

Национальная
академия наук
Украины
Донецкий физико-
технический
институт
им. А.А. Галкина



Физика и Техника Высоких Давлений

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ
ОСНОВАН В ЯНВАРЕ 1991 г.
ВЫХОДИТ РАЗ В ТРИ МЕСЯЦА

том 20
2 2010

Содержание

<i>КОШТОВНЫЙ Р.И., ОРЕЛ С.М.</i> Коаксиальный проводящий композит в квазистационарном магнитном поле	7
<i>ТРОИЦКАЯ Е.П., ЧАБАНЕНКО В.В., ЖИХАРЕВ И.В., ГОРБЕНКО Е.Е., ПИЛИПЕНКО Е.А.</i> <i>Ab initio</i> теория многочастичного взаимодействия в короткодействующем потенциале отталкивания	15
<i>БУКИН Г.В., ТЕРЕХОВ С.А., GASPAR A.B., REAL J.A., ЛЕВЧЕНКО Г.Г.</i> Переход высокий спин–низкий спин в металлоорганических структурах 2D-гофмановского типа $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{M}(\text{CN})_4$ под давлением	31
<i>ПАЩЕНКО А.В.</i> Влияние сверхстехиометрического марганца на структуру и магниторезистивные свойства манганитоперовскитов $(\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$	42
<i>КАЛАНДА Н.А., ДЕМЬЯНОВ С.Е., КРУПА Н.Н., ПЕТРОВ А.В., СВИТО И.А.</i> Особенности фазовых превращений в процессе роста двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$	52

СТЕФАНОВИЧ Л.И., ТЕРЕХОВА Ю.В., ЮРЧЕНКО В.М. Влияние концентрационной зависимости подвижности на спинодальный распад стекол	63
БАРБАШОВ В.И., <u>ТИМЧЕНКО В.М.</u> , НЕСОВА Е.В. Влияние примесей La_2O_3 на проводимость системы $\text{ZrO}_2\text{--Sc}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$	74
МАСЛОВ В.В., НОСЕНКО В.К., ТКАЧ В.И., СЕГИДА Е.А., ЗЕЛИНСКАЯ Г.М., НАЗАРЕНКО А.А. Влияние температуры расплава на структуру, термическую устойчивость и микротвердость аморфного сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$	80
ДБЯЧЕНКО А.И., БОЙЧЕНКО В.А., ТАРЕНКОВ В.Ю. Отражение сильных электронных корреляций в туннельном спектре контактов с манганитами	91
ГРИБАНОВ И.Ф. Вариация локальных магнитных моментов в MnAs под давлением. Магнитообъемный анализ	97
СТОЛЯРОВ В.В. Механические свойства и деформационное поведение ультрамелкозернистых и наноструктурных сплавов	105
ДЕРЯГИН А.И., ЭФРОС Б.М., ЗАВАЛИШИН В.А., САГАРДЗЕ В.В., ЭФРОС Н.Б., КУЗНЕЦОВ А.Р., ВАРЮХИН В.Н. Явление механоиндуцированного атомного расслоения в Fe--Cr--Ni -сплавах при интенсивной пластической деформации	115
БАБУН А.В., ВАСИЛЬЕВ А.А., КОВТУН К.В., СТАРОЛАТ М.П., СТЕЦЕНКО С.П., ТРЕМБАЧ О.В., ХОВРИЧ С.В. Интенсивная пластическая деформация бериллия: структура и механические свойства	133
АЛЕКСЕЕВ А.Д., ВАСИЛЕНКО Т.А., КИРИЛЛОВ А.К., МОЛЧАНОВ А.Н., ТРОИЦКИЙ Г.А., ДОНЧУК А.В. Изменение динамических параметров воды в объеме пор ископаемых углей в зависимости от температуры	143

Contents

<i>KOSHTOVNY R.I., OREL S.M.</i> Coaxial conducting composite in quasi-stationary magnetic field	7
<i>TROITSKAYA E.P., CHABANENKO V.V., ZHIKHAREV I.V., GORBENKO I.E.IE., PYLYPENKO K.O.</i> <i>Ab initio</i> theory of many-body interaction in short-range repulsive potential	15
<i>BUKIN G.V., TEREKHOV S.A., GASPAR A.B., REAL J.A., LEVCHENKO G.G.</i> High spin–low spin transition in organo-metallic structures of 2D hofman-type $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{M}(\text{CN})_4$ under pressure	31
<i>PASHCHENKO A.V.</i> Effect of superstoichiometric manganese on structure and magnetoresistive properties of manganite perovskites $(\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$	42
<i>KALANDA N.A., DEMYANOV S.E., KRUPA N.N., PETROV A.V., SVITO I.A.</i> Characteristic features of phase transformations in the process of growth of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ double perovskite	52

<i>STEFANOVICH L.I., TEREKHOVA J.V., YURCHENKO V.M.</i> The influence of concentration dependence of mobility on the spinodal decomposition of glasses	63
<i>BARBASHOV V.I., [TIMCHENKO V.M.], NESOVA E.V.</i> Effect of the La_2O_3 dopants on conductivity of $\text{ZrO}_2\text{--Sc}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ system	74
<i>MASLOV V.V., NOSENKO V.K., TKATCH V.I., SEGIDA E.A., ZELINSKAYA G.M., NAZARENKO A.A.</i> Influence of melt temperature on structure, thermal stability and microhardness of the amorphous $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ alloy	80
<i>D'YACHENKO A.I., BOYCHENKO V.A., TARENKOV V.YU.</i> Reflection of strong electron correlations in tunnel spectrum of junctions with manganites	91
<i>GRIBANOV I.F.</i> Variation of local magnetic moments in MnAs under pressure. Magnetovolume analysis	97
<i>STOLYAROV V.V.</i> Mechanical properties and deformation behavior of ultrafine-grained and nanostructured alloys	105
<i>DERYAGIN A.I., EFROS B.M., ZAVALISHIN V.A., SAGARADZE V.V., EFROS N.B., KUZNETSOV A.R., VARYUKHIN V.N.</i> Mechano-induced atomic segregation in Fe–Cr–Ni alloys under severe plastic deformation	115
<i>BABUN A.V., VASIL'EV A.A., KOVTUN K.V., STAROLAT M.P., STETSENKO S.P., TREMBACH O.V., HOVRICH S.V.</i> Severe plastic deformation of beryllium: structure and mechanical properties	133
<i>ALEXEEV A.D., VASILENKO T.A., KIRILLOV A.K., MOLCHANOV A.N., TROITSKY G.A., DONCHUK A.V.</i> Modification of dynamical parameters of water in pore volume of fossil coals depending on temperature	143

Зміст

<i>КОШТОВНИЙ Р.І., ОРЕЛ С.М.</i> Коаксіальний провідний композит у квазістаціонарному магнітному полі	7
<i>ТРОЇЦЬКА О.П., ЧАБАНЕНКО В.В., ЖИХАРЄВ І.В., ГОРБЕНКО Є.Є., ПИЛИПЕНКО К.О.</i> <i>Ab initio</i> теорія багаточасткової взаємодії в короткодіючому потенціалі відштовхування	15
<i>БУКІН Г.В., ТЕРЕХОВ С.О., GASPAR A.B., REAL J.A., ЛЕВЧЕНКО Г.Г.</i> Перехід високий спін–низький спін в металоорганічних структурах 2D-гофманівського типу $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{M}(\text{CN})_4$ під тиском	31
<i>ПАЩЕНКО О.В.</i> Вплив надстехіометричного марганцю на структуру і магніторезистивні властивості манганітоперовскітів $(\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$	42
<i>КАЛАНДА М.О., ДЕМ'ЯНОВ С.Є., КРУПА М.М., ПЕТРОВ О.В., СВИТО І.А.</i> Особливості фазових перетворень в процесі росту подвійного перовскіту $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$	52

СТЕФАНОВИЧ Л.І., ТЕРЕХОВА Ю.В., ЮРЧЕНКО В.М. Вплив концентраційної залежності рухливості на спінодальний розпад стеклол	63
БАРБАШОВ В.І., <u>ТІМЧЕНКО В.М.</u> , НЕСОВА О.В. Вплив домішок La_2O_3 на провідність системи $\text{ZrO}_2\text{--Sc}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$	74
МАСЛОВ В.В., НОСЕНКО В.К., ТКАЧ В.І., СЕГІДА Е.А., ЗЕЛІНСЬКАЯ Г.М., НАЗАРЕНКО О.О. Вплив температури розплаву на структуру, термічну стійкість і мікротвердість аморфного сплаву $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$	80
Д'ЯЧЕНКО О.І., БОЙЧЕНКО В.О., ТАРЕНКОВ В.Ю. Відбиття сильних електронних кореляцій в тунельному спектрі контактів з манганітами	91
ГРИБАНОВ І.Ф. Варіація локальних магнітних моментів в MnAs під тиском. Магнітооб'ємний аналіз	97
СТОЛЯРОВ В.В. Механічні властивості та деформаційна поведінка ультрамілкозернистих і наноструктурних сплавів	105
ДЕРЯГІН А.І., ЕФРОС Б.М., ЗАВАЛІШИН В.О., САГАРАДЗЕ В.В., ЕФРОС Н.Б., КУЗНЕЦОВ А.Р., ВАРЮХІН В.М. Явище механоіндукованого атомного розшарування в Fe--Cr--Ni -сплавах після інтенсивної пластичної деформації	115
БАБУН А.В., ВАСИЛЬЄВ А.О., КОВТУН К.В., СТАРОЛАТ М.П., СТЕЦЕНКО С.П., ТРЕМБАЧ О.В., ХОВРИЧ С.В. Інтенсивна пластична деформація берилію: структура та механічні властивості	133
АЛЕКСЄЄВ А.Д., ВАСИЛЕНКО Т.А., КІРІЛОВ А.К., МОЛЧАНОВ О.М., ТРОЇЦЬКИЙ Г.А., ДОНЧУК А.В. Зміна динамічних параметрів води в об'ємі пор викопного вугілля в залежності від температури	143

PACS: 41.20.Jb

Р.И. Коштовный, С.М. Орел

КОАКСИАЛЬНЫЙ ПРОВОДЯЩИЙ КОМПОЗИТ В КВАЗИСТАЦИОНАРНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 19 февраля 2010 года

Численно изучено распределение радиальной и продольной составляющих переменного магнитного поля в тонком цилиндрическом композите и в окружающем его пространстве. Расчеты проведены для различных вариантов взаимного расположения разнородных компонент. Исследовано влияние размеров компонент на степень неоднородности магнитного поля.

Ключевые слова: композит, проводящий, коаксиальный, переменное магнитное поле, численные расчеты

1. Введение

Композиционные материалы в последнее время становятся объектом многочисленных исследований, что прежде всего связано с появлением у них особых свойств по сравнению с однородными материалами. Это объясняется наличием взаимодействия между разнородными областями, составляющими композит, которое приводит к изменению ряда механических или электромагнитных свойств образца как целого. Особым видом композиционных материалов являются волокнистые композиты, представляющие собой упорядоченную систему волокон одного материала, размещенных в матрице из другого. Так, например, при измерениях низкочастотной магнитной восприимчивости материалов, описанных в работе [1], в некоторых случаях обнаружены инвертированные петли гистерезиса намагниченности [2]. Причем особенности петель гистерезиса наблюдаются в неоднородных по магнитным свойствам материалах. Этим обусловлена необходимость четкого выявления эффектов, связанных исключительно с неоднородностью магнитных свойств исследуемых систем, что позволит при проведении экспериментов иметь оценку однородности внешнего переменного магнитного поля во всем объеме образца.

Композиты конечной длины в виде регулярно расположенных в проводящей матрице волокон из магнитного материала в этом аспекте еще недостаточно хорошо изучены. В работах [3–5] выполнены численные расчеты, позволившие

определить условия, при которых переменное магнитное поле в волокнистом композите цилиндрической формы конечной длины с достаточной степенью точности можно считать однородным. Оценки степени однородности магнитного поля были проведены для осесимметричных многокомпонентных композитов и для образцов с регулярно расположенными в немагнитной матрице магнитными волокнами. Недостатком данных исследований является отсутствие учета поля рассеяния, пренебречь которым можно лишь в случае образцов с большим отношением длины к радиусу. В работе [5] этот недостаток исправлен, и найдено распределение продольной и радиальной составляющих магнитного поля с учетом поля рассеяния для одноосных образцов с магнитным сердечником. Эти расчеты показали, что радиальная составляющая магнитного поля H_r в основном сосредоточена в небольшой области композита, примыкающей к его основанию. Следовательно, для образцов с большим отношением длины к диаметру при оценке однородности магнитного поля можно полагать, что магнитное поле в нем является продольным, а амплитуда на поверхности равна значению амплитуды внешнего переменного магнитного поля. Однако в работе [5] не были рассмотрены тонкие образцы, в которых полем рассеяния уже нельзя пренебрегать. Целью данной работы является выявление эффектов, связанных с наличием поля рассеяния в тонких композитах с различной геометрией и размерами разнородных компонент.

2. Объект исследования и постановка задачи

Расчет распределения магнитного поля в ограниченном волокнистом композите – это в общем случае довольно сложная задача, решение которой можно найти только в численном виде. Простейшим возможным приближением, учитывающим симметрию расположения волокон в матрице, является многокомпонентный образец, представляющий собой систему коаксиальных металлических цилиндров, различающихся по электрическим и магнитным свойствам. В данной работе мы ограничимся расчетом распределения магнитного поля в двухслойных композитах, состоящих из двух типов материалов. Магнитная проницаемость одного из них (назовем его N) равна 1, а магнитная проницаемость другого (материал M) больше единицы и может изменяться в широких пределах.

Система уравнений Максвелла в квазистационарном приближении имеет вид [6]:

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (1)$$

вне проводника

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = 0, \quad \operatorname{div} \mathbf{B} = 0; \quad (2)$$

внутри проводника

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = \sigma \mathbf{E}, \quad \operatorname{div} \mathbf{B} = 0,$$

где $\mathbf{B} = \mu_0 \mu \mathbf{H}$ (μ_0 – магнитная постоянная, μ – магнитная проницаемость вещества), σ – удельная проводимость. На границах раздела двух сред должны

совпадать нормальные составляющие индукции магнитного поля ($B_{n1} = B_{n2}$) и тангенциальные составляющие напряженности ($H_{t1} = H_{t2}$). Кроме того, на границах участков с различными проводимостями должно выполняться условие непрерывности E_t .

Численное решение трехмерных уравнений Максвелла сопряжено с большим объемом вычислений, поэтому для исследования структуры магнитного поля в рассматриваемом композите необходимы дальнейшие упрощения. Оказалось, что для уединенного волокна, окруженного медной оболочкой, в области низких частот, где поверхностный импеданс магнитного материала пропорционален $(\mu\omega/\sigma)^{1/2}$ [6], можно выделить частоты ω внешнего поля, размеры образца и величины μ , которые позволяют получить корректное численное решение задачи в относительно небольшом объеме пространства. При этом должно соблюдаться условие выполнения приближенного равенства на границе указанного объема амплитуд приложенного параллельно оси образца однородного внешнего $\mathbf{H}_{\text{ext}}(t) = \mathbf{H}_0 \exp(i\omega t)$ и искомого поля: $\mathbf{H}_{\text{ext}}(t) \approx \mathbf{H}(t)$.

В цилиндрической системе координат напряженность электрического поля имеет только одну отличную от нуля компоненту $E_\varphi(r, z)$, удовлетворяющую уравнению

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial (r E_\varphi)}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 E_\varphi}{\partial z^2} + i\omega \sigma \mu \mu_0 E_\varphi = 0. \quad (3)$$

Координаты поверхности (r_b, z_b) , ограничивающей область интегрирования $S(r_b, z_b)$ уравнения (3), выбирались так, чтобы на ее границе выполнялись с заданной точностью равенства $H_r(r_b, z_b) = 0$, $H_z(r_b, z_b) = H_0$, что эквивалентно выполнению равенства $E_\varphi = i\omega \mu_0 r H_0 / 2$ в каждой точке этой поверхности.

3. Результаты расчетов и обсуждение

Расчеты, проведенные в [5], показали, что радиальная составляющая магнитного поля $H_r = -\frac{1}{\sigma} \frac{\partial E_\varphi}{\partial z}$ в основном сосредоточена в небольшой области композита, примыкающей к его основанию, и для образцов с большим отношением длины к диаметру при оценке однородности магнитного поля ею можно пренебречь. Амплитуда продольной составляющей H_z оказалась близкой к величине H_0 практически вдоль всей боковой поверхности образца, за исключением очень узкой области вблизи основания.

В представленной работе рассмотрен случай тонких ($R/L = 1/5$) образцов, для которых полем рассеяния уже нельзя пренебрегать. Значения проводимостей для магнитной и немагнитной компонент образца взяты, как у железа и меди соответственно, а значение магнитной проницаемости $\mu = 10$. Рассмотрены два случая взаимного расположения разнородных областей, причем их размеры являются изменяемыми параметрами.

Характер взаимодействия поля с композитом типа N–M для случая компонент равного размера с учетом полей рассеяния имеет некоторые особенности. Распределение компонент магнитного поля представлено на рис. 1, а, б. Продольная компонента максимальна вблизи боковой поверхности и совпадает по величине с внешним магнитным полем. Со стороны боковой поверхности поле проникает в магнитную часть очень незначительно, однако наблюдается проникновение поля во внутреннюю немагнитную часть. Причем на оси поле отлично от нуля. В пространстве над немагнитной внутренней областью поле достаточно неоднородно, минимальное значение имеет вблизи

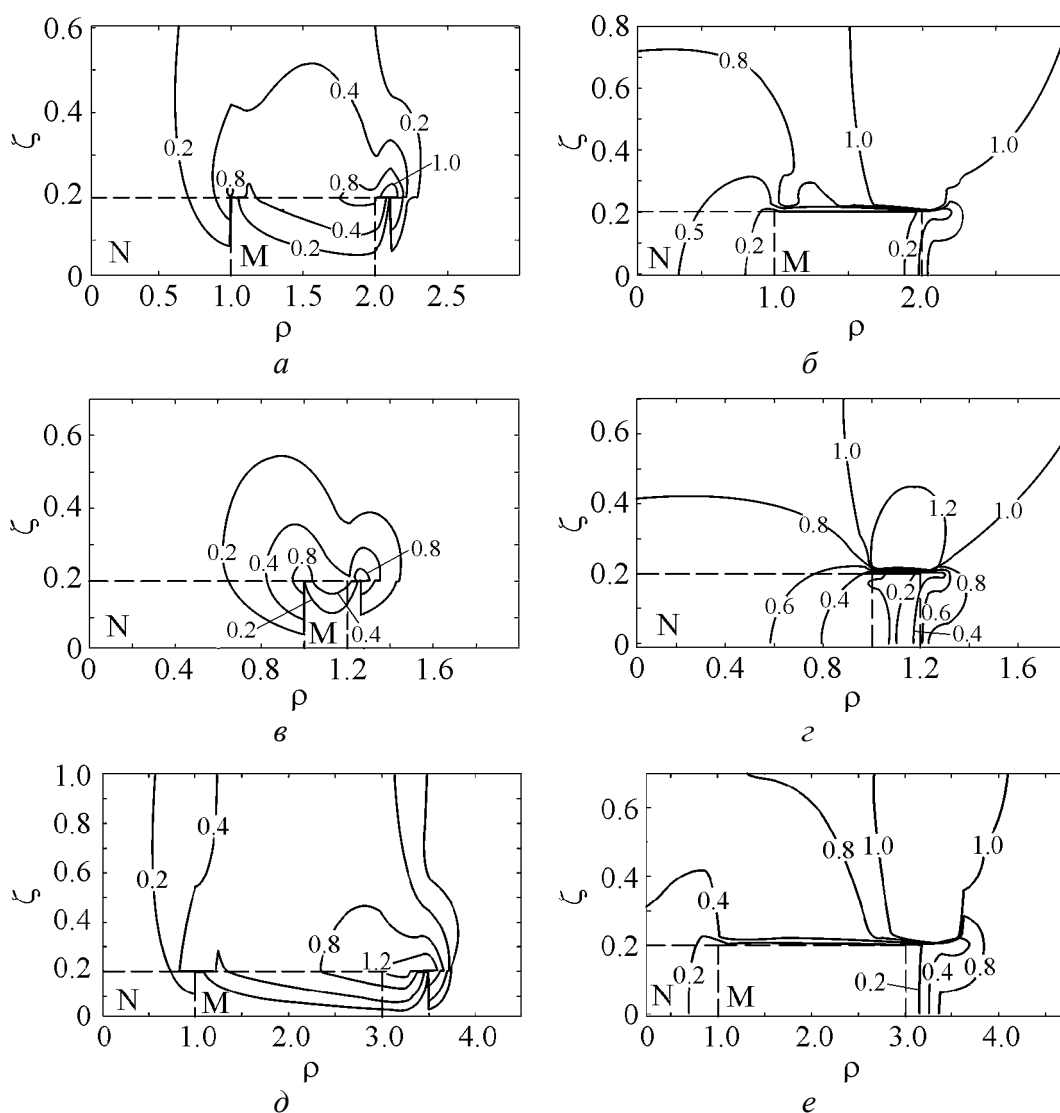


Рис. 1. Распределение магнитного поля в композите типа N–M: а, б – компоненты одинакового размера; в, г – магнитная область составляет 1/4 от немагнитной; д, е – немагнитная область составляет 1/2 от магнитной; штриховыми линиями изображены границы образца и разнообразных областей; значения поля приведены в единицах, отнесенных к величине внешнего поля, а по осям отложены безразмерные величины $\rho = r/R$, $\zeta = z/R$

торцевой поверхности, и приближается к величине внешнего поля на расстоянии, примерно в четыре раза превышающем продольный размер композита.

Радиальная компонента поля в основном сосредоточена в пространстве над магнитной областью образца и имеет локальные максимумы вблизи границ раздела разнородных компонент. Область повышенных значений, соответствующая локальному максимуму возле внешней боковой поверхности образца, имеет несколько большие размеры по сравнению с областью вблизи границы раздела. Радиальная компонента проникает в магнитную область примерно на половину ее размера.

В случае широкой немагнитной области и узкой внешней магнитной (соотношение размеров 1:4) наблюдается сокращение глубины проникновения радиальной компоненты в магнитную область. В пространстве над торцевой поверхностью эта составляющая затухает значительно быстрее по сравнению со случаем компонент равного размера (рис. 1,в). Также наблюдается проникновение H_z в немагнитную область вблизи границы раздела, особенно заметное около поверхности.

Продольная компонента еще больше проникает в немагнитную область (рис. 1,з), а характер распределения ее в магнитной области остается качественно неизменным. В пространстве над торцевой поверхностью продольная составляющая становится более однородной, а на расстоянии, сравнимом с размерами образца, достигает по величине значения внешнего поля.

С уменьшением размеров внутренней немагнитной области в два раза наблюдается снижение проникновения продольной компоненты поля во внутреннюю немагнитную область и увеличение области неоднородности поля над торцевой поверхностью (рис. 1,е). При этом проникновения поля в магнитную область также практически не наблюдается. Характер распределения радиальной составляющей остается качественно таким же, как и для случая разнородных компонент равного размера. Однако наблюдаются существенное увеличение области распространения радиальной составляющей в пространстве над магнитной областью композита и расширение области повышенных значений вблизи боковой поверхности (рис. 1,д). Глубина проникновения радиальной компоненты со стороны торцевой поверхности существенно не изменяется.

Распределение поля в композите типа М–N имеет следующие особенности. Для случая компонент равного размера (рис. 2) продольная составляющая магнитного поля достаточно глубоко проникает в немагнитную область со стороны боковой поверхности, причем вблизи границы поле максимально и превышает по величине значение внешнего. В магнитную область поле со стороны как боковой, так и торцевой поверхностей проникает на пренебрежимо малую глубину. В пространстве над образцом поле также неоднородно, причем в отличие от случая композита N–M неоднородность наблюдается над всей торцевой поверхностью. Над магнитной областью поле достигает значения, равного значению внешнего поля, на расстоянии, примерно в пять раз превышающем продольный размер образца.

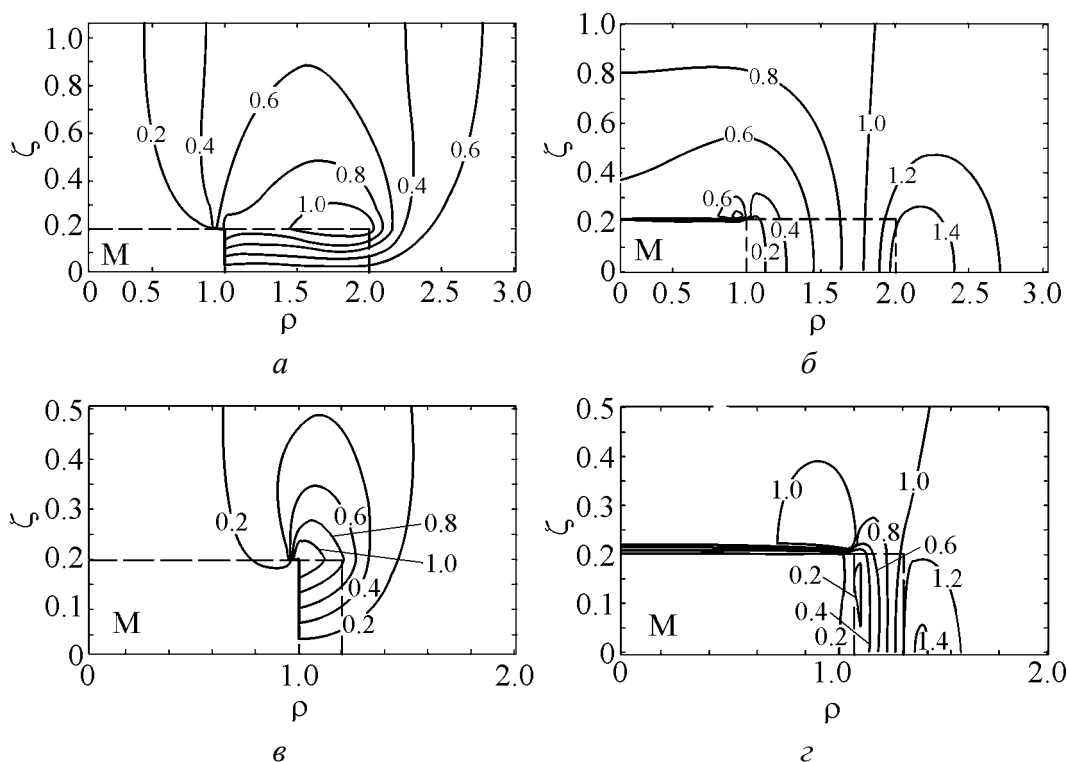


Рис. 2. Распределение магнитного поля в композите типа М–N: *a, б* – компоненты одинакового размера; *в, г* – немагнитная область составляет 1/4 от магнитной

Радиальная компонента (рис. 2,*а*) сосредоточена в основном в области над немагнитной компонентой и проникает в нее почти на всю длину.

При уменьшении размеров внешней компоненты продольная составляющая над немагнитной областью становится однородной и достигает на поверхности образца значения, соответствующего внешнему полю (рис. 2,*г*). При этом со стороны боковой поверхности поле проникает примерно на середину немагнитной области.

Радиальная составляющая пренебрежимо мала как в области над немагнитной компонентой, так и в самой компоненте (рис. 2,*в*). В пространстве над немагнитной областью она спадает значительно быстрее, чем в случае композита с равными компонентами.

4. Заключение

В зависимости от размеров и расположения разнородных областей существенно изменяется характер распределения поля в самом композите.

В случае образца с немагнитным сердечником наблюдается проникновение продольной составляющей магнитного поля во внутреннюю компоненту тем большее, чем меньше размеры его внешней магнитной части.

Радиальная компонента поля в основном сосредоточена в пространстве над магнитной областью образца и имеет локальные максимумы вблизи границ раздела разнородных компонент. С увеличением размеров внутренней

компоненты происходит уменьшение глубины проникновения радиальной компоненты в магнитную область.

С ростом размеров магнитной компоненты наблюдается существенное увеличение области распределения радиальной составляющей в пространстве над магнитной областью композита и расширение области повышенных значений при приближении к боковой поверхности.

В случае образца М–N поле слабо проникает в магнитную компоненту, а с увеличением размеров последней поле в пространстве вблизи торцевой поверхности становится резко неоднородным и изменяется от максимального значения практически до нуля в пределах очень маленькой области.

1. Н.И. Матросов, А.Б. Дугадко, Е.А. Павловская, ФТВД **8**, № 3, 122 (1998).
2. А.Н. Черкасов, В.А. Белошенко, В.З. Спусканюк, В.Ю. Дмитренко, Б.А. Шевченко, ФММ **104**, 144 (2007).
3. Р.И. Коштовный, С.М. Орел, ФТВД **17**, № 3, 7 (2007).
4. Р.И. Коштовный, С.М. Орел, ФТВД **18**, № 3, 83 (2008).
5. Р.И. Коштовный, С.М. Орел, ФММ (2010) в печати.
6. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Теоретическая физика, Т. 8. Электродинамика сплошных сред, Наука, Москва (1982).

Р.И. Коштовный, С.М. Орел

КОАКСИАЛЬНИЙ ПРОВІДНИЙ КОМПОЗИТ У КВАЗІСТАЦІОНАРНОМУ МАГНІТНОМУ ПОЛІ

Чисельно вивчено розподіл радіальної та повздовжньої складових змінного магнітного поля в тонкому циліндричному композиті та в навколишньому просторі. Розрахунки проведено для різних варіантів взаємного розташування різномірних компонент. Досліджено вплив розмірів компонент на ступінь неоднорідності магнітного поля.

Ключові слова: композит, провідний, коаксіальний, змінне магнітне поле, чисельні розрахунки

R.I. Koshtovny, S.M. Orel

COAXIAL CONDUCTING COMPOSITE IN QUASI-STATIONARY MAGNETIC FIELD

Distribution of radial and longitudinal magnetic-field components in a thin cylindrical composite and in surrounding space has been studied numerically. Calculations have been done for different variants of heterogeneous components relative position. Influence of components size on degree of magnetic field nonuniformity has been investigated.

Keywords: composite, conducting, coaxial, alternating, magnetic field, numerical calculations

Fig. 1. Magnetic field distribution in N–M type composite: a, \bar{b} – components of equal size; ϑ, z – magnetic region makes 1/4 of nonmagnetic one; dash lines shows boundaries of sample and of heterogeneous regions; ∂, e – nonmagnetic region makes 1/2 of magnetic one; field values are in units relating to external-field value, dimensionless quantities $\rho = r/R, \zeta = z/R$ are plotted on the axes

Fig. 2. Magnetic field distribution in M–N type composite: a, \bar{b} – components of equal size; ϑ, z – nonmagnetic region makes 1/4 of magnetic one

PACS: 62.50.+p, 62.65.+k, 64.10.+h, 64.70.Kb

Е.П. Троицкая¹, В.В. Чабаненко¹, И.В. Жихарев^{1,2}, Е.Е. Горбенко²,
Е.А. Пилипенко²

AB INITIO ТЕОРИЯ МНОГОЧАСТИЧНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОРОТКОДЕЙСТВУЮЩЕМ ПОТЕНЦИАЛЕ ОТТАЛКИВАНИЯ

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

²Луганский национальный университет им. Т. Шевченко
ул. Оборонная, 2, г. Луганск, 91011, Украина

Статья поступила в редакцию 1 октября 2009 года

Исследуются короткодействующие многочастичные силы, обусловленные перекрыванием электронных оболочек атомов. Требование ортогональности волновых функций соседних атомов кристалла приводит к появлению слагаемых в потенциальной энергии, зависящих от координат трех, четырех и т.д. ближайших атомов. Получено выражение для энергии электронной подсистемы кристалла в приближении Хартри–Фока в базисе атомных орбиталей, точно ортогонализованных на разных узлах кристалла. Дан анализ поведения вкладов двух-, трехатомных и т.д. взаимодействий в энергию кристалла при его сжатии. Рассчитывается из первых принципов короткодействующий трехчастичный потенциал и предлагается его простая форма. В результате предложенный немэмпирический короткодействующий потенциал (двухчастичный плюс трехчастичный) хорошо согласуется с лучшими эмпирическими потенциалами.

Ключевые слова: кристаллы инертных газов, многочастичное взаимодействие, высокое давление, энергия кристалла, короткодействующее отталкивание, соотношение Коши

Введение

В связи с развитием экспериментальной техники и физики высоких давлений становятся актуальными расчеты межатомных сил в кристалле, а также расчеты уравнения состояния и упругих модулей в зависимости от давления. Знание величины межатомных сил в сжатом кристалле необходимо для моделирования прохождения ударной волны через вещество при сжатии ударными волнами [1]. Уравнение состояния кристалла важно для экспериментального определения давления, поскольку при мегабарных давлениях непосредственно можно измерить лишь межатомные расстояния [2]. Упругие (сдвиговые) модули требуются для расчета профилей давления в камерах высокого давления в негидростатическом случае [3]. Для расчета перечисленных величин

необходимо знать энергию электронов кристалла при фиксированных, но произвольных положениях ядер. При высоких давлениях силы борн-майерского короткодействующего отталкивания (определяемые электронной структурой атомов кристалла) велики по сравнению с силами притяжения (определяемыми типом химической связи). Об этом, например, свидетельствует хорошее согласие с экспериментом уравнения состояния Винета [4] для широкого круга веществ с разными типами химической связи [4,5].

В настоящей работе рассматривается кристалл, состоящий из нейтральных атомов, между которыми действуют силы борн-майерского короткодействующего отталкивания и силы притяжения Ван-дер-Ваальса [6,7]. Силы короткодействующего отталкивания учитываются в приближении Хартри–Фока, их расчету посвящена данная работа. Предложенная в настоящей работе теория может быть использована для описания отталкивания между остовами, обусловленного перекрытием электронных плотностей заполненных оболочек в кристаллах с любой электронной конфигурацией (в металлах, полупроводниках и т.д.). Конкретные расчеты проделаны для кристаллов инертных газов (КИГ). Энергия короткодействующего отталкивания в приближении Хартри–Фока рассчитывается из первых принципов с учетом всего ряда по интегралам перекрытия атомных орбиталей на разных узлах кристалла. Вклады, требующие выхода за приближение Хартри–Фока, эффективно учитываются в дальнодействующем притяжении, но притяжение Ван-дер-Ваальса здесь подробно рассматриваться не будет, поскольку оно играет решающую роль только для несжатого кристалла при нахождении положения равновесия.

В работе [8] было получено аналитическое выражение для парного и трехчастичного потенциалов отталкивания, оценены параметры парных потенциалов для Ne и Ag с помощью известных на то время функций. Как показали дальнейшие исследования, полученные потенциалы хорошо описывали упругие свойства кристаллов вблизи положения равновесия. Для расчета атомных свойств при больших давлениях необходимо более точное изучение энергии короткодействующего отталкивания.

В данной работе анализируется поведение вкладов двух-, трех- и четырехатомных взаимодействий в энергию кристалла при его сжатии. Эти вклады выражаются через произведения элементов ортогонализирующей матрицы и двух-, трех- и четырехцентровых интегралов – матричных элементов от операторов гамильтониана кристалла, вычисленных на атомных орбиталях. В качестве малого параметра для оценки выбран наибольший интеграл перекрытия S волновых функций электронов соседних атомов. В несжатом кристалле $S \ll 1$; с уменьшением межатомного расстояния этот интеграл экспоненциально растет [9], оставаясь, однако, меньше единицы.

В предыдущих исследованиях авторами получены следующие использованные здесь результаты.

Доказаны теоремы, обосновывающие применение кластерного разложения Абаренкова–Антоновой к блоховским функциям [10]. В построенном

базисе функций Ванье найдено аналитическое выражение для энергии (адиабатического потенциала) кристалла. С кластерным разложением построен парный межатомный потенциал, существенная часть которого – короткодействие – вычислена из первых принципов [6,7,11–14].

В настоящей работе рассчитан короткодействующий трехчастичный потенциал и проведено сравнение полученного неэмпирического потенциала с современными лучшими эмпирическими потенциалами.

Короткодействующие силы в приближении Хартри–Фока

Для обсуждения экспериментальных данных по состоянию кристалла, подвергнутого большому сжатию, необходимо рассмотреть два аспекта проблемы. Прежде всего нужно, по возможности из первых принципов, построить теорию энергетической структуры при конечных деформациях решетки, а затем разработать общее уравнение состояния, связывающее конечные деформации кристалла с внешним напряжением. В основу теории зонной энергетической структуры необходимо положить хорошо идейно-обоснованный подход – в настоящей работе использовался метод Хартри–Фока.

Выражение для энергии кристалла, полученное в модели Толпыго, имеет вид [15–17]:

$$E = \sum_I \left\{ \frac{(\mathbf{P}^I)^2}{2a} + \beta^I \mathbf{P}^I + \frac{1}{2} \sum_{I' \neq I} K(\mathbf{P}^I, \mathbf{P}^{I'}) + E^{(1)} + E^{(2)} \right\}. \quad (1)$$

где \mathbf{P}^I – индуцированный движением ядер дипольный момент атома в узле I (высшими мультиполями пренебрегаем), $\beta^I \mathbf{P}^I$ – обменно-дипольное взаимодействие, третье слагаемое – диполь-дипольное взаимодействие.

Первые три слагаемых обязаны своим происхождением флуктуационным деформациям электронных оболочек и описывают эффекты неадиабатичности – электронно-колебательное взаимодействие. Эти слагаемые не вносят вклада в упругие постоянные первого и второго порядков [18] и в данной работе рассматриваться не будут.

Последние два слагаемых имеют смысл энергии короткодействующего отталкивания атомов E_{sr} и дальнодействующего притяжения, обусловленного многочастичными эффектами [6].

В работах [15,19,20] было показано, что потенциальная энергия короткодействия, связанная с перекрытием и деформацией электронных оболочек атомов кристалла, имеет вид

$$E_{sr} = \frac{1}{2} \sum_{II'} V_{sr}(\mathbf{r}^{II'}) = \frac{1}{2} \sum_I \left\{ \sum_{I'} \langle 00 | H_{II'}^{sr} | 00 \rangle + \alpha \left(\sum_{I'} \beta^{II'} \right)^2 - 2 \sum_i \Delta_i^{-1} \left(\sum_{I'} \langle 00 | H_{II'}^{sr} | i0 \rangle \right)^2 \right\}, \quad (2)$$

где α – коэффициент поляризуемости атома; H_{II}^{sr} – гамильтониан взаимодействия атомов I и I' за вычетом диполь-дипольных сил;

$$\beta^{II'} = \frac{2}{\alpha} \sum_i \Delta_i^{-1} \mathbf{B}_{0i}^I \langle 00 | H_{II}^{sr} | i0 \rangle; \quad \mathbf{B}_{0i}^I = \langle 0 | \hat{\mathbf{P}}_I | i \rangle; \quad (3)$$

Δ_i – энергия возбуждения атома на i -й уровень; $\hat{\mathbf{P}}_I$ – оператор дипольного момента I -го атома; $\langle 00 | H_{II}^{sr} | 00 \rangle$ – матричный элемент, взятый на волновых функциях основного состояния атомов в кристалле.

Два последних слагаемых в (2) описывают трехчастичное взаимодействие, обязанное деформации электронных оболочек. Они рассмотрены в работе [19].

Рассмотрим первое слагаемое в (2). Формально оно выглядит как член парного взаимодействия, однако если учесть, что волновые функции ψ_0^I основного состояния атомов кристалла должны быть ортогональны волновым функциям соседей, то это слагаемое окажется многочастичным. Следует отметить, что волновые функции атомов $\psi_0^I(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$ многоэлектронные, но в одноэлектронном приближении их можно представить в виде соответствующих детерминантов, построенных на ψ -функциях электронов изолированного атома и удовлетворяющих уравнению Хартри–Фока (приближение Хартри–Фока) [8].

Выражение для энергии кристалла, состоящего из нейтральных атомов, записанное в приближении Хартри–Фока через одноэлектронную матрицу плотности $\rho(\mathbf{r} | \mathbf{r}'; \{\mathbf{I}\})$ (где \mathbf{r} – координата электрона, $\{\mathbf{I}\}$ – положение ядер решетки), имеет вид [21]:

$$E^{(I)} = T_e + U_C + U_{ex} + U_{en} + U_{nn}, \quad (4)$$

где

$$T(\{\mathbf{I}\}) = -\hbar^2 / 2m \int d\mathbf{r} [\Delta_{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r} | \mathbf{r}; \{\mathbf{I}\})]_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'},$$

– кинетическая энергия электронов кристалла;

$$U_C(\{\mathbf{I}\}) = \frac{1}{2} e^2 \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r} | \mathbf{r}; \{\mathbf{I}\}) \rho(\mathbf{r}' | \mathbf{r}'; \{\mathbf{I}\})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|},$$

$$U_{ex}(\{\mathbf{I}\}) = -\frac{1}{4} e^2 \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r} | \mathbf{r}'; \{\mathbf{I}\}) \rho(\mathbf{r}' | \mathbf{r}; \{\mathbf{I}\})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

– энергия электрон-электронного соответственно кулоновского и обменного взаимодействий;

$$U_{en} = -Ze^2 \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r} | \mathbf{r}'; \{\mathbf{I}\}) \sum_I \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{I}'|}, \quad U_{nn} = Z^2 e^2 \sum_I \frac{1}{|\mathbf{I} - \mathbf{I}'|}$$

– энергия соответственно электрон-ядерного и межъядерного взаимодействий.

В базисе атомных орбиталей, точно ортогонализированных друг к другу по Левдину, матрица плотности $\rho(\mathbf{r}' | \mathbf{r}; \{\mathbf{l}\})$ имеет вид [21]:

$$\rho(\mathbf{r}' | \mathbf{r}; \{\mathbf{l}\}) = 2 \sum_{\mathbf{l}_s} \left\{ \varphi_s(\mathbf{r}' - \mathbf{l}) \varphi_s^*(\mathbf{r} - \mathbf{l}) - \sum_{\mathbf{l}'_s} \varphi_{s'}(\mathbf{r}' - \mathbf{l}') P_{s's}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \varphi_s^*(\mathbf{r} - \mathbf{l}) \right\},$$

$$\mathbf{P} = \mathbf{I} - (\mathbf{I} + \mathbf{S})^{-1}, \quad (5)$$

где $\varphi_s(\mathbf{r} - \mathbf{l}) = |\mathbf{l}s\rangle$ – волновая функция электрона изолированного атома (атомная орбиталь), центрированная на узле \mathbf{l} решетки кристалла в состоянии с номером s (\mathbf{l} и \mathbf{l}' пробегают все N узлов), \mathbf{P} – ортогонализирующая матрица, \mathbf{I} – единичная матрица, \mathbf{S} – матрица интегралов перекрытия с элементами

$$S_{s's}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} = \langle \mathbf{l}'s' | \mathbf{l}s \rangle \text{ при } \mathbf{l} \neq \mathbf{l}'; \quad S_{s's}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} = 0 \text{ при } \mathbf{l} = \mathbf{l}'. \quad (6)$$

Выражение для энергии короткодействующего отталкивания атомов кристалла, записанное через орбитали электронов изолированных атомов $|\mathbf{l}s\rangle$ и ортогонализирующую матрицу, примет вид

$$E_{sr} = E^{(0)} + \Delta E(\mathbf{P}) + \Delta E(\mathbf{P}^2), \quad (7)$$

где $E^{(0)}$ – энергия межатомного взаимодействия в пренебрежении ортогонализацией орбиталей соседних атомов,

$$E^{(0)} = \sum_{\mathbf{l}} E_a^{\mathbf{l}} + \sum_{\mathbf{l}, \mathbf{m}}' \langle \mathbf{l}s | V_{en}^{\mathbf{m}} + V_0^{\mathbf{m}} + V_{ex}^{\mathbf{m}} | \mathbf{l}s \rangle \quad (8)$$

(здесь штрих у знака суммы означает $\mathbf{m} \neq \mathbf{l}$; далее по тексту $\mathbf{l} \neq \mathbf{l}' \neq \mathbf{m}$, $\mathbf{l} \neq \mathbf{l}' \neq \mathbf{m} \neq \mathbf{m}'$); $\Delta E(\mathbf{P})$ – ортогонализационная поправка, линейная по \mathbf{P} ; $\Delta E(\mathbf{P}^2)$ – поправка, квадратичная по \mathbf{P} .

Первое слагаемое в (8) представляет собой сумму энергий изолированных атомов, не зависящую от межатомных расстояний в кристалле. Ее можно включить в начало отсчета энергии. Второе слагаемое в (8) состоит из двух-центровых интегралов – матричных элементов от потенциала электрон-ионного взаимодействия $V_{en}^{\mathbf{m}}$, потенциала нейтрального изолированного атома $V_0^{\mathbf{m}}$ и потенциала обменного межатомного взаимодействия $V_{ex}^{\mathbf{m}}$, построенных на атомных орбиталях $|\mathbf{l}s\rangle$. Потенциал электрон-ионного взаимодействия имеет вид

$$V_{en}^{\mathbf{m}} = V_{en}(\mathbf{r} - \mathbf{m}) = -\frac{Ze^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{m}|}. \quad (9)$$

Потенциал нейтрального атома имеет вид

$$V_0^{\mathbf{m}} = V_0(\mathbf{r} - \mathbf{m}) = V_{en}(\mathbf{r} - \mathbf{m}) + 2 \sum_t \langle \mathbf{m}t | v_c | \mathbf{m}t \rangle, \quad (10)$$

где

$$\langle \mathbf{m}t | v_c | \mathbf{m}t \rangle = \int \varphi_s^*(\mathbf{r}' - \mathbf{m}) v_c(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \varphi_s(\mathbf{r}' - \mathbf{m}) d\mathbf{r}'; \quad v_c(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}.$$

Действие оператора потенциала обменного межэлектронного взаимодействия на волновую функцию определяется как

$$I^{\text{ex}} = \langle \mathbf{l}s | V_{\text{ex}}^{\mathbf{m}} | \mathbf{l}s \rangle = - \sum_t \langle \mathbf{l} \mathbf{s} \mathbf{m} t | v_c | \mathbf{l} \mathbf{s} \mathbf{m} t \rangle, \quad (11)$$

где

$$\langle \mathbf{l} \mathbf{s} \mathbf{m} t | v_c | \mathbf{l} \mathbf{s} \mathbf{m} t \rangle = \int \varphi_s^*(\mathbf{r} - \mathbf{l}) \varphi_t^*(\mathbf{r}' - \mathbf{m}) v_c(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \varphi_s(\mathbf{r}' - \mathbf{l}) \varphi_t(\mathbf{r} - \mathbf{m}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}'.$$

Ортогонализационная поправка к энергии кристалла (7), линейная по \mathbf{P} , имеет вид

$$\begin{aligned} \Delta E(\mathbf{P}) = & -2 \sum_{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} (I - S)_{s's}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \varepsilon_{\mathbf{l}s} - 2 \sum_{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \langle \mathbf{l}' s' | V_0^{\mathbf{l}'} + V_{\text{ex}}^{\mathbf{l}'} | \mathbf{l}s \rangle - \\ & - 2 \sum_{\mathbf{l}s s'} P_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \left\langle \mathbf{l}s' \left| \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{l}} (V_0^{\mathbf{m}} + V_{\text{ex}}^{\mathbf{m}}) \right| \mathbf{l}s \right\rangle - 2 \sum_{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \left\langle \mathbf{l}' s' \left| \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{l}, \mathbf{m} \neq \mathbf{l}'} V_0^{\mathbf{m}} + V_{\text{ex}}^{\mathbf{m}} \right| \mathbf{l}s \right\rangle, \quad (12) \end{aligned}$$

а квадратичная по \mathbf{P} –

$$\Delta E(\mathbf{P}^2) = 2 \sum_{\mathbf{l}\mathbf{l}' \mathbf{m}\mathbf{m}'} \sum_{ss' tt'} P_{ss'}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} P_{tt'}^{\mathbf{m}\mathbf{m}'} \{ 2 \langle \mathbf{l}' s' \mathbf{m}' t' | v_c | \mathbf{m} \mathbf{l} s \rangle - \langle \mathbf{l}' s' \mathbf{m}' t' | v_c | \mathbf{l} \mathbf{s} \mathbf{m} t \rangle \}. \quad (13)$$

Выражения для энергии кристалла (8)–(13) содержат различные типы многоцентровых интегралов, соответствующих различным видам межатомных сил в кристалле: слагаемое $E^{(0)}$ (8) – только парные силы, т.е. двухцентровые интегралы; поправка $\Delta E(\mathbf{P})$ (12) – как двухцентровые интегралы (первые три слагаемых в (12)), так и трехцентровые (последнее слагаемое в (12)); поправка $\Delta E(\mathbf{P}^2)$ (13) – начиная от одноцентровых ($\mathbf{l}' = \mathbf{m}' = \mathbf{l} = \mathbf{m}$) и кончая четырехцентровыми интегралами (когда все четыре узла кристалла в (13) различны).

Исследуем поведение различных слагаемых в (8)–(13) при сжатии кристалла. Следуя [8], малым параметром для оценок выберем модуль наибольшего интеграла перекрытия S (6) волновых функций электронов соседних атомов. В $E^{(0)}$ (8) встречаются двухцентровые интегралы двух типов – кулоновские $\langle \mathbf{l}s | V_{\text{en}}^{\mathbf{m}} | \mathbf{l}s \rangle$, $\langle \mathbf{l}s | V_0^{\mathbf{m}} | \mathbf{l}s \rangle$ и обменные $\langle \mathbf{l}s | V_{\text{ex}}^{\mathbf{m}} | \mathbf{l}s \rangle$. В работе [8] проведен подробный анализ всех типов встречающихся интегралов. Расчет, выполненный в [8], показал, что разложение по S для энергии $E^{(0)}$ (8) начинается с S^2 .

Ортогонализационная поправка к энергии кристалла, линейная по \mathbf{P} ($\Delta E(\mathbf{P})$ (12)) и квадратичная по \mathbf{P} ($\Delta E(\mathbf{P}^2)$ (13)), содержит произведения различных многоцентровых интегралов на элементы ортогонализирующей матрицы \mathbf{P} . Разложение элементов матрицы $\mathbf{P} = \mathbf{I} - (\mathbf{I} + \mathbf{S})^{-1}$ по степеням матрицы интегралов перекрытия \mathbf{S} имеет вид

$$P_{ss'}^{\text{II}'} = S_{ss'}^{\text{II}'} + O(S^2), \quad P_{ss'}^{\text{II}} = -(S^2)_{ss'}^{\text{II}} + O(S^3). \quad (14)$$

Наряду с главными слагаемыми, пропорциональными S и S^2 , элементы \mathbf{P} (14) содержат и высшие порядки по S . Аналогичная ситуация отмечается и во всех слагаемых в (12) и (13), поскольку они содержат матрицу \mathbf{P} . Оценим, с каких степеней S начинается разложение для каждого из этих слагаемых.

В ортогонализационной поправке $\Delta E(\mathbf{P})$ (12) встречаются следующие типы интегралов:

1) двухцентровые с $\mathbf{l} \neq \mathbf{l}'$ и $\mathbf{m} \neq \mathbf{l}'$, согласно расчетам [8] на единственной слэтеровской орбитали,

$$\langle \mathbf{l}'s' | V_0^{\mathbf{l}'} + V_{\text{ex}}^{\mathbf{l}'} | \mathbf{l}s \rangle \sim S \quad \text{и} \quad \langle \mathbf{l}s' | V_0^{\mathbf{m}} + V_{\text{ex}}^{\mathbf{m}} | \mathbf{l}s \rangle \sim S^2; \quad (15)$$

2) трехцентровые с $\mathbf{l} \neq \mathbf{l}'$, $\mathbf{m} \neq \mathbf{l}$, $\mathbf{m} \neq \mathbf{l}'$. По теореме о среднем значении

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{l}'s' | V_0^{\mathbf{m}} | \mathbf{l}s \rangle &\sim \varphi_{s'}^*(\mathbf{l}' - \mathbf{m}) \varphi_s(\mathbf{l} - \mathbf{m}) \int V_a^{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \sim S^2, \\ \langle \mathbf{l}'s' | V_0^{\mathbf{m}} | \mathbf{l}s \rangle &\sim \langle \mathbf{l}'s'mt | v_c | \mathbf{l}ms \rangle \sim S^2 / d, \end{aligned} \quad (16)$$

где $d = a\sqrt{2}$ – минимальное (между ближайшими соседями) межатомное расстояние в кристалле.

Таким образом, второе слагаемое $\Delta E(\mathbf{P})$ в (12) имеет порядок величины S^2 , третье $\sim S^4$, а четвертое $\sim S^3$. Первое слагаемое в (12) также пропорционально S^3 , поскольку квадратичные по S члены в нем взаимно сокращаются.

В ортогонализованной поправке $\Delta E(\mathbf{P}^2)$ (13) встречаются следующие типичные интегралы:

1) одноцентровые с $\mathbf{l}' = \mathbf{m}' = \mathbf{l} = \mathbf{m}$:

$$\langle \mathbf{l}s' | \mathbf{l}'t' | v_c | \mathbf{l}t \mathbf{l}s \rangle \sim \delta_{ss'} \delta_{tt'}. \quad (17)$$

Эти интегралы не зависят от межатомных расстояний в кристалле, а значит, и от давления. Однако в $\Delta E(\mathbf{P}^2)$ (13) они умножаются на произведение $P_{ss'}^{\text{II}} P_{s's'}^{\text{II}} \sim S^4$, и слагаемые с одноцентровыми интегралами в (13) также пропорциональны S^4 ;

2) двухцентровые с $\mathbf{m} \neq \mathbf{l}$:

$$\langle \mathbf{l}s'mt' | v_c | \mathbf{m}t \mathbf{l}s \rangle \sim 1/d \delta_{ss'} \delta_{tt'}, \quad (18)$$

$$\langle \mathbf{l}s' | \mathbf{l}'t' | v_c | \mathbf{l}t \mathbf{m}s \rangle \sim S/d \delta_{tt'}, \quad (19)$$

$$\langle \mathbf{l}s'mt' | v_c | \mathbf{l}t \mathbf{m}s \rangle \sim S^2/d; \quad (20)$$

3) трехцентровые с $\mathbf{l} \neq \mathbf{l}'$, $\mathbf{m} \neq \mathbf{l}$, $\mathbf{m} \neq \mathbf{l}'$:

$$\langle \mathbf{l}'s'mt' | v_c | \mathbf{m}t \mathbf{l}s \rangle \sim S/d \delta_{tt'}, \quad (21)$$

$$\langle \mathbf{l}'s'mt' | v_c | \mathbf{l}t \mathbf{m}s \rangle \sim S^2/d; \quad (22)$$

4) четырехцентровые с $\mathbf{l}' \neq \mathbf{m}' \neq \mathbf{l} \neq \mathbf{m}$:

$$\langle \mathbf{l}'s'\mathbf{m}'t' | v_c | \mathbf{m}l s \rangle \sim S^2 / d. \quad (23)$$

Здесь S – максимальный интеграл перекрытия орбиталей соседних атомов, d – минимальное межатомное расстояние в кристалле. Оценки выполнены по теореме о среднем значении с учетом того факта, что v_c – медленно меняющаяся функция по сравнению с атомными орбиталями $|\mathbf{l}s\rangle$.

Тогда выражение для энергии E_{sr} (7) электронов кристалла можно записать в виде разложения по степеням интеграла перекрытия S

$$E_{sr} = E^{(0)} + W_2 + W_3 + W_4 + W_5 + W_6. \quad (24)$$

Здесь W_2 – ортогонализационная поправка, квадратичная по S :

$$W_2 = -2 \sum_{\mathbf{l}'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{\mathbf{l}'} \langle \mathbf{l}'s' | V_0' + V_{\text{ex}}' | \mathbf{l}s \rangle - \sum_{\mathbf{l}m} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\mathbf{l}m} \langle \mathbf{l}s'\mathbf{m}t' | v_c | \mathbf{m}slt \rangle. \quad (25)$$

Поправка W_2 содержит только двухцентровые интегралы и соответствует двухчастичным взаимодействиям в кристалле. Слагаемое W_3 – поправка третьей степени по S , содержащая трехцентровые интегралы:

$$\begin{aligned} W_3 = & -2 \sum_{\mathbf{l}'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{\mathbf{l}'} (I - S)_{s's}^{\mathbf{l}'} \epsilon_{\mathbf{l}s} - 2 \sum_{\mathbf{l}'} \sum_{ss'} P_{ss'}^{\mathbf{l}'} \left\langle \mathbf{l}'s' \left| \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{l}, \mathbf{m} \neq \mathbf{l}'} (V_0^{\mathbf{m}} + V_{\text{ex}}^{\mathbf{m}}) \right| \mathbf{l}s \right\rangle - \\ & - 2 \sum_{\mathbf{l}'m} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\mathbf{l}'} P_{tt'}^{\mathbf{l}m} \langle \mathbf{l}'s'\mathbf{m}t' | v_c | \mathbf{l}s't \rangle. \end{aligned} \quad (26)$$

Слагаемое W_4 – поправка четвертой степени по S :

$$\begin{aligned} W_4 = & \sum_{\mathbf{l}} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\mathbf{l}} P_{tt'}^{\mathbf{l}} \{ 2 \langle \mathbf{l}s'\mathbf{l}t' | v_c | \mathbf{l}l s \rangle - \langle \mathbf{l}s'\mathbf{l}t' | v_c | \mathbf{l}slt \rangle \} - 2 \sum_{\mathbf{l}ss'} P_{ss'}^{\mathbf{l}} \left\langle \mathbf{l}s' \left| \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{l}} (V_0^{\mathbf{m}} + V_{\text{ex}}^{\mathbf{m}}) \right| \mathbf{l}s \right\rangle + \\ & + 2 \sum_{\mathbf{l}m} \sum_{ss'tt'} \{ P_{ss'}^{\mathbf{l}'} P_{tt'}^{\mathbf{m}m} \langle \mathbf{l}s'\mathbf{m}t' | v_c | \mathbf{m}l s \rangle + P_{ss'}^{\mathbf{m}l} P_{tt'}^{\mathbf{l}m} \langle \mathbf{l}s'\mathbf{m}t' | v_c | \mathbf{l}m s \rangle \} + \\ & + \sum_{\mathbf{l}m} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\mathbf{m}l} P_{tt'}^{\mathbf{m}l} \{ 2 \langle \mathbf{l}s'\mathbf{l}t' | v_c | \mathbf{m}t m s \rangle - \langle \mathbf{l}s'\mathbf{l}t' | v_c | \mathbf{m}sm t \rangle \} + \\ & + 4 \sum_{\mathbf{l}m} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\mathbf{m}l} P_{tt'}^{\mathbf{l}} \{ 2 \langle \mathbf{l}s'\mathbf{l}t' | v_c | \mathbf{l}m s \rangle - \langle \mathbf{l}s'\mathbf{l}t' | v_c | \mathbf{m}sl t \rangle \} + \\ & + 4 \sum_{\mathbf{l}'m} \sum_{ss'tt'} \{ P_{ss'}^{\mathbf{l}'} P_{tt'}^{\mathbf{m}m} \langle \mathbf{l}'s'\mathbf{m}t' | v_c | \mathbf{m}l s \rangle + P_{ss'}^{\mathbf{l}'} P_{tt'}^{\mathbf{l}m} \langle \mathbf{l}'s'\mathbf{m}t' | v_c | \mathbf{l}l s \rangle \} + \\ & + 2 \sum_{\mathbf{l}'m} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\mathbf{l}'} P_{tt'}^{\mathbf{l}m} \{ 2 \langle \mathbf{l}'s'\mathbf{m}t' | v_c | \mathbf{l}l s \rangle - \langle \mathbf{l}'s'\mathbf{m}t' | v_c | \mathbf{l}sl t \rangle \} + \\ & + \sum_{\mathbf{l}'m m'} \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\mathbf{l}'} P_{tt'}^{\mathbf{m}m'} \{ 2 \langle \mathbf{l}'s'\mathbf{m}'t' | v_c | \mathbf{m}l s \rangle - \langle \mathbf{l}'s'\mathbf{m}'t' | v_c | \mathbf{l}sm t \rangle \}. \end{aligned} \quad (27)$$

Она содержит одноцентровые интегралы (первое слагаемое в (27)), двух- (второе–пятое слагаемые), трех- (шестое, седьмое) и четырехцентровые (последнее слагаемое в (27)).

Поправка пятой степени по S

$$W_5 = -2 \sum_{\mathbf{l}'\mathbf{m}}' \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\mathbf{l}'} P_{tt'}^{\mathbf{m}} \langle \mathbf{l}'s'\mathbf{m}t' | v_c | \mathbf{l}smt \rangle \quad (28)$$

(штрих у знака суммы означает $\mathbf{l} \neq \mathbf{m} \neq \mathbf{l}'$) содержит только трехцентровые интегралы, а поправка шестой степени

$$W_6 = - \sum_{\mathbf{l}''\mathbf{m}}' \sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\mathbf{l}''} P_{tt'}^{\mathbf{m}} \langle \mathbf{l}''s'\mathbf{m}t' | v_c | \mathbf{l}smt \rangle \quad (29)$$

– только двухцентровые. Напомним, что каждое из слагаемых с матрицей \mathbf{P} в (25)–(29) кроме главного члена, пропорционального вышеуказанным степеням S , содержит и высшие порядки по S . Однако их вклад не дает принципиально новой зависимости энергии кристалла от давления [9].

Простая форма неэмпирических короткодействующих парных и трехчастичных межатомных потенциалов

В [8] энергия $E^{(1)}$ и потенциал V_{sr} рассчитывались в прямом пространстве со следующими приближениями (модель М2): 1) атомные орбитали на разных узлах ортогонализированы с точностью до S^2 включительно, 2) отличным от нуля считается только самый большой интеграл перекрытия $S_\delta = S_{np_z}^{\mathbf{l}} S_{np_z}^{\mathbf{l}'}$ ($n = 2, 3, 4$ и 5 для Ne, Ar, Kr и Xe), 3) из всех многоцентровых матричных элементов выделены двухцентровые и парное взаимодействия между атомами, 4) всюду применено приближение ближайших соседей. В модели М3 учтены вторые соседи.

В работе [13] потенциал короткодействующего отталкивания V_{sr} (25) рассчитывается из первых принципов в приближении Хартри–Фока и в базисе точно ортогонализированных атомных орбиталей модели М5, при этом используются таблицы атомных орбиталей Клименти–Роэтти [22].

Для парного потенциала ранее была введена простая форма

$$V_{sr} = E^{(0)} + W_2 = \left(A_4 y^4 + A_3 y^3 + A_2 y^2 + A_1 y + A_0 \right) \exp(-\alpha y), \quad (30)$$

где $y = R/R_0 - 1$.

Зависимость V_{sr} (30) от межатомного расстояния в кристалле в модели М3, как и ранее, интерполируется методом наименьших квадратов (погрешность составляет 1%). Приведем полученные нами для Ne коэффициенты A_i и α выражения (30) для модели М5: $A_4 = 24.80 \cdot 10^{-4}$, $A_3 = 11.52 \cdot 10^{-4}$, $A_2 = 2.27 \cdot 10^{-4}$, $A_1 = 0.42 \cdot 10^{-4}$, $A_0 = 0.50 \cdot 10^{-4}$ а.е., $\alpha = 13.31$.

Таблица
Зависимость наибольших двухцентровых интегралов (33), (34) от расстояния между ближайшими соседями d для неона

$\Delta V / V_0$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
d , a.u.	5.96230	5.75654	5.53491	5.29395	5.02880	4.73228	4.39306	3.99136
$1/d$	0.16772	0.17372	0.18067	0.18889	0.19885	0.21131	0.22763	0.25054
$I_1(2s2s2s2s)$, a.u.	0.16772	0.17372	0.18066	0.18890	0.19886	0.21132	0.22763	0.25054
$I_2(2p_z2p_z2p_y2p_y)$, a.u.	0.17004	0.17629	0.18356	0.19220	0.20271	0.21594	0.23341	0.25823
$I_3(2p_z2p_y2p_z2p_z)$, a.u.	0.16887	0.17500	0.18211	0.19054	0.20078	0.21362	0.23050	0.25431
$I_4(2p_z2p_y2p_z2p_y)$, a.u.	0.0001	0.0001	0.0001	0.0002	0.0002	0.0003	0.0004	0.0007
$-I_5(2p_zV_02p_z) \cdot 10^3$, a.u.	0.88270	1.15551	1.54572	2.12365	3.01876	4.48936	7.11012	12.3752
$K_1 = I_1d$	1.000020	1.000020	1.000020	1.000020	1.000019	1.000018	1.000012	0.999991
$K_2 = I_2d$	1.01380	1.01481	1.01601	1.01750	1.01939	1.02189	1.02540	1.03070
$K_3 = I_3d$	1.00609	1.00646	1.00689	1.00740	1.00801	1.00874	1.00963	1.01061
$S_1 = S_{2s2s}^{0h} \cdot 10^3$	0.58112	0.8089	1.1540	1.6962	2.5872	4.1393	7.0618	13.2133
$-S_2 = -S_{2p_z2p_z}^{0h} \cdot 10^3$	9.04209	11.15493	13.96081	17.77708	23.12229	30.89241	42.74999	62.08682
$J_1(2s2s2s2s) \cdot 10^3$, a.u.	0.23119	0.33261	0.48196	0.73126	1.15259	1.91906	3.43780	6.84432
$-J_2(2p_z2p_z2p_z2p_z) \cdot 10^3$, a.u.	3.63341	4.61337	5.96266	7.87503	10.68458	15.00849	22.08826	34.7448
$-J_3(2p_z2p_y2p_y2p_z) \cdot 10^3$, a.u.	3.18701	4.03407	5.19544	6.83325	9.22527	12.87922	18.80535	29.26121
$L_1 = J_1d / S_1$	2.33973	2.30713	2.27643	2.24274	2.2026	2.15325	2.0949	2.01956
$L_2 = J_2d / S_2$	2.39594	2.38084	2.36405	2.34523	2.32386	2.29920	2.26997	2.23372
$L_3 = J_3d / S_2$	2.10149	2.08180	2.05979	2.03492	2.00638	1.97291	1.93247	1.88111

Короткодействующее отталкивание намного быстрее, чем притяжение V_{lr} , изменяется (растет) с увеличением сжатия и становится доминирующим, тогда как роль притяжения заметна лишь при малых сжатиях, где модель V_{lr} из [6,7] работает достаточно хорошо. Именно поэтому здесь используются параметры C, β, A в V_{lr} из [6] для всего ряда КИГ.

Аналогичный подход впервые был предложен в [8] при исследовании вклада трехчастичных сил в энергию кристалла, пропорционального S^3 . В [8] слагаемое W_3 имело вид

$$W_3 = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \left(\sum_{\alpha\beta\gamma} S_{\alpha\beta}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} S_{\alpha\gamma}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \left[S_{\beta\gamma}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \varepsilon_\gamma + \int \phi_\beta^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} V_0^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \phi_\gamma^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} d\tau \right] - \right. \\ \left. - 4 \sum_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \int \phi_\beta^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} V_0^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \phi_\alpha^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} d\tau + 4 \sum_{\alpha\beta\gamma} \left| S_{\alpha\beta}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \right|^2 \int \frac{\phi_\alpha^{\mathbf{l}\mathbf{l}'}(\mathbf{r}) \phi_\beta^{\mathbf{l}\mathbf{l}'}(\mathbf{r}') \phi_\gamma^{\mathbf{l}\mathbf{l}'}(\mathbf{r}) \phi_\gamma^{\mathbf{l}\mathbf{l}'}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau' - \right. \\ \left. - \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \left[S_{\alpha\gamma}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} S_{\alpha\beta}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \int \frac{\phi_\gamma^{\mathbf{l}\mathbf{l}'}(\mathbf{r}') \phi_\delta^{\mathbf{l}\mathbf{l}'}(\mathbf{r}') \phi_\beta^{\mathbf{l}\mathbf{l}'}(\mathbf{r}) \phi_\delta^{\mathbf{l}\mathbf{l}'}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau' + \right. \right. \\ \left. \left. + 2 S_{\alpha\gamma}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} S_{\beta\delta}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \int \frac{\phi_\alpha^{\mathbf{l}\mathbf{l}'}(\mathbf{r}') \phi_\gamma^{\mathbf{l}\mathbf{l}'}(\mathbf{r}') \phi_\beta^{\mathbf{l}\mathbf{l}'}(\mathbf{r}) \phi_\delta^{\mathbf{l}\mathbf{l}'}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau' \right] \right) + O(S^4). \quad (31)$$

Это выражение можно получить из выражения (26) с учетом (14), сохраняя слагаемые в низшем порядке по интегралу перекрытия. Получим приближенную форму трехчастичного взаимодействия.

Из выражения W_3 (31) следует, что все слагаемые пропорциональны произведениям трех множителей $S_{\alpha\beta}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'}$ для трех комбинаций соседей $\mathbf{l}, \mathbf{l}', \mathbf{l}''$ по два и максимальны, если атомы $\mathbf{l}, \mathbf{l}', \mathbf{l}''$ образуют равносторонний треугольник. Это непосредственно видно для первого слагаемого в (31) с ε_λ . Интегралы во втором и пятом слагаемых рассматривались нами в [8] и были обозначены как $L_{\beta\gamma}^{\mathbf{l}\mathbf{l}''}$ и $D_{\alpha\beta}^{\mathbf{l}\mathbf{l}''}$. В четвертом и шестом слагаемых главную роль в интегралах дает область небольшого перекрытия функций, центрированных у разных узлов. Значение $1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ можно вынести за знак интеграла в соответствующих точках, после чего произведения функций дадут в интегралах величины $S_{\alpha\gamma}^{\mathbf{l}\mathbf{l}''} S_{\beta\gamma}^{\mathbf{l}\mathbf{l}''}$ и $S_{\alpha\delta}^{\mathbf{l}\mathbf{l}''} S_{\gamma\beta}^{\mathbf{l}\mathbf{l}''}$ соответственно. В четвертом слагаемом это расстояние составляет $\left| \frac{\mathbf{r}^{\mathbf{l}} + \mathbf{r}^{\mathbf{l}''}}{2} - \frac{\mathbf{r}^{\mathbf{l}'} + \mathbf{r}^{\mathbf{l}''}}{2} \right| = \frac{1}{2} |\mathbf{r}^{\mathbf{l}\mathbf{l}''}|$, а в шестом $\left| \mathbf{r}^{\mathbf{l}'} - \frac{\mathbf{r}^{\mathbf{l}} + \mathbf{r}^{\mathbf{l}''}}{2} \right|$.

Тогда выражение (31) можно представить в виде

$$W_3 = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \sum_{\alpha\beta\gamma} \left[S_{\alpha\beta}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} S_{\alpha\gamma}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} S_{\beta\gamma}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \left(\varepsilon_\gamma + \frac{8}{|\mathbf{r}^{\mathbf{l}\mathbf{l}''}|} + \frac{2}{\left| \mathbf{r}^{\mathbf{l}'} - \frac{\mathbf{r}^{\mathbf{l}} + \mathbf{r}^{\mathbf{l}''}}{2} \right|} \right) + \right.$$

$$\left. + S_{\alpha\beta}^{\text{II}'} S_{\alpha\gamma}^{\text{II}''} \left(-\frac{5}{6} L_{\beta\gamma}^{\text{I}''} - D_{\beta\gamma}^{\text{I}''} \right) - 4 S_{\alpha\beta}^{\text{II}'} \langle \text{I}'\beta | V_0^{\text{I}'} | \text{I}\alpha \rangle \right]. \quad (32)$$

Результаты расчета двухцентровых интегралов (18)–(20) для неона (с электронной структурой $1s^2 2s^2 2p^6$) даны в таблице в зависимости от относительного сжатия кристалла $\Delta V / V_0 = |V - V_0| / V_0$ и расстояния $d = a\sqrt{2}$ между ближайшими соседями. Методика расчета двухцентровых интегралов подробно описана в [8,23]. Она основана на разложении функции $1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = (r^2 + r'^2 - 2rr'\cos\gamma)^{-1/2}$ в быстросходящийся ряд по полиномам Лежандра по косинусу угла γ между векторами \mathbf{r} и \mathbf{r}' . Это позволяет свести трех- и шестимерные интегралы к двумерным, что значительно сокращает объем вычислений. На основе оценок, проведенных в [8] и [23], рассчитанные интегралы были аппроксимированы формулами

$$I_{st}^{\text{II}'} = I(s't'ts) = \langle \mathbf{0}s'\mathbf{h}t' | v_c | \mathbf{h}t\mathbf{0}s \rangle = K / d \delta_{ss'} \delta_{tt'}, \quad (33)$$

$$J_{st}^{\text{II}'} = J(s't'ts) = \langle \mathbf{0}s'\mathbf{0}t' | v_c | \mathbf{0}t\mathbf{h}s \rangle = L S_{s's}^{\mathbf{0h}} / d \delta_{tt'}. \quad (34)$$

В таблице представлены зависимости наибольших двухцентровых интегралов (33), (34) от сжатия $\Delta V / V_0$ для неона.

Коэффициенты K и L зависимости от d также приведены в таблице. Расчет показал, что эти коэффициенты являются медленно меняющимися функциями d .

Формулы (33), (34) описывают матричные элементы для базовой конфигурации атомов, когда один атом находится в начале координат, а другой расположен на оси z на расстоянии $|\mathbf{h}| = d$. Любой матричный элемент или интеграл перекрытия, соответствующий другому расположению пары атомов в кристалле, сводится путем поворота осей координат к матричному элементу (интегралу перекрытия) для данной базовой конфигурации (см. [23]).

Найденные закономерности удобно использовать для аппроксимации трех- и четырехцентровых интегралов, размерность которых невозможно понизить с помощью методики [8,23]. Такие интегралы предлагается аппроксимировать произведениями соответствующих интегралов перекрытия

$$\langle \text{I}'s'\mathbf{m}t' | v_c | \mathbf{m}t\mathbf{l}s \rangle = K \left(S_{s's}^{\text{I}'} / d \right) \delta_{tt'}, \quad (35)$$

$$\langle \text{I}'s'\mathbf{m}'t' | v_c | \mathbf{m}t\mathbf{l}s \rangle = L \left(S_{s's}^{\text{I}'} S_{t't}^{\mathbf{m}'\mathbf{m}} / d \right), \quad (36)$$

где K и L – константы или медленно меняющиеся функции межатомного расстояния в кристалле. Для оценочных расчетов их можно положить равными единице.

Используя рассчитанные двухчастичные интегралы I (33), J (34) (в выражении (32) $\alpha = \beta = \gamma = z$, $L = I_5$, $D = J_2$ из таблицы) и трехчастичный по

приближенной форме (35), мы можем W_3 привести к виду, полученному в работе [20]:

$$W_3 = - \sum_{\Pi''} \left(S(\mathbf{r}^{\Pi''}) \right)^2 f \left(\left| \mathbf{r}^{\Pi'} - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{\Pi''} \right| \right), \quad f \left(\left| \mathbf{r}^{\Pi'} - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{\Pi''} \right| \right) = \frac{S \left(\left| \mathbf{r}^{\Pi'} - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{\Pi''} \right| \right)}{\left| \mathbf{r}^{\Pi'} - \frac{1}{2} \mathbf{r}^{\Pi''} \right|}, \quad (37)$$

где $S = S_{zz}^{\Pi'}$ – наибольший из интегралов перекрытия.

Заметим, что предложенный здесь анализ зависимости интегралов, входящих в W_3 (31) и (32), от сжатия на основе проведенных расчетов позволил уточнить зависимость трехчастичного взаимодействия W_3 от межатомного расстояния d как $W_3 \sim |S|^3 / d$, в отличие от $W_3 \sim |S|^3$ [8], что существенно для исследования свойств напряженных кристаллов.

Заключение

На рисунке [24–27] приведены наши короткодействующие потенциалы: двух- V_{sr} и трехчастичный W_3 , а также лучшие эмпирические потенциалы в зависимости от межатомного расстояния $d = a\sqrt{2}$, где a – половина ребра куба (см. [27] и ссылки там).

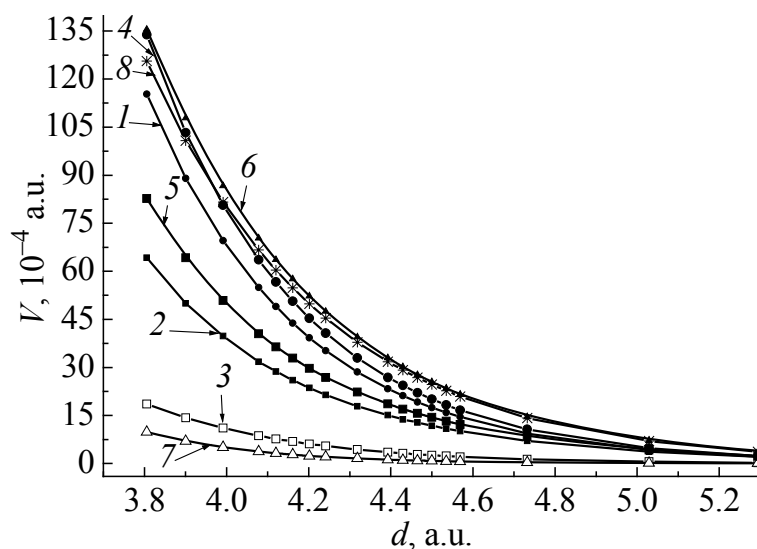


Рис. Межатомные короткодействующие потенциалы Ne: 1 – наш парный потенциал $V_{sr}(S^2)$, рассчитанный в приближении; 2 – расчет $V_{sr}(S^n)$ с учетом всего ряда по S ; 3 – наш трехчастичный потенциал W_3 (37); 4 и 5 – суммарные потенциалы $V_{sr}(S^2) + W_3$ и $V_{sr}(S^n) + W_3$ соответственно; 6 – короткодействующая часть парного потенциала Азиза–Слэймана (Aziz–Slaman) U_p [24,25]; 7 – короткодействующая часть трехчастичного потенциала Слэтера–Кирквуда (Slater–Kirkwood) $|U_{tr}| = A \exp[-\alpha_{tr}(3a\sqrt{2})] \left(1 + 3 \cos^3 \frac{\pi}{3} \right)$ [26]; 8 – суммарный потенциал $U_p - |U_{tr}|$

Как видно из рисунка, наш парный потенциал $V_{sr}(S^2)$, рассчитанный на атомных орбиталях, ортогонализованных на разных узлах с точностью S^2 (кривая 1), достаточно хорошо согласуется с лучшим парным эмпирическим потенциалом Азиза–Слэймана [24,25] (кривая 6). Наш суммарный потенциал $V_{sr}(S^2) + W_3$ (кривая 4) и суммарный эмпирический потенциал (кривая 8) еще лучше согласуются между собой.

Представленное в работе исследование многочастичного взаимодействия касается только короткодействующего отталкивания. Как уже указывалось ранее [19,20], следует учитывать также трехчастичное дальноедействие Аксильруда–Теллера, взаимное деформирующее действие электронных оболочек атомов в дипольном и квадрупольном приближениях и др.

Таким образом, предложенная простая форма трехчастичного взаимодействия W_3 на основе *ab initio* расчетов короткодействующего отталкивания в рамках метода Хартри–Фока не содержит ни подгоночных, ни вариационных параметров. Расчеты упругих свойств КИГ в зависимости от давления, в частности отклонения от соотношения Коши, будут представлены в следующей работе.

В заключение авторы выражают благодарность аспиранту Н.В. Кузовому за уточнение некоторых расчетов в таблице.

1. M. Ross, H.K. Mao, P.M. Ball, J.A. Xu, J. Chem. Phys. **85**, 1028 (1986).
2. A.L. Ruoff, H. Xia, Q. Xia, Rev. Sci. Instrum. **63**, 4342 (1992).
3. A.L. Ruoff, C.O. Rodriguez, N.E. Christensen, Phys. Rev. **B58**, 2998 (1998).
4. P. Vinet, J.H. Rose, J. Ferrante, L.R. Smith, J. Phys.: Condens. Matter **1**, 1941 (1989).
5. J. Hama, K. Suito, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 67 (1996).
6. В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, ФТТ **23**, 1581 (1981).
7. В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, ФНТ **8**, 94 (1982).
8. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **17**, 102 (1975).
9. В.Г. Баряхтар, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Ю.В. Еремейченкова, ФТТ **40**, 1464 (1998).
10. Ю.В. Еремейченкова, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, ТМФ **106**, 498 (1996).
11. Е.П. Троицкая, Ю.В. Еремейченкова, Е.В. Зароченцев, ФТВД **5**, № 4, 5 (1995).
12. Е.П. Троицкая, Дисс. ... докт. физ.-мат. наук, Киев (1987).
13. Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, ФТТ **43**, 1292 (2001).
14. Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Ю.В. Еремейченкова, А.В. Чайка, В.В. Чабаненко, ФТВД **10**, № 2, 7 (2000).
15. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **13**, 1135 (1971).
16. К.Б. Толпыго, ЖЭТФ **30**, 497 (1950).
17. К.Б. Толпыго, УФЖ **4**, 72 (1959).

18. В.Г. Барьяхтар, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троїцька, Методи чисельної фізики в теорії твердого тіла. Атомні властивості металів, Наукова думка, Київ (1990).
19. К.Б. Толыго, Е.П. Троїцька, УФЖ **19**, 428 (1974).
20. К.Б. Толыго, Е.П. Троїцька, ФТТ **16**, 795 (1974).
21. И.В. Абаренков, И.М. Антонова, В.Г. Барьяхтар, В.Л. Булатов, Е.В. Зароченцев, Методи чисельної фізики в теорії твердого тіла. Електронна структура ідеальних і дефектних кристалів, Наукова думка, Київ (1991).
22. F. Clementi, C. Roetti, Roothaan-Hartree-Fock atomic wave functions. At. Data Nucl. Data Table **14**, 3–4 (1974).
23. Ю.В. Еремейченкова, Е.П. Троїцька, А.В. Чайка, ФТВД **9**, № 3, 20 (1999).
24. R.A. Aziz and M.J. Slaman, Chem. Phys. **130**, 187 (1989).
25. M.M. Neuman and M. Zoppi, Phys. Rev. **62**, 41 (2000).
26. I.F. Silvera and V.V. Goldman, J. Chem. Phys. **69**, 4209 (1978).
27. Yu.A. Freiman and S.M. Tretyak, Fiz. Nizk. Temp. **33**, 719 (2007).

О.П. Троїцька, В.В. Чабаненко, І.В. Жихарев, Є.Є. Горбенко, К.О. Пилипенко

AB INITIO ТЕОРІЯ БАГАТОЧАСТКОВОЇ ВЗАЄМОДІЇ В КОРОТКОДІЮЧОМУ ПОТЕНЦІАЛІ ВІДШТОВХУВАННЯ

Досліджено короткодійні багаточасткові сили, що обумовлені перекриттям електронних оболонок атомів. Вимога ортогональності хвильових функцій сусідніх атомів кристала призводить до появи доданків у потенціальній енергії, які залежать від координат трьох, чотирьох і т.д. найближчих атомів. Отримано вираз для енергії електронної підсистеми кристала в наближенні Хартрі–Фока в базисі атомних орбіталей, що точно ортогоналізовані на різних вузлах кристалу. Наведений аналіз поведінки внесків двох-, трьохатомних і т.д. взаємодій у енергію кристалу при його стисненні. Обчислюється з перших принципів короткодійний трьохчастковий потенціал та пропонується його проста форма. Остаточний запропонований неемпіричний короткодійний потенціал (двохчастковий плюс трьохчастковий) добре узгоджується з кращими емпіричними потенціалами.

Ключові слова: кристали інертних газів, багаточасткова взаємодія, високий тиск, енергія кристала, короткодійне відштовхування, співвідношення Коші

Е.Р. Troitskaya, В.В. Chabanenko, І.В. Zhikharev, І.Є. Gorbenko, К.О. Pylypenko

AB INITIO THEORY OF MANY-BODY INTERACTION IN SHORT-RANGE REPULSIVE POTENTIAL

The short-range many-body forces induced by the overlapping of electronic shells of the atoms are investigated. The requirement of the wave-function orthogonality for neighbour atoms of the crystal results in origination of potential-energy components dependent on the coordinates of three, four, etc., nearest atoms. An expression has been derived for the energy of electron subsystem within the Hartree–Fock approximation in the basis of atomic orbitals exactly orthogonalized at different sites of the crystal. The behavior of

contributions from the two-, three-atomic, etc., interactions to the energy of composed crystal is analyzed. The three-particle short-range potential is calculated from the first principles and here its simple form is proposed. As a result, the given nonempirical short-range potential (two-body plus three-body) agrees well with the best empirical potentials.

Keywords: rare-gas crystals, many-body interaction, high pressure, crystal's energy, short-range repulsion, Cauchy relation

Fig. Interatomic short-range potentials of Ne: 1 – paired potential $V_{sr}(S^2)$ calculated in our paper within the S^2 approximation; 2 – calculation of $V_{sr}(S^n)$ in view of the whole series with respect to S ; 3 – our three-body potential W_3 (37); 4 and 5 – compound action potentials $V_{sr}(S^2) + W_3$ and $V_{sr}(S^n) + W_3$, respectively; 6 – short-range part of paired Aziz–Slaman potential U_p [24,25]; 7 – short-range part of three-body Slater–Kirkwood $|U_{tr}| = A \exp[-\alpha_{tr}(3a\sqrt{2})] \left(1 + 3 \cos^3 \frac{\pi}{3}\right)$ [26]; 8 – compound action potential $U_p - |U_{tr}|$

PACS: 64.90.-i, 81.40.Vw, 82.80.Ch

Г.В. Букин¹, С.А. Терехов¹, А.В. Gaspar², J.A. Real², Г.Г. Левченко¹

ПЕРЕХОД ВЫСОКИЙ СПИН–НИЗКИЙ СПИН
В МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ 2D-ГОФМАНОВСКОГО
ТИПА $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{M}(\text{CN})_4$ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: levch@levch.fti.ac.donetsk.ua

²Institut de Ciència Molecular/Departament de Química Inorgànica Universitat de València
Valencia, Spain
E-mail: jose.a.real@uv.es

Статья поступила в редакцию 18 ноября 2009 года

Методом анализа поглощения видимого света исследованы индуцированные внешним гидростатическим давлением при комнатной температуре переходы высокий спин–низкий спин (HL-переходы) ионов двухвалентного железа в высокомолекулярных 2D-соединениях с общей формулой $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ (3-Fpy – галогенные производные пиридина, M^{II} – допирующие металлы Ni, Pt). Установлено, что с увеличением радиуса иона допирующего металла растет давление перехода. Проведен сравнительный анализ параметра взаимодействия высоко- и низкоспиновых комплексов, определенного из экспериментов по изучению HL-переходов, температурно-индуцированных под давлением и индуцированных давлением при постоянной температуре. Анализ указывает на одинаковый тип взаимодействия спин-активных комплексов при HL-переходах, индуцируемых различными способами.

Ключевые слова: магнитные материалы, высокие давления, фазовый переход, спиновый переход, комплексные соединения

Введение

В последнее время широко исследуются металлоорганические координационные соединения с переходом между высоко- и низкоспиновым состояниями, являющимися стабильными при определенных физических условиях. Это связано с перспективой их применения в устройствах записи и хранения информации на молекулярном уровне. В соединениях с ионами переходных металлов изменение электронных уровней при спиновом переходе (СП) приводит к изменению цвета комплекса. Данный эффект позволяет проводить исследования переходов методами абсорбционной спектроскопии [1,2].

Изучение свойств координационных соединений с НЛ-переходом расширяет представления о фазовых превращениях. Возникает необходимость количественного определения изменения энтальпии, энтропии, упругой энергии, энергии взаимодействия комплексных молекул между собой и с кристаллической решеткой. Это становится возможным при использовании таких внешних воздействий, как давление P и температура T . Гидростатическое давление позволяет изменять внутри- и межмолекулярные расстояния, меняя тем самым величину и симметрию кристаллического поля, и выяснять их роль и участие при СП. От температуры зависит заселенность электронных уровней центрального иона и его спиновое состояние.

В литературе имеется широкий спектр исследований, представляющих собой изучение совместного влияния на СП давления и температуры. Они проводились путем изучения влияния давления на температурно-индуцированный НЛ-переход [3–12]. Дополнительную и важную информацию можно получить из индуцированных давлением НЛ-переходов при постоянной (комнатной) температуре. Но кроме исследований в работе [5] и выполненных Дрикамером [13–15] в 80-х гг. прошлого века, в которых не были получены завершённые индуцированные давлением НЛ-переходы, других публикаций не было. Это объяснялось отсутствием удобного метода измерения. После использования для этих целей оптического метода регистрации перехода [16] в широком диапазоне давлений появились работы по индуцированию давлением НЛ-переходов с гистерезисом [17,18]. При этом впервые появилась возможность сопоставить энергию взаимодействия комплексных молекул с шириной перехода под давлением. Для более ясного понимания влияния давления и температуры на НЛ-переход необходимо провести измерения на определенном классе соединений, имеющих общие характеристики.

Цель работы – экспериментальное исследование влияния давления на спиновое состояние ионов Fe^{2+} в 2D-координационных полимерах с общей формулой $[\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{M}(\text{CN})_4]$ (где 3-Fpy – фторпроизводная пиридина; $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}$) и проведение сравнительного анализа параметра взаимодействия высоко- и низкоспиновых комплексов между собой, полученного из экспериментов по изучению НЛ-переходов, температурно-индуцированных под давлением и индуцированных давлением при постоянной (комнатной) температуре.

Эксперимент

Исследуемые образцы в виде тонкого слоя микрокристаллов помещали в твердотельную оптическую камеру высокого давления [19]. Измерения проводили при температуре $T = 297$ К. Давление увеличивали дискретно от атмосферного до 0.931 ГПа. Спектры поглощения образцов регистрировали при фиксированном внешнем давлении с помощью спектрографа PGS-2 производства Carl Zeiss и документировали при помощи персонального компьютера.

На рис. 1, 2 приведены спектры поглощения соединений при дискретном повышении (а) и понижении (б) давления. Из рисунков видно подобие спектров

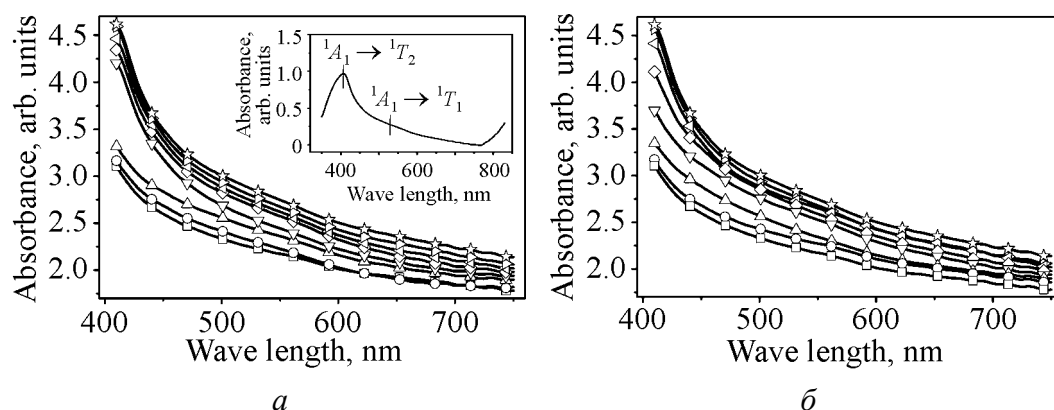


Рис. 1. Спектры поглощения $\text{Fe(3-Fpy)}_2\text{Ni(CN)}_4$ при дискретном повышении (а) и понижении (б) давления, GPa: а: $\square - 10^{-4}$, $\circ - 0.247$, $\triangle - 0.333$, $\nabla - 0.427$, $\diamond - 0.488$, $\triangleleft - 0.614$, $\triangleright - 0.775$, $\star - 0.931$; б: $\square - 10^{-4}$, $\circ - 0.123$, $\triangle - 0.225$, $\nabla - 0.304$, $\diamond - 0.393$, $\triangleleft - 0.505$, $\triangleright - 0.727$, $\star - 0.931$. На вставке изображен спектр пропускания соединения при давлении 0.931 GPa во всей области спектральной чувствительности экспериментальной установки от 330 до 840 nm

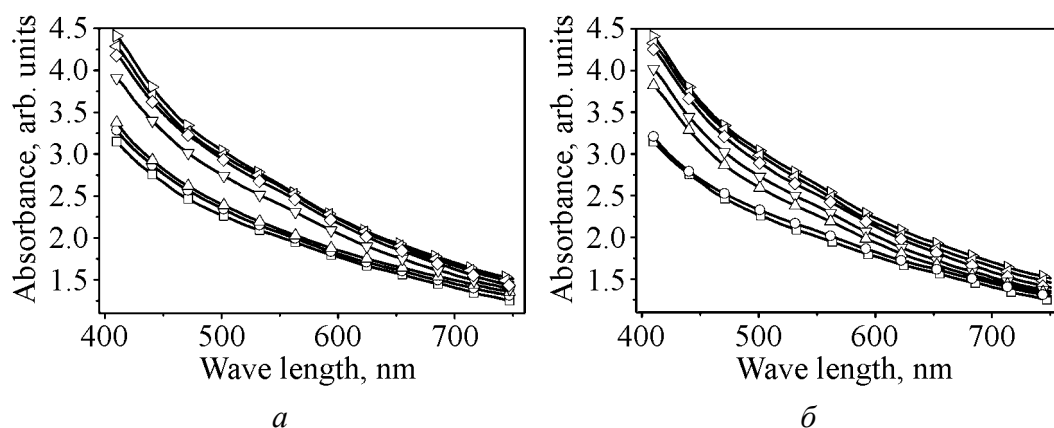


Рис. 2. Спектры поглощения $\text{Fe(3-Fpy)}_2\text{Pt(CN)}_4$ при дискретном повышении (а) и понижении (б) давления, GPa: а: $\square - 10^{-4}$, $\circ - 0.130$, $\triangle - 0.242$, $\nabla - 0.353$, $\diamond - 0.477$, $\triangleleft - 0.719$, $\triangleright - 0.878$; б: $\square - 10^{-4}$, $\circ - 0.177$, $\triangle - 0.261$, $\nabla - 0.302$, $\diamond - 0.366$, $\triangleleft - 0.700$, $\triangleright - 0.878$

поглощения соединений, что говорит о близости их электронных структур. Изменение оптической плотности от величины приложенного давления соответствует динамике протекания НЛ-переходов ионов Fe^{2+} в исследуемых комплексах.

Анализ спектров поглощения этих соединений при увеличении и уменьшении давления позволяет сделать вывод об обратимости НЛ-переходов, индуцированных давлением при комнатной температуре.

При повышении давления соединения демонстрируют прямые переходы из высоко- в низкоспиновое состояние, а при сбросе давления наблюдаются обратные переходы из низко- в высокоспиновое состояние. Давления переходов $P_{1/2}$ при увеличении ($P_{1/2}^{\uparrow}$) и уменьшении ($P_{1/2}^{\downarrow}$) давления определяли при равновес-

ной концентрации низко- (γ_{LS}) и высокоспиновой (γ_{HS}) фаз, т.е. $\gamma_{HS} = \gamma_{LS} = 1/2$. СП происходят достаточно резко с гистерезисом шириной $\Delta P_{1/2} = P_{1/2}^{\uparrow} - P_{1/2}^{\downarrow}$ при давлениях $P_{1/2} = \frac{P_{1/2}^{\uparrow} + P_{1/2}^{\downarrow}}{2}$.

Исследование зависимости количества низкоспиновой фазы от давления проводили на полосе поглощения, связанной с разрешенным по спину $d-d$ -переходом ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ ионов Fe^{2+} в низкоспиновом состоянии [20] в области длин волн, где изменение оптической плотности пропорционально γ_{LS} . Как известно [1,17,18], при переходе ионов Fe^{2+} в низкоспиновое состояние вместе с полосой поглощения перехода ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ возникает полоса поглощения, связанная с разрешенным по спину $d-d$ -переходом ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$. На вставке рис. 1,а отчетливо видно, что в исследуемых соединениях полоса поглощения перехода ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$ с максимумом около 400 nm имеет большую интенсивность, по сравнению с интенсивностью полосы поглощения перехода ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ с максимумом около 530 nm. В область максимальной спектральной чувствительности экспериментальной установки (400–750 nm) менее интенсивная полоса поглощения попадает полностью, а более интенсивная – находится на границе этой области, где измерения оптической плотности имеют большую погрешность и обычно не используются. В этом случае наиболее точно рассчитать долю низкоспиновой фазы в соединениях при фиксированном давлении можно по интегральным значениям оптических плотностей в области максимальной спектральной чувствительности, где присутствуют обе полосы поглощения. Полученные таким образом зависимости доли низкоспиновой фазы от давления приведены на рис. 3.

Параметры индуцированных давлением переходов при постоянной температуре и атомные радиусы R_a допирующих металлов сведены в табл. 1. Из таблицы видно, что с увеличением атомного радиуса допирующего металла давление перехода уменьшается. Это соответствует росту положительного

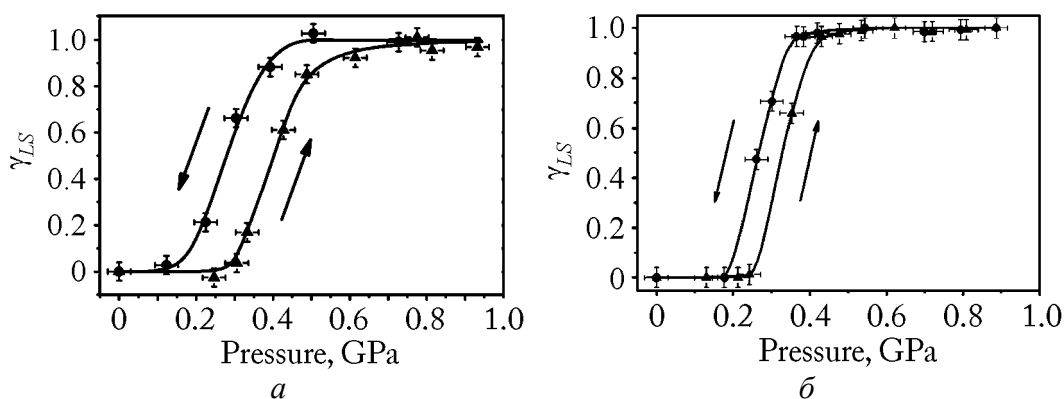


Рис. 3. Зависимости доли высокоспиновой фазы от давления соединений: *а* – $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$, *б* – $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Pt}(\text{CN})_4$. Для наглядности переходов сплошные линии проведены от руки

«внутреннего» давления в комплексе с увеличением атомного радиуса допирующего металла. Наличие пьезогистерезисов с шириной порядка 0.1 GPa говорит о сильных кооперативных взаимодействиях, являющихся следствием сильных координационных связей.

Таблица 1

Параметры индуцированных давлением переходов при постоянной температуре и атомные радиусы допирующих металлов

Соединение	$R_a, \text{\AA}$	$P_{1/2}^{\uparrow}$	$P_{1/2}^{\downarrow}$	$P_{1/2}$	$\Delta P_{1/2}$
		GPa			
$\text{Fe(3-Fpy)}_2\text{Ni(CN)}_4$	1.62	0.3839	0.2865	0.3352	0.0974
$\text{Fe(3F-py)}_2\text{Pt(CN)}_4$	1.83	0.3414	0.2717	0.3041	0.0697

Температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости при различных фиксированных внешних давлениях были получены на микрокристаллических образцах в области температур от 5 до 300 К в магнитном поле напряженностью 1 Т. При нагревании соединения имеют завершённые прямые переходы из высоко- в низкоспиновое состояние, а при охлаждении – завершённые обратные переходы из низко- в высокоспиновое состояние [22].

Параметры температурно-индуцированных переходов под давлением для исследуемых соединений представлены в табл. 2. Из таблицы видно, что с увеличением приложенного давления растёт температура перехода. Для обоих соединений температура и давление переходов, индуцированных давлением при комнатной температуре, и температурно-индуцированных переходов под давлением совпадают.

Таблица 2

Параметры температурно-индуцированных переходов под давлением

Параметры	$\text{Fe(3-Fpy)}_2\text{Ni(CN)}_4$				$\text{Fe(3-Fpy)}_2\text{Pt(CN)}_4$		
$P, \text{ GPa}$	10^{-4}	0.25	0.30	0.50	10^{-4}	0.16	0.30
$T_{1/2}^{\downarrow}, \text{ K}$	206.46	217.71	277.61	323.5	213.42	213.65	322.66
$T_{1/2}^{\uparrow}, \text{ K}$	232.95	251.16	304.56	–	237.21	249.17	343.25
$\Delta T_{1/2}, \text{ K}$	26.49	33.45	26.95	–	23.79	35.52	20.59
$T_{1/2}, \text{ K}$	219.71	234.44	291.09	–	225.32	231.41	332.96

Обсуждение

Впервые термодинамика индуцированного давлением СП при постоянной температуре была рассмотрена в [23], где свободная энергия Гиббса имеет вид

$$G = H - TS + PV, \quad (1)$$

где H – энтальпия, T – температура, S – энтропия, P – давление, V – объём.

В случае систем, содержащих низко- и высокоспиновые комплексы, влияние давления и температуры на HL-переход описывается с использованием уравнения для потенциала Гиббса в виде [24,25]:

$$G(\gamma_{HS}, T, P) = (1 - \gamma_{HS})G_{LS}(P, T) + \gamma_{HS}G_{HS}(P, T) + P\Delta V_{HL} + G_{\text{int}} - TS_{\text{mix}}, \quad (2)$$

где G_{LS} , G_{HS} – потенциалы Гиббса низко- и высокоспиновых фаз системы с не взаимодействующими комплексами; γ_{HS} – приведенная доля высокоспиновых комплексов в системе; ΔV_{HL} – изменение объема при HL-переходе; S_{mix} – энтропия перемешивания, $S_{\text{mix}} = -k_B[\gamma_{HS} \ln(\gamma_{HS}) + (1 - \gamma_{HS}) \ln(1 - \gamma_{HS})]$; G_{int} – энергия взаимодействия спин-активных комплексов.

С изменением давления скорость изменения температуры перехода при атмосферном давлении имеет линейный характер и, например, в работах [12, 26] описывается выражением Клаузиуса–Клапейрона, которое характеризует фазовые переходы I рода:

$$dT_{1/2}/dP = \Delta V_{HL} / \Delta S. \quad (3)$$

В экспериментах по изучению температурно-индуцированных переходов наблюдается изменение температуры перехода при изменении внешнего давления, однако скорость ее изменения имеет явно нелинейный характер (см. табл. 2).

При индуцировании температурой HL-перехода под давлением с ее изменением происходит изменение энтропии и энтальпии системы. Изменение внешнего давления приводит к изменению энергии взаимодействия комплексов, которая зависит и от температуры. Для учета этих изменений энергия взаимодействия комплексов в системе, входящая в уравнение для потенциала Гиббса (2), представлена выражением [24]:

$$G_{\text{int}} = \Delta_{\text{elast}}\gamma_{HS} - \Gamma(\gamma_{HS})^2, \quad (4)$$

где Γ – параметр взаимодействия высоко- и низкоспиновых комплексов между собой; Δ_{elast} – энергия упругого взаимодействия комплексов из-за деформации кристаллической решетки.

Тогда из уравнения для потенциала Гиббса (2) скорость изменения температуры перехода при изменении давления будет иметь вид [27]:

$$dT_{1/2}/dP = (\Delta V_{HL} + d(\Delta_{\text{elast}} - \Gamma)/dP) / \Delta S. \quad (5)$$

Для анализа энергии взаимодействия (4) необходимо из экспериментальных данных температурно-индуцированных переходов под давлением определить Δ_{elast} и Γ .

Приравняв к нулю производную потенциала Гиббса (2) по параметру порядка, которым является доля высокоспиновой фазы ($\partial G(\gamma_{HS}, T, P) / \partial \gamma_{HS} = 0$), получим уравнение равновесия двух спиновых состояний:

$$\Delta H_{HL}(T) - T\Delta S_{HL} + P\Delta V_{HL} + \Delta_{\text{elast}} - 2\gamma_{HS}\Gamma - k_B T \ln \left(\frac{1 - \gamma_{HS}}{\gamma_{HS}} \right) = 0. \quad (6)$$

Из уравнения равновесия (6) связь между температурой и долей высокоспиновой фазы будет

$$T(\gamma_{HS}) = \frac{\Delta H_{HL}(T) + \Delta_{\text{elast}} + P\Delta V_{HL} - 2\gamma_{HS}\Gamma}{k_B \ln\left(\frac{1-\gamma_{HS}}{\gamma_{HS}}\right) + \Delta S_{HL}}. \quad (7)$$

Тогда интересующие нас параметры Δ_{elast} и Γ можно получить подгонкой уравнения (7) к экспериментальной кривой $\gamma_{HS}(T)$ (табл. 3).

Таблица 3

Параметры Δ_{elast} и Γ температурно-индуцированных HL-переходов под давлением

Соединение	P, GPa	Δ_{elast}	Γ
		К	
Fe(3-Fpy) ₂ Pt(CN) ₄	10 ⁻⁴	25.26	734.89
	0.16	-318.98	851.33
	0.30	417.73	953.92
Fe(3-Fpy) ₂ Ni(CN) ₄	10 ⁻⁴	31.99	736.22
	0.25	-464.27	827.75
	0.30	-7.697	907.02

Экспериментальные значения скорости изменения температуры перехода при изменении давления $(dT_{1/2}/dP)_{\text{exp}}$ и найденные из выражения Клаузиуса–Клапейрона (3), а также рассчитанные с использованием полученных Δ_{elast} и Γ по выражению (5) для сравнения приведены в табл. 4. Из таблицы видно, что скорость изменения температуры перехода при изменении величины приложенного давления качественно отображается выражением (5) с использованием Δ_{elast} и Γ , определенных из экспериментальных данных температурно-индуцированных HL-переходов под давлением. Таким образом, для данной серии соединений использование выражения (5) лучше согласуется с экспериментальными данными температурно-индуцированных HL-переходов под давлением, чем использование выражения Клаузиуса–Клапейрона (3).

Таблица 4

Результаты расчета скорости изменения температуры перехода при изменении давления

Соединение	ΔP , GPa	$(dT_{1/2}/dP)_{\text{exp}}$	$\Delta V/\Delta S$	$(\Delta V + d(\Delta_{\text{elast}} - \Gamma)/dP)/\Delta S$
		10 ⁻⁸ ·(K/Pa)		
Fe(3-Fpy) ₂ Pt(CN) ₄	0.16	3.80625	0.23868	-2.23561
	0.30	35.88000	0.23868	29.11026
Fe(3-Fpy) ₂ Ni(CN) ₄	0.25	5.89200	0.25011	37.97754
	0.30	23.79333	0.25011	18.33757

Для HL-переходов, индуцированных давлением при постоянной температуре, уравнение равновесия двух спиновых состояний имеет вид

$$\Delta H_{HL}(P) - T\Delta S_{HL} + P\Delta V_{HL} - 2\gamma_{HS}\Gamma - k_B T \ln\left(\frac{1-\gamma_{HS}}{\gamma_{HS}}\right) = 0, \quad (8)$$

где $\Delta H(P)$ – изменение энтальпии при изменении давления, содержащее в себе изменение упругой энергии.

Уравнение (8) позволяет также определить связь между давлением и долей высокоспиновой фазы в соединениях:

$$P(\gamma_{HS}) = \frac{T \left[k_B \ln\left(\frac{1-\gamma_{HS}}{\gamma_{HS}}\right) + \Delta S_{HL} \right] - \Delta H_{HL}(P) + 2\gamma_{HS}\Gamma}{\Delta V_{HL}}. \quad (9)$$

В первом приближении, считая, что ΔV_{HL} и ΔS_{HL} определяются только изменением спиновых состояний ионов Fe^{2+} , их можем взять из температурно-индуцированных HL-переходов при атмосферном давлении [22]. Для соединения $\text{Fe(3-Fpy)}_2\text{Ni(CN)}_4$ $\Delta S = 87.4 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$ и $\Delta V = 36.30085 \text{ \AA}^3$, а для соединения $\text{Fe(3-Fpy)}_2\text{Pt(CN)}_4$ $\Delta S = 91.7 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$ и $\Delta V = 36.3458 \text{ \AA}^3$. Тогда $\Delta H(P)$ и Γ для индуцированных давлением HL-переходов при постоянной температуре можно получить подгонкой уравнения (9) к экспериментальной кривой $\gamma_{HS}(P)$ (табл. 5).

Таблица 5

Параметры $\Delta H(P)$ и Γ для индуцированных давлением HL-переходов при комнатной температуре

Соединение	$\Delta H(P)$	Γ
	К	
$\text{Fe(3-Fpy)}_2\text{Pt(CN)}_4$	14.07	816.69
$\text{Fe(3-Fpy)}_2\text{Ni(CN)}_4$	-71.69	952.60

Хорошее совпадение числовых значений параметра взаимодействия высоко- и низкоспиновых комплексов, полученных из двух типов экспериментов, указывает на то, что HL-переходы, температурно-индуцированные под давлением и индуцированные давлением при постоянной температуре, определяются одним и тем же типом взаимодействия комплексов. При температурно-индуцированных HL-переходах под давлением изменение энергии упругого взаимодействия комплексов из-за деформации кристаллической решетки происходит вследствие изменения как температуры, так и давления. А при HL-переходах, индуцированных давлением при постоянной температуре, ее изменение происходит только за счет изменения внешнего давления. Поэтому сравнение энергии упругого взаимодействия комплексов из-за деформации кристаллической решетки в различных типах экспериментов не представляется возможным.

Заключение

В данной работе были проведены экспериментальные исследования влияния давления на спиновое состояние ионов Fe^{2+} в двух изоструктурных соединениях с общей формулой $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{M}(\text{CN})_4$, допированных ионами металлов ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}$) с различными атомными радиусами.

Установлено, что с увеличением радиуса иона допирующего металла понижается давление НЛ-перехода, что интерпретируется как возрастание «внутреннего» давления в исследуемых комплексных соединениях.

Для $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ и $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ температура и давления переходов, индуцированных давлением при постоянной температуре, совпадают с температурой переходов и давлениями температурно-индуцированных переходов под давлением.

Проведен сравнительный анализ параметра взаимодействия высоко- и низкоспиновых комплексов, определенного из экспериментов по изучению НЛ-переходов, температурно-индуцированных под давлением и индуцированных давлением при постоянной температуре. Анализ указывает на одинаковый тип взаимодействия спин-активных комплексов при НЛ-переходах, индуцируемых различными способами.

1. A. Hauser, Adv. Polym. Sci. **233**, 49 (2004).
2. V. Niel, A.L. Thompson, A.E. Goeta, C. Enachescu, A. Hauser, A. Galet, M.C. Munoz, J.A. Real, Chem. Eur. J. **11**, 2047 (2005).
3. E. König, G. Ritter, S.K. Kulshreshtha, J. Waigel, H.A. Goodwin, Inorg. Chem. **23**, 1896 (1984).
4. E. König, G. Ritter, H. Grünsteudel, J. Dengler, J. Nelson, Inorg. Chem. **33**, 837 (1994).
5. T. Granier, B. Gallois, J. Gaultier, J.-A. Real, J. Zarembowitch, Inorg. Chem. **32**, 5305 (1993).
6. V. Ksenofontov, H. Spiering, A. Schreiner, G. Levchenko, H.A. Goodwin, P. Gülich, J. Phys. Chem. Solids **60**, 393 (1999).
7. A. Galet, A.B. Gaspar, M.C. Munoz, G.V. Bukin, G. Levchenko, J.A. Real, Adv. Mater. **17**, 2949 (2005).
8. J.A. Real, A.B. Gaspar, V. Niel, M.C. Munoz, Coord. Chem. Rev. **236**, 121 (2003).
9. V. Ksenofontov, A.B. Gaspar, G. Levchenko et al., J. Phys. Chem. **B108**, 7723 (2004).
10. G.G. Levchenko, V. Ksenofontov, A.V. Stupakov et al., Chem. Phys. **277**, 125 (2002).
11. A.B. Gaspar, G. Agusti, C.J. Martinez, G.G. Levchenko, J.A. Real, Inorg. Chim. Acta **358**, 4089 (2005).
12. A. Galet, A.B. Gaspar, M.C. Munoz et al., Inorg. Chem. **45**, 9670 (2006).
13. H.G. Drickamer, C.W. Frank, C.P. Slichter, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **69**, 933 (1972).
14. D.C. Fisher, H.G. Drickamer, J. Chem. Phys. **54**, 4825 (1971).

15. C.B. Barger, H.G. Drickamer, J. Chem. Phys. **55**, 3471 (1971).
16. Г.В. Букин, Г.Г. Левченко, Ana Galet, Jose A. Real, ФТВД **16**, № 1, 51 (2006).
17. Г.В. Букин, Г.Г. Левченко, A. Gaspar, J.A. Real, ФТВД **17**, № 4, 12 (2007).
18. Г.Г. Левченко, Г.В. Букин, А.Б. Гаспар, Дж.А. Реал, ЖФХ **83**, 1085 (2009).
19. В.А. Волошин, А.И. Касьянов, ПТЭ **5**, 170 (1982).
20. J. Jęć, R. Hinek, S.C. Capelli, A. Hauser, Inorg. Chem. **36**, 3080 (1997).
21. T. Granier, B. Gallois, J. Gaultier, J.A. Real, Inorg. Chem. **32**, 5305 (1993).
22. V. Martinez, A.B. Gaspar, M.C. Munoz, G.V. Bukin, G. Levchenko, J.A. Real, Chem. Eur. J. **15**, 10960 (2009).
23. C.P. Slichter, H.G. Drickamer, J. Chem. Phys. **56**, 2142 (1972).
24. C.P. Köhler, R. Jakobi, E. Meissner, L. Wiehl, H. Spiering, P. Gülich, J. Phys. Chem. Solids **51**, 239 (1990).
25. H.G. Drickamer, V.C. Bastron, D.C. Fisher, D.C. Grenoble, J. Solid State Chem. **2**, 94 (1970).
26. V. Ksenofontov, A.B. Gaspar, P. Gülich, Top Curr Chem. **235**, 23 (2004).
27. Г.Г. Левченко, ФТВД **17**, № 4, 7 (2007).

Г.В. Букин, С.О. Терехов, А.В. Гаспар, Ж.А. Реал, Г.Г. Левченко

ПЕРЕХІД ВИСОКИЙ СПІН–НИЗЬКИЙ СПІН В МЕТАЛООРГАНІЧНИХ СТРУКТУРАХ 2D-ГОФМАНІВСЬКОГО ТИПУ $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{M}(\text{CN})_4$ ПІД ТИСКОМ

Методом аналізу поглинання видимого світла досліджено індуковані зовнішнім гідростатичним тиском при кімнатній температурі переходи високий спін–низький спін (HL-переходи) іонів двовалентного заліза у високомолекулярних 2D-полімерах із загальною формулою $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ (3-Fpy – галогенні похідні піридину, M^{II} – допіруючі метали Ni, Pt). Встановлено, що із збільшенням радіусу іона допіруючого металу збільшується тиск переходу. Проведено порівняльний аналіз параметрів взаємодії високо- і низькоспінових комплексів, визначених з експериментів по вивченню HL-переходів, температурно-індукованих під тиском і індукованих тиском при постійній температурі. Аналіз вказує на однаковий тип взаємодії спін-активних комплексів при HL-переходах, індукованих різними способами.

Ключові слова: магнітні матеріали, високий тиск, фазовий перехід, спіновий перехід, комплексні сполуки

G.V. Bukin, S.A. Terekhov, A.B. Gaspar, J.A. Real, G.G. Levchenko

HIGH SPIN–LOW SPIN TRANSITION IN ORGANO-METALLIC STRUCTURES OF 2D HOFMAN-TYPE $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{M}(\text{CN})_4$ UNDER PRESSURE

The results of absorption spectroscopy study of the pressure-induced high spin (HS)–low spin (LS) transitions (HL-transition) of the Fe^{2+} ions in 2D isostructural polymers $\text{Fe}(\text{3-Fpy})_2\text{M}(\text{CN})_4$ doped by metal ions ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}$) of different atomic radii are given.

It has been determined that the pressure of transition at constant temperature increases with the atomic radius of a doping metal. A comparative analysis has been done for interaction parameters of high- and low-spin complexes, obtained from the temperature-induced HL-transition under pressure and the pressure-induced HL-transition at constant temperature. The analysis shows the interaction of spin-active complexes under the HL-transitions induced by different ways to be of identical type.

Keywords: magnetic materials, high pressures, phase transition, spin transition, complex compounds

Fig. 1. Absorption spectra for $\text{Fe(3-Fpy)}_2\text{Pt(CN)}_4$ under discrete increase (*a*) and decrease (*b*) of pressure, GPa: *a*: $\square - 10^{-4}$, $\circ - 0.247$, $\Delta - 0.333$, $\nabla - 0.427$, $\diamond - 0.488$, $\triangleleft - 0.614$, $\triangleright - 0.775$, $\star - 0.931$; *b*: $\square - 10^{-4}$, $\circ - 0.123$, $\Delta - 0.225$, $\nabla - 0.304$, $\diamond - 0.393$, $\triangleleft - 0.505$, $\triangleright - 0.727$, $\star - 0.931$. The insert shows the transmission spectrum of the compound at a pressure of 0.931 GPa in the entire (330–840 nm) range of experimental plant spectral sensitivity

Fig. 2. Absorption spectra for $\text{Fe(3-Fpy)}_2\text{Pt(CN)}_4$ under discrete increase (*a*) and decrease (*b*) of pressure, GPa: *a*: $\square - 10^{-4}$, $\circ - 0.130$, $\Delta - 0.242$, $\nabla - 0.353$, $\diamond - 0.477$, $\triangleleft - 0.719$, $\triangleright - 0.878$; *b*: $\square - 10^{-4}$, $\circ - 0.177$, $\Delta - 0.261$, $\nabla - 0.302$, $\diamond - 0.366$, $\triangleleft - 0.700$, $\triangleright - 0.878$

Fig. 3. Dependences of the high-spin phase share on pressure: *a* – $\text{Fe(3-Fpy)}_2\text{Ni(CN)}_4$, *b* – $\text{Fe(3-Fpy)}_2\text{Pt(CN)}_4$. Solid lines are drawn in hand for a better visual perception of transition

PACS: 75.47.Gk, 75.47.Lx, 75.75.+a

А.В. Пащенко

ВЛИЯНИЕ СВЕРХСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО МАРГАНЦА
НА СТРУКТУРУ И МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА
МАНГАНИТОПЕРОВСКИТОВ $(\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: alpash@mail.ru

Статья поступила в редакцию 30 марта 2010 года

Рентгеноструктурным, резистивным, магнитным и магниторезистивным методами исследовали влияние сверхстехиометрического марганца на структуру и свойства керамических манганитоперовскитов $(\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0-0.2$). Установлены закономерности влияния x на параметр ромбоэдрической ($R\bar{3}c$) перовскитовой структуры, ее дефектность и средний ионный радиус, на температуры фазовых переходов металл–полупроводник и ферро–парамагнетик. Увеличение ρ_0 и T_{ms} с ростом x связано с изменением соотношения ионов $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и концентрации вакансий, ослабляющих высокочастотный электронный обмен между этими ионами. Магниторезистивный эффект вблизи фазовых переходов связан с рассеянием на внутрикристаллитных наноструктурных неоднородностях, а в низкотемпературной области – с туннелированием на мезоструктурных неоднородностях межкристаллитных границ. Построена магнитная фазовая диаграмма.

Ключевые слова: манганит-празеодимовые перовскиты, дефектность структуры, фазовые переходы, магниторезистивный эффект

1. Введение

Среди многочисленных редкоземельных (РЗ) манганитов с дискуссионной природой колоссального магниторезистивного (CMR) эффекта [1–4] наиболее интересны La-, Nd- и Pr-манганитоперовскиты [5–7], допированные Sr и содержащие сверхстехиометрический марганец [8–10]. Для этих редкоземельных манганитоперовскитов характерны сравнительно высокие температуры фазовых переходов металл–полупроводник T_{ms} и ферро–парамагнетик T_c , вблизи которых наблюдается CMR-эффект. Так, для $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ $T_c = 365$ K [11], для $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ $T_c = 130$ K [12], для $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ $T_c = 265$ K [13].

Из перечисленных РЗ-манганитоперовскитов наиболее исследованы лантановые [14–16], содержащие сверхстехиометрический марганец, который,

растворяясь в матричной перовскитовой структуре в виде наноструктурных кластеров [17,18], повышает магниторезистивный эффект без снижения его температуры [17–19]. Это имеет важное практическое значение. В отличие от стабильного зарядового состояния La^{3+} ионы Pr способны изменять свою валентность $\text{Pr}^{3+} - \text{Pr}^{4+}$, что может проявиться в дефектообразовании и формировании свойств. Для Pr-содержащих манганитперовскитов такие данные практически отсутствуют. Поэтому цель данной работы, которая связана с установлением закономерности влияния сверхстехиометрического марганца на структуру, фазовые переходы, магнитные и резистивные свойства манганит-празеодим-стронциевых перовскитов, представляется актуальной.

2. Методы получения и исследования образцов

Синтез перовскитовой структуры из порошковых смесей заданного состава Pr_6O_{11} , Mn_3O_4 , SrCo_3 осуществляли твердофазной реакцией при 1000°C (20 h). После тщательного измельчения и перемешивания синтезированные порошки таблетировали при 0.2 GPa и спекали при 1350°C (4 h) в режиме медленного нагрева и охлаждения образцов. По относительному изменению массы контролировали изменение содержания кислорода. Исследования проводили с использованием следующих методов: рентгеноструктурного в Си-излучении на установке ДРОН-3; четырехконтактного резистивного на постоянном токе в интервале 77–400 K; магнитного – анализ температурных ($T = 77\text{--}400\text{ K}$) и полевых ($H = 0\text{--}0.5\text{ kOe}$) зависимостей дифференциальной магнитной восприимчивости χ_{ac} при $f = 600\text{ Hz}$; магниторезистивного метода $\text{MR} = \Delta\rho/\rho_0 = (\rho_0 - \rho_H)/\rho_0$ ($H = 0$ и 5 kOe , $T = 77\text{--}400\text{ K}$).

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Структурные свойства

Согласно рентгеноструктурным данным керамические образцы $(\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$, спеченные при 1350°C , содержали псевдокубическую перовскитовую структуру. Параметр решетки a при повышении x слабо уменьшался (рис. 1) вследствие

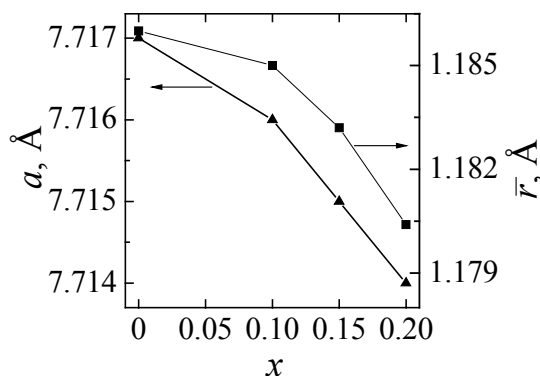


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметра решетки a и среднего ионного радиуса \bar{r} в $(\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$)

меньшего среднего ионного радиуса замещающих ионов $\text{Mn}_{0.7}^{3+} + \text{Mn}_{0.3}^{4+}$ с $\bar{r} = 0.75\text{ \AA}$ по сравнению с замещаемыми ионами $\text{Pr}_{0.7}^{3+} + \text{Sr}_{0.3}^{2+}$ с $\bar{r} = 1.40\text{ \AA}$ и изменения дефектности перовскитовой структуры. Поскольку сверхстехиометрический марганец растворяется в реальной перовскитовой решетке, необходимо предста-

вить вид такого твердого раствора. Ранее был установлен механизм дефектообразования для манганит-лантановых перовскитов [17–19], который основан на суперпозиции $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$ [20] и циклических изменениях валентностей марганца и содержания кислорода при нагреве ($\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$) и охлаждении ($\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$), когда при высоких температурах образуются анионные ($V^{(a)}$), а при охлаждении – катионные ($V^{(c)}$) вакансии. С учетом этого механизма была определена дефектность перовскитовой структуры. Молярные формулы такой дефектной перовскитовой структуры наших образцов приведены в таблице. Концентрационные изменения среднего ионного радиуса [21], рассчитанного для молярных формул (см. таблицу), в сравнении с изменениями параметра решетки a приведены на рис. 1.

Таблица

Молярные формулы идеальной (*i*) и дефектной (*d*) перовскитовой структуры $(\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ и соотношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$

x	i/d	Молярные формулы структуры	$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$
0	<i>i</i>	$\{\text{Pr}_{0.7}^{3+}\text{Sr}_{0.3}^{2+}\}_A [\text{Mn}_{0.7}^{3+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}]_B \text{O}_3^{2-}$	2.33
	<i>d</i>	$\{\text{Pr}_{0.64}^{3+}\text{Sr}_{0.27}^{2+}V_{0.09}^{(c)}\}_A [\text{Mn}_{0.64}^{3+}\text{Mn}_{0.27}^{4+}V_{0.09}^{(c)}]_B \text{O}_{2.73}^{2-}V_{0.27}^{(a)}$	2.37
0.10	<i>i</i>	$\{\text{Pr}_{0.63}^{3+}\text{Sr}_{0.27}^{2+}(\text{Mn}_{0.10}^{2+})_{\text{cl}}\}_A [\text{Mn}_{0.73}^{3+}\text{Mn}_{0.27}^{4+}]_B \text{O}_{2.95}^{2-}V_{0.05}^{(a)}$	2.33
	<i>d</i>	$\{\text{Pr}_{0.57}^{3+}\text{Sr}_{0.24}^{2+}V_{0.19}^{(c)}\}_A [\text{Mn}_{0.76}^{3+}\text{Mn}_{0.24}^{4+}]_B \text{O}_{2.72}^{2-}V_{0.28}^{(a)}$	3.17
0.15	<i>i</i>	$\{\text{Pr}_{0.60}^{3+}\text{Sr}_{0.25}^{2+}(\text{Mn}_{0.15}^{2+})_{\text{cl}}\}_A [\text{Mn}_{0.75}^{3+}\text{Mn}_{0.25}^{4+}]_B \text{O}_{2.92}^{2-}V_{0.08}^{(a)}$	3.0
	<i>d</i>	$\{\text{Pr}_{0.54}^{3+}\text{Sr}_{0.23}^{2+}V_{0.19}^{(c)}(\text{Mn}_{0.04}^{2+})_{\text{cl}}\}_A [\text{Mn}_{0.77}^{3+}\text{Mn}_{0.23}^{4+}]_B \text{O}_{2.70}^{2-}V_{0.30}^{(a)}$	3.35
0.20	<i>i</i>	$\{\text{Pr}_{0.56}^{3+}\text{Sr}_{0.24}^{2+}(\text{Mn}_{0.20}^{2+})_{\text{cl}}\}_A [\text{Mn}_{0.76}^{3+}\text{Mn}_{0.24}^{4+}]_B \text{O}_{2.90}^{2-}V_{0.10}^{(a)}$	3.17
	<i>d</i>	$\{\text{Pr}_{0.51}^{3+}\text{Sr}_{0.22}^{2+}V_{0.18}^{(c)}(\text{Mn}_{0.09}^{2+})_{\text{cl}}\}_A [\text{Mn}_{0.78}^{3+}\text{Mn}_{0.22}^{4+}]_B \text{O}_{2.68}^{2-}V_{0.32}^{(a)}$	3.54

Одинаковый характер и удовлетворительное согласование концентрационных зависимостей a и r свидетельствуют о правомерности наших представлений о такой дефектности перовскитовой структуры. Расхождения величин $\Delta a/a_0$ и $\Delta r/r_0$ можно объяснить неравномерностью распределения ионов и дефектов в связи с наноструктурным плоскостным расслоением и наличием наноструктурных кластеров, образованных сверхстехиометрическим марганцем. Следует отметить, что в случае идеальной *i* перовскитовой структуры (см. таблицу и рис. 1) наблюдается слишком сильное (на порядок) рассогласование между $\Delta r/r_0$ и $\Delta a/a_0$. Заслуживает внимания повышение степени кластеризации с ростом x . Это ранее наблюдали в манганит-лантановых перовскитах [18,19]. Дискуссионной остается структурная и магнитная природа кластеров, содержащих Mn^{2+} в деформированных

А-позициях при $x = 0.15$ и 0.20 . Магнетизм таких кластеров, проявляющийся при температуре ниже 45 К [19,22], объясняют скошенной структурой [23]. Существование Mn^{2+} в редкоземельных манганитоперовскитах наблюдали ЯМР-методом при 4.2 К в работе [24], а фотоэмиссионным резонансом – в [25].

Влияние сверхстехиометрического марганца должно проявиться не только на дефектности структуры, но и свойствах РЗ-манганитоперовскитов.

3.2. Резистивные свойства

Температурную зависимость удельного сопротивления керамических образцов различных составов, полученных при 1350°C, иллюстрирует рис. 2. Для всех составов $(Pr_{0.7}Sr_{0.3})_{1-x}Mn_{1+x}O_{3\pm\delta}$ ($x = 0-0.2$) наблюдается фазовый

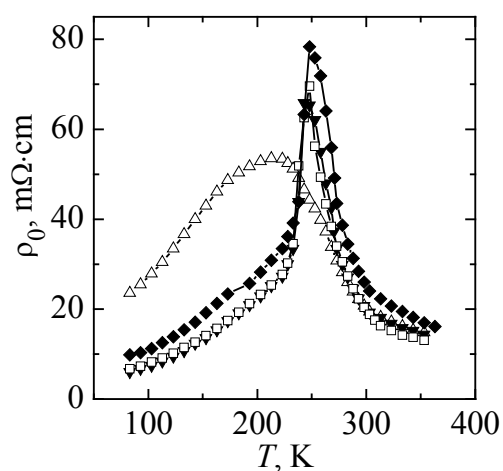


Рис. 2. Температурная зависимость удельного сопротивления керамики $(Pr_{0.3}Sr_{0.3})_{1-x}Mn_{1+x}O_{3\pm\delta}$ ($t_{ann} = 1350^\circ C$): $\Delta - x = 0$, $\nabla - 0.1$, $\square - 0.15$, $\blacklozenge - 0.2$

переход металл–полупроводник, температура которого T_{ms} имеет тенденцию к повышению с ростом x от 210 К ($x = 0$) до 250 К ($x = 0.2$). Величина ρ при этом также увеличивается от 55 $m\Omega \cdot cm$ ($x = 0$) до 80 $m\Omega \cdot cm$ ($x = 0.2$). Такое влияние сверхстехиометрического марганца на удельное сопротивление можно объяснить изменением соотношения Mn^{3+}/Mn^{4+} , концентрации дефектов вакансионного и кластерного типа и соотношения наноструктурированных областей с металлическим и полупроводниковым типом проводимости.

Образец с $x = 0$ существенно отличается от остальных образцов ($x = 0.1-0.2$) прежде всего более низкими

значениями ρ_0 при T_{ms} и температуры фазового перехода металл–полупроводник ($T_{ms} = 210$ К). Характерным для этого образца является и сильное размытие T_{ms} по сравнению с другими образцами, для которых этот переход более четко выражен при $T_{ms} \approx 250$ К. Такая резистивная неоднородность, возможно, связана с наличием катионных вакансий, особенно в В-позициях (см. таблицу).

Заслуживает внимания влияние x на энергию активации E_a , рассчитанную для активационного процесса диффузионного типа [26,27] из уравнения $\rho = \left[(kT) / ne^2 \right] D \exp(E_a / kT)$ (где e , n – соответственно заряд и его концентрация, $D = a^2 \nu$ – коэффициент диффузии). Увеличение E_a с ростом x обусловлено, по-видимому, изменением соотношения Mn^{3+}/Mn^{4+} и дефектности перовскитовой структуры (см. таблицу), которая ослабляет электронный обмен между этими ионами.

3.3. Магнитные и магниторезистивные свойства

Температурные зависимости абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости керамических образцов с различным содержанием сверхстехиометрического марганца ($x = 0, 0.1, 0.15, 0.2$) приведены на рис. 3. Для всех образцов наблюдается магнитный фазовый переход, который размыт, особенно для образца с $x = 0$. Для него характерны два пика ($T_{c1} = 165$ К, $T_{c2} = 280$ К). Для остальных образцов фазовый переход с $T_c = 225$ К менее размыт и слабо зависит от x . Можно отметить тенденцию к снижению T_c , определенному по максимуму χ_{ac} , и переходу в парамагнитное состояние от 280–305 К ($x = 0$) до 230–280 К ($x = 0.1$) и 222–275 К ($x = 0.2$). Доля ферромагнитной фазы минимальна (FM = 40%) для $x = 0$, для остальных образцов она выше (FM = 50%) и практически не зависит от x . Максимальной неоднородности образца с $x = 0$ соответствуют максимальные значения коэрцитивной силы $H_c = 80$ Ое, которая уменьшается до 60 Ое ($x = 0.1$) и 50 Ое ($x = 0.2$) и в дальнейшем слабо зависит от x . Высокую магнитную неоднородность образца с $x = 0$ мы объясняем наличием катионных вакансий не только в A -, но и в B -позициях, что видно из таблицы. Если для лантановых манганитоперовскитов с ростом концентрации сверхстехиометрического марганца температура перехода в парамагнитное состояние T_c повышалась [10,17,19], то в данном случае T_c уменьшалась. Особенностью наших Рг-содержащих сверхстехиометрический марганец манганитоперовскитов являлось и то, что в них не проявился аномальный магнитный гистерезис (рис. 4), который ранее

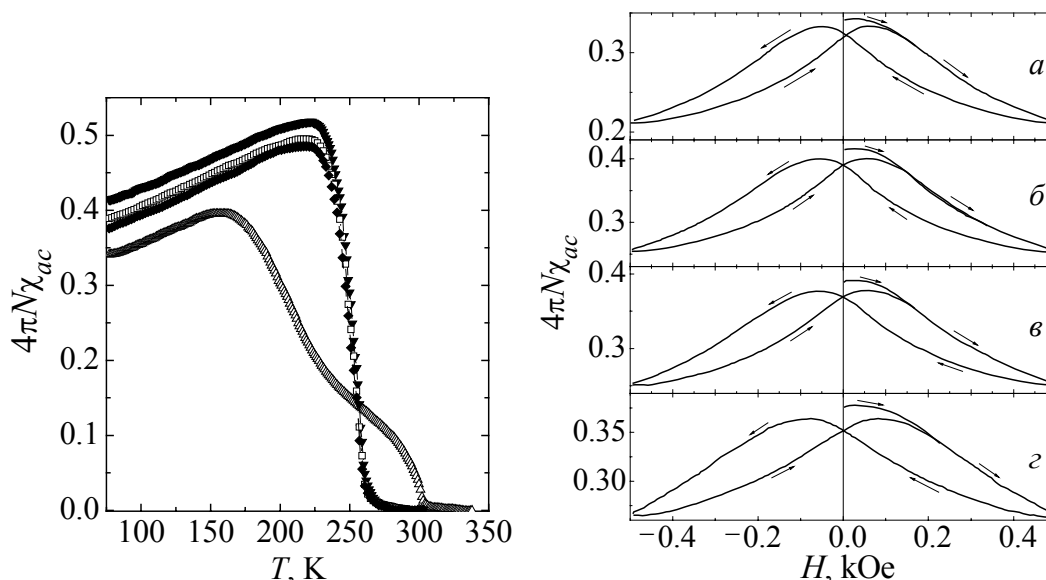


Рис. 3. Температурные зависимости абсолютной дифференциальной магнитной восприимчивости керамики $(\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$): Δ – $x = 0$, ∇ – 0.1 , \square – 0.15 , \blacklozenge – 0.2

Рис. 4. Магнитный гистерезис при 77 К керамических образцов $(\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$): a – $x = 0.0$, $б$ – 0.1 , $в$ – 0.15 , $г$ – 0.2

наблюдали в ферритах [28] и в манганит-лантановых перовскитах [29]. Такой аномальный гистерезис магнитных свойств связан с однонаправленной обменной анизотропией между магнитными моментами ферромагнитной матрицы и антиферромагнитной фазы. Предполагаемыми причинами этих различий являются циклические изменения не только валентностей марганца, но и $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{4+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$ и соответственно содержания кислорода в процессах отжига и охлаждения образцов при их получении. Такие циклические изменения приводят к дополнительной накачке анионных вакансий при повышенной температуре 1350°C и катионных вакансий – при охлаждении. Тогда реальная перовскитовая структура Pr-манганитоперовскитов содержит более высокую, по сравнению с La, концентрацию вакансий и меньшую – наноструктурированных антиферромагнитных кластеров. Это согласуется с высокой дефектностью перовскитовой структуры, молярные формулы для которой приведены в таблице. Заслуживает внимания еще одно объяснение различного влияния сверхстехиометрического марганца в La- и Pr-содержащих манганитоперовскитах. Аномальный гистерезис в самодопированных и допированных Sr-манганитах наблюдали только в более анизотропной ромбоэдрически искаженной ($R\bar{3}c$) перовскитовой структуре, но не в кубической, к которой относятся Pr-манганитоперовскиты.

Поскольку редкоземельные манганиты вызывают особый интерес в связи с колоссальным магниторезистивным эффектом, на рис. 5 приведены его температурные зависимости для различных составов $(\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$. В керамических образцах наблюдаются два вида MR-эффекта [27,30]. Первый при T_p вблизи температур фазовых переходов T_c , T_{ms} связан с рассеянием на внутрикристаллических наноструктурных неоднородностях. Этот эффект

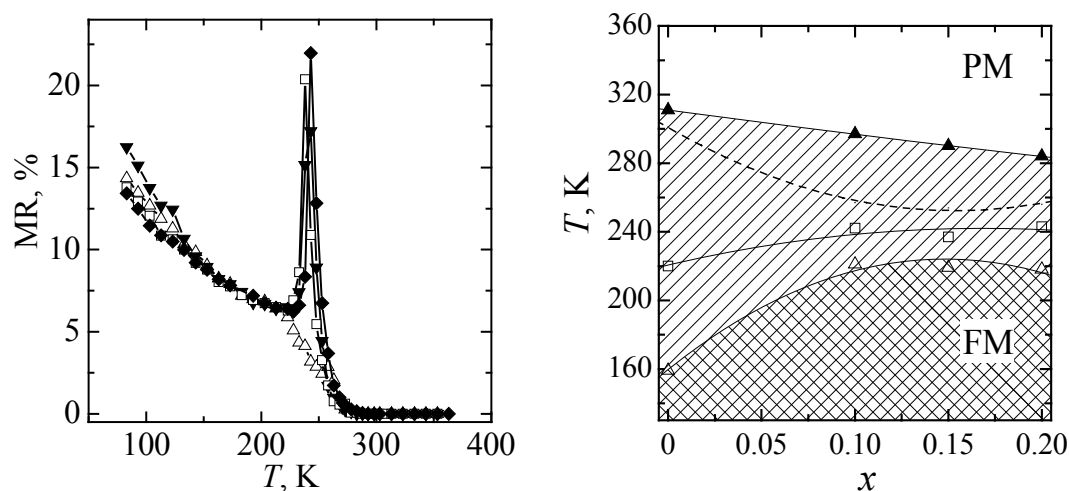


Рис. 5. Температурная зависимость магниторезистивного эффекта ($H = 5$ kOe) керамики $(\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$): Δ – $x = 0$, \blacktriangledown – 0.1, \square – 0.15, \blacklozenge – 0.2

Рис. 6. Фазовая диаграмма $(\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$) (PM, FM – соответственно парамагнитное и ферромагнитное состояния)

увеличивается с ростом x в 3 раза от 7% ($x = 0$) до 21% ($x = 0.2$). Второй – в низкотемпературной области обусловлен туннелированием на мезоструктурных межкристаллитных границах. Величина этого эффекта, который зависит от размера кристаллитов и ширины межкристаллитных границ, находится в пределах 7–14% при 77 К.

На основе анализа температурной зависимости χ_{ac} была построена магнитная фазовая диаграмма (рис. 6). Видно, что установление дальнего магнитного порядка происходит через область, в которой устанавливается ближний магнитный порядок. Максимальную скорость упорядочения магнитного момента (штриховая линия на фазовых диаграммах) характеризует точка перегиба внутри интервала ΔT_c , который соответствует магнитной неоднородности. Температуры пика магниторезистивного эффекта T_p на фазовой диаграмме показаны светлыми квадратами.

Выводы

На основании анализа рентгеновских, резистивных, магнитных и магниторезистивных исследований керамических образцов $(\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ сделаны следующие выводы. С ростом x слабо уменьшается параметр a кубической перовскитовой структуры вследствие различия средних ионных радиусов \bar{r} замещающих и замещаемых ионов. Удовлетворительное согласование характера концентрационных изменений a и \bar{r} получено для дефектной перовскитовой структуры, содержащей разновалентные ионы марганца, анионные, катионные вакансии и наноструктурные кластеры Mn^{2+} в деформированных A -позициях – для составов с повышенной концентрацией сверхстехиометрического марганца. Увеличение ρ_0 и T_{ms} с ростом x связано с изменением соотношения ионов $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и концентрации вакансий, ослабляющих высокочастотный электронный обмен между этими ионами. Повышение энергии активации с ростом x также связано с изменением соотношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и увеличением дефектности перовскитовой структуры. Отсутствие аномального магнитного гистерезиса на полевых зависимостях дифференциальной магнитной восприимчивости объяснено отсутствием понижения симметрии псевдокубической перовскитовой структуры.

Повышение магниторезистивного эффекта с ростом x обусловлено увеличением соотношения $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и дефектности перовскитовой структуры. Магниторезистивный эффект вблизи фазовых переходов связан с рассеянием на внутрикристаллитных наноструктурных неоднородностях, а в низкотемпературной области – с туннелированием на мезоструктурных неоднородностях межкристаллитных границ. Изменение магнитной неоднородности с ростом x обусловлено изменением дефектности перовскитовой структуры вакансионного и кластерного типа.

Автор выражает благодарность В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко – за помощь при проведении измерений и В.П. Пащенко – за ценные замечания при обсуждении результатов.

1. *E. Dagotto, J. Hotta, A. Moreo*, Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
2. *M.B. Salamon, M. Jaime*, Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
3. *E.L. Nagaev*, Phys. Rep. **346**, 387 (2001).
4. *T.V. Ramakrishnan, H.R. Krishnamuzthy, S.R. Hassan, G. Venkatesward Pai*, Phys. Rev. Lett. **92**, 157203 (2004).
5. *P. Mandal, B. Ghosh*, Phys. Rev. **B68**, 014422 (2003).
6. *N.V. Khien, L.V. Ban, L.H. Son, M.X. Phuc, D.N.H. Nam*, JMMM **262**, 490 (2003).
7. *G. Aurelio, D. Niebieskikwiat, R.D. Sancher, J. Campo, G.J. Cuello, J. Rivas*, Phys. Rev. **B72**, 134405 (2005).
8. *В.П. Пащенко, С.И. Харцев, О.В. Черенков, А.А. Шемяков, З.А. Самойленко, А.Д. Лойко, В.И. Каменев*, Неорган. материалы **35**, 1509 (1999).
9. *V.S. Abramov, V.P. Pashchenko, S.I. Khartsev, O.P. Cherenkov*, Functional materials **6**, 64 (1999).
10. *В.П. Дьяконов, В.П. Пащенко, Э.Е. Зубов, В.И. Михайлов, Ю. Буханцев, И.М. Фита, В.А. Турченко, Н.А. Дорошенко, А. Шевчик, Р. Жуберек, Г. Шимчак*, ФТТ **45**, 870 (2003).
11. *J.H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Rambsh, T. Venkatesan*, Phys. Rev. Lett. **81**, 1953 (1998).
12. *S.G. Kaplan, M. Quigada, H.D. Drem, D.B. Tanner, G.S. Xiong, R. Ramesh, G. Kwon, T. Venkatesam*, Phys. Rev. Lett. **77**, 2081 (1996).
13. *D. Abou-Ras, W. Boujelben, A. Cheikh-Rouhou, J. Pierre, J.-P. Renard, L. Reversat, K. Shimizu*, JMMM **233**, 147 (2001).
14. *J.-S. Zhou, J.B. Goodenough*, Phys. Rev. Lett. **61**, 3834 (2000).
15. *Anulekha Datta, N. Gayathri, R. Ranganathan*, Phys. Rev. **B68**, 054432 (2003).
16. *C. Raj Sankar, P.A. Joy*, Phys. Rev. **B72**, 132407 (2005).
17. *C. Raj Sankar, P.A. Joy*, Phys. Rev. **B72**, 024405 (2005).
18. *J.A.M. Van Roosmalen, E.H.P. Cordfunke*, J. Solid State Chem. **110**, 106 (1994).
19. *V.P. Dyakonov, I. Fita, E. Zubov, V. Pashchenko, V. Mikhaylov, V. Prokopenko, Yu. Buxhantsev, M. Areiszewska, W. Dobrowolski, A. Nabialek, H. Szymczak*, JMMM **246**, 40 (2002).
20. *R.I. Dass, J.B. Goodenough*, Phys. Rev. **B67**, 014401 (2002).
21. *R.D. Shannon*, Acta Cryst. **A32**, 751 (1976).
22. *В.П. Пащенко, А.А. Шемяков, А.В. Пащенко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, В.А. Турченко, В.Н. Варюхин, В.П. Дьяконов, Г. Шимчак*, ФНТ **33**, 870 (2007).
23. *Э.Е. Зубов, В.П. Дьяконов, А. Шевчик, Р. Жуберек, Г. Шимчак*, ЖЭТФ **122**, 1212 (2002).
24. *W. Bonjelben, A. Cheika-Ronhou, M. Ellonze, J.C. Jonbert*, Phys. Stat. Solidi **A181**, 451 (2000).
25. *M.P. de Jong, I. Bergenti, W. Osikowicz, R. Friedlein, V.A. Dedin, C. Taliani, W.R. Salaneck*, Phys. Rev. **B73**, 052403 (2006).
26. *N.F. Mott*, Adv. Phys. **50**, 865 (2001).

27. А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, А.А. Шемяков, Н.Г. Кисель, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, А.Г. Сильчева, В.П. Дьяконов, Г. Шимчак, ФТТ **50**, 1257 (2008).
28. К.П. Белов, УФН **169**, 797 (1999).
29. V.T. Dvignij, A.I. Linnik, V.P. Pashchenko, V.N. Derkachenko, V.K. Prokopenko, V.A. Turchenko, N.V. Davydeiko, V.Ya. Sycheva, Low. Temp. Phys. **29**, 285 (2003).
30. D.S. Rana, J.H. Markna, R.N. Parmar, D.G. Kuberkar, P. Raychaudhuri, J. John, S.K. Malik, Phys. Rev. **B71**, 212404 (2005).

О.В. Пащенко

ВПЛИВ НАДСТЕХІОМЕТРИЧНОГО МАРГАНЦЮ НА СТРУКТУРУ І МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ МАНГАНІТОПЕРОВСКІТІВ $(\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$

Рентгеноструктурним, резистивним, магнітним і магніторезистивним методами досліджено вплив надстехіометричного марганцю на структуру та властивості керамічних манганітоперовскітів $(\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0-0.2$). Встановлено закономірності впливу x на параметр ромбоєдричної ($R\bar{3}c$) перовскітової структури, її дефектність і середній іонний радіус, на температури фазових переходів метал-надпровідник і феро-парамагнетик. Збільшення ρ_0 і T_{ms} з ростом x пов'язане зі змінами співвідношення іонів $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ і концентрації вакансій, які ослаблюють височастотний електронний обмін між цими іонами. Магніторезистивний ефект поблизу фазових переходів обумовлений розсіянням на внутрікристалітних наноструктурних неоднорідностях, а в низькотемпературній області – з тунелюванням на мезоструктурних неоднорідностях міжкристалітних границь. Побудовано магнітну фазову діаграму.

Ключові слова: манганіт-празеодимові перовскіти, дефектність структури, фазові переходи, магніторезистивний ефект

A.V. Pashchenko

EFFECT OF SUPERSTOICHIOMETRIC MANGANESE ON STRUCTURE AND MAGNETORESISTIVE PROPERTIES OF MANGANITE PEROVSKITES $(\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$

Effect of superstoichiometric manganese on structure and properties of ceramic manganite perovskites $(\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x = 0-0.2$) has been studied by the X-ray diffraction, resistive, magnetic and magnetoresistive methods. Regularities of x effect on parameter of rhombohedral ($R\bar{3}c$) perovskite structure, its defectiveness and ionic radius, on the metal-semiconductor and ferro-paramagnetic phase transition temperatures have been determined. The increase in ρ_0 and T_{ms} with x is connected with the change of $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ratio and vacancy concentration making the high-frequency electron exchange weaker. Magnetoresistance in the vicinity of phase transitions is related to the scattering at intracrystalline nanostructural non-uniformities, whereas in the low-tem-

perature region – to the tunneling at mesostructural non-uniformities of intercrystallite boundaries. The magnetic phase diagram has been constructed.

Keywords: manganite-praseodymium perovskites, structure defectiveness, phase transitions, magnetoresistance

Fig. 1. Concentration dependences of lattice parameter a and average ionic radius \bar{r} for ceramics $(\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$)

Fig. 2. Temperature dependence of resistivity for ceramics $(\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$): $\Delta - x = 0$, $\nabla - 0.1$, $\square - 0.15$, $\blacklozenge - 0.2$

Fig. 3. Temperature dependences of the absolute differential magnetic susceptibility for ceramics $(\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$): $\Delta - x = 0$, $\nabla - 0.1$, $\square - 0.15$, $\blacklozenge - 0.2$

Fig. 4. Magnetic hysteresis at 77 K for ceramics $(\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$): $a - x = 0.0$, $\delta - 0.1$, $\epsilon - 0.15$, $z - 0.2$

Fig. 5. Temperature dependence of magnetoresistance ($H = 5$ kOe) for ceramics $(\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$): $\Delta - x = 0$, $\nabla - 0.1$, $\square - 0.15$, $\blacklozenge - 0.2$

Fig. 6. Phase diagram of $(\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\delta}$ ($t_{\text{ann}} = 1350^\circ\text{C}$) (PM, FM – paramagnetic and ferromagnetic states, respectively)

PACS: 42.70.Mp, 81.10.Dn, 42.65.K

Н.А. Каланда¹, С.Е. Демьянов¹, Н.Н. Крупа², А.В. Петров¹, И.А. Свито³

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ РОСТА ДВОЙНОГО ПЕРОВСКИТА $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$

¹ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»
ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220072, Беларусь
E-mail: kalanda@ifftp.bas-net.by

²Институт магнетизма НАН и МОН Украины

³Белорусский государственный университет

Статья поступила в редакцию 16 января 2009 года

На основании проведенных исследований установлена последовательность фазовых превращений в стехиометрических смесях простых оксидов Fe_2O_3 , MoO_3 и SrCO_3 и прекурсоров SrMoO_{4-y} , SrFeO_{3-x} при образовании двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$. Показано, что при синтезе ферромолибдата стронция из простых оксидов, спрессованных при $p = 2$ kbar, MoO_3 вступает в реакцию быстрее с карбонатом стронция, чем с Fe_2O_3 при различных температурах, за исключением температуры 970 К, при которой наблюдается практически одновременное появление рентгеновских рефлексов соединений SrFeO_{3-x} и $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$. При использовании стехиометрической смеси SrMoO_{4-y} и SrFeO_{3-x} , спрессованной при $p = 40$ kbar, железо, входящее в состав сложного оксида SrFeO_{3-x} , является более реакционноспособным, и $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ образуется уже при 870 К. В этом случае увеличивается скорость роста $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, понижается температура синтеза и появляется сверхструктурное упорядочение катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} , что способствует росту его намагниченности в несколько раз. Обнаружены две стадии изменения скорости роста молибдата железа стронция, причем увеличение значений энергии активации на второй стадии указывает на изменение механизма протекания химических процессов. Предполагается, что на первой стадии скорость роста $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ лимитируется скоростью взаимодействия реагентов на границе раздела фаз, тогда как на второй стадии, где степень превращения обусловлена продолжительностью процесса, скорость реакции лимитируется объемной диффузией реагентов через слой продуктов реакции.

Ключевые слова: фазовые превращения, двойные перовскиты, сверхструктурное упорядочение, прессование под давлением, температура синтеза

К наиболее перспективным материалам для спинтроники относятся магнитные полупроводники $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с упорядоченной структурой двойно-

го перовскита [1–3]. Особый интерес к ним обусловлен наличием существенного магнитосопротивления (MR) $\sim 38\%$ в относительно слабых магнитных полях $B = 1$ Т при $T = 50$ К, высоких значений температуры Кюри ($T_c = 400\text{--}450$ К) и практически 100%-ной степени спиновой поляризации [4,5]. В $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6\pm\delta}$ магнитные моменты катионов $\text{Fe}^{3+}(3d^5, S = 5/2)$ и $\text{Mo}^{5+}(4d^1, S = 1/2)$ имеют антиферромагнитное упорядочение и обладают двумя разделенными зонами проводимости, сформированными гибридизированными состояниями $4d$ t_{2g} -орбиталей ионов молибдена и $3d$ t_{2g} -орбиталей ионов железа [6,7]. Такая полуметаллическая природа электронных состояний приводит к почти полной поляризации спинов электронов проводимости в $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$. Теоретические значения магнитного момента двойного перовскита при $T = 0$ соответствуют $4\mu_B$ на формульную единицу и всегда выше экспериментальных значений [6]. Это обусловлено присутствием антиструктурных дефектов типа Fe_{Mo} и Mo_{Fe} , которые изменяют ориентацию сильно гибридизированных орбиталей катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} и оказывают влияние на транспортные и магнитные свойства соединения [8]. Наличие Fe_{Mo} и Mo_{Fe} обусловлено условиями синтеза из-за сложности фазовых превращений, низкой кинетикой фазообразования $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ и слабой подвижностью катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} в структуре двойного перовскита [8–10].

Известно, что кинетика кристаллизации соединения определяется не только скоростью протекания реакции, но и подводом реагирующих веществ в реакционную зону. Одним из факторов уменьшения дальности диффузии катионов является увеличение плотности образцов. В связи с тем, что и по настоящий момент не было уделено внимания настоящей проблеме, в предлагаемой статье рассмотрено влияние микроструктуры образцов, полученных под давлением 2 и 40 kbar, на кинетику кристаллизации $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$.

В качестве исходных реагентов использовали SrCO_3 , Fe_2O_3 , MoO_3 марки «ОСЧ», а также прекурсоры $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, SrMoO_4 . Сложные оксиды получали обычным керамическим методом из оксидов MoO_3 , Fe_2O_3 и карбоната стронция SrCO_3 . Помол и перемешивание стехиометрической смеси исходных реагентов проводили в вибромельнице в спирте в течение 3 h. Полученные смеси сушили при температуре 350 К и прессовали в таблетки. При синтезе прекурсоров $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ и SrMoO_4 предварительный отжиг осуществляли на воздухе при 970 и 1070 К в течение 20–40 h соответственно. Для повышения однородности шихты использовали вторичный помол. Окончательный синтез образцов осуществляли при 1240 К ($\text{SrFeO}_{3-\delta}$) и 1270 К (SrMoO_4) в течение 20–40 h на воздухе с последующим охлаждением в режиме выключенной термоустановки. Зерна прекурсоров субмикронного размера получали путем их длительного (~ 24 h) вибропомола с помощью планетарной шаровой мельницы типа «PM 100» производства фирмы Retsch GmbH (Германия) в жидкой среде (спирт).

Таблетки из исходных реагентов (MoO_3 , Fe_2O_3 и SrCO_3) и (SrFeO_{3-x} и SrMoO_{4-y}) стехиометрического состава диаметром 10 mm, толщиной 4–5 mm

прессовали под давлением $p = 2$ и 40 kbar соответственно с последующим отжигом в политермическом режиме при температурах 300 – 1420 К и скоростях нагрева $v_{\text{heat}} = 120, 300, 600$ deg/h. Отжиг проводили в вакуумированных кварцевых ампулах в присутствии гетера (Fe), после чего для фиксации образовавшихся фаз образцы закаливали при комнатной температуре со средней скоростью 150 deg/min. Температуру в термоустановках поддерживали с помощью регулятора температуры РИФ-101 и контролировали Pt–Pt/Rh(10%) термопарой с точностью ± 0.5 К.

Фазовый состав продуктов твердофазного синтеза определяли с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на установке ДРОН-3 в $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении с использованием базы данных ICSD-PDF2 (Release 2000). Дифрактограммы снимали при комнатной температуре со скоростью 60 grad/h в диапазоне углов $2\Theta = 10$ – 90° . Кинетику роста $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ при твердофазном взаимодействии в порошках изучали не по изменению толщины продукта реакции, расположенного между реагирующими частицами, а по общему количеству, образовавшемуся в результате взаимодействия всех частиц смеси. Поэтому, исходя из того, что синтезируемые соединения $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ и SrMoO_4 имеют тетрагональную $P4/mmm$ -симметрию, степень превращения α или долю прореагировавшего вещества с образованием ферромолибдата стронция оценивали по изменению нормированной интенсивности рентгеновских рефлексов $[I_{211}(112)]/[I_{211}(112) + I_{101}(112)]$ от температуры, где $I_{211}(112)$ и $I_{101}(112)$ – рентгеновские рефлексы максимальной интенсивности, соответствующие фазам $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ и SrMoO_4 .

В процессе кристаллизации двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ при скорости нагрева $v_{\text{heat}} = 120$ deg/h в интервале температур $T = 300$ – 1420 К из смеси реагентов (MoO_3 , Fe_2O_3 и SrCO_3) стехиометрического состава, спрессованных при $p = 2$ kbar, согласно данным рентгенофазового анализа установлена такая последовательность фазовых превращений: $\{\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{MoO}_3, \text{SrCO}_3\}$ (300 К) $\rightarrow \{\text{SrMoO}_4, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SrCO}_3\}$ (770 К) $\rightarrow \{\text{SrMoO}_4, \text{SrFeO}_{3-x}$ (следы), $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}\}$ (970 К) $\rightarrow \{\text{SrMoO}_4, \text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}\}$ (1170 К) $\rightarrow \{\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}\}$ (1420 К). Первоначально при $T \sim 770$ К образуется соединение SrMoO_4 , а затем при $T \sim 970$ К практически одновременно обнаружено появление рентгеновских рефлексов соединений SrFeO_{3-x} и $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$. С увеличением температуры в интервале 970 – 1170 К дифракционные пики SrFeO_{3-x} исчезают, тогда как SrMoO_4 остаются вплоть до 1370 К.

Исходя из того, что при формировании $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ первоначально образуются прекурсоры SrFeO_{3-x} и SrMoO_4 , для устранения образования промежуточных продуктов реакции и ускорения протекания процессов зарождения и роста $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ за счет уменьшения длины диффузионного пробега катионов в реакционную зону в качестве исходных реагентов использовали прекурсоры SrFeO_{3-x} , SrMoO_4 . В этом случае механизм формирования $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ можно

рассматривать как реакцию между SrFeO_{3-x} и SrMoO_4 . Согласно данным рентгенофазового анализа закаленных образцов, первоначально состоящих из стехиометрической смеси исходных реагентов (SrFeO_{3-x} , SrMoO_4), отожженных при скорости нагрева $v_{\text{heat}} = 120 \text{ deg/h}$ в интервале температур $T = 300\text{--}1420 \text{ K}$, установлена такая последовательность фазовых превращений: $\{\text{SrMoO}_4, \text{SrFeO}_{3-x}\} (770 \text{ K}) \rightarrow \{\text{SrMoO}_4, \text{SrFeO}_{3-x}, \text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}\} (870 \text{ K}) \rightarrow \{\text{SrMoO}_4, \text{SrFeO}_{3-x}, \text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}\} (1170 \text{ K}) \rightarrow \{\text{SrMoO}_4, \text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}\} (1270 \text{ K}) \rightarrow \{\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}\} (1370 \text{ K})$ при скорости нагрева $v_{\text{heat}} = 120 \text{ deg/h}$ (рис. 1).

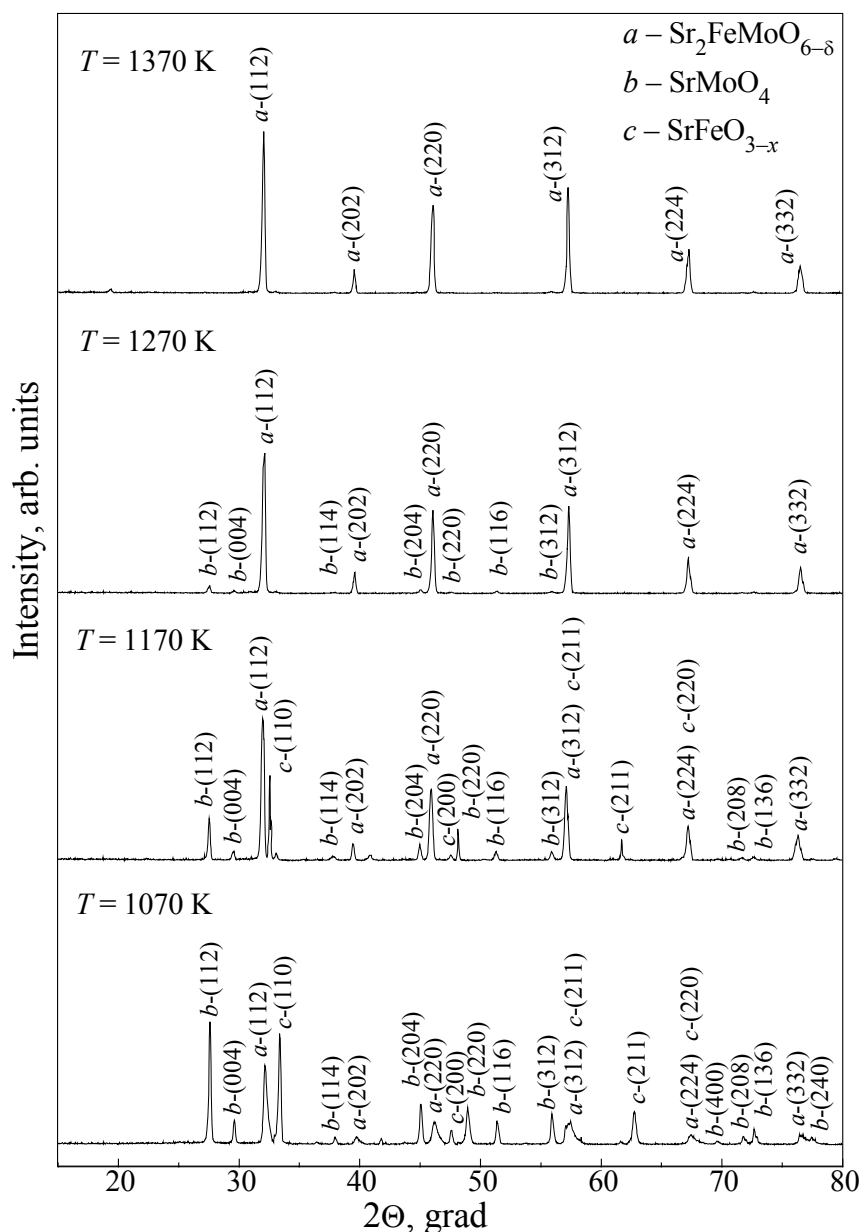


Рис. 1. Рентгеновские спектры закаленных образцов, предварительно спрессованных из прекурсоров SrFeO_{3-x} и SrMoO_{4-y} стехиометрического состава под давлением $p = 40 \text{ kbar}$

При изучении образцов, полученных под давлением $p = 40$ kbar, установлено понижение на 50 К температуры, при которой полностью растворяется примесная фаза SrMoO_4 и уменьшается интенсивность пиков SrFeO_{3-x} . Исходя из того, что мы имеем дело с параллельными реакциями, идущими одновременно с образованием различных продуктов SrFeO_{3-x} , SrMoO_4 , скорости протекания процессов будут определяться более медленной стадией. Можно предположить, что в качестве лимитирующей стадии при кристаллизации $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ является объемная диффузия реагентов через слой продукта реакции, поэтому повышение плотности образцов увеличивает скорость протекания процессов.

Замечено, что с ростом температуры в интервале 770–970 К значения углов дифракционных максимумов фазы SrFeO_{3-x} смещаются в сторону более низких значений (рис. 2). Авторы работы [8] предполагают, что это связано с растворением части катионов Mo^{5+} в кристаллической решетке SrFeO_{3-x} , приводящим к увеличению ее объема и смещению рентгеновских рефлексов. На наш взгляд, эта точка зрения не совсем корректна и вот почему. Известно, что соединение SrFeO_{3-x} обладает широкой областью нестехиометрии ($2.5 < 3 - x < 3.0$), в пределах которой могут существовать три кристаллоструктурные модификации: орторомбическая (2.50–2.75), тетрагональная

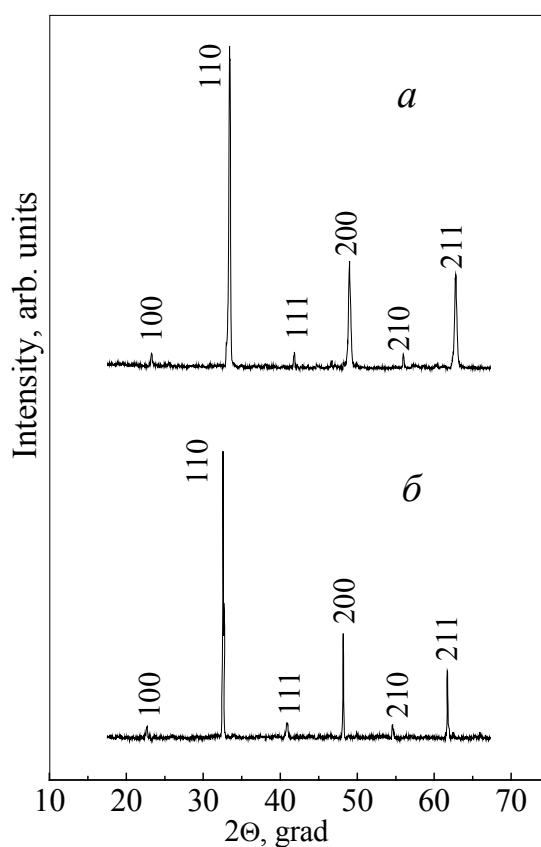


Рис. 2. Рентгеновские спектры образцов SrFeO_{3-x} для температур закалки 770 К (а) и 970 К (б)

(2.75–2.87) и кубическая (2.87–3). При тщательном рассмотрении образцов SrFeO_{3-x} , отожженных в политермическом режиме с $v_{\text{heat}} = 120 \text{ deg/h}$ и закаленных при различных температурах, установлено смещение рентгеновских рефлексов на 1–2 градуса, что обусловлено появлением кислородных вакансий, приводящим к увеличению объема элементарной ячейки. При построении зависимостей $I_{211}(112)/\{I_{211}(112) + I_{101}(112)\} \cdot 100\% = \alpha(T)_{v=\text{const}}$ обнаружены две стадии изменения скорости роста $v(\text{I})_{\text{gr}}$ и $v(\text{II})_{\text{gr}}$ молибдата железа стронция, причем для пористого образца $v(\text{I})_{\text{gr}}$ в 4–5 раз больше, чем $v(\text{II})_{\text{gr}}$, а для плотного образца $v(\text{I})_{\text{gr}}$ в 7–8 раз больше $v(\text{II})_{\text{gr}}$ (рис. 3). При сравнении поведения скорости роста образцов различной плотности обнаружено, что как на первой, так и на второй стадии скорость роста фазы $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ значительно выше в образцах, отпрессованных при давлении 40 kbar.

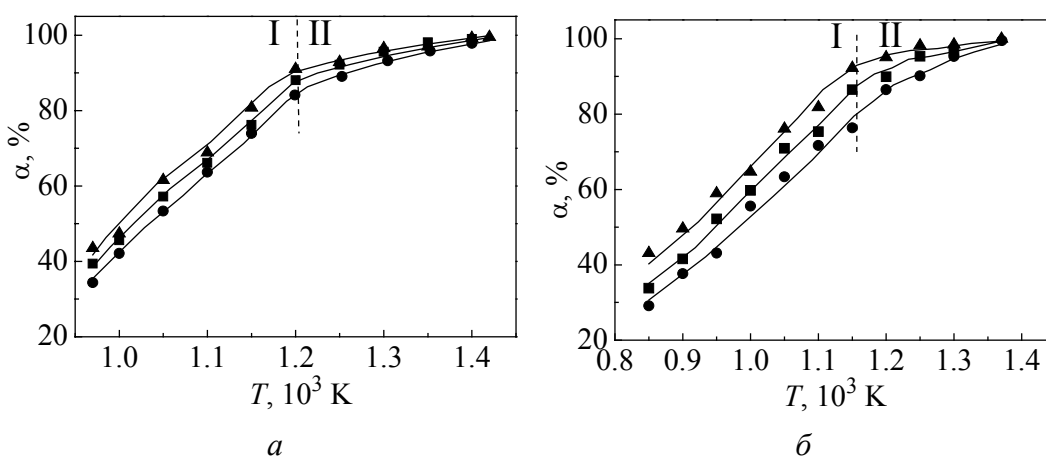


Рис. 3. Температурные зависимости степени превращения α в закаленных образцах, предварительно спрессованных из стехиометрических смесей: MoO_3 , Fe_2O_3 , SrCO_3 (а) и SrFeO_{3-x} , SrMoO_4 (б) соответственно под давлением 2 и 40 kbar при различных скоростях нагрева v_{heat} , deg/h: \blacktriangle – 120, \blacksquare – 300, \bullet – 600

Исходя из того, что фундаментальной характеристикой кинетики любого процесса является энергия активации, провели ее расчет для образцов различной плотности. Использовали формальное уравнение скорости превращения, основанное на применении закона действующих масс $d\alpha/dt = v_{\text{gr}} \exp(-E/RT)$, где α – степень превращения, t – продолжительность процесса, R – газовая постоянная, T – температура эксперимента. Величину скорости роста соединения v_{gr} можно определить через кинетическое уравнение, выражаемое согласно выбранной диффузионной модели твердофазного взаимодействия функцией $f(\alpha)$ в виде $v_{\text{gr}} = kf(\alpha)$, где k – коэффициент пропорциональности. Так как вид функции $f(\alpha)$ не известен, были построены экспериментальные зависимости $\ln(d\alpha/dt)_v$ от $1/T$ при фиксированных значениях α , полученных при различных скоростях нагрева, по которым рассчитывались значения энергии активации (рис. 4).

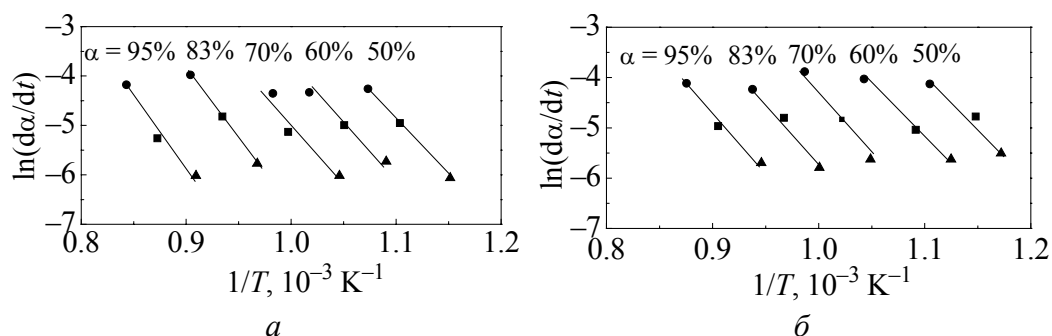


Рис. 4. Зависимости $\ln(d\alpha/dt)_v$ от $1/T$ при фиксированных значениях степени превращения α для соединения $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, спрессованного при давлениях 2 kbar (а) и 40 kbar (б) при различных скоростях нагрева v_{heat} , deg/h: \blacktriangle – 120, \blacksquare – 300, \bullet – 600

Из анализа зависимости скорости процесса кристаллизации $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ от температуры установлена параллельность прямых $\ln(d\alpha/dt)_v = f(1/T)$ для образцов различной плотности, что указывает на доминирование одного механизма роста двойного перовскита при $\alpha < 80\%$. На начальном этапе при $\alpha < 80\%$ энергия активации роста имеет значение $\sim 198 \text{ kJ/mol}$ для пористых и $\sim 173 \text{ kJ/mol}$ для плотных образцов. По мере увеличения значений степени превращения до 100% она увеличивается до 247 kJ/mol для пористых и до 201 kJ/mol для плотных образцов. Увеличение значений энергии активации при $\alpha > 80\%$ указывает на изменение механизма протекания химических процессов. Можно предположить, что на первой стадии скорость роста $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ лимитируется скоростью взаимодействия реагентов на границе раздела фаз, тогда как на второй, где степень превращения обусловлена продолжительностью процесса, скорость реакции лимитируется объемной диффузией реагентов через слой продуктов реакции. Кроме того, уменьшение содержания кислорода в SrFeO_{3-x} способствует дефектообразованию в анионной и катионной подрешетках соединения, тем самым увеличивая диффузионную подвижность катионов при синтезе $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, а использование прекурсоров и высоких давлений при прессовании увеличивает плотность образцов, тем самым уменьшая длину диффузионного пробега реагентов в реакционную зону фазообразования и повышая количество частиц, участвующих в реакции. В этом случае увеличивается скорость роста $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, понижается температура синтеза и появляются рентгеновские рефлексы (101) и (103), указывающие на сверхструктурное упорядочение катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} (рис. 5).

Из температурной зависимости магнитной восприимчивости определена температура Кюри, которая составила $T_c \sim 418 \text{ K}$ для образцов различной плотности, а суммарный магнитный момент неупорядоченного по катионам образца ниже в 2.3 раза, чем плотного со сверхструктурным упорядочением (рис. 6). Магнитный момент в двойном перовските $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ определяется антипараллельным упорядочением магнитных моментов ионов железа Fe^{3+} ($3d^5$) и молибдена Mo^{5+} ($4d^1$). По-видимому, сильная гибридизация орбиталей

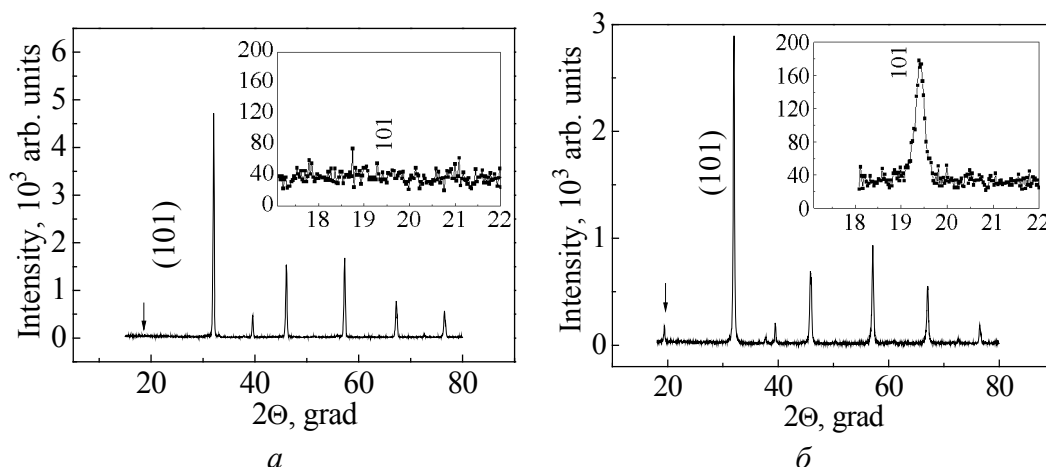


Рис. 5. Рентгеновские спектры образцов $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5.82}$, синтезированных из стехиометрических смесей: MoO_3 , Fe_2O_3 , SrCO_3 (а) и SrFeO_{3-x} , SrMoO_4 (б); $B = 0.86$ Т

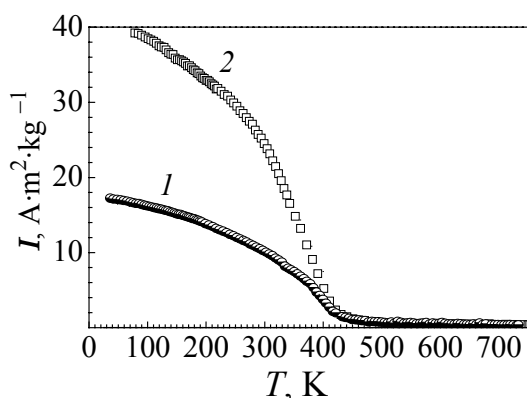


Рис. 6. Температурная зависимость намагниченности образцов $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5.8}$, синтезированных из стехиометрических смесей: MoO_3 , Fe_2O_3 , SrCO_3 (кривая 1) и SrFeO_{3-x} , SrMoO_4 (кривая 2)

ионов Fe и Mo с $2p$ -орбиталями ионов кислорода вследствие разупорядочения катионов железа и молибдена уменьшает эффективный магнитный момент этих ионов и образует дополнительные антиферромагнитные связи $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Mo}^{5+}-\text{O}^{2-}-\text{Mo}^{5+}$. Исследование магнитотранспортных свойств позволяет сделать вывод, что наиболее перспективными для практического использования являются двойные перовскиты, синтезированные из частично восстановленных прекурсоров, так как они сохраняют большую величину магни-

торезистивного эффекта (определяемую согласно выражению $\text{MR} = [(R(H) - R(0))/R(0)] \cdot 100\%$, где $R(H)$, $R(0)$ – значения электросопротивления в поле H и при $H = 0$ соответственно) при сравнительно высоких температурах (рис. 7).

Эта тенденция в некоторой мере обусловлена перколяционным характером электропроводности образцов. Однако при синтезе образцов из смеси MoO_3 , Fe_2O_3 , SrCO_3 влияние диэлектрической прослойки на электро- и магнитотранспортные характеристики $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5.82}$ повышается, вследствие чего уменьшается магнитосопротивление и возрастает электросопротивление этого образца. В свою очередь, магнитосопротивление уменьшается из-за уменьшения удельной намагниченности и степени спиновой поляризации элементов, а также катионного разупорядочения железа и молибдена.

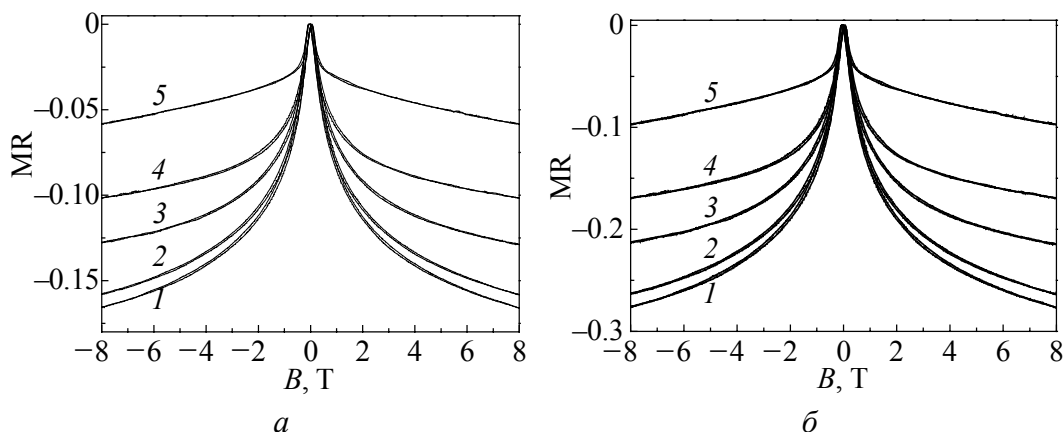


Рис. 7. Полевая зависимость магнитосопротивления MR образцов $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5.82}$, синтезированных из стехиометрических смесей: MoO_3 , Fe_2O_3 , SrCO_3 (a) и SrFeO_{3-x} , SrMoO_4 (б) при различных температурах, К: 1 – 15, 2 – 75, 3 – 150, 4 – 200, 5 – 300

Таким образом, показано, что использование частично восстановленных прекурсоров $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ и SrMoO_4 с зернами наноразмерной величины позволяет синтезировать однофазное соединение $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ со сверхструктурным упорядочением катионов Fe^{3+} , Mo^{5+} и увеличить его намагниченность в несколько раз. Предполагается, что в такой шихте значительно снижаются кинетические трудности фазообразования $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ за счет увеличения диффузионной подвижности катионов Fe^{3+} и Mo^{5+} и уменьшения дальности их движения в реакционной зоне.

Работа выполнена при поддержке проекта БРФФИ Т09К-082.

1. К.С. Александров, Б.В. Безносиков, Перовскиты. Настоящее и будущее, РАН, Новосибирск (2004).
2. Е.Г. Фесенко, Семейство перовскита и сегнетоэлектричество, Атомиздат, Москва (1972).
3. К.С. Александров, Б.В. Безносиков, Перовскитоподобные кристаллы, Наука, Сибирское предприятие РАН, Новосибирск (1997).
4. J.L. MacManus-Driscoll, A. Sharma, Yu. Bugoslavsky, W. Branford, Adv. Mater. **54**, 67 (2005)
5. D. Sánchez, J.A. Alonso, M. García-Hernández, M.J. Martínez-Lope, J.L. Martínez, A. Møllergaard, Phys. Rev. **B65**, 10426-8 (2002).
6. M. García-Hernández, J.L. Martínez, M.J. Martínez-Lope, M.T. Casais, J.A. Alonso, Phys. Rev. **B86**, 1547 (2001).
7. N. Zhang, W.P. Ding, W. Zhong, Y.W. Du, T.F. Ko, Phys. Rev. **B56**, 8138 (1997).
8. J.P. Zhou, R. Dass, H.Q. Yin, J.S. Zhou, L. Rabenberg, J.B. Goodenough, J. Appl. Phys. **87**, 5037 (2000).
9. W.E. Brown, D. Dollimore, A.K. Galwey, Elsevier Scientific **22**, 41 (1980).
10. T. Yamamoto, J. Limatainen, J. Linden, M. Karppinen, H. Yamauchi, J. Mater. Chem. **10**, 2342 (2000).

М.О. Каланда, С.Є. Дем'янов, М.М. Крупа, О.В. Петров, І.А. Світо

ОСОБЛИВОСТІ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ В ПРОЦЕСІ РОСТУ ПОДВІЙНОГО ПЕРОВСКІТУ $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$

На основі виконаних досліджень встановлено послідовність фазових перетворень у стехіометричних сумішах простих оксидів Fe_2O_3 , MoO_3 і SrCO_3 та прекурсорів SrMoO_{4-y} , SrFeO_{3-x} при утворенні подвійного перовскиту $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$. Показано, що при синтезі феромолібдату стронцію із простих оксидів, спресованих при $p = 2$ kbar, MoO_3 вступає в реакцію швидше з карбонатом стронцію, ніж з Fe_2O_3 при різних температурах, за винятком температури 970 K, при якій спостерігається практично одночасна поява рентгенівських рефлексів сполук SrFeO_{3-x} і $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$. При використанні стехіометричної суміші SrMoO_{4-y} і SrFeO_{3-x} , спресованої при $p = 40$ kbar, залізо, яке входить у склад складного оксиду SrFeO_{3-x} , є більш реакційноспроможним, і $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ утворюється вже при 870 K. У цьому випадку збільшується швидкість росту $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, знижується температура синтезу і з'являється надструктурне упорядкування катіонів Fe^{3+} і Mo^{5+} , що сприяє росту його намагніченості в кілька разів. Виявлено дві стадії зміни швидкості росту молібдату заліза стронцію, причому зростання значення енергії активації на другій стадії свідчить про зміну механізму протікання хімічних процесів. Зроблено припущення, що на першій стадії швидкість росту $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ лімітується швидкістю взаємодії реагентів на границі розділу фаз, у той час коли на другій стадії, де ступінь перетворення обумовлена тривалістю процесу, швидкість реакції лімітується об'ємною дифузією реагентів через прошарок продуктів реакції.

Ключові слова: фазові перетворення, подвійні перовскіти, надструктурне упорядкування, пресування під тиском, температура синтезу

N.A. Kalanda, S.E. Demyanov, N.N. Krupa, A.V. Petrov, I.A. Svito

CHARACTERISTIC FEATURES OF PHASE TRANSFORMATIONS IN THE PROCESS OF GROWTH OF $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ DOUBLE PEROVSKITE

A sequence of phase transformations in stoichiometric mixtures of Fe_2O_3 , MoO_3 simple oxides and SrCO_3 , as well as precursors SrMoO_{4-y} , SrFeO_{3-x} , in the process of formation of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ double perovskite is determined. It is shown that during the synthesis of strontium ferromolybdate from simple oxides pressed at $p = 2$ kbar, the MoO_3 comes into reaction with strontium carbonate faster than Fe_2O_3 . Nevertheless, one observes practically simultaneous appearance of X-ray diffraction reflexes of SrFeO_{3-x} and $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ compounds at a temperature of 970 K. Iron which is a part of the compound of SrFeO_{3-x} oxide is more reactive in the case of stoichiometric mixture SrMoO_{4-y} and SrFeO_{3-x} pressed at $p = 40$ kbar. Therefore $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ is formed already at 870 K. In this case, the growth rate of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ increases, the synthesis temperature falls and a superstructural ordering of Fe^{3+} and Mo^{5+} cations takes place. This promotes a several times

increase of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ magnetization. Two stages of the change of the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ growth rate are revealed. An increase of activation energy values at the second stage points to a change in the mechanism of chemical processes in the compound. It is assumed that at the first stage the growth rate of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ is limited by the rate of reagents at the phase boundary. At the second stage the transformation degree is caused by the process duration. Here the reaction rate is limited by the volume diffusion of reagents through the layer of reaction products.

Keywords: phase transformations, double perovskites, superstructure ordering, compaction under pressure, synthesis temperature

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of quenched samples preliminary pressed with $p = 40$ kbar from SrFeO_{3-x} and SrMoO_{4-y} precursors of stoichiometric composition

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of SrFeO_{3-x} samples for quenching temperatures of 770 K (a) and 970 K (b)

Fig. 3. Temperature dependences of transformation degree α in quenched samples previously pressed at 2 and 40 kbar from stoichiometric mixtures of MoO_3 , Fe_2O_3 , SrCO_3 (a) and SrFeO_{3-x} , SrMoO_4 (b) for different heating rates v_{heat} , deg/h: \blacktriangle – 120, \blacksquare – 300, \bullet – 600

Fig. 4. Dependences of $\ln(d\alpha/dt)_v$ on $1/T$ at fixed values of transformation degree α for the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ compound pressed at 2 kbar (a) and 40 kbar (b) at various heating rates v_{heat} , deg/h: \blacktriangle – 120, \blacksquare – 300, \bullet – 600

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5.82}$ samples synthesized from stoichiometric mixtures of MoO_3 , Fe_2O_3 , SrCO_3 (a) and SrFeO_{3-x} , SrMoO_4 (b); $B = 0.86$ T

Fig. 6. Temperature dependence of the magnetization of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5.8}$ samples synthesized from stoichiometric mixtures: MoO_3 , Fe_2O_3 , SrCO_3 (curve 1) and SrFeO_{3-x} , SrMoO_4 (curve 2)

Fig. 7. Magnetic field dependence of magnetoresistance MR in the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5.82}$ samples synthesized from stoichiometric mixtures: MoO_3 , Fe_2O_3 , SrCO_3 (a) and SrFeO_{3-x} , SrMoO_4 (b) at different temperatures, K: 1 – 15, 2 – 75, 3 – 150, 4 – 200, 5 – 300

PACS: 61.43.Dg, 64.0.70.Pf, 71.55.Jv

Л.И. Стефанович, Ю.В. Терехова, В.М. Юрченко

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПОДВИЖНОСТИ НА СПИНОДАЛЬНЫЙ РАСПАД СТЕКОЛ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 18 февраля 2010 года

В рамках феноменологического подхода теоретически исследована кинетика спинодального распада бинарных стекол. Обобщено уравнение Кана–Хиллиарда с целью учета влияния концентрационной зависимости подвижности на характер эволюции крупномасштабных неоднородностей состава металлических стекол. С учетом случайного характера начальных закаленных неоднородностей состава был проведен корреляционный анализ полученного уравнения. Рассмотрено влияние случайных начальных неоднородностей состава, сформировавшихся на стадии закалки, на характер их последующей эволюции со временем. Показано, что в зависимости от начальной амплитуды закаленных неоднородностей в результате восходящей диффузии формируются концентрационные неоднородности различного масштаба и амплитуды.

Ключевые слова: кинетика, спинодальный распад, бинарные металлические стекла, концентрационная неоднородность, подвижность, корреляционный радиус

Введение

Среди различных кинетических механизмов фазовых превращений в твердых растворах, а также в жидких и стеклообразных смесях важное место принадлежит спинодальному распаду. Этот механизм распада представляет собой процесс спонтанного зарождения неоднородностей одновременно по всему объему образца и отличается, скажем, от флуктуационного механизма появления зародышей новой фазы тем, что не требует энергии активации. Спинодальный распад реализуется в тех случаях, когда систему удастся тем или иным способом быстро перевести в область абсолютной термодинамической неустойчивости однородного состояния, т.е. под спинодаль (рис. 1). В этом случае релаксация системы сопровождается усилением случайных неоднородностей концентрации, в результате чего возможно появление модулированных релаксационных структур. Перевод системы в область абсолютной неустойчивости должен осуществляться достаточно быстро, так чтобы фазовое расслоение не произошло раньше, чем система окажется в

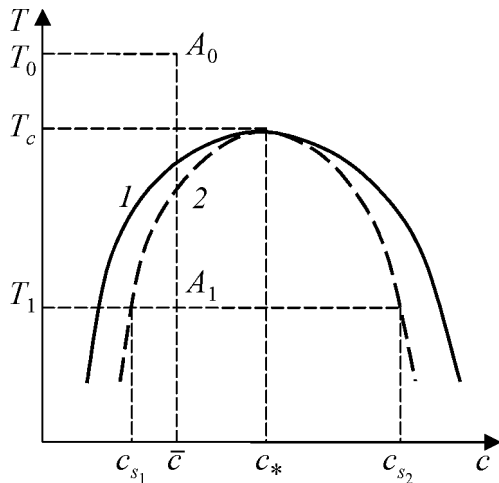


Рис. 1. T - c -диаграмма двухкомпонентного стекла с ограниченной растворимостью одного из компонентов: 1 – бинодаль, 2 – спинодаль, \bar{c} – средний состав, T_0 – начальная температура стекла, T_1 – температура закалки, c_{s1} , c_{s2} – спинодальные концентрации, (c_*, T_c) – координаты вершины купола спинодали

лабильной области. Отсюда следует, что спинодальный распад актуален в первую очередь для металлических стекол, формирование которых происходит за время $\sim 10^{-9}$ – 10^{-3} s.

Первые работы по феноменологической теории спинодального распада относятся к началу 60-х годов [1–3]. В них было получено обобщенное нелинейное уравнение диффузии для двухкомпонентной системы, допускающее, при определенных условиях, в области ограниченной растворимости одного из компонентов отрицательное значение коэффициента диффузии ($D < 0$). Линеаризация этого уравнения позволила Дж. Кану [2] найти его аналитические решения, имеющие характер концентрационных волн с экспоненциально-нарастающей амплитудой. Так, для спинодального распада было введено понятие восходящей диффузии, которая отвечает ситуации, когда случайно образовавшиеся неоднородности состава в результате релаксации системы к термодинамическому равновесию имеют склонность к росту.

Однако первоначальный вариант линеаризованной теории Кана, базирующийся на диффузионном уравнении с отрицательным коэффициентом диффузии, давал возможность в какой-то мере описать только начальные стадии спинодального распада, когда отклонения состава от среднего значения малы, и был непригоден для изучения промежуточных, а тем более поздних, стадий фазового расслоения. Если отклонения состава от среднего значения перестают быть малыми, то в обобщенном уравнении диффузии Кана уже нельзя ограничиться только линейными по концентрации членами.

Первая попытка рассмотреть более поздние стадии спинодального распада была предпринята самим Каном [4] путем учета концентрационной зависимости коэффициента диффузии, которая фактически сводилась к разложению последнего в степенной ряд вида

$$D_i(c) = D_i^0 + (c - \bar{c})D_0'|_{c=\bar{c}} + \frac{1}{2!}(c - \bar{c})^2 D_0''|_{c=\bar{c}} + \dots, \quad (1)$$

где D – коэффициент диффузии одного из компонентов твердого раствора, \bar{c} – средний состав металлического стекла (аморфного сплава). Однако при этом удалось описать только начальные стадии огрубления частиц новой фазы за счет искажения формы синусоидальных волн концентрации, но не

ограничение роста их амплитуды. Позже появились и другие попытки учесть концентрационную зависимость коэффициента диффузии. Так, например, в работе [5] для случая глубокой закалки использовалось выражение

$$\Gamma(c) = \Gamma_0(c_0^2 - c^2), \quad (2)$$

где $\Gamma(c)$ – зависимость коэффициента диффузии от неравновесной концентрации, Γ_0 – постоянная, c_0 – равновесное значение концентрации при температуре $T = 0$.

Целью настоящей работы было изучить кинетику спинодального распада стекол при использовании концентрационной зависимости коэффициента диффузии, которая была предложена в работе Хачатуряна [6] для бинарных твердых растворов замещения. Она применима и для двухкомпонентных металлических стекол, являющихся твердыми растворами замещения, и в этом случае имеет вид

$$D(c) = M(c)T = bc(1-c)T. \quad (3)$$

Здесь T – температура в энергетических единицах, а b – не зависящая от концентрации часть подвижности атомов твердого раствора (стекла).

Постановка задачи

Для упрощения описания будем полагать, что наша система является некоторым бинарным твердым раствором замещения AB с ограниченной растворимостью одного из компонентов, например B , в твердом состоянии. В этом случае наряду с метастабильной областью, ограниченной кривой I двухфазного равновесия (рис. 1), имеется область абсолютной потери устойчивости системы, даже относительно бесконечно малых вариаций концентрации, ограниченная спинодальной кривой 2.

Если систему тем или иным способом быстро перевести из области высоких температур, где однородное состояние устойчиво (точка A_0 на рис. 1), в область низких температур, где оно неустойчиво (точка A_1 на рис. 1), то, оказавшись в лабильном состоянии, вещество теряет свою пространственную однородность и приобретает со временем особую зернисто-ячеистую структуру, но без резких фазовых границ.

Однако в действительности при низкой температуре однородное начальное состояние, характеризуемое средней концентрацией \bar{c} , практически никогда не реализуется, поскольку при быстрой закалке металлических расплавов из жидкого состояния, как правило, формируются случайные вариации состава и флуктуации плотности. Это происходит отчасти по технологическим причинам, например из-за пространственной неоднородности условий охлаждения, турбулентности потока и т.п. Кроме того, несмотря на короткие времена закалки на пути от точки A_0 к точке A_1 , в системе успевает произойти частичное концентрационное расслоение.

Следовательно, при теоретическом описании кинетики спинодального распада стекол в качестве параметров следует задавать не только температу-

ру и средний состав \bar{c} , но также и некоторые вероятностные характеристики случайного начального распределения концентрации, например его дисперсию и начальный корреляционный радиус.

Вывод эволюционного уравнения

Для исследования кинетики установления равновесия необходимо определить химические потенциалы компонентов для неоднородной системы. При этом исходным для записи динамического уравнения, определяющего концентрацию $c(r, t)$, является стандартное выражение для плотности диффузионного потока через функциональную производную от свободной энергии по концентрации

$$j = M(c) \nabla \frac{\delta F}{\delta c}, \quad (4)$$

где выражение для обобщенной подвижности $M(c)$ следует из формулы (3). Параметром порядка в рассматриваемой теории является концентрация одного из сортов частиц, например B . Особенность этого параметра порядка – то, что он удовлетворяет локальному закону сохранения числа частиц, который может быть записан в виде уравнения непрерывности

$$(\partial c / \partial t) + \operatorname{div} j = 0, \quad (5)$$

где j определяется выражением (4). Для изотропного твердого раствора, каковым является металлическое стекло, свободную энергию можно представить в виде функционала Гинзбурга–Ландау [7]:

$$F = \int_V \left[f(c(r, t)) + \gamma (\nabla c(r, t))^2 \right] n dv, \quad (6)$$

где n – число атомов в единице объема. Плотность свободной энергии $f(c)$ будет использована, как и ранее, в форме, предложенной Ландау [8]:

$$f(c) = \varepsilon_0 \left[- (c_{s_2} - c_{s_1})^2 (c - c_*)^2 + \frac{2}{3} (c - c_*)^4 \right], \quad (7)$$

где c_* – состав, отвечающий положению вершины купола спинодали, причем

$$c_* = \frac{1}{2} (c_{s_1} + c_{s_2}). \quad (8)$$

Здесь c_{s_1} , c_{s_2} – спинодальные концентрации, при которых вторая производная от плотности энергии по концентрации обращается в нуль. Константа ε_0 по порядку величины совпадает с T_c . Поскольку вблизи критической точки температурные зависимости спинодальных концентраций c_{s_1} и c_{s_2} имеют вид

$$c_{s_1} = c_* - \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}}, \quad c_{s_2} = c_* + \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}},$$

коэффициент при квадратичном члене разложения в (7) также зависит от температуры [8], а именно:

$$(c_{s_2} - c_{s_1})^2 = \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) = \alpha. \quad (9)$$

Подставляя (4), (6)–(9) в (5), получим следующее обобщенное нелинейное уравнение диффузии:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} + 2\varepsilon_0 b \left((1-2c)(\alpha - 4(c-c_*)^2) + 8c(1-c)(c-c_*) \right) (\nabla c)^2 + 2\gamma\varepsilon_0 b c(1-c)\Delta^2 c + \\ + 2\varepsilon_0 b c(1-c) \left(\alpha - 4(c-c_*)^2 \right) \Delta c + 2\gamma\varepsilon_0 b(1-2c)(\nabla c, \nabla(\Delta c)) = 0. \end{aligned} \quad (10)$$

В случае плавных крупномасштабных пространственных неоднородностей в уравнении (10) можно пренебречь слагаемыми, содержащими квадраты градиентов концентрации. Произведем также в полученном уравнении обезразмеривание времени и пространственных координат с помощью характерных пространственных масштабов:

$$\xi = r/r_0, \quad \tau = t/t_*,$$

где r_0 – характерный радиус взаимодействия атомов, $r_0 = \sqrt{\gamma/\varepsilon_0}$ (γ – константа, которую можно оценить величиной $\varepsilon_0 r_0^2$); $t_* = r_0^2/D_0$, $D_0 = u\varepsilon_0$. Заметим, что в изотропной среде, каковой является стекло, можно ограничиться одномерным случаем, т.е. считать, что концентрация зависит только от одной из пространственных координат. Тогда с учетом сделанных выше допущений получим эволюционное уравнение вида

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} + 2c(1-c) \left(\alpha - 4(c-c_*)^2 \right) \frac{\partial^2 c}{\partial \xi^2} + 2(1-2c) \frac{\partial^3 c}{\partial \xi^3} \frac{\partial c}{\partial \xi} + 2c(1-c) \frac{\partial^4 c}{\partial \xi^4} = 0. \quad (11)$$

Проведем его качественный анализ. Благодаря учету концентрационной зависимости подвижности в этом уравнении, в отличие от полученного в [8], во втором и четвертом слагаемых возникают множители вида $c(1-c)$. Последующий анализ посвящен изучению их влияния на спинодальный распад металлических стекол, т.е. на характер эволюции концентрационных неоднородностей стекла как по размеру, так и по амплитуде.

Корреляционный анализ полученного уравнения

Рассмотрим обобщенное нелинейное уравнение диффузии (11) с учетом зависимости подвижности от концентрации, но в пренебрежении градиентными слагаемыми. Введем отклонение $v(\xi, \tau)$ концентрации от ее среднего значения и будем предполагать, что эти отклонения малы ($v \ll 1$):

$$v(\xi, \tau) = c(\xi, \tau) - \bar{c}. \quad (12)$$

Рассмотрим случай вблизи вершины купола спинодали, а именно, когда $\bar{c} \rightarrow c_* = 1/2$. Тогда с учетом высказанных выше предположений уравнение (11) упрощается и принимает вид

$$\frac{\partial v}{\partial \tau} = \left(-\frac{\alpha}{2} + 2(\alpha + 1)v^2 - 8v^4 \right) \frac{\partial^2 v}{\partial \xi^2}. \quad (13)$$

К этому уравнению необходимо добавить начальное условие, состоящее в задании флуктуаций концентрации в момент времени, принимаемый за начальный, т.е. в момент, когда после закалки фиксируется температура образца:

$$v(\xi, \tau)|_{\tau=0} = v_0(\xi). \quad (14)$$

Поскольку фигурирующая в начальном условии (14) функция $v_0(\xi)$ является случайной функцией координат, речь идет о решении детерминированного уравнения со случайным начальным условием. Отсюда возникает необходимость описывать решение уравнения (13) в вероятностных терминах.

Конструктивное решение поставленной задачи состоит в отыскании основных корреляционных характеристик случайной функции $v(\xi, \tau)$. Для начала введем следующее обозначение для корреляторов второго порядка:

$$K(\xi, \xi', \tau) = \langle v(\xi, \tau)v(\xi', \tau) \rangle. \quad (15)$$

Мы будем здесь предполагать статистическую однородность и изотропию системы, так что парный коррелятор зависит лишь от модуля разности пространственных координат $s = |\xi' - \xi|$. Необходимо также учитывать, что по определению среднее значение

$$\langle v(\xi, \tau) \rangle = 0,$$

где под угловыми скобками здесь и в дальнейшем понимается усреднение по ансамблю реализаций случайного поля при фиксированном времени.

Для того чтобы записать уравнение (13) через корреляторы, умножим левую и правую части уравнения на $v(\xi', \tau)$ и усредним. Тогда получим

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\partial v(\xi, \tau)}{\partial \tau} v(\xi', \tau) \right\rangle = & -\frac{\alpha}{2} \left\langle \frac{\partial^2 v(\xi, \tau)}{\partial \xi^2} v(\xi', \tau) \right\rangle + \\ & + 2(\alpha + 1) \left\langle \frac{\partial^2 v^3(\xi, \tau)}{\partial \xi^2} v(\xi', \tau) \right\rangle - 8 \left\langle \frac{\partial^2 v^5(\xi, \tau)}{\partial \xi^2} v(\xi', \tau) \right\rangle. \end{aligned} \quad (16)$$

В силу свойств симметрии корреляционной функции левая часть равенства представляет собой, с точностью до множителя 1/2, производную по времени от коррелятора второго порядка. В правой части равенства вторую производную можно вынести из-под знака усреднения. Тогда уравнение (16) можно записать в виде

$$\frac{\partial K(s, \tau)}{\partial \tau} = -\alpha \frac{\partial^2 K(s, \tau)}{\partial s^2} + 4(\alpha + 1) \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \langle v^3(\xi, \tau) v(\xi', \tau) \rangle - 16 \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \langle v^5(\xi, \tau) v(\xi', \tau) \rangle. \quad (17)$$

Для расщепления корреляторов воспользуемся стандартным способом [8], заменяя корреляторы четвертого и шестого порядков на произведения парных:

$$\begin{aligned} \langle v^3(\xi, \tau) v(\xi', \tau) \rangle &\Rightarrow 3K(0, \tau)K(s, \tau), \\ \langle v^5(\xi, \tau) v(\xi', \tau) \rangle &\Rightarrow 5K^2(0, \tau)K(s, \tau). \end{aligned} \quad (18)$$

Тогда с учетом расщеплений (18) уравнение (17) принимает вид

$$\frac{\partial K(s, \tau)}{\partial \tau} = \left(-\alpha + 12(\alpha + 1)K(0, \tau) - 80K^2(0, \tau) \right) \frac{\partial^2 K(s, \tau)}{\partial s^2}. \quad (19)$$

Можно проверить непосредственно, что уравнению (19) удовлетворяет автомодельное решение гауссова вида

$$K(s, \tau) = \frac{K_0 R_0}{R(\tau)} \exp \left(-\frac{s^2}{2R(\tau)} \right). \quad (20)$$

Тогда в результате подстановки выражения (20) в уравнение (19) получим уравнение для корреляционного радиуса:

$$\frac{dR}{d\tau} = -\frac{\alpha}{R} + \frac{12(\alpha + 1)K_0 R_0}{R^2} - \frac{80K_0^2 R_0^2}{R^3}, \quad (21)$$

где K_0 – начальная дисперсия случайных неоднородностей состава, а R_0 – их начальный корреляционный радиус. Проводя обезразмеривание уравнения (21) на начальный корреляционный радиус, т.е. полагая $r(\tau) = R(\tau)/R_0$, получаем окончательное уравнение вида

$$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{\alpha}{r} + \frac{12(\alpha + 1)K_0}{r^2} - \frac{80K_0^2}{r^3} \quad (22)$$

с начальным условием

$$r(0) = 1. \quad (23)$$

Результаты и их обсуждение

Ввиду нелинейного характера уравнения (22) оно не может быть решено аналитически. В связи с этим проводилось его численное решение с учетом условия (23). В результате были получены эволюционные кривые для корреляционного радиуса $r = r(\tau)$, производной $dr/d\tau$, а также для среднеквадратичного отклонения состава от среднего значения $\sigma = \sigma(\tau)$ (рис. 2). Анализ кривых, приведенных на этих рисунках, показывает, что в зависимости от начальной дисперсии неоднородностей состава K_0 в результате спиноподобного распада формируются неоднородности, средний размер которых либо

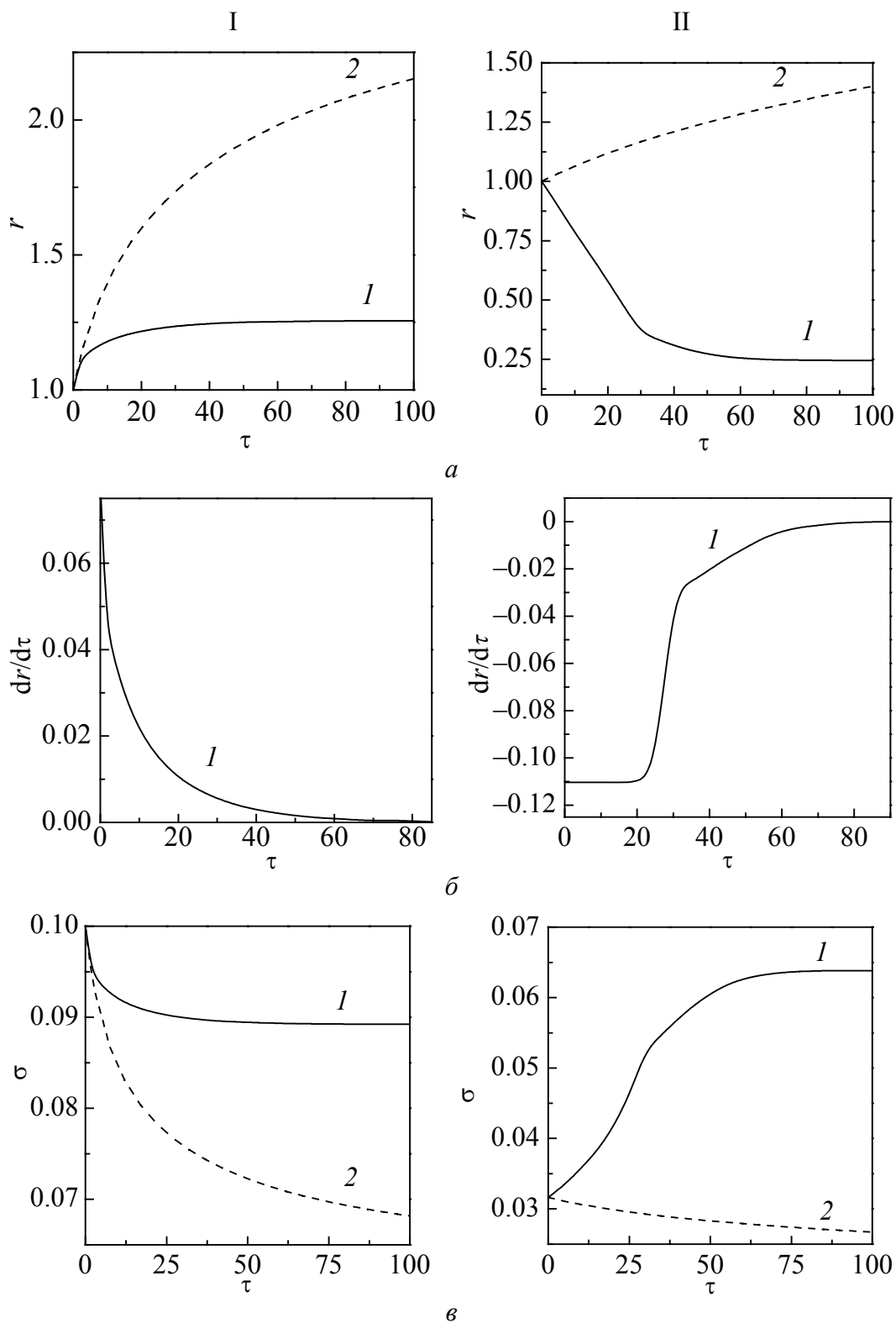


Рис. 2. Эволюционные кривые: *a* – среднего размера $r(\tau)$, *б* – производной по времени от кривой $r(\tau)$, *в* – средней амплитуды неоднородностей при начальном значении $K_0 \sim 0.01$ (I), $K_0 \sim 0.001$ (II). Кривая 1 соответствует температуре закалки 655 К, кривая 2 – 610 К. Критическая температура $T_c \approx 700$ К

больше (кривая 1 на рис. 2, I, a), либо меньше (кривая 1 на рис. 2, II, a) среднего начального размера неоднородностей после закалки. Масштаб формирующихся неоднородностей зависит также от глубины закалки (кривая 1 на рис. 2, I, a), поскольку при неглубокой закалке твердого раствора будет наблюдаться размытие начальных закаленных неоднородностей (кривая 2 на рис. 2, I, a). Для числовых оценок мы брали данные, относящиеся к спинодальному расслоению сплава системы Fe–Al из экспериментальной работы [9].

Для выявления особенностей эволюции среднего размера неоднородностей кривые 1 на рис. 2, I, a и II, a были продифференцированы, т.е. построены зависимости dr/dt от времени (кривые рис. 2, I, б и II, б). Из рис. 2, I, б видно, что величина dr/dt плавно убывает со временем. Такой характер убывания обусловлен тем, что на малых временах основным слагаемым в правой части в эволюционном уравнении (22) является слагаемое, пропорциональное $1/r^2$ (которое связано с зависимостью подвижности от концентрации (3)) и приводящее к неограниченному росту. Однако на поздних временах основным в уравнении является слагаемое, пропорциональное $1/r$, которое связано с отрицательным коэффициентом диффузии, тормозящим рост неоднородностей. В результате конкуренции этих механизмов формируются выделения определенного масштаба (кривая 1 на рис. 2, I, a).

При рассмотрении рис. 2, II, б видно, что изменение величины dr/dt со временем носит пороговый характер. Такое поведение обусловлено тем, что на ранних временах в уравнении (22) основной вклад в эволюцию $r(\tau)$ дает слагаемое, пропорциональное $1/r$, которое обеспечивает процесс восходящей диффузии. Это и приводит к быстрому уменьшению масштаба и формированию концентрационных неоднородностей с четкими границами. На больших временах существенным становится второе слагаемое в уравнении (22), пропорциональное $1/r^2$, которое связано с обеднением матрицы твердого раствора, окружающей неоднородность. Это приводит к уменьшению скорости изменения $r = r(\tau)$, т.е. наступает стадия плавного созревания уже сформировавшихся неоднородностей состава.

Кривые на рис. 2, I, в и II, в, где отображена эволюция среднеквадратичного отклонения состава от среднего значения, показывают, что в результате спинодального распада формируются неоднородности не только определенного размера, но и определенной амплитуды. А именно при сравнительно большой начальной дисперсии концентрационных неоднородностей ($K_0 = 0.01$) формируются неоднородности более крупного масштаба, однако малые по амплитуде (кривая 1 на рис. 2, I, в). И наоборот, при малой начальной дисперсии ($K_0 = 0.001$) формируются мелкомасштабные неоднородности состава, амплитуда которых достаточно велика (кривая 1 на рис. 2, II, в).

Висновки

1. Показано, що урахування залежності рухливості від концентрації призводить до додаткових нелінійних доданків в рівнянні Кана–Хілліарда, які змінюють характер еволюції середнього розміру просторових неоднорідностей при спінодальному розпаді.

2. Встановлено, що при великій початковій амплітуді неоднорідностей в результаті спінодального розпаду формуються неоднорідності більшого розміру, ніж початковий.

3. Для концентраційних неоднорідностей з малою величиною початкової дисперсії виявлено, що середній розмір виділившихся неоднорідностей зменшується. При цьому їх амплітуда суттєво зростає порівняно з початковою.

1. M. Hillert, Acta Met. **9**, 525 (1961).
2. J.W. Cahn, Acta Met. **9**, 795 (1961).
3. J.W. Cahn, Trans. AIME **242**, 166 (1968).
4. J.W. Cahn, Acta Met. **14**, 1685 (1966).
5. A.M. Lacasta, A. Hernández-Machado, J.M. Sancho, R. Toral, Phys. Rev. **B45**, 5276 (1992).
6. А.Г. Хачатурян, ФТТ **9**, 2595 (1965).
7. J.W. Cahn, J.E. Hilliard, J. Chem. Phys. **28**, 258 (1958).
8. Э.П. Фельдман, Л.И. Стефанович, ЖЭТФ **98**, 1695 (1990).
9. S.M. Allen, J.W. Cahn, Acta Met. **5**, 425 (1976).

Л.І. Стефанович, Ю.В. Терехова, В.М. Юрченко

ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЙНОЇ ЗАЛЕЖНОСТІ РУХЛИВОСТІ НА СПІНОДАЛЬНИЙ РОЗПАД СТЕКОЛ

У рамках феноменологічного підходу теоретично досліджено кінетику спінодального розпаду бінарних стекел. Узагальнено рівняння Кана–Хілліарда з метою урахування впливу концентраційної залежності рухливості на характер еволюції великомасштабних неоднорідностей складу металевих стекел. З урахуванням випадкового характеру початкових неоднорідностей складу, що є наслідком загартування, було проведено кореляційний аналіз отриманого рівняння. Розглянуто вплив випадкових неоднорідностей складу, що сформувалися під час стадії загартування, на характер їх подальшої еволюції з часом. Показано, що в залежності від початкової амплітуди загартованих неоднорідностей як наслідок висхідної дифузії формуються концентраційні неоднорідності різного масштабу та амплітуди.

Ключові слова: кінетика, спінодальний розпад, бінарні металеві стекла, концентраційна неоднорідність, рухливість, кореляційний радіус

L.I. Stefanovich, J.V. Terekhova, V.M. Yurchenko

THE INFLUENCE OF CONCENTRATION DEPENDENCE OF MOBILITY ON THE SPINODAL DECOMPOSITION OF GLASSES

In the framework of phenomenological approach the kinetics of spinodal decomposition of binary glasses is studied. Cahn-Hilliard equation is generalized with the aim of accounting the influence of concentration dependence of mobility on the evolution of large-scale inhomogeneities for metallic glasses. Taking into consideration the random character of the initial composition inhomogeneities the correlation analysis of equation obtained was carried out. The influence of the random initial composition inhomogeneities formed at the stage of its hardening on the character of their time evolution is analyzed. It is shown that depending on initial amplitude of hardening nonuniformities, as a result of «uphill» diffusion, the concentration inhomogeneities of different scale and amplitude are formed.

Keywords: kinetics, spinodal decomposition, binary metallic glasses, concentration inhomogeneity, mobility, correlation radius

Fig. 1. T - c -diagram of two-component glass with miscibility gap: 1 – binodal, 2 – spinodal, \bar{c} – average composition, T_0 – initial temperature of glass, T_1 – temperature of hardening, c_{s1} , c_{s2} – spinodal concentrations, (c^*, T_c) – coordinates of the spinodal top

Fig. 2. Evolution curves: a – average size $r(\tau)$, δ – derivative of time with respect to curve $r(\tau)$, ϵ – average amplitude of inhomogeneities for initial value of $K_0 \sim 0.01$ (I), $K_0 \sim 0.001$ (II). Curve 1 corresponds the hardening temperature of 655 K, curve 2 – 610 K. Critical temperature $T_c \approx 700$ K

PACS: 66.10.Ed

В.И. Барбашов, В.М. Тимченко, Е.В. Несова

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ La_2O_3 НА ПРОВОДИМОСТЬ СИСТЕМЫ $\text{ZrO}_2\text{--Sc}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: v.barbashov@mail.ru

Статья поступила в редакцию 4 ноября 2009 года

Экспериментально исследовано влияние допирования ионами лантана на ионную проводимость системы $\text{ZrO}_2\text{--Sc}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ в окрестности полиморфного фазового перехода из ромбоэдрической фазы в кубическую. Показано, что примесь лантана смещает гистерезисную петлю в область более высоких температур и увеличивает чувствительность удельной проводимости кубической фазы к изменению температуры. Полученные результаты обсуждаются в рамках барической модели ионной проводимости диоксида циркония.

Ключевые слова: керамика, диоксид циркония, ионная проводимость, влияние примесей, давление, гистерезис

Стабилизированный диоксид циркония относится к классу супериоников – материалов с аномально-высокой диффузионной подвижностью ионов при относительно невысоких температурах, что дает основание считать его перспективным материалом в генераторах, преобразующих непосредственно тепловую энергию в электрическую. Кубическая фаза, обладающая наивысшей проводимостью, может быть стабилизирована различными примесями оксидов металлов, среди которых важное место занимают оксиды трехвалентных металлов, поскольку помимо стабилизирующего воздействия они создают в кристаллической решетке диоксида циркония анионные вакансии, концентрация которых существенным образом влияет на диффузионную подвижность ионов кислорода. В качестве стабилизирующей примеси наиболее широко используются Y_2O_3 и Sc_2O_3 , причем последний демонстрирует более высокую удельную проводимость [1].

Исследования фазового состава системы $\text{ZrO}_2\text{--Sc}_2\text{O}_3$ показали, что в интервале концентраций 9.3–14.0 mol.% Sc_2O_3 при комнатной температуре стабильной является ромбоэдрическая фаза [2,3]. Нагрев образцов до температур 500–600°C (в зависимости от концентрации допирующей примеси) сопровождается переходом материала в кубическую фазу, проводимость которой более

чем на порядок превосходит проводимость ромбоэдрической фазы. Обнаруженный фазовый переход проявляет четкие гистерезисные свойства, характерные для полиморфных переходов. Особенностью здесь является однозначная идентификация фазового перехода по аррениусовым зависимостям.

Один из наиболее существенных недостатков системы $\text{ZrO}_2\text{--Sc}_2\text{O}_3$ – неустойчивость ее проводящих свойств в зависимости от времени нагрева. Последнее «устраняется» дополнительным допированием системы примесями CeO_2 концентрацией около 1 mol.%. Недавние исследования электрических свойств системы $\text{ZrO}_2\text{--Sc}_2\text{O}_3$ показали, что кубическую фазу можно активировать с помощью допирования 2 mol.% NiO [4].

Актуальность проблемы получения суперионных проводников с высокой удельной проводимостью, незначительное число работ, посвященных изучению указанного выше полиморфного перехода, уникальный характер этого перехода, заключающийся в высокой чувствительности ионной проводимости в точке перехода, и относительная легкость ее регистрации явились основанием для проведения настоящего исследования по изучению влияния примесей La_2O_3 на проводимость керамики состава 88.5 mol.% ZrO_2 + 10 mol.% Sc_2O_3 + 1 mol.% CeO_2 + 0.5 mol.% La_2O_3 . Идея исследования заключалась в изучении стабилизирующих свойств La_2O_3 с перспективой замены им CeO_2 и в повышении концентрации вакансий, которая во многом определяет суперионные свойства диоксида циркония.

Материал и методика исследований

В экспериментах изучали керамику составов 89 mol.% ZrO_2 + 10 mol.% Sc_2O_3 + 1 mol.% CeO_2 и 88.5 mol.% ZrO_2 + 10 mol.% Sc_2O_3 + 1 mol.% CeO_2 + 0.5 mol.% La_2O_3 . Концентрации катионов Ce^{4+} и La^{3+} в катионной подрешетке были одинаковы и равнялись 0.9 at.%. Порошки указанных составов изготавливали методом обратного совместного осаждения. В качестве исходных реагентов использовали водные растворы хлоридов (ZrOCl_2 , ScCl_3 , CeCl_3 , LaCl_3), осадителем служил водный раствор аммиака. Концентрацию солей в их водных растворах определяли гравиметрическим методом, весовыми формами являлись ZrO_2 , Sc_2O_3 , CeO_2 и La_2O_3 . Относительные погрешности при определении концентраций солей в водных растворах хлоридов ZrOCl_2 , ScCl_3 , CeCl_3 , LaCl_3 соответственно составили 0.5; 1.2; 1.8; 1.0%.

После осаждения полученная суспензия проходила вакуум-фильтрование с последующей промывкой осадка дистиллированной водой. Влажный порошок в дальнейшем проходил дважды стадию термической сушки с последующим растиранием коржа в фарфоровой ступке под слоем ацетона. Синтез порошков указанных твердых растворов осуществляли при температуре 850°C в течение 2 h. Содержание остаточных примесей в приготовленных порошках составляло в mol.%. 0.0095 (SiO_2); 0.0057 (F_2O_3); 0.0062 (Al_2O_3); 0.0097 (TiO_2); 0.005 (CaO); 0.01 (MgO).

Керамические образцы после компактирования с использованием гидростатического давления 0.6 GPa спекали при температуре 1550°C в течение 2 h. Плотность спеченной керамики изученных составов, средний размер зерна и энергия активации для выделенных температурных интервалов приведены в таблице. Измерение сопротивления осуществляли как с использованием импедансной методики, так и на частоте 1 kHz.

Таблица

Плотность, размер зерна и энергия активации исследуемых образцов

№ образца	Состав образца, mol. %	ρ , g/cm ³	d , μm	E , eV	
				$t < 450^\circ\text{C}$	$t > 550^\circ\text{C}$
1	89ZrO ₂ + 10Sc ₂ O ₃ + 1CeO ₂	4.88	2	1.17	1.18
2	88.5ZrO ₂ + 10Sc ₂ O ₃ + 1CeO ₂ + 0.5La ₂ O ₃	4.68	2	1.19	1.58

Нагрев и охлаждение образцов производили со скоростью, не превышающей 2 K/min.

Результаты и их обсуждение

На рисунке приведены аррениусовы зависимости удельной проводимости от обратной температуры для всех исследуемых образцов в режимах медленного нагрева или охлаждения с указанной скоростью. Из рисунка видно, что на зависимостях $\lg(\sigma T) - 1/T$ обнаруживается скачкообразное изменение удельной проводимости, носящее гистерезисный характер. Удельная проводимость в области гистерезиса изменяется более чем на порядок. Легирование 0.5 mol. % La₂O₃ сужает петлю гистерезиса и смещает ее в область более высоких температур.

Смещение петли гистерезиса в область высоких температур было ранее обнаружено в соединении (ZrO₂)_{1-x}(Sc₂O₃)_x при увеличении x от 0.10 до 0.11 mol.

Заслуживает внимания большая чувствительность удельной проводимости к изменению температуры для керамики, допированной La₂O₃. Следствием

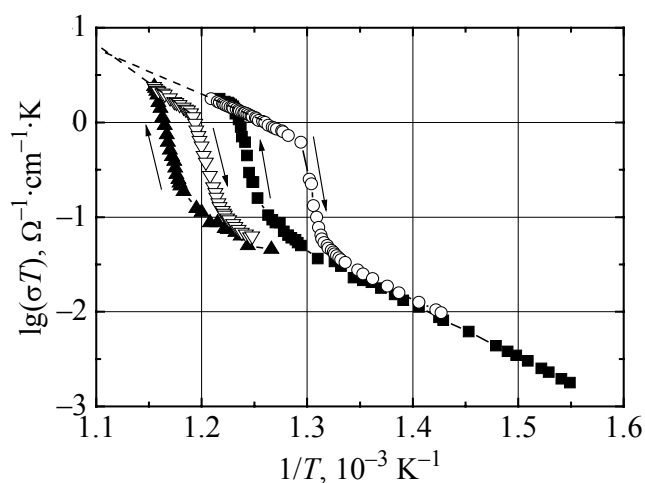


Рис. Аррениусовы зависимости удельной проводимости от температуры для образцов 1 (квадратики) и 2 (треугольники): ■, ▲ – нагрев, □, △ – охлаждение

такой высокой чувствительности является соответственно большая величина энергии активации в высокотемпературной области (см. таблицу). Как показывают экстраполяционные прямые, при температурах выше 620°C керамика, дополнительно допированная лантаном, будет иметь более высокую удельную проводимость.

Ранее [5] в рамках предложенной барической модели ионной проводимости в диоксиде циркония было высказано предположение о том, что увеличение концентрации стабилизирующей примеси Sc_2O_3 , Y_2O_3 , CaO и др. в диоксиде циркония при постоянной температуре действует аналогично повышению гидростатического давления или температуры. В последнем случае происходит последовательность фазовых переходов в ряду моноклинная \rightarrow тетрагональная \rightarrow кубическая фазы. Конечным результатом обоих процессов является образование стабильной кубической модификации диоксида циркония, обладающей максимальной плотностью.

Аналогичный результат наблюдается при уменьшении размера зерна [6], что связано с увеличением давления внутри кристалла за счет действия сил поверхностного натяжения.

Согласно «прыжковой» модели выражение для удельной проводимости имеет вид [7]:

$$\sigma = \frac{Nvq^2l^2}{kT} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1)$$

где N – концентрация кислородных вакансий; v – частота перескоков диффундирующих ионов, которая, как правило, отождествляется с дебаевской частотой ν_D ; q – заряд иона; k – постоянная Больцмана; E_a – энергия активации.

С ростом гидростатического давления энергия активации возрастает на величину

$$E_p = \int_0^p p dV. \quad (2)$$

Давление, индуцированное в кристаллической решетке вблизи примесного иона, будет тем выше, чем большие значения имеют отношения $r_{\text{dop}}/r_{\text{Zr}}$ и $m_{\text{Zr}}/m_{\text{dop}}$ [6].

Допирование ионами лантана ($r_{\text{La}}/r_{\text{Zr}} = 1.31$) будет приводить к аналогичному действию, как и допирование ионами церия ($r_{\text{Ce}}/r_{\text{Zr}} = 1.13$; $m_{\text{Ce}} \approx m_{\text{La}}$), и, следовательно, к смещению гистерезисной кривой в область более высоких температур, что и наблюдается в эксперименте (рисунок). Поскольку ионы лантана трехвалентны, это должно приводить, как предполагалось, к образованию дополнительного количества кислородных вакансий, способствующих росту удельной проводимости твердого электролита. Результатом такого влияния является повышение чувствительности удельной проводимости кубической фазы образцов при легировании их лантаном. Можно ожидать,

что удаление церия из данного соединения положительным образом скажется на ионной проводимости, поскольку это действие приведет к уменьшению величины гидростатического давления и, как следствие, к росту коэффициента диффузии направленного движения ионов кислорода в электрическом поле.

В заключение авторы считают своим долгом выразить благодарность за содействие настоящим исследованиям Г.Я. Акимову и А.Д. Васильеву.

1. S. Skinner and J.A. Kilner, *Materials Today* **3**, 30 (2003).
2. J. Moulson and J.M. Herbert, *Electroceramics, Materials, Properties, Applications*, Chapman & Hall, London, UK (1990), chapter 4.
3. S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi, D. Milosevic, *Solid State Ionics* **91**, 136 (2000).
4. Jong Hoop Joo, Gyeong Man Choi, *Solid State Ionics* **180**, 252 (2009).
5. В.И. Барбашов, Ю.А. Комыса, Е.В. Несова, *ФТВД* **18**, № 3, 148 (2008).
6. В.И. Барбашов, Ю.А. Комыса, Г.Я. Акимов, В.М. Тимченко, *ФТТ* **50**, 2165 (2008).
7. А.К. Иванов-Шуц, И.В. Мурун, *Ионика твердого тела*, Изд-во С.-Петерб. ун-та, СПб (2000), т. 1.

В.И. Барбашов, В.М. Тимченко, О.В. Несова

ВПЛИВ ДОМІШОК La_2O_3 НА ПРОВІДНІСТЬ СИСТЕМИ $\text{ZrO}_2\text{--Sc}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$

Експериментально досліджено вплив допіювання іонами лантану на іонну провідність системи $\text{ZrO}_2\text{--Sc}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ поблизу поліморфного фазового перетворення з ромбоєдричної фази в кубічну. Показано, що домішка лантану зміщує гістерезисну петлю в регіон високих температур та збільшує чутливість питомої провідності кубічної фази до зміни температури. Отримані результати обговорюються в термінах баричної моделі іонної провідності двоокису цирконію.

Ключові слова: кераміка, двоокис цирконію, іонна провідність, вплив домішок, тиск, гістерезис

V.I. Barbashov, V.M. Timchenko, E.V. Nesova

EFFECT OF THE La_2O_3 DOPANTS ON CONDUCTIVITY OF $\text{ZrO}_2\text{--Sc}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ SYSTEM

The effect of La doping on conductivity of $\text{ZrO}_2\text{--Sc}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ system was studied experimentally for a region of the polymorphic transformation from the rhombohedral phase to the cubic one. La doping displaces the hysteresis loop to a region of high temperatures and increases the sensitivity of conductivity for the cubic phase to changes in tempera-

ture. The obtained results are discussed within the framework of the baric model for the ionic conductivity of zirconia.

Keywords: ceramics, zirconia, ionic conductivity, influence of dopants, pressure, hysteresis

Fig. Arrhenius dependences of conductivity on temperature for samples 1 (squares) and 2 (triangles): ■, ▲ – heating, □, △ – cooling

PACS: 81.05.Kf, 61.43.Dq, 68.60.Dv

В.В. Маслов¹, В.К. Носенко¹, В.И. Ткач², Е.А. Сегиды¹, Г.М. Зелинская¹,
А.А. Назаренко¹

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ РАСПЛАВА НА СТРУКТУРУ,
ТЕРМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ И МИКРОТВЕРДОСТЬ
АМОРФНОГО СПЛАВА $Al_{87}Ni_8La_5$

¹Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины
пр. Вернадского, 36, г. Киев, 03142, Украина

²Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 21 мая 2010 года

Методами рентгенографии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и измерения микротвердости изучены структура и термическая устойчивость аморфного сплава $Al_{87}Ni_8La_5$, полученного спиннингованием после нагрева расплава перед закалкой до различных температур T^+ выше температуры ликвидус T_L . По мере увеличения T^+ возрастают приведенная температура начала T_{x1}/T_L и энергия активации 1-й стадии кристаллизации (образование нанокристаллов Al), уменьшаются средние размеры областей ближнего порядка и проявляется тенденция к увеличению микротвердости аморфных образцов. Наблюдаемые эффекты рассматриваются с учетом результатов моделирования изменений в их атомном строении с повышением T^+ , которые состоят в перераспределении атомов компонентов сплава между микрон неоднородностями (нанокластерами) различного типа с тенденцией к увеличению доли нанокластеров интерметаллидного типа с композиционным и топологическим ближним порядком по типу фаз $Al_{11}La_3$ и Al_3Ni .

Ключевые слова: аморфные металлические сплавы, структура, термическая устойчивость, перегрев расплава

1. Введение

Благодаря рекордно высоким прочностным характеристикам аморфных и нанокристаллических сплавов Al с переходными (ПМ) (Ni, Co, Fe) и редкоземельными (РЗМ) (Ce, La, Y, Gd и др.) металлами внимание к изучению их склонности к аморфизации, термической устойчивости и нанокристаллизации не ослабевает уже длительное время [1,2]. Достаточно сказать, что прочность аморфного сплава $Al_{88}Ni_9Ce_2Fe_1$ составляет ~ 1000 МПа, что существенно выше прочности известных кристаллических конструкционных

Al-сплавов, а при образовании в аморфной матрице ~ 25 vol.% нанокристаллов Al прочность нанофазных композитов достигает 1560 МПа [3].

Аморфные Al-сплавы получают в виде лент, порошка либо фольг, но достижимые при этом скорости охлаждения расплава накладывают ограничения на толщину (~ 60–100 μm) продуктов закалки. Поэтому получение массивных и пригодных в дальнейшем для практического использования заготовок требует, с одной стороны, разработки сплавов с высокой стеклообразующей способностью, а с другой – различных способов консолидации аморфных прекурсоров. Так, авторами [4] при литье в клиновидную изложницу получены аморфные образцы сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_9\text{La}_5$ толщиной 780 μm (среди Al–ПМ–РЗМ-сплавов Al–Ni–La выделяются своей высокой склонностью к аморфизации). В нашей работе [5] с использованием интенсивной пластической деформации (винтовая экструзия) получены образцы $\text{Al}_{86}\text{Gd}_6\text{Ni}_6\text{Co}_2$ -нанокомпозита размерами 14 × 23 × 40 mm и микротвердостью 5.5 GPa.

Помимо оптимизации химического состава, в качестве дополнительного резерва влияния на структуру, свойства и термическую устойчивость аморфных фаз представляется интересным изучить воздействие на их формирование в процессе сверхбыстрого охлаждения расплава за счет его предшествующих температурно-временных обработок. Основанием для этого являются результаты исследований температурно-временных зависимостей структурно-чувствительных свойств (вязкость, электропроводность, поверхностное натяжение, плотность и др.) расплавов. В [6–11] такие исследования проведены для сплавов системы Fe–Si–B, вязкость и поверхностное натяжение расплавов $\text{Al}_{91}\text{La}_5\text{Ni}_4$ и $\text{Al}_{91}\text{Ce}_5\text{Ni}_4$ изучались в [12]. Изменения вязкости расплавов тройных и более сложных систем $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8(\text{La/Ce})_6$, $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_4(\text{Y/Tb})_2$ как при нагреве, так и в изотермических режимах исследовались нами ранее в [13].

Характерным для перечисленных работ является наличие на температурных зависимостях особенностей в виде перегибов либо гистерезис свойств в определенных температурных интервалах в циклах нагрев–охлаждение расплава. Такого рода аномалии трактуются обычно как косвенное свидетельство изменений в микрогетерогенной структуре расплавов, которые наследуются в атомной структуре аморфных сплавов и влияют на их свойства. В частности, например, в зависимости от температуры закалки авторами [14] наблюдались изменения в структуре аморфного сплава $\text{Fe}_{83.4}\text{B}_{16.6}$, его коэрцитивной силе и намагниченности насыщения. Перегрев расплава выше некоторого критического значения отражался на величине электросопротивления, прочности и пластичности, а также термической устойчивости аморфных сплавов различного химического состава на основе алюминия [12] и железа [15–18].

Что же касается прямых экспериментальных свидетельств структурных изменений при нагревании расплава и корреляции этих изменений со структурой аморфных сплавов, то они весьма ограничены. В работах [19,20] нами

было проведено изучение температурно-временных изменений вязкости расплава $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ параллельно с его рентгенографированием при разных температурах при нагреве и охлаждении с последующими рентгенодифракционными исследованиями структуры аморфных сплавов, полученными закалкой (спиннингование расплава) от этих температур. Сопоставление рассчитанных для расплавов и аморфных лент структурных факторов (СФ) и функций радиального распределения атомов (ФРРА), а также определенных из них структурных характеристик позволило установить при перегревах выше критического значения ($T_{\text{cr}} \sim 1440^\circ\text{C}$ – температура гистерезиса на политерме кинематической вязкости для расплава $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$) переход от низко- к высокотемпературному структурному состоянию расплава и наследование этих изменений при аморфизации. После нагрева расплава перед закалкой выше этой критической температуры существенно увеличились начальная магнитная проницаемость и предел прочности аморфного сплава $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$.

Результаты рентгенодифракционных исследований атомного строения расплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Ce}_6$ также непосредственно показали наличие в нем сложных изменений композиционного и топологического порядка при нагреве в температурном интервале $850\text{--}1050^\circ\text{C}$ с перераспределением атомов Al и Ce, которые сохранялись при обратном охлаждении [21].

Исходя из изложенного, в настоящей работе исследовались структурное состояние и термическая устойчивость аморфных лент сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$, полученных из расплавов, предварительно перегретых до различных температур выше температуры ликвидус. Выбранный сплав рассматривается в качестве базового для последующей разработки более сложных по составу композиций с высокой аморфизирующей способностью, перспективных для получения высокопрочных массивных Al-композитов с аморфной и нанокристаллической структурой.

2. Методика эксперимента

Исходные слитки сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ (до 50 g) готовили в дуговой печи в инертной атмосфере He или Ar сплавлением Al чистотой 99.99 mass%, La (99.5) и электролитического Ni (99.96).

Аморфные ленты толщиной 30–50 μm получали спиннингованием расплава по методу литья плоской струи. Расплав перегревали до различных температур T^+ (1100, 1175, 1300 и 1350°C), после выдержки длительностью 30 s температуру понижали до 980°C , от которой и производили его эжектирование на поверхность закалочного диска. Температуры нагрева расплава T^+ выбраны с учетом полученных ранее данных для расплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{La}_6$, для которого при $T^+ \sim 1300^\circ\text{C}$ наблюдался гистерезис кинематической вязкости [13].

Температуру расплава и ее изменения в процессе литья регистрировали системой цифровой компьютерной регистрации на базе скоростного пирометра «ИМРАС». Температура ликвидус сплава T_L , определенная пирометрически, составляла $\sim 770^\circ\text{C}$, что практически совпадает с данными ДСК.

Химический состав сплавов и приготовленных аморфных лент контролировали методом флуоресцентного рентгеновского анализа.

Дифрактограммы от аморфных образцов снимали в монохроматическом $\text{Mo } K_\alpha$ -излучении (θ – θ -геометрия, монохроматор – монокристалл графита на первичном пучке) в диапазоне вектора дифракции от 1 до 12.5 \AA^{-1} с шагом сканирования 0.1° в области главного максимума и 0.5° на других углах рассеяния. Из экспериментальных кривых интенсивности с учетом необходимых поправок [22] рассчитывали СФ $i(s)$ и полные ФРРА. Погрешности в определении структурных характеристик составляли: положения s_1 первого максимума интенсивности и СФ – $\pm 0.01 \text{ \AA}^{-1}$, высоты первого максимума СФ $i(s_1)$ – ± 0.05 , наиболее вероятного межатомного расстояния r – $\pm 0.01 \text{ \AA}$, площади под первым максимумом ФРРА (выделение по минимуму) A_{\min} – ± 0.8 .

Характерные температуры фазовых превращений при нагреве аморфных лент определяли с использованием дифференциального сканирующего калориметра DSC 404 F1 Netzsch в защитной атмосфере гелия с точностью $\pm 0.3 \text{ K}$.

Измерения микротвердости H_μ аморфных лент выполняли с использованием стандартного прибора ПМТ-3, откалиброванного на монокристалле NaCl. Измерения осуществляли на гладких участках (преимущественно на свободной поверхности лент) при нагрузке 0.29 N (30 gf) со среднеквадратичной ошибкой $\leq 1.5\%$.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследования показали, что все полученные спиннингованием ленты (№ 1–4) в исходном (свежеприготовленном) состоянии имели аморфную структуру.

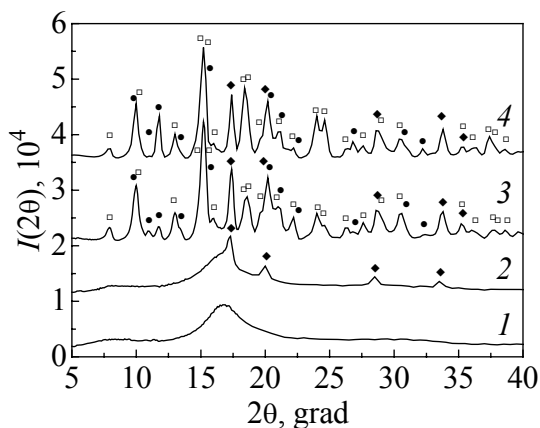


Рис. 1. Дифрактограммы слитка сплава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ (кривая 4) и аморфной ленты в различных состояниях: 1 – исходное, 2 – частично закристаллизованное при $T_a = 232^\circ\text{C}$, 3 – полностью закристаллизованное при $T_a = 341^\circ\text{C}$; продолжительность отжига 15 min ; \blacklozenge – Al_3Ni , \bullet – Al , \square – $\text{Al}_{11}\text{La}_3$

Об этом свидетельствует как отсутствие признаков кристалличности на дифрактограммах образцов, так и типичные для металлических стекол размеры L_d областей когерентного рассеяния (ОКР) (табл. 1), рассчитанные по полуширине первого гало с помощью соотношения Селякова–Шерера: $L_d = 0.9\lambda/(B_\theta \cos\theta_B)$, где B_θ – полуширина главного дифракционного максимума интенсивности (111) и θ_B – его угловое положение [23]. В качестве примера на рис. 1 приведена рентгенограмма ленты № 1 ($T^+ = 1100^\circ\text{C}$), на которой присутствует лишь размытое гало в области главного дифракционного максимума. На

этом же рисунке представлены рентгенограммы образцов после отжига на протяжении 15 min при температурах $T_a = 232$ и 341°C , а также для исходного литого слитка. Из данных рентгеноструктурного анализа следует, что на начальной стадии кристаллизации образуются нанокристаллы Al, а при дальнейшем повышении температуры – интерметаллиды Al_3Ni и $\text{Al}_{11}\text{La}_3$, т.е. фазы, присутствующие на равновесной диаграмме состояния Al–Ni–La [24].

По экспериментальным рентгенограммам были построены СФ (рис. 2,а) и ФРРА (рис. 2,б), из которых были рассчитаны основные структурные характеристики, приведенные в табл. 1.

На рис. 3 показаны калориметрические кривые для всех исследованных образцов, характеризующие их переход из аморфного в кристаллическое состояние при скорости нагрева $\beta = 10$ K/min. Из этих данных следует, что кристаллизация осуществляется в две стадии, что характерно для аморфных сплавов Al–Ni–La с содержанием La < 6 at.% [25].

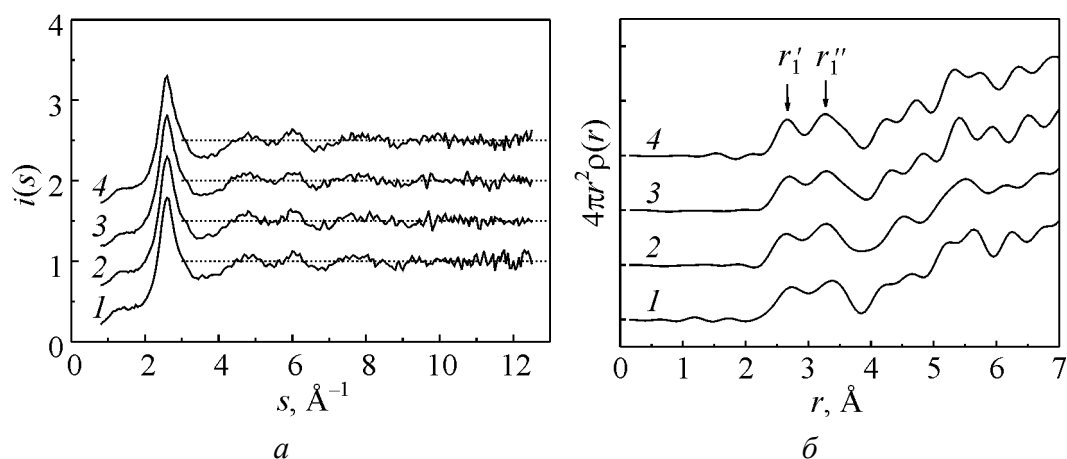


Рис. 2. Структурные факторы (а) и функции радиального распределения атомов (б) аморфных образцов $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$, полученных после различных температур перегрева (T^+ , $^\circ\text{C}$: 1 – 1100, 2 – 1175, 3 – 1300, 4 – 1350) перед закалкой

Таблица 1

**Структурные характеристики аморфных лент с различной термической
предысторией расплава**

№ образца	T^+ , °C	s_1 , Å ⁻¹	$i(s_1)$, e.u.	$\Delta s_{1/2}$, Å ⁻¹	r_1'	r_1''	A_{\min}	L_d , nm
					Å			
1	1100	2.62	1.80	0.89	2.74	3.38	8.2	1.27
2	1175	2.60	1.82	0.94	2.69	3.29	8.5	1.14
3	1300	2.61	1.80	0.91	2.65	3.28	8.3	1.03
4	1350	2.59	1.81	0.90	2.66	3.27	8.3	0.95

Примечание: s_1 – положение первого максимума СФ, $\Delta s_{1/2}$ – его полуширина, r_1' и r_1'' – межатомные расстояния для микрогруппировок различного типа, A_{\min} – площадь первого максимума ФРРА по минимуму (характеристика координационного числа), L_d – размер ОКР.

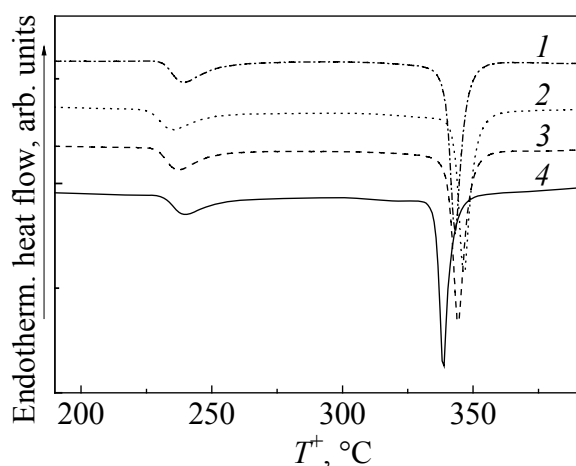


Рис. 3. Термограммы ДСК при скорости нагрева 10 K/min аморфных лент, полученных после различных температур перегрева расплава T^+ , °C: 1 – 1100, 2 – 1175, 3 – 1300, 4 – 1350

Анализ термограмм, приведенных на рис. 3, показал, что по мере увеличения T^+ температура начала 1-й стадии кристаллизации T_{x1} возрастает от 490 до 497 K, а температуры начала 2-й стадии кристаллизации T_{x2} лежат в интервале 597–604 K (табл. 2). При этом значение приведенной температуры начала кристаллизации T_{x1}/T_L как меры термической устойчивости аморфного состояния в образцах возрастает с 0.470 в образце № 1 ($T^+ = 1100^\circ\text{C}$) до 0.477 в образце № 4 ($T^+ = 1350^\circ\text{C}$).

Таблица 2

Параметры термической устойчивости и микротвердость аморфных лент $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}$, полученных после разных перегревов расплава перед закалкой

№ образца	T^+ , °C	T_{x1} , K	T_{x1}/T_L	T_{x2} , K	E_a^1	E_a^2	H_μ , MPa
		$\beta = 10 \text{ K/min}$			kJ/mol		
1	1100	490	0.470	597	266	217	2773
2	1175	496	0.476	600	277	270	3067
3	1300	492	0.472	602	291	234	2773
4	1350	497	0.477	598	293	275	3020

По изменению значений температур пиков T_p первой и второй стадий кристаллизации на термограммах ДСК в зависимости от скорости нагрева β (5, 10, 20 и 40 K/min) из соотношения $\ln(\beta/T_p^2) = -E_a/RT + C$ были построены соответствующие линейные зависимости (метод Киссинджера, [26]), из наклона которых определены значения эффективной энергии активации кристаллизации $E_a^{1,2}$. Для 1-й стадии кристаллизации (именно она и определяет степень термической устойчивости аморфной фазы) E_a^1 возрастает от 266 до 293 kJ/mol, для 2-й стадии значения E_a^2 составляют 217–275 kJ/mol.

Основные параметры, характеризующие термическую устойчивость исследованных образцов и протекающие при их нагревании кристаллизационные процессы, а также характер изменения размеров ОКР (областей ближнего порядка) и значения микротвердости аморфных образцов приведены в табл. 2.

При обсуждении представленных здесь экспериментальных данных целесообразно кратко остановиться на полученных ранее в [13] результатах изучения температурной зависимости кинематической вязкости расплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{La}_6$. Характерным для нее было наличие максимума при температуре 1130°C при нагреве и гистерезиса вязкости при $1250\text{--}1300^\circ\text{C}$ в процессе охлаждения. Эти результаты, пусть и косвенно, указывают на сложный характер атомных перестроек в расплаве при нагреве и сохранении вызванных температурным воздействием изменений в структуре расплава при его обратном охлаждении. Происходящие в расплаве при нагреве атомные перестройки можно трактовать как свидетельство некоторой трансформации структурных элементов вязкого течения. Наиболее вероятным механизмом такой трансформации, как это наблюдалось нами ранее для сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Ce}_6$ [21], может быть перегруппировка атомов с изменением состава нанокластеров, формирующих ближний порядок в расплаве. Отражением происходящих процессов являются, надо полагать, изменения с повышением температуры приведенных в табл. 1 структурных характеристик. В частности, речь идет об уменьшении областей ближнего порядка L_d с увеличением T^+ , а также об изменениях наиболее вероятных межатомных расстояний r_1' , r_1'' в нанокластерах разного типа (рис. 2,б). Кроме того, обращает внимание наличие препика в области главного максимума СФ, увеличение его асимметрии и смещение в сторону меньших значений волнового вектора (рис. 2,а).

Из полученных данных также следует, что первый дифракционный максимум СФ и первый максимум ФРРА (рис. 2,а,б) можно рассматривать в качестве суперпозиции нескольких отдельных максимумов, обусловленных существованием нескольких типов атомных микрогруппировок (кластеров), различающихся по типу топологического и композиционного упорядочения атомов. Сопоставление профиля СФ с дифракционными данными возможных кристаллических фаз в системе Al-Ni-La показывает, что наиболее вероятными для описания структуры образца оказались упаковки типа $\text{Al}_{11}\text{La}_3$, Al_3Ni и чистый Al (рис. 4).

Положение 1-го максимума СФ ($2.69\text{--}2.52 \text{ \AA}^{-1}$) соответствует позициям наиболее интенсивных отражений кристаллической фазы чистого Al (2.69 \AA) и интерметаллида $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ ($\sim 2.36 \text{ \AA}$), а асимметрия максимума СФ (наплыв на правой ветви, рис. 4) связан главным образом с сосуществованием в этой области нанокластеров Al , Al-La (по типу $\text{Al}_{11}\text{La}_3$) и Al-Ni (Al_3Ni).

Разложение первых максимумов ФРРА также свидетельствует о наличии расстояний, характерных именно для этих типов кластеров (рис. 5, приведен пример разложения для образца с $T^+ = 1300^\circ\text{C}$). Отметим, что к аналогичному выводу пришли и авторы [27], которые при исследовании структуры аморфного сплава методами электронной дифракции и на основании анализа ФРРА, а также моделирования (методом обратного Монте-Карло) показали в аморфном сплаве $\text{Al}_{87}\text{Ni}_5\text{La}_6$ наличие именно этих трех типов кластеров с межатомными расстояниями, практически совпадающими с приведенными в табл. 1.

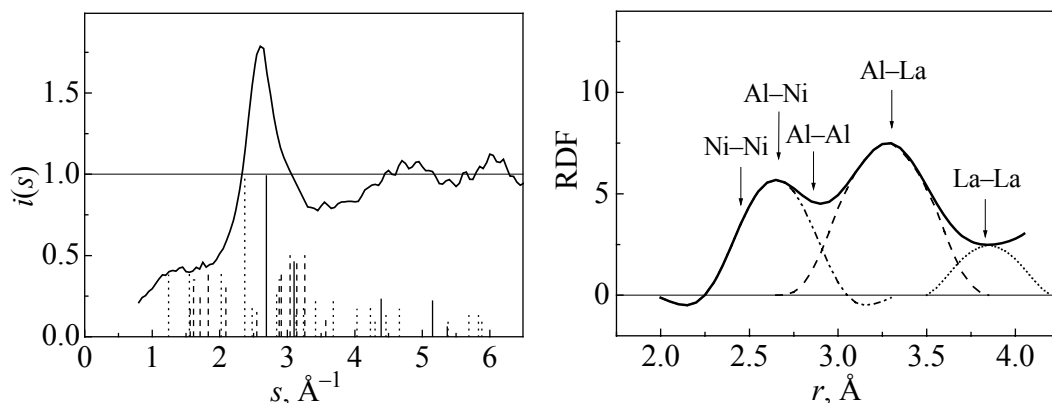


Рис. 4. Фрагмент СФ аморфной ленты $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ и положения рефлексов основных фазовых составляющих относительно кривой СФ: — Al, \cdots — $\text{La}_3\text{Al}_{11}$, --- — Al_3Ni

Рис. 5. Разложение первого максимума ФРРА для аморфной ленты, полученной при $T^+ = 1175^\circ\text{C}$

Так, первый субпик при $r_1' = 2.74\text{--}2.66 \text{ \AA}$ связывается с наличием нанокластеров Al–Al, Ni–Ni и Al–Ni (по типу Al_3Ni) с кратчайшими межатомными расстояниями 2.86 , 2.48 и 2.67 \AA соответственно, а второй (при $r_1'' = 3.27\text{--}3.39 \text{ \AA}$) – с более крупными нанокластерами Al–La по типу фазы $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ (рис. 5).

Исходя из атомных размеров компонентов сплава ($r_{\text{Al}} = 1.43 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ni}} = 1.24 \text{ \AA}$, $r_{\text{La}} = 1.83 \text{ \AA}$) [24] и их рассеивающей способности, можно полагать, что характерный для всех образцов препик на СФ при $s_1 \sim 1.3 \text{ \AA}^{-1}$ (см. рис. 2,а) соответствует нанокластерам с характером композиционного и топологического упорядочения, близким к интерметаллиду $\text{Al}_{11}\text{La}_3$.

Проведенный анализ дифракционных данных позволяет дать следующую интерпретацию влияния предварительного перегрева расплава на структуру аморфной фазы. Так, некоторое уменьшение положений субпиков на ФРРА

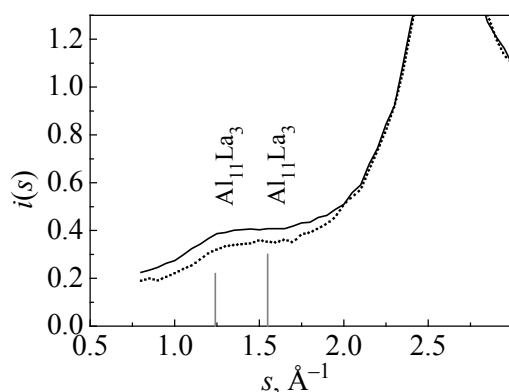


Рис. 6. Фрагмент СФ аморфных лент, полученных после разных температур нагрева расплава (T^+ , $^\circ\text{C}$: \cdots – 1175 , — — 1300) перед закалкой

r_1' и r_1'' (табл. 1) указывает на перераспределение атомов чистого Al между кластерами, следствием которого является возрастание доли нанокластеров интерметаллидного типа. В свою очередь, смещение углового положения основного максимума СФ s_1 в сторону меньших значений с ростом T^+ может свидетельствовать об увеличении относительной доли нанокластеров, ближний порядок в которых близок к $\text{Al}_{11}\text{La}_3$. Дополнительным подтверждением этого предположения является возрастание интенсивности связанного с нанокла-

стерами $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ препика на СФ с увеличением T^+ (рис. 6). При этом ширина препика несколько увеличивается, что свидетельствует об уменьшении размеров обогащенных La нанокластеров.

4. Заключение

Проведенный анализ показывает, что увеличение температуры расплава перед закалкой до 1150°C и выше приводит к заметным изменениям в атомной структуре расплава, происходящим вследствие перераспределения атомов компонентов (прежде всего Al). При этом растет доля нанокластеров интерметаллидного типа с составом характерных для этого сплава фаз $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ и Al_3Ni , и проявляется тенденция к уменьшению их размера. Эти особенности атомного строения расплава наследуются при его аморфизации, что подтверждают соответствующие тенденции изменений структурных характеристик аморфных лент с разной термической предысторией. Перестройка композиционного порядка в нанокластерах и уменьшение их размеров при увеличении температуры перегрева расплава перед закалкой находят проявление в повышении термической устойчивости аморфного состояния за счет снижения термодинамического стимула к образованию первичных кристаллов Al, а также в тенденции к увеличению значений микротвердости лент, которому, по-видимому, способствует рост относительной доли нанокластеров интерметаллидного типа при увеличении перегрева расплава.

Полученные и приведенные здесь результаты являются дополнительным обоснованием возможности направленной корректировки технологических режимов сверхбыстрого охлаждения расплавов при их аморфизации для изменения их структурного состояния как резерва возможного улучшения свойств аморфных сплавов. Безусловно, исследования в направлении изучения взаимосвязи структуры расплавов и особенностей атомного строения и свойств аморфных сплавов разного типа требуют продолжения ввиду их научного и практического значения.

1. A. Inoue, K. Ohtera, A.-P. Tsai and T. Masumoto, Japan J. Appl. Phys. **27**, L479 (1988).
2. L. Katgerman, F. Domb, Mater. Sci. Eng. **A375–377**, 1212 (2004).
3. A. Inoue, Y. Horio, Y.H. Kim, T. Masumoto, Mater. Trans. JIM **33**, 669 (1992).
4. W.S. Sanders, J.S. Warner, D.B. Miracle, Intermetallics **14**, 348 (2006).
5. A.P. Shpak, V.N. Varyukhin, V.I. Tkatch, V.V. Maslov, Y.Y. Beygelzimer, S.G. Synkov, V.K. Nosenko, S.G. Rassolov, Mater. Sci. Eng. **A425**, 172 (2006).
6. Б.А. Байм, Металлические жидкости, Наука, Москва (1979).
7. V. Manov, S. Popel, P. Buhler, A. Manuchin, D. Komlev, Mater. Sci. Eng. **A133**, 535 (1991).
8. В.В. Молоканов, М.И. Петржик, Т.Н. Михайлова и др., Расплавы № 4, 40 (2000).
9. А.Л. Бельтюков, В.И. Ладынов и др., Расплавы № 5, 47 (2001).

10. V. Sidorov, P. Popel, M. Calvo-Dahlborg, U. Dahlborg, V. Manov, Mater. Sci. Eng. **A304–306**, 480 (2001).
11. V.I. Lad'yanov, A.L. Bel'tyukov, V.V. Maslov, A.I. Shishmarin, M.G. Vasin, V.K. Nosenko, V.A. Mashira, J. Non-Cryst. Solids **353**, 3264 (2007).
12. V. Manov, A. Rubshtein, A. Voronel, P. Popel and A. Vereshagin, Mater. Sci. Eng. **A179–180**, 91 (1994).
13. V.I. Lad'yanov, A.L. Bel'tyukov, S.G. Men'shikova, V.V. Maslov, V.K. Nosenko, V.A. Mashira, Phys. Chem. Liquids **46**, 71 (2008).
14. L. Novak, L. Potochy, A. Lovas, Korp. Riz. Kut. Int. Publ. **88**, 1 (1975).
15. E.D. Tabachnikova, V.Z. Bengus, D.V. Egorov, V.S. Tsepelev, V. Ocelik, Mater. Sci. Eng. **A226–228**, 887 (1997).
16. V. Bengus, A. Beznosov, V. Desnenko et al., Mater. Sci. Forum **3**, 43 (2000).
17. M. Calvo-Dahlborg, J.M. Ruppert, E.D. Tabachnikova, V.Z. Bengus, U. Dahlborg, F. Haussler, V.E. Sidorov, P.S. Popel, J. Phys. IV France **11**, 41 (2001).
18. V. Sidorov, P. Popel, M. Calvo-Dahlborg, U. Dahlborg, V. Manov, Mater. Sci. Eng. **A304–306**, 480 (2001).
19. В.В. Маслов, А.Г. Ильинский, В.К. Носенко, В.А. Машира, А.Л. Бельтюков, В.И. Ладьянов, А.И. Шишмарин, ФТВД **15**, № 2, 105 (2005).
20. V.V. Maslov, V.I. Lad'yanov, A.G. Ilinsky, V.K. Nosenko, J. Phys.: Conference Series **98**, 072007 (2008).
21. В.В. Маслов, О.И. Слуховский, В.К. Носенко, В.А. Машира, А.С. Роик, Т.Н. Христенко, Металлофиз. новейшие технол. **25**, 1533 (2003).
22. Аморфные металлические сплавы, В.В. Немошкаленко (ред.), Наукова думка, Киев (1987).
23. С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Распорзюев, Рентгенографический и электронно-оптический анализ, МИСИС, Москва (1994).
24. Lange's Handbook of Chemistry, J.A. Dean (ed.), McGraw-Hill, New York (1999).
25. Z. Huang, J. Li, Q. Rao, Y. Zhou, J. Non-Cryst. Solids **354**, 1671 (2008).
26. H.E. Kissinger, Anal. Chem. **29**, 1702 (1957).
27. G. Li, K.B. Borisenko, Y. Chen, D. Nguyen-Manh, E. Ma, D.J.H. Cockayne, Acta Mater. **57**, 804 (2009).

В.В. Маслов, В.К. Носенко, В.И. Ткач, Е.А. Сегіда, Г.М. Зелінська, О.О. Назаренко

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ РОЗПЛАВУ НА СТРУКТУРУ, ТЕРМІЧНУ СТІЙКІСТЬ І МІКРОТВЕРДІСТЬ АМОРФНОГО СПЛАВУ $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$

Методами рентгенографії, диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) і вимірів мікротвердості вивчено структуру і термічну стійкість аморфного сплаву $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$, отриманого спінінгуванням після нагріву розплаву перед загартуванням до різних температур T^+ вище за температуру ліквідус T_L . У міру збільшення T^+ зростають приведена температура T_{x1}/T_L початку і енергія активації 1-ї стадії кристалізації (утворення нанокристалів Al), зменшуються середні розміри областей ближнього порядку і виявляється тенденція до збільшення мікротвердості аморфних зразків. Ефекти, що спостерігаються, розглядаються з урахуванням результатів моделювання змін в їх атомній будові із збільшенням T^+ , які полягають в перерозподілі атомів

компонентів сплаву між мікронеоднорідностями (нанокластерами) різного типу з тенденцією до збільшення долі нанокластерів інтерметалідного типу з композиційним і топологічним ближнім впорядкуванням за типом фаз $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ та Al_3Ni .

Ключові слова: аморфні металеві сплави, структура, термічна стійкість, перегрів розплаву

V.V. Maslov, V.K. Nosenko, V.I. Tkatch, E.A. Segida, G.M. Zelinskaya, A.A. Nazarenko

INFLUENCE OF MELT TEMPERATURE ON STRUCTURE, THERMAL STABILITY AND MICROHARDNESS OF THE AMORPHOUS $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ ALLOY

Structure, thermal stability and mechanical properties of $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ amorphous alloy obtained by melt-spinning after preheating the melt up to different temperatures T^+ above liquidus T_L have been investigated by X-ray diffraction, differential scanning calorimetry (DSC) and measurements of microhardness. The reduced onset crystallization temperature T_{x1}/T_L , the activation energy of the first crystallization stage (formation of Al nanocrystals) as well as the microhardness increase, while the average sizes of the short-range order areas decrease with increase of T^+ . The observed effects have been considered accounting the results of modeling changes in the atomic structure with T^+ , which consist in redistribution of atoms between the microheterogeneities (nanoclusters) of different types with tendency to increasing of the fraction of nanoclusters with compositional and topological short-range order corresponding to that in the $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ and Al_3Ni intermetallic phases.

Keywords: amorphous metallic alloys, structure, thermal stability, melt superheat

Fig. 1. Diffraction patterns of $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ alloy ingot (curve 4) and of amorphous strip in different states: 1 – original, 2 – partially crystallized at $T_a = 232^\circ\text{C}$, 3 – completely crystallized at $T_a = 341^\circ\text{C}$; the annealing duration 15 min; \blacklozenge – Al_3Ni , \bullet – Al, \square – $\text{Al}_{11}\text{La}_3$

Fig. 2. Structure factors (SF) (a) and radial distribution functions (RDF) (b) of $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ amorphous samples obtained after different overheat temperatures (T^+ , $^\circ\text{C}$: 1 – 1100, 2 – 1175, 3 – 1300, 4 – 1350) prior to hardening

Fig. 3. DSC thermograms for 10 K/min rate of heating amorphous strips obtained after melt overheat at different temperatures, T^+ , $^\circ\text{C}$: 1 – 1100, 2 – 1175, 3 – 1300, 4 – 1350

Fig. 4. A fragment of $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{La}_5$ amorphous strip SF and positions of reflections of basic phase components relatively to SF curve: — Al, --- $\text{La}_3\text{Al}_{11}$, \cdots – Al_3Ni , $T^+ = 1100^\circ\text{C}$

Fig. 5. Resolution of RDF first maximum for amorphous strip obtained at $T^+ = 1175^\circ\text{C}$

Fig. 6. SF fragment for amorphous strips produced after melt heating to different temperatures (T^+ , $^\circ\text{C}$: \cdots – 1175, — 1300) prior to hardening

PACS: 71.27.+a, 71.38.+1, 75.50.Cc

А.И. Дьяченко, В.А. Бойченко, В.Ю. Таренков

ОТРАЖЕНИЕ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ В ТУННЕЛЬНОМ СПЕКТРЕ КОНТАКТОВ С МАНГАНИТАМИ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 6 апреля 2010 года

Методом туннельной спектроскопии исследована плотность электронных состояний манганита $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LCMO). Показано, что туннельный спектр содержит два вклада – когерентный и некогерентный. Такое разделение спектра характерно для сильнокоррелированных металлических систем. Когерентная часть спектра отвечает за проводимость манганита при низких температурах, а некогерентная – отражается в оптической проводимости $\sigma(\nu)$. С увеличением температуры когерентная часть спектра подавляется, что приводит к аномалии в температурной зависимости $\sigma(\nu)$.

Ключевые слова: туннельный спектр, наномасштабные флуктуации, оптическая проводимость

Проявление псевдощели в электронном спектре манганита LCMO [1] означает, что эти манганиты относятся к сильнокоррелированным системам, исследование которых вызывает в последнее время повышенный интерес [2]. Общим их свойством является тенденция к разделению фаз, причем в манганитах оно происходит на уровне нанометров [3,4]. Наномасштабные флуктуации состояний, наблюдаемые методом Монте-Карло [4], ответственны за появление в электронном спектре манганита псевдощели. Расчеты методом кластерного динамического среднего поля (CDMFT) [5] демонстрируют не только псевдощель в когерентной части электронного спектра, но и широкий, расположенный дальше от уровня Ферми некогерентный фон.

В настоящей работе показано, что эти особенности электронного спектра отражаются в туннельной плотности состояний манганитов LCMO. Данный результат означает, что псевдощель в этих манганитах, а также их уникальные динамические характеристики являются следствием флуктуирующего наномасштабного разделения фаз, характерного для сильнокоррелированных систем.

Туннельные контакты Ag–I–LCMO приготавливали на микрокристалле $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ ($T_C \approx 265$ K) методом прижимного контакта [6]. Отбирали

контакты с большой асимметрией вольт-амперных характеристик (ВАХ), что типично для контактов с туннельной проводимостью [7]. Аппроксимация формы ВАХ стандартными выражениями теории туннелирования [7] показала, что высота потенциального барьера в контактах составляла $U = 1.5\text{--}2$ eV, а толщина барьера ≤ 10 Å. Барьеры столь малой толщины характерны для туннельных контактов с инжектором из благородного металла. Контакты не показывали гистерезисных явлений при записи ВАХ, что означает соблюдение стехиометрии состава по кислороду в непосредственной окрестности туннельного барьера [8]. Контакты также не демонстрировали туннельный магниторезистивный эффект в магнитных полях $H \sim 1$ kOe, что исключает магнитную неоднородность интерфейса [9]. Измерения проводили четырёхзондовым методом на комплексе PPMS.

Основной результат эксперимента приведен на рис. 1, где представлена часть туннельного спектра $dI/dV \propto N(E)$ контакта Ag-I-LCMO в интервале энергий $E = eV$, соответствующих e_g -зоне манганита LCMO [1,10] (температура $T = 4.5$ K). На левой вставке рис. 1 показана третья производная туннельного тока, которая отражает особенности, характеризующие детали спектра LCMO как сильнокоррелированной системы (показаны стрелками). Ближе к уровню Ферми ($V = 0$) располагается когерентная часть спектра, имеющая пики в плотности состояний при $V \approx \pm 130$ mV. В окрестности уровня Ферми когерентная часть спектра имеет псевдощель. На концах спектра при $V \approx 360$ mV наблюдаются особенности, обусловленные некогерентной частью электронного спектра сильнокоррелированной системы. Для нее псевдощель существенно больше (и глубже [4,5]).

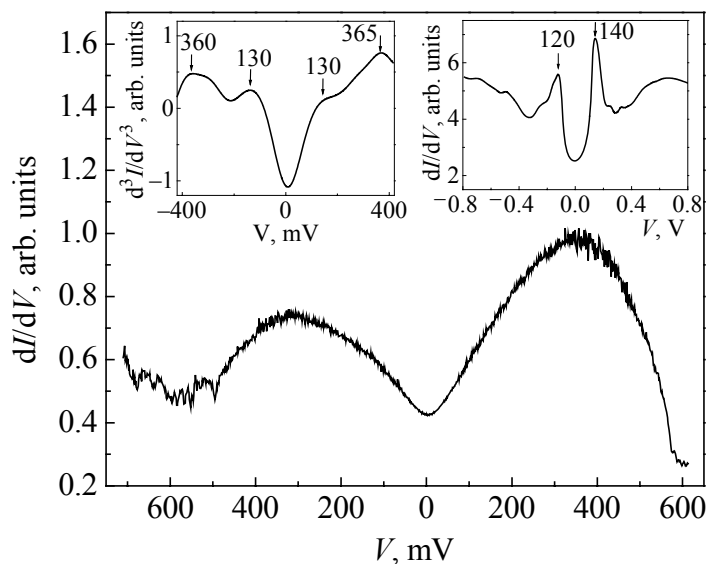


Рис. 1. Проводимость туннельного контакта Ag-I-LCMO в области e_g -зоны. Значениям $V > 0$ соответствуют занятые e_g -состояния. На вставке слева – третья производная туннельной проводимости d^3I/dV^3 , справа – отражение квазичастичной зоны в проводимости СТМ [3]. Цифры над стрелками обозначают напряжения в милливольтках

В проводимости dI/dV сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) когерентная часть спектра LCMO наблюдалась в работе [3], причем пики в спектре отмечены при 130 ± 10 mV (правая вставка на рис. 1), что хорошо согласуется с нашими данными (левая вставка). Расчет [4] показывает, что с повышением температуры когерентная часть электронного спектра манганита должна размываться и полностью исчезать при температуре $T > T_C$. В результате псевдощель в когерентном спектре трансформируется в существенно большую псевдощель, характеризующую манганит в «диэлектрическом» состоянии при $T > T_C$ [4]. Это согласуется с экспериментом [3] и нашими результатами. В работе [3] «диэлектрическая» псевдощель (наблюдаемая при $T > T_C$) равна 300 ± 70 meV, что соответствует положению пиков в некогерентной части туннельного спектра $N(E)$ при температуре $T = 4.5$ K (левая вставка на рис. 1).

Таким образом, если когерентная часть электронного спектра $N(\omega)$ манганитов подавляется с ростом температуры, то некогерентный спектр изменяется существенно слабее. Причина в том, что когерентная динамика носителей в манганитах сильно подавляется процессами неупругого рассеяния электронов на низкочастотных фононах ($\hbar\omega \approx 7$ meV) и магнонах ($\hbar\omega \sim 20$ meV) [10,11]. При низких температурах преобладает фононный механизм, а при высоких – механизм рассеяния на магнонах. Аналогичная ситуация наблюдается и в плотности электронных состояний $N(E)$. Туннельный эксперимент [11] показал, что благодаря неупругим процессам когерентная динамика носителей сохраняется только до температур $T < T_0$, где T_0 существенно ниже температуры Кюри. При $T > T_0$ температурная зависимость сопротивления туннельного контакта приобретает активационный характер: $R(T) \propto \exp(E_a/kT)$. Здесь E_a – энергия активации динамики поляронов малого радиуса, совпадающая с энергией активации динамики носителей в объеме манганита при $T > T_C$.

Подавление когерентной части электронного спектра в плотности состояний $N(E)$ манганитов при повышении температуры позволяет объяснить наблюдаемый [12] сдвиг с температурой максимума (или порога) в оптической проводимости $\sigma(\nu)$ LCMO (вставка на рис. 2). Действительно, если в манганите LCMO как в сильнокоррелированной системе в спектре возбуждений выделяются когерентная и некогерентная части [2,5], то в оптической проводимости (при низких температурах) должны наблюдаться четыре области характерных частот (без учета фононных и магнонных особенностей в спектре). При низких частотах ν благодаря динамике квазичастиц на уровне Ферми в спектре появится пик Друде, характерный для металлических систем. В манганитах этот пик существенно подавлен, так как значительная часть спектрального веса перераспределяется по широкой энергетической области [10,12]. В области средних ($\sim 10^3$ cm⁻¹) частот становятся возможными переходы электронов между заполненными и незаполненными состояниями когерентной части спектра, расщепленной наличием псевдощели

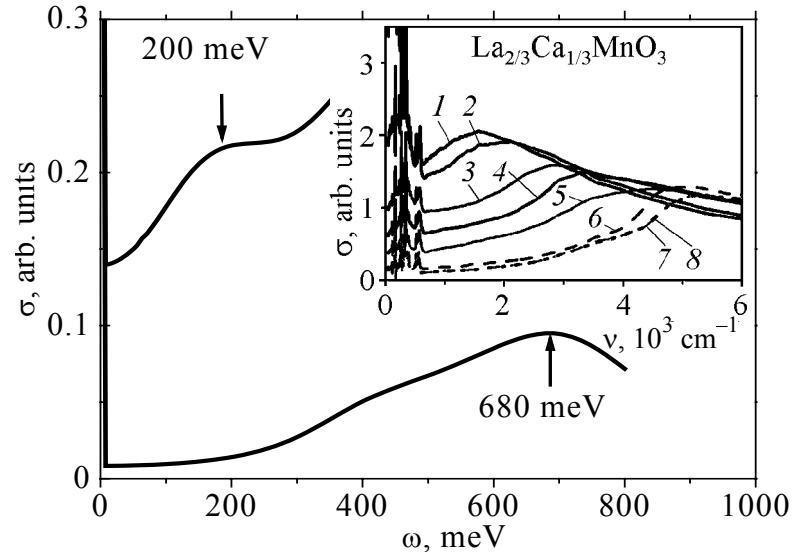


Рис. 2. Оптическая проводимость $\sigma(\nu)$ манганита, вычисленная по формуле (1), для $T \ll T_C$ (верхняя кривая) и $T > T_C$ (нижняя кривая). На вставке: зависимость $\sigma(\omega)$, измеренная в работе [12] при различных температурах T , К: 1 – 6, 2 – 100, 3 – 160, 4 – 200, 5 – 230, 6 – 240, 7 – 250, 8 – 295. Масштаб $1 \text{ meV} = 8 \text{ cm}^{-1}$; $T_C = 243 \text{ K}$

(см. правую вставку на рис. 1). При более высоких частотах возникают переходы электронов между заполненными состояниями некогерентной части спектра и свободными состояниями его когерентной части. Еще выше размещается широкий пик, возникающий благодаря переходу электронов между двумя некогерентными зонами. С повышением температуры спектр оптической проводимости в манганитах существенно деформируется.

На рис. 2 приведен расчет оптического спектра манганита в приближении [2]:

$$\sigma(\omega) \propto \int d\omega' N(\omega') N(\omega' + \omega) [f(\omega') - f(\omega' + \omega)] / \omega, \quad (1)$$

который качественно отражает температурную зависимость оптической проводимости манганита LCMO. Предполагается, что коррелированный характер системы приводит к снятию жестких правил отбора по квазиволновому вектору. Когерентную и некогерентную части спектра $N(\omega)$ аппроксимировали четырьмя лоренцианами с пиками при энергиях, обозначенных стрелками на левой вставке рис. 1. Амплитуду лоренцианов и их полуширину $\Gamma \sim 100 \text{ meV}$ подбирали под оптимальное согласование модельной $N(E)$ с экспериментальной туннельной проводимостью dI/dV (см. рис. 1). На рис. 2 приведен результат расчета (1) для низкой ($T \ll T_C$) и высокой ($T > T_C$) температур. При низких температурах первый максимум в оптической проводимости наблюдается в области частот $\nu_1 \approx 200 \text{ meV} = 1600 \text{ cm}^{-1}$. При $T > T_C$, когда когерентная часть спектра полностью подавлена, порог в $\sigma(\nu)$ наблюдается при $\nu_2 \approx 680 \text{ meV} = 5.4 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Полученные значения $\nu_1 = 1600 \text{ cm}^{-1}$ и $\nu_2 = 5.4 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 2) хорошо согласуются с особенностями в экспериментальной оптической проводимости $\sigma(\nu)$ [12] при $T = 6 \text{ K}$ и $T = 295 \text{ K}$ (вставка на рис. 2).

Таким образом, аномальное изменение оптической проводимости $\sigma(\nu)$ манганитов LCMO с ростом температуры, наблюдаемое в работе [12], объясняется существованием в плотности электронных состояний $N(\omega)$ когерентной и некогерентной частей, а также наличием псевдощели. При низких температурах в $\sigma(\nu)$ преобладает вклад переходов между занятыми и свободными когерентными состояниями, расщепленными псевдощелью, а с повышением температуры начинают преобладать переходы между некогерентными состояниями. В результате наблюдается сдвиг «плеча» в оптической проводимости манганита LCMO с повышением температуры [12]. Отметим, что для манганита $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LSMO) отмечен существенно меньший «сдвиг плеча» в $\sigma(\nu)$, чем в LCMO [12]. Авторы [12] предполагают, что в LCMO реализуется динамика поляронов малого радиуса, тогда как в LSMO кинетика определяется поляронами большого радиуса. Поляронам малого радиуса соответствует локализация носителей в масштабе элементарной ячейки кристалла, соответственно для систем типа LCMO эффекты электронных корреляций значительные. Волновая функция поляронов большого радиуса (LSMO) размазана по существенно большей площади. Поэтому если манганит LCMO с полным основанием можно отнести к сильнокоррелированной системе, то эффекты электронных корреляций в манганите LSMO намного слабее.

1. В.А. Бойченко, А.И. Дьяченко, В.Н. Криворучко, В.Ю. Таренков, ФТВД **16**, № 4, 115 (2006).
2. Ю.А. Изюмов, В.И. Анисимов, Электронная структура соединений с сильными корреляциями, Москва–Ижевск (2008).
3. S. Seiro, Y. Fasano, I. Maggio-Aprile, E. Koller, O. Kuffer, and Ø. Fischer, Phys. Rev. **B77**, 020407 (2008).
4. Rong Yu, S. Dong, C. Şen, G. Alvarez, E. Dagotto, cond. mat/0802.3382 (2008).
5. B. Kyung, S.S. Kancharla, D. Senechal, A.-M.S. Tremblay, M. Civelli, G. Kotliar, Phys. Rev. **B73**, 165114 (2006).
6. А.И. Дьяченко, В.А. Дьяченко, В.Ю. Таренков, В.Н. Криворучко, ФТТ **48**, 407 (2006).
7. Е.Л. Вольф, Принципы электронной туннельной спектроскопии, Наукова думка, Киев (1990).
8. А.И. Дьяченко, Д.И. Бойченко, В.Ю. Таренков, ФТВД **18**, № 1, 25 (2008).
9. В.Ю. Таренков, А.И. Дьяченко, В.Н. Криворучко, ЖЭТФ **93**, 180 (2001).
10. E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo, Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
11. Д.И. Бойченко, В.А. Бойченко, В.Ю. Таренков, А.И. Дьяченко, В.Н. Криворучко, ФТВД **16**, № 3, 76 (2006).
12. Ch. Hartinger, F. Mayr, J. Deisenhofer, A. Loidl, T. Kopp, Phys. Rev. **B69**, 100403 (2004).

О.І. Д'яченко, В.О. Бойченко, В.Ю. Таренков

ВІДБИТТЯ СИЛЬНИХ ЕЛЕКТРОННИХ КОРЕЛЯЦІЙ В ТУНЕЛЬНОМУ СПЕКТРІ КОНТАКТІВ З МАНГАНІТАМИ

Методом тунельної спектроскопії досліджено щільність електронних станів манганіту $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LCMO). Показано, що тунельний спектр містить дві складові – когерентну і некогерентну. Такий розподіл спектру є характерним для сильнокорельованих металічних систем. Когерентна частина спектру відповідає за провідність манганіту при низьких температурах, а некогерентна – відтворюється в оптичній провідності $\sigma(\nu)$. З ростом температури когерентна частина спектру зменшується, що призводить до аномалії в температурній залежності $\sigma(\nu)$.

Ключові слова: тунельний спектр, наномасштабні флуктуації, оптична провідність

A.I. D'yachenko, V.A. Boychenko, V.Yu. Tarenkov

REFLECTION OF STRONG ELECTRON CORRELATIONS IN TUNNEL SPECTRUM OF JUNCTIONS WITH MANGANITES

The density of electron states of manganite $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LCMO) has been studied by the tunnel spectroscopy method. The tunnel spectrum is shown to contain two contributions – coherent and incoherent ones. Such separation of the spectrum is typical of strongly correlated metallic systems. The coherent part of the spectrum stands for manganite low-temperature conductivity, the incoherent one is displayed in optical conductivity $\sigma(\nu)$. The coherent part of the spectrum becomes suppressed under temperature increase resulting in the anomaly of $\sigma(\nu)$ temperature dependence.

Keywords: manganite, tunnel spectrum, nanoscale fluctuations, optical conductivity

Fig. 1. Conductivity of tunnel junction Ag–I–LCMO in the region of e_g -band. For $V > 0$ the e_g -states are occupied. The insert to the left – the third-order derivative of tunnel conductivity d^3I/dV^3 , to the right – reflection of quasi-particle band in STM conductivity [3]. Numerals above the arrows denote voltages in millivolts

Fig. 2. Optical conductivity $\sigma(\nu)$ of manganite calculated by formula (1) for $T \ll T_C$ (upper curve) and $T > T_C$ (lower curve). In the insert – dependence of $\sigma(\omega)$ measured in [12], for different temperatures T , K: 1 – 6, 2 – 100, 3 – 160, 4 – 200, 5 – 230, 6 – 240, 7 – 250, 8 – 295. The scale $1 \text{ meV} = 8 \text{ cm}^{-1}$; $T_C = 243 \text{ K}$

PACS: 75.30.Kz

И.Ф. Грибанов

ВАРИАЦИЯ ЛОКАЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ МОМЕНТОВ В MnAs ПОД ДАВЛЕНИЕМ. МАГНИТООБЪЕМНЫЙ АНАЛИЗ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: gribanig@mail.ru

Статья поступила в редакцию 25 мая 2010 года

Проведено исследование изменения величины локальных магнитных моментов M_L в MnAs под действием давления с помощью эмпирического метода, позволяющего детектировать такие изменения путем анализа магнитообъемных эффектов. Получено, что при понижении температуры магнитоструктурного фазового перехода 1-го рода из ферромагнитного FM($B8_1$) в парамагнитное PM($B31$) состояние скачкообразное уменьшение величины M_L нарастает, так что имеет место плавное изменение магнитного состояния атомов Mn в парамагнитной области фазовой P–T-диаграммы (вблизи границы с фазой FM($B8_1$)) от «высокоспинового» с $M_L = 3.2\mu_B$ при $T_C = 318$ K до «низкоспинового» с $M_L = 2.2\mu_B$ при $T_C = 225$ K. При дальнейшем понижении температуры и переходе к области существования двойной спиральной структуры DS($B31$) достигнутое низкоспиновое состояние атомов Mn вблизи указанной границы сохраняется ($M_L = 2.1\mu_B$ при $T_K = 10$ K). Увеличение давления в фазе $B31$ при низких температурах приводит к плавному уменьшению величины локальных магнитных моментов атомов Mn в «низкоспиновом» состоянии вплоть до значения $M_L = 1.48\mu_B$ при $P = 38$ kbar. Сделано сопоставление полученных результатов с имеющимися литературными данными.

Ключевые слова: металлический сплав, локальный магнитный момент, магнитообъемный эффект, магнитоструктурный переход

Интерес к исследованию магнитного поведения MnAs под давлением в настоящее время обусловлен обнаруженным в этом соединении колоссальным магнитокалорическим эффектом (МКЭ), который сопровождает индуцированный магнитным полем магнитоструктурный фазовый переход из парамагнитного PM($B31$) в ферромагнитное FM($B8_1$) состояние [1]. Сжатие кристаллической решетки приводит к резкому увеличению скачка энтропии ΔS при таком переходе, причем зависимость ΔS от параметров, вызывающих сжатие решетки (давления или концентрации легирующих элементов), не-монотонна. Очевидно, что для выяснения механизмов подобного поведения

и оптимизации функциональных характеристик материала требуется объективная информация о влиянии внешних воздействий, в частности давления, на его магнитное поведение. Именно такая задача решалась в настоящей работе. В ней проведена оценка вариации локальной спиновой плотности (ЛСП) $S_L = \langle \mathbf{S}_j^2 \rangle^{1/2}$ или локальных магнитных моментов $M_L = g\mu_B S_L$ (здесь \mathbf{S}_j – оператор ЛСП на узле j) магнитоактивных атомов в MnAs под давлением с помощью развитого ранее эмпирического метода. Последний позволяет детектировать изменения M_L путем сравнительного анализа магнитообъемных эффектов в изучаемом соединении и близком к нему опорном материале [2]. Такой подход оказывается особенно полезным при исследовании интерметаллических соединений (в частности, вариации M_L при магнитных фазовых переходах 1-го рода), когда затруднен корректный учет разных вкладов в общее изменение объема кристалла.

Анализ литературы показал, что имеющиеся на сегодня для MnAs данные по дифракции нейтронов под давлением (прямому методу измерения M_L) весьма малочисленны и противоречивы [3,4]. В частности, в [3] для фазы высокого давления были определены только параметры кристаллической решетки и волнового вектора спиральной структуры при низких температурах. Причем из-за особенностей используемого оборудования давление в образце было неоднородным и практически неконтролируемым, т.е. полученные результаты в лучшем случае дают качественное представление о магнитном поведении системы при сжатии решетки. В [4] вопросы создания и измерения давления были корректно решены: использовалась камера с сапфировыми наковальнями, в которой давление контролировалось по сдвигу линии люминесценции рубина. Однако выводы, полученные в этой работе относительно величины локального магнитного момента атомов Mn в фазе высокого давления ($M_L = 2.9(1)\mu_B$ при $P = 38$ kbar), противоречат как магнитометрическим исследованиям MnAs под давлением [5,6], так и экспериментам по дифракции нейтронов в сплавах на основе MnAs, в частности в $\text{MnAs}_{1-x}\text{P}_x$, в которых анионное или катионное замещение атомов базового соединения приводит, как и в случае внешнего давления, к сжатию решетки [7,8]. Все это диктует необходимость использования альтернативных возможностей изучения магнитного поведения металлических сплавов под давлением. Одной из таких возможностей и является предлагаемый анализ магнитообъемных эффектов [2,9].

Согласно [9] магнитообъемный эффект в ферромагнитных металлах по отношению к полностью немагнитному основному состоянию можно представить в виде

$$\omega = \omega^{\text{band}} + \omega^{\text{int}} = C^{\text{band}} M_L^2 + \sum_{i,j} C^{\text{int}}(i,j) \langle \mathbf{M}_i \mathbf{M}_j \rangle, \quad (1)$$

где $\omega = [(V - V_0)/V_0]_m$ (V_0 – объем кристалла в полностью немагнитном основном состоянии, m означает магнитный вклад). Первый член в (1) связан с

поляризацией локальных спиновых подзон, второй – с пространственной корреляцией спинов. Определяя константы C^{band} и C^{int} из измерений вынужденной магнитострикции и сильнополевой восприимчивости при разных температурах, удастся разделить эти вклады и тем самым не только установить поведение M_L , но и получить важные выводы относительно выбора адекватного описания магнитных свойств изучаемого объекта. Такой анализ выполнен, в частности, для MnAs [10]. Очевидно, что этот метод пригоден лишь для магнитных фаз, магнитные структуры которых сравнительно легко насыщаются в магнитном поле. В противном случае появляется дополнительный вклад в вынужденную объемную магнитострикцию, что затрудняет их разделение и требует иных подходов к определению M_L . Как отмечено в [2], часто можно достаточно корректно оценить поведение ЛСП в магнетиках с произвольным типом упорядочения, если предположить, что ω^{band} пропорционален общему магнитообъемному эффекту ω (обычно содержащему несколько вкладов). Когда другие вклады малы или в совокупности тоже пропорциональны ω , это предположение выполняется строго, как, например, в слабых зонных магнетиках (Cr, MnSi и др.), в которых $\omega \cong \omega^{\text{band}}$ [2]. Нормировочную константу C , связывающую изменение M_L с общим изменением объема, можно определить, сопоставляя в основном состоянии объем элементарной ячейки и величину локального магнитного момента изучаемого соединения с соответствующими характеристиками подходящего опорного материала. Правило выбора такого материала и примеры реализации данного подхода для определения изменения M_L при различных магнитных фазовых переходах 1-го рода в интерметаллических соединениях даны в [2]. В частности, там сделана оценка вариации M_L в MnAs при спонтанном магнитном фазовом переходе 1-го рода из FM($B8_1$)- в PM($B31$)-состояние, который происходит при $T_C = 318$ K в процессе нагрева образца.

В настоящей работе аналогичная оценка проводится для индуцированных давлением переходов FM($B8_1$)–PM($B31$) и FM($B8_1$)–DS($B31$), наблюдаемых при соответствующих температурах в интервале $0 < T < 318$ K. Здесь DS($B31$) – двойная спираль с волновым вектором вдоль a -оси орторомбической кристаллической структуры, реализующаяся в MnAs при сжатии решетки. Кроме того, оценено изменение M_L под действием давления до 38 kbar в фазе $B31$ с целью перепроверки с помощью альтернативного метода результатов нейтронографических исследований, полученных в работе [4].

Магнитная фазовая P – T -диаграмма MnAs с границами, реализующимися в процессе набора давления, показана на рис. 1 (более подробная P – T -диаграмма и ее отдельные части представлены в работах [5,11]). Как видно, фаза FM($B8_1$), характеризующая высокоспиновым состоянием атомов Mn ($M_L \cong 3.4\mu_B$ в основном состоянии), существует при $P < 4.5$ kbar. Более высокие давления при температурах ниже 500 K стабилизируют кристаллическую структуру $B31$, с которой связано существование иных магнитоупорядоченных

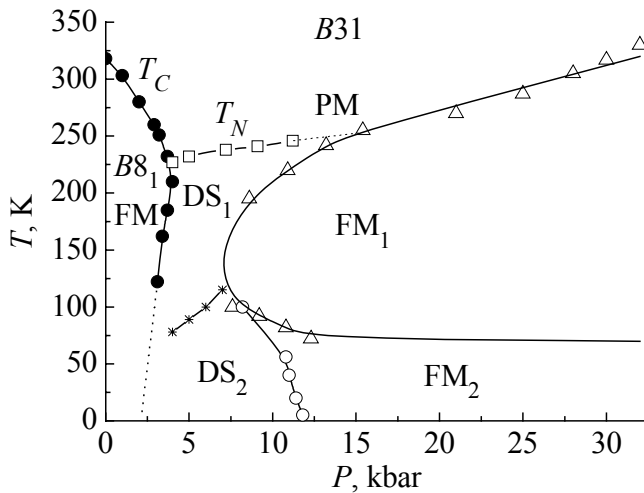


Рис. 1. Упрощенная фазовая P - T -диаграмма MnAs: T_C и T_N – температуры Кюри и Нееля соответственно. Показаны границы, реализующиеся в процессе увеличения давления

состояний: двойной спиральной структуры с волновым вектором вдоль оси a кристаллической решетки (фазы DS_1 и DS_2 , различающиеся знаком температурной производной критического магнитного поля индуктирования «ферромагнитного» состояния [11]) и магнитных структур FM_1 и FM_2 , обладающих спонтанным магнитным моментом (тип магнитного упорядочения этих фаз нуждается в уточнении).

Как уже отмечалось, наибольший интерес в настоящее время представляют индуцированные магнитным полем переходы $PM(B31)$ – $FM(B8_1)$ и $DS(B31)$ – $FM(B8_1)$ в связи с гигантским МКЭ, сопровождающим их. Чтобы определить возможное при таких переходах изменение величин локальных магнитных моментов магнитоактивных атомов (что непосредственно связано с величиной МКЭ), воспользуемся данными работы [12], в которой нейтронографическим и тензометрическим методами определено изменение удельного объема кристаллической решетки при аналогичных фазовых переходах, индуцированных давлением (рис. 1). Соответствующая зависимость $\Delta V/V$ от температуры перехода T_K (для FM – PM -перехода $T_K \equiv T_C$) представлена на рис. 2 (кривая 1). Здесь ΔV – разность объемов в исходном и конечном состояниях при фазовом переходе, V – объем в исходном состоянии. В терминах выражения (1) $\Delta V/V \equiv \Delta \omega \equiv \omega(1) - \omega(2)$ и $\omega(i) = [V(i) - V_0]_m/V_0$, где (1) и (2) обозначают соответственно исходное и конечное состояния. Предполагая пропорциональность различных вкладов, в частности ω^{band} , общей величине магнитообъемного эффекта при рассматриваемом фазовом переходе и учитывая, что ω^{band} , в свою очередь, пропорционален M_L^2 , получим для оценки вариации M_L соотношение, аналогичное соотношению Мория–Юзами [13,2]:

$$\Delta \omega = C [M_L^2(1) - M_L^2(2)] = C \Delta M_L^2. \quad (2)$$

Для определения нормировочной константы C строили низкотемпературные концентрационные зависимости объема элементарной ячейки и величины

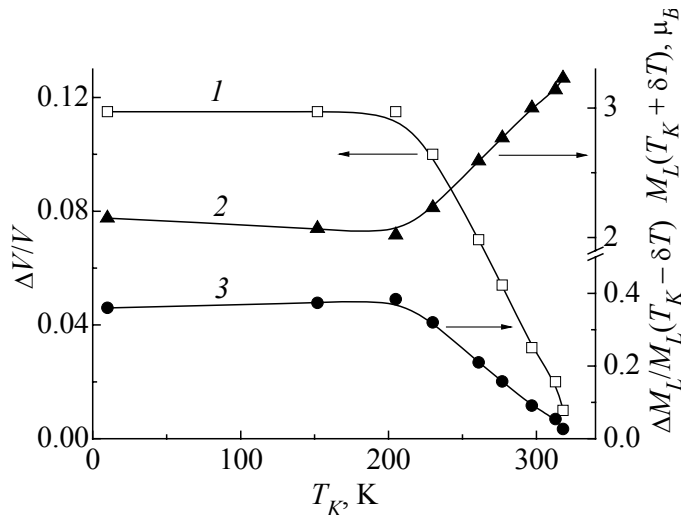


Рис. 2. Изменение удельного объема кристаллической решетки (кривая 1) и величины локального магнитного момента атомов Mn (кривые 2, 3) при магнитном фазовом переходе из состояния FM($B8_1$) в состояние PM($B31$) или DS($B31$) под действием давления при разных температурах. δT – малое отклонение температуры от точки перехода

локальных магнитных моментов атомов Mn в системе $\text{MnAs}_{1-x}\text{P}_x$ по данным [7,8,14]. Результаты представлены на рис. 3. Система $\text{MnAs}_{1-x}\text{P}_x$ выбрана в качестве опорного материала ввиду близости характера изменения параметров решетки под действием давления и при замещении мышьяка фосфором, в том числе при рассматриваемых фазовых переходах. В сравнении с [2], где подобное построение выполнялось для анализа температурной зависимости $M_L(T)$ в широком диапазоне температур, включая парамагнитную область, в настоящей работе используется больше экспериментальных данных, касающихся такого построения, и для корректности учтены небольшие эффекты, связанные с поведением ЛСП в фазе $B8_1$ при внешних воздействиях. В частности, учтено возможное уменьшение величины M_L в фазе FM($B8_1$) при повышении температуры и давления (скорость барического изменения M_L в фазе FM($B8_1$), равную примерно $0.017 \mu_B/\text{kbar}$, определяли, исходя из данных, имеющихся для изоструктурного сплава $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ [15]). Как видим из рис. 3, скачку объема $\Delta\omega \cong 12.9\%$ соответствует $\Delta M_L^2 \cong 7.49 \mu_B^2$, т.е. $C \cong 1.72 \cdot 10^{-2} \mu_B^{-2}$ (в [2] получено значение $C \cong 1.65 \cdot 10^{-2} \mu_B^{-2}$).

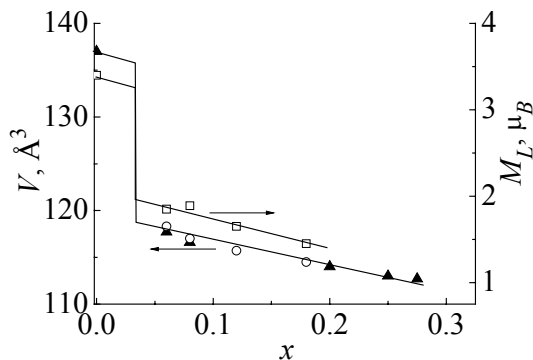


Рис. 3. Зависимость объема элементарной ячейки и величины локального магнитного момента атомов марганца от концентрации фосфора в системе $\text{MnAs}_{1-x}\text{P}_x$ ($0 < x < 0.3$)

Изменение M_L при рассматриваемых магнитных фазовых переходах в зависимости от температуры этих переходов T_K , оцененное в соответствии с выражением (2), показано на рис. 2 (кривые 2, 3).

Из рис. 1 и 2 следует, что понижение температуры магнито-структурного перехода 1-го рода FM($B8_1$)–PM($B31$) под действием давления сопровождается увеличением скачка объема элементарной ячейки при таком переходе и соот-

ветствующим увеличением скачка величины локальных магнитных моментов атомов Mn, причем зависимости $\Delta V/V(T_K)$ и $\Delta M_L/M_L(T_K - \delta T)$ в интервале $\sim 225 \text{ K} < T < 318 \text{ K}$ (т.е. для переходов FM–PM) практически линейны. Таким образом, имеет место плавное изменение магнитного состояния атомов Mn в парамагнитной области вблизи границы с фазой FM($B8_1$) от высокоспинового с $M_L \cong 3.2\mu_B$ (другие оценки, включая парамагнитное рассеяние нейтронов, дают значения $M_L \cong 3.0\mu_B$ – $3.1\mu_B$ [2]) до низкоспинового с $M_L \cong 2.2\mu_B$. Дальнейшее понижение температуры перехода, сопровождающееся изменением его характера от «порядок–беспорядок» до «порядок–порядок», стабилизирует достигнутый уровень изменения объема элементарной ячейки и величины локальных магнитных моментов атомов Mn, так что в области DS($B31$) вблизи границы с фазой FM($B8_1$) сохраняется низкоспиновое состояние атомов Mn с $M_L \cong 2.1\mu_B$. Выявленные особенности поведения ЛСП при рассматриваемых фазовых переходах следует учитывать при построении адекватного описания колоссального МКЭ в сжатом MnAs, сопровождающего индуцированные магнитным полем переходы PM($B31$)–FM($B8_1$) в соответствующей области фазового P – T -пространства [1].

Как видно из рис. 1, повышение давления в основном состоянии арсенида марганца приводит к последовательности магнитных фазовых превращений FM($B8_1$)–DS($B31$)–FM₂($B31$). Согласно результатам магнитометрических и нейтронографических исследований фаза FM₂ характеризуется наличием спонтанного ферромагнитного момента, направленного вдоль оси b кристаллической решетки [4,7,16]. Однако конкретная магнитная структура этой фазы остается пока под вопросом. В разных работах предлагаются различные модели магнитного упорядочения: ферромагнитного [7], сосуществования ферро- и антиферромагнитных компонент [4], двухподрешеточного углового упорядочения [16]. Различаются также оценки величины локальных магнитных моментов магнитоактивных атомов при достаточно большом сжатии решетки: от $1.46\mu_B$ для MnAs_{0.82}P_{0.18} [7] (что по объемному сжатию решетки соответствует воздействию давления $\sim 26 \text{ kbar}$) до $2.9\mu_B$ при $P \cong 38 \text{ kbar}$ [4]. Указанное соответствие между концентрацией фосфора и давлением следует из близкой к линейной зависимости объема элементарной ячейки V от x (рис. 3) и значения $V \cong 112.8 \text{ \AA}^3$ для MnAs при его сжатии давлением $P = 38 \text{ kbar}$ [4] (заметим, что значение объема элементарной ячейки $V \cong 112.8 \text{ \AA}^3$ в системе MnAs_{1-x}P_x достигается при $x \cong 0.26$ [14]).

С целью перепроверки результатов нейтронографии [4] альтернативным методом в настоящей работе сделана оценка изменения величины M_L в фазе $B31$ под действием давления до 38 kbar с помощью рассмотренного эмпирического подхода. Константу магнитообъемной связи для этого случая легко определить из данных, представленных на рис. 3. Как видим, изменению объема $\Delta\omega \cong 3.4\%$ с ростом концентрации фосфора в диапазоне $\sim 0.03 < x < 0.18$ соответствует $\Delta M_L^2 \cong 1.7\mu_B^2$, т.е. $C \cong 1.98 \cdot 10^{-2} \mu_B^{-2}$. Учитывая, что сжатие

решетки под действием давления и при легировании фосфором имеет сходный характер, с использованием выражения (2) получим для $V \cong 112.8 \text{ \AA}^3$, соответствующего при низких температурах давлению 38 kbar [4], значение $M_L \cong 1.48 \mu_B$.

Таким образом, низкоспиновое состояние атомов Mn, реализующееся в фазе DS(B31) вблизи границы перехода FM(B8₁)–DS(B31) (что достоверно установлено различными методами), сохраняется при увеличении давления вплоть до $P = 38 \text{ kbar}$. При этом величина локальных моментов атомов Mn плавно уменьшается, что согласуется с классическими зонными представлениями о делокализации электронных состояний и увеличении ширины зон в металлических сплавах при сжатии решетки. На наш взгляд, результаты работы [4], касающиеся определения величины локальных магнитных моментов в низкотемпературной фазе высокого давления в арсениде марганца, нуждаются в пересмотре.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГФФИ Украины, проект № 29.1/016

1. S. Gama, A.A. Coelho, A. de Campos et al., Phys. Rev. Lett. **93**, 237202 (2004).
2. И.Ф. Грибанов, ФТТ **31**, 181 (1989).
3. A.F. Andresen, H. Fjellvag, B. Lebech, J. Magn. Magn. Mater. **43**, 158 (1984).
4. В.П. Глазков, Д.П. Козленко, К.М. Подурец, Б.Н. Савенко, В.А. Соменков, Кристаллография **48**, 59 (2003).
5. N. Menyuk, J.A. Kafalas, K. Dwight, J.B. Goodenough, Phys. Rev. **177**, 942 (1962).
6. И.Ф. Грибанов, Э.А. Завадский, А.П. Сиваченко, ФНТ **5**, 1219 (1979).
7. H. Fjellvåg, A.F. Andresen, K. Bärner, J. Magn. Magn. Mater. **46**, 29 (1984).
8. A.F. Andresen, H. Fjellvag, O. Steinsvoll et al., J. Magn. Magn. Mater. **62**, 241 (1986).
9. M. Shiga, J. Phys. Soc. Jpn. **50**, 2573 (1981).
10. I.F. Griбанov, E.A. Zavadskii, Phys. Status Solidi **B142**, 559 (1987).
11. А.А. Галкин, Э.А. Завадский, В.И. Вальков, И.Ф. Грибанов, Б.М. Тодрис, ДАН СССР **246**, 862 (1979).
12. Г.А. Говор, В.М. Добрянский, Изв.АН БССР, сер.физ.-мат. наук № 6, 101 (1975).
13. T. Moriya, K. Usami, Solid State Commun. **34**, 95 (1980).
14. T. Suzuki, H. Ido, J. Phys. Soc. Jpn. **51**, 3149 (1982).
15. T. Goto, M.I. Bartashevich, K. Kondo et al., J. Alloys Comp. **325**, 18 (2001).
16. И.Ф. Грибанов, Э.А. Завадский, А.П. Сиваченко, ФНТ **8**, 939 (1982).

И.Ф. Грибанов

ВАРІАЦІЯ ЛОКАЛЬНИХ МАГНІТНИХ МОМЕНТІВ В MnAs ПІД ТИСКОМ. МАГНІТООБ'ЄМНИЙ АНАЛІЗ

Проведено дослідження зміни величини локальних магнітних моментів M_L в MnAs під дією тиску за допомогою емпіричного методу, що дозволяє детектувати такі

зміни шляхом аналізу магнітооб'ємних ефектів. Отримано, що при зниженні температури магнітоструктурного фазового переходу 1-го роду з ферромагнітного FM(*B81*) в парамагнітний PM(*B31*) стан стрибкоподібне зменшення величини M_L наростає, так що має місце плавна зміна магнітного стану атомів Mn у парамагнітній області фазової P – T -діаграми (поблизу границі з фазою FM(*B81*)) від «високоспінового» з $M_L = 3.2\mu_B$ при $T_C = 318$ К до «низькоспінового» з $M_L = 2.2\mu_B$ при $T_C = 225$ К. При подальшому зниженні температури і переході до області існування подвійної спіральної структури DS(*B31*) досягнутий низькоспіновий стан атомів Mn поблизу вказаної фазової границі зберігається ($M_L = 2.1\mu_B$ при $T_K = 10$ К). Підвищення тиску у межах фази *B31* при низьких температурах призводить до плавного зменшення величини локальних магнітних моментів атомів Mn в «низькоспіновому» стані аж до значення $M_L = 1.48\mu_B$ при $P = 38$ kbar. Проведено порівняння отриманих результатів з наявними літературними даними.

Ключові слова: металевий сплав, локальний магнітний момент, магнітооб'ємний ефект, магнітоструктурний перехід

I.F. Gribov

VARIATION OF LOCAL MAGNETIC MOMENTS IN MnAs UNDER PRESSURE. MAGNETOVOLUME ANALYSIS

Pressure-induced changes in value of local magnetic moments M_L in MnAs have been studied by empirical method enabling the detection of changes through the analysis of magnetovolume effects. It has been determined that M_L value decreases in a jump-like manner with the decrease in temperature of the 1st-order ferromagnetic FM(*B81*)–paramagnetic PM(*B31*) magnetostructural phase transition, and in the paramagnetic region of the P – T phase diagram (near the FM(*B81*) boundary) the magnetic state of atoms smoothly changes from «high-spin» with $M_L = 3.2\mu_B$ for $T_C = 318$ K to «low-spin» with $M_L = 2.2\mu_B$ for $T_C = 225$ K. The attained low-spin state of Mn atoms is preserved near the mentioned phase boundary ($M_L = 2.1\mu_B$ for $T_K = 10$ K) even at further decrease of the temperature and during the transition to the region of double spiral structure DS(*B31*). Pressure increase in phase *B31* at low temperature results in a smooth decrease of the value of local magnetic moments of Mn atoms in the low-spin state down to $M_L = 1.48\mu_B$ for $P = 38$ kbar. The results are compared with literature data.

Keywords: metallic alloy, local magnetic moment, magnetovolume effect, magnetostructural transition

Fig. 1. Simplified P – T phase diagram for MnAs: T_C and T_N – Curie and Neel temperatures, respectively. Boundaries realized during pressure increase are shown

Fig. 2. Changes in crystal-lattice specific volume (curve 1) and in value of local magnetic volume of Mn atoms (curves 2, 3) under FM(*B81*)–PM(*B31*) or DS(*B31*) phase transition at different temperatures, δT – local deviation of the temperature from transition point

Fig. 3. Dependence of unit-cell volume and value of local magnetic moment of manganese atoms on phosphorus concentration in the MnAs_{1-x}P_x ($0 < x < 0.3$) system

PACS: 62.20.Fe

В.В. Столяров

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ И НАНОСТРУКТУРНЫХ СПЛАВОВ

Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН
Малый Харитоньевский пер. 4, г. Москва, 101990, Россия
E-mail: vlst@yauza.ru

Статья поступила в редакцию 26 апреля 2010 года

Представлены обобщенные данные по исследованию механических свойств ультрамелкозернистых (УМЗ) и наноструктурных (НС) металлических материалов, полученных деформационными методами. Особое внимание уделено деформационному поведению титановых материалов при растяжении, а также при ударных и циклических нагрузках. Показано преимущество рассматриваемых материалов перед их крупнозернистыми (КЗ) аналогами.

Ключевые слова: механические свойства, ультрамелкозернистая структура, наноструктура, характер разрушения, модуль Юнга, модуль сдвига

В настоящее время большой интерес специалистов вызывают объемные наноструктурные материалы (НСМ) в связи с их необычными механическими свойствами и возможностью новых конструкционных и функциональных применений [1–3]. Анализ деформационного поведения объемных НСМ необходим для понимания действующих механизмов пластической деформации, а также для прогнозирования их конструкционных свойств. В частности, наноматериалы, структура которых формируется деформационными методами «сверху вниз» [2], обладают особенностями механических свойств и деформационного поведения, отличающегося от такового не только для обычных поликристаллических материалов, но и наноматериалов, синтезированных методом «снизу вверх» [1]. К наиболее характерным особенностям относят зависимость НСМ от размера структурных элементов, сверхпрочность и сверхпластичность, низкий коэффициент деформационного упрочнения, различие в сопротивлении и характере разрушения при ударных и циклических нагрузках в области мало- и многоциклового усталости, структурную стабильность и ряд других. Рассмотрим некоторые из особенностей механического поведения на примере технического титана, титановых и алюминиевых сплавов, полученных деформационными методами интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) [4] и равноканальным угловым прессованием (РКУП) [5–9].

В исходном состоянии рассматриваемые материалы (в виде массивных прутков, пластин или проволоки) имели КЗ-структуру с размером зерен от 10 до 80 μm . Заготовки были подвергнуты воздействиям интенсивных пластических деформаций, детально описанным в работе [2]. В ряде случаев с целью дополнительного измельчения или перевода структуры в более равновесное состояние использовали последеформационные термомеханические обработки, например холодную или теплую прокатку, отжиг для снятия напряжений. Характерные размеры структурных элементов (зерен, субзерен) после ИПДК и РКУП составили 20–100 и 200–500 nm соответственно. Типичные виды микроструктур на примере технически чистого титана Grade 2 и сплава с памятью формы $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$ представлены на рис. 1.

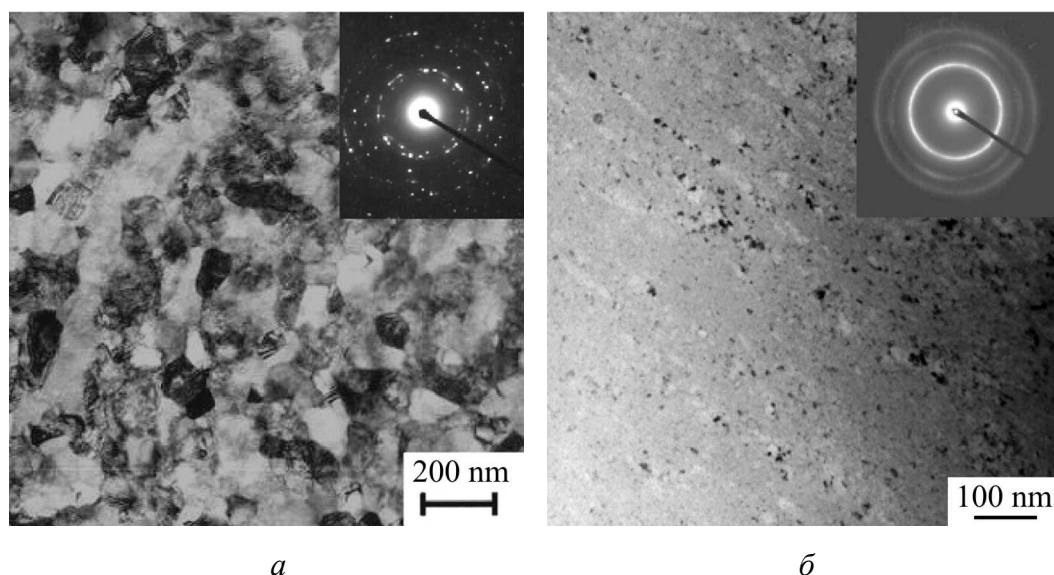


Рис. 1. Микроструктуры сплавов Grade 2 после РКУП (а) и $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$ после ИПДК (б)

Видно, что в результате ИПДК в сплавах может происходить не только измельчение микроструктуры (рис. 1,а), но и изменение фазового состава, вызванное, например, частичной аморфизацией (рис. 1,б), что необходимо учитывать при анализе деформационного поведения и прогнозировании разрушения.

Размерный эффект. Основанное на дислокационных представлениях и установленное для поликристаллических материалов соотношение Холла–Петча $\sigma(H) \sim d^{-1/2}$ [10,11] хорошо описывает зависимость напряжения течения σ и микротвердости H от размера зерен d в субмикронном и микронном интервалах, т.е. при $d > 100$ nm. В наноразмерной области 1–100 nm экспериментальные данные оказались неоднозначными. Например, для титана линейная зависимость хорошо выполнялась вплоть до 8 nm (рис. 2) [12]. В то же время многими авторами в нанометровой области отмечается либо более слабая зависимость от размера зерен [13], либо ее отсутствие, либо даже разупрочнение [14].

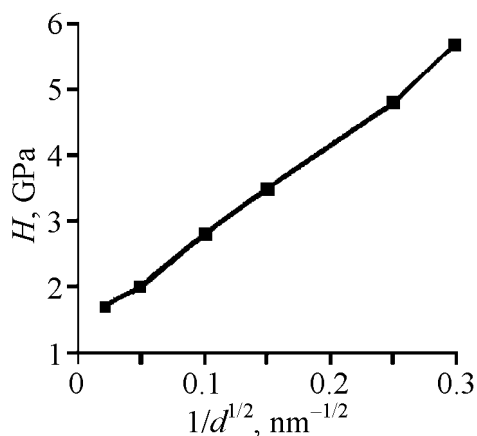


Рис. 2. Зависимость микротвердости от размера зерен в чистом титане [12]

Отметим, что в соответствии с соотношением Холла–Петча предел текучести материала должен увеличиваться в десятки раз при уменьшении среднего размера зерен до нанометрического. Однако несмотря на действительно наблюдаемое многократное повышение пределов прочности, текучести и микротвердости (см. рис. 2 и таблицу), коэффициент упрочнения оказался намного меньше, чем это следует из закона Холла–Петча.

Анализ данных [12] и наблюдение реальных наноструктур позволяют заключить, что отклонение от указанного за-

кона связано с практическим отсутствием дислокационных источников в теле зерен НСМ, а также преимущественным действием зернограничного механизма деформации. Таким образом, данная особенность механического поведения наноструктурных материалов свидетельствует о смене деформационного механизма от внутризеренного дислокационного скольжения к зернограничному проскальзыванию с определяющей ролью межзеренных границ.

Таблица

Механические характеристики сплавов в КЗ-, УМЗ- и НС-состояниях

Сплав	Метод получения	Состояние	Размер зерен, μm	H, GPa	σ_{02}	σ_b	σ_{-1}
					МПа		
ВТ1-0	Отжиг РКУП (+ прокатка) ИПДК	КЗ	15	1.8	380	460	252
		УМЗ	0.3 (0.1)	2.8 (3.2)	640 (1020)	710 (1150)	403 (500)
		НС	0.1	3.2	790	950	—
Ti64	Горячая прокатка РКУП ИПДК	КЗ	5–10	2.8	900	970	600
		УМЗ	0.5	4.24	1100	1160	—
		НС	0.08	5.5	1750	1750	—
TiNi	Закалка РКУП ИПДК	КЗ	50	2.0	600	940	405
		УМЗ	0.3	2.8	1360	1400	585
		НС	< 0.1	6.0	> 2000	> 2000	—
Al–Fe	Горячее прессование РКУП ИПДК	КЗ	5	0.4	70	102	—
		УМЗ	0.3	0.6	256	272	—
		НС	0.1	3.0	—	—	—

Модули упругости. Для КЗ-материалов имеет место прямая связь прочности и модулей упругости, тогда как при приближении размера зерен к наноразмерной области с увеличением прочности происходит скачкообразное уменьшение модулей Юнга E и сдвига G [15]. Например, применение ультразвукового метода измерения скоростей распространения поперечных и продольных волн показало, что в сверхчистой меди при среднем размере зерен 0.6 μm модуль упругости скачкообразно уменьшается на 12–13% (рис. 3).

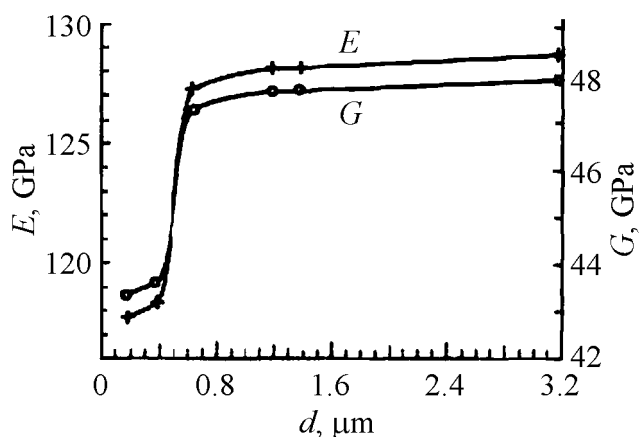


Рис. 3. Зависимости модулей упругости от размера зерен в сверхчистой меди [15]

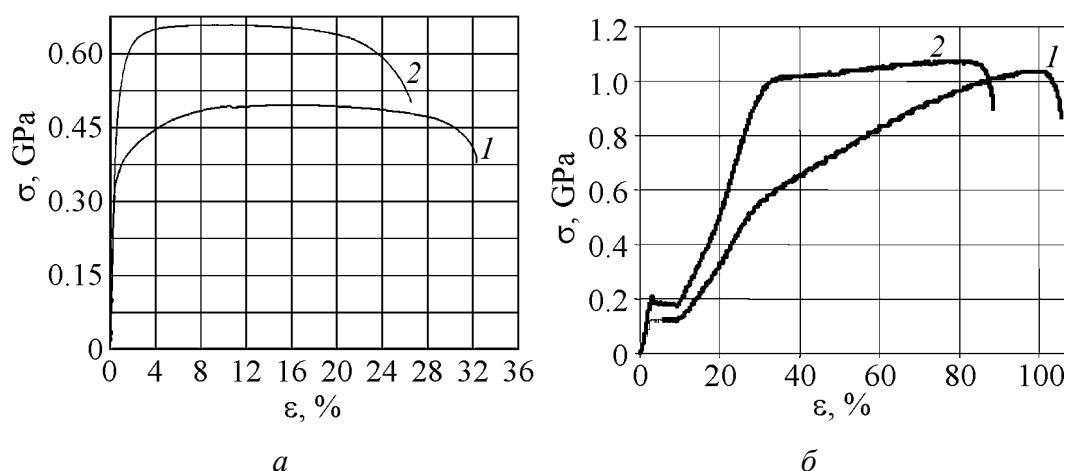


Рис. 4. Кривые напряжение–деформация, полученные при растяжении чистого титана Grade 2 (а) и сплава $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$ (б) в КЗ- (кривые 1) и УМЗ-состояниях (кривые 2)

Деформационное упрочнение. На рис. 4,а приведены инженерные кривые напряжение–деформация при растяжении образцов титана в КЗ- и УМЗ-состояниях. Кроме основных характеристик прочности и пластичности, эти кривые заметно отличаются коэффициентом и протяженностью стадии деформационного упрочнения. Пониженный коэффициент и укороченную стадию деформационного упрочнения в НСМ большинство исследователей связывают с изменением механизма пластической деформации – уменьшением вклада внутризеренного скольжения и повышением роли зернограничного проскальзывания и ротационных мод.

Измельчение структуры более чем на два порядка в сплаве $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$ также вызывает существенное изменение вида кривых напряжение–деформация (рис. 4,б), приводя к снижению коэффициента деформационного упрочнения, повышению дислокационного и фазового пределов текучести, предела прочности.

Форма деформационных кривых обоих сплавов (см. рис. 4) свидетельствует, что стадии деформационного упрочнения и равномерного удлинения в УМЗ-состоянии заметно меньше, чем в крупнозернистом.

Ударная вязкость. На рис. 5 представлена температурная зависимость ударной вязкости a_H для УМЗ- и КЗ-титана. При комнатной и повышенной

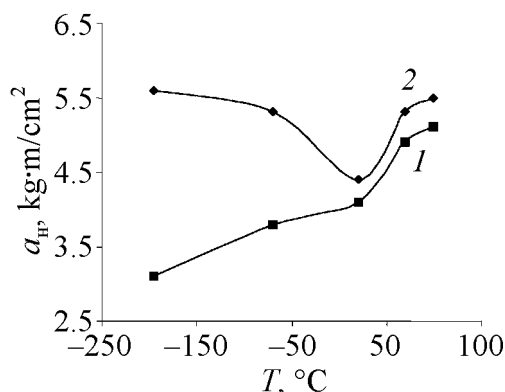


Рис. 5. Температурные зависимости ударной вязкости для КЗ (1) и УМЗ-состояний (2) титана

температурах значения a_H в УМЗ-состоянии больше, чем в крупнозернистом. При повышении температуры от комнатной до 100°C ударная вязкость для обоих состояний титана увеличивается. С понижением температуры испытаний от комнатной до температуры жидкого азота величина a_H в КЗ-титане уменьшается, а в ультрамелкозернистом — аномально увеличивается. Причем для обоих состояний отсутствует вязкохрупкий переход, характерный, например, для низкоуглеродистых сталей.

Одной из причин повышенной ударной вязкости НС-титана является высокая объемная доля границ зерен, которые являются барьерами для распространения трещин. Такое поведение ударной вязкости связано с аномальным повышением пластичности при растяжении, наблюдавшимся в работах [7,9] в области низких температур.

Усталостная прочность и эффект Баушингера. Неупругие явления в механическом поведении НСМ, проявляющиеся в усталости и эффекте Баушингера, также имеют свои особенности. Известно, что повышение сопротивления разрушению любых материалов при циклическом нагружении часто связывают с прочностью материала. Более детальными исследованиями установлено, что предел усталости зависит от комбинации прочности и пластичности материалов. Поэтому обычные высокопрочные, но хрупкие материалы часто имеют более низкие показатели усталостной прочности, чем менее прочные, но с более высокой пластичностью до разрушения.

Особенностью УМЗ- и НС-материалов является то, что при высокой прочности они обладают заметным запасом пластичности. Это позволяет существенно (более чем в 2 раза) повысить многоцикловую усталостную прочность чистого титана в УМЗ-состоянии по сравнению с крупнозернистым [8,16] (см. таблицу). Недавно было установлено, что и в УМЗ-сплаве с памятью формы $\text{Ti}_{49,4}\text{Ni}_{50,6}$ многоцикловая прочность также повышается, хотя наличие мартенситного превращения в процессе циклирования снижает эффективность измельчения структуры по сравнению с чистым титаном.

Несмотря на значительное преимущество НС- и УМЗ-материалов перед КЗ-аналогами в сопротивлении многоцикловому усталостному разрушению [17], в малоцикловой области данное преимущество УМЗ- и НС-материалов

уменьшается или даже исчезает. Особую роль при этом играют структурные факторы и условия нагружения – амплитуда напряжения или деформации, температура и т.д.

Исследование деформационного поведения при растяжении-сжатии меди и титана [18] показало, что измельчение их структуры повышает эффект Баушингера. Абсолютное значение параметра Баушингера может составлять десятки процентов, однако знак эффекта различен. В результате смены направления деформации медь разупрочняется, а титан упрочняется. Различия знака и величины параметра Баушингера в УМЗ-меди и титане связаны с разными типами кристаллической решетки, коэффициентом деформационного упрочнения при нагружении и внутренними напряжениями.

Сверхпластичность. Известно, что КЗ-материалы с размером зерен более 10 μm не проявляют признаков сверхпластичности [19]. В соответствии с теорией сверхпластичности уменьшение размера зерен должно приводить к резкому повышению сверхпластических свойств, что и наблюдается у большинства УМЗ- и нанокристаллических металлических сплавов при растяжении в определенном температурно-скоростном интервале. Например, в титановых [20] и магниевых [21] сплавах после измельчения структуры удлинение до разрушения может составлять сотни и тысячи процентов соответственно (рис. 6). Было установлено также, что нанокристаллические сплавы проявляют низкотемпературную и высокоскоростную сверхпластичность, хотя при этом испытывают значительное деформационное упрочнение [2].

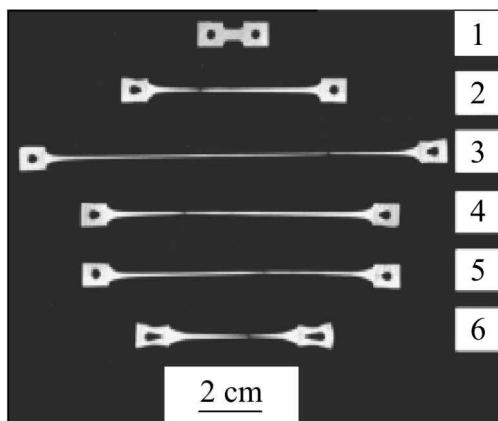


Рис. 6. Вид образцов магниевых сплава ZK 60, подвергнутого РКУП при числе проходов n , равных 1, 2, 3, 4, 6, после растяжения до разрушения соответственно на 1500 (2), 3050 (3), 2130 (4), 2100 (5), 930 (6) %; 1 – исходный образец ($T = 473 \text{ K}$, $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) [21]

Характер разрушения. Сравнение поверхности изломов КЗ- и УМЗ-сплавов различного химического состава показало, что независимо от вида нагружения образцам присущ ямочный характер рельефа. Это свидетельствует о вязком разрушении и его сохранении при переходе к более дисперсным структурным состояниям. Типичные картины изломов КЗ- и УМЗ-титана и сплава $\text{Ti}_{49.4} \text{Ni}_{50.6}$ при растяжении, ударе и циклическом нагружении представлены на рис. 7.

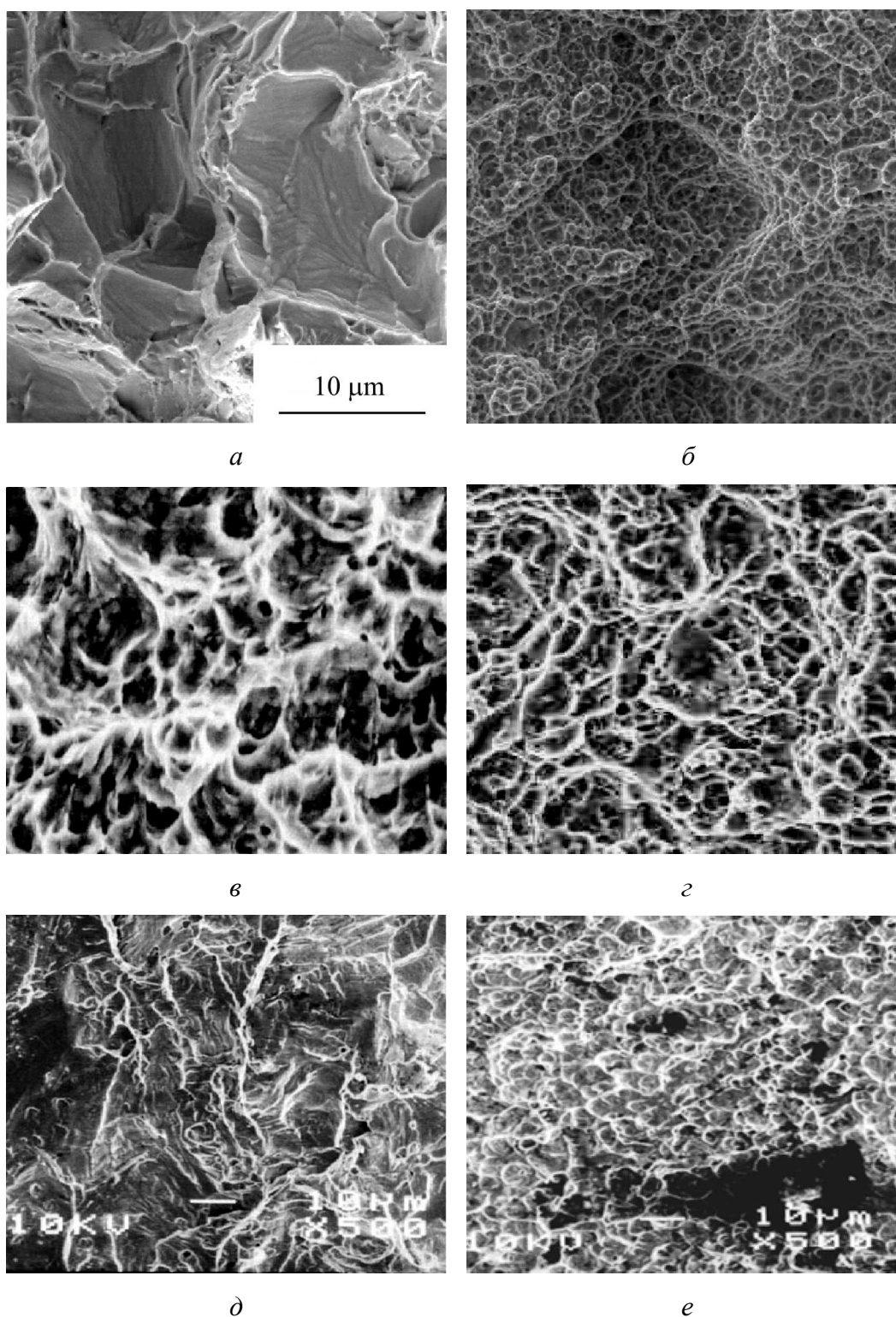


Рис. 7. Поверхности разрушения титана при растяжении (*a*, *б*), ударном нагружении (*в*, *г*) и сплава Ti_{49.4}Ni_{50.6} при циклическом нагружении (*д*, *е*) в КЗ- (*a*, *в*, *д*) и УМЗ- (*б*, *г*, *е*) состояниях

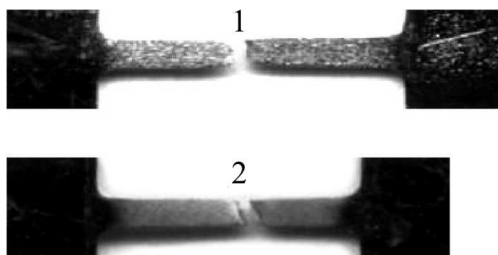


Рис. 8. Вид разрушения при растяжении образцов сплава $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$ в КЗ- (1) и УМЗ- (2) состояниях

Вид структуры поверхности, наблюдаемой в растровом микроскопе, для КЗ- и УМЗ-структурных состояний соответствует вязкому характеру разрушения. Однако более мелкой структуре соответствует и меньший размер ямок разрушения: менее $1\text{ }\mu\text{m}$ для УМЗ-титана и более $10\text{ }\mu\text{m}$ для крупнозернистого. Сравнение характера разрушения при ударном нагружении, выполненном при разных тем-

пературах, показало, что в УМЗ-титане размер ямок разрушения при -196°C намного меньше, а их плотность больше, чем при 20°C . Существенных различий в характере разрушения КЗ-титана при разных температурах испытания установить не удалось. Тем не менее детальный анализ структур при больших увеличениях свидетельствует, что размеры зерен и ямок не совпадают.

Измельчение структуры более чем на два порядка в сплаве $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$ приводит к появлению стадии шейкообразования перед разрушением (рис. 8). При растяжении образцов в КЗ-состоянии в зоне разрушения шейка обычно не образуется.

Таким образом, УМЗ- и НС-материалы значительно отличаются от КЗ-аналогов по механическим свойствам и деформационному поведению, имея преимущества в характере и сопротивлении разрушению при разных видах нагружения. Эти материалы имеют низкие упругие модули и коэффициенты деформационного упрочнения, короткую стадию равномерной деформации, высокие статическую и циклическую прочность (соответственно при растяжении и знакопеременных нагрузках), параметр Баушингера, микротвердость, высокоскоростную и низкотемпературную сверхпластичность, аномально-высокую вязкость разрушения в области отрицательных температур при ударном нагружении. Все виды нагружения сопровождаются вязким (ямочным) характером разрушения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты № 08-08-00497-а и № 08-08-90403-Укр-а

1. *H. Gleiter*, Acta Mater. **48**, 1 (2000).
2. *Р.З. Валиев, И.В. Александров*, Объемные наноструктурные металлические материалы, ИКЦ «Академкнига», Москва (2007).
3. *А.И. Гусев*, Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства, УрО РАН, Екатеринбург (1998).
4. *В.В. Столяров, Е.А. Прокофьев, А.В. Сергеева и др.*, Труды XXXVIII Международного семинара «Актуальные проблемы прочности», Санкт-Петербург (2001), с. 108–113.

5. *V.V. Stolyarov, Y.T. Zhu, I.V. Alexandrov et al.*, Mater. Sci. Eng. **A343**, 43 (2003).
6. *В.В. Столяров, Е.А. Прокофьев, С.Д. Прокошкин, С.В. Добаткин, И.Б. Трубицына, И.Ю. Хмелевская, В.Г. Пушин, Р.З. Валиев*, ФММ **100**, № 6, 91 (2005).
7. *V. Bengus, S. Smirnov, E. Tabachnikova et al.*, Proc. of NATO ASI on Nanostructured Materials by HP Severe Plastic Deformation (2005), v. 212, p. 55–60.
8. *V.V. Stolyarov, I.V. Alexandrov, Yu.R. Kolobov et al.*, Proc. of 7th Int. Fatigue Congress, Beijing, China (1999), v. 3, p. 1435–1440.
9. *Y. Wang, E. Ma, R. Valiev, Y. Zhu*, Adv. Mater. **16**, 328 (200).
10. *E.O. Hall*, Proc. Phys. Soc. London **B64**, 747 (1951).
11. *N.J. Petch*, J. Iron Steel Inst. **174**, 25 (1953).
12. *A.V. Sergueeva, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev, A.K. Mukherjee*, Scripta Mater. **45**, 747 (2001).
13. *A.M. El-Sherik, U. Erb, G. Palumbo, K.T. Aust*, Scripta Metall Mater. **27**, 1185 (1992).
14. *A.H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch, H. Gleiter*, Scripta Metall **23**, 1679 (1989).
15. *N.H. Ahmadeev, N.P. Kobelev, R.R. Mulukov et al.*, Acta Metall. Mater. **41**, 104 (1993).
16. *A.Yu. Vinogradov, V.V. Stolyarov, S. Hashimoto, R.Z. Valiev*, Mater. Sci. Eng. **A318**, 163 (2001).
17. *K.S. Kumar, H.V. Swaygenhoven, S. Suresh*, Acta Mater. **51**, 5743 (2003).
18. *В.В. Столяров*, Заводская лаборатория. Диагностика материалов **72**, № 9, 45 (2006).
19. *М.В. Грабский*, Структурная сверхпластичность металлов, Металлургия, Москва (1975).
20. *A.V. Sergueeva, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev et al.*, Scripta Mater. **43**, 819 (2000).
21. *R.B. Figueiredo, T.G. Langdon*, Adv. Eng. Mater. **10**, 37 (2008).

В.В. Столяров

МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ДЕФОРМАЦІЙНА ПОВЕДІНКА УЛЬТРАМІЛКОЗЕРНИСТИХ І НАНОСТРУКТУРНИХ СПЛАВІВ

Представлено узагальнені дані по дослідженню механічних властивостей ультрадрібнозернистих (УДЗ) і наноструктурних (НС) металевих матеріалів, отриманих деформаційними методами. Особливу увагу приділено деформаційній поведінці титанових матеріалів при розтягуванні, а також при ударних і циклічних навантаженнях. Показано перевагу даних матеріалів перед їх крупнозернистими (КЗ) аналогами.

Ключові слова: механічні властивості, ультрамілкозерниста структура, наноструктура, характер руйнування, модуль Юнга, модуль зсуву

V.V. Stolyarov

MECHANICAL PROPERTIES AND DEFORMATION BEHAVIOR OF ULTRAFINE-GRAINED AND NANOSTRUCTURED ALLOYS

Generalized data on studying the mechanical properties of ultrafine-grained (UFG) and nanostructured (NS) metallic materials produced by deformation methods are represented. A special attention is paid to the deformation behavior of titanium materials

under tension as well as impact and cyclic loads. The advantage of materials under consideration over the coarse-grained analogues is shown.

Keywords: mechanical properties, ultrafine-grained structure, nanostructure, character of fracture, Young's modulus, shear modulus

Fig. 1. Microstructure of Grade 2 (*a*) and $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$ alloys after ECAP (*a*) and SPD (*b*), respectively

Fig. 2. Dependence of microhardness on grain size in pure titanium [12]

Fig. 3. Dependences of the moduli of elasticity on grain size in super-pure copper [15]

Fig. 4. Stress-strain curves obtained after tension of the Grade 2 pure titanium (*a*) and alloy $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$ (*b*) in coarse-grained (CG) (curve 1) and UFG- (curve 2) states

Fig. 5. Temperature dependences of impact elasticity for CG (1) and UFG (2) states of titanium

Fig. 6. View of magnesium alloy ZK 60 samples subjected to ECAP for number of passes $n = 1, 2, 3, 4, 6$ after tension to fracture by 1500 (2), 3050 (3), 2130 (4), 2100 (5), 930 (6) %; respectively; 1 – original sample ($T = 473 \text{ K}$, $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) [21]

Fig. 7. Fracture surfaces of titanium under tension (*a, b*), impact loading (*c, d*) and of alloy $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$ under repeated loading (*e, f*) in CG- (*a, c, e*) and UFG- (*b, d, f*) states

Fig. 8. Tensile failure of $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$ alloy samples in CG- (1) and UFG- (2) states

PACS: 81.40.Rs, 66.30.-h, 81.40.-z

А.И. Дерягин¹, Б.М. Эфрос², В.А. Завалишин¹, В.В. Сагарадзе¹,
Н.Б. Эфрос², А.Р. Кузнецов¹, В.Н. Варюхин²

ЯВЛЕНИЕ МЕХАНО-ИНДУЦИРОВАННОГО АТОМНОГО РАССЛОЕНИЯ В Fe–Cr–Ni-СПЛАВАХ ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

¹Институт физики металлов УрО РАН
ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620041, Россия

²Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 9 февраля 2010 года

Исследовано низкотемпературное (25 °С) перераспределение никеля при интенсивной пластической деформации ($\epsilon > 9$) сдвигом под высоким давлением 8 GPa в стабильных аустенитных сплавах X12H30 и X12H40. Деформационно-индуцируемое атомное расслоение ГЦК-сплавов фиксировалось по повышению намагниченности сплавов и появлению ферромагнитных микрообластей с существенно более высокими значениями температуры Кюри. Количественные оценки показали, что механо-индуцированное перераспределение легирующих элементов можно описать системой уравнений для диффузионных потоков образующихся точечных дефектов на стоки, что вызывает, как и в случае облучения, формирование радиационно-индуцированных сегрегаций на межзеренных границах.

Ключевые слова: аустенитные сплавы, интенсивная пластическая деформация, давление, расслоение, ферромагнитные кластеры

Ранее [1] нами было обнаружено низкотемпературное (25 °С) расслоение ГЦК-твердого раствора стабильных аустенитных сплавов типа X12H30 при интенсивной пластической деформации, способствующее образованию обогащенных никелем ферромагнитных кластеров, которые переводят сплав X12H30 из парамагнитного состояния в суперпарамагнитное. Максимальная температура Кюри дисперсных ферромагнитных выделений $\sim 130^\circ\text{C}$, что отвечает локальному увеличению концентрации Ni в этих кластерах до $\sim 40\%$ при соответствующем обеднении их по железу. Подобное перераспределение легирующих элементов, как и в случае радиационно-индуцированного расслоения твердого раствора при облучении [2], объяснялось диффузией точечных дефектов, возникающих при пластической деформации, на стоки (границы зерен, фрагментов, фаз и др.), что приводит к

обогащению или обеднению микрообластей легирующими элементами и, как следствие, к изменению их магнитных свойств. Обнаруженное явление наблюдалось в дальнейшем и на других сплавах [3]. В работе [4] была сделана попытка теоретического объяснения подобного процесса, где расслоение объяснялось деформационно-индуцированной приграничной генерацией неравновесных вакансий. Мигрирующие вакансии при их самосогласованном взаимодействии с компонентами сплава, имеющими разную диффузионную подвижность, вызывают наблюдаемое расслоение сплава.

В данной статье приведены некоторые результаты исследований расслоения ГЦК γ -фазы в сплавах на основе твердого раствора Fe–Cr–Ni при интенсивной пластической деформации [5–8].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

1. Влияние интенсивной пластической деформации на магнитные свойства сплава X12H30

На рис. 1 приведены зависимости удельной намагниченности σ сплава X12H30 от напряженности магнитного поля H для исходного недеформированного образца и образцов, деформированных на различные степени. В недеформированном состоянии зависимость удельной намагниченности от напряженности магнитного поля линейна, что характерно для парамагнетиков. Малые и средние степени деформации сплава практически сохраняют линейную зависимость $\sigma(H)$, при этом магнитная восприимчивость почти не изменяется. При степенях деформации $e > 1.6$ зависимость $\sigma(H)$ становится нелинейной, причем гистерезис зависимости $\sigma(H)$ отсутствует, что характерно для суперпарамагнетиков, т.е. для локальных ферромагнитных областей малых размеров (кластеров) в парамагнитной матрице. Дальнейшее увеличение степени деформации вызывает рост удельной намагниченности, которая при $e \sim 8$ в поле $2 \cdot 10^5$ А/м почти в 6 раз больше ее значения для недеформированного состояния. Зависимость намагниченности от степени пластической деформации представлена на рис. 2. Видно, что при $e > 8$ рост удельной намагниченности прекращается и зависимость $\sigma(e)$ выходит на уровень насыщения.

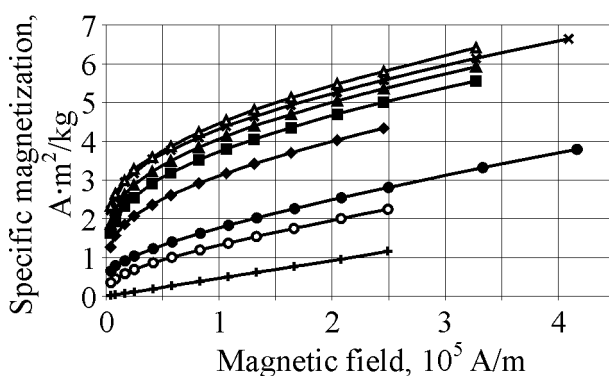


Рис. 1. Зависимость удельной намагниченности сплава X12H30 при 25°C от величины магнитного поля после различной холодной деформации e : + – 0, o – 3.1, • – 3.8, ♦ – 6.0, ■ – 6.7, ▲ – 7.4, × – 8.1, Δ – 9.4

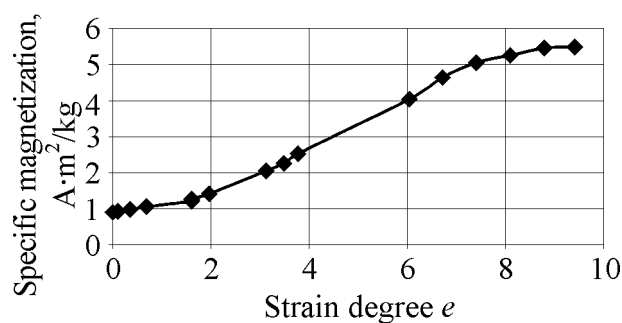


Рис. 2. Зависимость удельной намагниченности сплава X12H30 при 25°C в магнитном поле $2 \cdot 10^5$ А/м от степени холодной деформации e

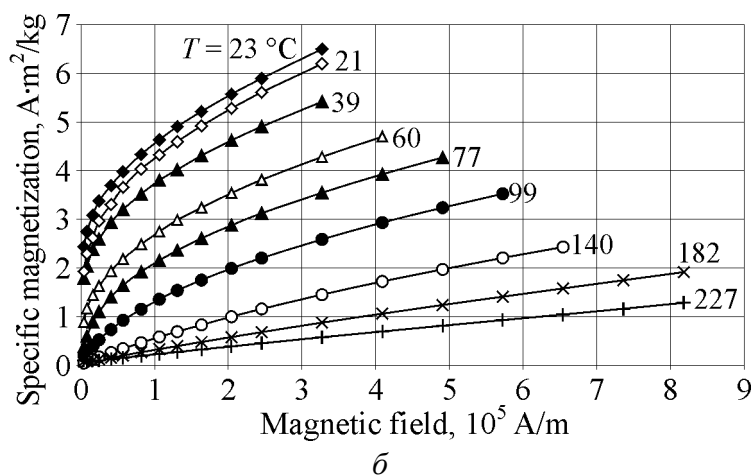
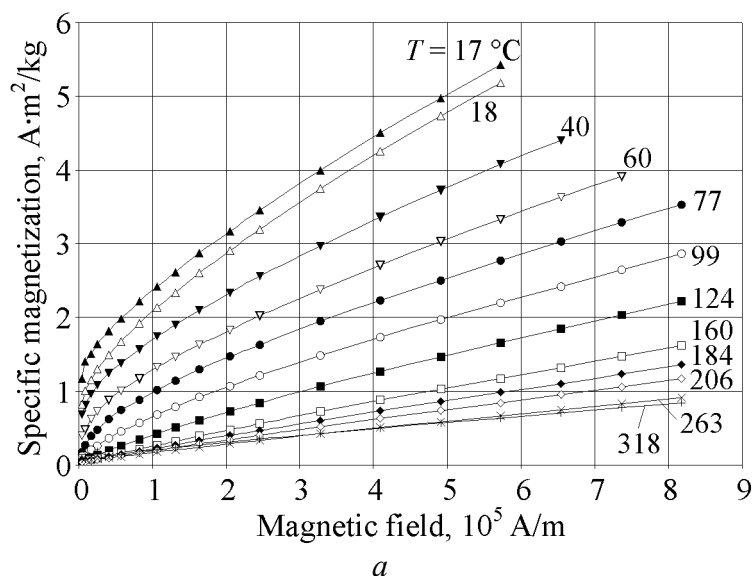


Рис. 3. Зависимость удельной намагниченности деформированного сплава X12H30 от величины магнитного поля при различных температурах: $a - e = 3.8$, измерение при 18°C проведено после нагрева до 206°C; $b - e = 9.4$, измерение при 21°C проведено после нагрева до 243°C

На рис. 3,а приведены зависимости $\sigma(H)$ при различных температурах (17–318°C) сплава X12H30, предварительно деформированного на $e = 3.8$. При температуре выше $\sim 130^\circ\text{C}$ сплав переходит из суперпарамагнитного состояния в парамагнитное – зависимость $\sigma(H)$ становится линейной. Мож-

но считать, что наибольшая температура Кюри T_C ферромагнитных кластеров деформационного происхождения близка к 130°C . В процессе деформации сплава X12H30 ($e = 3.8$) происходит увеличение T_C отдельных микрообластей более чем на 200°C – от исходного значения -80 до 130°C . При снижении температуры магнитных измерений от 200 до 20°C наблюдается практически обратимое восстановление нелинейной зависимости $\sigma(H)$. Аналогичные зависимости $\sigma(H)$ при различных температурах приведены на рис. 3, б для образца, деформированного сдвигом при кручении ($e = 9.4$). Переход в парамагнитное состояние происходит в нем при температуре $\sim 160^\circ\text{C}$, что заметно выше, чем для образцов с меньшей степенью деформации.

По данным рис. 3, а также по функциям $\sigma(H)$ для образцов, деформированных до промежуточных степеней, построены зависимости $\sigma(T)$ в поле $H = 2 \cdot 10^5$ А/м (рис. 4). Для недеформированного образца наблюдается характерная для парамагнитного состояния монотонно убывающая зависимость $\sigma(T)$. Для образцов, подвергнутых интенсивной пластической деформации, наблюдается типичная высокотемпературная часть зависимости $\sigma(T)$

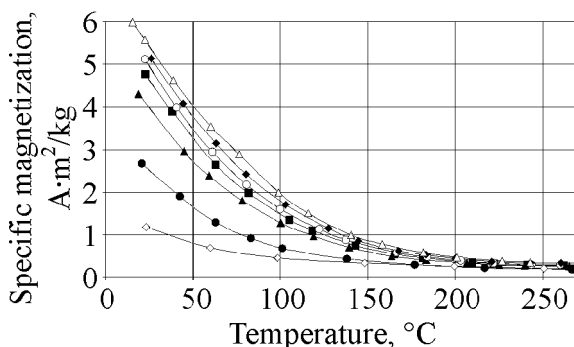


Рис. 4. Зависимость удельной намагниченности сплава X12H30 в поле $2 \cdot 10^5$ А/м от температуры после различной холодной деформации e : \diamond – 0, \bullet – 3.8, \blacktriangle – 6.0, \blacksquare – 6.7, \circ – 7.4, \blacklozenge – 8.1, \triangle – 9.4

образцов зависимость $\sigma(e)$ достигает насыщения) (см. рис. 2). Таким образом, при $e > 8$ температура Кюри ферромагнитных кластеров деформационного происхождения изменяется мало. При нагреве сплава до 200°C и возврате к комнатной температуре, как и в образцах с меньшей деформацией, наблюдается практически обратимое изменение магнитных свойств.

2. Влияние интенсивной пластической деформации на магнитные свойства сплава X12H40

Для анализа процессов расслоения по легирующим элементам были проведены аналогичные исследования на сплаве X12H40. Предполагалось, что увеличение содержания никеля с 30 до 40% не изменит характер расслоения. В исходном недеформированном состоянии сплав представляет собой ферромагнетик с узкой петлей гистерезиса. В отличие от сплава X12H30, где

в области перехода ферромагнитных кластеров в парамагнитное состояние. На данных графиках менее отчетливо, чем на рис. 3, но тем не менее заметно, что с увеличением степени пластической деформации повышается температура Кюри T_C ферромагнитных кластеров (кривые сдвигаются в высокотемпературную область). Особо следует подчеркнуть тот факт, что, начиная со степеней деформации $e = 8$ и выше, кривые $\sigma(T)$ практически совпадают (для этих об-

ферромагнитные кластеры при 25°C имеют удельную намагниченность значительно выше, чем парамагнитная матрица, в сплаве X12H40 трудно ожидать сильного изменения магнитных свойств при 25°C после образования аналогичных ферромагнитных кластеров на фоне ферромагнитной γ -матрицы с высокой удельной намагниченностью. Действительно, значения намагниченности для различных степеней деформации ($e = 0.1-9.2$) при 25°C изменяются мало (на 2–6%).

Большой интерес представляет зависимость $\sigma(H)$ для температур вблизи и выше температуры Кюри. На рис. 5,а приведена такая зависимость в интервале температур 23–317°C для недеформированного сплава. Видно, что сплав переходит в парамагнитное состояние при $T \sim 120^\circ\text{C}$, а при возврате к комнатной температуре после нагрева до 317°C наблюдается обратимое восстановление значений $\sigma(H)$. Аналогичные зависимости для образца, подвергнутого

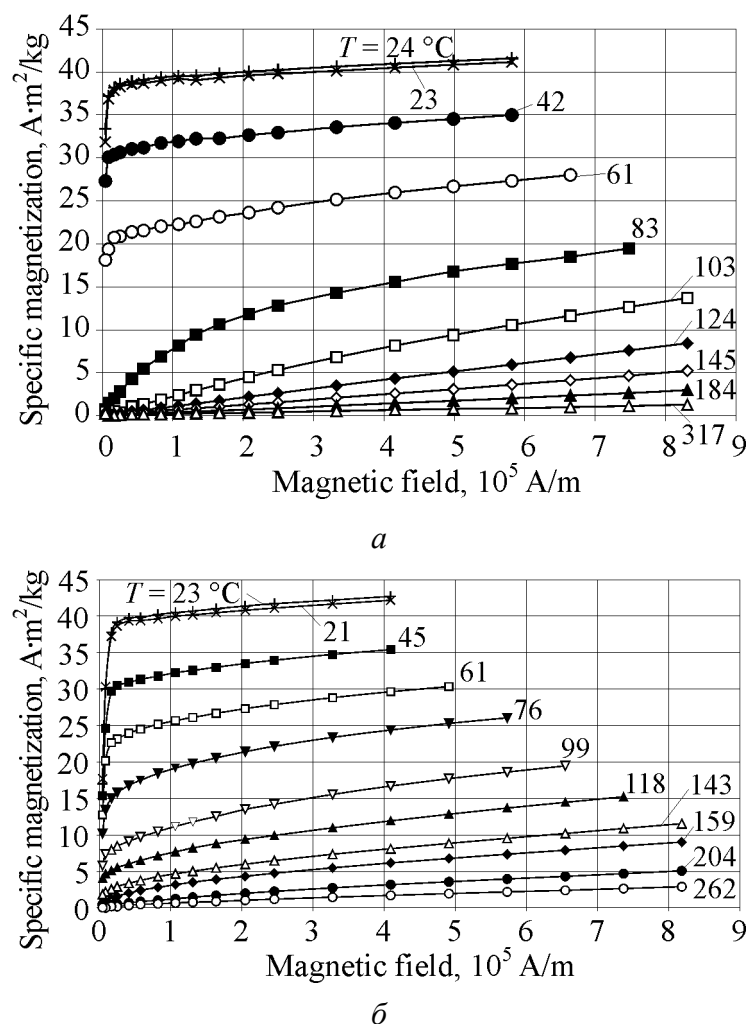


Рис. 5. Зависимость удельной намагниченности сплава X12H40 от величины магнитного поля при различных температурах: а – недеформированное состояние, измерение при 24°C проведено после нагрева до 317°C; б – деформированное состояние ($e = 9.2$), измерение при 23°C проведено после нагрева до 262°C

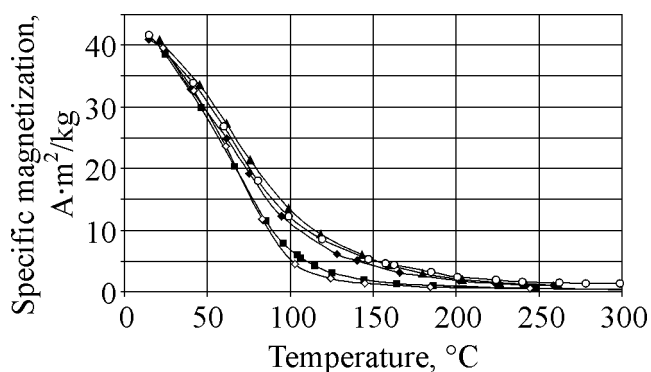


Рис. 6. Зависимость удельной намагниченности сплава X12H40 в магнитном поле $2 \cdot 10^5$ А/м от температуры после различной холодной деформации e : \diamond – 0, \blacksquare – 3.8, \blacklozenge – 5.8, \circ – 7.9, \blacktriangle – 9.2

интенсивной пластической деформации, представлены на рис. 5,б, из которого следует, что переход в парамагнитное состояние происходит при $T \sim 180^\circ\text{C}$, что на 60° выше, чем для недеформированного образца. При нагреве до 200°C и возврате к комнатной температуре изменение магнитных свойств обратимо.

Таким образом, в сплаве X12H40, как и в сплаве X12H30, наблюдается повышение температуры Кюри ферромагнитных кластеров с увеличением степени деформации. Наглядно это явление демонстрируют графики зависимости $\sigma(T)$ в поле $H = 2 \cdot 10^5$ А/м для образцов с различной степенью деформации, представленные на рис. 6. По мере роста степени деформации кривые $\sigma(T)$ сдвигаются в область более высоких температур. Однако в сплаве X12H40 интенсивность роста температуры Кюри с деформацией ниже, чем в сплаве X12H30. Кроме того, в сплаве X12H40 при $e \geq 6$ кривые $\sigma(T)$ практически совпадают, и температура Кюри ферромагнитных кластеров деформационного происхождения перестает увеличиваться. Значение критической степени деформации при этом заметно ниже, чем в сплаве X12H30.

3. Область температур Кюри кластеров

Деформационно-индуцированные кластеры имеют некоторую вариацию составов, так как их значения T_C распределены по довольно широкой области температур. Очень чувствительной характеристикой в области температуры Кюри является поведение намагниченности с изменением температуры, отражаемое производной $d\sigma(T)/dT$. Если использовать относительную производную $(d\sigma(T)/dT)/\sigma(T)$, то разномасштабные данные по изменению намагниченности с ростом температуры при разных температурах отражаются в одинаковом масштабе. Относительность этой величины позволяет с ее помощью также сравнивать сплавы X12H30 и X12H40 между собой. Выясним физический смысл этой характеристики. Поскольку вклад кластеров в намагниченность преобладает над матрицей, можно полагать, что величина $d\sigma(T)/dT$ при данной температуре T приблизительно пропорциональна объемной доле кластеров, имеющих температуру Кюри, равную этой температуре T , поскольку $d\sigma(T)/dT$ имеет для них наибольшую величину. Также можно полагать, что величина $\sigma(T)$ приблизительно пропорциональна объ-

емной доле кластеров, имеющих температуру Кюри выше данной. Следовательно, относительная производная от намагниченности по температуре примерно пропорциональна отношению объемной доли кластеров с данной температурой Кюри к объемной доле кластеров, имеющих температуру Кюри выше данной. Для ферромагнетика без расслоения зависимость от температуры величины $(d\sigma(T)/dT)/\sigma(T)$, измеренная в фиксированном магнитном поле, имеет резкий максимум при температуре Кюри. При расслоении можно ожидать снижение этого максимума и одновременно его «размытие» на область температур выше исходной температуры Кюри.

На рис. 7,а приведены зависимости $(d\sigma(T)/dT)/\sigma(T)$ от температуры для сплава X12H30. Для недеформированного состояния наблюдается плавный спад с увеличением температуры. Максимум на кривой, обусловленный температурой Кюри, не наблюдается, так как $T_C = -80^\circ\text{C}$, что ниже комнатной температуры. Для деформированного состояния ($e = 3.8$) наблюдается «размытый» максимум при $T \sim 60\text{--}90^\circ\text{C}$, обусловленный образованием ферромагнитных кластеров с некоторой вариацией по величине T_C .

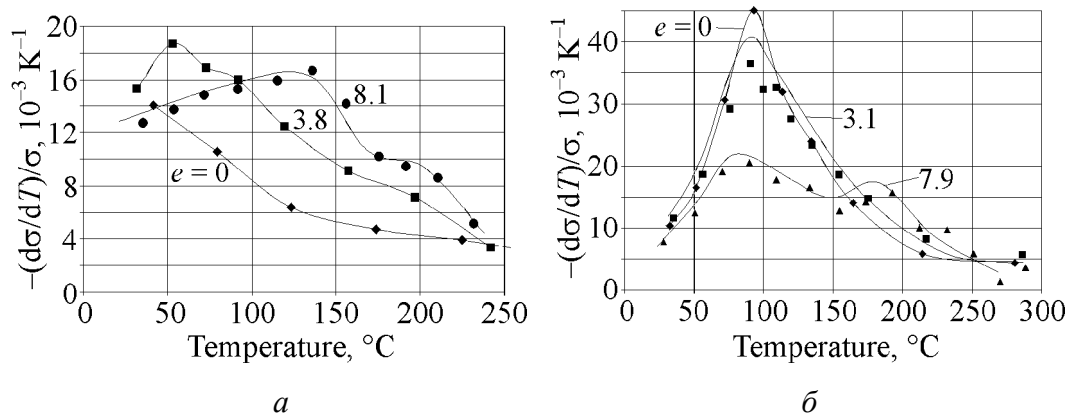


Рис. 7. Относительная производная удельной намагниченности $(d\sigma(T)/dT)/\sigma(T)$ в зависимости от температуры для сплавов X12H30 (а) и X12H40 (б) после различной холодной деформации e ; измерения проведены в магнитном поле $2 \cdot 10^5$ А/м

После интенсивной пластической деформации кручением ($e = 8.1$) максимум смещается в область температур $\sim 140^\circ\text{C}$. По вышеназванным причинам максимум также «размыт». Аналогичные зависимости построены для сплава X12H40 (рис. 7,б). В недеформированном состоянии виден отчетливый максимум при $T = 90^\circ\text{C}$, что близко к температуре Кюри данного сплава. По мере увеличения степени деформации наблюдается снижение максимума при $T = 90^\circ\text{C}$ и образование второго «размытого» максимума в области $T \sim 180^\circ\text{C}$. Можно также заметить, что в обоих сплавах в сильнодеформированном состоянии начинается быстрый спад относительной производной до величины недеформированного состояния при температуре более 240°C , что свидетельствует о переходе всех деформационно-индуцированных кластеров в парамагнитное состояние.

Таким образом, размытие максимума при температуре Кюри и возникновение других максимумов в сильнодеформированных сплавах X12H30 и X12H40 свидетельствуют о появлении в них микрообластей с отличным от матрицы составом.

4. Структура сплава X12H30 после интенсивной пластической деформации

На рис. 8 приведена структура сплава X12H30 после прокатки с обжатием 92% (а) и дополнительного сдвига под высоким давлением при кручении образца в наковальнях Бриджмена на 1, 5 и 10 оборотов ($e = 6.7$, 8.3 и 9.0) (б–д).

Видно, что структура после прокатки состоит из достаточно протяженных деформационных субзерен и двойников деформации. Сильное измельчение зерна наступает уже после дополнительного сдвига при одном обороте образца в наковальнях Бриджмена ($e = 6.7$). Зерно уменьшается до 25–100 nm.

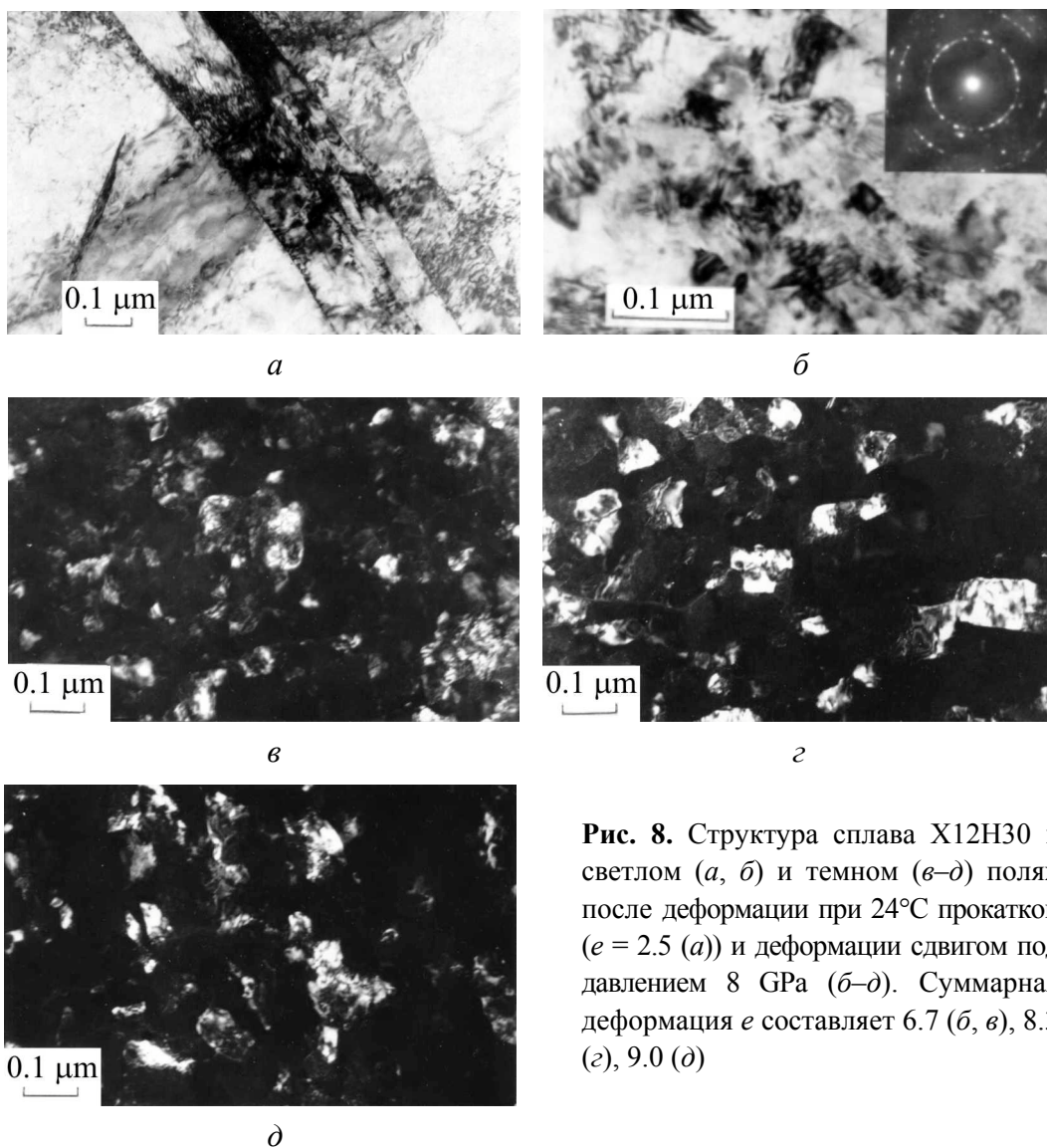


Рис. 8. Структура сплава X12H30 в светлом (а, б) и темном (в–д) полях после деформации при 24°C прокаткой ($e = 2.5$ (а)) и деформации сдвигом под давлением 8 GPa (б–д). Суммарная деформация e составляет 6.7 (б, в), 8.3 (с), 9.0 (д)

Наблюдается сильная разнотернистость. Дальнейшая деформация несколько уменьшает размер зерен и снижает разнотернистость (рис. 8,б–д). При деформации сдвигом под высоким давлением мелкие зерна разворачиваются относительно друг друга, о чем свидетельствует трансформация электронограммы от монокристалла в кольцевую электронограмму от поликристаллического образца [9]. По границам дисперсных зерен наблюдается повышенная плотность дислокаций. По-видимому, эта приграничная зона микрокристаллов толщиной до ≈ 5 nm, являющаяся эффективным стоком для точечных дефектов, обогащается никелем.

Нужно отметить, что образованные в процессе холодной пластической деформации (25°C) ферромагнитные кластеры устойчивы до достаточно высоких температур. В работе [1] показано, что для деформированных образцов сплава X12H30 рекристаллизация и полный возврат магнитных свойств наблюдаются только после отжига при $T = 600^\circ\text{C}$ в течение 30 min.

5. Причины атомного расслоения в исследованных сплавах при интенсивной пластической деформации

Как показано на рис. 1,а, увеличение степени деформации до значений, существенно превышающих полученные в работе [1], посредством сдвига при кручении под высоким квазигидростатическим давлением приводит к дальнейшему росту удельной намагниченности, что свидетельствует об увеличении концентрации ферромагнитных кластеров и росте содержания никеля в них. Образование кластеров в сплавах может быть обусловлено увеличением скорости диффузии на несколько порядков [10] в процессе холодной пластической деформации. Коэффициент диффузии при этом может приближаться к значениям коэффициента диффузии при предплавильных температурах [11]. Генерируемые движущимися дислокациями избыточные неравновесные вакансии [12,13] направлены перемещаются на стоки – искаженные границы новых зерен и фрагментов деформационного происхождения. С другой стороны, возникает противоток атомов легирующих элементов с различными скоростями навстречу вакансиям. Междоузельные атомы легирующих элементов, возникающие при деформации, также мигрируют на стоки. В результате образуются микрообласти (кластеры) с измененным составом, в частности они обогащаются никелем. Причиной такого явления, ранее обнаруженного на облученных высокоэнергетическими частицами сплавах [14], называют обратный эффект Киркендалла, приводящий к расслоению сплавов или формированию атомных приграничных сегрегаций в результате диффузии точечных дефектов на стоки.

6. О приграничной концентрации никеля по результатам магнитных измерений

Температура Кюри определяется обменным магнитным взаимодействием, реализующимся на расстояниях порядка постоянной решетки, и относится к структурно-нечувствительным параметрам. Действительно, даже для от-

дельных частиц Ni размером 25–50 nm она понижается всего на 5–10°C [15]. Поэтому возникает возможность использовать T_C для анализа расслоения сплавов, поскольку ее изменения обусловлены в основном изменением состава кластеров, а не внутренними напряжениями и дроблением зерна.

Попытаемся оценить состав деформационно-индуцированных кластеров в ГЦК-сплавах Fe–Cr–Ni по изменению значений T_C . Рассмотрим диаграмму на рис. 9 из работы [16], где приведены изолинии температуры Кюри T_C в зависимости от состава системы Fe–Ni–Cr в аустенитной области. Исходное состояние сплавов X12H30 ($\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{29}\text{Cr}_{13}$ – в at.%) и X12H40 ($\text{Fe}_{48.5}\text{Ni}_{38.5}\text{Cr}_{13}$ – в at.%) показано на диаграмме точками 2 и 1 соответственно. Проанализируем возможные варианты деформационно-индуцированного расслоения трехкомпонентных ГЦК-сплавов Fe–Ni–Cr в области основных стоков точечных дефектов – вблизи границ зерен и фрагментов.

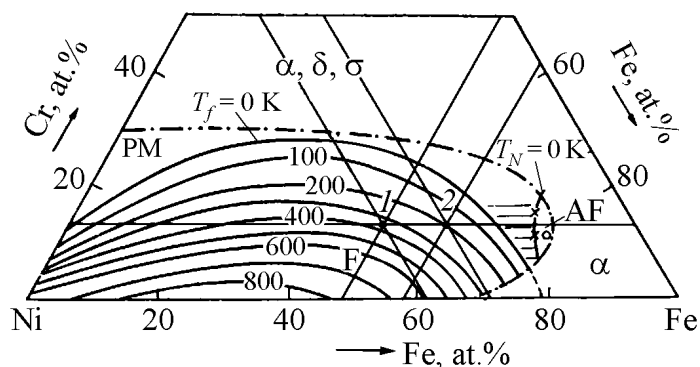


Рис. 9. Изолинии температуры Кюри сплава Fe–Ni–Cr в аустенитной области составов [16]

При расслоении, когда железо замещает хром, т.е. $\text{Fe}_{58+x}\text{Ni}_{29}\text{Cr}_{12-x}$, а в теле зерна $\text{Fe}_{58-y}\text{Ni}_{29}\text{Cr}_{13+y}$ (x и y связаны соотношением $xc = y(1 - c)$, где c – атомная доля границ), максимальная температура Кюри в соответствии с диаграммой на рис. 9 должна возрасти с интенсивностью $\sim 15 \text{ deg}/\%$, не превышая 70°C даже при полном замещении хрома железом на границе. Этот вариант расслоения противоречит эксперименту. Для сплава X12H40 в этом случае максимальная температура Кюри будет расти быстрее, чем в сплаве X12H30 ($\sim 20\%$), и может подняться до 370°C при полном замещении хрома железом на границе, что также не соответствует экспериментальным данным.

Возможное обогащение границ зерен и фрагментов никелем может развиваться по двум основным вариантам: 1) при практически неизменном содержании хрома за счет замещения атомами никеля атомов железа в приграничной зоне; 2) при одновременном изменении концентрации никеля и хрома в области границ. Экспериментально наблюдаемое радиационно-индуцированное увеличение концентрации никеля на границах зерен при $\sim 570^\circ\text{C}$ обычно сопровождается обеднением этих границ по хрому [2]. Рассмотрим первый вариант такого приграничного расслоения, связанный с заменой атомов железа атомами никеля: в сплаве 1 (X12H30) – $\text{Fe}_{58-x}\text{Ni}_{29+x}\text{Cr}_{13}$ и в сплаве 2 (X12H40) – $\text{Fe}_{48.5-x}\text{Ni}_{38.5+x}\text{Cr}_{13}$. При неизменном

содержании хрома (13 at.%) увеличение концентрации никеля (за счет железа) определяется на диаграмме (рис. 9) движением точек 1 и 2 по горизонтали влево – параллельно нижней стороне концентрационного треугольника. В сплаве X12H30 температура Кюри T_C будет сначала возрастать примерно до 200°C (при $x = 20$), а затем несколько снижаться. Вблизи максимума (43–57% Ni) T_C будет меняться слабо, оставаясь в пределах 180–200°C (рис. 9). В сплаве X12H40 максимальная температура Кюри будет расти слабее (~ на 13 deg/%) и при 43–57% Ni T_C также будет мало меняться, оставаясь на уровне 180–200°C. Экспериментальная ситуация близка к указанной выше. В обоих сплавах с увеличением степени деформации и повышением концентрации неравновесных вакансий T_C сначала растет до 160–180°C, а затем практически прекращает повышаться. Температура Кюри в сплаве X12H30 увеличивается более чем на 200°C от недеформированного состояния, а в сплаве X12H40 она возрастает только на ~ 90°C. Причем в сплаве X12H40 T_C перестает повышаться при существенно меньших степенях деформации, чем в сплаве X12H30.

При втором варианте формирования концентрационных сегрегаций (одновременное приграничное изменение концентрации Ni и Cr в процессе деформации) будет наблюдаться следующая ситуация. Одновременное обогащение границ никелем и хромом в соответствии с диаграммой (рис. 9) должно изменять положение T_C в существенно меньшей степени (всего на единицы и десятки градусов), чем наблюдается экспериментально (см. перемещение точек 1 и 2 влево и вверх в концентрационном треугольнике). Поэтому такой вариант концентрационных изменений при деформации экспериментально не подтверждается. Если атомы никеля будут в заметной степени замещать атомы хрома и железа на границах деформационных фрагментов (см. движение точек 1 и 2 влево с наклоном вниз), то при деформации должен наблюдаться постоянный подъем T_C на 300–400°C и больше. Это также противоречит эксперименту.

Отметим [17], что для тройного сплава Fe–Ni–Cr при постоянном содержании хрома максимум по температуре Кюри соответствует также максимуму намагниченности насыщения. Для сплавов с 13 at.% Cr он приходится на 50–55 at.% Ni.

Наблюдаемое увеличение удельной намагниченности и температуры Кюри в сильнодеформированных сплавах позволяет с большой долей вероятности заключить, что при деформации сплавов X12H30 и X12H40 в основном осуществляется расслоение по типу железо–никель, т.е. Ni из тела зерна уходит на границы, замещая Fe, который уходит в тело зерна, а Cr практически остается на месте. Это подтверждается следующими экспериментальными данными:

1) максимальная температура Кюри при большой деформации в сплаве X12H30 ~ 160°C, в сплаве X12H40 ~ 180°C. Оценка из относительной производной по температуре от намагниченности дает усредненные значения T_C соответственно 130 и 180°C;

2) останавливается рост намагниченности и температуры Кюри с повышением степени деформации, и в сплаве X12H30 для этого требуется деформация $e \sim 8$, в сплаве X12H40 – $e \sim 6$;

3) начальная интенсивность увеличения намагниченности или температуры Кюри при деформации в сплаве X12H30 примерно в полтора раза выше, чем в сплаве X12H40.

Таким образом, если и имеет место уменьшение концентрации хрома на вакансионных стоках при холодной деформации, то такое изменение должно быть незначительным. Наиболее вероятно развитие процесса обогащения никелем границ зерен и фрагментов при сильной холодной деформации за счет замещения преимущественно атомов железа. Можно полагать, что в сплаве X12H30 после сильной холодной деформации ($e \geq 8$) при росте максимальной T_C от -80 до $130-160^\circ\text{C}$ концентрация никеля на стоках точечных дефектов (границы деформационных фрагментов и зерен) достигает $40-50 \text{ at.}\%$, а в сплаве X12H40 с деформацией $e \geq 6$, где максимальная T_C увеличивается с 90 до 180°C , концентрация Ni возрастает до величины более $50 \text{ at.}\%$. В обоих сплавах существуют, естественно, и промежуточные концентрации Ni между исходными и обогащенными зонами.

В связи с этим следует добавить, что ранее [18] нами предполагалось, что наблюдаемое прекращение роста температуры Кюри и намагниченности сплава X12H30 при $e > 8$ (см. рис. 2) связано со сменой механизма пластической деформации на межзеренное проскальзывание. При этом из-за образования ультрамелкозернистой структуры, возможно, резко уменьшается число источников неравновесных вакансий и замедляется процесс расслоения. Однако вышеприведенные данные по расслоению в сплаве X12H40 ставят под сомнение такое предположение.

7. Диффузионный расчет атомного перераспределения при деформации

Используя рис. 3,б и 5,а, можно также найти объем обогащенной никелем части сплава, образующейся на границах. Для сплава X12H30 при $e = 9.4$ данный объем находится следующим образом. Из предыдущего анализа тройной диаграммы на рис. 9 и изменения магнитных свойств при деформации видно, что состав обогащенной части сплава близок к составу сплава X12H40. Рассмотрим кривую на рис. 3,б (X12H30 при $e = 9.4$) и кривую на рис. 5,а (X12H40, недеформированное состояние) при комнатной температуре. Объем обогащенной части сплава X12H30 составляет примерно 13% и равен отношению удельных намагниченностей для сплава X12H30 при $e = 9.4$ и для сплава X12H40 (недеформированное состояние) в данной области температур. Отметим, что намагниченность сплавов составов $\text{Cr}_{12}\text{Ni}_x\text{Fe}_{88-x}$ в интервале $x = 35-70\%$ не отличается более чем в 2 раза [17]. Поэтому сделанная оценка объема обогащенной части сплава не должна существенно измениться при вариации состава кластеров.

Поскольку предполагаемый механизм образования вблизи границ зерен кластеров с более высокой, чем в теле зерна, концентрацией никеля заключается в его диффузии, обусловленной миграцией точечных дефектов на стоки, выполним оценку деформационно-индуцированного расслоения сплавов аналогично случаю радиационного воздействия [10,19,20], которое также приводит к высокой концентрации точечных дефектов. Рассчитаем профиль концентрации сегрегированных атомов возле границы зерна для сплава X12H30 после деформации $\epsilon \geq 9.4$, решая систему уравнений диффузии для компонентов сплава и точечных дефектов. Будем строить стационарные распределения, рассматривая их как предельный случай деформационного расслоения, когда продолжение деформации уже не способно вызывать дальнейшее расслоение из-за конкурирующего диффузионного выравнивания концентрации компонентов.

Полагаем, что в наших условиях холодной деформации, допускающих небольшой разогрев ($T = 294\text{--}400\text{ K}$) металла, основное перераспределение легирующих элементов осуществляется за счет диффузии вакансий. Деформационно-индуцированные вакансии мигрируют на стоки – границы зерен. На первом этапе расчета найдем зависимость концентрации вакансий возле границы зерна. Для решения используем систему следующих уравнений диффузии для точечных дефектов [19]:

$$\partial c_{i,v} / \partial t = D_{i,v} \Delta c_{i,v} + G - \alpha c_i c_v + \alpha c_{i0} c_{v0} \quad (1)$$

в пластине толщиной L с граничными условиями

$$c_{i,v}|_{x=0} = c_{i,v0}, \quad dc_{i,v} / dx|_{x=L/2} = 0, \quad (2)$$

где $c_{i,v}$ – концентрации междоузлий и вакансий в деформируемом сплаве; $c_{i,v0}$ – равновесные исходные концентрации этих дефектов в ненапряженном кристалле; $D_{i,v}$ – коэффициент диффузии точечных дефектов; G – скорость образования дефектов при деформации; α – коэффициент рекомбинации; x – координата – расстояние от границы в перпендикулярном направлении. В стационарном случае (на этапе установившегося неизменного потока точечных дефектов на границы при сильной деформации с постоянной скоростью, как и при облучении) получено [19] следующее уравнение:

$$\frac{d^2 c_v}{dx^2} + \frac{\alpha \Psi_0}{D_i D_v} c_v - \frac{\alpha c_v^2}{D_i} + \frac{G + \alpha c_{i0} c_{v0}}{D_v} = 0, \quad (3)$$

где $\Psi_0 = D_v c_{v0} - D_i c_{i0}$. Решение (3) можно выразить в виде зависимости x от c_v через эллиптический интеграл первого рода (см. [19]).

Использование решения системы уравнений (1) для пластины в нашем случае кажется разумным в связи с тем, что объем обогащенного сплава $V \approx 0.13$ невелик, и поэтому отношение его приграничной толщины в каждом зерне в приближении сферического зерна, равной $d \approx [1 - (1 - V)^{1/3}] r_0 \approx 2\text{ nm}$, к ра-

диусу зерна $r_0 \approx 50$ nm составляет всего 0.04, что является достаточно малой величиной.

Второй этап расчета состоит в окончательном определении концентрационных профилей компонентов от границы в объем зерна. Так как выше было показано, что меняются концентрации только железа и никеля, то будем рассматривать модельный бинарный сплав Fe–Ni с 30 at.% Ni. В работе [20] путем решения системы уравнений для диффузионных потоков точечных дефектов и компонентов получены следующие зависимости для атомной концентрации в бинарном сплаве:

$$c_A/(1 - c_A)^{1-g} = H_5(c_v)^g, \quad (4)$$

где $g = (d_{Av}d_{Bi} - d_{Ai}d_{Bv})/[D_{v0}d_{Bi}(d_{Ai}/D_{i0} + d_{Av}/D_{v0})]$; H_5 – нормировочная константа; c_A – концентрация компонента А (в нашем случае А – никель, В – железо); d_{Av} , d_{Bv} , d_{Ai} , d_{Bi} – парциальные коэффициенты диффузии компонентов; D_{v0} , D_{i0} – диффузионные коэффициенты в несегрегированном сплаве:

$$D_{v0} = d_{Av}c_A + d_{Bv}(1 - c_A), \quad D_{i0} = d_{Ai}c_A + d_{Bi}(1 - c_A).$$

Приведем значения параметров, входящих в уравнения (3), (4) и использованных в расчете. Равновесные концентрации точечных дефектов в сплаве в недеформированном состоянии рассчитаны по следующим формулам [21]:

$$c_{v0} \approx \exp(-E^v/kT) \sim 10^{-19}, \quad c_{i0} \approx \exp(-E^i/kT) \sim 10^{-36}, \quad (5)$$

где E^v , E^i – энергии образования вакансии и междоузлия соответственно: $E^v = 1.6$ eV, $E^i = 2.9$ eV [22]; k – постоянная Больцмана; T – температура (принято $T = 400$ K). Отметим, что значения величин E^v , E^i слабо влияют на результаты расчета.

Парциальные коэффициенты диффузии компонентов d_{Av} , d_{Bv} , d_{Ai} , d_{Bi} находились по известной формуле

$$d \approx d_0 \exp(-E/kT), \quad (6)$$

где d – один из парциальных коэффициентов диффузии; d_0 – предэкспоненциальный множитель (~ 1 cm²/s); E – энергия активации диффузии для данного парциального коэффициента. Значения E , d и d_0 при $T = 400$ K взяты по данным [20,23,24] для ГЦК-сплава Fe–Ni–Cr: $E_{Av} = 1.38$ eV, $E_{Bv} = 1.25$ eV, $E_{Ai} = 0.8$ eV, $E_{Bi} = 0.75$ eV, $d_{Av} = 3 \cdot 10^{-16}$ cm²/s, $d_{Bv} = 6 \cdot 10^{-15}$ cm²/s, $d_{Ai} = 8 \cdot 10^{-11}$ cm²/s, $d_{Bi} = 4 \cdot 10^{-10}$ cm²/s. Отметим, что если несколько скорректировать два значения, оказывающих наиболее существенное влияние на расчет энергий активации, следующим образом: $E_{Av} = 1.25$ eV, $E_{Bv} = 1.15$ eV, то получается соответствующий эксперименту объем обогащенной фазы (13%). Коэффициент рекомбинации $\alpha \approx \mu_R D_i \approx 10^{15} D_i$ взят из работы [25].

Оценим скорость образования точечных дефектов G при деформации. В работе [26] приведены данные о концентрации вакансий $c_v \sim 10^{-3}$ при степени деформации $e \approx 1$ для Ni при комнатной температуре. Примем, что и в

рассматриваемом нами случае концентрация вакансий равна приблизительно этой же величине. Концентрация междоузлий обычно несколько меньше [26]. Для деформации сдвигом под давлением в модели жидкости с большой вязкостью скорость деформации γ можно определить следующим образом [27]:

$$\gamma \approx v_{av}/d_1 \sim 0.1 c^{-1}, \quad v_{av} = \omega r_{av} \quad (7)$$

при $\omega \approx 1 \text{ rev/min}$, $r_{av} \approx 0.1 \text{ cm}$, $d_1 \approx 0.03 \text{ cm}$, где ω – угловая скорость вращения наковальни; r_{av} – средний радиус образца; v_{av} – средняя линейная скорость; d_1 – толщина образца. Тогда установившаяся скорость образования вакансий при деформации составляет

$$G \sim c_v/t \sim 10^{-4} \text{ s}^{-1}, \quad (8)$$

где $t \approx e/\gamma \sim 10 \text{ s}$ – время, необходимое для получения деформации $e \approx 1$.

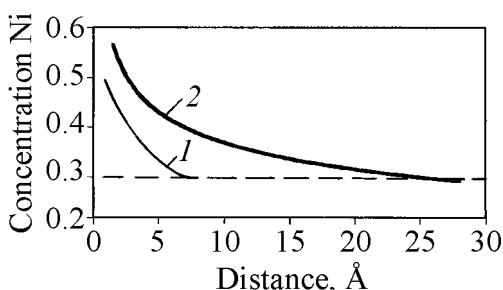


Рис. 10. Расчетный концентрационный профиль деформационно-индуцированного распределения никеля возле границы зерна в ГЦК-сплаве Fe + 30 at.% Ni: 1 – расчет с использованием литературных данных [20,23,24]; 2 – скорректированный расчет для $E_{Av} = 1.25 \text{ eV}$, $E_{Bv} = 1.15 \text{ eV}$

На рис. 10 приведены рассчитанные нами профили концентрации никеля возле границы зерна при $T = 400 \text{ K}$, полученные с использованием решений (3), (4) (кривая 2 представляет концентрационный профиль при скорректированных значениях $E_{Av} = 1.25 \text{ eV}$, $E_{Bv} = 1.15 \text{ eV}$). Максимальная расчетная концентрация никеля на границе зерна может составлять примерно 50–55% (кривая 2). Толщина обогащенного никелем слоя достигает 2–3 nm от границы зерна – примерно на такое расстояние простирается сильно обогащенная дислокациями приграничная зона деформационных субмикрорекристаллитов. Средняя концентрация

никеля в обогащенной зоне близка к 40%. Представленные расчетные данные достаточно удовлетворительно описывают экспериментальные результаты.

Выводы

1. В процессе интенсивной холодной пластической деформации происходит расслоение Fe–Cr–Ni-сплавов X12H30 и X12H40 с образованием кластеров с повышенной температурой Кюри на границах зерен и деформационных фрагментов.

2. Показано, что при холодной деформации трехкомпонентного сплава происходит расслоение по типу железо–никель, когда никель из тела зерна идет на границы, замещая железо и достигая концентрации более 45%. Перераспределение по хрому при этом существенно меньше.

3. Показано, что вызываемое сильной холодной деформацией обогащение легирующими элементами (никелем) границ зерен в ГЦК-сплавах Fe–Ni–Cr можно описать системой уравнений для диффузионных потоков деформационно-индуцированных точечных дефектов и атомов сплава, как и в случае образования приграничных атомных сегрегаций в процессе облучения высокоэнергетическими частицами.

1. В.А. Завалишин, А.И. Дерягин, В.В. Сагарадзе, ФММ **75**, вып. 2, 90 (1993).
2. P.R. Okamoto, J. Nucl. Mater. **83**, 2 (1979).
3. А.В. Королев, А.Г. Герасимов, В.А. Казанцев, А.И. Дерягин, ФММ **79**, вып. 2, 136 (1995).
4. А.Е. Ермаков, В.Л. Гапонцев, В.В. Кондратьев, Ю.Н. Горностырев, ФММ **88**, № 3, 5 (1999).
5. А.И. Дерягин, В.А. Завалишин, В.В. Сагарадзе, Б.М. Эфрос, Металлы № 6, 14 (2005).
6. А.И. Дерягин, В.А. Завалишин, В.В. Сагарадзе, Б.М. Эфрос, Дефектоскопия № 7, 8 (2007).
7. А.И. Дерягин, В.А. Завалишин, В.В. Сагарадзе, А.Р. Кузнецов, В.А. Ивченко, Н.Ф. Вильданова, Б.М. Эфрос, ФММ **106**, 301 (2008).
8. А.И. Дерягин, В.А. Завалишин, В.В. Сагарадзе, А.Р. Кузнецов, В.А. Ивченко, Н.Ф. Вильданова, Б.М. Эфрос, Вопросы материаловедения № 3(55), 140 (2008).
9. В.А. Теплов, В.П. Пилюгин, ФММ **64**, вып. 1, 93 (1987).
10. И.А. Ахизер, Л.Н. Давыдов, Введение в теоретическую радиационную физику металлов и сплавов, Наукова думка, Киев (1985).
11. В.И. Ивлев, ФММ **62**, 1218 (1986).
12. Б.И. Смирнов, ФТТ **33**, 2513 (1991).
13. В.В. Сагарадзе, В.А. Шабашов, Т.М. Лапина, Н.Л. Печеркина, В.П. Пилюгин, ФММ **78**, вып. 6, 49 (1994).
14. Phase transformations during irradiation, F.L. Nolfi (ed.), Applied Science, London (1983).
15. S.A. Nepijko, Europhys. Lett. **31**, 567 (1995).
16. А.З. Меньшиков, А.Е. Теплых, ФММ **44**, 1215 (1977).
17. Р. Бозорт, Ферромагнетизм, Изд-во иностр. лит., Москва (1956).
18. A.I. Deryagin, V.A. Zavalishin, V.V. Sagaradze, NanoStructured Materials **10**, 411 (1998).
19. Г.З. Горбатов, А.Л. Ройтбурд, Д.Е. Темкин, ФММ **52**, 790 (1981).
20. V.A. Pechenkin, J. Nucl. Mater. **186**, 269 (1992).
21. А. Дамаск, Дж. Динс, Точечные дефекты в металлах, Мир, Москва (1966).
22. А.М. Шалаев, Свойства облученных металлов и сплавов. Справочник, Наукова думка, Киев (1985).
23. V.A. Pechenkin, J. Nucl. Mater. **207**, 303 (1993).
24. В.А. Печенкин, Г.А. Энов, Металлы № 5, 87 (1996).
25. H. Wiedersich, P.R. Okamoto, N.Q. Lam, J. Nucl. Mater. **83**, 98 (1979).
26. Д. Мак Лин, Механические свойства металлов, Металлургия, Москва (1965).
27. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Гидродинамика, Наука, Москва (1988).

А.І. Дерягін, Б.М. Ефрос, В.О. Завалишин, В.В. Сагарадзе, Н.Б. Ефрос, А.Р. Кузнецов, В.М. Варюхін

ЯВИЩЕ МЕХАНО-ІНДУКОВАНОГО АТОМНОГО РОЗШАРУВАННЯ В Fe–Cr–Ni-СПЛАВАХ ПІСЛЯ ІНТЕНСИВНОЇ ПЛАСТИЧНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ

Досліджено низькотемпературний (25°C) перерозподіл нікелю при інтенсивній пластичній деформації ($e > 9$) зсувом під високим тиском 8 GPa у стабільних аустенітних сплавах X12H30 і X12H40. Деформаційно-індуковане атомне розшарування ГЦК-сплавів фіксувалось за підвищенням намагніченості сплавів і появою феромагнітних мікрозон із суттєво більш високими значеннями температури Кюрі. Кількісні оцінки показали, що механо-індукований перерозподіл легувальних елементів можна описати системою рівнянь для дифузійних потоків точкових дефектів, які утворюються, на стоки, що викликає, як і в випадку опромінення, утворення радіаційно-індукованих сегрегацій на міжзеренних границях.

Ключові слова: аустенітні сплави, інтенсивна пластична деформація, тиск, розшарування, феромагнітні кластери

A.I. Deryagin, B.M. Efros, V.A. Zavalishin, V.V. Sagaradze, N.B. Efros, A.R. Kuznetsov, V.N. Varyukhin

MECHANO-INDUCED ATOMIC SEGREGATION IN Fe–Cr–Ni ALLOYS UNDER SEVERE PLASTIC DEFORMATION

Low-temperature (25°C) redistribution of nickel in stable austenitic alloys X12H30 and X12H40 during severe plastic deformation ($e > 9$) by shear at a pressure of 8 GPa has been investigated. The deformation-induced atomic segregation of fcc alloys was registered by magnetization increase and formation of ferromagnetic microregions characterized by elevated Curie temperature. The quantitative estimates have shown that the mechano-induced redistribution of alloying elements can be described by a set of equations for the point-defect diffusion fluxes to the sinks resulting, the same as under radiation, in radiation-induced segregations at intergranular boundaries.

Keywords: austenitic alloys, severe plastic deformation, pressure, segregation, ferromagnetic clusters

Fig. 1. Dependence of specific magnetization of alloy X12H30 at 25°C on magnetic field after cold strain e : + – 0, ○ – 3.1, ● – 3.8, ◆ – 6.0, ■ – 6.7, ▲ – 7.4, × – 8.1, △ – 9.4

Fig. 2. Dependence of specific magnetization of alloy X12H30 at 25°C in magnetic field of $2 \cdot 10^5$ A/m on cold strain degree e

Fig. 3. Dependence of specific magnetization of deformed X12H30 alloy on magnetic field at different temperatures: a – $e = 3.8$, measurement made at 18°C after heating to 206°C; b – $e = 9.4$, measurement made at 21°C after heating to 243°C

Fig. 4. Dependence of specific magnetization of alloy X12H30 in the field of $2 \cdot 10^5$ A/m on temperature after cold strain e : ◇ – 0, ● – 3.8, ▲ – 6.0, ■ – 6.7, ○ – 7.4, ◆ – 8.1, △ – 9.4

Fig. 5. Dependence of specific magnetization of alloy X12H40 on magnetic field at different temperatures T , °C: a – undeformed state, measurement made at 24°C after heating to 317°C; \bar{b} – deformed state ($e = 9.2$), measurement made at 23°C after heating to 262°C

Fig. 6. Dependence of specific magnetization of alloy X12H40 in magnetic field of $2 \cdot 10^5$ A/m on temperature after cold strain e : \diamond – 0, \blacksquare – 3.8, \blacklozenge – 5.8, \circ – 7.9, \blacktriangle – 9.2

Fig. 7. Relative derivative of specific magnetization $(d\sigma(T)/dT)/\sigma(T)$ as a function of temperature for alloys X12H30 (a) and X12H40 (\bar{b}) after cold strain e ; measurements made in magnetic field of $2 \cdot 10^5$ A/m

Fig. 8. Bright (a , \bar{b}) and dark (\bar{c} – \bar{d}) field images of X12H30 alloy structure after deformation by rolling ($e = 2.5$ (a)) at 24°C and by shear at a pressure of 8 GPa (\bar{b} – \bar{d}). Total strain e makes 6.7 (\bar{b} , \bar{c}), 8.3 (\bar{c}) and 9.0 (\bar{d})

Fig. 9. Isolines of the Curie temperature of Fe–Ni–Cr alloy in austenitic region [16]

Fig. 10. Calculated concentration profile of the deformation-induced distribution of nickel near grain boundary in fcc alloy Fe + 30 at.% Ni: 1 – calculation by data of [20,23,24]; 2 – corrected calculation for $E_{Av} = 1.25$ eV, $E_{Bv} = 1.15$ eV

PACS: 81.40.-z

А.В. Бабун, А.А. Васильев, К.В. Ковтун, М.П. Старолат, С.П. Стеценко,
О.В. Трембач, С.В. Ховрич

ИНТЕНСИВНАЯ ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ БЕРИЛЛИЯ: СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина
E-mail: babun@kipt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 28 октября 2009 года

Исследовано влияние интенсивной пластической деформации (ИПД) при экструзии бериллия в полосу на механические свойства и структуру материала. Показано, что экструзия под углом 90° к направлению приложенной нагрузки приводит к повышению значений пределов прочности, текучести и относительного удлинения в материале. Определена температурная зависимость механических свойств материала заготовок после экструзии и рекристаллизационного отжига. Изучено влияние направления экструзии на микроструктуру материала. Показано, что экструзия под углом 90° к направлению приложенной нагрузки приводит к измельчению субструктуры.

Ключевые слова: бериллий, пластическая деформация, термообработка, механические свойства, структура

Введение

В последние годы активно ведется разработка новых методов деформационной обработки металлов, способствующих измельчению структуры и получению материалов со свойствами, отвечающими повышенным требованиям современной техники. В частности, развивается направление по созданию и исследованию особенностей структуры и свойств материалов, подвергнутых ИПД со сдвиговыми компонентами, подобно случаю равноканального углового прессования [1–3]. Данный метод обработки направлен на измельчение структуры, которая характеризуется наличием ячеистой субструктуры. Предполагается также, что за счет увеличения вклада зернограничного проскальзывания можно обеспечить дополнительный резерв пластичности материала без потери его прочности.

Известно, что структурным фактором, который во многом определяет склонность металлов к хрупкому разрушению, является размер зерна. Уменьшение

размера зерна в бериллии приводит к улучшению его механических свойств [4–7]. Однако получение мелкого зерна в бериллии реализовать сложно. Даже в деформированном порошковом бериллии после рекристаллизационного отжига обычно удается достичь величины зерна лишь на уровне 25–30 μm [8]. Вместе с тем при определенных условиях деформации и последующей термообработки в бериллии формируется ячеистая структура. Поведение бериллия с такой субструктурой, границы блоков которой характеризуются высокоугловой разориентацией, может быть подобно поведению ультрамелкозернистого металла [9,10].

В работе поставлена задача – исследовать влияние повышения ИПД при экструзии компактных заготовок из распыленного порошка бериллия на механические свойства и структуру материала.

Материал и методики исследований

Исходным материалом для получения заготовок, предназначенных для деформационной обработки, являлся порошок бериллия со сферической формой частиц, полученный распылением расплава дистиллированного металла чистотой 99.63% [11]. Рассевом этого порошка была выделена фракция с размером частиц 100–280 μm .

Полученный порошок загружали в металлический контейнер цилиндрической формы, дегазировали и герметизировали. Затем контейнер с порошком подвергали горячему изостатическому прессованию (ГИП) при температуре 1030°C и под давлением 100 МПа. При этом получали заготовки с плотностью 100%. Из них вдоль и поперек оси исходной ГИП-заготовки вырезали образцы в виде цилиндров диаметром 14.6 mm для дальнейшей деформационной обработки с последующим проведением механических испытаний и структурных исследований.

Следует отметить, что благодаря использованию исходных порошков со сферической формой частиц компактный материал рентгенографически был изотропным. При этом интенсивность отражения в трех ортогональных направлениях изменялась не более чем на 5% (в дальнейшем направление вырезки исходных образцов из компактных ГИП-заготовок не обсуждается).

Полученные образцы помещали в герметичные чехлы из ст.20 и подвергали деформации экструзией по схемам, приведенным на рис. 1, с применением специально изготовленного прессового инструмента.

По первой схеме (рис. 1,а) заготовку экструдировали вдоль направления приложенной нагрузки в полосу размерами 16 × 3.2 mm (степень деформации составляла около 80%).

Во втором случае, в отличие от предыдущего, исходную заготовку деформировали в полосу таких же размеров с изменением направления экструзии на угол 90° (рис. 1,б). При этом предполагалось, что за счет привнесения сдвиговой компоненты можно будет достигнуть более высокой интенсивности деформации с возможным изменением прочностных и структурных характеристик материала. Исходные заготовки перед деформацией нагревали

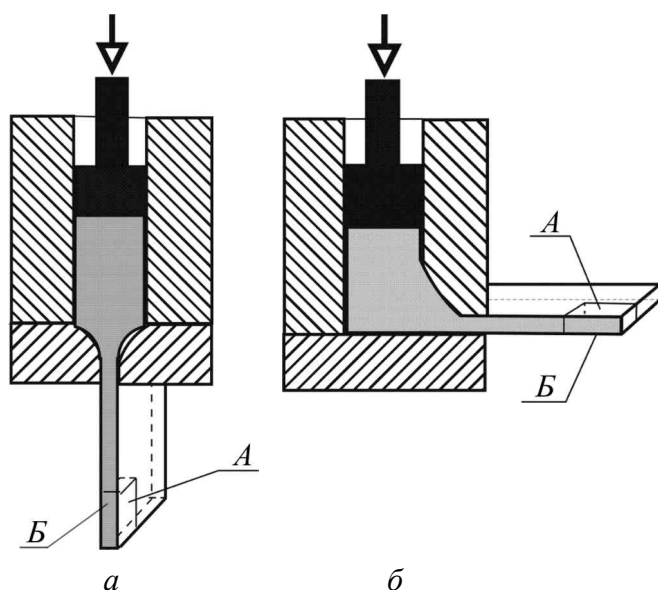


Рис. 1. Принципиальные схемы пластической деформации бериллия, экструдированного в полосу 16×3.2 mm: *a* – вдоль направления приложенной нагрузки; *б* – под углом 90° к направлению приложенной нагрузки

до 950°C , а пресс-инструмент – до 360°C . Из бериллиевых полос, полученных по схемам, показанным на рис. 1, электроискровым методом были вырезаны прямоугольные образцы для изучения механических свойств при испытании на растяжение, а также для проведения структурных исследований.

Структуру бериллия изучали на микроскопе МИМ-10 и электронном микроскопе «Tesla-BS-613» с использованием оптических и электронно-микроскопических методов исследований. Образцы для электронно-микроскопических исследований готовили методом струйного электрополирования. Механические свойства материалов изучали на испытательной машине с применением стандартных методик на растяжение в области температур $20\text{--}600^\circ\text{C}$ в вакууме 10^{-2} Pa. Микротвердость измеряли с помощью прибора ПМТ-3.

Данные экспериментальных исследований механических свойств

На рис. 2 представлены температурные зависимости механических свойств бериллия при скорости деформации 10^{-3} s^{-1} . Эти зависимости построены для материала в состоянии сразу после экструзии (*a*), а также после рекристаллизационного отжига при температуре 750°C в течение 2 h (*б*).

Анализ результатов исследований температурных зависимостей механических свойств бериллиевых материалов, прошедших деформационную обработку с применением указанных выше схем (см. рис. 1), позволил установить следующее:

– применение экструзии под углом 90° к направлению приложенной нагрузки приводит к повышению механических характеристик бериллия (рис. 2, II, *a*) до значений: $\sigma_b = 600 \text{ MPa}$, $\sigma_{0.2} = 564 \text{ MPa}$, $\delta = 0.8\%$ при температуре испытаний $T = 20^\circ\text{C}$; $\sigma_b = 413 \text{ MPa}$, $\sigma_{0.2} = 402 \text{ MPa}$, $\delta = 21\%$ при $T = 400^\circ\text{C}$ по сравнению со свойствами материала образца (рис. 2, I, *a*), полученного экструзией вдоль направления приложенной нагрузки: $\sigma_b = 496 \text{ MPa}$, $\sigma_{0.2} = 467 \text{ MPa}$, $\delta = 1\%$ при $T = 20^\circ\text{C}$ и $\sigma_b = 423 \text{ MPa}$, $\sigma_{0.2} = 404 \text{ MPa}$, $\delta = 19.4\%$ при $T = 400^\circ\text{C}$;

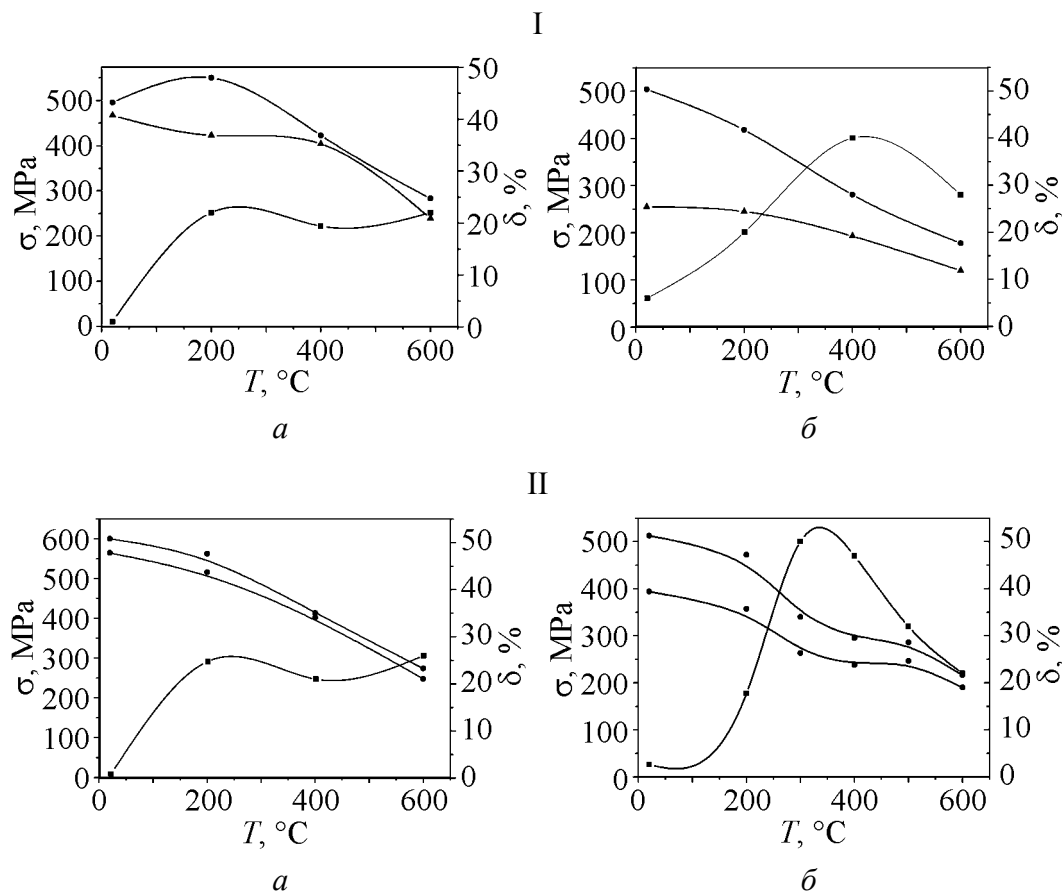


Рис. 2. Температурная зависимость механических свойств бериллия, экструдированного вдоль направления приложенной нагрузки (I) и под углом 90° к этому направлению (II): *a* – исходное состояние после деформации; *б* – после отжига при $T = 750^\circ\text{C}$ в течение 2 h; \bullet – σ_B , \blacktriangle – $\sigma_{0.2}$, \blacksquare – δ

– наблюдается хорошее совпадение прочностных и пластических свойств материалов исследуемых образцов, полученных по различным схемам (рис. 1, *a, б*), при температуре испытаний 400°C ;

– рекристаллизационный отжиг бериллиевых образцов при 750°C в течение 2 h положительно отражается на пластичности, несколько снижая прочностные характеристики материала (рис. 2, *б*). Необходимо отметить, что у материала образцов, прошедших экструзию под углом 90° к направлению приложенной нагрузки (рис. 2, II, *б*), пластичность существенно возрастает, проявляя максимум ($\delta \sim 50\%$) в широкой температурной области ($300\text{--}400^\circ\text{C}$), смещенной в сторону более низких температур, по сравнению с материалом образцов (рис. 2, I, *б*), выдавленных по первой схеме.

Микротвердость материала, экструдированного в полосу вдоль направления приложенной нагрузки, измеренная на плоскостях «А» и «Б» (см. рис. 1, *a*), обладает близкими средними значениями (~ 2330 МПа), тогда как микротвердость материала, полученного при экструзии под углом 90° к направлению приложенной нагрузки (рис. 1, *б*), в плоскости «А» составляет 2430 МПа,

а в плоскости «Б» – 2180 МПа. Проведенный рекристаллизационный отжиг сопровождается снижением значений микротвердости материала (в среднем до 1869 МПа) на всех рассмотренных поверхностях.

Структура исследованных материалов

Исходные распыленные порошки со сферической формой частиц, которые были использованы для получения исходных заготовок, представляют собой закаленные с высокой (10^5 – 10^6 deg/s) скоростью микрослитки с метастабильной структурой [11,12]. Вторая особенность таких порошков – высокая чистота по основным примесям, особенно по содержанию кислорода. Так, например, содержание кислорода в порошке фракции 100–280 μm составляет 0.2%, что значительно чище по сравнению со значением 0.7–0.9% в существующих промышленных сортах бериллия. На рис. 3,а показана структура компактного материала после ГИП, иллюстрирующая зеренную структуру металла, а на рис. 3,б отражена дендритная структура зерен в виде блоков в компактном материале, сохраняющаяся в процессе прессования. Средний размер зерен компактных ГИП-образцов, как и исходных частиц порошка, находится в пределах 100–280 μm .

На рис. 4 приведены структуры бериллиевых образцов, подвергнутых пластической деформации. В результате экструзии материала в полосу вдоль направления приложенной нагрузки (см. рис. 1,а) зерна компактного бериллия деформируются, вытягиваясь до толщин 10–20 μm , большей частью не измельчаясь. При этом объем такого зерна соответствует его исходному объему (рис. 4,а).

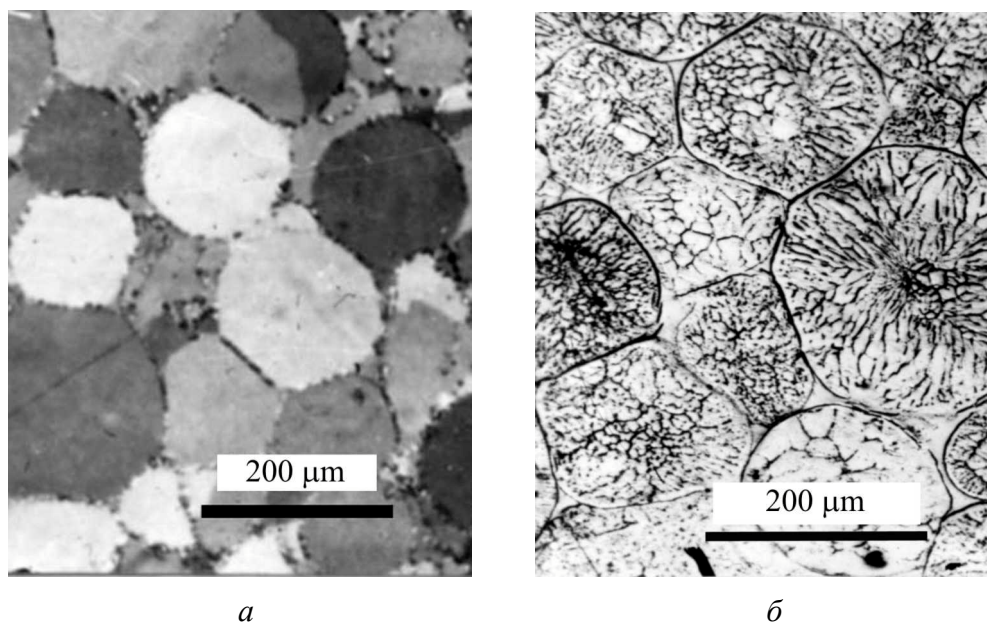


Рис. 3. Микроструктура компактной бериллиевой заготовки дистиллированного металла, спрессованного методом ГИП: *а* – зеренная структура компактного бериллия; *б* – дендритная структура зерен в виде блоков, сохраняющаяся в компактном материале после высокотемпературного прессования

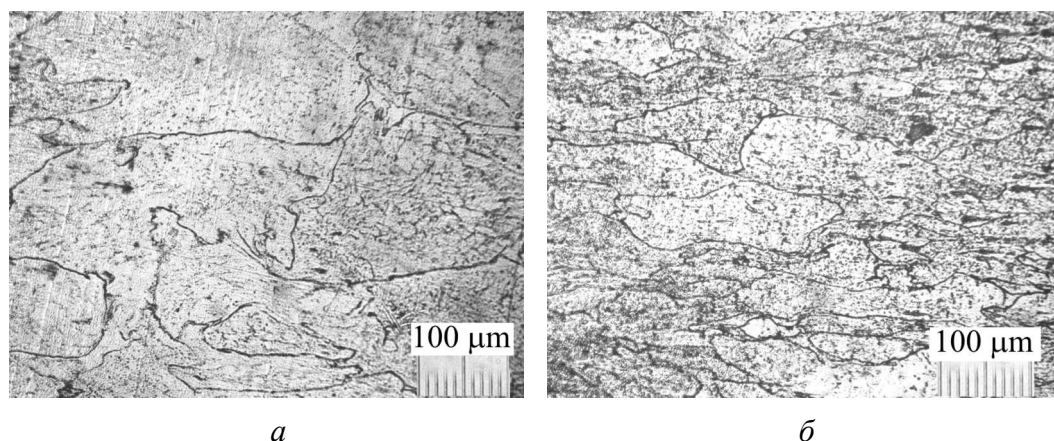


Рис. 4. Микроструктура деформированных образцов бериллия: *а* – экструзия вдоль направления приложенной нагрузки; *б* – экструзия под углом 90° к направлению приложенной нагрузки (ИПД)

В случае экструзии компактного материала по второй схеме (см. рис. 1, *б*) в условиях более интенсивной пластической деформации происходит дробление зерен с образованием более мелких. Практически структура представляет собой вытянутые вдоль направления деформации зерна. Кроме того, на поверхности шлифа (рис. 4) внутри отдельных зерен достаточно четко просматриваются следы блочной структуры с размерами блоков от 2 до 15 μm .

На рис. 5, I представлены электронно-микроскопические снимки структуры материала, экструдированного вдоль направления приложенной нагрузки до и после отжига, а на рис. 5, II – соответственно микроструктура материала, полученного в условиях экструзии под углом 90° к направлению приложенной нагрузки до (*а*) и после (*б*) отжига.

Как видно (рис. 5), в процессе деформации отдельные зерна разбиваются на блоки размером от 2 до 15 μm . Границы между ними не всегда четкие, а внутри отдельных блоков наблюдаются выделения дисперсных частиц, что связано со сравнительно высокой (950°C) температурой пластической деформации. По-видимому, в результате такой деформации в процессе постдеформационного охлаждения в материале проходят стадии возврата и полигонизации. Структура деформированного металла совершенствуется за счет перераспределения дислокаций с образованием субзерен, отделенных друг от друга дислокационными субграницами без заметного изменения ориентации кристаллов. В результате большая часть вытянутых вдоль направления деформации зерен состоит из полигонизированных субзерен. В отдельных зернах следы полигонизации отсутствуют или выражены слабо.

При этом в бериллии наблюдаются также некоторые структурные изменения (рис. 5, I, *а*). Так, границы зерен компактного металла, содержащие слой тонкой оксидной пленки, на начальной стадии разрушаются на отдельные фрагменты. В промежутках открываются чистые границы. Последующее охлаждение материала в область температур рекристаллизации сопровождается зарождением центров новых объединенных зерен и переходом от

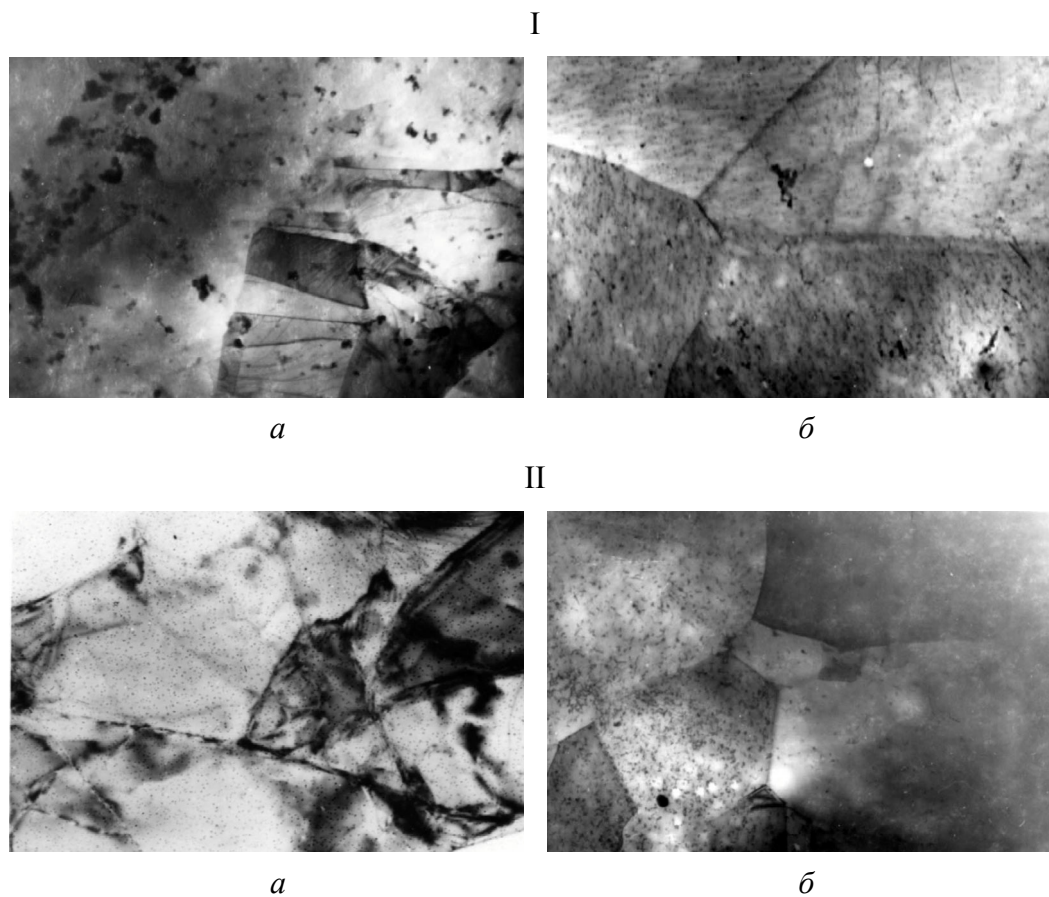


Рис. 5. Субструктура бериллия, экструдированного в полосу вдоль направления приложенной нагрузки (I) и под углом 90° к этому направлению (II): *a* – в исходном состоянии после ИПД; *б* – после отжига 750°C , 2 h; $\times 5000$

деформированной матрицы к структуре недеформированных зерен. Рассмотренный факт подтверждается результатом исследований методом микродифракции отдельных участков старой границы зерен образца, где произошел разрыв частичек оксида бериллия. Показано, что по месту разрыва границы образуются субзерна, имеющие сходную ориентацию.

Отжиг при температуре 750°C в течение 2 h приводит к коалесценции отдельных блоков с образованием субзерен, размер которых составляет от 2 до нескольких десятков микрон. Обозначаются границы между субзернами. Внутри последних наблюдается выпадение из твердого раствора дисперсных частиц (по-видимому, интерметаллида FeBe_{11}), на которых закреплены дислокации (рис. 5, I, II, б).

Обсуждение результатов

Благодаря сравнительным исследованиям структуры и механических свойств бериллиевых материалов, деформированных с помощью специального пресс-инструмента, представилась возможность увидеть различия и преимущества двух видов деформационных обработок металла. Интенсив-

ность деформации имеет существенные отличия: во втором случае изменение направления экструзии на угол 90° приводит к появлению сдвиговой компоненты. Этот процесс сопровождается активным измельчением структуры, а также ростом значений пределов прочности и текучести, что можно оценить как реализацию ИПД.

Следует отметить, что не все частицы порошкового бериллия в процессе деформации приобретают блочную структуру, а после отжига – субзеренную. Возможно, зерна, которые были ориентированы неблагоприятно для скольжения, не разбиваются на блоки, а только вытягиваются вдоль направления деформации. Зерна, ориентированные иначе, переориентируются с частичным дроблением на блоки и образованием при отжиге субзерен. В результате отжига интенсивно деформированных заготовок происходит рекристаллизация и существенно повышаются пластические свойства металла, что и наблюдается при температурах испытаний в области $300\text{--}400^\circ\text{C}$.

Плотность дислокаций внутри ячеек составляет 10^8 см^{-2} , что обычно характерно для отожженного состояния. По-видимому, в мелкозернистом металле границы зерен являются эффективным стоком для дислокаций.

Наличие сетки субграниц большой протяженности в интенсивно деформированном металле должно приводить к уходу примесей на границы и снижению их концентрации в матрице зерна. В результате этого ослабляется блокирующее влияние примесей на процессы перераспределения дислокаций, повышается их подвижность и облегчается уход в субграницы. Описанный механизм также должен способствовать снижению плотности дислокаций внутри субзерен. Различие в размере субзерен обуславливает в значительной мере и изменение механических свойств выдавленных полос.

Полученные результаты подтверждают, что оптимизацией режимов пластической деформации и термообработки с учетом состояния дислокационной субструктуры можно существенно повысить механические свойства металла.

Ранее показано [4,13], что характер распределения и тип дислокаций, их плотность и степень подвижности, а также роль дефектов кристаллического строения играют решающую роль в формировании зеренной структуры и механических свойств бериллия. Хотя строгая количественная взаимосвязь между состоянием субструктуры и физико-механическими свойствами бериллия не установлена, важно, что изменение субструктурного состояния металла вследствие пластической деформации и термообработки позволяет повышать его прочность и пластичность. Оптимальное сочетание прочностных и пластических свойств достигается путем образования в бериллии субзереной структуры с низкой плотностью дислокаций. Влияние примесей значительно снижается, если пластическая деформация проводится при температурах, которые обеспечивают переход примесей в твердый раствор.

Основной итог данной работы заключается в том, что, несмотря на предварительный характер исследований, показана перспективность использова-

ния методов ИПД применительно к бериллию. Они способствуют созданию особого субструктурного состояния, сопровождающегося повышением механических свойств и качества бериллиевых заготовок.

Выводы

1. Экструзией в полосу вдоль и поперек направления приложенной нагрузки получены заготовки из бериллия.

2. Изучена температурная зависимость механических свойств материала экструдированных заготовок в исходном состоянии и после рекристаллизационного отжига при температуре 750°C в течение 2 h. Показано, что применение ИПД повышает значения пределов прочности, текучести и относительного удлинения. Максимум относительного удлинения на температурной зависимости для материалов, подвергнутых ИПД, смещается в сторону более низких температур, что не свойственно существующим промышленным и экспериментальным сортам бериллия.

3. Исследования микротвердости на поверхности полос свидетельствуют об упрочнении материала на одной из сторон полосы, выдавленной под углом 90° к направлению приложенной нагрузки, которое исчезает после термообработки.

4. Изучено влияние направления экструзии на микроструктуру материала, показано, что экструзия под углом 90° к направлению приложенной нагрузки приводит к измельчению субструктуры.

1. R.Z. Valiev, Nanostructured materials **6**, 73 (1995).
2. Ultrafine-grained materials produced by severe plastic deformation. A thematical issue, R.Z. Valiev (ed.), Ann. Chim. Fr. (1996), 21, p. 369.
3. R.Z. Valiev, A.V. Korznikov, R.R. Mulyukov, Mater. Sci. Eng. **A186**, 141 (1993).
4. И.И. Папилов, Г.Ф. Тихинский, Пластическая деформация бериллия, Атомиздат, Москва (1973).
5. И.А. Тараненко, Г.Ф. Тихинский, И.И. Папилов и др., в сб.: Космические исследования на Украине, Наукова думка, Киев (1976), вып. 9, с. 55–61.
6. И.И. Папилов, Г.Ф. Тихинский, ФММ **29**, 1057 (1970).
7. R.D. Field, K.T. Hartwig, C.T. Necker, J.F. Bingert, S.R. Agnew, Metallurgical and Materials Transactions **A33**, 965 (2002).
8. Л.А. Корниенко, А.А. Николаенко, И.А. Тараненко, МиТОМ № 4, 78 (1978).
9. И.А. Тараненко, Г.Ф. Тихинский, Л.А. Корниенко, А.А. Николаенко, И.И. Папилов, ФММ **29**, 619 (1970).
10. В.Е. Иванов, Г.Ф. Тихинский, И.И. Папилов, ФММ **47**, 420 (1979).
11. А.В. Бабун, И.М. Неклюдов, В.М. Ажажа, К.В. Ковтун, А.А. Васильев, Г.Г. Бобылев, Техника машиностроения № 2, 2 (2006).
12. И.С. Мирошниченко, Закалка из жидкого состояния, Металлургия, Москва (1982).
13. А.И. Лотков, А.А. Батурин, В.Н. Гришков, В.И. Копылов, Физическая мезомеханика **10**, № 3, 67 (2007).

*А.В. Бабун, А.О. Васильєв, К.В. Ковтун, М.П. Старолат, С.П. Стеценко,
О.В. Трембач, С.В. Ховрич*

ИНТЕНСИВНА ПЛАСТИЧНА ДЕФОРМАЦІЯ БЕРИЛІЮ: СТРУКТУРА ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Досліджено вплив інтенсивності пластичної деформації при екструзії берилію в смугу на механічні властивості і структуру матеріалу. Показано, що екструзія під кутом 90° до напрямку прикладеного навантаження призводить до підвищення значень меж міцності, текучості і відносного подовження в матеріалі. Визначено температурну залежність механічних властивостей матеріалу екструдованих заготовок у вихідному стані і після рекристалізаційного відпалу. Вивчено вплив напрямку екструзії на мікроструктуру матеріалу. Показано, що екструзія під кутом 90° до напрямку прикладеного навантаження призводить до подрібнення субструктури.

Ключові слова: берилій, пластична деформація, термообробка, механічні властивості, структура

*A.V. Babun, A.A. Vasil'ev, K.V. Kovtun, M.P. Starolat, S.P. Stetsenko, O.V. Trembach,
S.V. Hovrich*

SEVERE PLASTIC DEFORMATION OF BERYLLIUM: STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES

The influence of severe plastic deformation (SPD) at beryllium extrusion to a flat on mechanical properties and structure of the material has been studied. It is shown that the extrusion at an angle of 90° to the direction of applied load results in the increase of ultimate strength, tensile strength, and relative elongation values in the material. The temperature dependence of mechanical properties of billet material after extrusion and recrystallization annealing has been determined. It is shown that the extrusion at an angle of 90° to direction of load application results in substructure refinement.

Keywords: beryllium, plastic deformation, thermal treatment, mechanical properties, structure

Fig. 1. Schematic showing the plastic deformation of beryllium extruded to a 16×3.2 mm flat: *a* – along the direction of applied load; *b* – at an angle of 90° to direction of applied load

Fig. 2. Temperature dependence of mechanical properties of beryllium extruded along the direction of applied loads (I) and at an angle of 90° to that direction (II): *a* – initial as-deformed state; *b* – after annealing at $T = 750^\circ\text{C}$ for 2 h; \bullet – σ_b , \blacktriangle – $\sigma_{0.2}$, \blacksquare – δ

Fig. 3. Microstructure of compact beryllium billet of distilled metal compacted by HIP: *a* – grain structure of compacted beryllium; *b* – dendrite block structure of grains conserved after high-temperature pressing

Fig. 4. Microstructure of deformed beryllium samples: *a* – extrusion along direction of applied load; *b* – extrusion at an angle of 90° to direction of applied load

Fig. 5. Substructure of beryllium extruded to a flat along direction of applied load (I) and at an angle of 90° to that direction (II): *a* – in initial state after SPD; *b* – after annealing at 750°C for 2 h; $\times 5000$

PACS: 82.56.Ub, 81.05.Rm

А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, А.К. Кириллов, А.Н. Молчанов,
Г.А. Троицкий, А.В. Дончук

ИЗМЕНЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ВОДЫ В ОБЪЕМЕ ПОР ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Институт физики горных процессов Национальной академии наук Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 19 января 2010 года

Представлены результаты измерений методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) времен релаксации T_1 и T_2 и коэффициента самодиффузии воды в порах двух образцов ископаемых углей, насыщенных влагой в лабораторных условиях. Измерения проведены на спектрометре спин-эхо и стационарном ЯМР-спектрометре широких линий на резонансных частотах спинов ядер водорода ^1H на частоте 20 МГц при температурах от 115 до 308 К. Оба метода ЯМР показали существование фазового перехода воды в объеме пор углей в интервале температур 180–230 К. Согласно формуле Уо–Федина энергия фазового перехода $U_0 = 27\text{--}53 \text{ kJ/mol}$. Из аррениусовых зависимостей для T_2 получены энергии активации, которые изменяются от $E_a = 18 \text{ kJ/mol}$ при высоких температурах до $E_a = 4 \text{ kJ/mol}$ в области низких температур. Отклонение температурной зависимости коэффициента самодиффузии от аррениусовой объясняется переходом от объемной к поверхностной диффузии при низких температурах. Обсуждается зависимость энергии активации вблизи температуры фазового перехода воды и энергии фазового перехода от размера пор.

Ключевые слова: ядерный магнитный резонанс (ЯМР), ископаемый уголь, пористость, диффузия, сорбция, энергия активации

ЯМР-спектроскопия – одно из современных направлений исследования пористых сред, к которым относится ископаемый уголь. Этот метод позволяет изучать особенности структуры системы пор, химического состава и фазового состояния сорбатов, содержащихся в объеме пор. При исследовании углей традиционный метод – стационарный ЯМР, в котором измеряется ширина линий ядер водорода ^1H , дополняется релаксационной спектроскопией. С помощью импульсного спектрометра измеряют времена поперечной (спин-спиновой) T_2 и продольной (спин-решеточной) T_1 релаксации спинов ядер ^1H образца, помещенного в градиентное магнитное поле ЯМР-спектрометра.

К динамическим характеристикам флюидов на молекулярном уровне относят времена релаксации, коэффициент самодиффузии, связанные с ними

времена корреляции трансляционной τ и вращательной τ_θ подвижности молекул флюида. Использование методов ЯМР, рассеяния нейтронов [1–4] и диэлектрических измерений [5] позволяет установить времена корреляции и сделать вывод о механизмах релаксации при воздействии на молекулу флюида высокочастотными электромагнитными колебаниями, а также определить энергию связи молекул флюида и их распределение по степени связи в каждом состоянии.

Для этих целей используют обычную (H_2O) или дейтерированную (D_2O) воду [6], метан CH_4 и другие углеводороды [7,8]. Сорбентами служат различные пористые среды – силикагель, пористое стекло и т.п. При изменении температуры, когда происходит переход сорбата в другое фазовое состояние, изменяется подвижность молекул сорбата, что отражается в изменении времен релаксации T_1 и T_2 , а также второго момента и ширины линии, измеряемых с помощью импульсного и стационарного ЯМР соответственно.

В данной работе представлены данные для температурных зависимостей динамических параметров воды в углях марок А и Д. Измерения проводили на спектрометре спин-эхо и стационарном ЯМР-спектрометре на резонансной частоте $f \approx 20$ МГц спинов ядер водорода ^1H в интервале температур от 115 до 308 К. В качестве модельных пористых сорбентов использовали также силикагели с известными размерами пор.

Методика

Угольные фракции 2–2.5 mm и образцы цилиндрической формы насыщали парами воды в эксикаторе при комнатной температуре. Кроме того, были подготовлены два вида образцов для угля марки Д с естественной влагой. Низкотемпературные измерения проводили на установке [9], позволяющей поддерживать температуру в объеме контура ЯМР-спектрометра от 115 до 308 К. На первом этапе эксперимента достигали минимальную температуру, а затем ее повышали за счет регулирования скорости испарения жидкого азота. Температуру регистрировали термопарой с точностью 1 К.

Аппроксимацию зависимости амплитуды сигнала спин-эхо от времени для T_2 проводили в предположении наличия двух компонент – от сорбента и от воды. Две компоненты в сигнале спин-эхо могут также возникать при наличии двух состояний воды: более связанной у стенок пор и менее связанной – в объеме крупных пор. При понижении температуры вода меняет свою подвижность и при низких температурах переходит в твердое состояние – лед, что может приводить к появлению компоненты сигнала с малым временем релаксации $T_2 \approx 20$ μs . Коэффициент диффузии D сорбата определяется по отличию кривой релаксации сигнала от экспоненциальной зависимости [10].

Измерение времени T_1 спин-решеточной релаксации проводили методом прогрессивного насыщения [11]. Релаксация сигнала в этом случае также аппроксимировалась двумя слагаемыми.

Для сравнения импульсного и автодинного методов были проведены измерения при протяжке температуры от комнатной до 73 К для углей, насыщенных водой. Время спин-спиновой релаксации может быть оценено по ширине линии ΔB в гауссовом представлении, измеренной с помощью стационарного ЯМР-спектрометра, т.е. $T_2 = 1.41/(\gamma\Delta B)$.

Температурные зависимости времен релаксации исследовали как в полупологарифмических (аррениусовых) координатах, так и в виде зависимости T_1 и T_2 от температуры в приближении линейного уравнения, что позволяло определить энергию активации E_a и сделать заключение о механизме релаксации спинов при воздействии последовательности импульсов ЯМР-радиочастотного диапазона.

Измерения импульсным методом (спин-эхо)

Характерные зависимости времени спин-спиновой T_2 и спин-решеточной T_1 релаксации для углей показаны на рис. 1. Наблюдается уменьшение T_1 при понижении температуры до ~ 220 К. Затем происходит увеличение T_1 и выход на некоторое постоянное значение. Минимальному T_1 соответствует соотношение $\omega_0\tau_\theta \sim 1$ для резонансной частоты протона ω_0 и времени корреляции τ_θ при внутримолекулярном диполь-дипольном механизме релаксации спинов [11,12]. Вблизи комнатной температуры τ_θ достаточно мало, так что $\omega_0\tau_\theta \ll 1$ и $1/T_1 \sim \tau_\theta$.

Согласно экспериментальным данным для цилиндрического образца (антрацит) более связанная компонента T_1 в аррениусовых координатах зависит линейно от $1/T$ на отрезке ($233 < T < 273$) К, что соответствует энергии активации $E_a \approx 12$ кДж/моль. Вблизи температуры 220 К имеется минимум $T_1(T)$. При более низких ($167 \text{ К} < T < 213 \text{ К}$) температурах тоже можно выделить линейный участок с $E_a = 4$ кДж/моль. Это связано с тем, что при понижении температуры объемная подвижность молекул сорбата уменьшается, и перенос

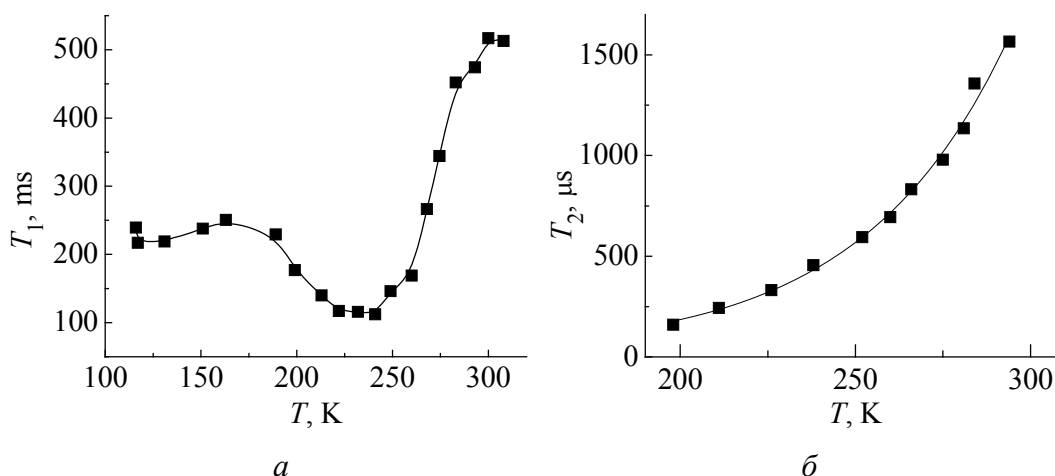


Рис. 1. Зависимости T_1 (а) и T_2 (б) от температуры для антрацита

молекул происходит вдоль поверхности пор. Кроме того, вместо трансляционного диполь-дипольного механизма начинает работать вращательный механизм релаксации спинов сорбата, на что указывают температурные зависимости T_2 . Если в интервале температур от комнатной до 263 К аррениусовы зависимости позволяют получить энергию активации E_a в интервале 14–20 кДж/моль, то при температурах ниже 173 К $E_a \approx 4$ кДж/моль, что соответствует вращательному механизму релаксации спинов ^1H молекул воды.

Автодинный метод

Уголь А. Для сравнения температурных измерений, полученных на ЯМР-спектрометре широких линий, с данными спин-эхо были проведены преобразования и построены графики температурных зависимостей обратных величин $1/\Delta B$, которые прямо пропорциональны T_2 : $\ln(1/\Delta B) = a - b(1/T)$, где $b = E_a/R$, E_a – энергия активации.

При фиксированной ширине широкой линии, соответствующей спинам ^1H водородсодержащей компоненты угольного вещества, проведено разделение узкой линии, относящейся к флюиду, на две компоненты (рис. 2).

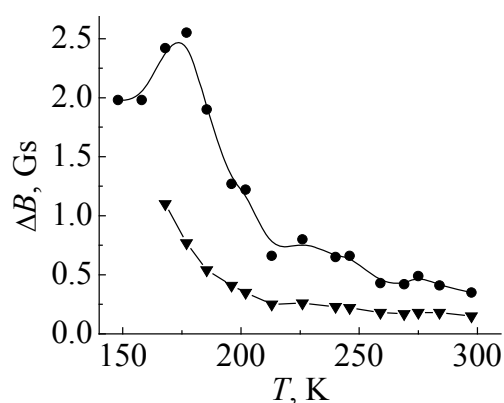


Рис. 2. Зависимость от температуры ширины узкой линии двух компонент воды для антрацита, полученная при измерениях автодинным методом: ● – ΔH_{sorb} , ▼ – ΔH_{free}

Более широкая линия относится к сорбированной (более связанной) компоненте воды; более узкая – к свободной (менее связанной) компоненте. В этом случае для менее связанной компоненты воды в интервале температур от комнатной до 167 К имеем $E_a = 17.9$ кДж/моль. То есть энергия активации объемной воды в этом случае совпадает с результатами измерений на спектрометре спин-эхо. Для более связанной воды в интервале температур от комнатной до 200 К $E_a = 8.5$ кДж/моль.

Более связанная компонента испытывает фазовый переход. На это указывает уширение линии, которое происходит в интервале 213–177 К до величины $\Delta B = 2.55$ Гс (T_2 уменьшается до 130 мкс). Согласно формуле Уо–Федина $U_0 = 154.5T$ Дж/моль [13] энергия фазового перехода $U_0 = 29.2$ кДж/моль.

Уголь Д. Для узкой линии, относящейся к более подвижной составляющей сигнала – воде, получено, что ее амплитуда при понижении температуры остается почти постоянной вплоть до 243 К при сохранении ширины линии $\Delta B = 0.185$ Гс. Переход к времени релаксации T_2 дает значение 1790 мкс, что хорошо согласуется с прямыми измерениями методом спин-эхо для увлажненного угля марки Д.

При низких температурах происходит уширение узкой линии, связанное с изменением фазового состояния воды. Среднее значение температуры перехода 178 К, что дает согласно формуле Уо–Федина $U_0 = 26.7$ кДж/моль.

В аррениусовых координатах выполняется линейная зависимость $\ln(1/\Delta B)$ от $1/T$, из которой следует $E_a = 17.3$ кДж/моль для узкой линии в интервале температур 204–243 К.

После фиксирования ширины широкой линии на всем температурном интервале данные снова пересчитывали. При этом были выделены две узкие компоненты, для которых вычислены температуры фазовых переходов от жидкого к твердому состоянию воды. Для менее подвижной компоненты температурный интервал достаточно протяженный: от 203 до 243 К (среднее значение 223 К). Тогда $U_0 = 33.45$ кДж/моль, ширина линии возрастает до $\Delta B = 2.6$ Гс. Переход ко времени релаксации дает $T_2 = 126$ мкс.

Для сравнения приведем данные измерений для угля марки Ж, занимающего промежуточное положение в ряду метаморфизма. После преобразований, как это сделано выше для антрацита, имеем в интервале температур от комнатной до $T = 240$ К $E_a = 14.1$ кДж/моль. При более низкой температуре ширина узкой линии не изменяется, $\Delta B = 3.1$ Гс. Это означает, что $T_2 = 106$ мкс. Фазовый переход для более связанной компоненты происходит при среднем значении $T = 230$ К. Это соответствует уширению линии до $\Delta B = 1.3$ Гс ($T_2 = 248$ мкс). По формуле Уо–Федина получаем $U_0 = 52.8$ кДж/моль.

О коэффициенте диффузии

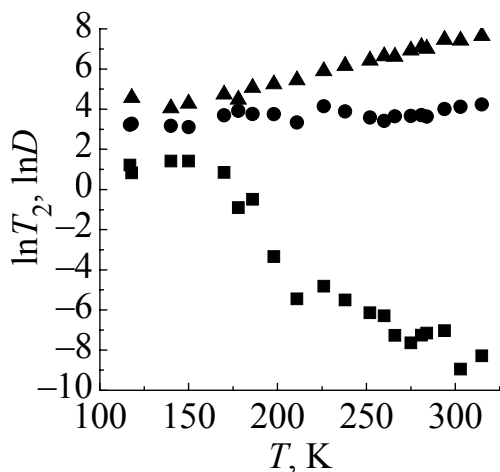


Рис. 3. Зависимости от температуры времени спин-спиновой релаксации воды T_{2w} (—▲—), водородсодержащей компоненты угля T_{2c} (—●—) и коэффициента самодиффузии воды D (—■—) для антрацита

Как было отмечено выше, коэффициент самодиффузии D_s воды в объеме пор определяли методом спин-эхо. В случае антрацита в интервале температур ($100 < T < 315$) К величина D_s увеличивалась при уменьшении температуры от $2.5 \cdot 10^{-8}$ до $3 \cdot 10^{-4}$ м²/с (рис. 3). В аррениусовых координатах для коэффициента самодиффузии получена энергия активации $E_a = 27$ кДж/моль. Если аппроксимировать кривые релаксации для угля Д с естественной влагой с учетом диффузии, то в интервале 283–252 К имеем для коэффициента диффузии $E_a = 52$ кДж/моль, что подтверждает наличие сильносвязанной воды в образцах угля с естественной влагой.

Температурные зависимости времен релаксации T_1 и T_2 для спинов

ядер водорода, входящих в молекулу воды, в условиях ограниченной геометрии порового объема углей позволяют проследить изменение подвижности молекул H_2O . При температурах от комнатной до температур, близких к 273 К, реализуется объемная диффузия молекул, которая в условиях ограниченной геометрии пор не всегда подчиняется аррениусовой зависимости, что демонстрирует график для D , полученный в угле Д с естественной влажностью, или график для антрацита (рис. 3). При более низких температурах зависимость $\ln D$ от $1/T$ является линейной (для угля Д). При дальнейшем понижении температуры возможно увеличение коэффициента диффузии, а также времени спин-спиновой релаксации.

Мы связываем такую зависимость с включением дву- и одномерного трансляционного переноса вдоль поверхности пор при наличии градиента концентрации молекул [14]. Кроме того, при уменьшении температуры трансляционная подвижность молекул снижается. Поэтому измеренные коэффициенты диффузии на самом деле являются коэффициентами самодиффузии, характеризующими вращательную подвижность спинов ядер водорода, входящих в молекулу H_2O . Подтверждением этого заключения являются значения энергии активации, полученные из температурной зависимости времен релаксации T_2 . Трансляционной подвижности молекул воды соответствуют энергии активации $E_a \approx 12\text{--}18$ кДж/моль, а вращательной – $E_a \approx 4$ кДж/моль. Все промежуточные стадии температурных режимов дают кажущиеся энергии активации, включающие все существующие состояния воды в сложной системе пор углей: свободное, сорбированное в монослой на поверхности пор и промежуточные состояния.

Аномальное поведение коэффициента самодиффузии при изменении температуры, отличное от аррениусовой, объясняется изменением механизма переноса (релаксации) спинов ядер водорода, входящих в молекулу воды [4,15]. При низких температурах изменяется подвижность молекул, время корреляции τ_0 изменяется по закону, отличному от аррениусовой зависимости, что в условиях ограниченной геометрии изменяет условия релаксации магнитных моментов ядер водорода, приводя к увеличению диффузии на несколько порядков при понижении температуры.

Для времени спин-решеточной релаксации T_1 выше отмечалось наличие минимума в температурной зависимости для воды при $T = 232$ К. При диполь-дипольном механизме релаксации связь между коэффициентом трансляционной диффузии и T_1 определяется выражением $D = 0.25 \cdot 10^{-8} T_1$ (где T_1 в секундах) [16]. Эта зависимость выполняется в области температур больше температуры минимума. Для проверки этого механизма мы использовали измерения на спектрометре спин-эхо для антрацита и угля Д. Поскольку в порах существуют две компоненты воды – более свободная и сорбированная на стенках пор, кривую релаксации сигнала ЯМР можно представить в виде суммы двух слагаемых, имеющих свои значения T_1 . Нами были вычислены коэффициенты диффузии D при понижении температуры от 283 до 211 К, которые даны в таблице для антрацита вместе с энергией активации.

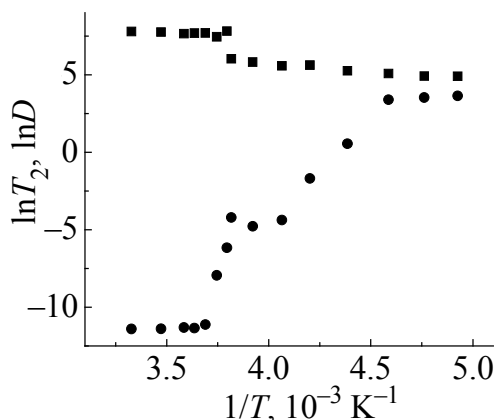


Рис. 4. Зависимости от температуры времени спин-спиновой релаксации воды T_2 (—■—) и коэффициента самодиффузии D (—●—) в аррениусовых координатах по данным спин-эхо в объеме пор силикагеля МПС-250 с размером пор 26 нм. Хорошо заметен фазовый переход при температуре 262 К

ся фазовый переход, когда происходит замерзание воды, приводящее к уширению линии при измерении автодинным методом.

Воду в силикагелях с большими порами МПС-250 (26 нм) и МСА-750 (38 нм) можно четко разделить на две компоненты: объемную воду и сорбированную на поверхности пор на активных центрах. Некоторые свойства воды можно объяснить наличием обмена между двумя компонентами [18]. Согласно измерениям спин-эхо для обеих компонент наблюдается фазовый переход при температуре 262 К (рис. 4). Происходит резкая смена подвижности воды, и согласно Уо-Федину можно определить энергию фазового перехода молекул воды в этом пористом сорбенте. В данном случае имеем $U_0 = 40.6$ кДж/мол.

Наиболее показательны изменения динамики протонов ^1H воды в порах силикагеля КСК-2 с размерами пор 6.5 нм. Из данных спин-эхо в аррениусовых координатах можно выделить три линейных участка. Для самой высокотемпературной области ($T > 263$ К) получено $E_a = 4.1$ кДж/мол. На участке температур ($222 < T < 270$) К $E_a = 23.2$ кДж/мол. На самом низкотемпературном интервале ($182 < T < 222$) К $E_a = 10.8$ кДж/мол (рис. 5).

Для первого слагаемого, входящего в выражение для времени спин-решеточной релаксации T_1 сигнала эхо, по всему интервалу измеряемых температур $E_a = 4$ кДж/мол. Аналогично угольным образцам (см. рис. 1) график для второй компоненты T_1 имеет минимум при $1/T = 0.00473$ ($T = 211$ К), соответствующий выражению $\omega_0\tau_0 \sim 1$. В аррениусовых координатах более низкотемпературную часть графика можно аппроксимировать уравнением прямой линии с энергией активации $E_a = 7.4$ кДж/мол, для более высокотемпературной

$1/T_1 \sim T$, а минимум температурной зависимости, при которой $\omega_0\tau_0 \sim 1$, приходится на $T > 273$ К. Это означает, что динамика протонов ^1H происходит по диполь-дипольному механизму в режиме медленного обмена в окрестности активных центров сорбента при достаточно высокой энергии активации $E_a = 30$ кДж/мол. Поскольку размеры пор и молекулы воды сравнимы, наблюдаемые эффекты характеризуют подвижность воды в условиях существенных геометрических ограничений. В малых объемах пор затруднительно образование кластеров воды, и свойства молекул воды соответствуют сорбированным на поверхности молекулам. Кроме того, в порах малых размеров не наблюдается

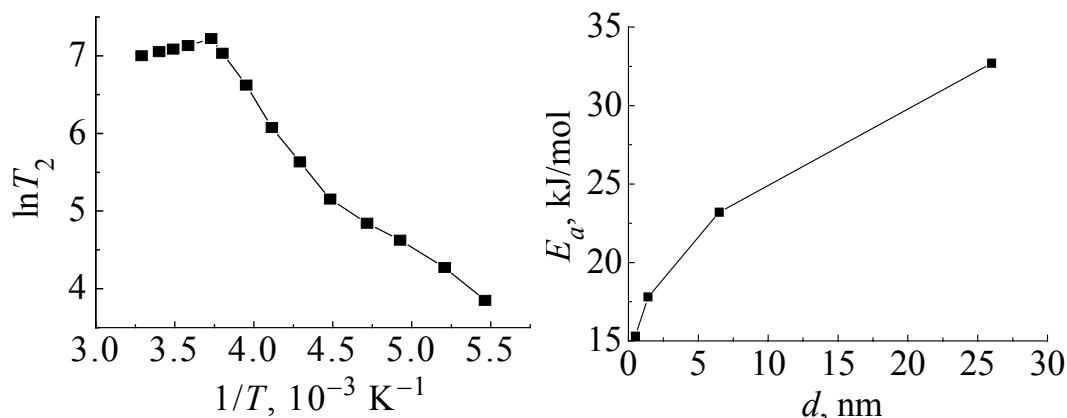


Рис. 5. Зависимость от температуры времени спин-спиновой релаксации воды T_2 в аррениусовых координатах для силикагеля КСК-2 с размером пор 6.5 nm

Рис. 6. Энергия активации для T_2 воды в порах силикагелей в зависимости от диаметра d пор

области $E_a = 10.5 \text{ kJ/mol}$. То есть как T_1 , так и T_2 относятся к одной фракции воды. Минимум T_1 и точки перегиба линейных зависимостей T_2 в аррениусовых координатах соответствуют смене подвижности воды и ее структурным перестройкам при данных температурах.

Для исследованных модельных сорбентов получена зависимость энергии активации для T_2 от размера пор вблизи фазового перехода (рис. 6). Аналогичная зависимость выполняется и для угольных образцов (наши данные и [19]).

Выводы

Результаты исследования с помощью ЯМР-методов подтверждают закономерности поведения динамических характеристик молекул воды в углях Д и А при низких температурах, полученных для других пористых сред [20,21]. Наличие распределения пор по размерам в углях приводит к менее ярко выраженной зависимости фазового перехода для измеренных времен релаксации и коэффициента самодиффузии воды от размера пор. Так, для силикагелей, имеющих узкие пики в распределении пор по размерам, температура фазового перехода четко фиксируется на температурной зависимости в аррениусовых координатах (см. рис. 4).

1. R. Bergman, J. Swenson, *Nature* **403**, 283 (2000).
2. J. Teixeira, M.-C. Bellissent-Funel, S.H. Chen, A.J. Dianoux, *Phys. Rev.* **A31**, 1913 (1985); R. Mills, *J. Phys. Chem.* **77**, 685 (1973).
3. J.R. Zimmerman, W.E. Britten, *J. Chem. Phys.* **61**, 1328 (1957).
4. F. Mallamacea, M. Broccio, C. Corsaro et al., *J. Chem. Phys.* **124**, 161102 (2006).
5. D. Bertolini, M. Cassettary, G. Salvetti, *J. Chem. Phys.* **76**, 3285 (1982).
6. H.E. Stanley, J. Teixeira, *J. Chem. Phys.* **73**, 3404 (1980).

7. *S.W. Lo*, Correlation of NMR Relaxation Time with Viscosity/Temperature, Diffusion Coefficient and Gas/Oil Ratio of Methane-hydrocarbon Mixtures, Ph. D. dissertation, Rice University, Houston, Texas (1999).
8. *J.W. Riehl, K. Koch*, J. Chem. Phys. **57**, 2199 (1972).
9. *А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, А.Н. Молчанов и др.*, Материалы XVII Международной научной школы им. акад. С.А. Христиановича, Крым, Алушта, 17–23 сентября 2007 г., Симферополь (2007), с. 10.
10. *А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, А.К. Кириллов, А.Н. Молчанов, Г.А. Троцкий*, ФТВД **19**, № 4, 117 (2009).
11. *А.А. Ваишман, И.С. Пронин*, Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия, Энергоатомиздат, Москва (1986).
12. *E. Lang, H.D. Lüdemann*, J. Chem. Phys. **67**, 718 (1977).
13. *Дж. Уо, Э.И. Федин*, ФТТ **4**, 2233 (1962).
14. *В.И. Ролдугин, В.М. Жданов, В.В. Волков*, Структура и динамика молекулярных систем, эл. журн. № 4, 84 (2008).
15. *S.-H. Chen, F. Mallamace, C.-Y. Mou, M. Broccio et al.*, PNAS **103**, 12974 (2006).
16. *Т.А. Василенко, А.К. Кириллов, Г.А. Троцкий, А.Н. Молчанов, Г.П. Стариков*, ФТВД **18**, № 2, 128 (2008).
17. *Y. Nakashima*, Nuclear Science and Technology **41**, 981 (2004).
18. *Дж. Белфорт, Н. Синаи*, Вода в полимерах, С. Роулен (ред.), Мир, Москва (1984); *В.В. Манк, Н.И. Лебовка*, Спектроскопия ядерного магнитного резонанса воды в гетерогенных средах, Наукова думка, Киев (1988).
19. *А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, Е.В. Ульянова*, УФН **175**, 1217 (2005).
20. *A. Faraone, L. Liu, C.J. Moi et al.*, J. Chem. Phys. **121**, 10843 (2004).
21. *В.И. Бетехтин, А.Н. Бахтибаев, Е.А. Егоров и др.*, Цемент № 10, 8 (1989).

А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, А.К. Кириллов, О.М. Молчанов, Г.А. Троцкий, А.В. Дончук

ЗМІНА ДИНАМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ВОДИ В ОБ'ЄМІ ПОР ВИКОПНОГО ВУГІЛЛЯ В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ

Наведено результати вимірювань методом ЯМР часів релаксації T_1 та T_2 та коефіцієнту самодифузії води в порах двох зразків викопного вугілля, що насичені вологою, у лабораторних умовах. Вимірювання проводилися на спектрометрі спінового еха та стаціонарному ЯМР широких ліній на резонансних частотах спінів ядер водню ^1H на частоті $f \approx 20$ MHz при температурах від 115 до 308 K. Обидва методи ЯМР показали існування фазового переходу води в об'ємі пор вугілля в інтервалі температур 180–230 K. Згідно з формулою Уо–Федіна енергія фазового переходу $U_0 = 27\text{--}53$ kJ/mol. З ареніусових залежностей для T_2 отримано енергії активації, які змінюються від $E_a = 18$ kJ/mol при високих температурах до $E_a = 4$ kJ/mol в області низьких температур. Відхилення температурної залежності коефіцієнту самодифузії від ареніусової пояснюється переходом від об'ємної до поверхневої дифузії при низьких температурах. Обговорюється залежність енергії активації поблизу температури фазового переходу води та енергії фазового переходу від розміру пор.

Ключові слова: ядерний магнітний резонанс (ЯМР), викопне вугілля, пористість, дифузія, сорбція, енергія активації

MODIFICATION OF DYNAMICAL PARAMETERS OF WATER IN PORE VOLUME OF FOSSIL COALS DEPENDING ON TEMPERATURE

The relaxation times T_1 and T_2 and the self-diffusion coefficient observed by the nuclear magnetic resonance (NMR) methods for water in pores of two coal samples saturated with moisture in laboratory are submitted. Measurements were made by a spin-echo and a stationary broad-band nuclear magnetic resonance spectrometers. The resonant frequency of spins of nucleus of hydrogen ^1H was 20 MHz at temperatures from 115 to 308 K. The both NMR methods have shown the existence of phase transition of water in coal pores in the 180–230 K temperature range. According to Uo–Fedin, the energy of phase transition $U_0 = 27\text{--}53$ kJ/mol. The activation energies of T_2 have been obtained which change from $E_a = 18$ kJ/mol at high temperatures to $E_a = 4$ kJ/mol at low temperatures. Deviation of the temperature dependence of self-diffusion coefficient from the Arrhenius one is explained by the transition from volumetric to surface diffusion at low temperatures. Dependence of the activation energy near the temperature of phase transition of water and of the phase transition energy on the pore size is discussed.

Keywords: nuclear magnetic resonance (NMR), fossil coal, porosity, diffusion, sorption, activation energy

Fig. 1. T_1 (a) and T_2 (b) as functions of temperature for anthracite

Fig. 2. Temperature dependence of narrow-band width from two components of water for anthracite. The measurements were made by autodyne method: $\bullet - \Delta H_{\text{sorb}}$, $\blacktriangledown - \Delta H_{\text{free}}$

Fig. 3. Temperature dependences of spin-spin relaxation time of water T_{2w} ($-\blacktriangle-$), hydrogen-containing coal component T_{2c} ($-\bullet-$) and self-diffusion coefficient of water D ($-\blacksquare-$) for anthracite

Fig. 4. Temperature dependences of spin-spin relaxation time of water T_2 ($-\blacksquare-$) and self-diffusion coefficient D ($-\bullet-$) in Arrhenius coordinates by spin-echo data in silica gel MHC-250 pore volume, pore size – 26 nm. Phase transition at 262 K is well seen

Fig. 5. Temperature dependence of spin-spin relaxation time of water T_2 in Arrhenius coordinates for silica gel KCK-2 with pore size of 6.5 nm

Fig. 6. Activation energy for T_2 of water in silica gel pores depending on pore diameter d

Правила оформления рукописей для авторов журнала «ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»

Редакция журнала просит авторов при подготовке статей руководствоваться изложенными ниже правилами. Материалы, оформленные без соблюдения последних, к рассмотрению не принимаются.

В журнале публикуются статьи на русском, украинском и английском языках.

В редакцию направляются 2 экземпляра рукописи (включая все ее элементы), набранной в программе Word 97-й версии шрифтом типа Times размером 14 п.т. через 1,5 интервала на одной стороне листа формата А4.

Поля: левое – не менее 3, верхнее и нижнее – 2, правое – 1,5 см. Все страницы необходимо пронумеровать.

Рукопись должна быть вычитана и подписана автором (соавторами).

Необходимо предоставление электронной версии статьи на дискете, компакт-диске либо передача электронной почтой по адресу:

E-mail: pashinska@mail.ru.

Комплектность рукописи

Рукопись должна содержать текст статьи, аннотацию, список литературы, подписанные подписи, комплект рисунков, сведения об авторах.

1. Текст статьи. На первой странице указываются:

- классификационный индекс по системе PACS;
- инициалы и фамилии авторов;
- название статьи;
- полный почтовый адрес учреждения, в котором выполнена работа.

Название статьи должно быть кратким, но информативным. Не допускается применение в нем сокращений, кроме самых общепринятых (ВТСП, ГЦК, ЯМР и др.). Используемые авторами аббревиатуры необходимо расшифровать при первом их упоминании.

Размерности физических величин (в системе СИ) по всей рукописи должны быть на английском языке. В десятичных числах перед десятичными следует ставить точку.

2. Таблицы должны быть напечатаны на отдельных страницах и иметь заголовки. Обязательно указание единиц измерения величин.

3. Формулы желательно набирать в редакторе уравнений. Все индексы должны быть на английском языке. Экспоненту следует обозначать как «*ex*», а не как «*e*» в степени.

4. Иллюстрации должны быть изготовлены аккуратно на белой бумаге или кальке. Фотоснимки принимаются только четкие и контрастные. На обороте рисунка следует указать (мягким карандашом) его номер, фамилии авторов и название статьи, при необходимости пометить «верх» и «низ». В электронной версии все рисунки требуется предоставить в черно-белом варианте, отдельными файлами в следующих форматах: BMP, PCX, TIF, JPG,

Origin, Corel Draw, Corel PhotoPaint, Adobe PhotoShop. Рисунок, помещаемый на всю ширину страницы, должен иметь размер по горизонтали 14 см, на ½ страницы – 7 см. Для рисунков в растровых (bitmap) форматах, т.е. BMP, PCX, TIF, JPG, Corel PhotoPaint, Adobe PhotoShop, допустимое разрешение – не менее 300 dpi. При этом в файле размер изображения по горизонтали, включая подписи по осям, должен быть не менее 800 пикселей для рисунка на ½ ширины страницы и 1600 пикселей – на всю ширину. Все надписи на рисунках должны быть на английском языке, а их число сведено к минимуму.

5. Аннотация (не более 15 строк) должна содержать цель работы, метод ее достижения, основные результаты. В редакцию представляется текст аннотации (с указанием авторов и названия статьи) на русском, украинском и английском языках (на отдельных страницах).

6. Ключевые слова (не более 10 терминов) на русском, украинском и английском языках должны отражать суть статьи. Не допускается использование аббревиатур.

7. Список литературы приводится в конце статьи в порядке упоминания в тексте. В библиографическом описании указываются инициалы и фамилии всех авторов, а далее:

а) для книги – названия книги, издательства и города, год издания (в круглых скобках):

А.Ф. Иоффе, Физика кристаллов, ГИЗ, Москва (1929).

б) для статьи в журнале – название, том, номер журнала, номер первой страницы статьи, год издания (в круглых скобках):

V.V. Kabanov, J. Demsar, B. Podobnik, D. Mihailvic, Phys. Rev. **B59**, 1497 (1999).

8. Подрисуночные подписи так же, как и аннотации, представляются на русском, английском, украинском (для граждан Украины) языках и должны содержать объясняющий рисунок текст.

9. Сведения об авторах необходимо представить на отдельной странице, где указываются:

- полные имя, отчество и фамилия авторов;
- их служебные и домашние адреса и телефоны;
- E-mail и адрес Internet.

Следует указать, с кем из авторов предпочтительно поддерживать связь при работе над статьей.

Совокупность названия статьи, аннотации, рисунков и подрисуночных подписей должна давать ясное представление о сути работы.

Обращаем внимание авторов на то, что, начиная с 2002 г., журнал ФТВД реферируется и индексируется реферативным журналом Chemical Abstracts, Украинским Агентством по защите авторских прав, Украинским электронным журналом «Джерело». Полная версия журнала размещена на сайте: <http://www.donphti.ac.donetsk.ua/zhurnal.htm>.

Индекс 74528

Научный редактор *Я.Е. Бейгельзимер*
Редакторы: *С.С. Фомина, Т.Н. Алехова*
Компьютерный набор *В.И. Колывайло*
Компьютерная верстка *В.А. Василенко*
Корректор *Е.И. Сапего*

Национальная академия наук Украины
Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
«Физика и техника высоких давлений»

Издатель: ДонФТИ НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
Св. № 1908, сер. КВ, 04.12.1995 г.

Изготовитель: ООО «Цифровая типография»
ул. Челюскинцев, 291а, г. Донецк, Украина
Св. № 193, сер. ДК, 20.09.2000 г.

Подп. в печать 11.06.2010 г. Формат 70х108/16. Бумага офс. Офсетная печать.
Усл. печ. л. 9.85. Уч.-изд. л. 12.63. Тираж 100 экз. Зак. № 98-06. Цена 20 грн.