

Исследования особенностей поверхности сплавов на основе палладия методами атомно-силовой и магнитно-силовой микроскопии

О.В. Акимова,^{1,*} Т.П. Каминская,^{1,†} В.В. Попов^{1,‡}

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
физический факультет, кафедра физики твердого тела и кафедра общей физики
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

(Поступила в редакцию 20.06.2023; после доработки 18.07.2023; принята к публикации 24.07.2023)

Методами магнитно-силовой микроскопии (МСМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) выполнены исследования состояния поверхности сплавов на основе палладия, а именно Pd-6.0In-0.5Ru и Pd-7.0Y (индексы содержания элементов в массовых %). Образцы изготовлены из металлов высокой степени чистоты методом электродугового сплавления. В работе показаны особенности морфологии поверхности образцов до и после их гидрирования. Уточнены локальные магнитные свойства и выявлены их изменения в результате водородного воздействия.

PACS: 68.37.-d, 75.60.Ch, 75.20.En УДК: 537.9, 537.622.3, 537.624.21

Ключевые слова: сплавы на основе палладия, поверхность, магнитно-силовая микроскопия.

DOI: [10.55959/MSU0579-9392.78.2350503](https://doi.org/10.55959/MSU0579-9392.78.2350503)

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе палладия востребованы во многих современных производственных процессах ввиду их уникальной селективной водородопроницаемости и высокой коррозионной стойкости [1–4]. Актуальны как разработки новых составов сплавов с целью варьирования и улучшения структуро-чувствительных свойств [5–9], так и углубленные исследования характера проявления этих свойств и их взаимосвязи с особенностями микроструктуры сплавов [10–14]. Однако работы по исследованиям изменений магнитной проницаемости сплавов на основе палладия при легировании последнего различными элементами в литературе встречаются крайне редко [13–17]. В свете фактов сравнительно недавно установленного ферромагнетизма рутения [18] и процессов упорядочения в сплавах систем Pd-In-Ru и Pd-Y [19, 20] такие исследования, несомненно, представляют научный интерес в области разработки металлических систем с заранее заданными свойствами, своевременны и актуальны. Возможность формирования структуры материалов требует привлечения новых методов исследования, обеспечивающих разрешение в наномасштабном диапазоне. В [1, 3, 4, 11, 12] отмечены высокая коррозионная стойкость и водородопроницаемость изучаемых в настоящей работе сплавов и рассмотрены вопросы использования их в качестве плотных диффузионных фильтров в процессах сепарации водорода. Цель настоящей работы состоит в расширении исследований влияния легиру-

ющих палладий элементов на магнитные свойства сплавов на его основе с использованием методики МСМ. Метод позволяет изучение распределения намагниченности в магнитных структурах с разрешением до 10 нм [21], что актуально в свете потребностей микроэлектроники и водородной энергетики.

1. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы в виде лент были изготовлены из высокочистых компонентов методом электродугового сплавления и холодной прокатки заготовок с промежуточными вакуумными отжигами [1]. Толщина образцов Pd-6.0In-0.5Ru составила 50 мкм, Pd-7Y-130 мкм. Образцы обоих сплавов исследованы в настоящей работе в негидрированном состоянии и в прошедшем гидрирование/дегидрирование. Первичные результаты исследования магнитных свойств и особенностей поверхности мембранных сплавов Pd-6.0In-0.5Ru и Pd-7.0Y (далее сплав (1) и (2)) показаны в [17, 22, 23]. В настоящей работе продолжено и расширено комплексное исследование влияния легирующих палладий элементов на магнитные свойства перспективных мембранных сплавов [17, 23]. С подробным описанием условий направленного гидрирования образцов сплава (1) можно ознакомиться в [24]. Образцы сплава (2) прошли гидрирование из газовой фазы [17].

Исследование магнитного отклика структуры поверхности сплавов проводилось методом магнитно-силовой микроскопии (МСМ) на сканирующем зондовом микроскопе «Smena-A», платформа «Solar» компании NT-MDT (РФ, г. Зеленоград) в полу-контактном режиме. Для исследований использовались кремниевые магнитные зонды (кантилеве-

* E-mail: akimova@phys.msu.ru

† E-mail: ktp53@mail.ru

‡ E-mail: popov@hgr.ru

ры) MFM 01 с CoCr покрытием, с радиусом закругления зонда (tip) 40 нм, длиной 225 мкм, константой жесткости 1–5 Н/м с резонансными частотами 47–90 кГц. Сканирование проводилось на гладких участках поверхности (шероховатость не превышала 30 мкм) для устранения влияния рельефа на МСМ-изображения, которые получали с использованием колебательной методики [21]. Колебательная методика МСМ (полуконтактный режим) позволяет реализовать хорошую чувствительность измерений и получить МСМ-изображение с высоким разрешением. Контраст на МСМ-изображениях связан с распределением намагниченности по поверхности образца, о чем дают информацию изменения резонансных свойств системы (амплитудно- и фазово-чувствительные характеристики). Формирование МСМ-изображения проходит посредством регистрации изменения фазы колебаний кантилевера.

В наших исследованиях была использована двух-проходная методика. На первом проходе записывался рельеф поверхности — АСМ-изображение (действуют силы Ван-дер-Ваальса), на втором проходе зонд двигался над поверхностью на высоте ≈ 100 нм, силы Ван-дер-Ваальса при этом были меньше сил магнитного взаимодействия зонда и поверхности образцов. Среднее расстояние между зондом и поверхностью оставалось постоянным в каждой точке, изменения фазы колебаний были связаны только с изменением магнитной силы, действующей между зондом и поверхностью. При сканировании в режиме МСМ параметры колебаний кантилевера изменяются в тех местах, где магнитное поле, создаваемое образцом, меняется по величине и по направлению. Получаемое МСМ-изображение (магнитный контраст) отображает распределение магнитного взаимодействия зонда с образцом. С целью улучшения визуализации изображения обработаны в программном обеспечении Nova 873 с использованием интерфейса программного модуля анализа изображений ImageJ.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

2.1. Магнитно-силовая микроскопия

2.1.1. Сплав Pd-6.0In-0.5Ru

На рис. 1, *а, б* приведены снимки поверхности мембраны состава (1) до гидрирования. На снимке, выявляющем морфологию поверхности (рис. 1, *а*), отчетливо видна зернисто-строчечная структура плотной слоистой укладки структурных элементов, вид укладки «рисового зерна». Размеры структурных элементов $\langle D \rangle$ измерены вдоль направления белого указателя на снимке и перпендикулярно (желтый указатель на снимке). Вдоль $\langle D_{\parallel} \rangle = 0.15 \pm 0.03$ мкм, минимальный размер 0.11 ± 0.03 мкм, максимальный 0.22 ± 0.03 мкм; перпендикулярно $\langle D_{\perp} \rangle = 0.12 \pm 0.03$ мкм, минималь-

ный размер 0.07 мкм, максимальный 0.20 мкм. На рис. 1, *б* приведен МСМ-снимок того же участка поверхности, выявляющий на поверхности негидрированного образца полосовую доменную структуру. Для состояния образца после обратимого направленного легирования водородом [25] снимки рельефа поверхности и МСМ приведены на рис. 1, *в, г*. Снимки выполнены для стороны входа водорода. На АСМ-снимках, снятых с образцов до (рис. 1, *а*) и после обратимого легирования водородом (рис. 1, *в*), видим увеличение разброса высот на поверхности более чем в 3 раза, с 80 до 250 нм.

На МСМ-снимках как до, так и после обратимого легирования водородом, присутствует полосовой контраст (полосовые магнитные домены). Период трансляций полос на снимке для состояния сплава до легирования водородом изменяется от 0.8 ± 0.1 мкм до 1.3 ± 0.1 мкм. Как правило, после водородного воздействия период чередования полос на снимке стал квазипостоянным, в пределах 0.9 ± 0.1 мкм. Схожие картины периодического искажения профиля приповерхностных доменных границ в МСМ-исследованиях в литературе имеются для пленок феррита-граната, легированного висмутом [26] и для сплавов CoPt и FePt [27]. Второй случай более близок нашему результату, так как формирование полидвойниковой микроструктуры, состоящей из регулярной системы пластин и блоков (рис. 1, *а* и *в*), считается основной причиной кооперативной природы микро- и макродоменов (рис. 1, *б* и *г*). Формирование в твердом растворе с ГЦК-решеткой (тип A1) упорядоченной фазы L1₀ [19] сопровождается интенсивными ориентационными трансформациями и понижением симметрии кристаллической структуры. Возникают антифазные границы упорядоченных доменов, частично-когерентные и некогерентные границы двойников, что формирует пластинчатую укладку доменов упорядочения, каждый из которых может иметь свою ориентацию, атомную структуру и толщину [27]. Изменение механизмов упорядочения при процессах гидрирования материалов в результате упругих деформаций кристаллической решетки и возрастания диффузионной подвижности атомов металлов в присутствии водорода и вакансий может изменить плотность и тип дефектов, что влияет на магнитные свойства сплавов [23, 26, 27].

2.1.2. Pd-7.0Y

Для сплава (2) были проведены аналогичные разд. 2.1.1 МСМ-измерения. Результаты показаны на рис. 2.

На АСМ-снимках поверхности (рис. 2 *а, в*) показаны участки перепада высот поверхности. Увеличение шероховатости мембранного фильтра менее интенсивное в сравнении со сплавом (1), от 160 до 250 нм. Тем не менее оно есть и верхняя граница не изменила свое значение.

Период чередования макродоменов для спла-

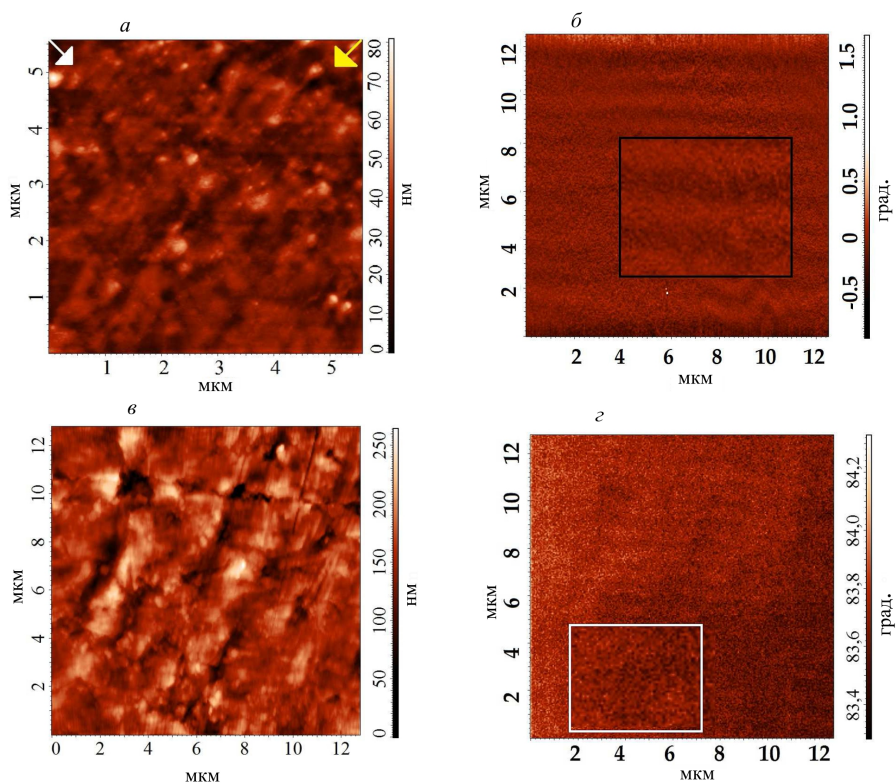


Рис. 1. Снимки поверхности образца сплава Pd-6.0In-0.5Ru до гидрирования *a* — рельеф поверхности; *б* — МСМ-изображение; после гидрирования: *в* — рельеф поверхности; *г* — МСМ-изображение

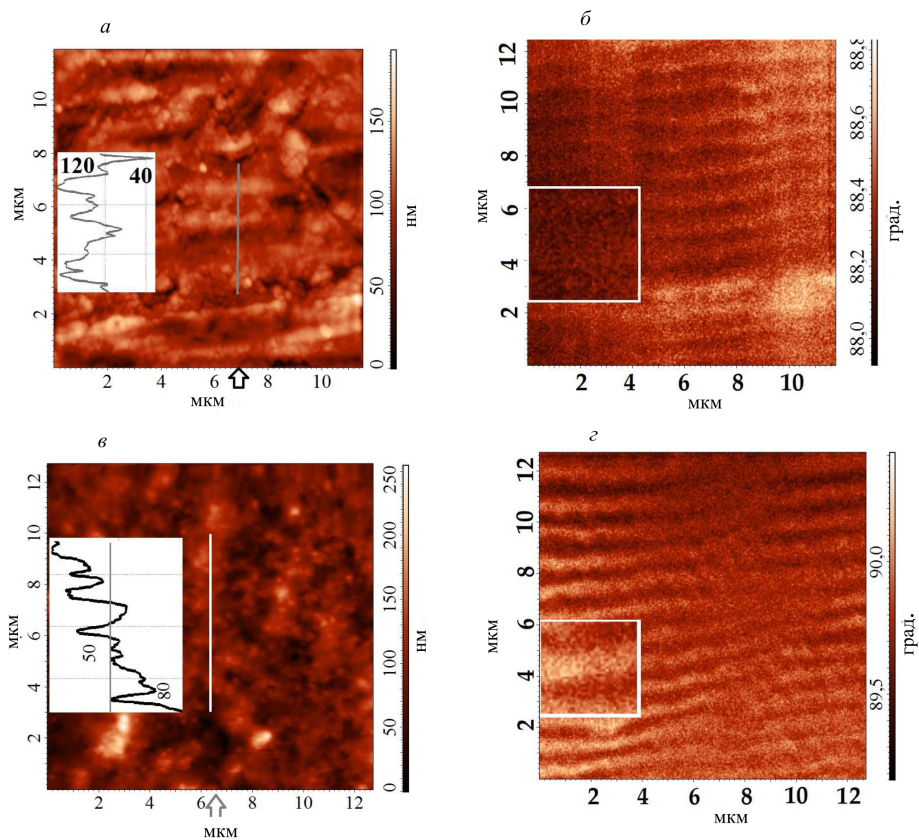


Рис. 2. Снимки поверхности образца сплава Pd-7.0Y: *a* — рельеф поверхности до гидрирования; *б* — МСМ; *в* — рельеф поверхности после гидрирования; *г* — МСМ после гидрирования

ва Pd-7.0Y составил 1.0 ± 0.1 мкм до гидрирования и 0.6 ± 0.1 мкм после гидрирования (рис. 2). Отличие от результатов, полученных для сплава Pd-6.0In-0.5Ru состоит для сплава Pd-7.0Y в постоянстве периода чередования макродоменов для сплава Pd-7.0Y до гидрирования и более резких границах макродоменов после гидрирования (рис. 1, з и рис. 2, з). Последнее, полагаем, связано с более интенсивными процессами порядок-беспорядок в сплавах системы палладий-иттрий.

В [17, 23] мы отмечали эффект влияния легирующих элементов на магнитные свойства мембранных сплавов. Настоящая работа является продолжением этой темы исследования. В ней рассмотрено влияние атомного состава образцов и дисторсии кристаллической решетки при обратимом водородном легировании на морфологию поверхности мембранных сплавов и на формирование полосовой доменной магнитной структуры (рис. 1 и рис. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе методами АСМ и МСМ проведены исследования структурного и магнитного состояния

поверхности мембранных сплавов Pd-6.0In-0.5Ru и Pd-7.0Y. Установлено наличие полосовой доменной магнитной структуры поверхности для образцов обоих сплавов. Выявлены различия в периоде чередования макродоменов в зависимости от сорта атома легирования палладия. Период чередования макродоменов для сплава Pd-6.0In-0.5Ru до гидрирования варьируется от 0.8 ± 0.1 мкм до 1.3 ± 0.1 мкм, для сплава Pd-Y период чередования макродоменов до гидрирования стабилен и составил 1.0 ± 0.1 мкм. После обратимого легирования образцов водородом период чередования макродоменов для сплава Pd-6.0In-0.5Ru составил 0.9 ± 0.1 мкм и 0.6 ± 0.1 мкм для сплава Pd-7.0Y.

Общая закономерность в уменьшении периода чередования макродоменов на МСМ-снимках при водородном воздействии установлена для обоих сплавов.

Полученные результаты предполагают возможность инновационного производства материалов с новыми свойствами.

Авторы благодарят сотрудников ИМЕТ РАН за предоставленные для исследования образцы.

- [1] *Burkhanov G.S., Gorina N.B., Kolchugina N.B., Roshan N.R.* // *Platinum Metals Rev.* **55**, N 1. 3. (2011).
- [2] *Rahimpoura M.R., Samimi F., Babapoor A.* et al. // *Chem. Engin. and Proc.: Process Intensification.* **121**, 24. (2017).
- [3] *Conde J.J., Maroño M., Sánchez-Hervás J.M.* // *Separation & Purification Rev.* **46**, 152. (2017).
- [4] *Adams B.D., Aicheng Ch.* // *Mater. Today.* **14**, 282. (2011).
- [5] *Tabatta Regina de Brito Martins, Viviane Monteiro Azambuja, Dilson Silva dos Santos, Tavares S.S.M.* // *Materials Research.* (2017).
- [6] *Sharma B., Kim J.-S.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* **42**, 2544. (2017).
- [7] *Kol'chuginaa N.B., Gorbunov S.V., Roshan N.R.* et.al. // *Russian Metallurgy (Metally).* **11**, 1456. (2022).
- [8] *Kol'chugina N.B., Burkhanov G.S., Drapala J.* // *Russ. Metall. (Engl. Transl.)* **7**, 634. (2011).
- [9] *Кольчугина Н.Б., Горбунов С.В., Рошан Н.Р.* и др. // *ФММ.* **122**, № 1. 61. (2021). (*Kol'chugina N.B., Gorbunov S.V., Roshan N.R.* et. al. // *Phys. Met. Metallogr.* **122**, N 1. 54.) (2021).
- [10] *Акимова О.В., Велигжанин А.А., Светогоров Р.Д.* и др. // *ФММ.* **121**, № 2. 172. (2020). (*Akimova O.V., Veligzhanin A.A., Svetogorov R.D.* et. al. // *Phys. Met. Metallogr.* **121**, N 2. 157. (2020).)
- [11] *Hughes D.T., Evans J., Harris I.R.* // *J. Less Common Met.* **74**, 255. (1980).
- [12] *Sakamoto K., Kajihara Y., Fukusaki, Flanagan T.* // *Z. Phys. Chem. N. F.* **159**, 61. (1988).
- [13] *Hughes D.T., Evans J., Harris I.R.* // *J. Less Common Metals.* **76**, 119. (1980).
- [14] *Jamieson H.C., Manchester F.D.* // *J. Phys. F: Met. Phys.* **2** 323. (1972).
- [15] *Hara M., Nakazawa T., Akamaru S.* et. al. // *Materials Trans.* **49**, N 6. 1428. (2008).
- [16] *Повзнер А.А., Волков А.Г., Филинович А.Н.* // *ФТТ.* **52**, вып. 10. 1879. (2010).
- [17] *Акимова О.В., Овченко Ю.А., Светогоров Р.Д., Рошан Н.Р.* // *Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон.* **5**, 91. (2022). (*Akimova O.V., Ovchenkova Yu.A., Svetogorov R.D., Roshan N.R.* // *Moscow Univ. Phys. Bull.* **77**, N 5. 770. (2022)).
- [18] *Quarterman P., Sun C., Garcia-Barriocanal J.* et al. // *Nature Commun.* **9**, 2058. (2018).
- [19] *Акимова О.В.* // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* № 1. 68. (2020). (*Akimova O.V.* // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques.* **14**, N 1. 54. (2020)).
- [20] *Акимова О.В., Велигжанин А.А.* // *ФММ.* **120**, № 10. 1050. (2019). (*Akimova O.V., Veligzhanin A.A.* // *Physics of Metals and Metallography.* **120**, N 10. 962. (2019)).
- [21] *Миронов В.Л.* Магнитно-резонансная силовая микроскопия ферромагнитных наноструктур. М., 2016.
- [22] *Акимова О.В., Терешина И.С., Каминская Т.П.* // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* **10**, 64. (2021). (*Akimova O.V., Tereshina I.S., Kaminskaya T.P.* // *J. Surface Invest.: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques.* **15**, N 5. 1058. (2021)).
- [23] *Akimova O.V., Ovchenkova I.A., Kulikova E.C.* et al. // *Mater. Today Commun.* **35**, 106156. (2023).
- [24] *Авдюхина В.М., Акимова О.В., Левин И.С., Ревкевич Г.П.* // *Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон.* № 1. 33. (2011). (*Avdyukhina V.M., Akimova O.V., Levin I.S., Revkevich G.P.* // *Moscow Univ. Phys. Bull.* **66**, N 7. 646. (2011)).
- [25] *Авдюхина В.М., Акимова О.В., Левин И.С., Ревке-*

- вич Г.П. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. № 4. 72. (2014). (Audyukhina V.M., Akimova O.V., Levin I.S., Revkevich G.P. // Moscow Univ. Phys. Bull. 69, N 2. 169. (2014)).
- [26] Мамонов Е.А., Новиков В.Б., Майдыковски А.И. и др // ЖЭТФ. 163, вып. 1. 41. (2023).
- [27] Vlasova N.I., Kandaurova G.S., Shegoleva N.N. // J. Magnetism and Magnetic Materials. 147. 198. (2000).

Study of the surface features of palladium-based alloys using atomic force microscopy and magnetic force microscopy

O.V. Akimova^a, T.P. Kaminskaya^b, V.V. Popov^c

Department of Solid State Physics and Department of General Physics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia
E-mail: ^aakimova@phys.msu.ru, ^bktp53@mail.ru, ^cpopov@hgr.ru

The surface state of palladium-based alloys, specifically Pd–6.0In–0.5Ru and Pd–7.0Y (the element content is given in wt.%) has been studied using magnetic force microscopy (MFM) and atomic force microscopy (AFM). The study was conducted within the framework of the current trend to enhance the safety of hydrogen separation and storage. The samples for the study were made of high-purity metals through arc alloying. They underwent reversible hydrogen alloying to investigate the impact of internal deformation of metal systems on their structure-sensitive properties. The study demonstrates the characteristics of the sample surface morphology and domain structure before and after hydrogenation. The local magnetic properties of alloy surfaces have been clarified, and their changes as a result of hydrogen exposure have been identified.

PACS: 68.37.-d; 75.60.Ch; 75.20.En

Keywords: palladium-based alloys, surface, magnetic force microscopy.

Received 20 June 2023.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2023. 78, No. 5, pp. 663–667.

Сведения об авторах

1. Акимова Ольга Владимировна — канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник; e-mail: akimova@physics.msu.ru.
2. Каминская Татьяна Петровна — канд. тех. наук, доцент; тел. (495) 939-43-07, e-mail: ktp53@mail.ru.
3. Попов Владимир Викторович — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел. (495) 939-43-07, e-mail: popov@hgr.ru.