МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Соболев Кирилл Владимирович

«Магнитные и транспортные свойства MAX-фазы $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$»

01.04.11 (1.3.12) – физика магнитных явлений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в Научно-Образовательном Центре «Умные Материалы и Биомедицинские Приложения» Балтийского Федерального Университета им. И. Канта

Научный руководитель (консультант)	–	*Родионова Валерия Викторовна – кандидат физико-математических наук, доцент*
Официальные оппоненты	–	*Терешина Ирина Семеновна – доктор физико-математических наук, МГУ имени М.В. Ломоносова, ведущий научный сотрудник*
		Варнаков Сергей Николаевич – доктор физико-математических наук, доцент, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», заместитель директора по научной работе
		Семенова Елена Михайловна – кандидат физико-математических наук, доцент, Тверской Государственный Университет, заместитель декана по учебной работе

Защита диссертации состоится «16» июня 2022 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.01.18 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: Ленинские горы, дом 1, строение 8 (криогенный корпус).

E-mail: shapaeva@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: http://istina.msu.ru/dissertations//445110651/.

Автореферат разослан «___» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук Т.Б. Шапаева

Актуальность работы

MAX-фазы являются перспективным объектом исследования в современной науке ввиду того, что представители данного класса материалов обладают уникальным набором свойств, присущих, с одной стороны, металлам, а с другой - керамическим соединениям [1]. Обнаружение MAX-фаз, обладающих ферро- или антиферромагнитными типами магнитной структуры (или переходом между различными типами структур), позволит расширить сферу применения данных материалов в области спинтроники, магнитокалорики и т.д. Магнитные свойства отдельных представителей MAX-фаз до сих пор являются предметом многочисленных научных дискуссий. Ряд исследователей отмечает, что в MAX-фазах наблюдается ряд переходов между различными типами магнитных структур, положение которых на температурной шкале может регулироваться путём изменения давления, состава материала, величины внешнего магнитного поля и ряда других параметров. Оппоненты указывают, что образцы, использованные в исследованиях, обладают рядом примесных фаз и других неоднородностей химического состава в объёме, ввиду чего невозможно сделать однозначных выводов о магнитных свойствах данных соединений. При этом, для ряда MAX-фаз было продемонстрировано сосуществование конкурирующих ферро- и антиферромагнитных взаимодействий в системе, что приводит к образованию сложных магнитных структур (геликоидальных, хиральных и т.д.) [2], [3], [4], [5]. Легирование таких MAX-фаз переходными 3d-металлами и рядом редкоземельных элементов может позволить получить материалы с зависимыми от концентрации легирующего элемента магнитными свойствами [6]. Экспериментальных данных о свойствах электрической проводимости MAX-фаз в магнитном поле (магнитосопротивлении) в литературе встречается крайне мало, что также связано со сложностями в интерпретации данных о характере магнитных свойств в данных соединениях [7].

В качестве объекта исследования диссертационной работы выбраны хром-содержащие MAX-фазы как в чистом виде, так и с добавлением легирующего элемента (марганца), при этом его концентрация изменялась в широком

диапазоне [8]. Выбор обусловлен тем, что данное соединение потенциально (согласно теоретическим расчётам) обладает наибольшим откликом на внешнее магнитное поле среди всех представителей класса MAX-фаз, а также наиболее интересной для изучения магнитной структурой, обусловленной возможностью варьировать переход от антиферро- к ферромагнитному состоянию путём изменения концентрации легирующей примеси (марганца). При этом, данная система имеет тенденцию к малой встраиваемости марганца в структуру на место хрома и, как следствие, деградации фазового состава образцов (увеличению количества примесных фаз) при увеличении концентрации легирующего элемента (марганца) [9], [10]. Таким образом, фундаментальный интерес работы заключается в том, что MAX-фаза $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ с высоким процентом замещения хрома марганцем ещё не была экспериментально получена в фазово-чистом объёмном виде, а её магнитные свойства, как следствие, не были исследованы с достаточной степенью достоверности, хотя представляют высокий прикладной и фундаментальный интерес.

Цель диссертационной работы состоит в разработке и апробации методики синтеза фазово-чистых образцов MAX-фаз состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$, где x=0-16 ат.%, последующем комплексном исследовании их магнитных и транспортных свойств, определении типа магнитной структуры в данном соединении и механизма её изменения по мере увеличения содержания марганца в качестве легирующего элемента. Согласно приведённым во введении и далее подробно разобранным в литературном обзоре данным поставленная цель актуальна, а сформулированные в ней задачи своевременны.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие **задачи:**

1. Установить факторы, являющиеся причиной малой встраиваемости марганца как легирующего элемента в структуру образцов MAX-фаз состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$, а также, как следствие, приводящие к деградации

их фазового состава; на их основе разработать и апробировать протокол синтеза образцов MAX-фаз состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ методом дуговой плавки с повышенной степенью легирования и включением примесных фаз менее 1% от объёма образцов.

2. Исследовать и проанализировать магнитные свойства объёмных образцов MAX-фаз состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$, используя зависимости намагниченности данного соединения от температуры в диапазоне температур от 2 К до 800 К и величины внешнего магнитного поля в диапазоне полей до 9 Тл.

3. Определить вклад примесных фаз, которые могут формироваться в объёме экспериментальных образцов в процессе синтеза, в общую намагниченность образцов MAX-фаз состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ при различных температурах.

4. Исследовать магнитотранспортные свойства образцов MAX-фаз состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$.

Положения, выносимые на защиту.

1. Использование технологии дуговой плавки для синтеза MAX-фаз состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ позволяет при определенных условиях получать легированные образцы с замещением хрома марганцем на 18.3 атомных процента (ат.%).

2. Последовательное применение оптимизированной технологии дуговой плавки и постобработки образцов в соляной кислоте является эффективным способом получения MAX-фаз состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ с высокой степенью замещения хрома марганцем и отличительной фазовой чистотой (более 99% искомой фазы в объёме получаемых образцов).

3. MAX-фаза состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ в диапазоне концентраций марганца $0 \leq x \leq 15.7$ ат.% является парамагнетиком смешанного типа Ланжевена и Паули при температурах от 2 К до 800 К.

4. Величина магнитосопротивления MAX-фаз состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ в диапазоне концентраций марганца $0 \leq x \leq 7.3$ ат.% имеет порядок 10^{-1} – 10^{0} % во внешнем магнитном поле до 9 Тл (наибольшая величина наблюдается для образца состава Cr_2AlC и составляет 6% при температуре 2 К).

Научная новизна работы.

Проведённые исследования расширяют существующие представления о природе магнитного упорядочения в MAX-фазе состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$, которая является высоколегированной марганцем MAX-фазой, а именно:

- впервые для объёмного образца MAX-фазы состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ была достигнута концентрация легирующего элемента 18.3 ат.% при помощи использования метода дуговой плавки;

- впервые был синтезирован объёмный образец MAX-фазы состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ с высокой концентрацией легирующего элемента (15.7 ат.%) и отличительной фазовой чистотой – более 99% MAX-фазы в объёме образца;

- впервые исследованы магнитные свойства фазово-чистой MAX-фазы состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ в диапазоне температур от 2 К до 800 К; установлено, что данное соединение является парамагнетиком смешанного типа Ланжевена и Паули во всём исследованном диапазоне температур и концентраций;

- впервые достигнута рекордная величина магнитосопротивления MAX-фазы $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$, которая составила порядка 6% для MAX-фазы состава Cr_2AlC во внешнем магнитном поле 9 Тл при температуре 2 К.

Достоверность результатов.

Достоверность полученных соискателем результатов подтверждается применением современных технологий и методов синтеза материалов, использованием современного высокоточного научного оборудования для характеризации их структурных, магнитных и транспортных свойств. Достоверность также обеспечивалась набором взаимодополняющих экспериментальных методик, воспроизводимостью результатов и согласованностью полученных результатов с имеющимися в литературе данными других научных групп. Выносимые на защиту результаты опубликованы в индексируемых в Scopus и WoSc изданиях, неоднократно представлены на научных семинарах и конференциях.

Практическая значимость работы.

Практическую значимость представляет разработанный в рамках диссертационной работы протокол синтеза и постобработки объёмных образцов MAX-фаз состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ в фазово-чистой форме, с повышенным содержанием легирующего элемента в системе. В процессе разработки данного протокола были установлены механизмы фазовой деградации объёмных образцов MAX-фаз состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ с добавлением в систему марганца, - причины малой встраиваемости легирующих элементов в структуру MAX-фазы.

Данный протокол может быть использован также для синтеза других четверных MAX-фаз, которые могут быть использованы в различных направлениях, и физические свойства которых (как магнитные, так и механические, оптические, транспортные и т.д.) могут быть контролируемы путём вариации степени легирования. Потому, полученный протокол синтеза и постобработки крайне актуален как для дальнейших исследований MAX-фаз с фундаментальной точки зрения, так и для их потенциального массового производства для практических применений.

Личный вклад автора.

Постановка цели и задач диссертационной работы, построение плана проведения экспериментальных исследований были выполнены совместно с научным руководителем. Экспериментальные образцы MAX-фаз состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ с различной концентрацией марганца в качестве легирующего элемента были изготовлены и охарактеризованы непосредственно автором в БФУ им. И. Канта, НТП «Фабрика». Изготовление образцов проводилось, в том числе, в рамках стажировок автора в Университет Генуи (Генуя, Италия) под руководством проф. Давиде Педдиса и проф. Пьетро Манфринетти. Исследование структурных свойств образцов методами рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии проводилось при непосредственном участии автора в ходе его стажировок в Национальном Исследовательском Технологическом Университете «МИСиС» (Москва, Россия) под руководством к.т.н. Михаила Владимировича Горшенкова в рамках выполнения работ по гранту Российского Фонда Фундаментальных Исследований (№ 19-32-50138\19), а также в Университете Павла Йозефа Шафарика (Кошице, Словакия) под руководством др. Владимира Команицкого. Исследование магнитных свойств образцов проводилось непосредственно автором диссертации в ходе его стажировки в Университет Дуйсбурга-Эссена (Дуйсбург, Германия) под руководством др. Ульфа Видвальда и др. Анны Ивановны Позняк в рамках выполнения работ по гранту Российско-Немецкого Междисциплинарного Научного Центра (G-RISC). Др. Позняк А.И. также участвовала в обучении автора методам структурной характеризации получаемых соединений. Обработка, анализа и описание всех полученных результатов осуществлялась непосредственно автором диссертации. Публикация полученных результатов была осуществлена преимущественно автором при содействии соавторов представленных научных работ.

Апробация результатов и публикации.

Результаты диссертационной работы были представлены лично автором в виде устных и стендовых докладов на следующих международных конференциях: IEEE Magnetic Society International Summer School (Кито, Эквадор, 3-8 июня 2018); 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties NAP 2018 (Затока, Украина, 9-14 сентября 2018); III International Baltic Conference on Magnetism IBCM 2019 (Светлогорск, Российская Федерация, 18-22 августа 2019); Joint European Magnetic Symposia JEMS 2019 (Уппсала, Швеция, 26-30 августа 2019); EBS Workshop on X-ray Spectroscopy of Magnetic Materials XSMM 2019 (ESRF, Гренобль, Франция, 7-9 октября 2019); 1st International Workshop on Functional MAX-materials FunMAX 2020 (проводился в онлайн формате, 10-12 августа 2020); XXVI Международная Конференция «Новое в Магнетизме и Магнитных Материалах» (проводилась в онлайн формате, 1-8 июля 2021); IV International Baltic Conference on Magnetism IBCM 2021 (Светлогорск, Российская Федерация, 29 августа – 2 сентября 2021); 2nd International Workshop on Functional MAX-materials FunMAX 2021 (проводился в онлайн формате, 14-17 сентября 2021).

Исследования по теме диссертационной работы были поддержаны из средств субсидии, выделенной на реализацию Программы повышения конкурентоспособности ФГАОУ ВО «БФУ им. И. Канта», а также грантами «Умник» Фонда Содействия Инновациям Российской Федерации (договор № 13698ГУ/2018 от 01.04.2019), мобильности Российского Фонда Фундаментальных Исследований по теме «Изучение свойств хром- и марганец-основанных MAX-фаз при помощи рентгеноструктурного анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии», и мобильности Российско-Немецкого Междисциплинарного Научного Центра G-RISC «Изучение высокотемпературных магнитных свойств MAX-фаз состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ и изготовление тонкоплёночных структур состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ методом PLD»,

что также свидетельствует об актуальности выбранной тематики и её востребованности.

Материалы диссертации представлены в 4 статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Scopus и WoS. Список публикаций приведён в конце автореферата.

Структура и объём научно-квалификационной работы.

Научно-квалификационная работа состоит из введения, трёх глав, заключения и списка использованных источников, которые изложены на 135 страницах. В тексте научно-квалификационной работы содержится 83 рисунка и 5 таблиц. Список использованных источников содержит 94 статьи.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение даёт представление об актуальности темы, личном вкладе автора, списке его публикаций. В нём изложены цели и задачи, новизна и практическая значимость работы, сформулированы подходы к получению достоверных результатов, а также приведены положения, выносимые на защиту.

Первая глава – литературный обзор, в котором кратко описаны основные функциональные свойства материалов класса MAX-фаз, приведены примеры представителей класса, обладающих магнитными свойствами, дано обоснование легирования как наиболее перспективного способа индуцирования магнетизма в MAX-фазах. В литературном обзоре описывается уникальный набор свойств материалов класса MAX-фаз, который представляет собой сочетание типичных характеристик металлических и керамических соединений – высокие значения электрической и тепловой проводимости, лёгкость обработки, механическая прочность, устойчивость к окислению и малая химическая активность. В главе дано обоснование того, что данные свойства MAX-фаз могут найти применение в ряде прикладных областей: от защитных покрытий и материалов, оперирующих в условиях повышенных температур и химически-агрессивных сред, до электроники [1]. Далее в тексте главы анализируется возможность получения среди MAX-фаз материалов с контролируемыми магнитными свойствами, в которых механизм контроля может быть реализован через варьирование концентрации четвёртого, легирующего элемента в структуре MAX-фазы (степени легирования MAX-фазы) [8]. В этом разделе упоминается, что единственная MAX-фаза, синтезированная на сегодняшний день в объёмной форме, демонстрирующая магнитные свойства, - Mn_2GaC [2]. Также были исследованы магнитные свойства ряда легированных MAX-фаз, во всех описанных случаях в образцах наблюдались комплексные скошенные или хиральные магнитные конфигурации, которые появлялись как следствие конкуренции ферро- и антиферромагнитных взаимодействий в структуре [2], [3], [4], [5]. Далее в тексте главы были проанализированы причины возникновения сложностей при синтезе других магнитных MAX-фаз, количество которых

теоретически было предсказано много большим, чем было получено на сегодняшний день экспериментально. В случае исследования магнетизма легированных MAX-фаз возникают две основные проблемы – малая встраиваемость легирующего элемента в структуру и резкое ухудшение фазового состава образцов при легировании в виде сегрегации множества примесных фаз [9], [10]. Типичным примером, иллюстрирующим эти проблемы, является соединение $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$, которое исследуется детально в работе [9]. В данном разделе приводятся данные литературы, которые показывают, что максимальной степенью легирования данного соединения марганцем является 10 ат.% (атомных процента элемента в структуре) для объёмных образцов и 20 ат.% в случае тонких плёнок [9], [10]. При этом, при легировании данной MAX-фазы марганцем, в объёме возникает большое количество примесных фаз, наиболее типичными из которых являются: карбид Cr_7C_3, интерметаллид Cr_5Al_8 и обратный перовскит Mn_3AlC (для образцов с высокой степенью легирования). Далее в главе приводятся основные способы решения проблем, возникающих при синтезе магнитных легированных MAX-фаз: увеличение энергии атомов марганца на этапе синтеза и оптимизация технологии производства. Однако, отдельно указывается, что готовый технологический протокол синтеза MAX-фазы $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ в результате проведённых работ не был разработан.

Вторая глава состоит из описания использованных в ходе работы методик синтеза, характеризации, а также исследования магнитных и транспортных свойств образцов MAX-фаз состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$, даны названия использованного экспериментального оборудования и технологические параметры протоколов исследования. Образцы MAX-фаз состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ на каждом этапе выполнения работ были синтезированы при помощи метода дуговой плавки, поскольку разряд плазменной дуги, посредством которого осуществляется плавление образцов в рамках данной методики, позволяет увеличивать энергию атомов марганца на этапе синтеза, что, как было предположено в начале работы, должно повышать растворимость данного элемента в структуре MAX-фазы. После синтеза образцы на каждом этапе

характеризовались при помощи методик рентгеноструктурного анализа (на порошкообразных образцах, либо на полированных поверхностях объёмных образцов), которая позволяла количественно определить фазовый состав и кристаллографические параметры полученных образцов, и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с приложением энергодисперсионного анализа (исключительно на полированных поверхностях объёмных образцов), которая позволяла визуализировать микроструктуру образцов и включения примесных фаз в их объёме, а также количественно определить химический состав всех наблюдаемых фаз, включая MAX-фазу – так были определены степени легирования соединения марганцем в каждом конкретном случае. Магнитные свойства образцов MAX-фаз состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ исследовались двумя основными методиками: СКВИД-магнитометрия при температурах от 2 К до комнатной в магнитных полях от 0 до 9 Тл, а также вибрационная магнитометрия, при помощи установки PPMS (Physical Property Measurement System) в диапазоне температур от 3 до 800 К и диапазоне магнитных полей до 9 Тл. Транспортные свойства образцов MAX-фаз состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ в магнитном поле исследовались четырёхточечным методом на установке PPMS в диапазоне температур от 2 К до комнатной, в магнитных полях до 9 Тл.

Третья глава содержит описание синтезированных образцов MAX-фаз состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$, в ней также описаны результаты характеризации образцов на каждом этапе работы, проанализированы их магнитные и транспортные свойства. В данной главе описывается влияние параметров синтеза (дуговой плавки) на фазовый состав получаемых образцов, а также влияние примесных фаз на наблюдаемые магнитные и транспортные свойства. Также в тексте главы представлена феноменологическая модель магнитной структуры исследованных образцов, и ее эволюция с увеличением степени легирования соединения.

В первом разделе приведены результаты пробного синтеза при помощи метода дуговой плавки образцов MAX-фаз состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ в диапазоне номинальных концентраций марганца x до 0.1, проанализирована зависимость

фазового состава образцов от степени легирования. Характеризация образцов позволила сделать вывод, что методика дуговой плавки может быть применима для синтеза MAX-фаз в исследуемой системе, однако, получаемые образцы имеют ряд примесных фаз в объёме, а именно, упомянутые в Главе 1 карбид Cr_7C_3 и интерметаллид Cr_5Al_8. Этот вывод хорошо иллюстрируется данными сканирующей электронной микроскопии в фазовом контрасте, представленными на Рисунке 1. Также было сделано наблюдение, что методика дуговой плавки позволяет добиться эффективного встраивания марганца в структуру MAX-фазы, аналогично ранее использованным методам объёмного синтеза – 7.34 ат.% марганца при номинальном значении x = 0.1. В рамках данного раздела были также описаны и проанализированы данные магнитометрии и результаты исследования транспортных свойств, произведённые на исследованной серии образцов. Типичные зависимости намагниченности от температуры (M от T) образцов MAX-фаз состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ с номинальным x = 0, 0.025, 0.05 и 0.1 представлены на Рисунке 2.

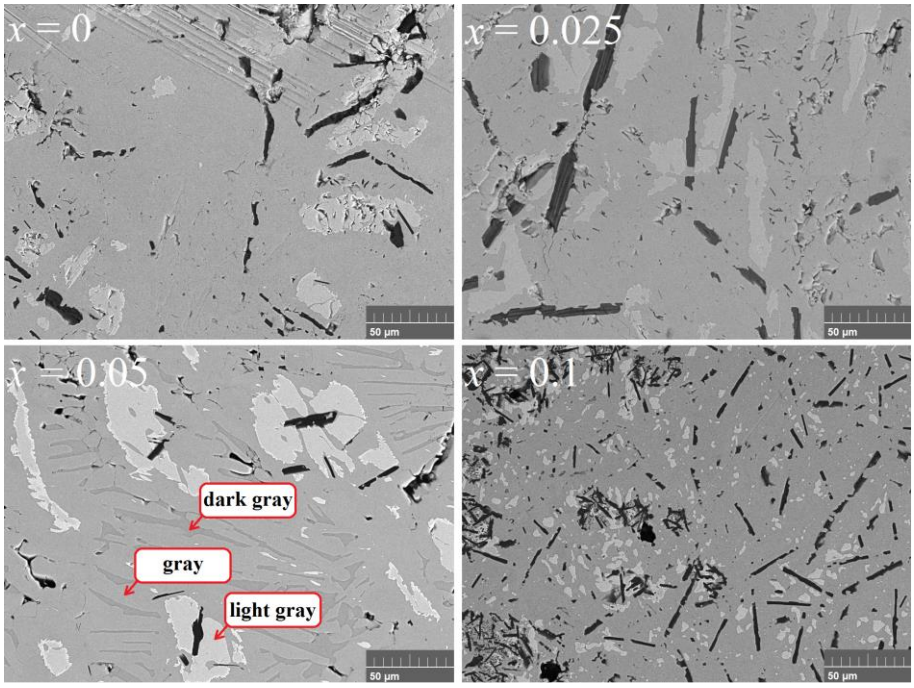

Рисунок 1. Репрезентативные СЭМ-изображения образцов MAX-фазы $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ с номинальным x = 0, 0.025, 0.05 и 0.1.

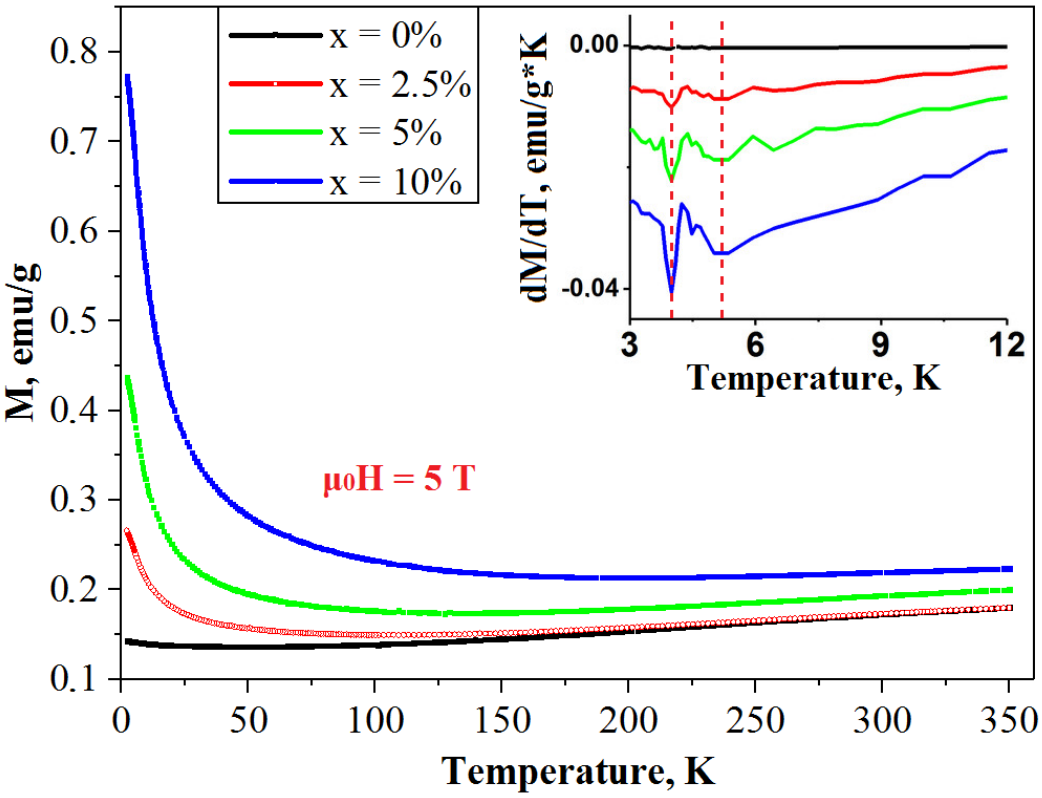

Рисунок 2. Температурные зависимости M и dM/dT, полученные на образцах MAX-фазы $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ с номинальным x = 0, 0.025, 0.05 и 0.1 в магнитном поле H = 5 Тл.

В тексте раздела описан наблюдаемый вид зависимости: резкий рост намагниченности при низких температурах может быть связан как непосредственно с MAX-фазой, так и с влиянием примесных фаз, которые хорошо видны на изображениях, приведённых на Рисунке 1. Особенный интерес представляет область температур, близких к комнатной, в которой все исследованные образцы демонстрируют возрастание намагниченности с температурой, что может быть следствием наличия скошенных антиферромагнитных подрешёток в данном соединении, либо других типов неколлинеарного магнетизма.

Зависимости магнитосопротивления от внешнего магнитного поля (MR от H) при различных температурах образцов MAX-фаз состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ с номинальным x = 0, 0.025, 0.05 и 0.1 приведены на Рисунке 3. На основе

представленных данных делается вывод, что данная MAX-фаза характерна малыми величинами магнитосопротивления, а наблюдаемая смена знака в высоколегированных образцах может быть также связана с влиянием примесных фаз. Максимальная величина магнитосопротивления наблюдается для не легированного марганцем образца (состав Cr_2AlC) и составляет 6% при температуре 2 К во внешнем магнитном поле H = 9 Тл.

На основании приведённых в данном разделе результатов делается вывод, что выбранная методика синтеза MAX-фаз состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ является перспективной, а наблюдаемые магнитные свойства требуют дальнейшего исследования, для чего требуется комплексная оптимизация технологии дуговой плавки для получения фазово-чистых образцов.

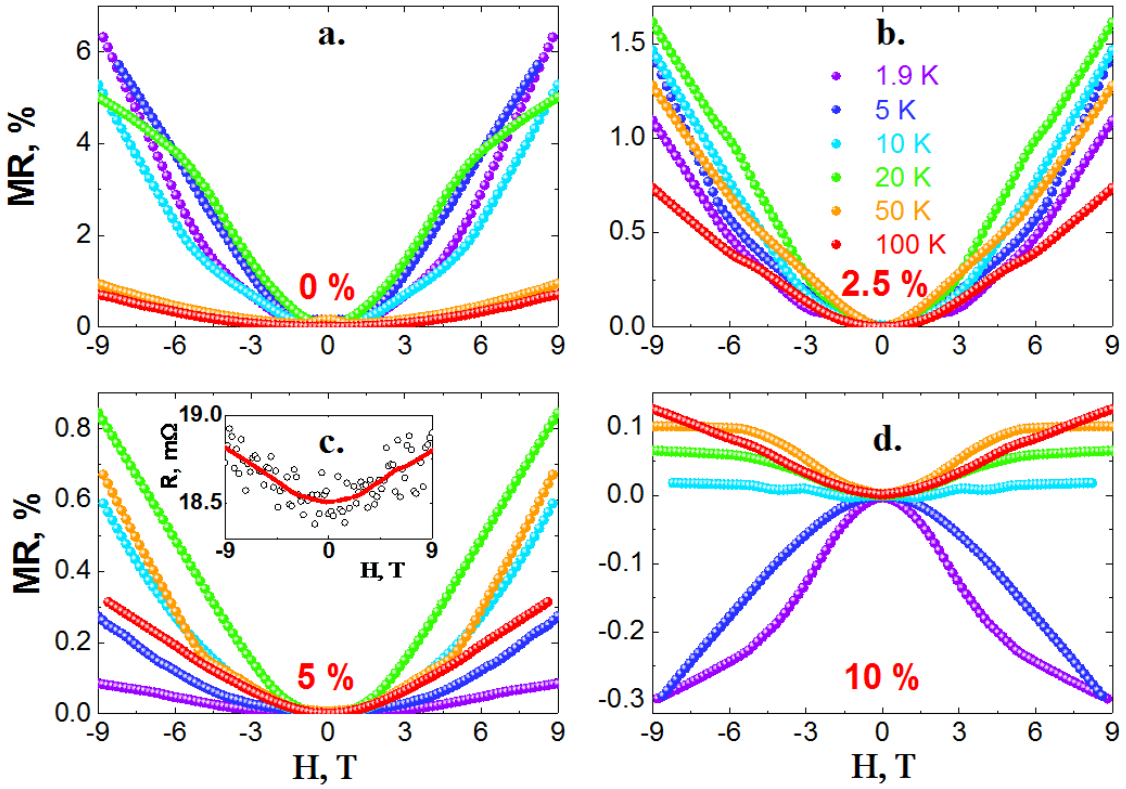

Рисунок 3. Полевые зависимости магнитосопротивления, MR, полученные на образцах MAX-фазы $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ с номинальным x = 0, 0.025, 0.05 и 0.1 при различных температурах (1.9, 5, 10, 20, 50 и 100 К) в диапазоне внешних магнитных полей от -9 Тл до 9 Тл.

Во втором разделе приведены результаты комплексной оптимизации технологии дуговой плавки на примере не легированной, «родительской» MAX-фазы состава Cr_2AlC. В ходе оптимизации были установлены оптимальные параметры всех варьируемых параметров процесса: стехиометрия изначально сплавляемой смеси элементов [11], давление инертной атмосферы (аргона) в плавильной камере в процессе синтеза, а также время последующего отжига при температуре 900ºC. Все полученные в ходе исследования образцы аттестовались методами рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии с приложением энергодисперсионного анализа. Было установлено, что при начальной стехиометрии смеси Cr : Al : C = 2 : 1.25 : 1, давлении в плавильной камере 10 бар, а при последующем отжиге в течении 120 часов при температуре 900ºC можно получить образцы MAX-фазы состава Cr_2AlC без примесной фазы Cr_7C_3 в объёме. При этом, исключить из объёма примесную фазу Cr_5Al_8 за счёт исключительно оптимизации технологии синтеза не удалось.

В третьем разделе предложена и апробирована методика химической пост-обработки образцов MAX-фазы состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ с использованием кислотных растворов, которая позволила получить образцы в фазово-чистом виде. Было установлено, что использование на этапе синтеза прекурсора состава Cr_3C_2, несущего в себе всё стехиометрически необходимое количество углерода, вместо смеси чистых элементов Cr и C, позволяет остановить активный рост примесных фаз при добавлении марганца в структуру. В данном разделе было описано, что, за счёт существенно большей химической активности интерметаллической фазы Cr_5Al_8 по сравнению с MAX-фазой, возможно подобрать оптимальные параметры проведения химического травления для эффективного удаления примесной фазы без деградации состава MAX-фазы. Репрезентативные СЭМ-изображения, демонстрирующие результат такой обработки, представлены на Рисунке 4. Видно, что химическое травление приводит к «вымыванию» интерметаллической примесной фазы из объёма образцов, что было подтверждено результатами рентгеноструктурного анализа и подробно описано в разделе.

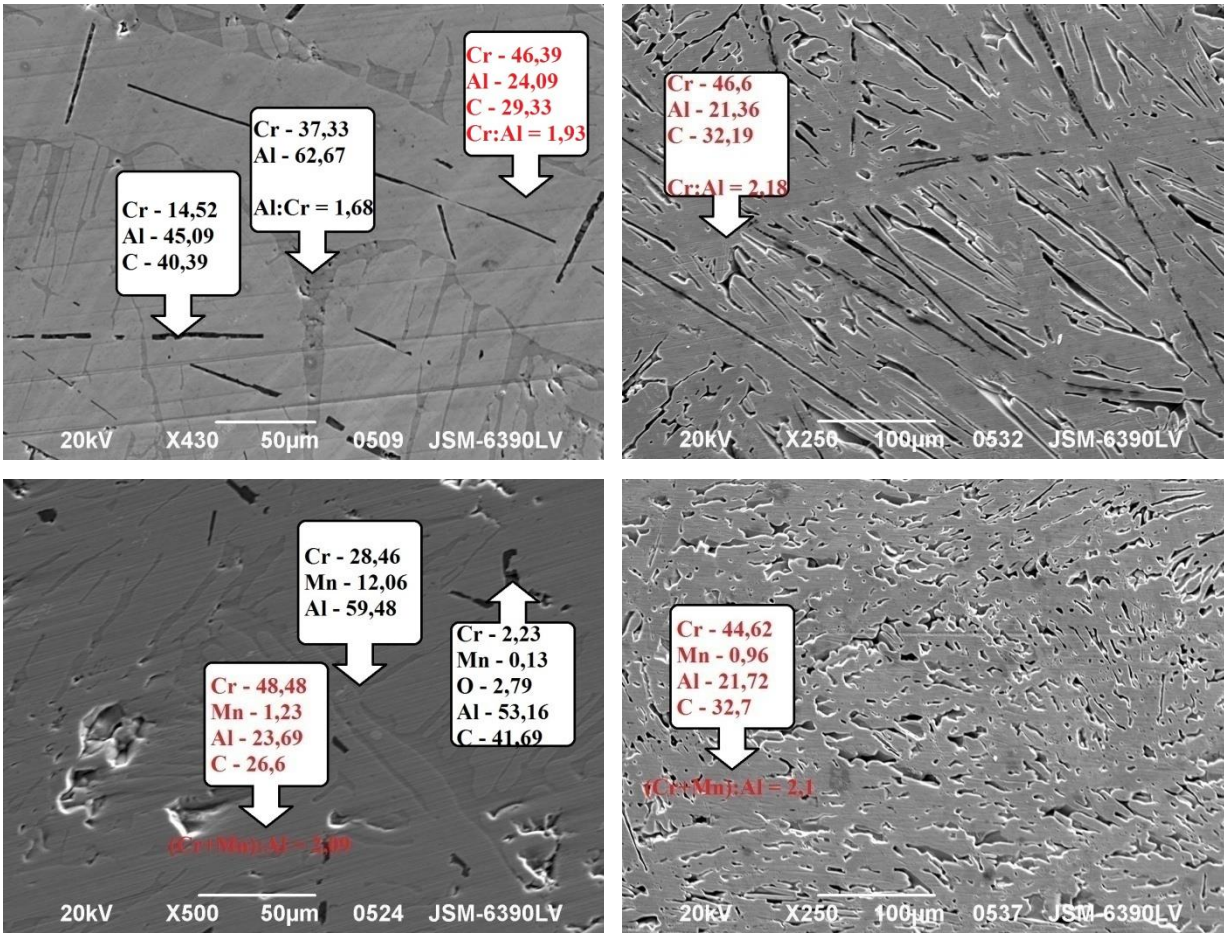

Рисунок 4. Репрезентативные СЭМ-изображения образцов MAX-фазы Cr_2AlC и $(Cr_{0.975}Mn_{0.025})_2AlC$ до и после проведения химической обработки.

В разделе также описывается исследование влияние кислоты, концентрации раствора и времени травления на свойства получаемых образцов. Было установлено, что плавиковая кислота HF применима исключительно для обработки образов, не содержащих марганец (т.е. чистая Cr_2AlC), для легированных MAX-фаз обработка такой кислотой приводит к сильной деградации состава. В то же время, обработка раствором соляной кислоты HCl применима на всём исследованном диапазоне степени легирования. Оптимальной концентрацией кислотного раствора является 10%, оптимальным временем травления – 10-15 минут. В данном разделе были также синтезированы и описаны образцы MAX-фазы состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ с повышенной степенью легирования. Было установлено, что с использованием методики дуговой плавки возможно получить образец со степенью легирования 18.3 ат.% при

номинальном x = 0.5, что на 80% больше, чем максимальная опубликованная концентрация для аналогичного соединения. При этом, данная MAX-фаза демонстрирует сильное ухудшение фазового состава в виде сегрегации примесной фазы Mn_3AlC. При малой сегрегации данной примесной фазы можно достичь степени легирования 14.7 ат.%. Данные рентгеноструктурного анализа исследованной серии образцов приведены на Рисунке 5.

Было установлено, что примесная фаза Mn_3AlC также поддаётся травлению по протоколу, описанному ранее. Таким образом, по результатам работ, проведённых в данном разделе, был сделан вывод, что разработанный экспериментальный протокол применим для получения высоколегированных образцов MAX-фаз состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ в фазово-чистом виде.

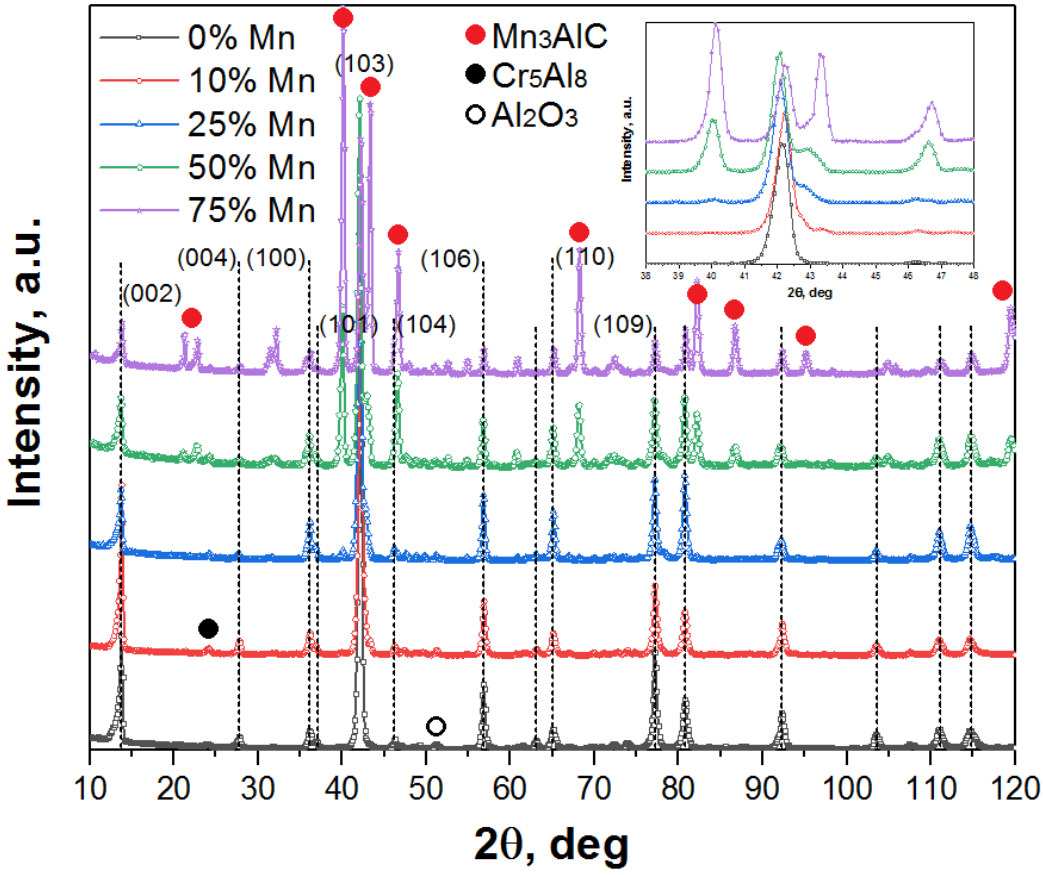

Рисунок 5. Рентгеновские дифратограммы образцов MAX-фазы состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ с номинальными x = 0, 0.1, 0.25, 0.5 и 0.75.

В четвёртом разделе приведены результаты исследования магнитных свойств серии образцов MAX-фаз состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ с номинальными значениями x = 0, 0.1, 0.2 и 0.25, а также описан характер изменения этих свойств при проведении химического травления примесных фаз. Образцы данной серии были дополнительно аттестованы при помощи просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) для подтверждения встраивания марганца в структуру MAX-фазы и визуализации гомогенности такого встраивания. Вид зависимостей намагниченности от температуры (M от T) и внешнего магнитного поля (M от H) для наиболее высоколегированного образца, в котором была достигнута степень легирования 15.7 ат.% при номинальном x = 0.25, приведён на Рисунке 6.

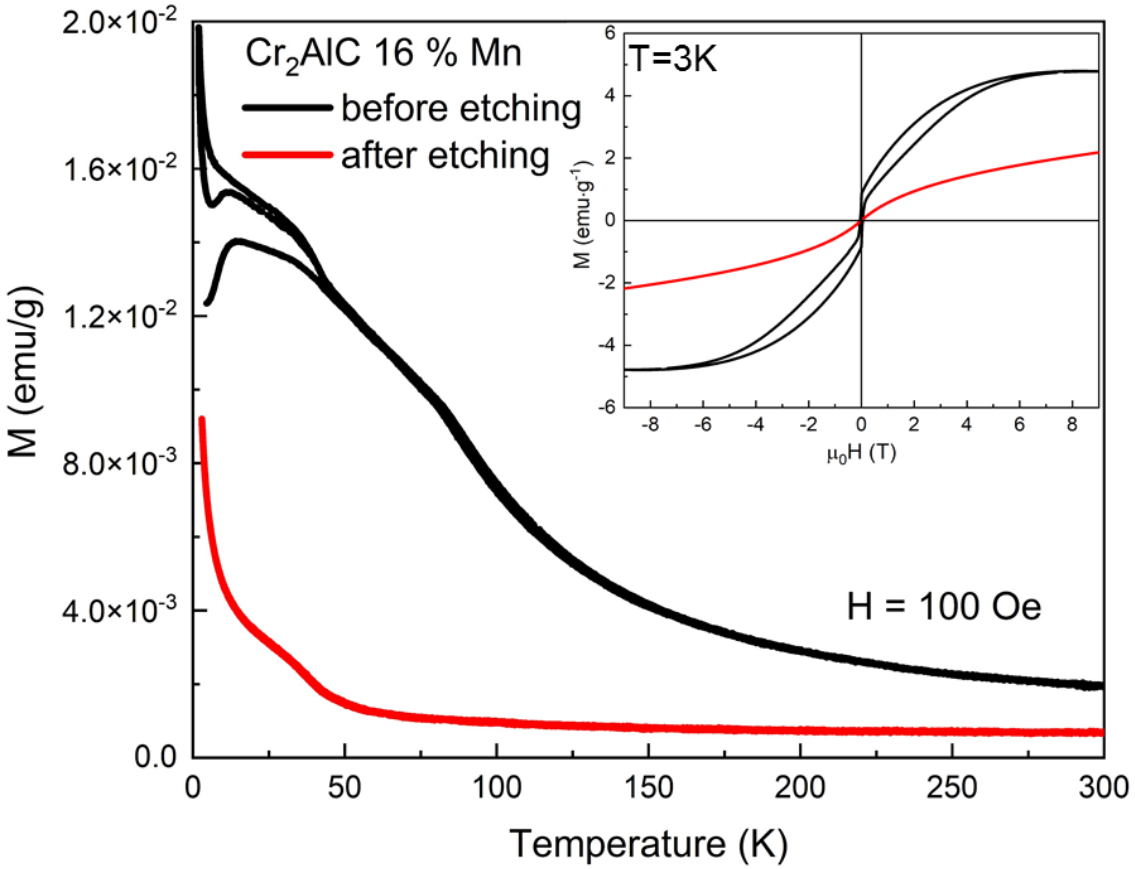

Рисунок 6. Температурные и полевые зависимости намагниченности (полученные при T = 3 K) образца MAX-фазы состава $(Cr_{0.843}Mn_{0.157})_2AlC$ до и после проведения химического травления.

Видно, что наблюдаемый сигнал до проведения травления сильно больше, чем после него, вследствие влияния примесных фаз. К влиянию примесной фазы $(Mn,Cr)_3AlC$ также относится особенность кривой M от T при T = 80 K, которая для данного соединения является критической (температура Кюри), а также сильное раскрытие петель гистерезиса при низких температурах.

На Рисунке 7 приведены зависимости M от T для всей исследованной в данном разделе серии, представленный результат подробно разбирается в тексте раздела. Полученные данные говорят о том, что встраивание марганца в структуру MAX-фазы $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ не меняет тип её магнитного упорядочения во всём исследованном диапазоне степени легирования, из-за чего вид зависимостей M от T схож для всех образцов серии.

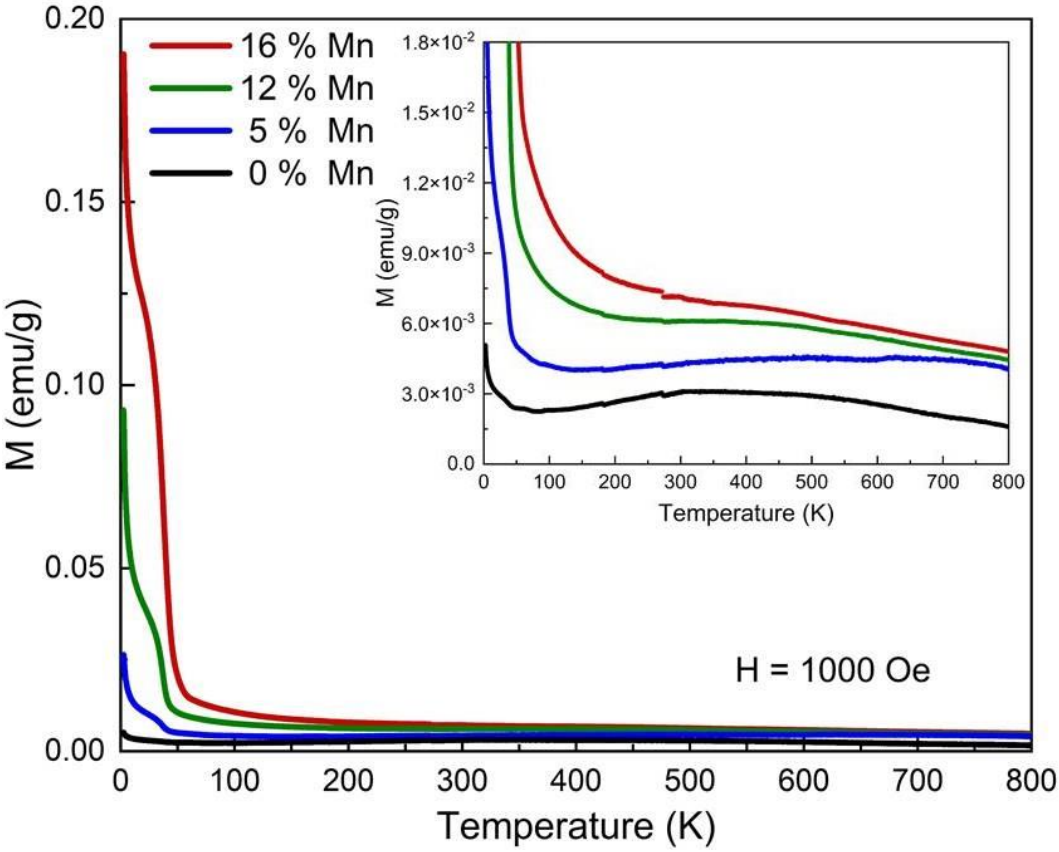

Рисунок 7. Температурные зависимости намагниченности образцов MAX-фазы состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ с x = 0, 5.27, 12.24 и 15.68 ат.% после проведения химического травления, полученные во внешнем магнитном поле H = 0. 1 Тл.

На всех кривых заметен магнитный переход при T = 40 K, который, согласно последним литературным данным, возникает из-за влияния примесной фазы $Cr_{3-x}Mn_xO_4$, содержание которой в образце составляет менее 1 об.%, что не позволяет выявить её за счёт использованных методов характеризации. За исключением данного магнитного перехода, исследованные MAX-фазы имеют свойства, характерные для парамагнетиков. Хотя, как отмечается в разделе, образцы состава Cr_2AlC и $(Cr_{0.947}Mn_{0.053})_2AlC$ демонстрируют рост намагниченности с температурой, как отмечалось в Разделе 1 Главы 3, что говорит о возможном наличии других магнитных взаимодействий в данной системе. Далее в тексте раздела описано, как при помощи анализа зависимостей χ (магнитной восприимчивости)*T от T были разделены вклады Ланжевена и Паули в парамагнетизм MAX-фазы состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$.

Было установлено, что MAX-фаза состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ является парамагнетиком смешанного типа с вкладами парамагнетизма Ланжевена и Паули, оба из которых растут по мере увеличения степени легирования за счёт привнесения дополнительного магнитного момента в систему атомами марганца. Парамагнитный вклад Ланжевена возрастает с увеличением степени легирования по экспоненциальному закону, в то время как парамагнитный вклад Паули растёт линейно в большей части исследованного диапазона концентраций марганца, после чего демонстрирует насыщение в районе x = 15 ат.%.

В конце диссертационной работы приводятся **основные результаты и выводы**, а также **список цитированной литературы**.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Поскольку марганец демонстрирует тенденцию к слабому встраиванию в структуру MAX-фазы типа $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ в качестве легирующего элемента во всех ранее использованных методиках синтеза (как объёмных, так и тонкоплёночных), необходимо сообщить атомам марганца дополнительную энергию для повышения их растворимости в MAX-фазе, что было успешно реализовано при помощи технологии дуговой плавки. Использование данной

технологии для синтеза объёмных образцов MAX-фаз состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ позволило получить образцы с увеличенным на 80% по сравнению с ранее опубликованными данными замещением хрома марганцем на 18.3 атомных процента.

2. Образцы MAX-фазы состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ демонстрируют сильное ухудшение фазового состава с сегрегацией примесных фаз при добавлении марганца в структуру на этапе синтеза вследствие локальных нарушений стехиометрии и ряда других причин. Наиболее частыми примесными фазами являются: карбид Cr_7C_3, интерметаллид Cr_5Al_8 и обратный перовскит Mn_3AlC (для образцов с высокой степенью легирования), а также твёрдые растворы на их основе с добавлением марганца. Оптимизация технологии дуговой плавки позволила установить протокол, позволяющий минимизировать количество примесной фазы Cr_7C_3 в объёме получаемых образцов: плавка смесей элементов в стехиометрии (Cr + Mn) : Al : C = 2 : 1.2 : 1 в атмосфере аргона под давлением 10 бар с последующим отжигом при температуре 900°C в течение 120 часов в вакууме. При таком сочетании параметров образование фазы Cr_7C_3 перестаёт быть энергетически выгодным. Дальнейшая обработка образцов, превращённых в порошки с дисперсностью порядка 50 мкм и менее, 10% раствором соляной кислоты в течение 10-15 минут позволяет эффективно вытравить из объёма образцов примесные фазы Cr_5Al_8 и Mn_3AlC во всём исследованном диапазоне концентраций легирующего элемента (от 0 до 15.7 ат.%), не вызывая при этом деградации фазового состава MAX-фазы. Использование сочетания оптимизированной технологии дуговой плавки и постобработки образцов раствором соляной кислоты позволяет получать объёмные образцы MAX-фаз состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ с отличительной фазовой чистотой (более 99% искомой фазы в объёме получаемых образцов).

3. Сравнение магнитных свойств образцов MAX-фаз состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ до и после химического травления примесных фаз позволило доказать сильное влияние данных примесей на вид наблюдаемых зависимостей

намагниченности соединения от температуры и внешнего магнитного поля. Так, магнитный переход, наблюдаемый в районе T = 80 K в образце состава $(Cr_{0.843}Mn_{0.157})_2AlC$ до химической обработки был ассоциирован с влиянием примесной фазы $(Mn_{1-x}Cr_x)_3AlC$, а переход, наблюдаемый при T = 40 K во всём исследованном диапазоне степени легирования, определяется влиянием примесной фазы $Cr_{3-x}Mn_xO_4$, содержание которой в образце составляет менее 1 об.%, что не позволяет выявить её за счёт использованных методов характеризации (рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии с приложением энергодисперсионного анализа).

4. Исследование магнитных свойств высокочистых образцов MAX-фаз состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ позволило определить, что данное соединение является парамагнетиком смешанного типа Ланжевена и Паули в диапазоне температуре от 2 K до 800 K. Парамагнитный вклад Ланжевена возрастает с увеличением степени легирования по экспоненциальному закону, в то время как парамагнитный вклад Паули растёт линейно в большей части исследованного диапазона концентраций марганца, после чего демонстрирует насыщение в районе x = 15.7 ат.%.

5. Исследование магнитотранспортных свойств образцов MAX-фаз состава $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ позволило определить, что величина магнитосопротивления в данном соединении имеет порядок 10^{-1} – 10^{0} % при приложении внешнего магнитного поля до 9 Тл, при этом наибольшая величина наблюдается для образца состава Cr_2AlC и составляет 6% при температуре 2 K. Для высоколегированных образцов магнитосопротивление может менять знак с положительного на отрицательный, однако, данный эффект может быть связан с влиянием примесных фаз.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Материалы диссертации представлены в 4 статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Scopus и WoS:

[1] Evolution of magnetic and transport properties in $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ MAX-phase synthesized by arc melting technique. K. V. Sobolev, K. K. Kolincio, A. Emelyanov, A. Mielewczyk-Gryń, M. Gazda, M. Roman, A. Pazniak, V. Rodionova. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 493, 165642 (2020), DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.165642 (Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Q2, IF 3.05)

[2] Complex optimization of arc melting synthesis for bulk Cr_2AlC MAX-phase. K. Sobolev, A. Pazniak, O. Shylenko, V. Komanicky, A. Provino, P. Manfrinetti, D. Peddis, V. Rodionova. Ceramics International, 47(6), p. 7745-7752 (2021), DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.11.119 (Ceramics International, Q1, IF 4.47)

[3] Synthesis of phase pure highly doped $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ MAX-phase. Kirill Sobolev, Mikhail Gorshenkov, Pietro Manfrinetti, Davide Peddis, Anna Pazniak, Valeria Rodionova. Ceramics International, 47(15), p. 21069-21076 (2021), DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.04.109 (Ceramics International, Q1, IF 4.47)

[4] Synthesis, phase purification and magnetic characterization of the $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ MAX-phase. Kirill Sobolev, Hanna Pazniak, Michael Farle, Valeria Rodionova, Ulf Wiedwald. Journal of Materials Chemistry C, 9(46), p. 16516-16522 (2021), DOI: 10.1039/D1TC03092B (Journal of Materials Chemistry C, Q1, IF 7.39)

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

[1] M. W. Barsoum, “The MN+1AXN phases: A new class of solids,” *Prog. Solid State Chem.*, vol. 28, no. 1–4, pp. 201–281, 2000, doi: 10.1016/s0079-6786(00)00006-6.

[2] A. S. Ingason, A. Petruhins, M. Dahlqvist, F. Magnus, A. Mockute, B. Alling, L. Hultman, I. Abrikosov, P. Persson, J. Rosen, “A nanolaminated magnetic phase: Mn2GaC,” *Mater. Res. Lett.*, vol. 2, no. 2, pp. 89–93, 2017, doi:

10.1080/21663831.2013.865105.

[3] Q. Tao, R. Salikhov, A. Mockute, J. Lu, M. Farle, U. Wiedwald, J. Rosen, "Thin film synthesis and characterization of a chemically ordered magnetic nanolaminate (V,Mn)3GaC2," *APL Mater.*, vol. 4, no. 8, pp. 1–6, 2016, doi: 10.1063/1.4961502.

[4] R. Meshkian, A. S. Ingason, U. B. Arnalds, F. Magnus, J. Lu, and J. Rosen, "A magnetic atomic laminate from thin film synthesis: (Mo0.5Mn0.5)2GaC," *APL Mater.*, vol. 3, no. 7, pp. 2–7, 2015, doi: 10.1063/1.4926611.

[5] O. Rivin, E. Caspi, A. Pesach, H. Shaked, A. Hoser, R. Georgii, Q. Tao, J. Rosen, M. Barsoum, "Evidence for ferromagnetic ordering in the MAX phase (Cr0.96Mn0.04)2GeC," *Mater. Res. Lett.*, vol. 5, no. 7, pp. 465–471, 2017, doi: 10.1080/21663831.2017.1317295.

[6] M. Dahlqvist, B. Alling, I. A. Abrikosov, and J. Rosen, "Magnetic nanoscale laminates with tunable exchange coupling from first principles," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 84, no. 22, pp. 1–5, 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.84.220403.

[7] I. P. Novoselova, A. Petruhins, U. Wiedwald, A. Ingason, T. Hase, F. Magnus, V. Kapaklis, J. Palisaitis, M. Spasova, M. Farle, J. Rosen, R. Salikhov, "Large uniaxial magnetostriction with sign inversion at the first order phase transition in the nanolaminated Mn2GaC MAX phase," *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–11, 2018, doi: 10.1038/s41598-018-20903-2.

[8] A. Mockute, M. Dahlqvist, J. Emmerlich, L. Hultman, J. Schneider, P. Persson, J. Rosen, "Synthesis and ab initio calculations of nanolaminated (Cr,Mn) 2AlC compounds," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 87, no. 9, pp. 1–4, 2013, doi: 10.1103/PhysRevB.87.094113.

[9] C. M. Hamm, J. D. Bocarsly, G. Seward, U. I. Kramm, and C. S. Birkel, "Non-conventional synthesis and magnetic properties of MAX phases (Cr/Mn)2AlC and (Cr/Fe)2AlC," *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, no. 23, pp. 5700–5708, 2017, doi: 10.1039/c7tc00112f.

[10] A. Mockute, P. Persson, F. Magnus, A. Ingason, S. Olafsson, L. Hultman, J.

Rosen, “Synthesis and characterization of arc deposited magnetic (Cr,Mn)2AlC MAX phase films,” *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.*, vol. 8, no. 5, pp. 420–423, 2014, doi: 10.1002/pssr.201409087.

[11] J. Liu, X. Zuo, Z. Wang, L. Wang, X. Wu, P. Ke, A. Wang, “Fabrication and mechanical properties of high purity of Cr2AlC coatings by adjustable Al contents,” *J. Alloys Compd.*, vol. 753, pp. 11–17, 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.04.100

Соболев Кирилл Владимирович

МАГНИТНЫЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ
СВОЙСТВА MAX-ФАЗ
$(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Подписано в печать 28.04.2022 г.
Формат 60 × 90 $^1/_{16}$. Усл. печ. л. 1,75
Тираж 80 экз. Заказ 48

Отпечатано Полиграфическим центром
Балтийского федерального университета им. И. Канта
236001, г. Калининград, Гайдара, 6