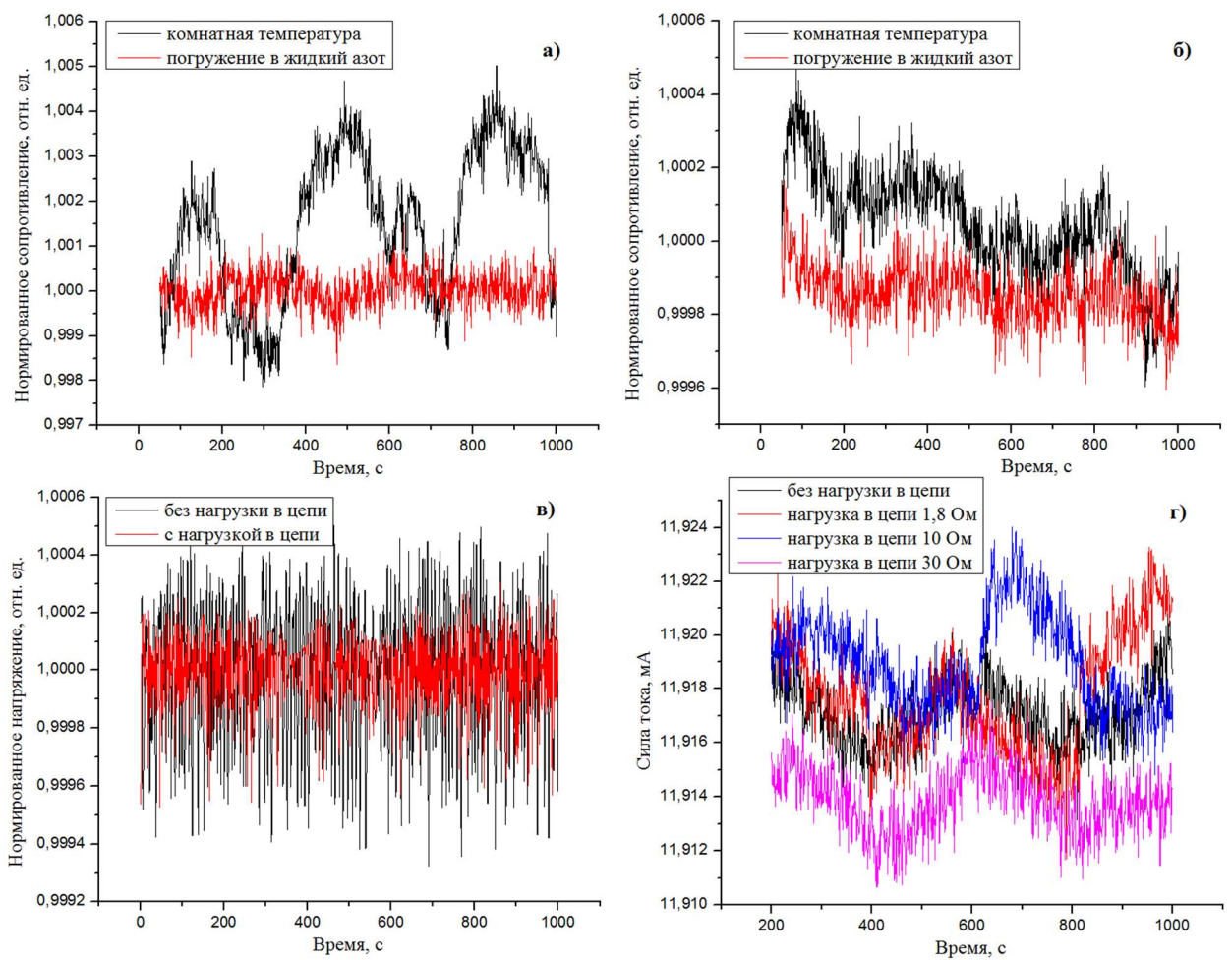


Рисунок 22. а), б) Зависимость электрического сопротивления R , нормированного на начальное значение, от времени t для резисторов номиналом 1.8 и 10 Ом при комнатной температуре и в жидком азоте. в) Зависимость напряжения U , нормированного на начальное значение, от времени t с нагрузкой и без нагрузки в цепи. г) Зависимость силы тока I от времени t без нагрузки в цепи, а также с нагрузкой 1.8, 10 и 30 Ом.

На рисунках 22а и 22б, показаны зависимости сопротивления резисторов номиналом 1.8 и 10 Ом, флуктуирующие во времени и нормированные на начальное значение. На каждом графике отображены значения, полученные при комнатной температуре, и значения, полученные при погружении резисторов в жидкий азот. Видно, что при малом сопротивлении (1.8 Ом) погружение резистора в жидкий азот позволяет на порядок увеличить точность измерения, но при больших сопротивлениях уровень шума сигнала в жидком азоте сопоставим с уровнем шума при комнатной температуре. На рисунке 22в представлена зависимость от времени сетевого напряжения, нормированного на первое полученное значение. Сравнивается уровень шума сигнала в случае нагрузки цепи добавочным резистором и в его отсутствие. Видно, что наличие нагрузки в

цепи в 2-3 раза уменьшает уровень шума. Рисунок 22г демонстрирует зависимость силы тока в цепи в отсутствие нагрузки, а также в случае нагрузки цепи добавочными сопротивлениями номиналом 1,8, 10 и 30 Ом. В данном случае наличие и величина нагрузки не влияет на погрешность измерения тока, а средние значения при различных нагрузках различаются только в пределах погрешности.

В результате исследования были получены следующие средние погрешности для всех измеряемых величин: 10^{-1} — 10^{-2} % погрешности для сопротивления при возрастании номинала исследуемого резистора, 10^{-2} % для напряжения и 10^{-2} — 10^{-3} % погрешности для тока с увеличением точности на порядок при пропускании через схему стабилизации. Кроме того, наблюдался значимый эффект, вносящий значительный вклад в погрешность. На многих кривых, представленных на рисунке 26, виден осциллирующий характер кривой на фоне белого шума. В ходе анализа было выяснено, что осциллирующий шум появляется за счёт температурного коэффициента изменения сопротивления любого проводника. Нестандартно долгий период осцилляций (порядка 6 минут) позволил исключить любой приборный или сетевой шум и связать осцилляции с периодическим изменением температуры окружающей среды за счёт работы системы ожижения гелия, период автоматизированного включения/выключения которой совпадал с периодом осцилляций на полученных кривых. Позднее было выяснено, что тепловой шум возникает не только на образцах, но и на подведённых к ним контактах, а также клеммах приборов. Итак, в результате проведенной работы, методика измерения тока была выбрана предпочтительной за счёт её наивысшей точности, сопротивление стало вычисляться путём деления статистически усреднённых по времени показателей напряжения на усреднённые показатели тока, а все приборы были термостатированы для минимизации обнаруженного температурного шума.

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

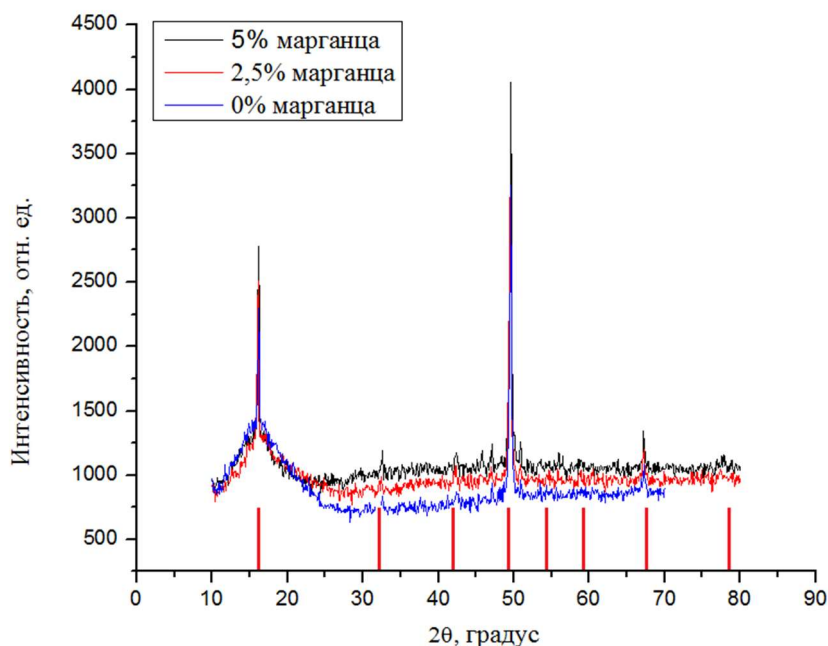
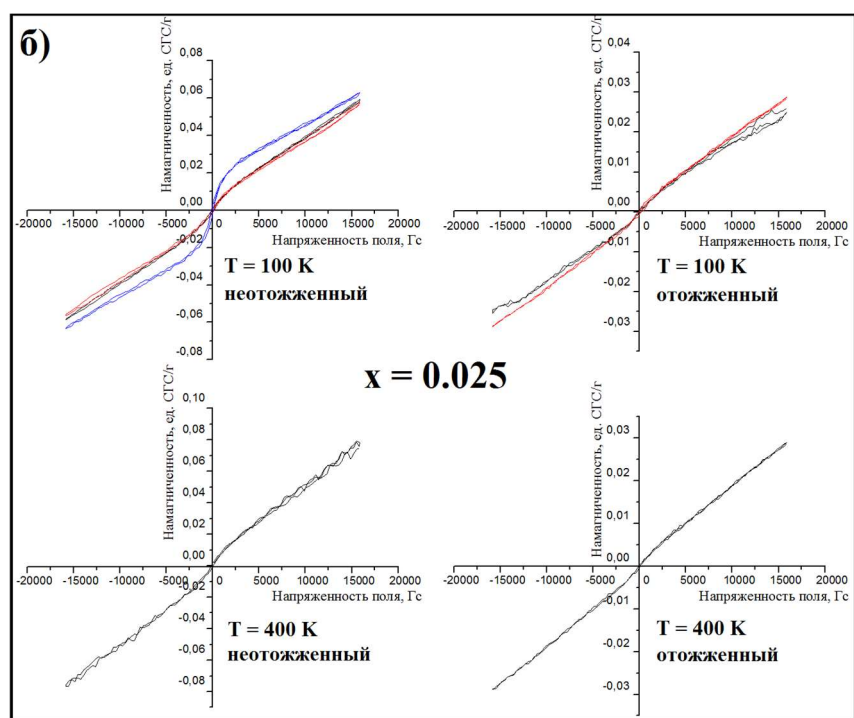
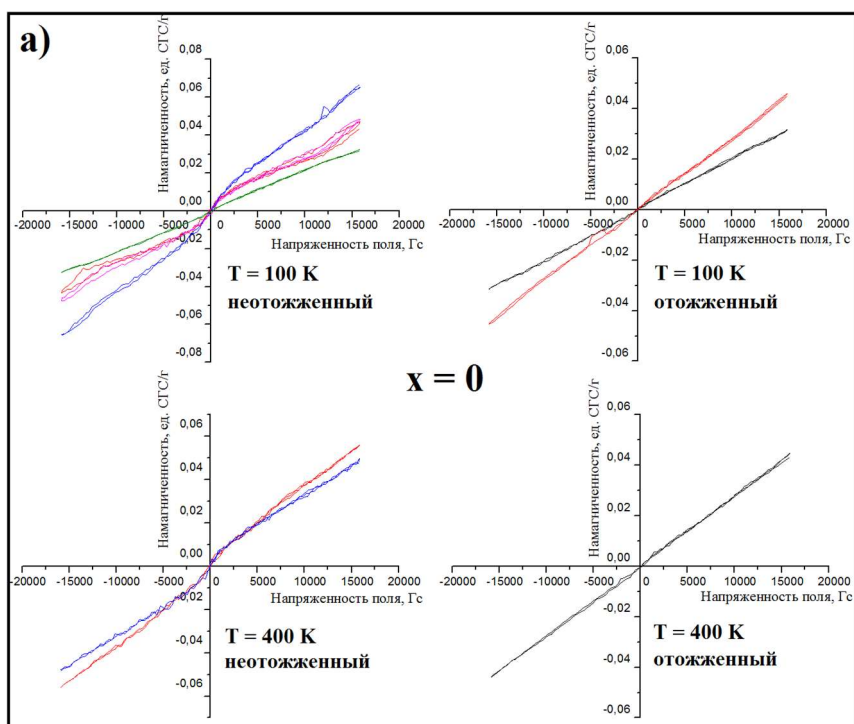


Рисунок 23. Рентгенограмма неотожжённых образцов $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{AlC}$ с $x = 0, 0.025$ и 0.05 . Красными вертикальными линиями на оси абсцисс указаны стандартные положения пиков, соответствующие упорядоченной МАХ-фазе [8].

Рентгенограмма серии неотожжённых образцов $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{AlC}$ с содержанием марганца $x = 0.025$ и 0.05 снималась в диапазоне углов 2Θ от 10 до 80 градусов, а для образца без добавления марганца — от 10 до 70 градусов. Результат рентгеновской дифракции представлен на рисунке 23. Данные эксперимента согласовывались с данными, полученными в статье Бергера [8], для нахождения пиков, говорящих о наличии упорядоченной МАХ-фазы в исследуемом соединении. Как видно, данные проведенной рентгеновской дифракции практически повторяют литературные, сдвиг дифракционной картины по сравнению с приведенной в статье происходит из-за различных длин волн излучения дифрактометра. Наличие явно выраженных пиков на 6 из 8 стандартных положений подтверждает существование структуры МАХ-фазы в образце. Также можно сказать, что в образце также присутствует некоторое количество побочной фазы, не имеющей структуры МАХ-фазы, но концентрация МАХ-фазы превалирует над паразитной. Также заметно, что при увеличении концентрации марганца в образцах высота пиков становится меньше по отношению к фоновому сигналу.

3.2 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ

Для каждого образца исследуемой серии снимались петли гистерезиса в диапазоне полей от 0 до 1.6 Тл при температурах 100 и 400 К. Петли гистерезиса были сняты несколько раз, чтобы, ввиду малости величины измеряемой намагниченности, обеспечить статистику для вычисления средних значений магнитной восприимчивости образцов. Соответствующие графики представлены на рисунке 24.



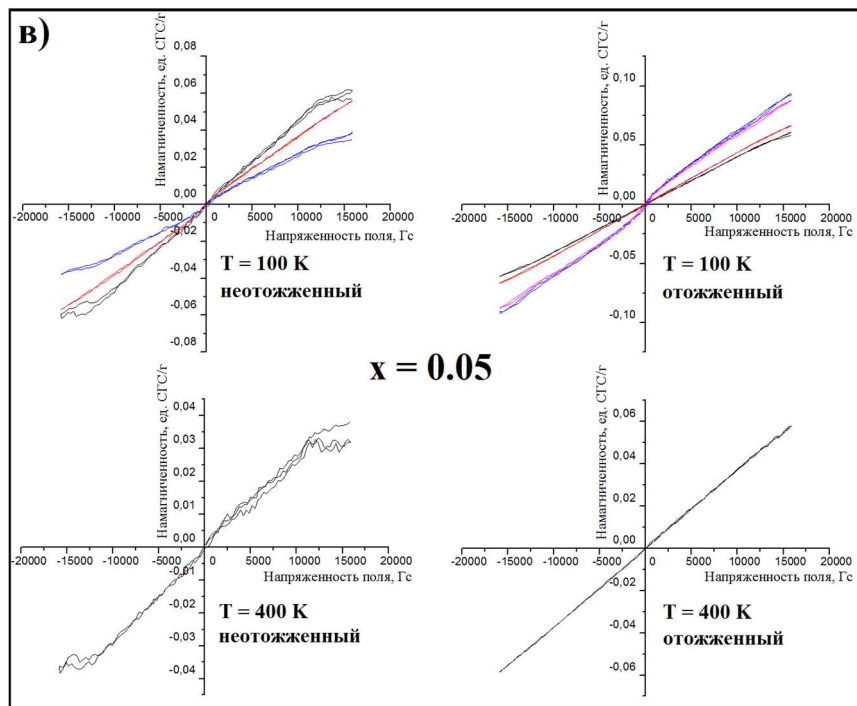


Рисунок 34. Зависимости намагниченности I от напряженности внешнего магнитного поля H для образцов $(\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{AlC}$ с $x =$ а) 0, б) 0.025 и в) 0.05. Для каждой серии графиков приведена температура T , при которой проводилось измерение (100 или 400 К) и режим отжига образца.

Видно, что отжиг образцов способствует уменьшению шумов на полевой зависимости намагниченности. Также стоит заметить, что большинство полученных кривых демонстрируют линейный рост намагниченности при увеличении величины напряженности внешнего магнитного поля, но многие из них, особенно характерные для неотожженных образцов, имеют заметную искривлённость в малых полях, характерную для ферромагнетиков. Ввиду своей малости, данная искривленность может объясняться присутствием, наряду с МАХ-фазой, побочных фаз в образце, выявленных при рентгеноструктурном анализе. Некоторые из данных побочных фаз могут давать ферромагнитный вклад в общий магнитный момент образца, например, фазы бинарных соединений, всегда присутствующие при синтезе МАХ-фазы[2]. Присутствие различного по величине ферромагнитного вклада объясняется неравномерным распределением побочных фаз в объеме образца. Будем считать, что ввиду превалирования концентрации МАХ-фазы над всеми побочными фазами, основной сигнал вносится именно ею и является линейным по полю. Такой сигнал может соответствовать либо ПМ, либо АФМ состоянию вещества, для выбора между которыми необходимо провести измерения намагниченности как функции температуры. Влияние концентрации марганца, температуры и отжига на магнитную восприимчивость образцов приведено на рисунке 25.

Магнитная восприимчивость считалась в усредненном виде по линейным участкам кривых намагничивания.

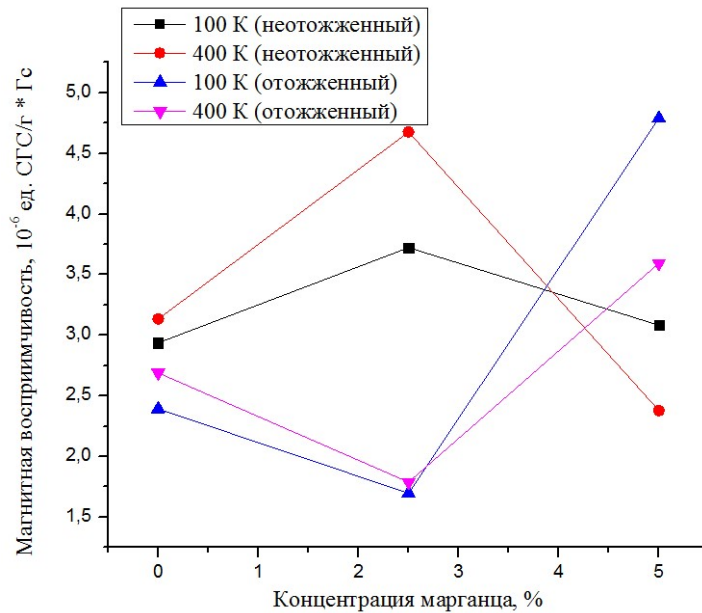


Рисунок 25. Зависимость усредненной магнитной восприимчивости образцов $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ с $x = 0, 0.025$ и 0.05 в зависимости от концентрации Mn_x , режима отжига и температуры T .

Видно, что до определенной концентрации марганца, отжиг практически вдвое уменьшает средние значения восприимчивости образцов. Если при нулевой концентрации марганца все точки можно считать лежащими в одной области ввиду погрешности измерения вибрационного магнитометра, то следует отметить тенденцию отожженных образцов демонстрировать сильный разброс в значениях восприимчивости при температуре 100 и 400 К с увеличением концентрации марганца, что может говорить о том, что отжиг при наличии марганца деструктивно влияет на структуру образцов, делая их свойства сильно неоднородными. В неотожженных образцах марганец сначала увеличивает магнитную восприимчивость, что следовало ожидать, с учётом того, что атомы марганца увеличивают магнитный момент MAX -фазы согласно Джоэну[15], после чего значения возвращаются практически на изначальный уровень. Также интересно пронаблюдать, что при концентрации марганца 5% значения магнитной восприимчивости отожженных образцов становятся выше значений неотожженных образцов, что может говорить о влиянии отжига на формирование магнитного упорядочения, отличающегося от того, что было у недопированной марганцем MAX -фазы. Следующим шагом к пониманию

магнитных свойств *МАХ*-фаз $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ является анализ температурного поведения их намагниченности.

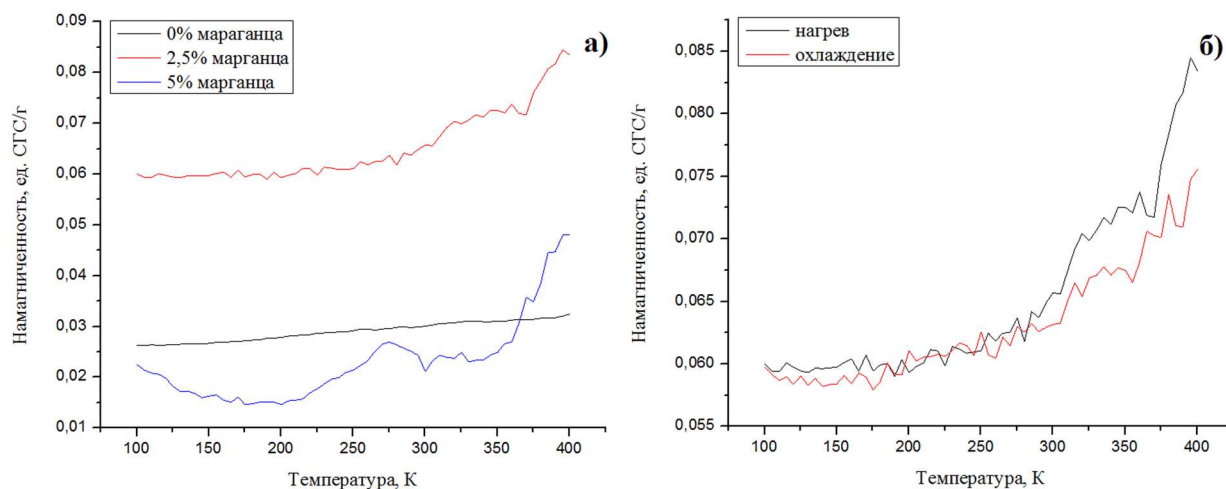


Рисунок 26. а) Зависимость намагниченности I от температуры T неотожженных образцов $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ с $x = 0, 0.025$ и 0.05 в температурном диапазоне от 100 до 400 К в поле 12 кГс. б) Пример зависимости намагниченности I от температуры T в том же диапазоне при циклическом процесс нагрева-охлаждения неотожженного образца $(Cr_{0,975}Mn_{0,025})_2AlC$.

На рисунке 26а представлены примеры температурного хода намагниченности неотожженных образцов $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ с $x = 0, 0.025$ и 0.05 в поле 12 кГс в температурном диапазоне от 100 до 400 К. Рост намагниченности с температурой характерен для АФМ магнитного упорядочения и не характерен для ПМ состояния, что позволяет предположить, что в пределах концентрации марганца 0-5% образцы являются АФМ. Это подтверждают данные, приведённые в работах Далквиста, и опровергают данные статей, предлагающих ПМ или ФМ состояния как реализующиеся в *МАХ*-фазе $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ [5], [14-16]. Скорость роста намагниченности с температурой прямо пропорциональна концентрации марганца, при этом положения точек, соответствующих значениям намагниченности при температуре 100 и 400 К, расположены в том же порядке по отношению друг к другу, как следовало предполагать при анализе петель гистерезиса и магнитной восприимчивости, рисунки 24 и 25. На рисунке 26б приведена температурная зависимость намагниченности образца $(Cr_{0,975}Mn_{0,025})_2AlC$ в поле 12 кГс при циклическом процессе нагрева-охлаждения. Видно, что при охлаждении температурная кривая проходит так же, как при нагреве, что говорит о стабильности состояния намагниченности в образце.

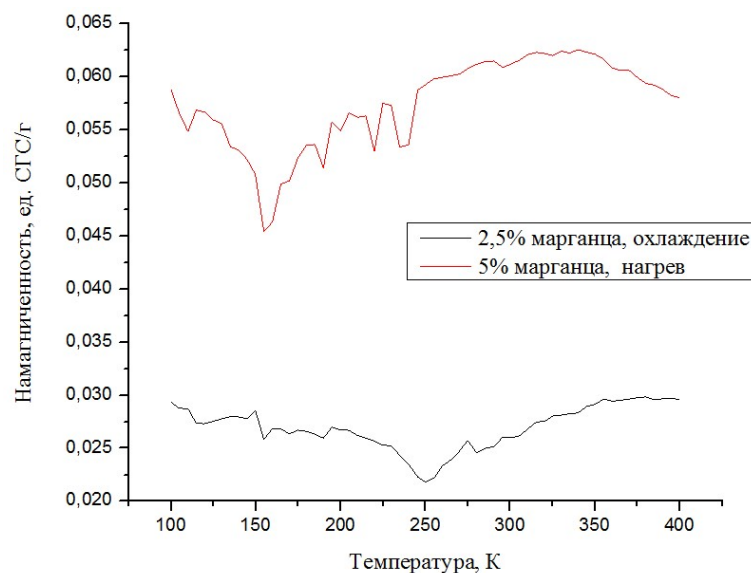


Рисунок 27. Зависимость намагниченности I от температуры T для отожженных образцов $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ с $x = 0.025$ и 0.05 в температурном диапазоне от 100 до 400 К в поле 16 кГс.

На рисунке 27 представлены примеры температурного хода намагниченности отожжённых образцов $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ с $x = 0.025$ и 0.05 в поле 16 кГс в температурном диапазоне от 100 до 400 К. В сравнении с графиками для неотожженных образцов ярко видно ранее упомянутое ухудшение стабильности свойств образцов. На рисунке 27 представлена только часть кривых, полученных в ходе работы. На всех наблюдаются области переходов, в которых меняется знак производной намагниченности по температуре, что может происходить вследствие структурных изменений в объеме исследуемых образцов. Изменённые области находятся в разных частях измеряемого температурного диапазона, этот факт хорошо заметен на рисунке 27. Также видно, что области перегиба кривой смещаются в сторону низких температур при увеличении концентрации марганца. Отношения намагниченностей при температурах 100 и 400 К также не противоречат результатам измерений петель гистерезиса и магнитной восприимчивости.

На рисунке 28 представлены зависимости намагниченности от температуры в циклах нагрева-охлаждения образцов Cr_2AlC (отожженного) в полях $100, 4 \cdot 10^3, 8 \cdot 10^3$ и $12 \cdot 10^3$ Гс и $(Cr_{0,95}Mn_{0,05})_2AlC$ (неотожженного) в полях $4 \cdot 10^3, 8 \cdot 10^3, 12 \cdot 10^3$ и $16 \cdot 10^3$ Гс. Для обоих образцов характер кривых в различных полях не отличается, для неотожжённого образца наблюдается ранее рассмотренное АФМ состояние, намагниченность отожженного образца в целом падает при увеличении температуры, что может говорить о наличии ПМ или ФМ магнитного состояния образца. Также заметен момент

резкого роста намагниченности в районе 320 К при охлаждении образца, на кривой, соответствующей нагреву, таких особенностей не наблюдается, намагниченность падает достаточно монотонно.

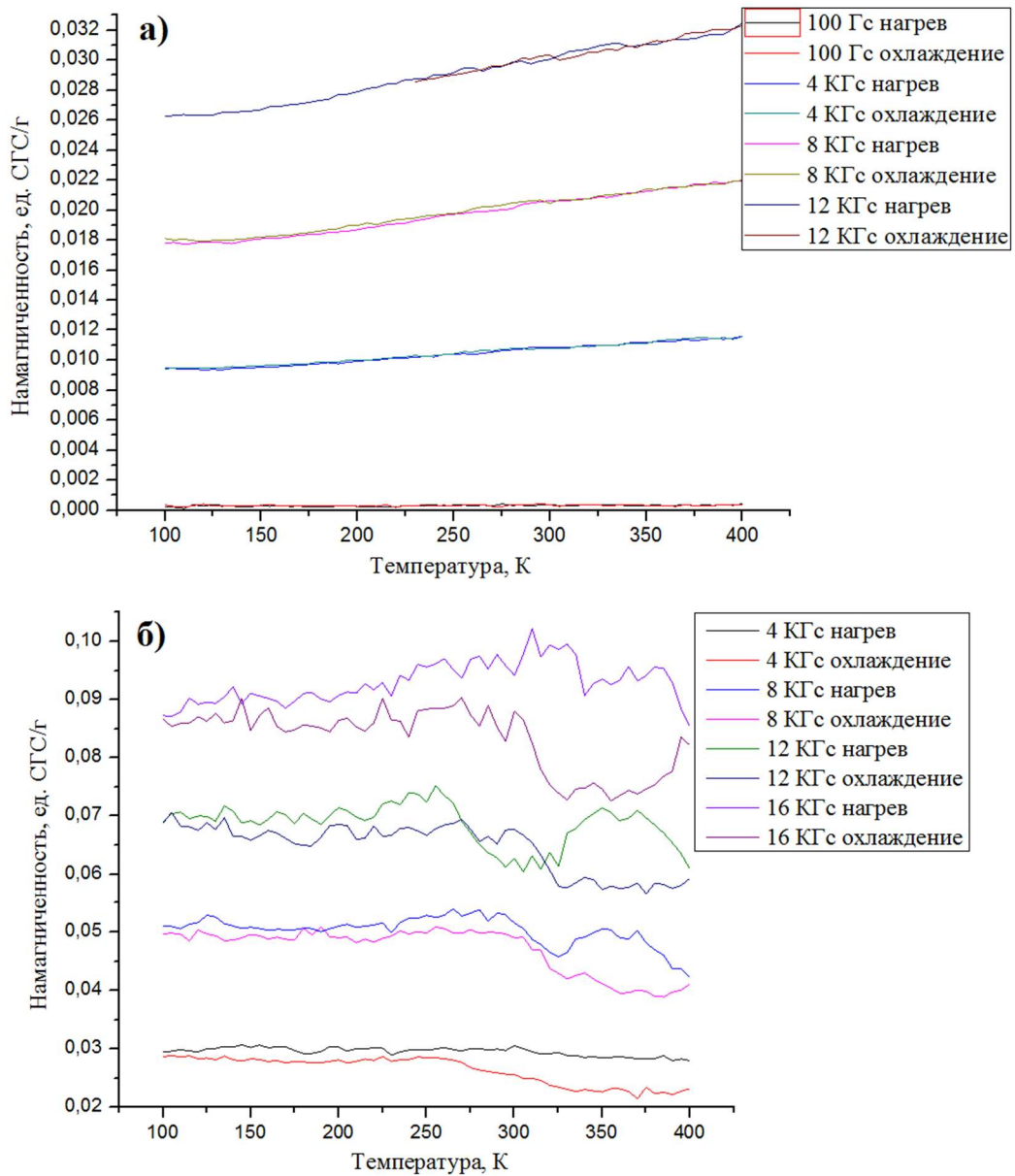


Рисунок 28. Зависимости намагниченности I от температуры T в циклах нагрева-охлаждения образцов а) Sr₂AlC (отожженного) в полях 100, 4*10³, 8*10³ и 12*10³ Гс, б) (Sr_{0.95}Mn_{0.05})₂AlC (неотожженного) в полях 4*10³, 8*10³, 12*10³ и 16*10³ Гс.

3.1 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ

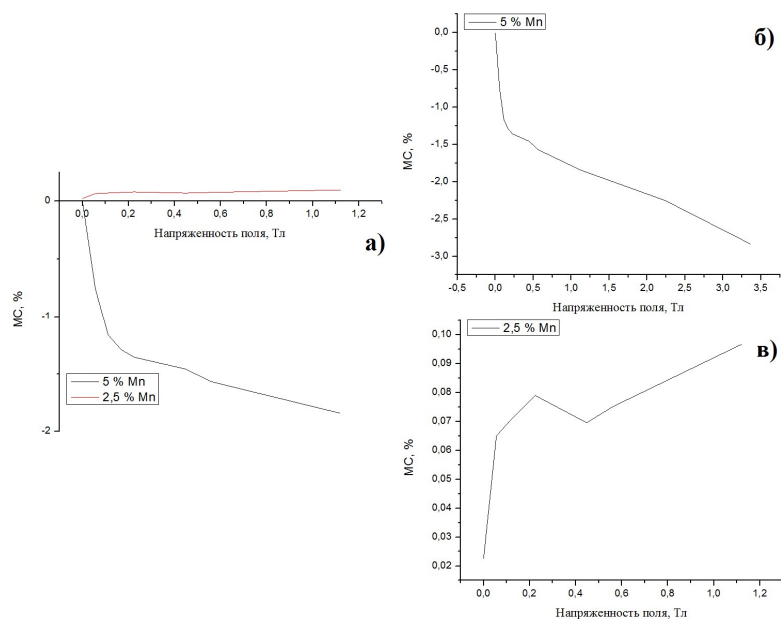


Рисунок 29. а) Зависимостимагнитосопротивления MR от напряженности внешнего магнитного поля H в диапазоне полей от 0 до 1.2 Тл для отожженных образцов $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ с $x = 0.025$ и 0.05 . б) Зависимость магнитосопротивления для $(Cr_{0,95}Mn_{0,05})_2AlC$ (диапазон полей от 0 до 3.5 Тл) в) Зависимость магнитосопротивления для $(Cr_{0,975}Mn_{0,025})_2AlC$.

Зависимости магнитосопротивления отожженных образцов $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ с $x = 0.025$ и 0.05 представлены на рисунке 29. Значения магнитосопротивления отожжённого образца Cr_2AlC также были экспериментально получены. Для данного соединения величина эффекта составила 0.01 % и слабо зависела от напряженности внешнего магнитного поля, что хорошо согласуется с литературными данными и не представляет большого интереса, почему график изменения магнитосопротивления с ростом поля не был вынесен на рисунок 29. Видно, что наличие марганца в образце сильно влияет на величину эффекта, эффект растет на порядок с увеличением концентрации марганца на 2.5 % в измеряемом диапазоне концентраций. При $x = 0.025$ величина магнитосопротивления составляет порядка 0.1% в полях порядка 1 Тл, а при $x = 0.05$ – порядка 2 % в тех же полях. При увеличении поля до 3.5 Тл образец с $x = 0.025$ практически не меняет величины магнитосопротивления, а в образце с $x = 0.05$ эффект достигает 3 %. На приведенных графиках также можно видеть немонотонность роста магнитосопротивления с увеличением поля, в полях напряженностью до 0.2 Тл рост эффекта практически на порядок больше, чем в дальнейшем диапазоне полей. Анализ магнитосопротивления образцов доказывает факт сильного изменения свойств соединения при увеличении

концентрации марганца до 0.05. График магнитосопротивления при меньших концентрациях находится в области положительных значений эффекта (рисунок 29в), что говорит об увеличении сопротивления образца в присутствие магнитного поля, в то время как график, соответствующий концентрации 0.05 лежит ниже оси абсцисс, что говорит, напротив, об уменьшении сопротивления (рисунок 29б).

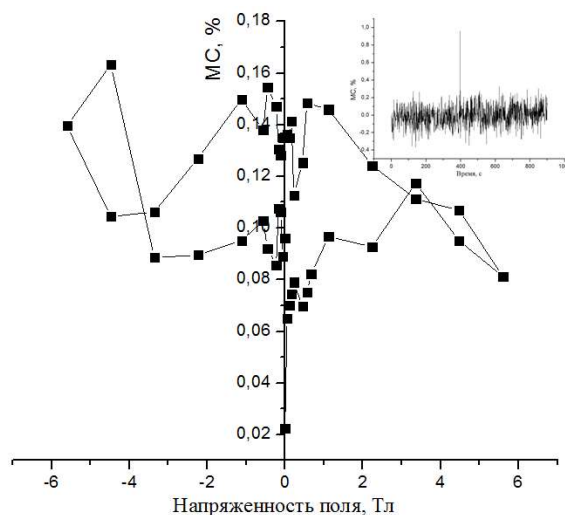


Рисунок 30. Зависимость магнитосопротивления MR отожженного образца $(Cr_{0,975}Mn_{0,025})_2AlC$ от напряженности внешнего магнитного поля H при циклическом изменении величины напряженности внешнего магнитного поля от -5.6 до 5.6 Тл. На вложенном графике представлен дрейф значений магнитосопротивления этого же образца в зависимости от времени в течение 15 мин измерения в нулевом поле.

На рисунке 30 представлен полный цикл изменения магнитосопротивления отожженного образца $(Cr_{0,975}Mn_{0,025})_2AlC$ при увеличении магнитного поля до максимального значений 5.6 Тл в двух направлениях. В то время как кривые, полученные в поле до 1 Тл, повторяются при различных измерениях, дальнейший ход величины эффекта непредсказуем, что, в том числе, может быть связано с изъянами методики измерений, и требует дальнейшего анализа. Первым предположением была возможность наличия температурного дрейфа величины эффекта со временем, график этого процесса представлен на вложенной части рисунка 30. Видно, что температурный дрейф не может быть причиной наблюдаемого эффекта, так как в пределах 15-минутного накопления данных о величине магнитосопротивления в отсутствие магнитного поля не происходит сдвига среднего уровня измеряемой величины, а шумы лежат в таких пределах, что период усреднения экспериментальных данных обеспечивает их сглаживание.

Основные результаты

1. В результате проведения исследования температурной зависимости намагниченности неотожженных образцов $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{AlC}$ с $x = 0, 0.025$ и 0.05 было установлено, что в диапазоне температур от 100 до 400 К в образце наблюдается АФМ тип магнитного упорядочения
2. Исследования зависимости намагниченности от величины внешнего магнитного поля и температуры для отожженных образцов $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{AlC}$ с $x = 0, 0.025$ и 0.05 демонстрируют сильную дестабилизацию магнитных свойств вследствие проведения отжига. Стабильность свойств отожженных образцов ухудшается с увеличением концентрации в них марганца. АФМ состояние в отожженных образцах не наблюдается.
3. Величина магнитосопротивления *МАХ*-фазы Cr_2AlC сопоставима с литературными данными и равна 10^{-4} , при этом имеет слабую полевую зависимость. С ростом концентрации марганца величина магнитосопротивления также возрастает до 3% при концентрации 5%.
4. При концентрации марганца 0.05 магнитные и транспортные свойства соединения сильно меняются. Так, при данной концентрации происходит рост магнитной восприимчивости отожженных образцов (вдвое по сравнению с концентрацией 0.025), а также меняется знак магнитосопротивления и увеличение значения данного эффекта на порядок по сравнению с концентрацией 0.025 и на два порядка в сравнении с недопированным образцом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были проведены исследования поведения намагниченности как функции напряженности внешнего магнитного поля и температуры, а также магнитосопротивления для *МАХ*-фаз $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{AlC}$ с $x = 0, 0.025$ и 0.05 . Проанализировано влияние концентрации марганца и проведения отжига образцов на изучаемые характеристики. Аномалии поведения намагниченности, выявленные на температурных кривых для подвергнутой отжигу серии образцов, требуют проведения в дальнейшем тщательных структурных исследований при различных температурах. Поведение магнитосопротивления в полях больших 1 Тл также требует дальнейшего анализа, но обнаружено значительное увеличение эффекта при малом допировании марганцем. Определен тип магнитного упорядочения изучаемых соединений.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [1] Alloy phases crystallizing with structures which occur with non-metallic compounds /H. Nowotny, H. Boller, O. Beckmann, *Journal of Solid State Chemistry*, 2, 1970, p. 462-481
- [2] The $M_{N+1}AX_N$ phases: a new class of solids; thermodynamically stable nanolaminates /M. W. Barsoum, *Prog. Solid State Chemistry*, vol. 28, 2000, p. 201-281
- [3] Elastic and mechanical properties of the MAX phases /M. W. Barsoum, M. Radovic, *Annual Review of Material Research*, 2011, 41:195-227
- [4] Stability trends of MAX phases from first principles /M. Dahlqvist, B. Alling, J. Rosen, *Physical Review*, 81, 2010, 220102
- [5] Magnetic nanoscale laminates with tunable exchange coupling from first principles /M. Dahlqvist, B. Alling, I. A. Abrikosov, J. Rosen, *Physical Review*, 84, 2011, 220403
- [6] Low temperature heat capacities of $Ti_3Al_{1.1}C_{1.8}$, Ti_4AlN_3 and Ti_3SiC_2 /J. C. Ho, H. H. Hamdeh, M. W. Barsoum, T. El-Raghy, *Journal of Applied Physics*, 86, 1999, p. 3609-3611
- [7] Ab initio calculations and experimental determination of the structure of Cr_2AlC /J. M. Schneider, Z. Sun, R. Mertens, F. Uestel, R. Ahuja, *Solid State Communications*, 130, 2004, p. 445-449
- [8] Characterization of Cr-AlC-C and Cr-Al-C-Y films synthesized by High Power Impulse Magnetron Sputtering at a low deposition temperature /O. Berger, C. Leyens, S. Heinze, R. Boucher, M. Ruhnow, *Thin Solid Films*, 580, 2015, p. 6-11
- [9] Elastic properties of Cr_2AlC thin films probed by nanoindentation and ab initio molecular dynamics /J. M. Schneider, D. P. Sigumonrong, D. Music, C. Walter, J. Emmerlich, R. Iskandar, J. Mayer, *Scripta Materialia*, 57, 2007, p. 1137-1140
- [10] The bonding, charge distribution, spin ordering, optical and elastic properties of four MAX phases Cr_2AX ($A = Al$ or Ge , $X = C$ or N): From density functional theory study /N. Li, Y. Mo, W. Ching, *Journal of Applied Physics*, 114, 2013, 183503
- [11] Poisson's ratio and modern materials /G. N. Greaves, A. L. Greer, R. S. Lakes, T. Rouxel, *Nature materials*, 10(11), 2011, p. 823-837
- [12] Electrical and thermal properties of Cr_2GeC /M. W. Barsoum, T. H. Scabarozi, S. Amini, J. D. Hettinger, S. E. Lofland, *Journal of the American Ceramic Society*, 94, 2011, p. 4123-4126
- [13] Correlation between magnetic state and bulk modulus of Cr_2AlC /M. Dahlqvist, B. Alling, J. Rosen, *Journal of Applied Physics*, 113, 2013, 216103
- [14] Experimental evidence of Cr magnetic moments at low temperature in $Cr_2A(A = Al, Ge)C$ /M. Jaouen, M. Bugnet, N. Jaouen, P. Ohresser, V. Mauchamp, T. Cabioch, A. Rogalev, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26, 2014, 176002
- [15] Alloying effects on structural, magnetic and electric/thermal transport properties in MAX phase $Cr_{2-x}M_xGeC$ ($M = Ti, V, Mn, Fe$ and Mo) /S. Lin, Y.

Huang, L. Zu, X. Kan, J. Lin, W. Song, P. Tong, X. Zhu, Y. Sun, Journal of Alloys and Compounds, 680, 2016, p. 452-461

[16] User's manual EM4 series & EM7 electromagnets /Lake Shore Cryotronics, 2004

[17] User's manual model 340 temperature controller /Lake Shore Cryotronics, 2004

[18] УИС 1-40-12 Технические данные /КриоМагнит, 2007