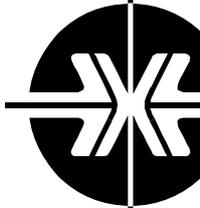


Национальная
академия наук
Украины
Донецкий физико-
технический
институт
им. А.А. Галкина



Физика и Техника Высоких Давлений

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

том 18
3 2008

Содержание

<i>МАКОВЕЦКИЙ Г.И., ВАСЬКОВ Д.Г., ЯНУШКЕВИЧ К.И.</i> Влияние термобарического взаимодействия на магнитные и электрические свойства сплавов $Co_{1-x}Ni_xTe$	7
<i>БОЙЧЕНКО В.А., ДЬЯЧЕНКО А.И., ТАРЕНКОВ В.Ю., КРИВОРУЧКО В.Н.</i> Электрон-фононная связь в манганите LSMO	15
<i>ПРОХОРОВ А.Ю.</i> Идентификация механизма пиннинга вихрей в YBCO-пленках из магнитных измерений	29
<i>АЛЕКСЕЕВ А.Д., ЗЕЛИНСКАЯ Г.М., ИЛЬИНСКИЙ А.Г., КАБАН И.Г., ЛЕПЕЕВА Ю.В., МОГИЛЬНЫЙ Г.С., УЛЬЯНОВА Е.В., ШПАК А.П.</i> Атомная структура природных углей	35
<i>МЕТЛОВ Л.С.</i> Неравновесная эволюционная термодинамика. Теория и эксперимент	53
<i>ВЕНГЕРОВ И.Р.</i> Диффузия электромагнитных полей в неоднородных твердых телах	62

<i>БУТЬКО В.Г., ГУСЕВ А.А., ШЕВЦОВА Т.Н.</i> Влияние сверхвысокого давления на электронное строение углеродной нанотрубки типа «кресло» (3,3)	67
<i>ЖУРАВЛЕВ А.В., ПУЗЫНЯ А.И.</i> Индуцированный гидростатическим давлением слабый ферромагнетизм в ромбическом антиферромагнетике $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$	73
<i>КОШТОВНЫЙ Р.И., ОРЕЛ С.М.</i> Геометрия скин-слоя в проводящих композитах с упорядоченным расположением парамагнитных волокон	83
<i>БЕЙГЕЛЬЗИМЕР Я.Е., МИХАЙЛОВ О.В., СЫНКОВ А.С., ШТЕРН М.Б.</i> Винтовая экструзия порошковых заготовок. II. Эксперимент и обсуждение результатов	92
<i>МАТРОСОВ Н.И., ДЬЯКОНОВ В.П., ЧИШКО В.В., КИСЕЛЬ Н.Г., ПАВЛОВСКАЯ Е.А., СЕННИКОВА Л.Ф., МЕДВЕДСКАЯ Э.А., МИРОНОВА О.Н.</i> Влияние величины деформации равноканальным многоугловым прессованием на структуру и свойства сплава NbTi	98
<i>БЕЛОУСОВ Н.Н.</i> Исследование закономерностей пластического течения и структурообразования при накоплении большой деформации	104
<i>ГЛАДКОВСКИЙ С.В., ВИЧУЖАНИН Д.И., СМИРНОВ С.В., БОГДАНОВА Т.П., ЭФРОС Б.М.</i> Эффекты циклического деформационного упрочнения сплавов с метастабильным аустенитом	125
<i>ДОРОШКЕВИЧ А.С., ДАНИЛЕНКО И.А., ЯЩИШИН И.А., КОНСТАНТИНОВА Т.Е., БЕЗУСЫЙ В.Л., ВОЛКОВА Г.К., ГЛАЗУНОВА В.А., ПЕРЕКРЕСТОВА Л.Д., ДОРОШКЕВИЧ В.С.</i> Влияние магнитоимпульсной модификации поверхности наночастиц ZrO_2 на процессы их уплотнения ВГД	133
<i>БАРБАШОВ В.И., КОМЫСА Ю.А., НЕСОВА Е.В.</i> О барическом механизме ионной проводимости в диоксиде циркония	148
<i>МОСКАЛЬ Д.С., НАДТОЧИЙ В.А.</i> Распределение термоупругих напряжений по поверхности монокристаллов GaAs, облучаемой лазерным импульсом	154

Contents

<i>MAKOVETSKII G.I., VAS'KOV D.G., YANUSHKEVICH K.I.</i> Hot pressing effect on magnetic and electrical properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ alloys	7
<i>BOYCHENKO V.A., DYACHENKO A.I., TARENKOV V.YU., KRIVORUCHKO V.N.</i> Electron-phonon coupling in LCMO manganite	15
<i>PROKHOROV A.YU.</i> Vortex pinning mechanism in YBCO films identified from magnetic measurements	29
<i>ALEXEEV A.D., ZELINSKAYA G.M., IL'INSKY A.G., KABAN I.G., LEPEYEVA YU.V., MOGILNY G.S., UL'YANOVA E.V., SHPAK A.P.</i> Atomic structure of fossil coals	35
<i>METLOV L.S.</i> Nonequilibrium evolution thermodynamics. Theory and experiment	53
<i>VENGEROV I.R.</i> Diffusion of electromagnetic fields in nonuniform solids	62

<i>BUT'KO V.G., GUSEV A.A., SHEVTSOVA T.N.</i> Influence of superhigh pressure on electronic structure of carbon nanotube of the «armchair» (3,3) type	67
<i>ZHURAVLEV A.V., PUZYNYA A.I.</i> Pressure-induced weak ferromagnetic moment in the rhombic antiferromagnet $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$	73
<i>KOSHTOVNY R.I., OREL S.M.</i> Skin-layer geometry in conducting composites with the ordered paramagnetic fibres	83
<i>BEYGELZIMER YA.E., MIKHAILOV O.V., SYNKOV A.S., SHTERN M.B.</i> Twist extrusion of powder billets. II. Experiment and discussion	92
<i>MATROSOV N.I., DYAKONOV V.P., CHISHKO V.V., KISEL N.G., PAVLOVSKAYA E.A., SENNIKOVA L.F., MEDVEDSKAYA E.A., MIRONOVA O.N.</i> Influence of the value of deformation by equal-channel multiple angle pressing on structure and properties of NbTi alloy	98
<i>BELOUSOV N.N.</i> Investigation of regularities in plastic flow and structurization under severe deformation accumulation	104
<i>GLADKOVSKY S.V., VICHUZHANIN D.I., SMIRNOV S.V., BOGDANOVA T.P., EFROS B.M.</i> Effects of cyclic deformation hardening in alloys with metastable austenite	125
<i>DOROSHKEVICH A.S., DANILENKO I.A., YASHCHISHIN I.A., KONSTANTINOVA T.E., BEZUSY V.L., VOLKOVA G.K., GLASUNOVA V.A., PERECRESTOVA L.D., DOROSHKEVICH V.S.</i> The influence of magnetic field on compression processes of ZrO_2 -nanoparticles	133
<i>BARBASHOV V.I., KOMYSA YU.A., NESOVA E.V.</i> On baric dependence of ionic conductivity in zirconia	148
<i>MOSKAL D., NADTOCHIY V.</i> Distribution of thermoelastic stresses in surface of GaAs single crystals irradiated by laser pulse	154

Зміст

<i>МАКОВЕЦЬКИЙ Г.І., ВАСЬКОВ Д.Г., ЯНУШКЕВИЧ К.І.</i> Вплив термобаричної взаємодії на магнітні та електричні властивості сплавів $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$	7
<i>БОЙЧЕНКО В.О., Д'ЯЧЕНКО О.І., ТАРЕНКОВ В.Ю., КРИВО-РУЧКО В.М.</i> Електрон-фононний зв'язок у манганіті LCMO	15
<i>ПРОХОРОВ А.Ю.</i> Ідентифікація механізму пінінгу вихорів у YBCO -плівках із магнітних вимірювань	29
<i>АЛЕКСЄЄВ А.Д., ЗЕЛІНСЬКА Г.М., ІЛЬІНСЬКИЙ О.Г., КАБАН І.Г., ЛЄПЄЄВА Ю.В., МОГИЛЬНИЙ Г.С., УЛЬЯНОВА К.В., ШПАК А.П.</i> Атомна структура природних вугіль	35
<i>МЕТЛОВ Л.С.</i> Нерівноважна еволюційна термодинаміка. Теорія та експеримент	53
<i>ВЄНГЕРОВ І.Р.</i> Дифузія електромагнітних полів в неоднорідних твердих тілах	62

<i>БУТЬКО В.Г., ГУСЄВ О.А., ШЕВЦОВА Т.М.</i> Вплив надвисокого тиску на електронну будову вуглецевої нанотрубки типу «крісло» (3,3)	67
<i>ЖУРАВЛЬОВ О.В., ПУЗИНЯ О.І.</i> Індукований гідростатичним тиском слабкий феромагнетизм у ромбічному антиферомагнетику $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$	73
<i>КОШТОВНИЙ Р.І., ОРЕЛ С.М.</i> Геометрія скін-шару у провідних композитах з упорядкованим розташуванням парамагнітних волокон	83
<i>БЕЙГЕЛЬЗІМЕР Я.Ю., МИХАЙЛОВ О.В., СИНКОВ О.С., ШТЕРН М.Б.</i> Гвинтова екструзія порошкових заготовок. II. Експеримент і обговорення результатів	92
<i>МАТРОСОВ М.І., ДЬЯКОНОВ В.П., ЧИШКО В.В., КИСЕЛЬ М.Г., ПАВЛОВСЬКА Є.О., СЄННІКОВА Л.Ф., МЕДВЕДСЬКА Е.О., МИРОНОВА О.М.</i> Вплив величини деформації рівноканальним багатокутковим пресуванням на структуру та власності сплаву NbTi	98
<i>БЄЛОУСОВ М.М.</i> Дослідження закономірностей пластичної течії і структуроутворення при накопиченні великої деформації	104
<i>ГЛАДКОВСЬКИЙ С.В., ВІЧУЖАНІН Д.І., СМІРНОВ С.В., БОГДАНОВА Т.П., ЕФРОС Б.М.</i> Ефекти циклічного деформаційного зміцнення сплавів з метастабільним аустенітом	125
<i>ДОРОШКЕВИЧ О.С., ДАНИЛЕНКО І.А., ЯЩИШИН І.О., КОНСТАНТІНОВА Т.Є., БЕЗУСИЙ В.Л., ВОЛКОВА Г.К., ГЛАЗУНОВА В.О., ПЕРЕКРЬОСТОВА Л.Д., ДОРОШКЕВИЧ В.С.</i> Вплив магнітоімпульсної модифікації поверхні наночастинок ZrO_2 на процеси їх ущільнення ВГТ	133
<i>БАРБАШОВ В.І., КОМИСА Ю.О., НЄСОВА Є.В.</i> Про баричний механізм іонної провідності у діоксиді цирконію	148
<i>МОСКАЛЬ Д.С., НАДТОЧІЙ В.О.</i> Розподіл термпружних напружень по поверхні монокристалу GaAs, що опромінюється лазерним імпульсом	154

PACS: 51.60.+a

Г.И. Маковецкий, Д.Г. Васьков, К.И. Янушкевич

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОБАРИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$

Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси
ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220072, Республика Беларусь
E-mail: makovets@ifftp.bas-net.by

Статья поступила в редакцию 11 февраля 2008 года

Проведено исследование магнитных и электрических свойств сплавов системы $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$, подвергнутых термобарической обработке ($P = 7.0 \text{ GPa}$, $T \sim 1270 \text{ K}$) с последующей закалкой. Построена магнитная фазовая диаграмма системы $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ в интервале температур 77–1300 К. Термобарическая обработка сплавов составов $x = 0-0.4$ приводит к значительному уменьшению их удельной намагниченности в области температур 77–500 К. Наиболее высокими значениями удельного электросопротивления обладают сплавы составов $x = 0.1-0.4$.

Введение

В системе $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) при закалке от температур, близких к температуре солидуса, образуется непрерывный ряд твердых растворов со структурой типа NiAs ($B8_1$) [1]. Образцы, синтезированные таким способом в кварцевых ампулах, обладают большим количеством пор и раковин. Опыт работы с твердыми растворами халькогенидов, антимоидов, пниктидов и им подобных систем показал, что для изготовления компактных образцов спеки, полученные закалкой от высоких температур, целесообразно спекать под воздействием высоких давлений и температур [2–4]. Порошки предварительно синтезированных твердых растворов системы $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ подвергали термобарической обработке при $P \sim 7.0 \text{ GPa}$, $T \sim 1270 \text{ K}$ в течение 30–60 с с последующей закалкой. После спекания в аппаратах высокого давления [5] слитки не имеют видимых трещин и пор, обладают металлическим блеском. На полученных таким способом образцах твердых растворов CoTe-NiTe проведены измерения плотности и микротвердости [6]. В настоящей работе представлены результаты изучения температурных зависимостей удельной намагниченности, магнитной восприимчивости и электросопротивления твердых растворов системы $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ после термобарического воздействия.

Методики эксперимента

Исследования удельной намагниченности и магнитной восприимчивости образцов системы $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) выполнены на установке, позволяющей измерять с большой точностью силу, действующую на образец в магнитном поле. Описание пондеромоторного метода изучения указанных магнитных характеристик дано в работе [7]. Измерения проведены в магнитном поле $H = 0.86$ Т и диапазоне температур 80–1270 К в вакууме. В интервале температур 77–730 К электросопротивление образцов изучено четырехзондовым методом [8] на образцах в виде таблеток диаметром 12 мм и высотой 6–7 мм.

Результаты эксперимента и обсуждение

Температурные зависимости удельной намагниченности образцов системы $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0.4$), подвергнутых термобарическому воздействию, представлены на рис. 1. Они отличаются от полученных для образцов тех же составов, синтезированных в печи сопротивления [9]. Главное отличие в том, что величины удельной намагниченности исследуемых образцов в области температур 77–500 К существенно ниже значений для сплавов, полученных в кварцевых ампулах. Кроме того, величины удельной намагниченности образцов составов $0 \leq x \leq 0.4$ в указанной температурной области остаются практически неизменными. Нагрев от ~ 500 К приводит к резкому возрастанию удельной намагниченности. Далее ход зависимостей $\sigma(T)$ становится практически аналогичным их поведению, характерному для быстро закаленных сплавов ампульного синтеза. Температура исчезновения магнитного упорядочения образцов $0 \leq x \leq 0.3$, подвергнутых термобарическому воздействию, практически совпадает с таковой у сплавов этих же составов до указанного воздействия. Измерения $\sigma(T)$ при охлаждении показали, что зависимости удельной намагниченности от температуры становятся похожими на полученные при измерении в режиме нагрева образцов до термобарического воздействия.

График зависимости температуры перехода в парамагнитное состояние твердых растворов $0 \leq x \leq 0.4$ представлен на рис. 2. Температура перехода уменьшается практически линейно от ~ 1230 К у CoTe до ~ 1160 К у сплава $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Te}$. Зависимость эффективного магнитного момента от состава этих же образцов, представленная на рис. 3, также имеет линейный характер и при 293 К уменьшается от $0.19\mu_B$ у CoTe до $0.13\mu_B$ у сплава $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Te}$. Состав концентрации $x = 0.5$ обладает наименьшим значением удельной намагниченности как при получении ампульным синтезом, так и после термобарической обработки: соответственно $\sigma \approx 1.28$ и $\sigma \approx 0.07 \text{ Gs}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ (см. рис. 1). Значения температуры Кюри и магнитного момента образца $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Te}$ не укладываются на прямолинейные зависимости рис. 2 и 3 составов $0 \leq x \leq 0.4$. В исследуемых твердых растворах при шаге изменения концентрации $x = 0.1$ образец состава $x = 0.5$ находится наиболее близко к

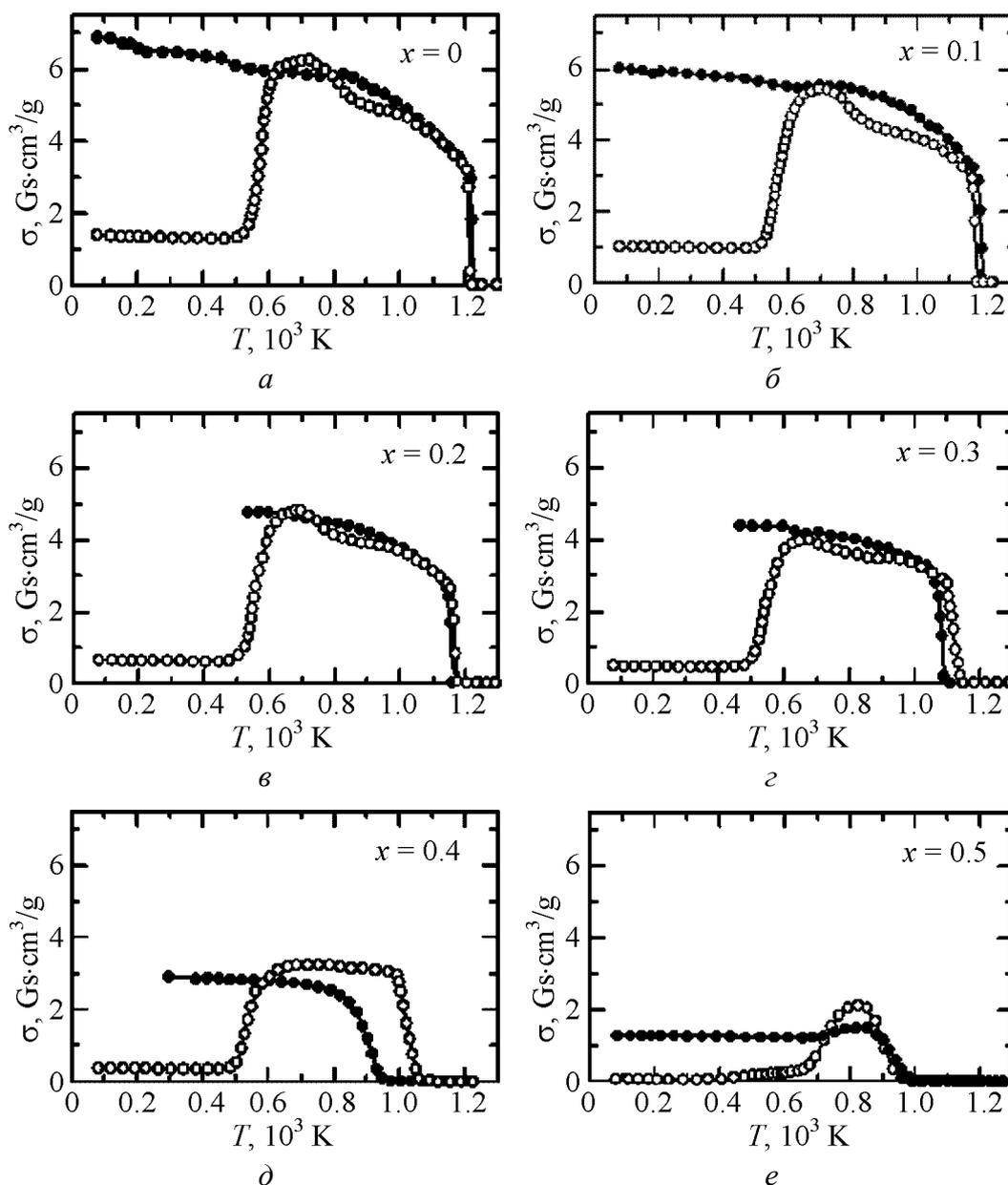


Рис. 1. Температурная зависимость удельной намагниченности сплавов системы $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ составов $x = 0-0.5$, подвергнутых термобарическому воздействию ($P \sim 7.0$ GPa, $T \sim 1270$ K): $-\circ-$ – нагрев образца, $-\bullet-$ – охлаждение

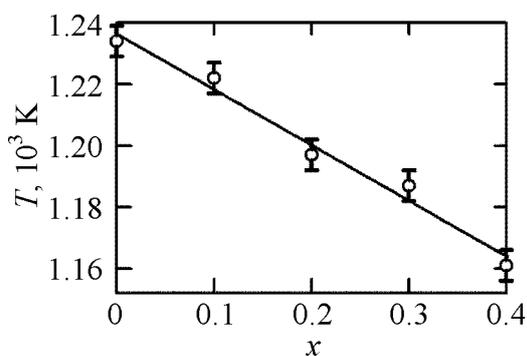


Рис. 2. Концентрационная зависимость температуры магнитного перехода сплавов системы $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0.4$)

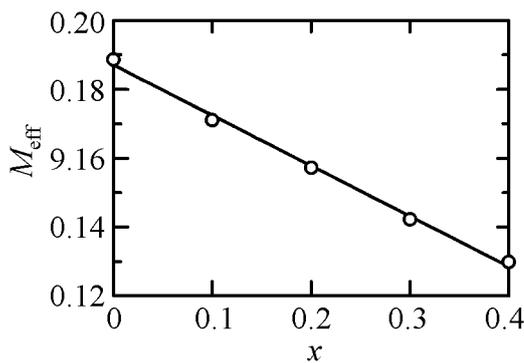


Рис. 3. Концентрационная зависимость эффективного магнитного момента катионов в твердых растворах системы $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) при $T = 293$ К

границе фазового превращения магнитный порядок–магнитный беспорядок. Как показали результаты измерений методом дифференциального термического анализа, плавление образцов происходит при более высоких температурах [9].

Особенности поведения удельной намагниченности сплавов $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$, подвергнутых термобарическому воздействию, можно объяснить проявлением изменения степени дефектности их кристаллической структуры. Наличие дефектов в структуре твердых растворов $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ подтверждается результатами измерения плотности [10]. Упорядочение вакансий ионов металла в слоях гексагональной кристаллической решетки может привести к появлению слабого магнетизма сплавов. Термобарическая обработка уменьшает степень упорядочения вакансий в кристаллической структуре сплавов. Уменьшение числа упорядоченных вакансий в металлических слоях приводит к снижению удельной намагниченности сплавов. При нагревании образцов до температур выше 500–700 К происходит их отжиг. В результате возрастает число упорядоченных вакансий в слоях с ионами кобальта и никеля. Упорядочение вакансий кобальта при его значительных концентрациях приводит к повышению удельной намагниченности сплавов в указанном интервале температур, а также к аномалиям на температурных зависимостях их удельного электросопротивления. Уменьшение удельной намагниченности образцов с концентрацией $x = 0–0.5$ при температурах ниже 1200 К, предшествующих их плавлению, может быть обусловлено разупорядочением вакансий. Нагрев до температур выше 1200 К приводит к увеличению дефектности кристаллической структуры в целом и окончательному разрушению упорядочения вакансий в слоях катионов, а в итоге – к исчезновению магнитного упорядочения.

Температурные зависимости удельной магнитной восприимчивости твердых растворов в области концентраций $0.6 \leq x \leq 1.0$ и интервале температур 77–1270 К представлены на рис. 4. Величины значений магнитной восприимчивости и характер их изменения в указанном интервале температур показывают, что составы этих концентраций являются парамагнетиками.

По результатам изучения температурных зависимостей удельной намагниченности и магнитной восприимчивости сплавов системы $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) построена магнитная фазовая диаграмма в координатах состав–температура (рис. 5). Температура Кюри CoTe имеет величину ~ 1230 К, что

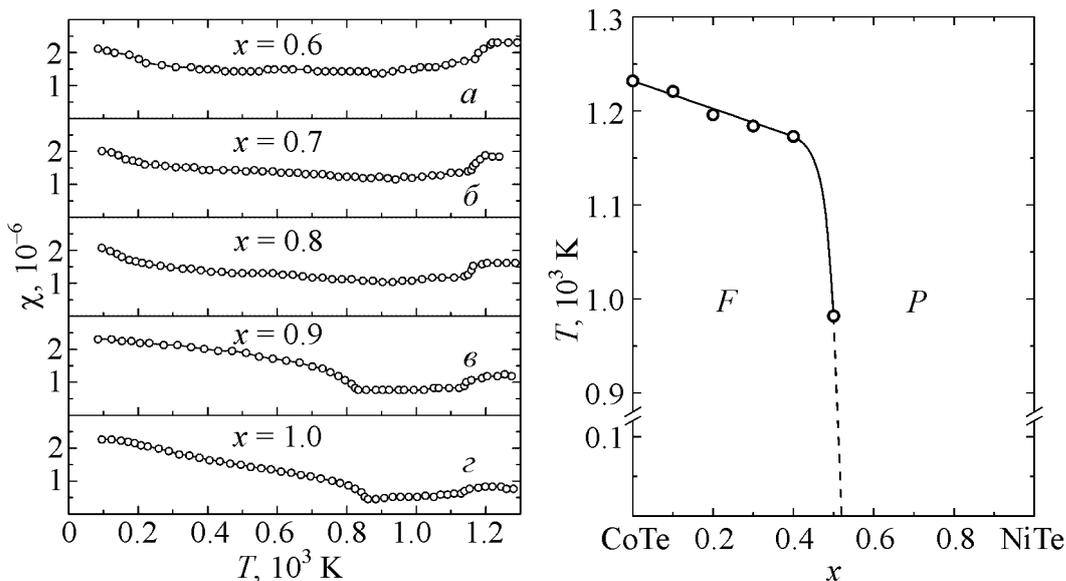


Рис. 4. Температурные зависимости удельной магнитной восприимчивости сплавов системы $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ ($x = 0.6-1.0$)

Рис. 5. Магнитная фазовая диаграмма системы $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ (F – область ферромагнитной фазы, P – парамагнитной)

всего лишь на 5–9 К ниже его температуры плавления и на ~ 170 К ниже температуры Кюри кобальта. При замещении кобальта никелем в образцах вплоть до состава $x = 0.4$ температура Кюри плавно уменьшается до значения ~ 1160 К и резко понижается до ~ 980 К для сплава концентрации $x = 0.5$.

Анализ температурных зависимостей удельного электросопротивления сплавов системы, подвергнутых термобарической обработке (рис. 6), показывает, что монотеллуриды кобальта и никеля, а также их взаимные твердые растворы обладают металлическим характером проводимости. Концентрационные зависимости удельного электросопротивления при 77, 293 и 500 К (рис. 7) имеют вид кривых с максимумом, смещенным в сторону сплавов на основе теллуридов кобальта ($x = 0.1-0.4$). Это косвенно указывает на более высокую степень дефектности кристаллической структуры, что согласуется с результатами исследований концентрационных зависимостей их плотности [10].

Выводы

По результатам изучения температурных зависимостей удельной намагниченности и магнитной восприимчивости построена магнитная фазовая диаграмма системы $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ для интервала температур 77–1300 К. Установлено, что твердые растворы в интервале концентраций $0 \leq x \leq 0.5$ обладают магнитным упорядочением с температурой Кюри $980 \leq T \leq 1230$ К. Сплавы составов $x = 0.6-1.0$ – парамагнетики. Термобарическая обработка образцов составов $0 \leq x \leq 0.4$ при давлении $P \sim 7.0$ ГПа и температуре $T \sim 1270$ К с последующей закалкой приводит к значительному уменьшению

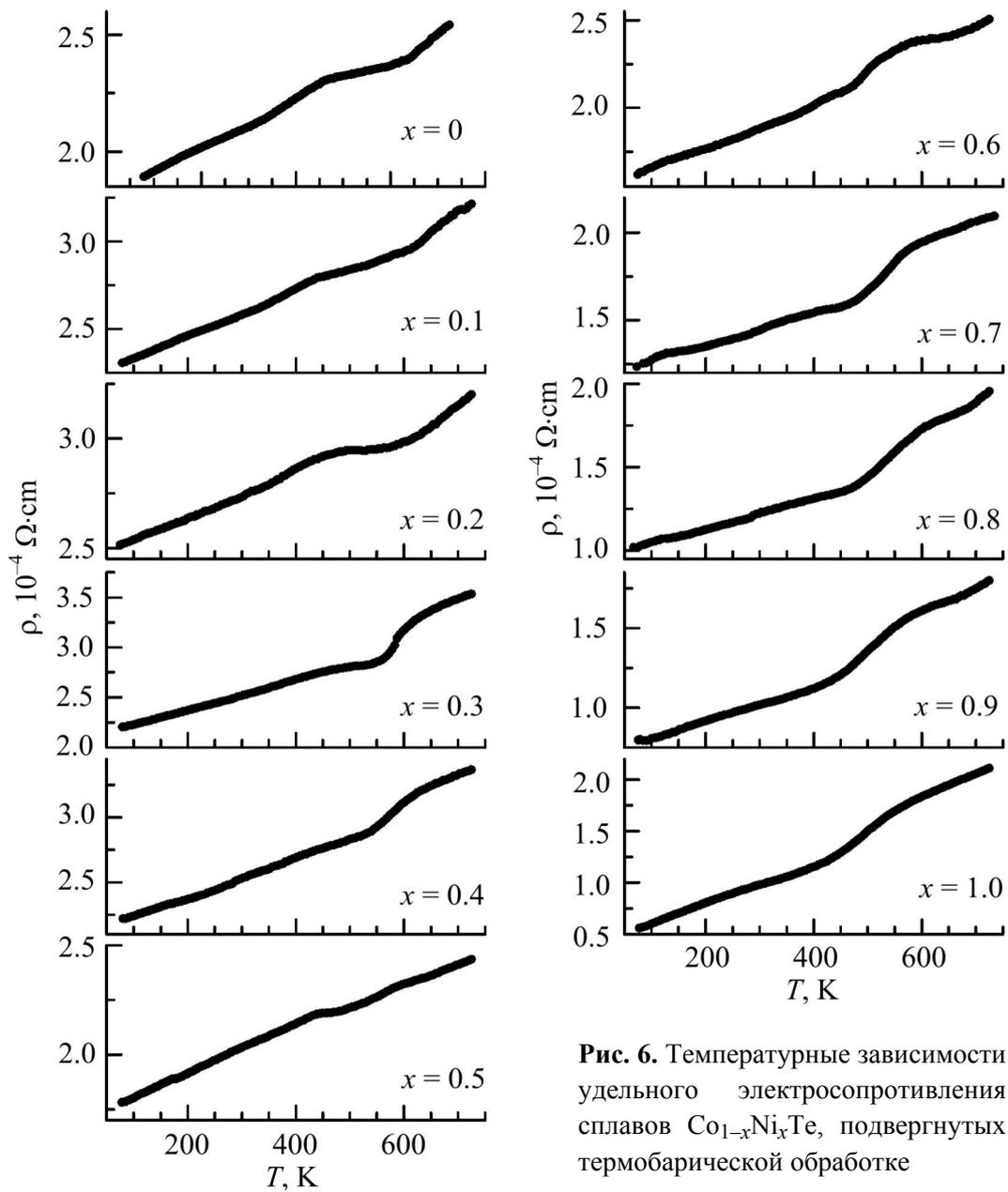


Рис. 6. Температурные зависимости удельного электросопротивления сплавов $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$, подвергнутых термобарической обработке

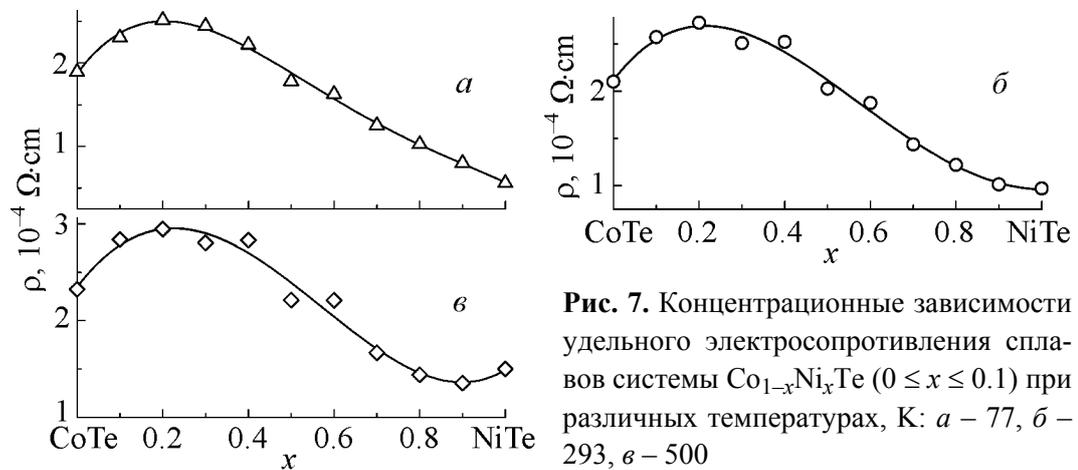


Рис. 7. Концентрационные зависимости удельного электросопротивления сплавов системы $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0.1$) при различных температурах, К: а – 77, б – 293, в – 500

удельной намагниченности в области температур $77 \leq T \leq 500$ К. При температуре выше 500 К намагниченность возрастает и при ~ 700 К практически достигает величин, наблюдаемых у образцов до термобарической обработки ($3.0\text{--}7.0 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$). Результаты исследования $\rho(T)$ в области $77 \leq T \leq 730$ К показали, что наиболее высоким удельным электросопротивлением обладают твердые растворы в интервале концентраций $0.1 \leq x \leq 0.4$. Этот экспериментальный результат согласуется с результатами измерений параметров элементарных ячеек, микротвердости, плотности образцов системы $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ и подтверждает предположение о более высокой степени дефектности их кристаллической структуры.

1. Г.И. Маковецкий, Д.Г. Васьков, К.И. Янушкевич, Докл. НАН Беларуси **44**, № 2, 53 (2000).
2. Э.А. Завадский, В.И. Вальков, Магнитные фазовые переходы, Наукова думка, Киев (1980).
3. Г.И. Маковецкий, А.И. Галяс, К.И. Янушкевич, ФТТ **39**, 320 (1997).
4. В.М. Рыжковский, В.С. Гончаров, Неорган. материалы **43**, 551 (2007).
5. В.Б. Шипило, Патент Республики Беларусь № 1302 (1994).
6. Г.И. Маковецкий, Д.Г. Васьков, К.И. Янушкевич, ФТВД **11**, № 4, 95 (2001).
7. В.И. Чечерников, Магнитные измерения, Изд-во Моск. ун-та, Москва (1969).
8. У. Данлэн, Введение в физику полупроводников, Изд-во иностр. лит., Москва (1959).
9. G.I. Makovetskii, D.G. Vas'kov, K.I. Yanushkevich, The Physics of Metals and Metallography **100**, N 1, S21 (2005).
10. Г.И. Маковецкий, Д.Г. Васьков, К.И. Янушкевич, Неорган. материалы **38**, 108 (2002).

G.I. Makovetskii, D.G. Vas'kov, K.I. Yanushkevich

HOT PRESSING EFFECT ON MAGNETIC AND ELECTRICAL PROPERTIES OF $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ ALLOYS

Magnetic and electrical properties of hot-pressed ($P \sim 7.0$ GPa, $T \sim 1270$ K) and then quenched $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ alloys have been studied. The $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ system magnetic phase diagram in the 77–1300 K thermal range was constructed. Hot pressing treatment for alloys of $x = 0\text{--}0.4$ composition leads to significant reduction of their specific magnetization in the thermal range of 77–500 K. The alloys of $x = 0.1\text{--}0.4$ composition possess the highest specific resistance values.

Fig. 1. Temperature dependence of the specific magnetization for $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ alloys treated by hot pressing in composition region $x = 0\text{--}0.5$ ($P \sim 7.0$ GPa, $T \sim 1270$ K): $-\circ-$ – sample heating; $-\bullet-$ – cooling

Fig. 2. Concentration dependences of magnetic transition temperature for $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ alloys ($0 \leq x \leq 0.4$)

Fig. 3. Concentration dependence of cation effective magnetic moment for $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) solid solutions at $T = 293$ K

Fig. 4. Temperature dependences of specific magnetic susceptibility for $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ ($x = 0.6-1.0$) alloys

Fig. 5. Magnetic phase diagram of $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ system (F – ferromagnetic phase region, P – paramagnetic)

Fig. 6. Temperature dependences of specific resistance for hot-pressed $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ alloys

Fig. 7. Concentration dependences of specific resistance for $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) alloys at various temperatures, K: $a - 77$, $b - 293$, $c - 500$

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

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

ЭЛЕКТРОН-ФОНОННАЯ СВЯЗЬ В МАНГАНИТЕ LСМО

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

Статья поступила в редакцию 15 мая 2008 года

Методом микроконтактной спектроскопии на комбинированных контактах Ag–Ag|LСМО исследована функция электрон-фононного взаимодействия (ЭФВ) $g(\omega)$ манганита $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ (LСМО). Здесь Ag–Ag – микроконтакт Шарвина диаметром $D \sim 100 \text{ \AA}$, а Ag|LСМО – монокристалл манганита, покрытый слоем серебра толщиной d_{Ag} . Показано, что при $l_\varepsilon \ll D \ll d_{Ag}$ комбинированный контакт позволяет исследовать материалы с малой энергетической длиной свободного пробега l_ε , причем величина неупругих эффектов в проводимости контакта может составлять 20%, а соответствие $d^2I/dV^2 \propto g(\omega)$ выполняется с одинаковой точностью для всей области фононных частот. Спектр $g(\omega)$ продемонстрировал аномально-сильное взаимодействие электронов в манганите с высокочастотными фононными модами, участвующими в эффекте Яна–Теллера (ЯТ). Полученные результаты показывают, что в металлической фазе манганита LСМО даже при низких температурах реализуется особое состояние поляронной среды, отличное от состояния классической ферми-жидкости.

Введение

Манганиты LСМО являются типичным примером материалов, демонстрирующих эффект колоссального магнитосопротивления [1–3], интенсивное исследование которого так и не привело к однозначной трактовке наблюдаемого резкого падения сопротивления манганитов $\rho(T)$ при переходе из парамагнитного ($T > T_C$) в ферромагнитное ($T < T_C$) состояние [4]. То, что при $T > T_C$ переход $\rho(T)$ сопровождается поляронными ЯТ-эффектами, сомнений не вызывает [1,2,4]. Однако в последнее время появляется все больше экспериментальных свидетельств того, что даже при низких температурах $T \ll T_C$ динамика заряда в металлической фазе манганитов обусловлена поляронами малого радиуса [5–7]. Эти результаты в корне противоречат традиционным представлениям о поляронах малого радиуса, согласно которым в поляронной среде должно быть сужение ширины W зоны проводимости: $W \rightarrow W_p \ll W$ [1,3,8], тогда как в действительности измеренная ширина

$W \approx 1.2$ eV [9,10] сопоставима с зонными расчетами [11,12]. Противоречие, однако, разрешимо, если признать, что в металлической фазе манганиты являются сильнокоррелированными системами, для которых неприменимы развитые ранее теории поляронов малого радиуса [13], основанные на одно-электронном приближении.

В настоящей работе поставлен эксперимент, позволяющий определить, насколько интенсивно взаимодействуют электроны с высокочастотными фоннными модами, характерными для поляронов малого радиуса и для эффекта ЯТ. В обычных металлах матричный элемент электрон-фоннной связи $\alpha^2(\omega)$ с ростом частоты ω убывает [14]. Если бы аналогичное поведение наблюдалось в манганите, это был бы аргумент против поляронной гипотезы. И, наоборот, если манганиты – поляронные металлы [13], то наиболее сильное взаимодействие электронов с фононами следует ожидать для энергий, соответствующих ЯТ-искажениям решетки.

Однако определить зависимость g от частоты ω затруднительно, особенно в области больших частот. Традиционный метод туннельной спектроскопии функции $g(\omega)$ применим только к сверхпроводникам [14,15]. Для металлов в нормальном состоянии высокую эффективность показал альтернативный метод микроконтактной спектроскопии [16,17], основанный на инжекции носителей высокой энергии в металл с помощью микроконтакта Шарвина [18]. Электрическое поле, приложенное к контакту Шарвина диаметром D , проникает в металл на глубину порядка D [17]. В этой области реализуется ускорение инжектируемых электронов, в результате чего они приобретают дополнительную энергию $\varepsilon = eV$. Если выполняется условие $eV = \hbar\omega$, электрон может испустить фонон с частотой ω , причем часть электронов рассеивается в сторону отверстия контакта. Возникающий противоток электронов уменьшает ток через контакт. Это приводит к излому зависимости $I(V)$ при $eV = \hbar\omega$, что соответствует уменьшению проводимости контакта при $eV \geq \hbar\omega$. В результате суммирования таких процессов в спектре контакта Шарвина непосредственно отражается функция $g(\omega)$: $g(\omega) \propto -d^2I/dV^2|_{eV = \hbar\omega}$ [17]. Условием этого является выполнение неравенств $l \gg D$, $l_\varepsilon \gg D$, где l , l_ε – соответственно упругая и неупругая длины свободного пробега электрона с избыточной энергией ε . Если нарушается неравенство $l \gg D$, то контакт не является баллистическим. Такая ситуация обычно и реализуется в микроконтактах Шарвина с манганитами, которые являются плохими проводниками даже при низких температурах. В результате контакты с диаметром $D = 100$ Å не являются баллистическими, а приготовление стабильных контактов существенно меньшего размера затруднительно. В принципе можно получить определенную информацию о спектре $g(\omega)$ и на контактах Шарвина с диффузным характером проводимости [19]. Однако нас интересует эффективность взаимодействия электронов с высокочастотными фоннными модами в ЛСМО. В манганитах скорость электронов на уровне Ферми на порядок меньше, чем в обычных металлах, а характерные энергии фононов –

на порядок больше. В результате для электронов с избыточной энергией $\varepsilon = 50 \text{ meV}$ длина пробега в LCMO $l_\varepsilon \sim 10 \text{ \AA}$ оказывается порядка постоянной решетки, поэтому нарушается второе, наиболее важное спектроскопическое условие для контактов Шарвина, согласно которому *обязательно* должно быть $l_\varepsilon \gg D$. При обратном неравенстве $l_\varepsilon \ll D$ только малая часть электронов достигает энергии $\varepsilon = eV$ без рассеяния, поэтому информация об интенсивности высокочастотной части спектра $g(\omega)$ оказывается искаженной (тепловой режим [19]).

Совсем иная ситуация реализуется в комбинированных контактах Ag–Ag|LCMO, в которых ускорение электронов реализуется в «идеальном» контакте Шарвина Ag–Ag, а релаксация энергии «горячих» электронов – в узком слое манганита на границе Ag|LCMO. В таком случае малая энергетическая длина пробега l_ε в манганите не мешает, а способствует наблюдению спектра $g(\omega)$, который, как и в обычном контакте Шарвина, находится из соответствия $g(\omega) \propto -d^2I/dV^2$. При этом комбинированный контакт Шарвина Ag–Ag|LCMO имеет одинаковые спектроскопические характеристики для всего диапазона частот фононного спектра манганита.

Эксперимент

В комбинированном контакте Ag–Ag|LCMO первый слой серебра Ag|LCMO должен наноситься на атомарно совершенную и чистую поверхность манганита, что лучше всего выполняется для микрокристаллов и эпитаксиальных пленок. Только в таком случае будет сохраняться компонента импульса электрона, параллельная границе раздела Ag|LCMO. Микрокристаллы LCMO приготавливали в процессе прессования тонких ($\sim 0.1 \text{ mm}$) керамических пластин LCMO при давлениях $\sim 30 \text{ kbar}$ с последующей термообработкой при температуре $T = 1250^\circ\text{C}$ [20]. Эпитаксиальные пленки получали методом магнетронного напыления.

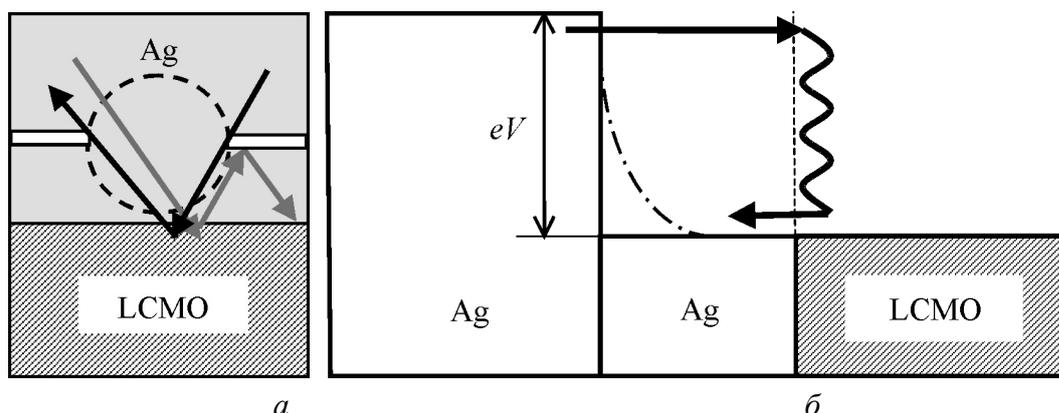


Рис. 1. Схема комбинированного контакта Ag–Ag|LCMO (a) и распределение в нем потенциала eV (б): стрелки – релаксация энергии горячего электрона на фоне (волнистая линия)

Потенциал, приложенный к комбинированному контакту, будет локализоваться на «ускоряющем» контакте Шарвина Ag–Ag, если выполняются условия $\rho_{\text{LCMO}} \ll R_0\phi$ (для монокристаллов) и $R_{\square} \ll R_0$ (для пленок). Здесь R_0 – сопротивление микроконтакта Шарвина Ag–Ag, ϕ – размер покрытия Ag|LCMO, R_{\square} – сопротивление пленки на квадрат площади. Нарушение этих условий не искажает спектр $g(\omega)$, но приводит к масштабированию шкалы потенциала V . Она «растягивается» в отношении $\zeta \approx 1 + \rho_{\text{LCMO}}/(2\phi R_0)$ (кристалл) и $\zeta \approx 1 + R_{\square}/2R_0$ (пленки). Исследовали монокристаллы LCMO (температура Кюри $T_C = 260$ К) размером $\phi \sim 5 \mu\text{m}$ и эпитаксиальные пленки LCMO ($T_C = 270$ К) оптимального состава $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ с сопротивлением $R_{\square} \sim 0.5 \Omega$ ($T = 4.2$ К). Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) проводили стандартным четырехзондовым методом при температуре 4.2 К в среде жидкого гелия. Температурный датчик размещали непосредственно на поверхности образца. Производные dI/dV , d^2I/dV^2 находили как численным дифференцированием I – V -зависимостей, так и непосредственно, с помощью стандартной мостовой схемы [14,15].

Согласно рис. 2,а ВАХ комбинированного контакта характеризуется законом Ома при $V \leq 50$ мВ, отклонение от которого при больших напряжениях вызвано неупругим взаимодействием с фононами. На рис. 2,б приведена соответствующая проводимость контакта Ag–пленка LCMO. Как видим, наиболее сильное отклонение от закона Ома наблюдается в области напряжений $V \leq 80$ мВ, что соответствует верхней границе фононного спектра манганита LCMO, найденного разными методами [21–25].

На рис. 3 приведена вторая производная тока через комбинированный микроконтакт, которая, как показано ниже, пропорциональна функции ЭФВ манганита, $d^2I/dV^2 \propto g(\omega)$. Как видим, при общем возрастании интенсивности спектра $g(\omega)$ на высоких частотах четко проявляются особенности (пики) при $\hbar\omega = 21, 36, 45, 55, 66$ и 73 meV (монокристалл), а также не всегда выраженный пик при низких энергиях в диапазоне 7–10 meV. Наблюдается хорошее

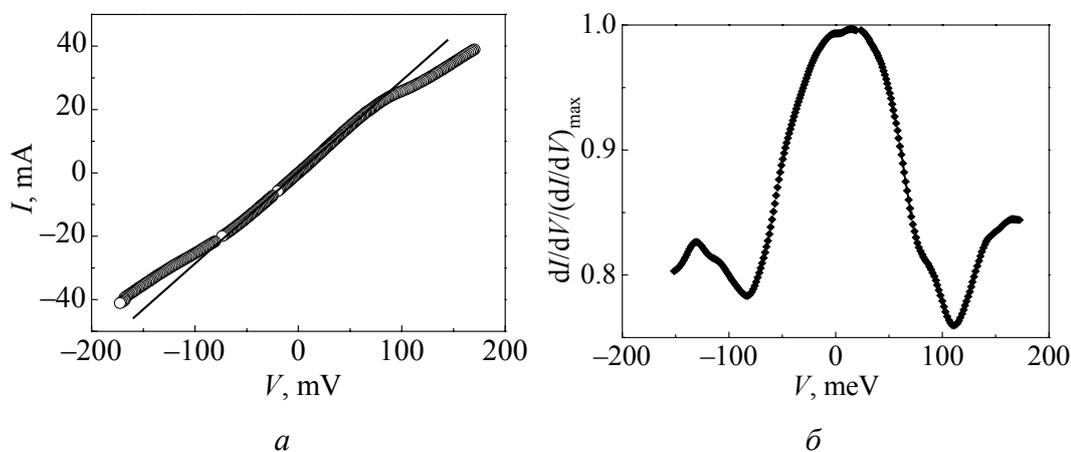


Рис. 2. ВАХ (а) и проводимость контакта Ag–Ag|LCMO (б)

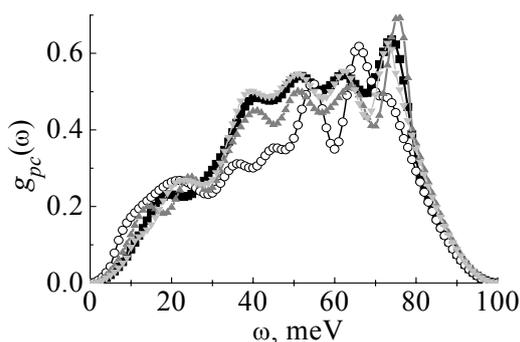


Рис. 3. Спектр $g_{pc}(\omega) \propto d^2I/dV^2$ для пленок (▲, ▼, ■) и монокристалла (○) LCMO

которые возникают при вытягивании Mn–O-связей (bond stretching modes). Эта мода особенно ярко проявилась в спектре d^2I/dV^2 пленки (рис. 3), она соответствует ЯТ-деформации (растяжению) Mn–O-связи [27]. Согласно [28] этой моде соответствует частота 18 THz (75 meV). «Растягивающая» (bond stretching) ЯТ-мода $\omega_{JT}(\mathbf{q})$ показывает аномальное смягчение от 73 до 50 meV, когда импульс \mathbf{q} фонона приближается к границе зоны Бриллюэна [27], т.е. отражается в спектре «дважды». Сильное взаимодействие электронов с аналогичными «вытягивающими» колебаниями CuO-связи (с энергией $\hbar\omega \approx 70$ meV) характерно и для купратов, но в манганитах эффективность ЭФВ представляется более сильной. Об эффективности взаимодействия электронов с bond stretching фононами говорит сравнение амплитуды пика в $g_{pc}(\omega)$ при $\hbar\omega = 75$ meV с особенностями при $\hbar\omega \sim 20$ –30 meV. Особенность при $\hbar\omega \approx 51$ meV наблюдается также в спектре d^2I/dV^2 пленок.

Согласно данным [28] закон дисперсии $\omega_{\mathbf{q}}$ акустических мод в манганите LCMO, начиная с вектора $\mathbf{q} = 0.2(\pi/a, 0)$ и до границы зоны Бриллюэна, имеет плоский участок, т.е. расширенную сингулярность Ван-Хова при $\nu = 1.6$ THz (6.6 meV) и 2.7 THz (11 meV). Возможно, именно эти моды проявляются в спектре d^2I/dV^2 при $\hbar\omega \approx 9$ meV (рис. 3). Следы таких мод при $\hbar\omega \sim 10$ meV видны также в фононном спектре $F(\omega)$, полученном методом неупругого рассеяния нейтронов [22]. В обзоре [1] отсутствие прямого подтверждения взаимодействия низкочастотных мод с электронами послужило главным аргументом против поляронной гипотезы. Поэтому наблюдаемая заметная связь электронов с фононами малой энергии $\hbar\omega \sim 10$ meV подтверждает поляронную гипотезу, согласно которой такие фононы вносят преобладающий вклад в температурную зависимость сопротивления $\rho(T)$ манганитов [29,30].

Таким образом, эксперимент демонстрирует четкий спектр функции ЭФВ $g(\omega)$, пропорциональный второй производной тока через микроконтакт Ag–Ag|LCMO (рис. 3), а также аномально-большой ($\sim 20\%$) вклад неупругих процессов в проводимость контакта dI/dV (см. рис. 2,б). В следующем разделе показано, что возможность спектроскопии высокочастотных мод в комбинированных контактах обусловлена в первую очередь «разделением

согласие этих энергий с характерными фононными частотами манганита. Нижняя ветвь при 21 meV соответствует колебаниям La/Ca-ионов относительно MnO₆-октаэдра [23,26]. Ветви с энергиями в центре зоны при 37 и 45 meV обязаны возбуждению двух ЯТ-фононных мод с изгибными и линейно-дышащими характеристиками [27].

Наибольшей энергией обладают колебания с энергией $\hbar\omega = 72$ –74 meV,

функций» ускорения (Ag–Ag)-электронов и их релаксации на фонах (Ag|LCMO). Такое разделение сохранило возможность спектроскопии в баллистическом режиме, при этом в спектре d^2I/dV^2 отсутствует так называемый [16] фон (рис. 3), обязанный неравновесным фонам [19]. В комбинированном контакте последние быстро уходят из тонкой ($\sim l_\epsilon$) «рабочей» области на Ag|LCMO-границе в прослойку серебра, толщина которой намного больше ($d_{Ag} \gg l_\epsilon$), где и релаксируют, не давая вклад в процессы неупругого рассеяния в LCMO. В результате фон в спектре d^2I/dV^2 не проявляется.

Теория

Рассмотрим динамику заряда в комбинированных контактах Ag–Ag|LCMO (см. рис. 1), где Ag–Ag – баллистический микроконтакт Шарвина, а граница раздела Ag|LCMO совершенная, т.е. при ее прохождении электрон сохраняет продольную (вдоль границы) компоненту импульса. Тем не менее из-за разности скоростей Ферми в серебре v_{Ag} и манганите v_{LCMO} электроны частично отражаются от границы с эффективным коэффициентом прохождения

$$D_{\text{eff}} = \frac{4v_{Ag}v_{LCMO}}{(v_{Ag} + v_{LCMO})^2}.$$

Согласно данным зонной структуры [11] отношение $v_{Ag}/v_{LCMO} \approx 10$, поэтому для границы Ag|LCMO параметр $D_{\text{eff}} \approx 0.3$. В условиях баллистической динамики зарядов контактным сопротивлением границы Ag|LCMO можно пренебречь при выполнении условия $d_{Ag}^2 \ll \phi^2 D_{\text{eff}}$, что при $d_{Ag} \sim 300 \text{ \AA}$, $\phi \sim 10^4 \text{ \AA}$ и $D_{\text{eff}} \approx 0.3$ выполняется с большим запасом. Предполагаем также выполненными условия четырехзондовой схемы, когда параметр $\zeta \approx 1$ (см. выше), поэтому весь внешний потенциал V приложен непосредственно к контакту Ag–Ag.

На рис. 1,а приведена схема контакта, штриховой окружностью показана область в окрестности отверстия контакта Шарвина Ag–Ag, в которой локализовано электрическое поле. На рис. 1,б положительный потенциал приложен к LCMO, на границе Ag|LCMO падение напряжения равно нулю. При $D \ll d_{Ag}$ область, где приложен потенциал V (штрихпунктирная кривая), сосредоточена в окрестности контакта Шарвина, для которого всегда выполнено условие $D \ll l^{Ag}$. Сопротивление баллистического контакта Шарвина R_0 дается формулой Ландауэра $R_c / R_0 = Sk_F^2 / 4\pi$, $R_c = \pi\hbar / e^2 = 12.9 \text{ k}\Omega$, где k_F – волновое число электрона на уровне Ферми Ag, $S = \pi a^2$ – площадь отверстия контакта. При сопротивлении $R_0 = 10 \text{ }\Omega$ радиус контакта $a \sim 100 \text{ \AA}$, что намного меньше длины свободного пробега электрона в серебре $l^{Ag} \geq \geq 10^4 \text{ \AA}$. Поэтому электроны движутся через контакт Шарвина без рассеяния, ускоряясь в области размером $\sim a$. Решение соответствующего бесстолкновительного кинетического уравнения

$$\mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + e\mathbf{E} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} = 0 \quad (1)$$

находится при граничных условиях $f(\mathbf{p}, \mathbf{r})|_{\mathbf{r} \rightarrow \pm\infty} = f(\varepsilon_{\mathbf{p}})$; $\vec{f} = f(\varepsilon_{\mathbf{p}} + eV(1 - \Omega/4\pi))$ для электронов, падающих на манганит, и $\overleftarrow{f} = f(\varepsilon_{\mathbf{p}} - eV\Omega/4\pi)$ для электронов, отраженных от манганита [17]. Здесь $f(\varepsilon_{\mathbf{p}}) = 1/(\exp(\varepsilon_{\mathbf{p}}/kT) + 1)$ – равновесная функция распределения Ферми, энергия $\varepsilon_{\mathbf{p}}$ электрона с импульсом \mathbf{p} отсчитывается от уровня Ферми, Ω – телесный угол, под которым видно отверстие контакта с точки \mathbf{r} (см. рис. 1,а). На оси симметрии контакта $|\mathbf{r}| = d_{\text{Ag}}$, $\Omega = 2\pi(d_{\text{Ag}} - \sqrt{d_{\text{Ag}}^2 - a^2})/d_{\text{Ag}}$ (a – радиус отверстия, d_{Ag} – толщина покрытия Ag на поверхности LCMO). Как видим, с ростом d_{Ag} поправки $\Omega/4\pi \approx (1/4)(a/d_{\text{Ag}})^2$ быстро убывают, поэтому в комбинированном контакте при условии $d_{\text{Ag}} \geq 2a = D$ практически все ускорение электронов приходится на контакт Шарвина Ag–Ag. Заметим, при выполнении неравенств $\rho_{\text{Ag}}/d_{\text{Ag}} \ll R_0$ и $d_{\text{Ag}}^2 \ll \phi^2 D_{\text{eff}}$ электрон, проникающий через границу Ag|LCMO, далее не ускоряется, а только может релаксировать, что делает контакт спектроскопическим даже при нарушении «строгого» неравенства $a \ll d_{\text{Ag}}$.

На границе Ag|LCMO реализуется неупругое рассеяние электронов, разогнанных в области контакта Шарвина. В результате часть электронов рассеивается назад и *возвращается обратно через отверстие* контакта Ag–Ag в серебряный инжектор (см. рис. 1). Этот эффект и приводит к нелинейности ВАХ при энергиях, соответствующих фоновым частотам $eV \approx \hbar\omega$.

Упругая компонента тока I_{el} через комбинированный контакт равна току через контакт Шарвина Ag–Ag и поэтому имеет омический характер:

$$I_{el} = (1/eR_0) \int [f(E + eV) - f(E)] dE = V/R_0. \quad (2)$$

При вычислении неупругой компоненты тока рассмотрим предел малой энергетической длины свободного пробега в манганите $l_{\varepsilon} \ll D$, обратный тому, который анализировался в работе [17] для баллистических контактов Шарвина. В манганите константа ЭФВ $\lambda = 2[d\omega\alpha^2 F(\omega)/\omega \approx 1.2$ [31], скорость Ферми $v_F^{\text{LCMO}} \approx 2 \cdot 10^7$ cm/s [11], поэтому для мод с энергией $\varepsilon = \hbar\omega = 50\text{--}70$ meV длина пробега $l_{\varepsilon} \sim \hbar v_F^{\text{LCMO}}/\lambda(1 + \lambda)\varepsilon \sim 10$ Å $\ll a \sim 100$ Å. Предполагаем также выполненным условие $d_{\text{Ag}} \gg D$, тогда «разгон» электронов реализуется еще до достижения Ag|LCMO-границы. Поэтому длина l_{ε} является наименьшим параметром теории.

Разогнанные на потенциале eV (рис. 1,б) электроны долетают до Ag|LCMO-границы без рассеяния. Однако, проникая в манганит, «горячие» электроны сразу же неупруго рассеиваются на фононах в тонком (~ 10 Å)

приповерхностном слое границы Ag|LCMO. При таком неупругом рассеянии на фононе с энергией $\hbar\omega_q$ электрон теряет энергию, но приобретает дополнительный импульс \mathbf{q} и в результате получает возможность отразиться «назад» на свободные состояния распределения f (рис. 4,а). В манганите функция распределения $f_{in}(\mathbf{p},\mathbf{r})$ рассеянных электронов находится из решения кинетического уравнения Больцмана

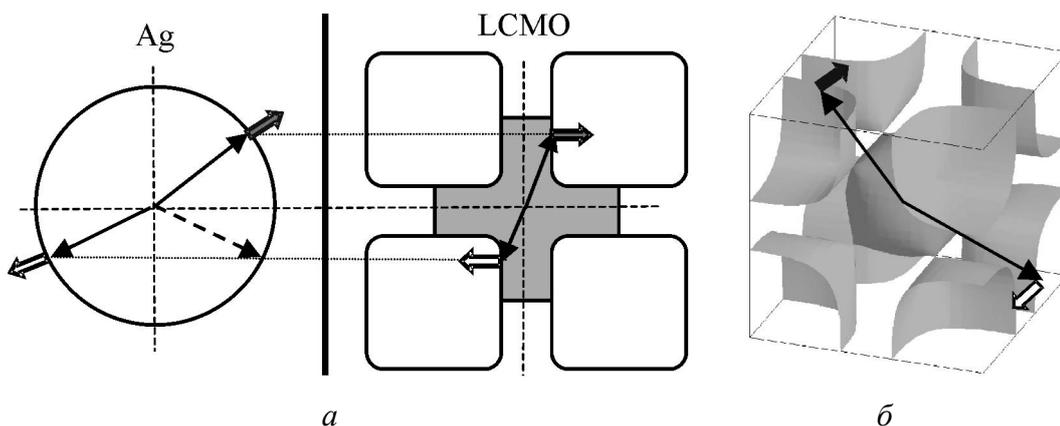


Рис. 4. Процесс рассеяния электронов на границе Ag|LCMO (а) и на дырочной поверхности Ферми манганита LCMO (б): окружность – сечение поверхности Ферми Ag, затененный участок – занятые электронные состояния LCMO, тонкие стрелки – волновые векторы, широкие короткие стрелки – направления групповых скоростей электрона до (темная стрелка) и после (светлая стрелка) рассеяния на фононе

$$\mathbf{v}_F \frac{\partial f_{in}}{\partial \mathbf{r}} = I_{col}(\mathbf{p}, \mathbf{r}), \quad (3)$$

где I_{col} – интеграл столкновений электронов с фононами манганита,

$$I_{col} = \int \frac{d^3 \mathbf{q}}{(2\pi)^3} W_{\mathbf{q}} \left\{ \begin{aligned} & (f_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}(1-f_{\mathbf{q}})(N_{\mathbf{q}}+1) - f_{\mathbf{p}}(1-f_{\mathbf{p}+\mathbf{q}})N_{\mathbf{q}}) \delta(\epsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{p}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}}) + \\ & + (f_{\mathbf{p}-\mathbf{q}}(1-f_{\mathbf{p}})N_{\mathbf{q}} - f_{\mathbf{p}}(1-f_{\mathbf{p}-\mathbf{q}})(N_{\mathbf{q}}+1)) \delta(\epsilon_{\mathbf{p}-\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{p}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}}) \end{aligned} \right\}; \quad (4)$$

$W_{\mathbf{q}}$ – квадрат матричного элемента ЭФВ; $\hbar\omega_{\mathbf{q}}$ – энергия фонона с импульсом \mathbf{q} ; $N_{\mathbf{q}} = 1/(\exp(\omega_{\mathbf{q}}/kT) - 1)$ – равновесная функция распределения Бозе; $f_{\mathbf{p}} = f(\epsilon_{\mathbf{p}})$ – функция распределения Ферми; \mathbf{v}_F – скорость электрона в манганите на поверхности Ферми. В отличие от кинетического уравнения (1), записанного для серебра, в (3) нет слагаемого с электрическим полем, т.к. по условию задачи все электрическое поле приложено непосредственно к контакту Ag–Ag. Величина неупругого тока I_{in} (потока электронов, отброшенных назад от Ag|LCMO-границы в отверстие контакта Ag–Ag, рис. 1,а) дается формулой

$$I_{in} = e \int_S d^2 \mathbf{r} \int \frac{d^3 \mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} f_{in}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \mathbf{v}, \quad (5)$$

где поверхностный интеграл по $d^2\mathbf{r}$ берется по границе раздела Ag|LCMO. Используя решение уравнения (3) и формулу (4), ток I_{in} (5) можно представить в виде

$$I_{in} = -\frac{e}{(2\pi)^6} \times \int d^2\mathbf{r} \int_0^\infty d\tau \int_0^\infty d\omega L(\omega, eV, T) \int \frac{dS_{\mathbf{p}}}{v_{\perp}} \int \frac{dS_{\mathbf{p}'}}{v'_{\perp}} |v_z| \Theta(\mathbf{p}'_{Ag}, \mathbf{p}_{Ag}, \mathbf{r}) W_{\mathbf{p}-\mathbf{p}'} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{p}-\mathbf{p}'}), \quad (6)$$

где функция

$$L(\omega, eV, T) = M(\omega, eV, T) - M(-\omega, eV, T), \\ M(\omega, eV, T) = \frac{eV - \omega}{\exp((eV - \omega)/kT) - 1} \frac{\exp(eV/kT) - 1}{\exp(\omega/kT) - 1}.$$

Интеграл по параметру $\tau = l/v_F$ выполняется в (6) вдоль траектории электрона в манганите; Z – ось симметрии контакта; импульсы и скорости электрона берутся на поверхности Ферми LCMO. При пересечении электроном с энергией $\varepsilon_{\mathbf{p}}^{Ag}$ границы Ag|LCMO сохраняются энергия электрона $\varepsilon_{\mathbf{p}_{Ag}}^{Ag} = \varepsilon_{\mathbf{p}_{LCMO}}^{LCMO}$ и продольная (вдоль границы) компонента импульса \mathbf{p} : $\mathbf{p}_{\parallel}^{Ag} = \mathbf{p}_{\parallel}^{LCMO}$. Аналогичные условия выполняются и для электронов, возвращающихся после рассеяния из манганита в серебро. Пример согласования значений импульсов \mathbf{p} при $\mathbf{p}_{\parallel}^{Ag} = \mathbf{p}_{\parallel}^{LCMO}$ приведен на рис. 4,а. В интеграле (6) подразумевается, что векторы \mathbf{p}_{Ag} и \mathbf{p}'_{Ag} для электрона в серебре задаются импульсами \mathbf{p} , \mathbf{p}' этого электрона в манганите в соответствии с упомянутыми законами сохранения на границе Ag|LCMO.

Функция $\Theta(\mathbf{p}_{Ag}, \mathbf{p}'_{Ag}, \mathbf{r}) = \theta(\mathbf{p}'_{Ag} \in \Omega(\mathbf{r}))\theta(\mathbf{p}_{Ag} \in \Omega(\mathbf{r}))$ ($\theta(x > 0) = 1$, $\theta(x < 0) = 0$) отбирает процессы рассеяния, при которых импульсы электрона в серебре до (\mathbf{p}_{Ag}) и после (\mathbf{p}'_{Ag}) рассеяния попадали в телесный угол $\Omega(\mathbf{r})$, под которым отверстие контакта Ag–Ag видно с точки \mathbf{r} на интерфейсе Ag|LCMO (см. рис. 1,а). Все остальные отраженные электроны релаксируют в самой структуре Ag|LCMO и поэтому не влияют на «обратный» поток электронов через отверстие контакта Ag–Ag (серые стрелки на рис. 1,а). В результате, хотя интеграл $\int d^2\mathbf{r}$ в (6) берется по *всей* площади контакта Ag|LCMO, основной вклад дают участки, удаленные от оси симметрии контакта на расстояние порядка d_{Ag} .

Анализ геометрии неупругого рассеяния электронов в манганите существенно упрощается условием $l_e \ll d_{Ag}$. Тогда расчет функции Θ с погрешностью порядка $l_e/d_{Ag} \ll 1$ можно выполнять на самой границе Ag|LCMO. Кроме того, при малых характерных значениях l_e интеграл по (6) ограничен диапазоном «времен» $\tau \sim l_e/v_z$. В результате в интеграле (6) можно выделить

часть («эффективную длину»), зависящую только от импульсов электронов в серебре и манганите:

$$l_{\text{eff}}(\mathbf{p}, \mathbf{p}') = \frac{1}{D^2} \int d^2\mathbf{r} \int_0^\infty d\tau \Theta(\mathbf{p}'_{\text{Ag}}, \mathbf{p}_{\text{Ag}}, \mathbf{r}) |v_z|. \quad (7)$$

Диссипация энергии электронов в манганите происходит на границе Ag/LCMO в объеме размером $\sim l_\epsilon d_{\text{Ag}}^2$, однако телесный угол Ω , попав в который отраженный электрон возвращается в отверстие контакта Ag–Ag, убывает с ростом толщины d_{Ag} слоя серебра как $(D/d_{\text{Ag}})^2$. В результате множители $\sim d_{\text{Ag}}^2$ и $\sim d_{\text{Ag}}^{-2}$ в интеграле (7) взаимно компенсируются, и по порядку величины $l_{\text{eff}} \sim l_\epsilon$. В общем случае можно записать

$$l_{\text{eff}} = l_\epsilon K(\mathbf{v}, \mathbf{v}'), \quad (8)$$

где форм-фактор $K(\mathbf{v}, \mathbf{v}')$ выражен через скорости падающего и отраженного электронов в манганите. Величина $K(\mathbf{v}, \mathbf{v}')$ определяется геометрией процесса, при котором электроны с поверхности Ферми серебра попадают на поверхность Ферми манганита (рис. 4,а), которая имеет протяженные «плоские» участки (рис. 4,б) [12]. С учетом уравнений (6) и (8) неупругий «возвратный» ток составляет

$$I_{\text{in}}(V) = -\frac{e}{(2\pi)^6} D^2 l_\epsilon \int_0^\infty d\omega L(\omega, eV, kT) \int \frac{dS_{\mathbf{p}}}{v_\perp} \int \frac{dS}{v'_\perp} K(\mathbf{v}, \mathbf{v}') W_{\mathbf{p}-\mathbf{p}'} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{p}-\mathbf{p}'}). \quad (9)$$

(Здесь стоит заряд e , а не $2e$, так как манганит – половинный металл, поэтому в неупругих процессах участвуют только электроны с выделенным направлением спина \uparrow). Ток I_{in} «возвратных» электронов уменьшает полный ток I через контакт: $I = I_{\text{el}} + I_{\text{in}}$, что и приводит к излому на ВАХ при eV в области характерных фононных энергий $\hbar\omega$ (см. рис. 2,а). Согласно (2), (9) вторая производная тока через комбинированный контакт $d^2 I/dV^2 = d^2 I_{\text{in}}/dV^2$ непосредственно отражает спектральную функцию ЭФВ $g(\omega)$:

$$\frac{d^2 I}{dV^2} \approx -\frac{C}{R_0} \frac{el_\epsilon}{\hbar v_F} \int_0^\infty \frac{d\omega}{T} g(\omega) \chi\left(\frac{\omega - eV}{T}\right), \quad (10)$$

где C – безразмерная константа порядка единицы, определяемая форм-фактором $K(\mathbf{v}, \mathbf{v}')$ из уравнений (7), (8); R_0 – сопротивление отверстия; температурное уширение (в масштабе $\Delta\omega = 5.4kT$) задается функцией

$$\chi(x) = \frac{d^2}{dx^2} \left(\frac{x}{e^x - 1} \right),$$

а эффективная микроконтактная функция ЭФВ

$$g_{pc}(\omega) = \alpha_{pc}^2(\omega)F(\omega) = \frac{\sum_s \int \frac{dS_p}{(2\pi)^3 v_\perp} \int \frac{dS_{p'}}{(2\pi)^3 v'_\perp} K(\mathbf{v}, \mathbf{v}') W_{\mathbf{p}-\mathbf{p}',s} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{p}-\mathbf{p}',s})}{\int \frac{dS_p}{(2\pi)^3 v_\perp}}. \quad (11)$$

Здесь все переменные относятся к манганиту. В пределе $T \rightarrow 0$

$$\frac{d^2 I}{dV^2} \approx -\frac{C}{R_0} \frac{e l_\varepsilon}{\hbar v_F} g_{pc}(\hbar\omega = eV). \quad (12)$$

В манганите LCMO поверхность Ферми характеризуется плоскими участками (рис. 4) [12,32,33]. Как видим (рис. 4,а), для таких участков рассеяние электронов на фононах с большой передачей импульса \mathbf{q} с высокой вероятностью обеспечивает возвращение неупругорассеянных электронов в сторону отверстия контакта Шарвина. Согласно (12) амплитуду нелинейностей в ВАХ комбинированного контакта Ag–Ag|LCMO можно оценить как

$$\frac{1}{R_0} \frac{dR}{d(eV)} \sim C \frac{l_\varepsilon}{\hbar v_F} g(eV) \sim \frac{C}{\hbar\omega_D}, \quad (13)$$

где $R = dV/dI$ – динамическое сопротивление, $l_\varepsilon = v_F \tau_\varepsilon$ ($1/\tau_\varepsilon \sim \omega_D g$, ω_D – характерная частота фононного спектра LCMO). То есть в комбинированных контактах отклонение от омического закона $\delta R/R_0 \sim CeV/\hbar\omega_D$. При $eV \sim \hbar\omega_D$ и $C \sim 1$ это составляет величину порядка самого сопротивления R_0 . Максимум нелинейных эффектов в проводимости может даже превысить наблюдаемую 20%-ную величину (рис. 2,б), если барьер, разделяющий два электрода Ag (см. рис. 1), предельно тонкий и размер $d_{Ag} \gg D$. Тогда электроны, испускаемые из инжектора под большими углами $\theta \leq (2/3)\pi$, благодаря большой длине пробега в серебре также возвращаются в инжектор, поэтому доля неупругого тока в проводимости контакта может достигать 30% ($\theta/2\pi \sim 1/3$).

Для баллистического контакта Шарвина типа металл–металл с энергетической длиной пробега в металле l_ε аналогичные оценки [19] приводят к результату

$$\frac{1}{R_0} \frac{dR}{d(eV)} \sim \frac{D}{\hbar v_F} g(eV) \sim \frac{1}{\hbar\omega_D} \frac{D}{l_\varepsilon} \ll \frac{1}{\hbar\omega_D}, \quad (14)$$

так как баллистический режим в контактах Шарвина реализуется только при условии $D \ll l_\varepsilon$. При технологически достижимом диаметре контакта $D = 100 \text{ \AA}$ условие $D/l_\varepsilon \ll 1$ выполняется, например, для простых металлов типа Pb, Hg, Sn [16].

Как видим, оценка (14) для контакта Шарвина в отношении $D/l_\varepsilon \ll 1$ меньше оценки (13). Однако главное преимущество комбинированных контактов над контактами Шарвина не столько в величине нелинейных эффектов в проводимости dI/dV контакта, сколько в *сохранении баллистического режима* для материалов с малой энергетической длиной свободного пробега l_ε (манганиты,

купраты). В микроконтактах с этими материалами вместо условия $D/l_\varepsilon \ll 1$, как правило, выполняется обратное неравенство $D/l_\varepsilon \gg 1$, т.е. диаметр контакта $D \sim 100 \text{ \AA}$ превосходит длину $l_\varepsilon \approx 10 \text{ \AA}$. Тем не менее комбинированные контакты типа Ag–Ag|LCMO позволяют исследовать ЭФВ и в таких материалах, причем в баллистическом режиме, когда соответствие $d^2I/dV^2 \propto g_{pc}(\omega) \propto \alpha^2(\omega)F(\omega)$ выполняется для всех частот ω фононного спектра.

Заключение

Таким образом, проведенный теоретический анализ показывает, что при $l_\varepsilon \ll D \leq d_{Ag}$ для спектра комбинированного контакта Ag–Ag|LCMO выполняется соответствие $d^2I/dV^2 \propto g_{pc}(\omega)$.

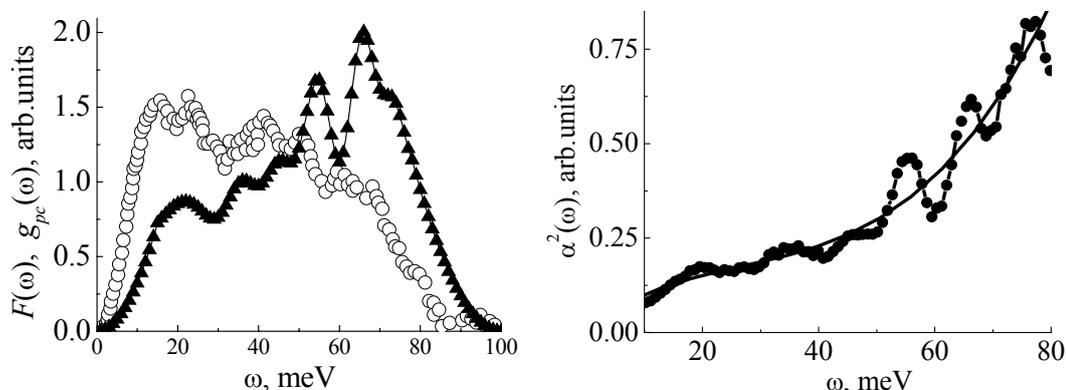


Рис. 5. Сопоставление фоновой плотности состояний $F(\omega)$ (\blacktriangle) (нейтронные измерения [23]) со спектральной функцией $g_{pc}(\omega) \propto d^2I/dV^2|_{eV=\hbar\omega}$ манганита LCMO (\circ)

Рис. 6. Матричный элемент $\alpha^2(\omega)$ ЭФВ в манганите LCMO (\bullet) (приведена интерполяция полиномом третьего порядка)

Функция $g_{pc}(\omega)$ отличается от стандартной функции ЭФВ $g(\omega) = \alpha^2(\omega)F(\omega)$ [14,15] форм-фактором $\langle K(\mathbf{v}, \mathbf{v}') \rangle$, который определяется граничными условиями на интерфейсе Ag|LCMO и строением поверхности Ферми манганита LCMO (рис. 4). Существенно, что при условии $l_\varepsilon \ll d_{Ag}$ этот форм-фактор *не зависит* от фононных частот манганита. Поэтому для определения относительного вклада фононных мод в матричный элемент ЭФВ $\alpha^2(\omega)$ достаточно использовать отношение $\alpha^2(\omega) \propto g_{pc}(\omega)/F(\omega)$, где $g_{pc}(\omega)$ – спектр манганита, определяемый из соотношения $-d^2I/dV^2 \propto g_{pc}(\omega)$, а $F(\omega)$ – фоновая плотность состояний в LCMO. На рис. 5 показаны функция $F(\omega)$ [22] и функция $g_{pc}(\omega)$ для монокристалла LCMO, найденная из соответствия $-d^2I/dV^2 \propto g_{pc}(\omega)$. Обе функции нормированы на одну площадь. Как видим, общим для функции $F(\omega)$ и $g_{pc}(\omega)$ являются начало и конец спектров, а также характерный для функции $F(\omega)$ в перовскитах провал в районе энергий $\hbar\omega \sim 30 \text{ meV}$, отделяющих преимущественно звуковые моды от массива оптических колебаний ио-

нов кислорода. Согласно рис. 6 в LCMO существует аномально-сильная связь $\alpha^2(\omega)$ электронов с деформациями MnO_6 -октаэдров, характерными для «остаточного» ЯТ-эффекта в металлической фазе манганитов. Наиболее значительно взаимодействие с высокочастотными (oxygen bond stretching) [27] фононами. Эти результаты хорошо согласуются с поляронной гипотезой [4–7], согласно которой поляроны «выживают» и в металлической фазе манганитов, что возможно только для сильнокоррелированных систем.

1. *M.B. Salamon, M. Jaime*, Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
2. *E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo*, Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
3. *В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов*, ФНТ **26**, 231 (2000).
4. *C. Shen, G. Alvarez, E. Dagotto*, Phys. Rev. Lett. **98**, 127202 (2007).
5. *N. Mannella, W.L. Yang, K. Tanaka, X.J. Zhou, H. Zheng, J.F. Mitchell, J. Zaanen, T.P. Devereaux, N. Nagaosa, Z. Hessian, Z.-X. Shen*, Phys. Rev. **B76**, 233102 (2007).
6. *S. Seiro, Y. Fasano, I. Maggio-Aprile, E. Koller, O. Kuffer, Ø. Fisher*, Phys. Rev. **B77**, 020407 (2008).
7. *S. Röfler, S. Ernst, B. Padmanabhan, S. Elizabeteth, H.L. Bhat, F. Steglich, S. Wirth*, cond-mat/0705.4243 (2008).
8. *E.L. Nagaev*, Phys. Rep. **346**, 387 (2001).
9. *Z. Sun, Y.-D. Chuang, A.V. Fedorov, J.F. Douglas, D. Reznik, F. Weber, N. Aliouane, D.N. Argyriou, H. Zheng, J.F. Mitchell, T. Kimura, Y. Tokura, A. Revcolevschi, D.S. Dessau*, Phys. Rev. Lett. **97**, 056401 (2006).
10. *В.А. Бойченко, А.И. Дьяченко, В.Н. Криворучко, В.Ю. Таренков*, ФТВД **16**, № 4, 115 (2006).
11. *W.E. Pickett, David J. Singh*, Phys. Rev. **B53**, 1146 (1996).
12. *E.A. Livesay, R.N. West, S.B. Dugdale, G. Santi, T. Jarlborg*, J. Phys.: Condens. Matter **11**, L279 (1999).
13. *A.S. Alexandrov, N.F. Mott*, Rep. Prog. Phys. **57**, 1197 (1994).
14. *Е.Л. Вольф*, Принципы электронной туннельной спектроскопии, Наукова думка, Киев (1990).
15. *В.М. Свистунов, М.А. Белоголовский*, Туннельная спектроскопия квазичастичных возбуждений в металлах, Наукова думка, Киев (1986).
16. *И.К. Янсон*, ФНТ **17**, 275 (1991).
17. *И.О. Кулик, А.Н. Омелянчук, Р.И. Шехтер*, ФНТ **3**, 1543 (1977).
18. *Ю.В. Шарвин*, ЖЭТФ **48**, 984 (1965).
19. *И.О. Кулик*, ФНТ **18**, 450 (1992).
20. *А.И. Дьяченко, В.А. Дьяченко-Бойченко, В.Ю. Таренков, В.Н. Криворучко*, ФТТ **48**, 407 (2006).
21. *D. Reznik, W. Reichardt*, cond-mat/0312368 (2003).
22. *C.P. Adams, J.W. Lynn, V.N. Smolyaninova, A. Biswas, R.L. Greene, W. Ratcli II, S-W. Cheong, Y.M. Mukovskii, D.A. Shulyatev*, cond-mat/0304031 (2003).
23. *N.E. Massa, H.C.N. Tolentino, H. Salva, J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope, M.T. Casais*, cond-mat/0304584 (2003).
24. *A.E. Pantoja, H.J. Trodahl, R.G. Buckley, Y. Tomioka, Y. Tokura*, J. Phys.: Condens. Matter **13**, 3741 (2001).

25. A. Congeduti, P. Postorino, E. Caramagno, M. Nardone, A. Kumar, D.D. Sarma, Phys. Rev. Lett. **86**, 1251 (2000).
26. H. Kim, J.Y. Gu, H.S. Choi, G.W. Park, T.W. Noh, Phys. Rev. Lett. **77**, 1877 (1996).
27. J. Zhang, P. Dai, J.A. Fernandez-Baca, E.W. Plummer, Y. Tomioka, Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **86**, 3283 (2001).
28. W. Reichardt, M. Braden, Physica **B263–264**, 416 (1999).
29. Guo-meng Zhao, V. Smolyaninova, W. Prellier, H. Keller, Phys. Rev. Lett. **84**, 6086 (2000).
30. Д.И. Бойченко, В.А. Бойченко, В.Ю. Таренков, А.И. Дьяченко, В.Н. Криворучко, ФТВД **16**, № 3, 76 (2006).
31. C. Şen, G. Alvarez, E. Dagotto, cond-mat/0702426 (2007).
32. M. Shi, M.C. Falub, P.R. Willmott, J. Krempasky, R. Herger, K. Hricovini, L. Patthey, Phys. Rev. **B70**, 140407 (2004).
33. Y.-D. Chuang, A.D. Gromko, D.S. Dessau, T. Kimura, Y. Tokura, Science **292**, 1509 (2001).

V.A. Boychenko, A.I. Dyachenko, V.Yu. Tarenkov, V.N. Krivoruchko

ELECTRON-PHONON COUPLING IN MANGANITE LCMO

The electron-phonon interaction (EPI) function $g(\omega)$ of manganite $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LCMO) has been investigated on composite junctions Ag–Ag|LCMO by microjunction spectroscopy method. Here Ag–Ag is the Sharvin microjunction of ~ 100 Å diameter, Ag|LCMO is the manganite single crystal covered by argentum layer having thickness d_{Ag} . It is shown that for $l_e \ll D \ll d_{\text{Ag}}$ the composite junction enables studies of materials with small energy free path l_e ; value of inelastic effects in junction conductivity may reach 20% and conformity $d^2I/dV^2 \propto g(\omega)$ is satisfied for the whole of the phonon frequency range to the identical accuracy. The $g(\omega)$ spectrum has demonstrated anomalously strong interaction of electrons in the manganite with high-frequency phonon modes participating in the Jahn-Teller effect. It is demonstrated that in the metallic phase of manganite LCMO a specific state of polaron medium different from the state of classical Fermi liquid is realized even at low temperatures.

Fig. 1. A scheme of composite junction Ag–Ag|LCMO (a) and distribution of potential eV there (b): arrows – hot-electron energy relaxation at the phonon (wavy line)

Fig. 2. CVC (a) and conductivity of junction Ag–Ag|LCMO (b)

Fig. 3. Spectrum of $g_{pc}(\omega) \propto d^2I/dV^2$ for films (\blacktriangle , \blacktriangledown , \blacksquare) and single crystal (\circ) of LCMO

Fig. 4. Electron scattering process at the boundary of Ag|LCMO (a) and on the hole Fermi surface of manganite LCMO: circle – cross-section of Ag Fermi surface, shaded part – occupied electronic states of LCMO, thin arrows – wave vectors, thick short arrows – directions of electron group velocities before (dark arrow) and after (light arrow) the phonon scattering

Fig. 5. Comparison of the phonon density of states $F(\omega)$ (\blacktriangle) (neutron measurements [23]) and spectral function $g_{pc}(\omega) \propto d^2I/dV^2|_{eV=\hbar\omega}$ for manganite LCMO (\circ)

Fig. 6. Matrix element $\alpha^2(\omega)$ of EPI in manganite LCMO (\bullet) (third-order polynomial interpolation is shown)

PACS: 74.76.-w, 74.60.-Ge, 61.10.Lx

А.Ю. Прохоров

ИДЕНТИФИКАЦИЯ МЕХАНИЗМА ПИННИНГА ВИХРЕЙ В YBCO-ПЛЕНКАХ ИЗ МАГНИТНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

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

Статья поступила в редакцию 2 июля 2008 года

Проведены экспериментальные исследования намагниченности $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) пленки толщиной 125 нм, полученной лазерной абляцией на подложке $SrTiO_3$. Полученные зависимости намагниченности от внешнего переменного магнитного поля переведены в полевые зависимости плотности критического тока. Показано, что степень угла наклона этих зависимостей в логарифмических координатах является важным параметром с точки зрения определения механизма пиннинга магнитных вихрей в конкретной пленке. Исходя из поведения полевой зависимости плотности критического тока установлено, что лучше всего описывает полученные результаты модель коллективного пиннинга деформированной решетки вихрей на системе малоугловых межблочных границ, образованных цепочками краевых дислокаций. В рамках этой модели скейлинг магнитно-полевых и температурных зависимостей плотности критического тока позволяет свести экспериментальные данные для разных H и T к единой, универсальной для каждой пленки кривой, фитирование которой теоретической зависимостью дает информацию о таких параметрах, как средний размер блоков и средний угол их разориентации. Структурные характеристики исследованной пленки, полученные таким образом, хорошо совпадают с данными рентгенографических исследований.

Известно, что для эпитаксиальных пленок YBCO характерны высокие $((1-4) \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2)$ при $T = 77 \text{ K}$) значения плотности критического тока J_c [1,2]. Это связано с более эффективными механизмами пиннинга вихрей в пленках по сравнению с монокристаллами ($J_c(77 \text{ K}) \sim 10^4 \text{ A/cm}^2$) [3], где основным механизмом является пиннинг вихря Абрикосова на случайном множестве точечных микроскопических дефектов. Однако до настоящего времени отсутствует единое мнение по поводу механизма пиннинга вихрей в пленках, который приводит к столь существенному повышению критических токов.

В YBCO-пленках могут реализовываться следующие источники пиннинга магнитных вихрей: пиннинг на точечных (нанометрового размера) включениях инородной несверхпроводящей фазы (например, Y_2O_3) [4]; поверхно-

стный пиннинг на неоднородностях пленки по толщине [5]; на ядрах краевых и винтовых дислокаций [6,7] и др.

В настоящей работе сделана попытка анализа различных механизмов пиннинга в YBCO-пленках на основе экспериментальных магнитно-полевых зависимостей плотности критического тока. Эти зависимости (поле направлено перпендикулярно пленке) в эпитаксиальных пленках YBCO, выращенных различными методами и на разных подложках, исследовались в ряде работ [6–10]. В них отмечалась независимость $J_c(H)/J_c(0)$ от поля при $H < H_m$ (так называемое «плато»). При повышении температуры H_m уменьшается. При дальнейшем увеличении поля ($H > H_m$) зависимость $\{J_c(H)/J_c(0)\}(H)$ носит нелинейный характер, а при больших полях $J_c(H)/J_c(0) \sim H^{-1}$, что соответствует возникновению вихревой решетки. Поведение $J_c(H)/J_c(0)$ в промежутке между H_m и полем, когда эта зависимость становится пропорциональной H^{-1} , в основном и определяет характер пиннинга вихрей. Так, для случая пиннинга на точечных включениях [4] при $H > H_m$ величина J_c становится пропорциональной $H^{-5/8}$. На первый взгляд, это соответствует наблюдаемому в некоторых случаях довольно резкому излому зависимости вблизи конца плато, при этом наклон зависимости $\{J_c(H)/J_c(0)\}(H)$ в логарифмическом масштабе должен составлять $\alpha \cong 0.31$. Следует отметить, что этот параметр является важной характеристикой пленки, так как его величина, полученная из экспериментально определенных зависимостей $\{J_c(H)/J_c(0)\}(H)$, позволяет идентифицировать механизм пиннинга вихрей в пленке.

Цель настоящей работы – сопоставление применимости различных моделей пиннинга вихрей в диапазоне температур 70–85 К для YBCO-пленки, выращенной методом лазерной абляции на подложке SrTiO₃, а также извлечение информации о параметрах данной пленки в рамках наиболее адекватной модели.

Измерения магнитных свойств пленки проводили с помощью СКВИД магнитометра. Измеряли температурные (70–90 К) зависимости магнитного момента m пленки при различных значениях внешнего поля, направленного перпендикулярно плоскости пленки (5 мТ–5 Т). Метод перевода магнитных характеристик пленки в зависимости $J_c(T, H)$ приведен в [12]. Зависимости $J_c(H)$ при различных температурах получали путем сечения исходных кривых $m(T, H)$ при выбранных для анализа температурах и переводе значений m в J_c по методике [12].

На рис. 1 показаны нормированные на значения в нулевом поле зависимости плотности критического тока J_c от величины внешнего поля H при различных температурах. На вставке приведена зависимость $J_c(0, T)$, экстраполированная в $H = 0$ из области $H > 5$ мТ и использовавшаяся при нормировке. По полученным из температурных зависимостей намагниченности магнитно-полевым зависимостям нормированной критической плотности тока для пленки можно определить, что значение параметра $\alpha \approx 0.25$. Найдем значение этого параметра для других моделей пиннинга вихрей.

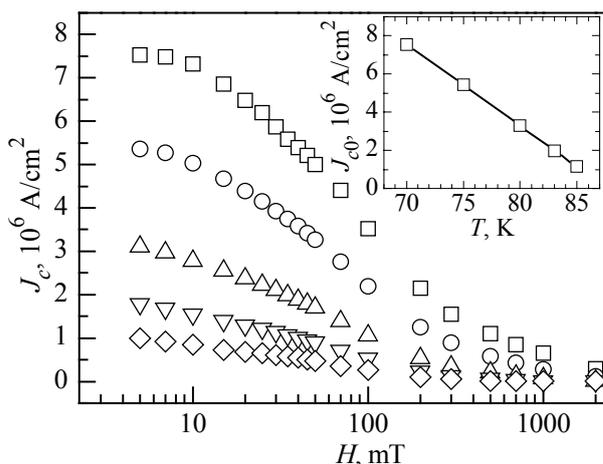


Рис. 1. Магнитно-полевые зависимости критической плотности тока для пленки при температурах 70 (□), 75 (○), 80 (Δ), 83 (▽) и 85 (◇) К в полулогарифмических координатах. На вставке – температурная зависимость критической плотности тока в отсутствие внешнего поля, полученная экстраполяцией магнитно-полевых зависимостей в нулевое поле

Рассмотренная в [5] модель геометрического поверхностного пиннинга вихрей предполагает зависимость критического тока от магнитного поля вида

$$J_c(H)/J_c(0) = \frac{1}{1 + \sqrt{x}}, \quad (1)$$

где $x = H/H^*$, H^* – характеристическое значение поля, определяемое рельефом поверхности. Из (1) следует асимптотическая зависимость $J_c \sim H^{-0.5}$, и для этого случая значение $\alpha \cong 0.125$.

Для модели случайно распределенных по длине параллельно соединенных джозефсоновских контактов [11] была получена зависимость следующего вида:

$$J_c(H)/J_c(0) = \frac{1}{1 + x^2} \coth\left(\frac{\pi}{2x}\right), \quad (2)$$

где $x = (H/H^*)^{1/2}$, H^* – характеристическое значение поля. Наклон зависимости $\{J_c(H)/J_c(0)\}(H)$ в точке перегиба составляет $\alpha \cong 0.215$. Однако в этой модели нормированный критический ток не должен зависеть от температуры, что противоречит экспериментальным результатам. Кроме того, в больших полях формула (2) предполагает зависимость $J_c \sim H^{-3/2}$, что отличает модель джозефсоновских контактов от моделей, основанных на пиннинге абрикосовских вихрей.

Существенной особенностью модели [6–8], выделяющей ее из ряда других моделей пиннинга на квазиодномерных дефектах, является учет неоднородности распределения краевых дислокаций в плоскости пленки, а именно их сосредоточения в малоугловых границах, разделяющих монокристаллические блоки (кристаллиты). Для модели прямоугольных блоков с независимым случайным распределением размеров по обеим координатам L_x и L_y вида

$$P(L) = \frac{\mu^v}{\Gamma(v)} L^{v-1} e^{-\mu L} \quad (3)$$

в [7] было получено следующее выражение для функции аккомодации:

$$\frac{n_p}{n} = 1 - \left[1 - f(d^* y) \right] \left[\frac{\Gamma(v, v/y)}{\Gamma(v)} \right]^2 - f(d^* y) \left[\frac{\Gamma(v, v/y) - (v/y)\Gamma(v-1, v/y)}{\Gamma(v)} \right]^2, \quad (4)$$

где $\mu = \langle L \rangle / \sigma^2$ (σ – ширина (дисперсия) функции распределения, $\langle L \rangle$ – средний размер кристаллитов); $v = \mu \langle L \rangle$; $d^* = d / \langle L \rangle$ (d – расстояние между дислокациями); $y = \sqrt{H / H_0 \tau}$ ($H_0 = 8r_0^2 \Phi_0 / \xi_0^2 \langle L \rangle^2$, r_0 – радиус ядра дислокации ~ 1 nm, Φ_0 – квант потока, ξ_0 – длина когерентности при $T = 0$); $\Gamma(\alpha)$ и $\Gamma(\alpha, \beta)$ – соответственно полная и неполная гамма-функции Эйлера, а

$$f(x) = \frac{1}{2} \left(\sqrt{1-x^2} + \arcsin x / x \right) \quad \text{при } x < 1, \quad (5a)$$

$$f(x) = \pi / 4x \quad \text{при } x > 1. \quad (5b)$$

Параметр α для этой модели может изменяться в зависимости от v и d^* , тогда как для большинства других теоретических моделей он имеет вполне определенное значение. Из [6] следует, что α может изменяться в диапазоне 0.18–0.25 и зависит от размеров «островков» (кристаллитов) и угла разориентации между ними.

Ограничение α сверх значения 0.25 позволяет исключить модели [4,5] с полностью хаотическими пространственными распределениями центров пиннинга и остановиться на моделях, в которых существенна мозаичная (блочная) структура пленки [6,7].

Чтобы сделать выбор между последними, необходимо обратиться к анализу температурной эволюции магнитно-полевых зависимостей критического тока. Согласно модели [11] нормированная магнитно-полевая зависимость (2) не должна зависеть от температуры, тогда как соответствующая зависимость (4) должна принимать универсальный вид относительно переменной H/τ . Преобразование зависимостей рис. 1 для пленки приведено на рис. 2, из которого видно, что данные, полученные для разных полей и температур, с хорошей точностью ложатся на единую универсальную кривую при вполне реалистичной экстраполированной зависимости $J_c(0, T)$. В то же время никакой нормировкой J_c без H/τ -скейлинга невозможно совместить магнитно-

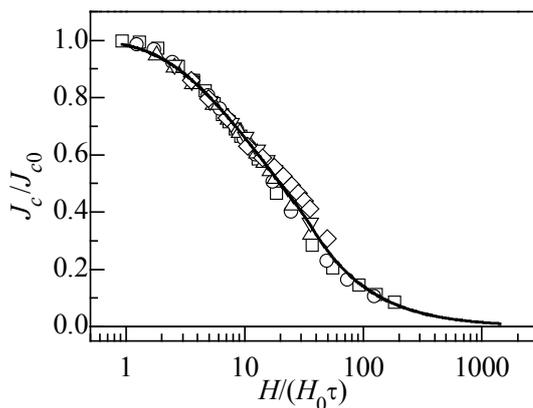


Рис. 2. Температурно-магнитно-полевая зависимость нормированной критической плотности тока для YBCO-пленки. Сплошная линия – результат фитирования экспериментальных данных функцией (4)

зависимость (2) не должна зависеть от температуры, тогда как соответствующая зависимость (4) должна принимать универсальный вид относительно переменной H/τ . Преобразование зависимостей рис. 1 для пленки приведено на рис. 2, из которого видно, что данные, полученные для разных полей и температур, с хорошей точностью ложатся на единую универсальную кривую при вполне реалистичной экстраполированной зависимости $J_c(0, T)$. В то же время никакой нормировкой J_c без H/τ -скейлинга невозможно совместить магнитно-

полевые зависимости при разных температурах во всем диапазоне полей. Это свидетельствует в пользу того, что границы между монокристаллическими доменами проявляют себя в исследуемых пленках как источник эффективного пиннинга абрикосовских вихрей, а не как слабые джозефсоновские связи, даже при достаточно близких к T_c температурах.

Таким образом, модель депиннинга вихревой решетки с ансамбля краевых дислокаций, упорядоченных в систему малоугловых межблочных границ [6,7], оказалась наиболее адекватной для исследованной пленки в температурном диапазоне 70–85 К.

Путем фитирования полученных из экспериментальных данных универсальных температурно-магнитно-полевых зависимостей были проведены оценки характерных параметров дислокационной структуры. Они составили (см. формулы (4) и (5)): $H_0 = 280$ Ое, $\nu = 4$, $d^* = 0.13$. Из этих параметров мы получили средний размер кристаллитов $\langle L \rangle = 380$ nm и расстояние между дислокациями $d = 49$ nm. Используя соотношение Франка $d = b/\sin\theta$ (где b – модуль вектора Бюргерса (~ 0.4 nm)), можно оценить характерный угол разориентации между кристаллитами: $\theta \cong 0.465$ grad. Полученные результаты хорошо совпадают с данными рентгеновских исследований [13].

1. G.W. Crabtree, J.Z. Liu, A. Umezawa, W.K. Kwok, C.H. Sowers, S.K. Malik, B.W. Veal, D.J. Lam, M.B. Brodsky, J.W. Downey, Phys. Rev. **B36**, 4021 (1987).
2. Ch. Gerber, D. Anselmetti, J.G. Bednorz, J. Mannhart, D.J. Schlomm, Nature **350**, 279 (1991).
3. V.F. Solovjov, V.M. Pan, H.C. Freihardt, Phys. Rev. **B50**, 13724 (1994).
4. C.J. van der Beek, M. Konczykowski, A. Abal'oshev, I. Abal'osheva, P. Gierlowski, S.J. Lewandowski, M.V. Indenbom, S. Barbanera, Phys. Rev. **B66**, 024523 (2002).
5. А.И. Коссе, Ю.Е. Кузовлев, Г.Г. Левченко, Ю.В. Медведев, А.Ю. Прохоров, В.А. Хохлов, П.Н. Михеенко, Письма ЖЭТФ **78**, 832 (2003).
6. Ю.В. Федотов, С.М. Рябченко, Э.А. Пашицкий, А.В. Семенов, В.И. Вакарюк, В.М. Пан, В.С. Флис, ФНТ **28**, 245 (2002).
7. V.M. Pan, E.A. Pashitskii, S.M. Ryabchenko, V.A. Komashko, A.V. Pan, S.X. Dou, A.V. Semenov, K.G. Tretiachenko, Yu.V. Fedotov, IEEE Trans. Appl. Supercond. **13**, 3714 (2003).
8. V.M. Pan, Yu.V. Cherpak, V.A. Komashko, S.A. Posigun, K.G. Tretiachenko, A.V. Semenov, E.A. Pashitskii, A.V. Pan, Phys. Rev. **B73**, 054508 (2006).
9. B. Dam, J.M. Huijbregtse, F.C. Klaassen, R.C.F. van der Geest, G. Doornbos, J.H. Rector, A.M. Testa, S. Freisem, J.C. Martinez, B. Stäubli-Pümpin, R. Griessen, Nature **339**, 439 (1999).
10. J.M. Huijbregtse, B. Dam, R.C.F. van der Geest, F.C. Klaassen, R. Elberse, J.H. Rector, R. Griessen, Phys. Rev. **B62**, 1338 (2000).
11. E. Mezzetti, R. Gerbaldo, G. Ghigo, L. Gozzelino, B. Minetti, C. Camerlingo, A. Monaco, G. Cuttone, A. Rovelli, Phys. Rev. **B60**, 7623 (1999).
12. А.И. Коссе, А.Ю. Прохоров, В.А. Хохлов, Г.Г. Левченко, А.В. Семенов, Д.Г. Ковальчук, М.П. Черноморец, П.Н. Михеенко, Сб. научных трудов Международной

научно-практической конференции «Современные направления теоретических и прикладных исследований», Одесса (2007), т. 21, с. 57–60.

13. *А.И. Коссе, А.Ю. Прохоров, Г.Г. Левченко, В.А. Хохлов, Г.Е. Шаталова, Н.Е. Письменова, А.В. Семенов, М.П. Черноморец, Д.Г. Ковальчук, Г.Г. Левченко*, ФТВД **15**, № 3, 131 (2005).

A. Yu. Prokhorov

VORTEX PINNING MECHANISM IN YBCO FILMS IDENTIFIED FROM MAGNETIC MEASUREMENTS

Magnetization of the 125 nm-thick $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) film prepared by laser ablation on SrTiO_3 substrate has been investigated experimentally. The resulted dependences of magnetization on external variable magnetic field have been converted to the field dependences of critical current density. The slope angle of the dependences in logarithmic coordinates is an important parameter for determining the mechanism of magnetic vortex pinning in a particular film. From the behavior of the critical current density as a function of the field it follows that the obtained results are better described by the model of collective pinning of the vortex deformed lattice on the system of low-angle interblock boundaries formed by the edge dislocation chain. Within the model the scaling of magnetic-field and temperature dependences of the critical current density makes it possible to reduce the experimental data for different H and T to a single, universal for each film curve. Fitting the curve by theoretical dependence gives information on such parameters as the average block size and the average reorientation angle. The obtained structure characteristics of the film under investigation agree well with the data of roentgenography investigations.

Fig. 1. Magnetic field dependences of the critical current density for the film at 70 (\square), 75(\circ), 80 (Δ), 83(∇) and 85(\diamond) in semi-logarithmic coordinates. In the insert: temperature dependence of the critical current density in the absence of external field obtained by extrapolation of the magnetic field dependences to zero field

Fig. 2. Temperature-magnetic field dependence of normalized critical current density for YBCO film. Solid line – experimental data fitted by function (4)

PACS: 61.46.Bc, 61.10.-i, 61.66.Hq

А.Д. Алексеев², Г.М. Зелинская¹, А.Г. Ильинский¹, И.Г. Кабан³,
Ю.В. Лепеева¹, Г.С. Могильный¹, Е.В. Ульянова², А.П. Шпак¹

АТОМНАЯ СТРУКТУРА ПРИРОДНЫХ УГЛЕЙ

¹Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины
б. Акад. Вернадского, 36, г. Киев-142, ГСП, 03680, Украина

²Институт физики горных процессов НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

³Institut für Physik, Technische Universität Chemnitz
D-09107 Chemnitz, Germany

Статья поступила в редакцию 25 января 2008 года

Методами рентгеноструктурного анализа исследовано атомное строение углей разных марок. Показано, что все изученные угли аморфны и микронеоднородны по распределению компонентов и типу упаковки атомов. Основной структурной составляющей углей всех марок являются кластеры с упаковкой атомов по типу решетки графита. Судя по положениям максимумов на полных функциях радиального распределения атомов, в кластерах, помимо углерода, содержатся другие компоненты. Вероятнее всего, это атомы водорода, поскольку по величине атомного содержания в углях именно водород занимает второе место. По данным малоуглового рассеяния, размеры кластеров составляют порядка 2–3 нм.

1. Введение

Дифрактограммы от аморфных объектов не имеют ничего общего с аналогичными функциями, полученными от кристаллических объектов, и очень близки к таковым, получаемым от металлических материалов в жидком состоянии. Дифрактограммы по своей сути являются функциями, физический смысл которых – зависимость интенсивности рассеянного образцом рентгеновского излучения от угла рассеяния. Как и в случае расплавов, дифрактограммы аморфных материалов представляют собой непрерывные размытые функции (диффузное рассеяние), на которых наблюдается до пяти максимумов, из них наиболее четко выделен лишь один – первый. И даже для объектов, существенно различающихся по физической природе, о чем можно судить по диаграммам фазовых равновесий, эти функции порой различаются незначительно. Такие особенности экспериментальных функций привели к отсутствию, по сей день, надежной теории структуры и жидких, и аморфных

объектов. По сути, в настоящее время изучение структуры находится на уровне модельных представлений. Следует еще добавить, что отмеченные особенности функций интенсивности способствовали и появлению большого количества различных моделей строения как жидких, так и аморфных объектов. Причем у многих из них отсутствует строгий математический формализм, что не позволяет проводить анализ на количественном уровне.

Знакомство с литературой [1–11], посвященной исследованию структуры углей дифракционными методами, особой пользы не принесло, не удалось получить какой-либо полезной информации. Поэтому для лучшего восприятия нашего подхода к интерпретации экспериментальных данных, на наш взгляд, будет полезно сначала кратко остановиться на основных положениях теории рассеяния рентгеновских лучей неупорядоченными объектами, на методике съемки дифрактограмм, методах интерпретации полученных данных и выяснить, что можно использовать при изучении структуры углей из накопленного нами опыта исследования структуры металлических материалов в жидком и аморфном состояниях.

2. Основные уравнения теории рассеяния рентгеновских лучей расплавами и аморфными материалами

Как уже отмечалось, аморфные материалы по физической природе являются, по мнению большинства исследователей, замороженной жидкостью. В начале прошлого столетия Дебаем была разработана теория рассеяния рентгеновского излучения однокомпонентными расплавами, которая впоследствии была доработана и распространена на многокомпонентные расплавы. В настоящее время эта же теория успешно используется и при изучении структуры аморфных материалов.

Интенсивность когерентно рассеянного излучения в случае скопления атомов одного сорта, приведенная к электронным единицам, может быть записана в виде [12–16]:

$$I(s) = \left\langle \sum_i \sum_j f^2 \exp(is(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \right\rangle, \quad (1)$$

где f^2 – атомный фактор; \mathbf{s} – вектор дифракции, скалярная величина которого $|\mathbf{s}| = 4\pi \sin\theta/\lambda$ (2θ – угол рассеяния); $(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ – векторное расстояние между i - и j -атомами.

Для вычисления интенсивности необходимо знать совокупность межатомных расстояний в объекте, которая может быть описана статистическим интегралом. В случае жидкостей или аморфных материалов рассчитать статистический интеграл не представляется возможным. Поэтому, ввиду того, что статистика положений атомов имеет в среднем сферическую симметрию, вводятся сферически-симметричные функции атомной плотности $\rho(r)$ или вероятности $g(r) = \rho(r)/\rho_0$, зависящие только от длины вектора r_{ij} . Сумма

(1) заменяется непрерывным распределением, проводится усреднение по углам, в результате распределение интенсивности в зависимости от угла рассеяния принимает вид

$$I_k^{e.u}(s) = Nf^2 + Nf^2 \int_0^{\infty} 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \frac{\sin(sr)}{sr} dr, \quad (2)$$

где $\rho(r)$ – функция атомной плотности, которая определяет, какое количество атомов находится в единице объема на расстоянии r от начального атома; ρ_0 – средняя атомная плотность объекта.

Вводим функцию $i(s) = I(s)/Nf^2$, называемую структурным фактором или интерференционной функцией. Nf^2 является суммарным рассеянием от изолированных атомов (независимое «газовое рассеяние»), которое в расчетах легко учитывается. Применяя фурье-преобразование, получаем полную корреляционную функцию, характеризующую радиальное распределение атомов:

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} [i(s) - 1] s \sin(sr) ds. \quad (3)$$

По полной функции радиального распределения атомов определяем среднее координационное число N (равное площади первого максимума), а также радиус корреляции. По структурному фактору, используя фурье-преобразование, можно также рассчитать и относительную функцию радиального распределения атомов $g(r)$:

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho_0 r} \int_0^{\infty} [i(s) - 1] s \sin(sr) ds. \quad (4)$$

Следует подчеркнуть, что информация о геометрии распределения рассеивающих центров в жидкости, содержащаяся в функциях $g(r)$, не является исчерпывающей, поскольку эта функция не позволяет определять вероятности взаимного расположения трех, четырех и большего числа частиц.

В случае сплавов конечные уравнения теории рассеяния рентгеновского излучения существенно усложняются, так как возникает необходимость учитывать различие в рассеивающей способности атомов разного сорта.

Для решения этой задачи Уорреном [17] были введены средняя по рассеивающему объему функция рассеяния одним электроном и эффективное количество электронов в каждом атоме. Эти допущения позволили выполнить фурье-преобразование и рассчитать функции радиального распределения электронов, по которым в дальнейшем на основе модельных предположений получить функции атомного распределения.

В 1955 г. А.С. Лашко [18] предложил более прямой способ расчета функции атомного распределения для многокомпонентных систем. В его методе функция радиального распределения атомов является линейной комбинацией частных функций атомной плотности $\rho_{ij}(r)$ (в дальнейшем названных

парциальными). Функция $\rho_{ij}(r)$ пропорциональна вероятности нахождения атома сорта i на расстоянии r от атома сорта j .

Основным уравнением для интенсивности рассеянного рентгеновского излучения многокомпонентными объектами является следующее:

$$I(s) = \left\langle \sum_i \sum_j f_i f_j \exp(is(r_i - r_j)) \right\rangle, \quad (5)$$

где суммирование распространяется на все атомы рассеивающего объема, f_i и f_j – атомные факторы компонентов.

В случае двухкомпонентного объекта правая часть уравнения (5) запишется в виде трех сумм:

$$I(s) = \left\langle f_1^2 \sum_n \sum_k \exp(is(r_n - r_k)) \right\rangle + \left\langle f_2^2 \sum_n \sum_k \exp(is(r_n - r_k)) \right\rangle + \left\langle f_1 f_2 \sum_n \sum_k \exp(is(r_n - r_k)) \right\rangle. \quad (6)$$

Усреднение этих сумм производится аналогично однокомпонентным объектам. После соответствующих преобразований уравнение (6) запишется в виде

$$I_k^{e.u}(s) = \langle F^2 \rangle + \langle F^2 \rangle \int_0^\infty 4\pi r^2 \left[\sum_i \sum_j n_i K_i K_j \rho_{ij}(r) - \left(\sum_{i=1} n_i K_i \right)^2 \rho_0 \right] \frac{\sin(sr)}{sr} dr, \quad (7)$$

где $\langle F^2 \rangle = \sum_{i=1} n_i f_i^2$, $K_i^2 = \left\langle \frac{f_i^2}{F^2} \right\rangle$ – не зависящие от угла рассеяния коэффициенты; f_i^2 , n_i – атомный фактор и концентрация атомов i -го компонента.

Используя фурье-преобразование, из уравнения (7) получаем полную функцию радиального распределения атомов

$$4\pi r^2 \sum_i \sum_j n_i K_i K_j \rho_{ij}(r) = \left(\sum_i n_i K_i \right)^2 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty [i(s) - 1] s \sin(sr) ds. \quad (8)$$

Из уравнений (7) и (8) следует, что в бинарных объектах, помимо пространственного распределения атомов (топологический ближний порядок), существенно также и взаимное расположение в пространстве разнородных атомов (композиционный ближний порядок). Информацию о последнем и дают парциальные функции атомной плотности $\rho_{ij}(r)$.

3. Методические условия съемки дифрактограмм от металлических материалов в жидком и аморфном состояниях

Рентгеноструктурное исследование строения материалов в жидком и аморфном состояниях включает три этапа:

- 1) экспериментальное измерение угловой зависимости интенсивности рассеянного образцом рентгеновского излучения – дифракционной функции;
- 2) математическую обработку экспериментальных данных, вычисление структурного фактора и функций радиального распределения атомов;
- 3) интерпретацию полученных результатов.

Из предыдущего подраздела следует, что для получения количественной информации о строении аморфных материалов необходима высокая точность: съемки дифрактограмм, расчета структурного фактора и функции радиального распределения, а также определения основных структурных характеристик.

Можно выделить два вида погрешностей полученных функций: непосредственно экспериментальные и погрешности математической обработки. Экспериментальные погрешности обусловлены целым рядом факторов. К их числу относятся: совершенство монохроматизации рентгеновского излучения; методы юстировки образца; создание и сохранение в течение длительного времени определенных условий эксперимента (стабильность работы рентгеновской и электронной аппаратуры, температурные условия, сохранение центрировки образца на время проведения эксперимента и др.); способы регистрации рентгеновского излучения; геометрия съемки дифрактограмм; форма открытой поверхности образца и др. Погрешности, вносимые на стадии проведения эксперимента, достаточно хорошо изучены и подробно описаны в работе [19].

Точно оценить погрешность определения тех или иных параметров не представляется возможным вследствие того, что теоретическая погрешность записывается сверткой большого количества различных функций. В этой связи для определения погрешностей экспериментальных дифрактограмм, их первичной обработки, расчета основных структурных параметров и др. на протяжении длительного времени (обычно одного года) на некоторых объектах нами проводятся повторные съемки дифрактограмм. Обычно за это время заменяются рентгеновские трубки, заново юстируется дифрактометр и др. Мы понимаем, что таким образом можно определить лишь случайные погрешности, а систематические оценить невозможно.

Существуют и более простые оценочные критерии полученных результатов. К таковым можно отнести: ход структурных факторов (насколько четко они осциллируют около единицы); величину и форму ложных осцилляций (в области малых расстояний) на полных функциях радиального распределения и др. На рис. 1 приведены два структурных фактора, рассчитанные по дифрактограммам, снятым от образцов антрацита: массивного (кривая 1) и тонкого (кривая 2) в геометрии «омывания». В случае (2) структурный фактор четко осциллирует около единицы, для случая (1) ничего подобного не наблюдается.

Следует добавить, что лучше сравнивать функции интенсивности, приведенные к электронным единицам, в противном случае выводы могут быть не всегда верными. Так, на рис. 2 представлены две экспериментальные дифрактограммы, съемка которых проводилась в разные месяцы года. Если интенсивности, выраженные в импульсах (рис. 2,а), существенно различаются, то выраженные в электронных единицах (рис. 2,б) полностью совпадают.

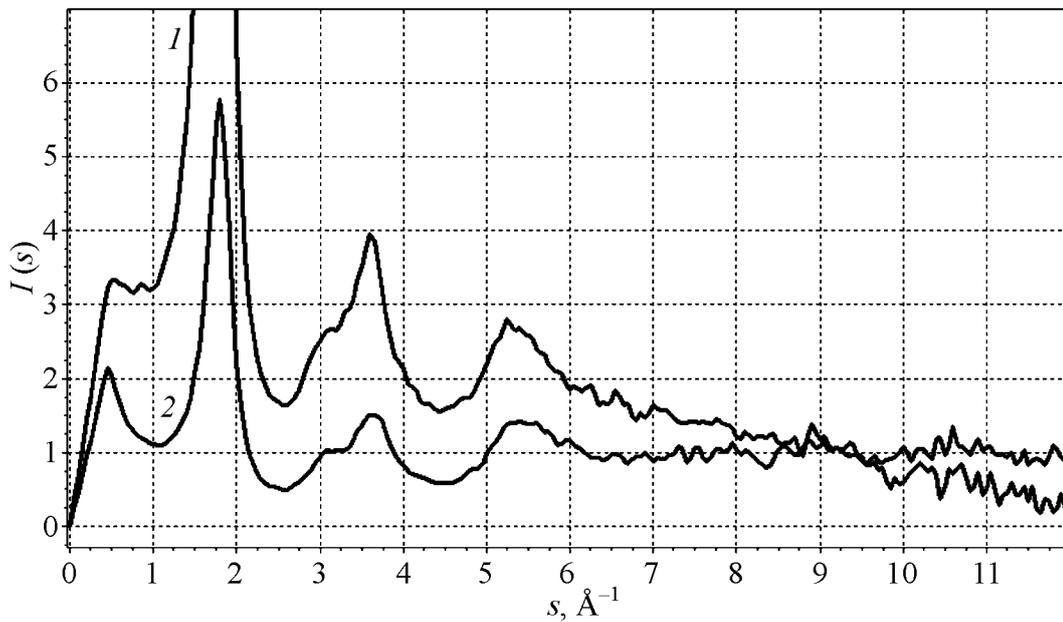


Рис. 1. Структурные факторы угля марки А, полученные при съемке дифрактограмм на массивном (1) и тонком (2) образцах

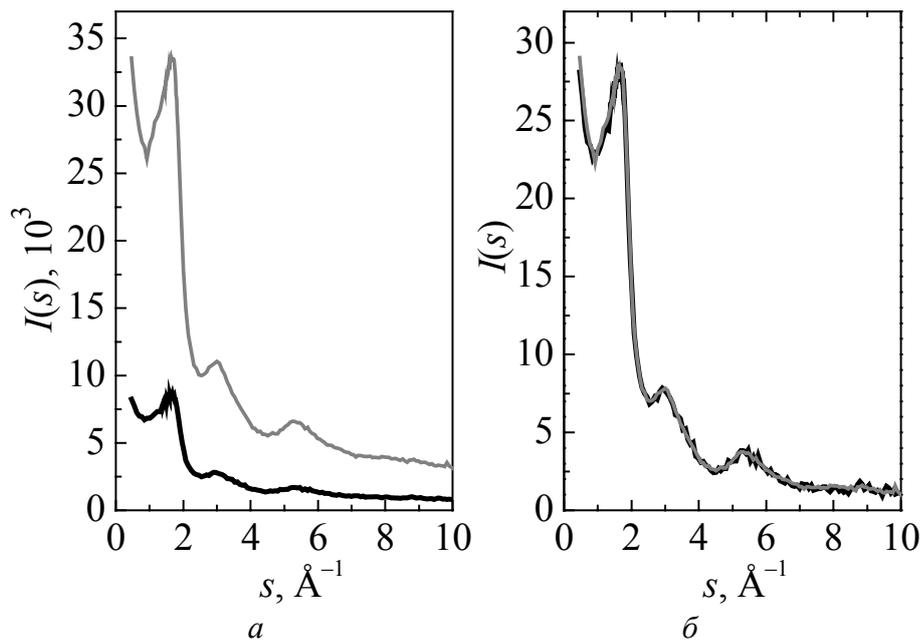


Рис. 2. Функции интенсивности угля марки Д: *a* – интенсивность выражена в импульсах, *б* – в электронных единицах. Съемка дифрактограмм проводилась в разные месяцы года

Уравнения (1)–(8) позволяют сделать важные выводы:

- экспериментальные дифрактограммы должны сниматься в случае жидких и аморфных объектов только в монохроматическом излучении;
- уравнения (2)–(8) интегральные, и интегрирование необходимо проводить при расчете всех функций атомного распределения согласно теории в интервале

вектора дифракции от 0 до ∞ . Провести эксперимент в таком диапазоне невозможно – экспериментально доступный диапазон ограничивается габаритами кожуха рентгеновской трубки и детектора, а также длиной волны рентгеновского излучения. Первое – очевидно, а зависимость величины вектора дифракции от длины волны рентгеновского излучения следует из уравнения $s = 4\pi\sin\theta/\lambda$. Действительно, s будет максимальным при $\sin\theta = 1$, т.е. $s = 4\pi/\lambda$. Если использовать медное излучение, то максимальное значение s будет меньше 8 \AA^{-1} . Замена бесконечного предела интегрирования на конечное значение приводит к ошибкам в расчетах. Эта ошибка, получившая название «эффекта обрыва», будет тем больше, чем короче вектор дифракции, т.е. чем уже диапазон, в котором снята дифрактограмма (функция интенсивности). Если ставится задача корректного расчета функций распределения атомов, то использование медного излучения нежелательно, более приемлемым может быть излучение K_{α} -молибдена.

Мы предлагаем при интерпретации данных дифракционного эксперимента использовать еще одну функцию, которая записывается следующим образом:

$$f(r) = \int_0^r 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] dr . \quad (9)$$

Аргументом этой функции является верхний предел интегрирования. В работе [13] описан физический смысл данной функции и показано, что с ее помощью все пространство вокруг атома, расположенного в начале координат, можно разбить на сферические слои, средняя атомная плотность в которых будет такая же, как и в целом в объекте. Это обстоятельство позволяет выделить не одну координационную сферу, а с единых физически обоснованных позиций все координационные сферы в пределах радиуса корреляции.

Уравнение Вульфа–Брегга относится к упрощенной теории рассеяния рентгеновского излучения кристаллическими объектами. Оно получено на основании геометрических соображений и позволяет быстро определять только положения дифракционных максимумов. В случаях жидких и аморфных материалов это уравнение не работает. К тому же символом d обозначают межплоскостное расстояние, которое не всегда совпадает с расстояниями между какими-либо атомами.

Авторы некоторых работ второму максимуму на дифрактограммах от аморфных углей приписывают индексы Мюллера (10). Это не согласуется с теорией Лауэ, согласно которой невозможно получить отражение, свойственное двумерному объекту, от трехмерного. По общепринятому мнению, в аморфных материалах отсутствует дальний порядок, что также не согласуется с такой трактовкой размытых диффузных максимумов, особенно если при этом не приводятся веские аргументы, подтверждающие обратное.

И, наконец, большая часть исследователей принимают повышенное рассеяние в области малых углов за фон и вместо проверки причин его появления удаляют его. Хотя это рассеяние действительно нужно отделить от рассеяния на независимом кластере, но делается это, на наш взгляд, не совсем корректно.

4. Объекты исследования и методика эксперимента

В статье приведены результаты исследования атомной структуры углей марок: Д (длиннопламенный), Г (газовый), Ж (жирный), К (кокосовый), ОС (отощенный спекающийся), Т (тощий) и А (антрацит) (таблица). Угли марки Т исследовались как выбросоопасные, так и невыбросоопасные. Образцы углей брали из разных лав и горизонтов 18 шахт Донецкого угольного бассейна («Коммунист», «Грудовская», «13-Бис», «Ясиновская», «Чайкино» и др.). Съемку дифрактограмм от углей марок Д, К, ОС проводили как от исходных, так и отожженных при температуре 100°C в течение одного часа.

Таблица

Результаты химического анализа угольных образцов

Марка угля	V^T	С	Н	W	Зольность
	%				
Д	42.9	81.9	5.6	11.5	2.87
Г	35.6	85.0	5.5	7.4	1.35
Ж	34.1	86.1	5.4	1.0	1.9
К	23.7	89.1	5.15	1.0	3.9
ОС	21.4	90.0	4.94	1.1	2.79
Т	11.2	91.8	4.55	1.7	3.5
А	7.0	95.4	2.2	4.0	1.0

Примечание: V^T – количество летучих на 1 g угольного вещества.

Ранее уже отмечалось, что съемку дифрактограмм необходимо проводить как можно в более широком интервале вектора дифракции, и пояснялось, чем эта необходимость обусловлена. Также отмечалось, что это возможно лишь при использовании рентгеновского излучения с более малой длиной волны, и оптимальным является излучение K_{α} Mo. Как мы и ожидали, оказалось, что такое излучение слабо поглощается углями и съемка рентгенограмм со свободных поверхностей при использовании геометрии съемки $\theta-2\theta$ невозможна, поскольку при этом очень сильно изменялся рассеивающийся объем при изменении угла рассеяния, учесть который корректно было невозможно.

В этой связи нами предложено съемку дифрактограмм проводить от тонких образцов (в виде цилиндрических стержней), размещенных вдоль главной оси дифрактометра (оси образца и гониометра совмещены), в «омывающем» рентгеновском пучке (аналогичная геометрия использовалась в камере Дебая). Действительно, лишь в таком случае на всех углах рассеяния рассеивающий объем сохраняется постоянным. Сначала мы опробовали эту методику на углях нескольких марок, во всех случаях получили положительный результат. Затем таким же методом были сняты дифрактограммы всех объектов, перечисленных выше. Правильный структурный фактор (кривая 2) получается при съемке дифрактограммы от тонкого цилиндрического образца по описанной методике, а ошибочный структурный фактор (кривая 1) – от массивного плоского образца (см. рис. 1).

5. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Съемка дифрактограмм от углей всех марок, из которых удалось изготовить образцы описанной в предыдущем разделе формы, проведена в двух излучениях – Mo K_α и Co K_α . В Mo K_α -излучении дифрактограммы снимали в диапазоне углов рассеяния 2θ от 3 до 90° , а в Co K_α – от 2 до 40° . По дифрактограммам, снятым в молибденовом излучении, рассчитывали структурные факторы и все функции распределения атомов, определяли основные структурные характеристики, которые впоследствии использовали при моделировании структуры углей. Исследования в кобальтовом излучении проводили для выяснения физической природы рассеяния в области малых углов. Эксперимент на углях некоторых марок повторяли с интервалом в 1 месяц. Никаких изменений не обнаружили (см. рис. 2,б).

На рис. 3 приведены дифрактограммы некоторых углей, из которых следует, что эти функции для углей разных марок довольно существенно различаются. Когда мы рассчитали и построили графики полных функций распределения атомов (рис. 4), оказалось, что различия этих функций не столь значительны, как в случае функций интенсивности. (Позже покажем, чем объясняется эта аномалия).

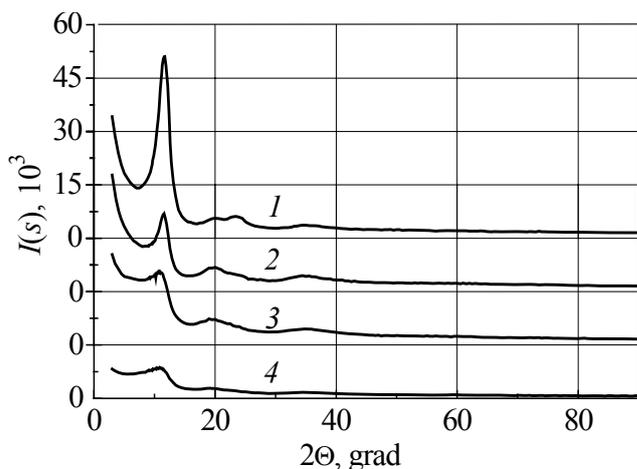


Рис. 3. Дифрактограммы углей марок А (кривая 1), Т (2), Ж (3), Д (4)

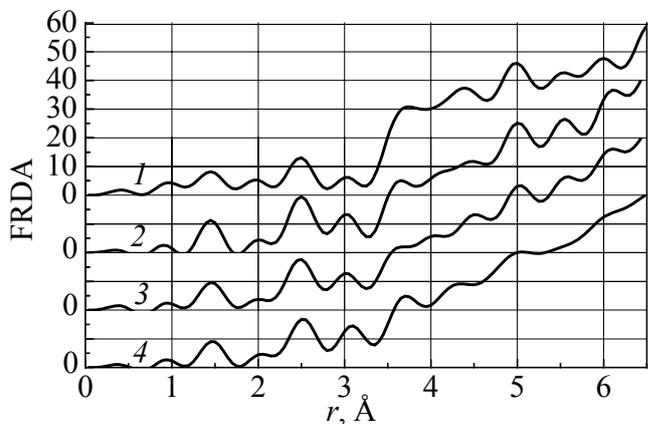


Рис. 4. Полные функции радиального распределения атомов углей марок А (кривая 1), Т (2), Ж (3), Д (4)

Учитывая, что основным элементом всех марок углей является углерод, мы исследовали и спектрально чистый графит. Один из углей марки Ж закристаллизовался при комнатной температуре. Так, первая съемка дифрактограммы этого угля была проведена 21.07.2004 г., а вторая – 25.10.2004 г. Если при первой съемке мы имели размытую функцию интенсивности, характерную аморфной фазе (пунктирная линия на рис. 5), то при второй – свойственную кристаллическим объектам (сплошная линия). Чем обусловлена кристаллизация угля этой марки, пока не совсем понятно, повторить этот результат на других углях марки Ж нам не удалось. Если сравнить рентгенограммы закристаллизовавшегося угля и графита, можно отметить, что на обеих дифрактограммах наблюдается однотипный набор дифракционных максимумов, очень близка их интенсивность (отклонения в пределах ошибки эксперимента), но несколько смещены их положения. Дифракционные максимумы в случае угля несколько смещены в сторону меньших значений вектора дифракции, что связано с увеличением параметров элементарной ячейки.

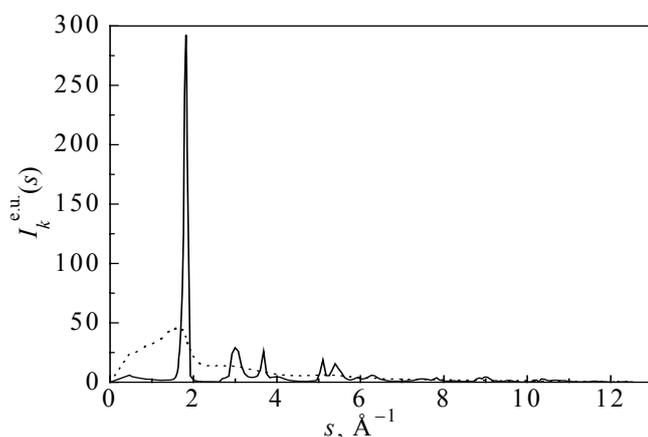


Рис. 5. Дифрактограммы угля марки Ж, снятые в разное время года: — – 21.07.2004, ... – 25.10.2004

Исследуя структуру и особенности кристаллизации аморфных сплавов состава металл–металлоид, мы получили убедительные факты, свидетельствующие о том, что в аморфных лентах содержатся кластеры, компонентный состав и упаковка атомов в которых такая же, как и в кристаллических фазах, появляющихся на первом этапе кристаллизации [20]. Это позволило нам предположить, что и в аморфных углях основной структурной составляющей являются кластеры с упаковкой атомов по типу решетки графита. Приведем некоторые экспериментальные факты, которые однозначно доказывают справедливость такого предположения.

Во-первых, на рис. 6 приведены дифрактограммы закристаллизовавшегося угля марки Ж (а) и спектрально чистого графита (б). Как видно из рисунка, на дифрактограммах угля содержатся такие же дифракционные рефлексы, как и на чистом графите.

Во-вторых, анализ элементарной ячейки графита и функции атомного распределения аморфных углей и кристаллического графита также подтверждают правильность нашего предположения. Действительно, решетка графита

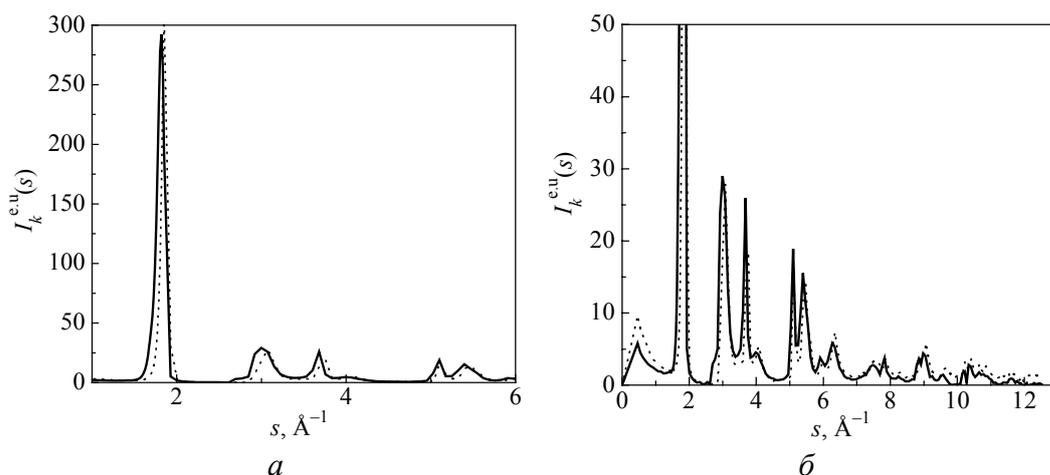


Рис. 6. Дифрактограмма закристаллизованного угля марки Ж (сплошная кривая) и спектрально чистого графита (пунктирная): *a* – растянута ось абсцисс, *б* – ось ординат

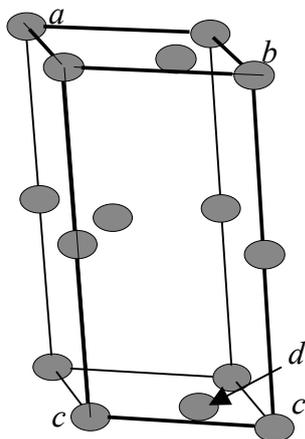


Рис. 7. Элементарная ячейка решетки графита

гексагональная, основанием элементарной ячейки является ромб, т.е. параметры $a = b = 0.246$ нм, параметр $c = 0.671$ нм. Кратчайшее межатомное расстояние (между атомом, расположенным внутри основания, и тремя атомами ромба) равно 0.142 нм (на рис. 7 атомы *c* и *d*). Радиус второй координационной сферы равен параметрам решетки a и b (0.246 нм), т.е. в ~ 1.5 раза больше кратчайшего расстояния. Очевидно, это и привело к тому, что на полной функции радиального распределения атомов первый координационный максимум оказался полностью изолированным (см. рис. 4), что само по себе уже свидетельствует в пользу кластерного строения углей.

На рис. 8 приведены полные функции распределения атомов чистого графита (кристаллический) и аморфного угля марки Т. На обоих графиках первые две координационные сферы практически полностью совпадают. Это также доказывает, что основной структурной составляющей аморфных углей являются кластеры с упаковкой атомов по типу решетки графита.

Этот вывод подтверждают и данные рис. 9, на котором приведена полная функция радиального распределения угля марки Т. Вертикальными отрезками показаны координационные сферы кристаллического спектрально чистого графита (гексагональная решетка с параметрами: $a = b = 0.2464$ нм и $c = 0.6.711$ нм). Несмотря на то, что координационные сферы графита не совсем точно совпадают с максимумами функции распределения, они довольно полно описывают все максимумы. А наблюдаемое различие параметров решетки графита и угля можно объяснить тем, что в кластерах помимо атомов углерода содержатся атомы и других элементов, скорее всего – водорода,

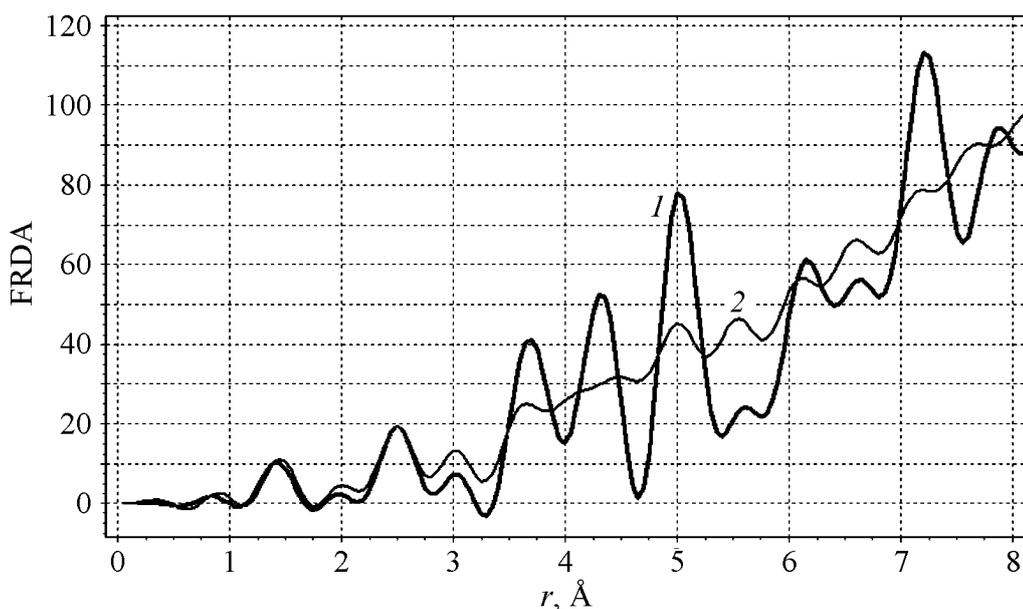


Рис. 8. Полные функции радиального распределения атомов чистого графита (1) и угля марки Т (2)

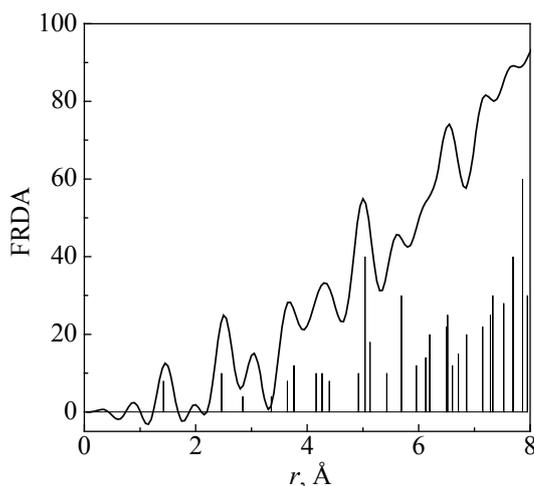


Рис. 9. Полная функция радиального распределения атомов угля марки Т. Вертикальными отрезками показаны координационные сферы графита

поскольку по величине атомной концентрации именно этот компонент в углях всех марок занимает второе место после углерода. Атомная концентрация остальных компонентов, входящих в состав углей, очень мала, чтобы приводить к таким заметным изменениям параметров. Возможно также, что во всех углях, помимо кластеров с упаковкой атомов по типу твердого раствора, содержатся еще и небольшие доли кластеров с иной упаковкой атомов.

Уже отмечалось, что на дифрактограммах всех без исключения углей в диапазоне углов рассеяния от 3 до 7° даже при съемке в молибдено-

вом излучении наблюдается существенное рассеяние, интенсивность которого возрастает с уменьшением угла рассеяния. Упомянулось также бытующее в литературе мнение, что это фон, с чем мы совершенно не согласны. Для выяснения природы данного рассеяния нами были проведены более детальные съемки вблизи первичного пучка в K_{α} -излучении как Mo, так и Co.

Поскольку дифрактограммы снимали на обычных рентгеновских дифрактометрах общего назначения (ДРОН-3), для исключения рассеяния воздухом и влияния «хвостов» первичного пучка предварительно во всем диапазоне

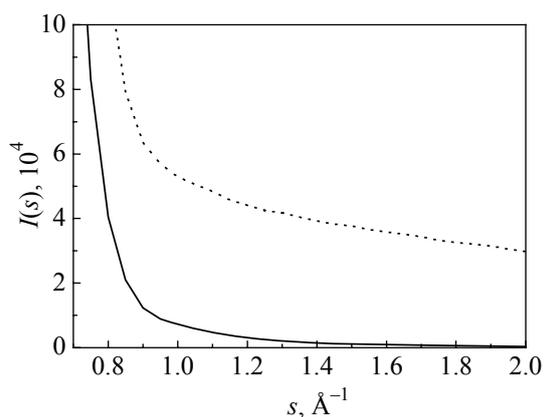


Рис. 10. Фрагмент дифрактограмм вблизи первичного пучка

вектора дифракции измеряли интенсивность рассеяния без образца (рис. 10, сплошная кривая), а затем на образце (пунктирная кривая) и из величины второй вычитали величину первой. На время съемки рассеяния воздухом на пути первичного пучка устанавливали свинцовую ловушку специальной формы, которая полностью поглощала первичный пучок, но не влияла на интенсивность рассеяния. Рис. 10 свидетельствует, что и после вычитания рассеяния воздухом интенсивность в области малых углов остается очень высокой. Более того, на дифрактограммах почти всех марок углей, снятых в $Co K_{\alpha}$ -излучении, вблизи первичного пучка наблюдается четкий максимум (рис. 11).

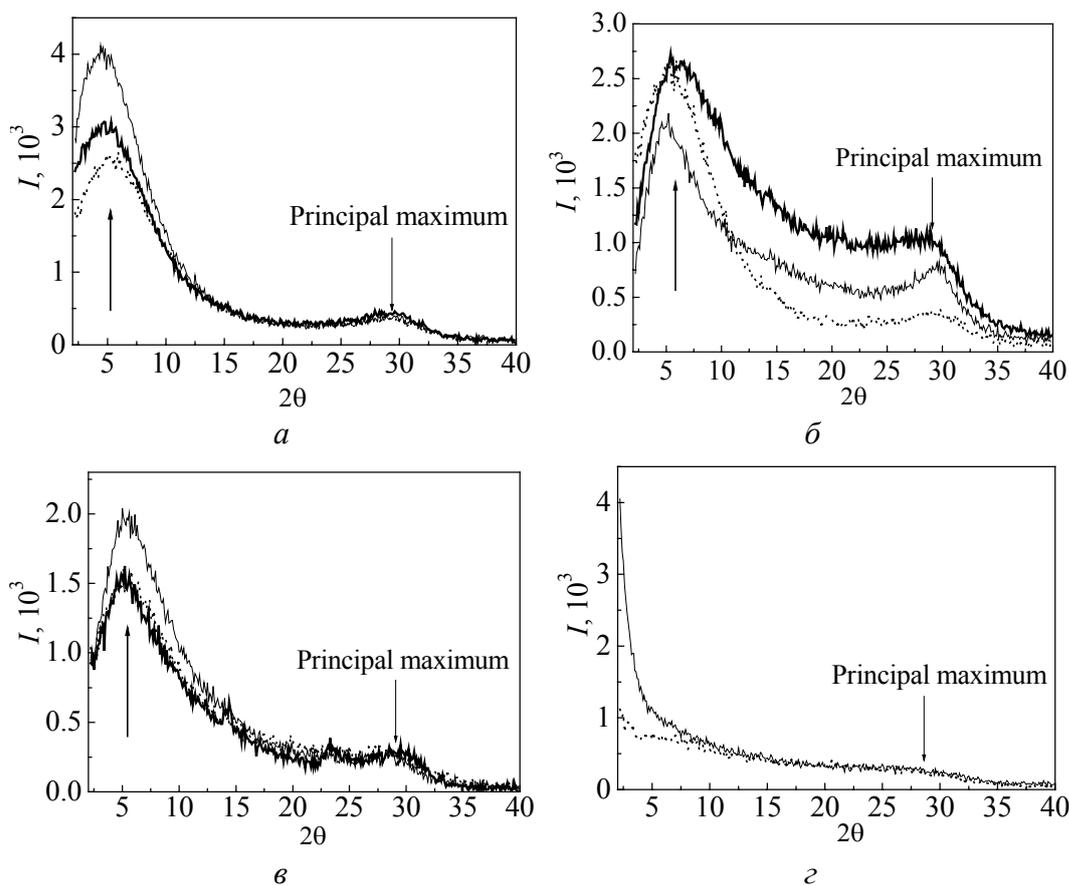


Рис. 11. Фрагменты дифрактограмм, снятые в K_{α} -излучении кобальта, $\lambda = 1.79 \text{ \AA}$: а: — — уголь марки А, $d = 25.7 \text{ \AA}$, ... — 23.0, — — 27.4; б: — — уголь марки Ж, $d = 19.7 \text{ \AA}$, — — уголь ОС, $d = 24.5 \text{ \AA}$, ... — А, $d = 23.0 \text{ \AA}$; в: — — уголь марки К, $d = 22.9 \text{ \AA}$, — — ОС, $d = 22.3 \text{ \AA}$, ... — Т, $d = 23.8 \text{ \AA}$; г: —, ... — уголь марки Д (образцы с разных шахт)

На рис. 11 символом d обозначен размер кластеров, который определялся по уравнению, предложенному А.Ф. Скрышевским [21]:

$$R_1 = \frac{7.73}{S_1}. \quad (10)$$

Следует отметить, что сам А.Ф. Скрышевский использовал это уравнение для определения наиболее вероятного межатомного расстояния r_1 металлических объектов (положение первого максимума на функциях радиального распределения атомов). В некоторых случаях это простое уравнение позволяло по положению первого максимума дифрактограмм определять наиболее вероятное расстояние с достаточно высокой точностью.

Пример удачного применения уравнения (10) приведен на рис. 12. На рис. 12,*а* показан фрагмент структурного фактора, приведено положение первого максимума S_1 и рассчитан размер атомов (усредненный) по методу А.Ф. Скрышевского. На рис. 12,*б* показан фрагмент относительной функции распределения атомов и положение первого максимума r_1 . Расчетное значение r_1 по методу А.Ф. Скрышевского оказалось меньше экспериментального значения всего на 0.003 nm.

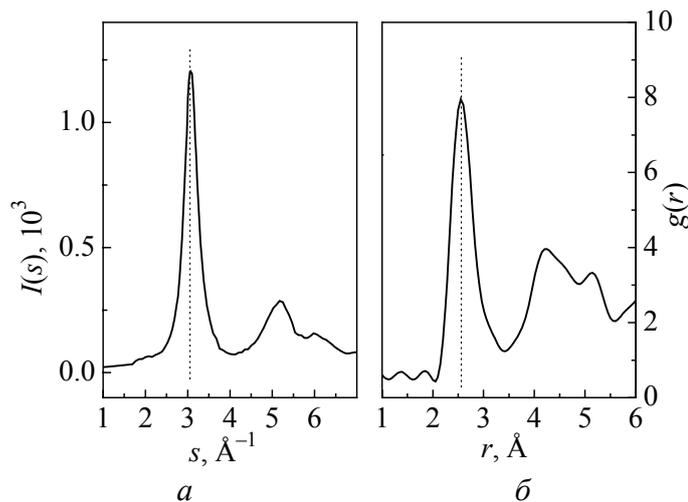


Рис. 12. Функция интенсивности (*а*) и относительная функция распределения (*б*) аморфного сплава $\text{Fe}_{73}\text{Si}_{15.8}\text{B}_{7.2}\text{Cu}_1\text{Nb}_3$: *а* – $s_1 = 3.07 \text{ \AA}^{-1}$, $7.73/3.07 = 2.52 \text{ \AA}$, *б* – $r_1 = 2.55 \text{ \AA}$

Можно ли уравнение (10) использовать в нашем случае и какова при этом будет погрешность определения параметра d , – пока однозначно ответить не представляется возможным. Очевидно, это можно будет оценить лишь после того, как удастся корректно убрать рассеяние, присутствующее на дифрактограммах углей всех марок в области малых значений вектора дифракции.

Такое рассеяние рентгеновского излучения не может являться фоном, как отмечается в большом количестве публикаций. По нашему мнению, оно обусловлено кластерной природой углей. Кластеры можно трактовать как большие молекулы, и тогда становится понятной причина полной изоляции первого максимума функций радиального распределения атомов.

На функциях радиального распределения атомов (см. рис. 4, 8, 9) в области малых расстояний (до первого обособленного максимума) наблюдаются достаточно большие осцилляции, которые, как уже упоминалось, обусловлены

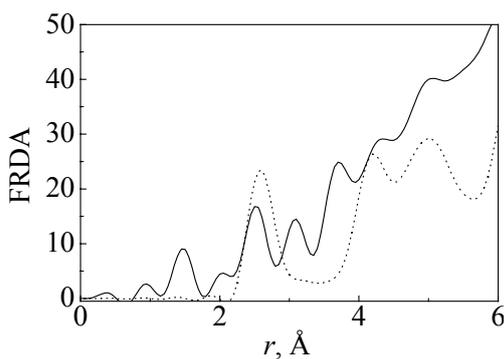


Рис. 13. Фрагменты полных функций радиального распределения атомов: — — уголь марки Ж, ... — $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$

«эффектом обрыва». В случае металлических аморфных материалов ложных осцилляций гораздо меньше (рис. 13).

На самом деле на величину этих осцилляций и их форму оказывает влияние не только «эффект обрыва» (замена бесконечного верхнего предела интегрирования на конечный), но и другие ошибки экспериментальных функций интенсивности. Мы уже останавливались на факторах, влияющих на погрешность экспериментальных функций интенсивности. Результа-

ты исследования углей показали, что существует еще один источник ошибок как на экспериментальных функциях интенсивности, так и на рассчитанных по ним функциях атомного распределения. Этим источником, на наш взгляд, является малоугловое рассеяние (МУР).

В отличие от металлических объектов, в углях МУР распространяется на довольно значительную область вектора дифракции, чем и объясняются особенности дифрактограмм и полных функций радиального распределения атомов. Действительно, полная дифракционная картина состоит из рассеяния на независимом кластере (можно назвать кластерным фактором) с упаковкой атомов по типу кристаллической решетки графита и на совокупности кластеров (МУР). Область вектора дифракции, на которую распространяется кластерный фактор, равна радиусу кластера, а область распространения МУР гораздо меньше. В этой области вектора дифракции интенсивность рассеянного образцом излучения равна аддитивной сумме кластерного фактора и МУР. Это приводит к искажению в данной области вектора дифракции как кластерного фактора, так и МУР. В области вектора дифракции, где уже отсутствует МУР, кластерный фактор не искажается, что можно заметить при внимательном рассмотрении структурных факторов углей марок Ж и А (рис. 14). Оба структурных фактора состоят из двух участков. Одна часть структурных факторов (ближняя к началу координат) осциллирует около горизонтальной линии, тогда как вторая — около наклонной. Приблизительно оба участка разделены на рисунках пунктирными линиями. Об этом же свидетельствуют и данные, приведенные на рис. 15.

Функции интенсивности должны осциллировать около атомного фактора. Это наблюдается для металлического материала, а для угля — нет. В первом случае на дифрактограммах отсутствует малоугловое рассеяние, и поэтому функция интенсивности не искажена, а во втором — из-за наличия МУР функция интенсивности сильно искажена, и значительная ее часть не удовлетворяет отмеченному условию. Это приводит к большим ошибкам и на функциях радиального распределения атомов.

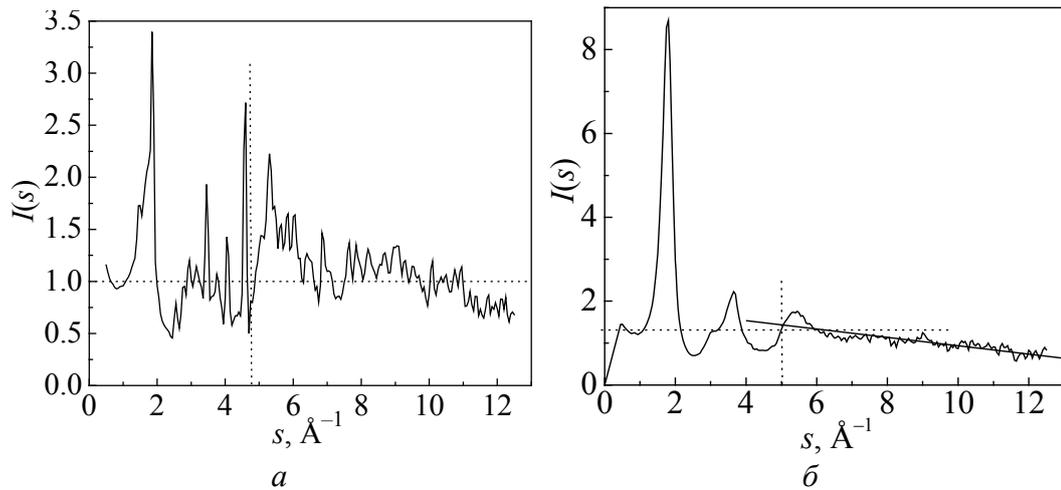


Рис. 14. Структурные факторы углей марок Ж (а) и А (б)

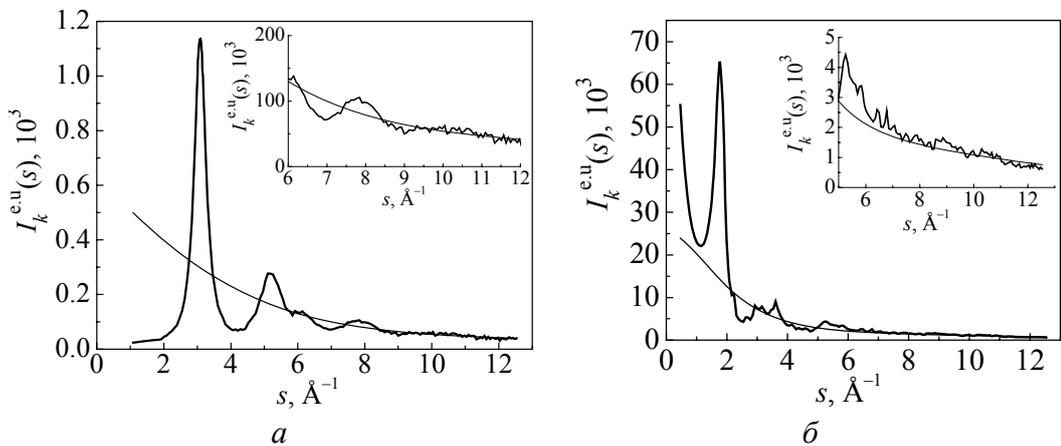


Рис. 15. Функции интенсивности аморфного сплава $Fe_{80}Si_6B_{14}$ (а) и угля марки А шахты 2-2 Бис (пласт h₈, глубина 493 м) (б)

Ввиду сказанного, для получения более надежных функций интенсивности и радиального распределения атомов необходимо найти способ выделения МУР из общей функции интенсивности. Как уже отмечалось, кластеры можно рассматривать как молекулы с большим числом атомов. Поэтому для решения задачи вычитания МУР можно использовать теорию Джеймса о рассеянии когерентного излучения на скоплениях многоатомных молекул.

К сожалению, все наши попытки решить данную задачу пока закончились неудачно. Связано это с тем, что функцию интенсивности рассеяния независимым кластером мы получаем в одном излучении, а полностью малоугловое рассеяние – в другом. Первую функцию мы легко можем привести к электронным единицам, а вторую – нет. Это обстоятельство пока не позволяет осуществить экспериментальную проверку правильности выделения МУР. Работы в этом направлении будут продолжены.

Выводы

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

- основной структурной составляющей углей всех марок являются кластеры с упаковкой атомов по типу решетки графита;
- на дифрактограммах, полученных от углей всех марок, присутствует мощное малоугловое рассеяние рентгеновского излучения, которое распространяется на значительный диапазон вектора дифракции;
- на МУР большинства углей наблюдается четкий максимум, который не только подтверждает достоверность первого вывода, но и свидетельствует, что в углях имеется преимущественный размер кластеров.

Работа выполнена в рамках проекта УНТЦ № 4202.

1. *А.Ф. Луковников, Ю.М. Королев, Г.С. Головин и др.*, Химия твердого топлива № 5, 3 (1996).
2. *Г.Б. Скрипченко*, Химия твердого топлива № 6, 18 (1984).
3. *В.Е. Warren*, Phys. Rev. **59**, 693 (1941).
4. *R.E. Franklin*, Acta Cryst. **3**, 107 (1950).
5. *В.И. Касаточкин, Н.К. Ларина*, Строение и свойства природных углей, Недра, Москва (1975).
6. *В.И. Саранчук, А.Т. Айруни, К.Е. Ковалев*, Надмолекулярная организация, структура и свойства угля, Наукова думка, Киев (1988).
7. *Л.К. Лазаров, Г.К. Ангелова*, Структура и реакции углей, Изд-во Болгарской АН, София (1990).
8. *J.B. Nelson*, Fuel **381**, № 32, 153 (1954).
9. *P.B. Hirsch*, in: Proc. Res. Conf. on Science in Use of Coal, Sheffield (1958), p. 29.
10. *T. Petersen, I. Yarovsky, I. Snook, D.G. McCulloch, G. Opletal*, Carbon **42**, 2457 (2004).
11. *L. Lu, V. Sahajwalla, C. Kong, D. Harris*, Carbon **39**, 1821 (2001).
12. *В.И. Данилов*, Строение и кристаллизация жидкости, Изд-во АН УССР, Киев (1956).
13. *Физика простых жидкостей*, Г. Темперли, Дж. Роулинсон, Дж. Рашбрук (ред.), Мир, Москва (1971).
14. *Я.И. Дутчак*, Рентгенография жидких металлов, Вища школа, Львов (1977).
15. *C.N.J. Wagner, H. Ruppertsberg*, Atomic energy review **1** (1981).
16. *Металлические стекла*, Г. Бек, Г. Гюнтеродт (ред.), Мир, Москва (1988).
17. *А.В. Романова*, в сб.: Металлофизика, Наукова думка, Киев (1971), вып. 36, с. 3–14.
18. *А.С. Лашко*, в сб.: Вопросы физики металлов и металловедения, Изд-во АН УССР, Киев (1955), вып. 6, с. 66–70.
19. *А.В. Романова, А.Г. Ильинский*, Аморфные металлы **22**, № 3, 3 (1987).
20. *А.Г. Ильинский, В.В. Маслов, В.К. Носенко, Г.М. Зелинская, Т.М. Христенко, Ченгдонг Ли*, Металлофиз. новейшие технол. **28**, 1369 (2006).
21. *А.Ф. Скрышевский*, Рентгенография жидкостей, Изд-во Киев. ун-та, Киев (1966).

A.D. Alexeev, G.M. Zelinskaya, A.G. Il'insky, I.G. Kaban, Yu.V. Lepeyeva, G.S. Mogilny, E.V. Ulyanova, A.P. Shpak

ATOMIC STRUCTURE OF FOSSIL COALS

The atomic structure of coals of different types has been investigated by the methods of X-ray diffraction analysis. It is shown that the studied coals are amorphous and microheterogeneous as for distribution of components and packing of atoms. Clusters with the packing of atoms according to the type of graphite lattice are basic structural component of coals of all types. Judging by positions of maxima on full radial distribution functions, clusters contain other components in addition to carbon. Most likely, these components are hydrogen atoms, since just hydrogen occupies the second place in atomic content in coals. Judging by the small-angle scattering, size of clusters is of the order of 2–3 nm.

Fig. 1. Structure factors for A-rank coal. Diffraction patterns are for bulk (1) and thin (2) samples

Fig. 2. Intensity functions for Д-rank coal: a – the intensity is in pulses, $\bar{\sigma}$ – in electron units. Diffraction patterns were taken in different months

Fig. 3. Intensity functions of A- (curve 1), T- (2), Ж- (3), Д- (4) rank coals

Fig. 4. Full functions of the radial distribution of atoms of A- (curve 1), T- (2), Ж- (3), Д- (4) rank coals

Fig. 5. Intensity functions of Ж-rank coal recorded in different seasons: — – 21.07.2004, ... – 25.10.2004

Fig. 6. Intensity functions of the crystalline Ж-rank coal (solid line) and of spectral pure graphite (dotted): a – stretched X -axis, $\bar{\sigma}$ – Y -axis

Fig. 7. Elementary cell of the graphite lattice

Fig. 8. Full functions of the radial distribution of atoms of pure graphite (1) and T-rank coal (2)

Fig. 9. Full functions of the radial distribution of atoms of T-rank coal. Coordination spheres of graphite are shown by vertical lines

Fig. 10. Fragment of the intensity curve near the primary beam

Fig. 11. Fragments of the intensity functions recorded in K_{α} -radiation of cobalt, $\lambda = 1.79 \text{ \AA}$: a : — – A-rank coal, $d = 25.7 \text{ \AA}$, ... – 23.0, — – 27.4; $\bar{\sigma}$: — – Ж-rank coal, $d = 19.7 \text{ \AA}$, — – OC coal, $d = 24.5 \text{ \AA}$, ... – A-rank, $d = 23.0 \text{ \AA}$; ϵ : — – K-rank coal, $d = 22.9 \text{ \AA}$, — – OC coal, $d = 22.3 \text{ \AA}$, ... – T-rank, $d = 23.8 \text{ \AA}$; ϵ : —, ... – Д-rank (samples from different mines)

Fig. 12. Intensity function (a) and relative distribution function ($\bar{\sigma}$) of amorphous alloy $\text{Fe}_{73}\text{Si}_{15.8}\text{B}_{7.2}\text{Cu}_1\text{Nb}_3$: $a - s_1 = 3.07 \text{ \AA}^{-1}$, $7.73/3.07 = 2.52 \text{ \AA}$, $\bar{\sigma} - r_1 = 2.55 \text{ \AA}$

Fig. 13. Fragments of full functions of the radial distribution of atoms: — – Ж-rank coal, ... – $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$

Fig. 14. Structure factors of Ж- (a) and A- ($\bar{\sigma}$) rank coals

Fig. 15. Intensity functions of amorphous alloy $\text{Fe}_{80}\text{Si}_6\text{B}_{14}$ (a) and A-rank coal from the mine 2-2 Bis (seam h₈, depth 493 m) ($\bar{\sigma}$)

PACS: 05.70.Ce, 05.70.Ln, 62.20.Mk

Л.С. Метлов

НЕРАВНОВЕСНАЯ ЭВОЛЮЦИОННАЯ ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕОРИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ

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

Статья поступила в редакцию 28 мая 2008 года

Проведено сравнение кинетических уравнений, полученных в рамках неравновесной эволюционной термодинамики (НЭТ), с кинетическими уравнениями, полученными в рамках ведущих теоретических описаний других авторов (Рыбин, Лихачев и др.) при рассмотрении формирования стационарной зеренной структуры в процессе интенсивной пластической деформации, а также с экспериментальными кинетическими кривыми Рыбина, Фирстова и др.

Введение

Ранее автором была развита теория НЭТ для твердых тел с дефектами [1–5]. Подход базируется на обобщении эволюционных уравнений Ландау на широкий спектр неравновесных параметров физических систем, которые связываются с наличием в твердом теле многоуровневой иерархии структурных дефектов. Система эволюционных уравнений естественным образом сочетается с основными законами термодинамики, что позволяет ввести обобщенное неравновесное стационарное состояние как аналог равновесного и систему неравновесных термодинамических потенциалов [4], которые обобщают систему равновесных термодинамических потенциалов [6] и некоторые виды неравновесных и синергетических потенциалов [7–9]. Теория предназначена для описания широкого круга неравновесных процессов в твердых телах. Она нашла применение для разработки частных моделей различных термодинамических процессов и циклов, таких как мегапластическая деформация (МПД), медленное разрушение квазихрупких тел, гистерезисные явления при γ - ε - и α - ε -фазовых переходах в сплавах железа, автоволновые переходы и колебания в аморфных материалах и т.д.

В настоящее время достигнуто качественное согласие с результатами экспериментальных исследований и другими теоретическими описаниями в части сравнения кинетических и гистерезисных кривых. Однако все ре-

зультаты были получены путем численного интегрирования эволюционных уравнений, аналитические решения которых в рамках НЭТ хотя бы для простейших случаев отсутствовали. В то же время получение аналитического решения эволюционных уравнений, по крайней мере в случае степенных представлений термодинамических потенциалов, не является сложной задачей.

1. Неравновесная эволюционная термодинамика твердых тел

В отличие от других агрегатных состояний твердое тело занимает самый нижний энергетический уровень, когда позиции атомов группируются вблизи равновесных положений. Самому глобальному минимуму энергии твердого тела, состоящего из атомов одного сорта, соответствует такая конфигурация, когда положения всех атомов соответствуют максимально возможному упорядочению (дальний порядок). Подобная идеальная структура возможна только для бесконечного монокристалла при нулевой температуре. Во всех остальных случаях имеются отклонения от идеального расположения, которые можно рассматривать как возбуждения системы. Уже простое тепловое движение является примером такого возбуждения, при котором атомы хоть и отклоняются от положений равновесия, но все же в среднем остаются вблизи них. Второй уровень «возбуждений» твердого тела образуют структурные дефекты. В этом случае атомы далеко уходят от равновесных положений, определяемых кристаллографической симметрией, и образуют следующий уровень равновесных конфигураций. Причем каждый вид дефекта образует свою специфическую равновесную конфигурацию, что фактически порождает многоуровневую организацию твердого тела. Эти отклонения могут быть настолько существенными, что происходит расслоение фазового пространства, когда в функции распределения вероятностей будут формироваться дополнительные пики, приводящие к необходимости прибегнуть для адекватного описания системы к введению таких понятий, как конфигурационная и неравновесная энтропия.

Закон сохранения энергии твердого тела u по внешним и внутренним степеням свободы можно записать в виде

$$du = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}^e + Tds + \tilde{T}\delta\tilde{s} + \sum_{i=1}^N \varphi_i \delta h_i, \quad (1)$$

где σ_{ij} , ε_{ij}^e – соответственно напряжения и упругие деформации; T , s , \tilde{T} , \tilde{s} – равновесная и неравновесная (с тильдой) температура и энтропия; φ_i , h_i – соответственно энергия и плотность дефектов i -типа; N – число типов дефектов твердого тела. Все параметры, входящие в (1), являются наблюдаемыми и измеряемыми величинами. Эволюция неравновесных параметров \tilde{s} и h_i описывается системой эволюционных уравнений в форме

$$\begin{aligned} \tau_{\bar{s}} \frac{\partial \bar{s}}{\partial t} &= \frac{\partial u}{\partial \bar{s}} - \bar{T}, \\ \tau_{h_i} \frac{\partial h_i}{\partial t} &= \frac{\partial u}{\partial h_i} - \varphi_i, \end{aligned} \quad (2)$$

где $\tau_{\bar{s}}$, τ_{h_i} – соответствующие времена релаксации.

Следует отметить, что одновременный учет всех видов дефектов неоправданно усложняет получение обзримых решений. С другой стороны, времена релаксации τ_{h_i} по каждому виду дефекта могут значительно (на порядки) отличаться между собой, образуя иерархию. Причем мелкие дефекты будут иметь времена релаксации существенно меньшие, чем крупные дефекты. Это значит, что для них справедливо адиабатическое приближение, т.е. в ходе эволюции плотности мелких дефектов изменяются настолько быстро, что успевают следовать за медленным изменением плотности самого крупного дефекта. В этом случае из уравнений (2) необходимо в явном виде рассматривать только уравнение для самого крупного дефекта, плотность которого меняется наиболее существенно в том или ином конкретном процессе.

В зависимости от стадии деформационного процесса этим самым крупным дефектом могут быть: а) дислокации на 1-й стадии деформирования, б) скопления дислокаций и дислокационные сетки на 2-й и 3-й стадиях деформирования и в) дислокационные стенки и высокоугловые границы зерен на 4-й и 5-й стадиях деформирования (согласно классификации Г.А. Малыгина [10]). Поэтому на стадии развитой МПД основным видом дефекта будут высокоугловые границы зерен. В свое время еще В.А. Лихачев предлагал рассматривать внутренние границы (и высоко-, и малоугловые) как самостоятельный вид дефекта [11]. Он построил для этих границ на базе теории дислокаций Сомилианы микромеханику планарных дефектов, которая учитывает детальное равновесие каждой отдельной границы и действующие на нее силы со стороны других типов дефектов и внешних напряжений. В то же время статистические свойства ансамбля границ В.А. Лихачев не рассматривал.

Система уравнений (2) при известной зависимости энергии от равно- и неравновесных параметров и при известных их начальных значениях позволяет определить эволюцию системы в любой другой момент времени. Однако получение явной зависимости энергии от параметров состояния системы – одна из самых трудных задач физики и термодинамики. Самым простым способом ее решения является представление этой зависимости в виде некоторого степенного ряда по независимым параметрам задачи и экспериментальное определение коэффициентов разложения. Следует отметить, что практически все известные теоретические решения ограничиваются такими степенными приближениями, причем, как правило, только до второй степени.

2. Одноуровневое степенное приближение. Аналитическое решение

Рассмотрим наиболее простой вариант общей проблемы моделирования МПД, когда из всех типов неравновесных параметров учитывается только один тип – граница зерна, а из равновесных параметров – только упругие деформации (или напряжения). Тогда разложение свободной энергии, вплоть до четвертых степеней плотности границ зерен, будет иметь вид [5]:

$$u = u_0 + \varphi_0 h - \frac{1}{2} \varphi_1 h^2 + \frac{1}{3} \varphi_2 h^3 - \frac{1}{4} \varphi_3 h^4 + \dots, \quad (3)$$

где $\varphi_0, \varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ – коэффициенты разложения, h – плотность (общая площадь) границ зерен. Следует обратить внимание на то важное обстоятельство, что мера дефектности, принятая здесь, является скалярной величиной, в то время как планарные дефекты имеют векторную направленность (нормаль к границе зерна). Однако границы зерен всегда замкнутые, поэтому при усреднении, в первом приближении суммарный вектор границы обращается в нуль. Вследствие этого векторные свойства границы в статистическом смысле будут слабо выражены. Аналогичная ситуация имеет место в теории дислокаций. Дислокации – это ярко выраженные тензорные объекты, но многими работами показано, что коллективные свойства дислокаций, самоорганизация их в дефекты более крупного масштабного уровня зависят от их скалярной плотности (см. аналогичное определение (1) в [12]).

Зависимость коэффициентов разложения от упругих деформаций имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} u_0 &= \frac{1}{2} \lambda (\varepsilon_{ii}^e)^2 + \mu (\varepsilon_{ij}^e)^2, \\ \varphi_0 &= \varphi_0^* + g \varepsilon_{ii}^e + \frac{1}{2} \bar{\lambda} (\varepsilon_{ii}^e)^2 + \bar{\mu} (\varepsilon_{ij}^e)^2, \\ \varphi_1 &= \varphi_1^* + e \varepsilon_{ii}^e, \end{aligned} \quad (4)$$

где $\varepsilon_{ii}^e, (\varepsilon_{ij}^e)^2 \equiv \varepsilon_{ij}^e \varepsilon_{ji}^e$ – первый и второй инварианты тензора деформаций.

Экстремумы внутренней энергии определяются из решения кубического уравнения

$$\tau_h \frac{\partial u}{\partial h} = \varphi_0 - \varphi_1 h + \varphi_2 h^2 - \varphi_3 h^3 = 0, \quad (5)$$

которое в общем случае имеет три различных корня: $h_1 \leq h_2 \leq h_3$. Типичный график внутренней энергии приведен на рис. 1, из которого видно, что h_1 и h_3 соответствуют левому и правому экстремумам, а h_2 – минимуму или энергетическому барьеру, разделяющему устойчивые стационарные точки в максимумах. Из простого сопоставления (2) и (5) следует, что стационарная точка уравнения (2) не совпадает ни с одним из экстремумов внутренней энергии. Однако переопределением постоянной φ_0 на новое значение, равное $\varphi_0 - \varphi$, можно добиться такого совпадения. В этом случае эволюционное уравнение (2) можно записать в явном виде:

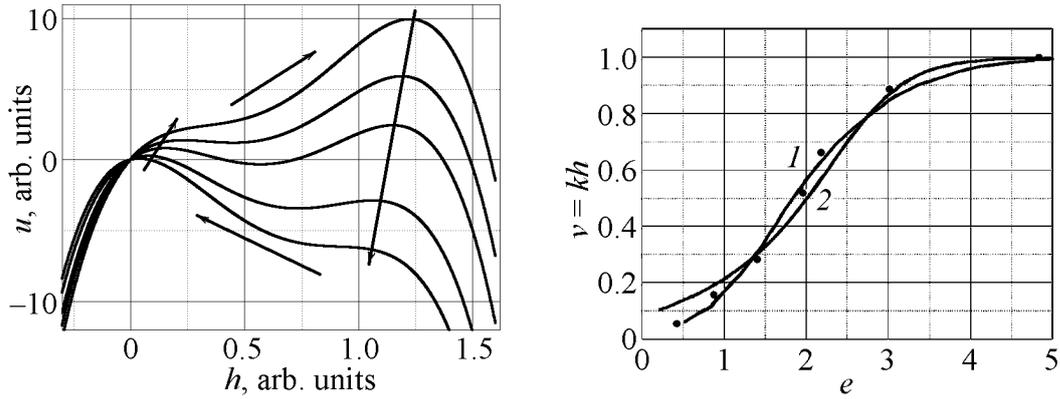


Рис. 1. Графики внутренней энергии при постоянных значениях управляющего параметра ε_{ij}^e . Стрелками указаны пути возможной эволюции системы

Рис. 2. Кинетические кривые формирования стационарной структуры: 1 – полученная в рамках дисклинационной модели [13], 2 – в рамках НЭТ; кружочками обозначены экспериментальные значения

$$\tau_h \frac{\partial h}{\partial t} = -\varphi_3 (h - h_1)(h - h_2)(h - h_3). \quad (6)$$

Это дифференциальное уравнение с разделяющимися переменными

$$\frac{dh}{(h - h_1)(h - h_2)(h - h_3)} = -\frac{dt}{\tau_h}, \quad (7)$$

которое сравнительно легко может быть решено. Из всей совокупности решений будем интересоваться только теми, которые описывают переход из первой устойчивой стационарной точки h_1 во вторую h_2 в тот момент, когда исчезает барьер, разделяющий устойчивые состояния, т.е. когда выполняется условие $h_1 = h_2$ (слияние левого максимума и минимума). Общее решение для этого случая будет иметь вид

$$\frac{h + h_3 - 2h_1}{h - h_1} + \ln \left(\frac{h - h_3}{C(h - h_1)} \right) = -\frac{t}{\tau_h} (h_3 - h_1)^2. \quad (8)$$

Константу интегрирования C определим из начального условия, полагая, что в начальный момент времени $t = 0$ выполняется условие $h = h_1 + \varepsilon$, где ε – некоторое малое возмущение, смещающее начальное состояние системы из точки неустойчивого равновесия. Тогда

$$\frac{t}{\tau_h} (h_3 - h_1)^2 = \frac{h_3 - h_1 + \varepsilon}{\varepsilon} - \frac{h + h_3 - 2h_1}{h - h_1} + \ln \left(\frac{(h_3 - h_1 - \varepsilon)(h - h_1)}{\varepsilon(h_3 - h)} \right). \quad (9)$$

Соответствующая кинетическая кривая (рис. 2, кривая 2) построена при значениях параметров $h_1 = h_2 = 0.3$, $h_3 = 1$, $\varepsilon = 0.1$. Для сравнения на том же рисунке представлена теоретическая кинетическая кривая, заимствованная из

работы В.В. Рыбина (см. рис. 8 в [13]) и рассчитанная в соответствии с кинетическим уравнением, записанным в виде

$$\frac{dv}{de} = \kappa(1-v)(e-e_0), \quad (10)$$

где v – доля охваченного фрагментацией объема (играет ту же роль, что h в описании НЭТ), e – пластические деформации, которые играют здесь роль физического времени (мертвое время); e_0 – предельная деформация, при которой начинается процесс фрагментации. Стационарная точка уравнения $v = 1$ строго привязана к формированию предельной структуры и не допускает иных решений и возможности влияния на данный процесс других механизмов релаксации. Кинетические кривые, построенные в соответствии с этим уравнением, тем не менее хорошо описывают экспериментальные результаты (рис. 2, кривая 1). Сравнение обеих теоретических кривых показывает их неплохое качественное согласие, а заодно и неплохое соответствие с экспериментальными данными.

В то же время общий вид кинетических уравнений (5) и (6), представленных здесь в рамках двухмодового (два максимума внутренней энергии) одноуровневого приближения, существенно отличается от кинетического уравнения (10), равно как и их решения (сравните решение (8) и (9) с соответствующим решением (26) в [13]). Поскольку последнее решение [13] получено из простых эвристических соображений и хорошо согласуется с экспериментальными данными, имеет смысл получить его в рамках НЭТ.

3. Двухуровневое одномодовое приближение

В отличие от (6) кинетическое уравнение (10) имеет только одно стационарное решение. Эволюция системы, однако, начинается не в любой момент времени, а в строго определенный, который задается началом формирования сильноразориентированных границ. Моделирование до этого момента вовсе не предусматривается. Можно считать, что мода $h = h_1$, полученная в рамках двухмодовой НЭТ, описывает именно эволюцию системы до начала интенсивной фрагментации материала. Начало этой стадии соответствует достижению управляющим параметром ε_{ij}^e критического значения, при котором $h = h_1 = h_2$, и дальнейшая эволюция протекает скачкообразно по сценарию фазового перехода 1-го рода. Экспериментальное подтверждение такого сценария МПД приведено в работе С.А. Фирстова [14], что подробно проанализировано [15,16].

В уравнении (10) слагаемые с положительными знаками описывают источники дисклинаций (т.е. фактически границ), с отрицательными знаками – стоки дисклинаций (фактически процессы аннигиляции границ). Согласно уравнению (10) эти процессы идут в каждый момент времени с одной и той же скоростью, но величина последней увеличивается с ростом «мертвого времени» e . Фактически в кинетическое уравнение (10) введена явная зави-

симось от времени. Такую зависимость в уравнениях НЭТ можно ввести, например, через законы упрочнения, которые в эффективной форме отражают влияние на эволюцию границ эволюции дефектов более глубоких структурных уровней, например дислокаций. В данном случае плотность дислокаций является адиабатическим параметром, который в каждый момент времени успевает принимать равновесное значение, но величина этого равновесного значения меняется вместе с эволюцией основного дефекта. Поэтому, чтобы получить уравнения эволюции в форме (10), из системы уравнений НЭТ в форме (2) необходимо явно учесть эволюцию двух структурных уровней. Учтем их, оставив в разложении внутренней энергии только квадратичные вклады:

$$\begin{aligned}\tau_h \frac{\partial h}{\partial t} &= \varphi_0 - \varphi_1 h + \phi \tilde{h}, \\ \tau_{\tilde{h}} \frac{\partial \tilde{h}}{\partial t} &= \tilde{\varphi}_0 - \tilde{\varphi}_1 \tilde{h} + \phi h.\end{aligned}\tag{11}$$

Здесь все величины, относящиеся к дислокациям, помечены тильдой. Последние слагаемые описывают взаимное влияние различных уровней. Поскольку согласно адиабатической гипотезе справедливо условие $\tau_{\tilde{h}} \ll \tau_h$, равновесное значение плотности дислокаций определится из условия стационарности второго уравнения (11):

$$\tilde{h} = \frac{1}{\tilde{\varphi}_1} (\tilde{\varphi}_0 + \phi h).\tag{12}$$

Это стационарное значение можно использовать, чтобы исключить плотность дислокаций из первого уравнения (11):

$$\tau_h \frac{\partial h}{\partial t} = \varphi_0 - \varphi_1 h + \frac{\phi}{\tilde{\varphi}_1} (\tilde{\varphi}_0 + \phi h) = \varphi_0^{\text{eff}} - \varphi_1^{\text{eff}} h.\tag{13}$$

Отсюда следует, что учет дислокаций в адиабатическом приближении привел только к перенормировке постоянных теории. С одной стороны, это подтверждает исходный тезис НЭТ о возможности учета влияния всех нижних структурных уровней через коэффициенты теории, а с другой стороны, не позволяет достигнуть поставленной цели – получить уравнение (10). Рассмотрим следующий уровень приближения, а именно будем полагать, что правая часть второго уравнения (11) не равна строго нулю, а равна некоторой малой постоянной величине ε , которая как от параметра зависит от h (квазиадиабатическое приближение):

$$\tilde{\varphi}_0 - \tilde{\varphi}_1 \tilde{h} + \phi h = \varepsilon.\tag{14}$$

Интегрируя второе уравнение, получим

$$\tilde{h} = \frac{1}{\tau_{\tilde{h}}} \varepsilon t + \frac{1}{\tilde{\varphi}_1} (\tilde{\varphi}_0 + \phi h).\tag{15}$$

Подставляя это соотношение в первое уравнение (11) и принимая $\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 h$, находим

$$\tau_h \frac{\partial h}{\partial t} = \varphi_0^{\text{eff}} - \varphi_1^{\text{eff}} h + \frac{\phi}{\tau_{\tilde{h}}} \varepsilon_0 t - \frac{\phi}{\tau_{\tilde{h}}} \varepsilon_1 h t. \quad (16)$$

Полагая формально $h = v/k$ и $t = e/V$, а также $\varphi_0^{\text{eff}} = -\kappa \tau_h e_0 V/k$, $\varphi_1^{\text{eff}} = -\kappa \tau_h e_0 V$, $\varepsilon_0 = \kappa \tau_h \tau_{\tilde{h}} V^2/k\phi$, $\varepsilon_1 = -\kappa \tau_h \tau_{\tilde{h}} V^2/\phi$, получим кинетическое уравнение (10), которое для сопоставимости можно записать в развернутом виде:

$$\frac{1}{\kappa} \frac{dv}{de} = -e_0 + e_0 v + e - ve. \quad (17)$$

Отметим, что первые два слагаемых в (16) и (17) имеют противоположные знаки. Первое слагаемое в (17) следует понимать как аннигиляцию границ, протекающую «сама по себе» с постоянной скоростью. Второе слагаемое описывает генерацию границ, причем скорость генерации тем выше, чем больше границ (или фрагментов) уже имеется в твердом теле. Учитывая, что величина $e_0 \approx 0.2$ [13], можно утверждать, что вклад первых двух слагаемых в кинетику фрагментации будет мал. Фактически он сведется к сдвигу вправо всей кинетической кривой на рис. 2 на величину 0.2. Тогда основную нагрузку будут нести последние два слагаемых, знаки которых согласуются со знаками соответствующих слагаемых в (16).

Сопоставляя кинетическое уравнение (16) с его двухмодовым аналогом (5), можно утверждать, что первые два слагаемых в (16) «пытаются» сформировать стационарное состояние, соответствующее левому максимуму внутренней энергии в двухмодовом представлении. Однако благодаря ведущему вкладу дислокационной подсистемы они не успевают этого сделать, и система сразу начинает формировать стационарное состояние, соответствующее правому максимуму внутренней энергии в двухмодовом представлении (см. рис. 1).

Заключение

Таким образом, впервые в рамках неравновесной эволюционной термодинамики двухмодового представления получено аналитическое решение кинетического уравнения фрагментации зеренной структуры металла в процессе мегапластической деформации. В двухуровневом одномодовом представлении проведено сравнение с теоретическими результатами дисклинационной теории. Сравнение показывает хорошее качественное и количественное соответствие результатов, полученных в обоих теоретических подходах, и хорошее совпадение с экспериментальными данными. Решение, найденное в адиабатическом приближении, подтвердило ранее выдвигаемый тезис НЭТ о том, что вклад более глубоких структурных уровней можно учитывать эффективными константами теории.

1. *Л.С. Метлов*, Металлофиз. новейшие техн. **29**, 335 (2007).
2. *Л.С. Метлов*, ДРМ № 2, 40 (2007).
3. *Л.С. Метлов*, ФТВД **17**, № 3, 75 (2007).
4. *Л.С. Метлов*, Вісник Донецького університету, Сер. А: Природничі науки, вип. 1, 167 (2007).
5. *L.S. Metlov*, Preprint: № 0711.0399, New York, ArXiv (cond-mat), 2007 (<http://arxiv.org/abs/cond-mat/0711.0399>).
6. *И.П. Базаров*, Термодинамика, Высшая школа, Москва (1991).
7. *В.Е. Панин, В.Е. Егорушкин, Ю.А. Хог, Т.В. Елсукова*, Изв. вуз. Физика **25**, № 12, 5 (1982).
8. *Структурные уровни пластической деформации и разрушения*, В.Е. Панин (ред.), Наука, Новосибирск (1990).
9. *А.И. Олемской, А.В. Хоменко*, Синергетика конденсированной среды, СумГУ, Сумы (2002).
10. *Г.А. Малыгин*, ФТТ **44**, 1979 (2002).
11. *В.А. Лихачев*, Изв. вузов. Физика **25**, № 6, 83 (1982).
12. *Н.А. Конева*, Соросовский образовательный журнал № 6, 99 (1996).
13. *В.В. Рыбин*, Изв. вузов. Физика **34**, № 3, 7 (1991).
14. *С.А. Фирстов, Н.И. Даниленко, В.И. Копылов, Ю.Н. Подрезов*, Изв. вузов. Физика **45**, № 3, 41 (2002).
15. *А.М. Глезер*, Изв. РАН. Сер. физ. **71**, № 12, 7 (2007).
16. *Л.С. Метлов*, Вісник Донецького університету, Сер. А: Природничі науки, вип. 1, 250 (2008).

L.S. Metlov

NONEQUILIBRIUM EVOLUTION THERMODYNAMICS. THEORY AND EXPERIMENT

The comparison between kinetic equations for the formation of stationary structures during severe plastic deformation deduced in the framework of nonequilibrium evolution thermodynamics (NET) and those obtained in the framework of leading theoretical descriptions by another authors (Rybin, Likhachev et al.) is conducted. The comparison with experimental kinetic curves (Rybin, Firstov) is conducted too.

Fig. 1. Graphs of the internal energy at constant control parameter ε_{ij}^e . The arrows point ways of possible system evolution

Fig. 2. Kinetic curves for stationary state formation: 1 – derived in the framework of disclination model [13], 2 – the same in the framework of NET; experimental data are pointed by circles

PACS: 41.20.Jb

И.Р. Венгеров

ДИФфуЗИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ В НЕОДНОРОДНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

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

Статья поступила в редакцию 16 мая 2008 года

Для неоднородных в пространстве (с зависящими от координат ε , μ , σ) и во времени ($\varepsilon = \varepsilon(t)$, $\mu = \mu(t)$, $\sigma = \sigma(t$)) одномерных электромагнитных полей получены диффузионные и телеграфные уравнения, ранее известные только для однородных сред. Выведены уравнения полей для случаев нелинейности и слабой нелокальности (квазилокальности) систем.

1. Введение

Исторически сложившаяся парадигма теории электромагнитных полей в сплошных средах является, фактически, таковой для электромагнитных волн [1–3]. В сложных системах (композитах, гетероструктурах, непрерывно- и слоисто-неоднородных) с отличной от нуля проводимостью электромагнитные поля (ЭМП) должны описываться следующими из уравнений Максвелла диффузионными (при пренебрежении током смещения по сравнению с током проводимости) или телеграфными уравнениями (при учете обеих проводимостей) [4,5]. Моделей этого типа мало, для неоднородных, нестационарных, нелинейных и квазилокальных (слабонелокальных) систем они отсутствуют.

В последнее время все большую роль начинают играть неоднородные твердотельные структуры, которые, в частности, могут быть созданы с помощью высоких давлений. Адекватное описание процессов распространения ЭМП в таких сложных системах заключается в построении и исследовании математических моделей – краевых задач для диффузионных и телеграфных уравнений для полей \mathbf{H} и \mathbf{E} .

В настоящей работе на основе уравнений Максвелла выводятся одномерные уравнения для \mathbf{H} и \mathbf{E} в неоднородных (пространственно и во времени – нестационарных), нелинейных и квазилокальных системах.

2. Пространственно-неоднородные системы

Система уравнений Максвелла и уравнений состояния в отсутствие сторонних токов и зарядов имеет вид (в гауссовой системе) [5]:

$$\operatorname{rot}\mathbf{H} = \frac{4\pi}{c}\sigma\mathbf{E} + \frac{1}{c}\frac{\partial\mathbf{D}}{\partial t}, \quad \operatorname{div}\mathbf{B} = 0, \quad (1)$$

$$\operatorname{rot}\mathbf{E} = -\frac{\partial\mathbf{B}}{\partial t}, \quad \operatorname{div}\mathbf{D} = 0, \quad (2)$$

$$\mathbf{B} = \mu\mathbf{H}, \quad \mathbf{D} = \varepsilon\mathbf{E}. \quad (3)$$

В (1)–(3) использованы общепринятые обозначения. В одномерном случае, когда $\mathbf{H} = \mathbf{H}(x, t)$, $\mathbf{E} = \mathbf{E}(x, t)$, $\partial_y = \partial_z = 0$, эти уравнения можно записать в виде

$$-\frac{\partial H_z}{\partial x} = \frac{4\pi}{c}\sigma E_y + \frac{1}{c}\frac{\partial(\varepsilon E_y)}{\partial t}, \quad \frac{\partial E_z}{\partial x} = \frac{1}{c}\frac{\partial(\mu H_y)}{\partial t}, \quad (4)$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial x} = \frac{4\pi}{c}\sigma E_z + \frac{1}{c}\frac{\partial(\varepsilon E_z)}{\partial t}, \quad \frac{\partial E_y}{\partial x} = -\frac{1}{c}\frac{\partial(\mu H_z)}{\partial t}. \quad (5)$$

Рассмотрим непрерывно-неоднородные системы, для которых $\varepsilon = \varepsilon(x)$, $\mu = \mu(x)$, $\sigma = \sigma(x)$ – дифференцируемые функции. Исключая из (4), (5) H_y и H_z , находим:

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} = \frac{4\pi\sigma(x)\mu(x)}{c^2}\frac{\partial E_y}{\partial t} + \frac{\varepsilon(x)\mu(x)}{c^2}\frac{\partial^2 E_y}{\partial t^2} + \left(\frac{1}{\mu}\frac{d\mu}{dx}\right)\frac{\partial E_y}{\partial x}, \quad (6)$$

$$\frac{\partial^2 E_z}{\partial x^2} = \frac{4\pi\sigma(x)\mu(x)}{c^2}\frac{\partial E_z}{\partial t} + \frac{\varepsilon(x)\mu(x)}{c^2}\frac{\partial^2 E_z}{\partial t^2} + \left(\frac{1}{\mu}\frac{d\mu}{dx}\right)\frac{\partial E_z}{\partial x}. \quad (7)$$

Уравнения (6) и (7) для E_y и E_z идентичные, «расщепленные» и содержат «конвективные» члены $\sim \partial E_i/\partial x$ ($i = y, z$). В отличие от них уравнения для H_y и H_z не «расщепляются»: в уравнения для H_y входят члены $(4\pi d\sigma/cdx)E_z$ и $(d\varepsilon/cdx)\partial E_z/\partial t$, а в уравнения для H_z – аналогичные члены с E_y . Поэтому при решении конкретных задач целесообразно исходить из (6), (7), а H_y и H_z находить из вторых уравнений (4), (5).

В случае слоисто-неоднородных систем, когда $\varepsilon(x)$, $\mu(x)$, $\sigma(x)$ – кусочно-постоянные функции, уравнения (6), (7) радикально упрощаются (члены с $d\mu/\mu dx$ выпадают) и переходят в телеграфные уравнения с постоянными коэффициентами.

3. Нестационарные системы

Пусть $\varepsilon = \varepsilon(t)$, $\mu = \mu(t)$ – непрерывные, дважды дифференцируемые по t функции времени, а $\sigma = \sigma(t)$ – однократно (по крайней мере) дифференцируемая. Учитывая это в (4), (5), дифференцируя первое из уравнений (4) по x и исключая E_y с помощью второго уравнения (5), получаем:

$$\frac{\partial^2 H_z}{\partial x^2} = \Psi_0(t)H_z + \Psi_1(t)\frac{\partial H_z}{\partial t} + \Psi_2(t)\frac{\partial^2 H_z}{\partial t^2}, \quad (8)$$

где

$$\Psi_0(t) = \frac{4\pi\sigma(t)\dot{\mu}(t)}{c^2} + \frac{\dot{\varepsilon}(t)\dot{\mu}(t)}{c^2} + \frac{\varepsilon(t)\ddot{\mu}(t)}{c^2},$$

$$\Psi_1(t) = \frac{4\pi\sigma(t)\mu(t)}{c^2} + 2\frac{\varepsilon(t)\dot{\mu}(t)}{c^2} + \frac{\mu(t)\dot{\varepsilon}(t)}{c^2}, \quad \Psi_2(t) = \frac{\varepsilon(t)\mu(t)}{c^2}, \quad (9)$$

а точка над функцией обозначает дифференцирование ее по t . Уравнение для H_y , имеет такой же вид, а для E_y, E_z аналогичным образом из (4), (5) находим:

$$\frac{\partial^2 E_i}{\partial x^2} = \phi_0(t)E_i + \phi_1(t)\frac{\partial E_i}{\partial t} + \phi_2(t)\frac{\partial^2 E_i}{\partial t^2}, \quad i = y, z, \quad (10)$$

где

$$\begin{aligned} \phi_0(t) &= \frac{4\pi}{c^2}(\mu(t)\dot{\sigma}(t) + \sigma(t)\dot{\mu}(t)) + \frac{\dot{\varepsilon}(t)\dot{\mu}(t)}{c^2} + \frac{\mu(t)\ddot{\varepsilon}(t)}{c^2}, \\ \phi_1(t) &= \frac{4\pi}{c^2}\mu(t)\sigma(t) + 2\frac{\mu(t)\dot{\varepsilon}(t)}{c^2} + \frac{\varepsilon(t)\dot{\mu}(t)}{c^2}, \quad \phi_2(t) = \Psi_2(t) = \frac{\varepsilon(t)\mu(t)}{c^2}. \end{aligned} \quad (11)$$

Уравнения (8) и (10) при постоянных параметрах ($\varepsilon, \mu, \sigma = \text{const}$) также переходят в «канонические» телеграфные уравнения, становящиеся, в свою очередь, диффузионными при элиминации тока смещения (что формализуется условием $\varepsilon = 0$).

4. Нелинейные системы

В сильных полях $\varepsilon = \varepsilon(|\mathbf{E}|)$, $\mu = \mu(|\mathbf{H}|)$, $\sigma = \sigma(|\mathbf{E}|)$ и система уравнений Максвелла становится нелинейной [5,6]. Случай одновременной зависимости всех параметров от величин полей ведет к весьма сложным, трудно реализуемым даже численно, моделям, поэтому ограничимся рассмотрением хорошо проводящей среды, током смещения в которой можно пренебречь.

Рассмотрим случаи: 1) $\sigma = \text{const}$, $\mu = \mu(|\mathbf{H}|)$; 2) $\sigma = \sigma(|\mathbf{E}|)$, $\mu = \text{const}$. В первом случае из (4), (5) получаем:

$$\frac{\partial^2 H_i}{\partial x^2} = \frac{4\pi\sigma}{c^2} F_\mu(|\mathbf{H}|, H_i) \frac{\partial H_i}{\partial t}, \quad F_\mu(|\mathbf{H}|, H_i) = \mu(|\mathbf{H}|) + \frac{d\mu}{d|\mathbf{H}|} \frac{\partial |\mathbf{H}|}{\partial H_i} H_i, \quad (12)$$

где $i = y, z$. Для E_i ($i = y, z$) уравнения более сложны, чем (12), потому что для их определения целесообразен подход, рекомендованный для нахождения H_i в неоднородных системах.

Во втором случае аналогично получаем:

$$\frac{\partial^2 E_i}{\partial x^2} = \frac{4\pi\mu}{c^2} F_\sigma(|\mathbf{E}|, E_i) \frac{\partial E_i}{\partial t}, \quad F_\sigma(|\mathbf{E}|, E_i) = \sigma(|\mathbf{E}|) + \frac{d\sigma}{d|\mathbf{E}|} \frac{\partial |\mathbf{E}|}{\partial E_i} E_i, \quad (13)$$

где $i = y, z$. Здесь, напротив, более просты уравнения для E_i (13), а компоненты \mathbf{H} лучше находить из уравнений (4), (5).

5. Квазилокальные (слабонелокальные) системы

Нелокальные модели ЭМП в сегнетоэлектриках, ферромагнетиках, сверхпроводниках рекомендуется строить на основе линейных уравнений Максвелла и нелокальных (содержащих интегральные операторы) уравне-

ний состояния [7]. Рассмотрим, полагая $\mu = \text{const}$ и следуя [7], случай пространственной нелокальности закона Ома и временной – связи \mathbf{D} с \mathbf{E} :

$$\mathbf{j}(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} K_j(|x-x'|) \mathbf{E}(x', t) dx', \quad \mathbf{D}(x, t) = \int_0^t K_D(t-t') \mathbf{E}(x, t') dt'. \quad (14)$$

Здесь K_j, K_D – ядра интегральных операторов, определяемых микроскопической теорией или экспериментом. В последнем случае гораздо легче найти первые моменты ядер – постоянные параметры, определяющие связи (14) приближенно. Если считать обычные, локальные соотношения первым приближением в (14), то во втором приближении эти уравнения дают:

$$j_i(x, t) = \sigma_0 E_i(x, t) + \sigma_2 \frac{\partial^2 E_i}{\partial x^2}, \quad i = y, z, \quad \sigma_0, \sigma_2 = \text{const}, \quad (15)$$

$$D_i(x, t) = \varepsilon_0 E_i(x, t) + \varepsilon_1 \frac{\partial E_i}{\partial t}, \quad i = y, z, \quad \varepsilon_0, \varepsilon_1 = \text{const}. \quad (16)$$

Здесь ε_0, σ_0 – нулевые, ε_1 – первый, σ_2 – второй моменты ядер K_j и K_D .

Подставляя (15), (16) в (4), (5) и исключая описанным ранее способом компоненты электрического поля, для компонент магнитного находим:

$$\frac{\partial^2 H_i}{\partial x^2} = \frac{4\pi\sigma_0\mu}{c^2} \frac{\partial H_i}{\partial t} + \frac{\varepsilon_0\mu}{c_2} \frac{\partial^2 H_i}{\partial t^2} + \frac{4\pi\sigma_2\mu}{c_2} \frac{\partial^3 H_i}{\partial t \partial x^2} + \frac{\varepsilon_1\mu}{c_2} \frac{\partial^3 H_i}{\partial t^3}, \quad (17)$$

где $i = y, z$. Уравнения для E_y, E_z совпадают с (17), которое описывает слабую нелокальность (квазилокальное второе приближение). При элиминации нелокальности ($\varepsilon_1 = \sigma_2 = 0$) (17) переходит в «каноническое» телеграфное уравнение.

6. Выводы

К настоящему моменту нет моделей диффузионного (неволнового) распространения электромагнитных полей в сложных твердотельных системах. Их построение и исследование возможно на основе краевых задач для уравнений диффузии и телеграфных уравнений. Эти уравнения для неоднородных, нестационарных, нелинейных и слабонелокальных (квазилокальных) систем получены в настоящей работе. Построенные нами соотношения в предельных случаях переходят в известные из литературы уравнения.

1. В.М. Дуков, Электродинамика. (История и методология макроскопической электродинамики), Высшая школа, Москва (1975).
2. Г.А. Гринберг, Избранные вопросы математической теории электрических и магнитных полей, Изд-во АН СССР, Москва–Ленинград (1948).
3. Р. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сэндс, Фейнмановские лекции по физике, Вып. 6. Электродинамика, Мир, Москва (1966).

4. *В.Г. Левич*, Курс теоретической физики, Т. 1, Наука, Москва (1969).
5. *Л.Д. Ландау, Е.М. Лившиц*, Электродинамика сплошных сред, Наука, Москва (1982).
6. *Л.А. Бессонов*, Теоретические основы электродинамики. Электромагнитное поле, Высшая школа, Москва (1986).
7. *А.А. Власов*, Макроскопическая электродинамика, Гостехтеориздат, Москва (1955).

I.R. Vengerov

DIFFUSION OF ELECTROMAGNETIC FIELDS IN NONUNIFORM SOLIDS

Diffusion and telegraph equations known till now solely for homogeneous media have been derived for space- (ϵ -, μ -, σ -dependent) and time- ($\epsilon = \epsilon(t)$, $\mu = \mu(t)$, $\sigma = \sigma(t)$) non-uniform one-dimensional electromagnetic fields. Field equations have been also obtained for nonlinear systems and those of low nonlocality

PACS: 71.20.Tx, 73.22.-f

В.Г. Бутько, А.А. Гусев, Т.Н. Шевцова

ВЛИЯНИЕ СВЕРХВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ ТИПА «КРЕСЛО» (3,3)

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

Статья поступила в редакцию 20 мая 2008 года

Методами теории функционала плотности проведены расчеты электронных свойств углеродной нанотрубки типа «кресло» (3,3) при различных степенях сжатия вдоль оси. Изменения зонной структуры исследуемой нанотрубки при повышении давления носят нетривиальный характер – запрещенная щель вначале увеличивается, а затем уменьшается. При осевом сжатии на 17.25% происходит переход в металлическое состояние.

Углеродные нанотрубки, открытые Иджимой в 1991 г. [1], продолжают вызывать повышенный интерес. Он обусловлен и миниатюрными размерами этих нанотрубок, и их уникальными физико-химическими характеристиками [2,3]. В зависимости от геометрии отдельная нанотрубка может обладать свойствами либо металлического проводника, либо полупроводника с различной шириной запрещенной зоны. Необычные свойства углеродных нанотрубок составляют основу для множества направлений их прикладного использования, что требует исследования данных структур в экстремальных условиях, одними из которых и являются высокие давления. В результате сжатия могут изменяться такие характеристики электронной структуры нанотрубок, как концентрация носителей, ширина запрещенной зоны, проводимость. Использование техники высоких давлений для интеркаляции металлов в углеродные матрицы позволяет получать новые материалы и т.д.

Рассмотрим влияние давления на электронную структуру на примере углеродной нанотрубки типа «кресло» (3,3). Напомним, что идеальная однослойная нанотрубка представляет собой свернутую в цилиндр графитовую плоскость. Свойства нанотрубки определяются хиральностью, зависящей от угла ориентации графитовой плоскости относительно оси нанотрубки. Хиральность последней обозначается набором символов (m, n) , указывающих координаты шестиугольника, который в результате сворачивания плоскости должен совместиться с началом координат.

Чаще всего нанотрубки рассматриваются в одномерном приближении [4,5]. При этом пренебрегается «эффектом кривизны» [6], который для узких нанот-

рубков, однако, становится существенным. С этим связана необходимость проведения для таких нанотрубок расчетов в трех измерениях. Подробности нашей модели, как и особенности нанотрубок типа «кресло», описаны в работе [7].

Электронную структуру нанотрубок рассчитывали в рамках теории функционала плотности неэмпирическим методом LAPW (линеаризованных присоединенных плоских волн) – пакет WIEN2k [8]. Для обменно-корреляционного потенциала использовали обобщенное градиентное приближение (GGA – generalized gradient approximation) в виде, предложенном Perdew–Burke–Ernzerhof [9]. Интегрирование выполняли методом тетраэдров [10] для 120 точек в неприводимой части зоны Бриллюэна. Используемый максимальный волновой вектор в наборе плоских волн соответствует энергии 25 Ry. В результате проведения самосогласованных расчетов находили полную энергию системы, а затем рассчитывали зонную структуру соединения, плотность электронных состояний и т.д. Кроме того, при всех степенях сжатия проводили оптимизацию позиций атомов углерода. Расстояние между трубками выбирали равным 4.6 Å согласно [7], где показано, что взаимодействие между углеродными нанотрубками на таком расстоянии становится пренебрежимо мало. Гексагональная элементарная ячейка нанотрубки (3,3) содержит 12 атомов углерода, пространственная группа кристалла $P63/m$.

Совершенство структуры и сила химической связи между атомами углерода, составляющими нанотрубку, позволяют ей иметь высокие прочностные характеристики. Эксперименты, подтвержденные теоретическими расчетами, показывают предельно высокое значение модуля Юнга (1–1.25 ТПа) [11–13]. Поэтому уже небольшое сжатие соответствует высокому давлению. Оценка при 6%-ном сжатии вдоль оси нанотрубки, предполагающая еще применимость закона Гука, дает значение давления примерно в 1.1 Mbar.

Мы провели пять самосогласованных неэмпирических расчетов для различных степеней сжатия. Таблица содержит полученные при этом оптимизированные

Таблица

Оптимизированные структурные и энергетические параметры неэмпирических расчетов

C/C_0	R	d_1	d_2	E_g	ΔU
	Å			eV	
1	2.108	1.442	1.431	0.16	–
0.94	2.130	1.443	1.380	0.10	1.34
0.88	2.156	1.434	1.341	0.17	5.60
0.85	2.172	1.432	1.323	0.41	9.16
0.8275	2.186	1.431	1.310	–	12.49

Примечание. C , C_0 – длина периода вдоль оси нанотрубки соответственно под воздействием и в отсутствие давления, $C_0 = 2.45$ Å; R – средний радиус нанотрубки; d_1 – длина связи С–С между ближайшими атомами углерода, перпендикулярная оси нанотрубки; d_2 – длина иных связей; E_g – ширина запрещенной зоны; ΔU – разница полных энергий в расчете на одну элементарную ячейку сжатого состояния и исходного (первая строчка).

структурные данные и важнейшие энергетические характеристики. Видно, что при увеличении сжатия происходит структурная перестройка (естественно, при сохранении первоначальной симметрии): радиус нанотрубки существенно растет, длина связи d_1 практически не меняется, а длина связи d_2 значительно уменьшается.

Большие значения ΔU показывают, что для достижения таких сжатий необходимо приложить огромные (в районе 10 Mbar и выше) давления. Необычно и поведение запрещенной щели: вначале она уменьшается с 0.17 до 0.10 eV, затем увеличивается до 0.41 eV, а при максимальном давлении исчезает. Более наглядно этот процесс представлен на рис. 1, где приведены зонные структуры для всех рассматриваемых случаев. Без давления (рис. 1,а) углеродная нанотрубка (3,3) представляет собой полупроводник с прямой

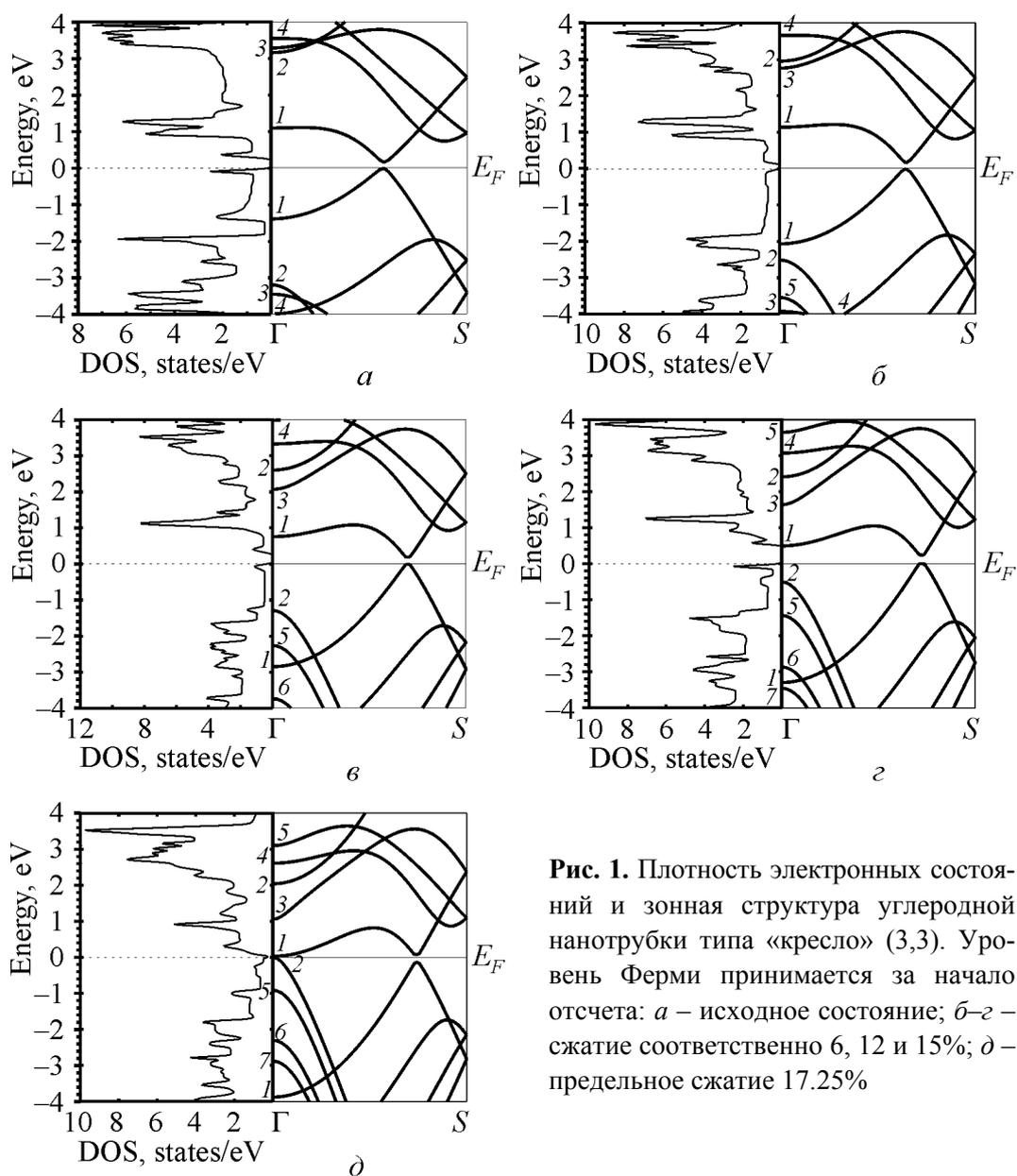


Рис. 1. Плотность электронных состояний и зонная структура углеродной нанотрубки типа «кресло» (3,3). Уровень Ферми принимается за начало отсчета: а – исходное состояние; б–г – сжатие соответственно 6, 12 и 15%; д – предельное сжатие 17.25%

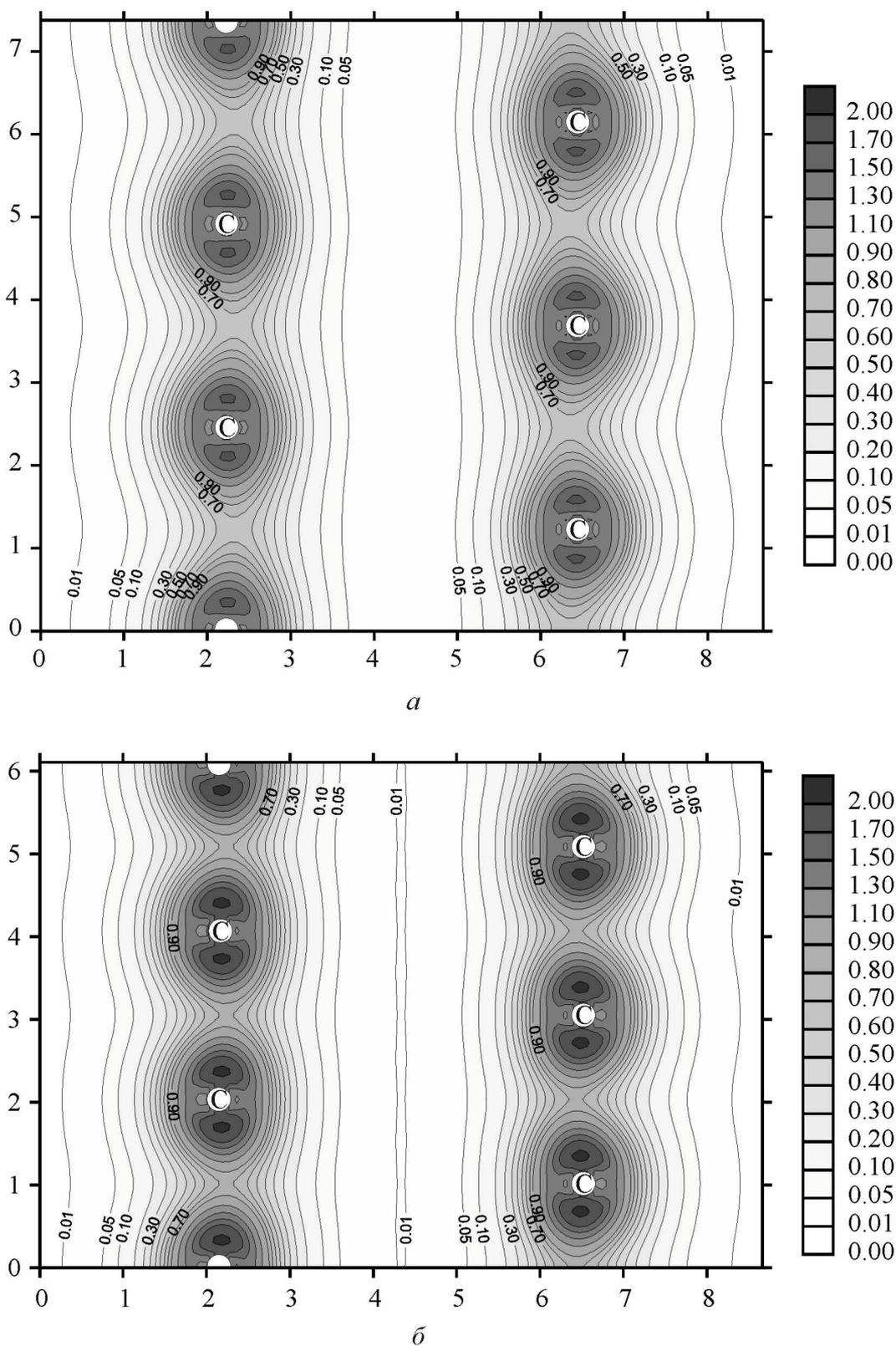


Рис. 2. Распределение электронной плотности (в единицах $e/\text{Å}^3$) углеродной нанотрубки типа «кресло» (3,3). Вертикальный разрез: *a* – исходное состояние; *б* – предельно сжатое

запрещенной щелью, лежащей на линии $\Gamma-S$ (на расстоянии 0.44 ее длины). При сжатии вдоль оси нанотрубки (рис. 1,б-г) значения запрещенной щели изменяются и она перемещается на 0.14 длины $\Gamma-S$ ближе к точке S . При этом значения энергетических зон в точке S остаются почти неизменными и порядок зон сохраняется прежним. В точке же Γ при сжатии взаиморасположение некоторых зон меняется. Часть зон поднимается (2-я и 5-я валентные), другие опускаются (1-я валентная, 1-я и 3-я зоны проводимости). Появляются зоны, в основном валентные, которых ранее не было в этих энергетических пределах. В области максимального давления потолок валентной зоны и дно зоны проводимости перемещаются в точку Γ и при сжатии, равном 17.25%, запрещенная щель исчезает. На уровне Ферми плотность электронных состояний не нулевая и равна 0.32 states/eV. Заметим, что щель между 1-й валентной зоной и 1-й зоной проводимости, с которой ранее связывалась запрещенная полоса, сохраняется.

Несмотря на огромные давления и связанное с этим кардинальное изменение электронного спектра, карты электронной плотности (рис. 2) в исходном и предельно сжатом состояниях отличаются несущественно. Вырастают значения на непрерывной линии, равной электронной плотности, с 0.6 до 0.8 $e/\text{\AA}^3$, во втором случае появляется область низкой (меньше 0.01 $e/\text{\AA}^3$) электронной плотности вдоль оси нанотрубки.

Таким образом, показано, что приложение высоких давлений ведет к изменению типа проводимости нанотрубки (3,3). В дальнейшем предполагается изучить влияние осевого высокого давления на состояния других углеродных нанотрубок, а также исследовать случай поперечного сжатия жгута нанотрубок.

1. *S. Iijima*, Nature (London) **354**, 56 (1991).
2. *А.В. Елецкий*, УФН **174**, 1191 (2004).
3. *R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus*, Physical Properties of Carbon Nanotubes, Imperial College Press, London (1998).
4. *F. Bogar, J.W. Mintmire, F. Bartha, T. Mexo, C. Van Alsenoy*, Phys. Rev. **B72**, 085452 (2005).
5. *I. Cabria, J.W. Mintmire, C.T. White*, Phys. Rev. **B67**, 121406 (2003).
6. *V. Popov*, New J. Phys. **6**, 1 (2004).
7. *В.Г. Бутько, А.А. Гусев, Т.Н. Шевцова*, ФТВД **17**, № 4, 58 (2007).
8. *P. Blaha, K. Schwarz, P.I. Sorantin, S.B. Trickey*, Comp. Phys. Commun. **59**, 399 (1990).
9. *J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof*, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
10. *P.E. Blöchl, O. Jepsen, O.K. Andersen*, Phys. Rev. **B49**, 16223 (1994).
11. *J.P. Salvetat et al.*, Adv. Mater. **11**, 161 (1999).
12. *Jean-Paul Salvetat, G. Andrew D. Briggs, Jean-Marc Bonard, Revathi R. Bacsa, Andrzej J. Kulik, Thomas Stöckli, Nancy A. Burnham, László Forró*, Phys. Rev. Lett. **82**, 944 (1999).
13. *C. Ctoze et al.*, Synthetic Met. **103**, 2500 (1999).

V.G. But'ko, A.A. Gusev, T.N. Shevtsova

INFLUENCE OF SUPERHIGH PRESSURE ON ELECTRONIC
STRUCTURE OF CARBON NANOTUBE
OF THE «ARMCHAIR» (3,3) TYPE

Methods of the density functional theory have been used to calculate the electronic properties of carbon nanotube of the «armchair» (3,3) type under compression along the axis. Nontrivial changes in the nanotube band structure with pressure increase are observed: first, the forbidden gap increases, then it decreases. Transition to metallic state occurs at a 17.25% axial compression.

Fig. 1. The electron state density and band structure of carbon nanotube of the «armchair» (3,3) type. The Fermi level is taken for the reference point: a – initial state; b – 6, 12 and 15% compression, respectively; c – ultimate compression of 17.25%

Fig. 2. Electron density distribution (in $e/\text{\AA}^3$ units) for carbon nanotube of the «armchair» (3,3) type. Vertical cut: a – initial state; b – state of ultimate compression

PACS: 75.10.-b, 75.25.+z, 75.30.Gw, 75.40.Cx, 75.50.Ee

А.В. Журавлев, А.И. Пузыня

ИНДУЦИРОВАННЫЙ ГИДРОСТАТИЧЕСКИМ ДАВЛЕНИЕМ СЛАБЫЙ
ФЕРРОМАГНЕТИЗМ В РОМБИЧЕСКОМ АНТИФЕРРОМАГНЕТИКЕ
(C₂H₅NH₃)₂CuCl₄

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

Статья поступила в редакцию 20 ноября 2007 года

Исследованы полевые и угловые зависимости магнитной восприимчивости (C₂H₅NH₃)₂CuCl₄ при гидростатических давлениях до 1.0 GPa. Показано, что появление слабого ферромагнетизма связано с изменением основного состояния антиферромагнетика под воздействием гидростатического давления.

1. Введение

Слоистые комплексные соединения алкиламиновой группы на основе хлорида меди (C_nH_{2n+1}NH₃)₂CuCl₄ (n = 1–10) при низких температурах являются квазидвумерными магнетиками с колоссальным преобладанием внутривещного обменного взаимодействия над межподрешеточным [1–3]. Уникальное сочетание характеристик соединений (C_nH_{2n+1}NH₃)₂CuCl₄, а также возможность управлять их магнитными характеристиками путем замещения органических радикалов позволяют считать их природными аналогами широко исследуемых в настоящее время синтетических антиферромагнетиков (synthetic antiferromagnets) [4].

Объект экспериментального изучения данной работы – соединение (C₂H₅NH₃)₂CuCl₄ (тетрахлоркупроат этиламмония) – может считаться модельным антиферромагнетиком с взаимодействием Дзялошинского (ВД) (температура Нееля T_N = 10.2 К, пространственная группа D_{2h}¹⁵, эффективные поля внутри- и межподрешеточного обменных взаимодействий – соответственно 510 кОе и 800 Ое [3,5 и библиография в них]). В течение ряда последних лет исследования этого антиферромагнетика связаны с рядом новых эффектов и фазовых переходов. Предсказание внутренних локализованных наномасштабных мод спин-волнового резонанса [6] получило экспериментальное подтверждение при изучении именно (C₂H₅NH₃)₂CuCl₄ [7]. При

высоком всестороннем сжатии в этом кристалле обнаружен индуцированный давлением переход полупроводник–изолятор, сопровождающийся изменением структуры кристалла и природы магнитного упорядочения [8]. Установлен двухмасштабный характер эволюции магнитной системы антиферромагнетика в области спин-флоп перехода, что показано в экспериментальных исследованиях магнитной восприимчивости кристалла [9,10].

Тетрахлоркупроат этиламмония является антиферромагнетиком с ВД ($DM_0 = 119$ Ое [5], где D – константа ВД, M_0 – намагниченность одной подрешетки). В антиферромагнетиках, симметрия которых допускает наличие ВД, последнее связывает компоненты векторов намагниченности и антиферромагнетизма вдоль двух определенных осей. Для $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$ – это направления \mathbf{b} и \mathbf{c} . Как следствие, при $D \neq 0$ векторы намагниченностей подрешеток эволюционируют в пространстве даже в тех случаях, когда при $D = 0$ они изменяются строго в плоскости [11].

В $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$ наблюдается индуцированное давлением изменение основного состояния антиферромагнетика [12,13]. Показано, что направление легкого намагничивания при низких давлениях параллельно оси a кристалла (рис. 1,а) [3,5,12,13], при давлениях выше 0.6–0.7 ГПа – ориентировано вдоль оси \mathbf{b} (рис. 1,б) [12,13]. Ориентация вектора антиферромагнетизма вдоль оси \mathbf{b} вызывает при наличии ВД появление слабого ферромагнетизма вдоль c -оси (переход типа Морина) уже в нулевом магнитном поле [12]. Такой переход впервые наблюдался в гематите при изменении температуры [11]. В экспериментальных исследованиях намагниченности и рассеяния нейтронов на монокристаллах $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$ [14] обнаружено появление слабого ферромагнетизма вдоль направления \mathbf{c} при давлениях выше 0.7 ГПа.

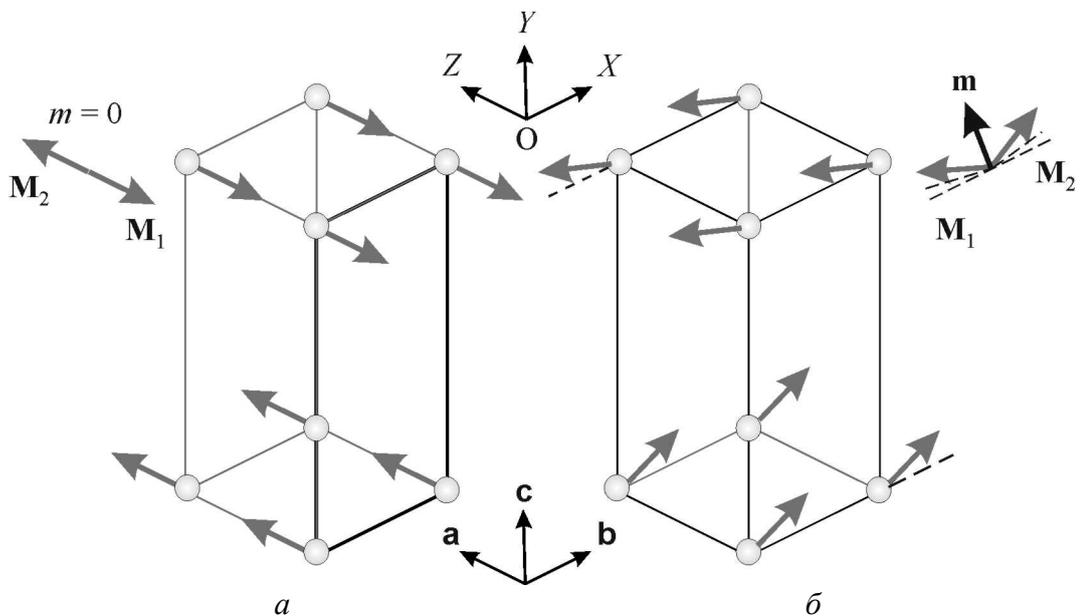


Рис. 1. Магнитные структуры $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$: а – $P < 0.6$ ГПа, $m = 0$; б – $P > 0.7$ ГПа, $\mathbf{m} \parallel \mathbf{c}$. Обозначены только ионы меди

При обсуждении результатов авторы [14] не анализируют влияние на магнитную систему антисимметричных взаимодействий (даже на качественном уровне) и не рассматривают возможность изменения характера анизотропии магнитной системы.

Целью данной работы является теоретическое и экспериментальное изучение основного состояния ромбического антиферромагнетика с ВД, а также особенностей его спиновой переориентации в условиях всестороннего сжатия. Задача более подробного, чем в [12,13], исследования эволюции спиновой системы под воздействием гидростатического давления возникла в связи с некоторым несоответствием в интерпретации результатов [12–14]. В рамках феноменологической теории с учетом анизотропии второго и четвертого порядков, а также ВД выражение для свободной энергии согласно [12] сведено к функционалу, корректно описывающему эволюцию основного состояния $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$. Экспериментальные исследования параллельной и перпендикулярной восприимчивостей в интервале давлений 0–1 ГПа позволили однозначно описать эволюцию магнитных моментов подрешеток под влиянием гидростатического давления до 1.0 ГПа в монокристаллах $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$.

2. Теоретическая часть

Для анализа магнитных свойств двухподрешеточного антиферромагнетика $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ в феноменологической теории в пренебрежении парапроцессом для плотности свободной энергии достаточно сохранить следующие члены [12]:

$$w/M_0^2 = 2J'm^2 + K_x l_x^2 + K'_x m_x^2 + K_y l_y^2 + K_{2x} l_x^4 + D(m_x l_y - m_y l_x) + D'(m_x l_y + m_y l_x) - 2\mathbf{H}\mathbf{m}, \quad (1)$$

где \mathbf{H} – напряженность магнитного поля; $\mathbf{m} = \frac{1}{2}(\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2)/2M_0$ – вектор суммарной намагниченности; $\mathbf{l} = \frac{1}{2}(\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2)/2M_0$ – вектор антиферромагнетизма; $M_0 = |\mathbf{M}_i|$ – намагниченность насыщения (\mathbf{M}_i – намагниченность подрешеток, $i = 1, 2$); индексы z , x и y определяют проекции векторов \mathbf{m} и \mathbf{l} на кристаллографические оси a , b и c ; J' – константа межподрешеточного обменного взаимодействия; K_x , K_y , K'_x и D' – константы анизотропии II порядка; K_{2x} – константа анизотропии IV порядка. В $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ на фоне слабой анизотропии в плоскости XOZ (ab) имеет место сильная анизотропия в плоскостях ZOY и XOY (a – ось легкого намагничивания, b – ось промежуточной анизотропии). Учитывая это, придем к обычному для данного класса магнетиков соотношению:

$$J' \gg K_x, K_y, K'_x, K_{2x}, D, D'.$$

В [12] выражение для свободной энергии магнитной системы сведено к эффективному функционалу для компонент вектора антиферромагнетизма \mathbf{l} , анализ которого позволил определить возможные основные состояния. Из трех состояний с различной ориентацией вектора \mathbf{l} : $\mathbf{l} \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{m} = 0$; $\mathbf{l} \parallel \mathbf{b}$, $\mathbf{m} \parallel \mathbf{c}$; и $\mathbf{l} \parallel \mathbf{c}$, $\mathbf{m} \parallel \mathbf{b}$ первое состояние является чисто антиферромагнитным, а два остальных – слабоферромагнитными. Анализ энергии (1) [12] показывает, что основное состояние антиферромагнетика определяется единственной константой эффективной анизотропии

$$\kappa = K_x + K_{2x} - \frac{(D+D')^2}{2J' - K_x}. \quad (2)$$

Если $\kappa > 0$, легкой осью является направление \mathbf{a} , т.е. вектор антиферромагнетизма \mathbf{l} параллелен \mathbf{a} , что в $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ наблюдается при $P = 0$ [3,12]. При значении магнитного поля, параллельного \mathbf{a} :

$$H_{\text{sf}} = M_0 \sqrt{J'\kappa} \quad (3)$$

происходит фазовый переход I рода в состояние с $\mathbf{l} \parallel \mathbf{b}$ – так называемый спин-флоп переход. При этом вследствие ориентации вектора антиферромагнетизма вдоль b появляется подкос магнитных моментов к оси c . В $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ в поле $\cong H_{\text{sf}}$ в спин-флоп фазе магнитные моменты подрешеток отклонены от плоскости ab на угол 5.37° [5], что дает суммарную намагниченность вдоль оси c около $0.1M_0$. С дальнейшим увеличением магнитного поля магнитные моменты подрешеток подгибаются к оси a , так что вектор \mathbf{l} укорачивается, а \mathbf{m} растет. В поле

$$\frac{H_{Ea}}{M_0} = J' - K'_x + \frac{(D+D')^2}{2J - K_x} \quad (4)$$

длина вектора \mathbf{l} достигает нулевого значения – происходит фазовый переход II рода в состояние с $\mathbf{l} = 0$, $|\mathbf{m}| = 1$, $\mathbf{m} \parallel \mathbf{a}$ (так называемый спин-флип переход). Для магнитного поля, ориентированного вдоль \mathbf{b} , эволюция магнитных моментов подрешеток осуществляется иначе. С увеличением магнитного поля вектор \mathbf{l} , оставаясь перпендикулярным \mathbf{b} , плавно разворачивается в плоскости ac до тех пор, пока в поле

$$\frac{H_{Eb}}{M_0} = J' + K'_x - \frac{(D+D')^2}{K_y} \quad (5)$$

не достигнет ориентации, перпендикулярной изначальной. То есть происходит фазовый переход II рода в состояние с $\mathbf{l} \parallel \mathbf{c}$, $\mathbf{m} = 1$, $\mathbf{m} \parallel \mathbf{b}$.

В случае $\kappa < 0$ основным является слабоферромагнитное состояние антиферромагнетика. Эволюция такой системы в магнитном поле качественно отличается от предыдущего случая. При $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ происходит плавная переориентация с уменьшением угла раствора магнитных моментов подрешеток

вплоть до их схлопывания в поле H_{E_a} . Спиновая переориентация (спин-флоп переход) теперь реализуется в магнитном поле, параллельном оси \mathbf{b} , и отсутствует при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$. Фазовый переход типа Морина сопровождается изменением знака константы анизотропии k [11]. При изначально положительной k коллинеарный антиферромагнетик ($\mathbf{l} \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{m} = 0$) переходит в слабый ферромагнетик ($\mathbf{l} \parallel \mathbf{b}$, $\mathbf{m} \parallel \mathbf{c}$).

3. Эксперимент

Экспериментальные исследования дифференциальной магнитной восприимчивости проводили на трех образцах грубо эллипсоидальной формы размерами около $3 \times 3 \times 1$ mm. Для каждого давления при температуре 4.2 К исследованы полевые зависимости восприимчивости при различных ориентациях магнитного поля. Вектор \mathbf{H} отклонялся от оси OZ (a -ось) под различными углами ψ в интервале $0-90^\circ$ в плоскости XOZ (ab). Измерения проводили индукционным методом для двух диагональных компонент тензора восприимчивости χ на частоте 207 Hz при ориентации магнитного поля, изменяющейся в плоскости XOZ . Для исследований параллельной восприимчивости (χ_{zz} при $P = 0$) и модуляционная, и измерительная катушки ориентированы вдоль оси OZ , а для перпендикулярной – вдоль OX с точностью $\pm 0.3^\circ$. При нулевом давлении и температуре 4.2 К для максимума восприимчивости в окрестности спин-флоп перехода соотношение сигнал-шум в разных экспериментах изменялось от 50 до 100. Давление в автономной камере типа «цилиндр–поршень» измеряли по температуре сверхпроводящего перехода индия с погрешностью ± 0.02 GPa. Величину поля спин-переориентационного перехода H_{sf} определяли по положению максимумов на полевых зависимостях дифференциальной магнитной восприимчивости: $\chi_{ii}(H)$ ($i = x, z$) [3,10].

Характер и эволюция линий магнитных фазовых переходов II рода и при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ (4), и при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ (5) подробно исследованы ранее [12,13,15]. Для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$ в окрестности $2JM_0$ происходит фазовый переход II рода из спин-флоп фазы в состояние с параллельной ориентацией моментов подрешеток, а для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ – в малоугловую конфигурацию (в последнем случае из-за ВД магнитные моменты подрешеток при $H > H_{E_b}$ стремятся к параллельной ориентации асимптотически с $H \rightarrow \infty$). С повышением давления H_{E_a} и H_{E_b} растут практически линейно во всем интервале (0–1.0 GPa) измерений [12,13,15].

При низких гидростатических давлениях в магнитном поле, параллельном оси a , в области 0–(~300) Oe наблюдается спин-переориентационный переход I рода (спин-флоп переход). Характер и особенности изменения магнитных моментов подрешеток в изменяющемся магнитном поле, отклоняющемся от оси легкого намагничивания к оси промежуточной анизотропии, в отсутствие давления исследованы экспериментально и теоретически [9,10]. Здесь и далее под измерениями в наклонном магнитном поле будет

подразумеваться именно такая геометрия эксперимента. Эволюция магнитной системы антиферромагнетика в наклонном поле в области фазового перехода имеет некоторые специфические особенности, более отчетливо проявляющиеся на полевых зависимостях перпендикулярной магнитной восприимчивости и менее отчетливо – для параллельной восприимчивости. При небольших разориентациях магнитного поля относительно оси легкого намагничивания ($\psi \ll \kappa$) зависимости $\chi_{zz}(H)$ и $\chi_{xx}(H)$ в области спиновой переориентации несколько отличаются, но в обоих случаях это – интенсивный пик с максимумом в поле спин-флоп перехода (H_{sf}) [3,5,10] (рис. 2,а, кривая 1). При увеличении отклонения \mathbf{H} от оси OZ пиковые значения восприимчивости уменьшаются, хотя характер эволюции полевых зависимостей качественно не изменяется (рис. 2,а, кривая 2). Дальнейшее изменение ориентации магнитного поля выводит антиферромагнетик за пределы угловой области существования фазового перехода I рода ($\psi > \kappa$). Для параллельной восприимчивости это не приводит к радикальному изменению вида полевых зависимостей, в то время как линии $\chi_{xx}(H)$ изменяются принципиально: исходные пики восприимчивости сменяют зависимости с двумя максимумами и минимумом в центре (рис. 2,а, кривая 4).

Угловая вариация зависимостей $\chi_{ii}(H)$ в наклонном поле с ростом степени гидростатического сжатия становится все более плавной. В интервале давлений 0.6–0.7 GPa изменение восприимчивости как по величине, так и по направлению поля на уровне указанных аппаратурных погрешностей отсутствует. Резкое уширение угловых зависимостей $\chi_{ii}(H)$ в области $P \rightarrow 0.6$ GPa свидетельствует о практически полной изотропии магнитной системы в плоскости XOZ [13].

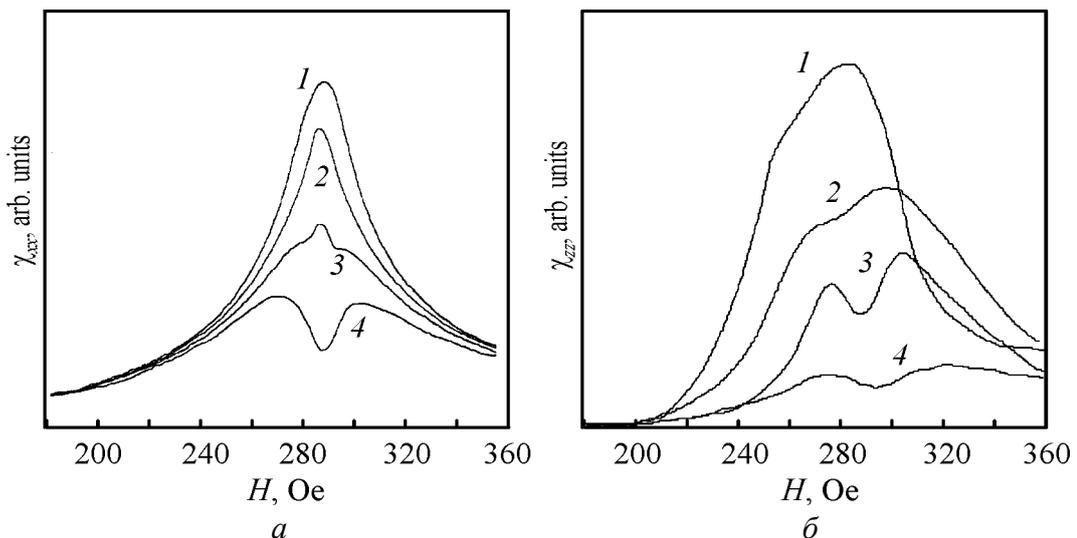


Рис. 2. Полевые зависимости компонент тензора магнитной восприимчивости $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$ при $T = 4.2$ К, $P = 0$ (а) и $P = 1.0$ GPa (б). Угол отклонения магнитного поля от оси OZ (оси a кристалла) ψ , deg: а: 1 – 0, 2 – 2, 3 – 3, 4 – 4; б: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 15, 4 – 18

В области давлений выше 0.7 GPa на полевых и угловых зависимостях восприимчивости вновь появляются максимумы, но только лишь при ориентациях магнитного поля вблизи направления **b**. Для $P \cong 0.7$ GPa обнаруженные максимумы имеют очень низкую амплитуду и чрезвычайно уширены. С повышением давления вплоть до 1 GPa максимальные значения $\chi_{ii}(H)$ (**H** || **b**) растут, а их угловые зависимости в наклонном поле обостряются (рис. 2,б).

При **H** || **a** наблюдается монотонное, практически линейное изменение восприимчивости, что свидетельствует об отсутствии магнитных фазовых переходов вплоть до полей $\cong H_{E_i}$.

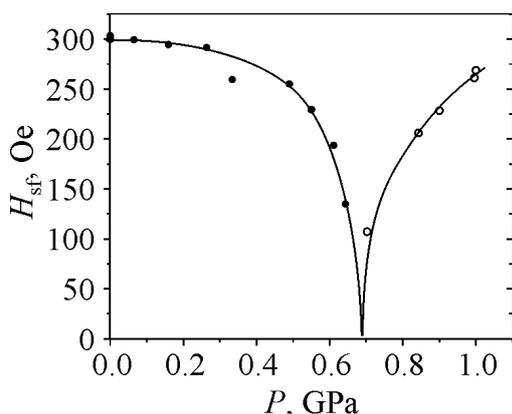


Рис. 3. P - H -диаграмма $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$:
 ● – поля фазовых переходов для **H** || **a**;
 ○ – **H** || **b**

С повышением давления точки магнитного фазового перехода опускаются вниз по полю при $P < 0.6$ GPa и поднимаются при $P > 0.7$ GPa (рис. 3). Давление, при котором достигается минимальное значение поля спиновой переориентации ($P_M = 0.65$ GPa – точка фазового перехода типа Морина [12,13]), ввиду чрезвычайного уширения экспериментальных зависимостей восприимчивости не представляется возможным определить с точностью ± 0.05 GPa. Нелинейность зависимости поля спиновой переориентации от давления в области $P \cong P_M$

(рис. 3) из-за близости к нулю эффективной анизотропии следует отнести к возрастанию роли анизотропии четвертого и более высоких порядков.

Отметим, что для $P < P_M$ восприимчивость χ_{zz} является параллельной, а χ_{xx} – перпендикулярной. При $P > P_M$ и ориентациях магнитного поля вблизи направления **b** зависимости $\chi_{zz}(H)$ (см. рис. 2,б) подобны изменениям $\chi_{xx}(H)$ в области спин-флоп перехода (**H** || **a**) при $P < P_M$ (рис. 2,а, более подробно см. [5,10]). Трансформация кривых $\chi_{zz}(H)$ в наклонном поле при $P > P_M$ однозначно соответствует эволюции перпендикулярной восприимчивости. Эквивалентность зависимостей $\chi_{zz}(H)$ при $P > P_M$, с одной стороны, и $\chi_{xx}(H)$ при $P < P_M$ – с другой, является дополнительным подтверждением изменения характера магнитной анизотропии в плоскости ab кристалла: направление легкого намагничивания становится осью промежуточной анизотропии и наоборот.

4. Обсуждение

Согласно формулам (4), (5) в величину полей переходов H_{E_a} и H_{E_b} основной вклад дает межподрешеточное обменное взаимодействие. Линейный в рамках экспериментальных погрешностей рост $H_{E_a}(P)$ и $H_{E_b}(P)$ свидетельст-

ует о практически линейной зависимости J' от давления [12,13]. Следовательно, уменьшение поля спин-флоп перехода при $P \rightarrow P_M$ как выше, так и ниже точки Морина (рис. 3) может быть связано только с уменьшением величины константы эффективной анизотропии k (3). Появление фазового перехода при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$, $P > P_M$ и рост величины поля переориентации с повышением давления свидетельствуют о росте величины k после изменения ее знака. В целом эффективная анизотропия в интервале 0–1 GPa монотонно уменьшается с переходом через нуль при $P = P_M$. При $P > P_M$ направление легкого намагничивания реализуется вдоль \mathbf{b} (см. разд. 1), что вследствие влияния ВД вызывает появление слабого ферромагнетизма вдоль \mathbf{c} (см. рис. 1,б) [12,13].

В экспериментальных исследованиях намагниченности (рис. 4) и рассеяния нейтронов в $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ [14] получен ряд результатов: а) составляющая магнитного момента в плоскости ab уменьшается на $\cong 10\%$ по сравнению с нулевым давлением; б) магнитные моменты подрешеток ориентированы в плоскости ac (без уточнения ориентации в данной плоскости) при давлениях 1.4 и 2.5 GPa; в) величина ферромагнитного момента вдоль \mathbf{c} составляет $0.03M_0$ при $P = 0.81$ GPa и $0.1M_0$ при $P = 2.5$ GPa. К сожалению, в работе [14] не установлена величина составляющей магнитных моментов подрешеток вдоль осей a и b при давлениях более 0.7 GPa. При анализе экспериментальных данных авторы [14] не учитывают влияние взаимодействия Дзялошинского, играющего радикальную роль в формировании состояний в магнитных системах, допускающих антисимметричные взаимодействия. Данные по давлениям выше 0.7 GPa несколько фрагментарны (1.4 и 2.5 GPa). Тем не менее в целом результаты [14] согласуются с выводами [12,13,15] и данной работы.

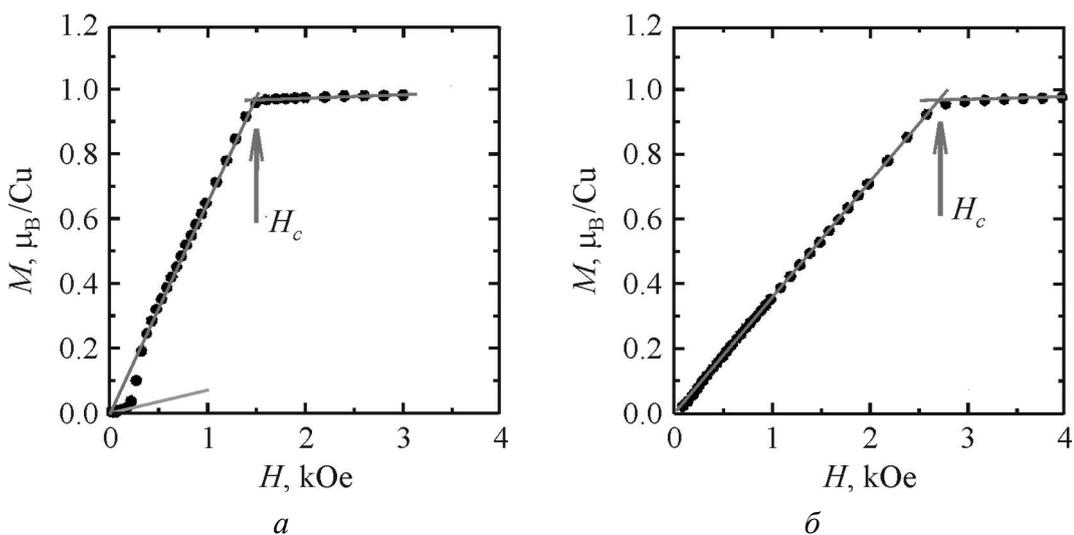


Рис. 4. Полевые зависимости удельной намагниченности в μ_B на ион Cu $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ при $T = 1.8$ К, приведенные в работе [14]: а – $P = 0.1$ МПа, $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$; б – $P = 0.81$ GPa, $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$

5. Выводы

Наличие фазового перехода типа Морина в окрестности давления $P_M = (0.65 \pm 0.05)$ GPa и перемещение в этой области направления легкого намагничивания с кристаллографической оси a на b доказывається:

во-первых, резким падением величины поля спин-флоп перехода по мере приближения гидростатического давления к окрестности 0.6–0.7 GPa при линейной зависимости полей переходов в коллинеарную и малоугловую фазы (4), (5), что может быть вызвано только уменьшением константы эффективной анизотропии и переходом ее через нулевое значение при $P = P_M$;

во-вторых, перекрестным соответствием полевых зависимостей компонент тензора магнитной восприимчивости – эволюция $\chi_{xx}(H)$ в наклонном магнитном поле при $P < P_M$ соответствует угловой вариации зависимостей $\chi_{zz}(H)$ при $P > P_M$.

Авторы выражают благодарность Ю.Г. Пашкевичу за полезные советы и плодотворные обсуждения.

1. N. Narita, I. Yamada, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 4054 (1996).
2. V.B. Kapustianik, V.V. Bazhan, Y.M. Korchak, Phys. Status Solidi **B234**, 674 (2002).
3. L.I. de Jongh, W.D. van Amstel, A.R. Miedema, Physica **58**, 277 (1972).
4. T.M. Maffitt, J.K. DeBrosse, J.A. Gabric, E.T. Gow, M.C. Lamorey, J.S. Parenteau, D.R. Willmott, M.A. Wood, W.J. Gallagher, IBM J. Res. Dev. **50**, 25 (2006).
5. А.Н. Богданов, А.В. Журавлев, А.И. Пузыня, ФНТ **15**, 181 (1989).
6. R. Lai, A.J. Sievers, Phys. Rev. Lett. **81**, 1937 (1998).
7. U.T. Schwarz, L.Q. English, A.J. Sievers, Phys. Rev. Lett. **83**, 223 (1999).
8. H. Manaka, I. Yamada, M. Nishi et al., J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 1390 (2001).
9. A.N. Bogdanov, A.V. Zhuravlev, I.V. Zhikharev, U.K. Röβler, JMMM **290–291**, 768 (2005).
10. A.N. Bogdanov, A.V. Zhuravlev, U.K. Röβler, Phys. Rev. **B75**, 094425 (2007).
11. И.Е. Дзялошинский, ЖЭТФ **32**, 1547 (1957).
12. А.Н. Богданов, А.И. Пузыня, В.Т. Телена, П.П. Шатский, ФНТ **12**, 648 (1986).
13. А.Н. Богданов, А.И. Пузыня, В.Т. Телена, П.П. Шатский, ФНТ **12**, 73 (1987).
14. H. Manaka, I. Yamada, M. Nishi, T. Goto, J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 241 (2001).
15. M. Chikamatsu, H. Yamazaki, K. Yamagata et al., J. Magn. Magn. Mater. **31**, 1191 (1983).

A.V. Zhuravlev, A.I. Puzynya

PRESSURE-INDUCED WEAK FERROMAGNETIC MOMENT IN THE RHOMBIC ANTIFERROMAGNET $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$

Field and angular dependences of $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$ magnetic susceptibility at P under 1.0 GPa have been investigated. Weak ferromagnetism is shown to be due to changes in the ground state of the antiferromagnet under hydrostatic pressure effect.

Fig. 1. Magnetic structures of $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$: $a - P < 0.6$ GPa, $m = 0$, $\bar{b} - P > 0.7$ GPa, $\mathbf{m} \parallel \mathbf{c}$. Only copper ions are denoted

Fig. 2. Field dependences of components of the $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ magnetic susceptibility tensor for $T = 4.2$ K, $P = 0$ (a) and $P = 1.0$ GPa (\bar{b}). Angle of magnetic field deviation from axis OZ (the a -axis of the crystal) ψ , deg: a : 1 – 0, 2 – 2, 3 – 3, 4 – 4; \bar{b} : 1 – 0, 2 – 10, 3 – 15, 4 – 18

Fig. 3. P – H diagram of $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$: \bullet – fields of phase transitions for $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$; \circ – $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$

Fig. 4. Field dependences of $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ specific magnetization in μ_B / Cu ion for $T = 1.8$ K [14]: $a - P = 0.1$ MPa, $\mathbf{H} \parallel \mathbf{a}$; $\bar{b} - P = 0.81$ GPa, $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$

PACS: 41.20.Jb

Р.И. Коштовный, С.М. Орел

ГЕОМЕТРИЯ СКИН-СЛОЯ В ПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИТАХ С УПОРЯДОЧЕННЫМ РАСПОЛОЖЕНИЕМ ПАРАМАГНИТНЫХ ВОЛОКОН

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

Статья поступила в редакцию 31 марта 2008 года

Найдено распределение переменного низкочастотного электромагнитного поля и исследована геометрия скин-слоя в проводящем волокнистом композите конечной длины с парамагнитными волокнами, регулярно расположенными в матрице. Проведены расчеты для различных значений магнитной проницаемости материала волокон, их размеров и взаимного расположения. Показано, что можно управлять глубиной проникновения магнитного поля в образец, изменяя эти параметры.

1. Введение

В последнее время композиционные материалы стали объектом многочисленных исследований. Причина повышенного интереса заключается в том, что, как правило, такие композиты проявляют нетипичные для однородных материалов свойства. Вне зависимости от состава композита наличие взаимодействующих разнородных областей приводит к изменению механических, прочностных, электрических и магнитных свойств образца как целого. Особым видом композиционных материалов являются волокнистые композиты, представляющие собой упорядоченную систему волокон одного материала, размещенных в матрице из другого. Например, в работе [1] дано подробное описание процессов получения волокнистых композитов в виде железных волокон, регулярно расположенных в медной матрице. При измерениях низкочастотной магнитной восприимчивости таких материалов в некоторых случаях обнаружены инвертированные петли гистерезиса намагниченности [2]. Следует отметить, что особенности петель гистерезиса наблюдались в сплавах, которые как магнитные системы неоднородны [3]. Именно поэтому очень важно четко выявить эффекты, связанные лишь с неоднородностью магнитных свойств исследуемых систем, и, следовательно, при проведении экспериментов необходимо иметь оценку однородности внешнего переменного магнитного поля во всем объеме образца.

Возможны различные варианты оценок однородности магнитного поля в исследуемом образце [3–5]. В наиболее простом случае критерий однородности низкочастотного магнитного поля в неограниченном однородном материале может быть получен из оценки величины скин-слоя этого образца [4], которая определяется параметрами материала и частотой внешнего переменного магнитного поля. Такие оценки известны для ограниченных образцов определенной формы и для частных случаев композиционных материалов [4,5]. Однако, как оказалось, проводящие композиты конечной длины в виде регулярно расположенных в матрице волокон из магнитного материала в этом аспекте плохо изучены.

Целью данной работы является определение зависимости геометрии скин-слоя в таком композите от размеров и магнитных свойств составляющих его компонент.

2. Объект исследования и постановка задачи

Рассмотрим проводящий образец конечных размеров длины L с периодическим расположением парамагнитных волокон, четверть поперечного сечения которого изображена на рис. 1. Волокна, расположенные ближе к центру композита, будем называть ближними, а находящиеся вблизи границы образца – дальними. Величины радиусов композита R , ближних R_1 и дальних R_2 волокон, а также размеры, определяющие их взаимное расположение (r_1, r_2), являются изменяемыми параметрами. В дальнейшем материал волокон будем условно называть F , а материал матрицы, в которой они размещены, – M . В представляемой модели магнитная проницаемость матрицы $\mu = 1$, а магнитная проницаемость материала волокон $\mu > 1$ и может изменяться в широких пределах.

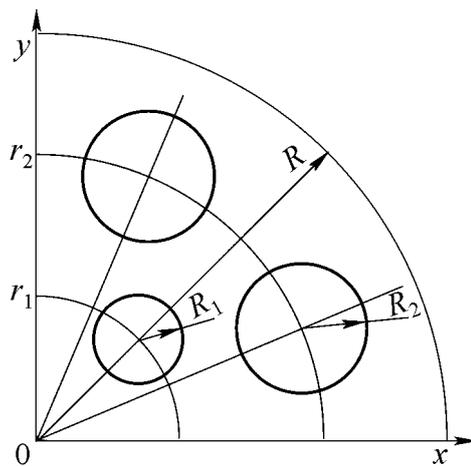


Рис. 1. Четверть поперечного сечения композита

Задача об определении магнитного поля внутри образца сводится к численному решению методом конечных разностей трехмерных уравнений Максвелла для квазистационарного случая [4]:

$$\Delta \mathbf{H} = \sigma \mu \mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}, \quad (1)$$

здесь σ – проводимость; μ – магнитная проницаемость вещества, которую в данной работе будем считать частотно-независимой; μ_0 – магнитная постоянная.

Переменное магнитное поле приложено вдоль оси образца и изменяется по закону $\mathbf{H}_{\text{ext}}(t) = \mathbf{H}_0 e^{i\omega t}$, где \mathbf{H}_0 – постоянный вектор, ω – частота. Поле будем считать достаточно слабым, чтобы пренебречь его влиянием на состояние магнитной подсистемы композита. В работе представлены результаты расчетов на одной частоте $\omega = 1000$ Hz. Отметим, что одновременное изменение частоты поля в n раз и размеров образца в $1/\sqrt{n}$ раз не меняет картину распределения магнитного поля.

Сформулируем граничные условия для поставленной задачи. На торцевых и боковой поверхностях образца амплитуда магнитного поля равна \mathbf{H}_0 . На оси образца производная $\partial \mathbf{H} / \partial r = 0$. Численные решения уравнений Максвелла в каждой из компонент образца проводились независимо и «сшивались» на границах раздела с использованием условия равенства тангенциальных составляющих векторов напряженности вихревого электрического поля.

3. Результаты расчетов и обсуждение

Анализ результатов проведенных расчетов показал, что наличие в композите волокон, магнитные свойства которых отличаются от свойств матрицы, влияет на распределение магнитного поля внутри образца. В частности, наблюдается существенное изменение размеров и геометрии скин-слоя по сравнению с однородным материалом. Поскольку появление магнитных волокон нарушает угловую симметрию, нарушается и монотонное спадание величины магнитного поля по мере продвижения внутрь композита, что имело место для случая однородного ограниченного образца [4]. Во внутренней области композита появляются области, в пределах которых наблюдается резкое ослабление магнитного поля, причем местонахождение этих областей определяется расположением волокон (рис. 2, поперечное сечение расположено у верхнего основания в пределах скин-слоя на расстоянии $\zeta = z/L = 0.2$) и их магнитной проницаемостью.

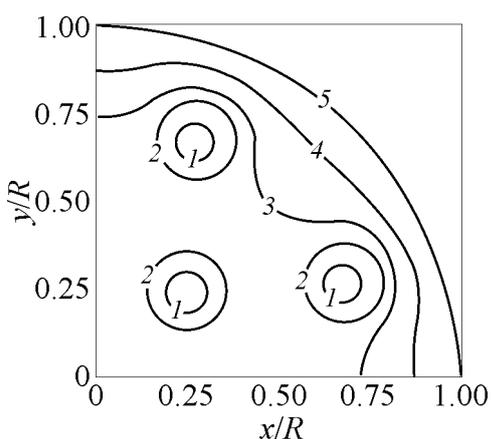


Рис. 2. Линии одинакового значения магнитного поля в поперечном сечении композита: $z/L = 0.2$, $\mu = 50$; $1 - H/H_{\text{max}} = 0.1$, $2 - 0.3$, $3 - 0.5$, $4 - 0.7$, $5 - 1.0$

В отличие от случая коаксиальных двух- и трехкомпонентных образцов [6], распределение магнитного поля в композите с регулярно расположенными волокнами существенно зависит от азимутального угла ϕ . Поэтому результаты расчетов графически будут представлены в двух продольных плоскостях: S_1 (секущая плоскость проходит через центр композита и через середину волокна из ближнего слоя) и S_2 (через центр композита и через середину одного из волокон дальнего слоя).

3.1. Зависимость геометрии скин-слоя от расположения компонент

На рис. 3,а кривая 1 соответствует границе скин-слоя в плоскости S_1 для композита, у которого слой ближних волокон расположен на расстоянии $\rho_1 = r_1/R = 0.30$ от центра, а слой дальних волокон – на расстоянии $\rho_2 = 0.70$. Кривая 2 соответствует случаю $\rho_1 = 0.30$ и $\rho_2 = 0.85$. Размеры волокон в обоих случаях одинаковы: $P_1 = P_2 = R_{1,2}/R = 0.10$, а магнитная проницаемость $\mu = 50$. Штриховой линией обозначена граница скин-слоя для однородного материала таких же размеров. Отмечаем, что на оси образца глубина проникновения переменного магнитного поля δ_0 меньше значения δ_M – глубины проникновения магнитного поля в однородный образец из материала матрицы с $R \rightarrow \infty$. Со стороны боковой поверхности магнитное поле вдали от оснований проникает на ту же величину δ_M . Таким образом, кривая 1 на краях исследуемой области стремится к штриховой линии, ограничивающей скин-слоем однородного образца.

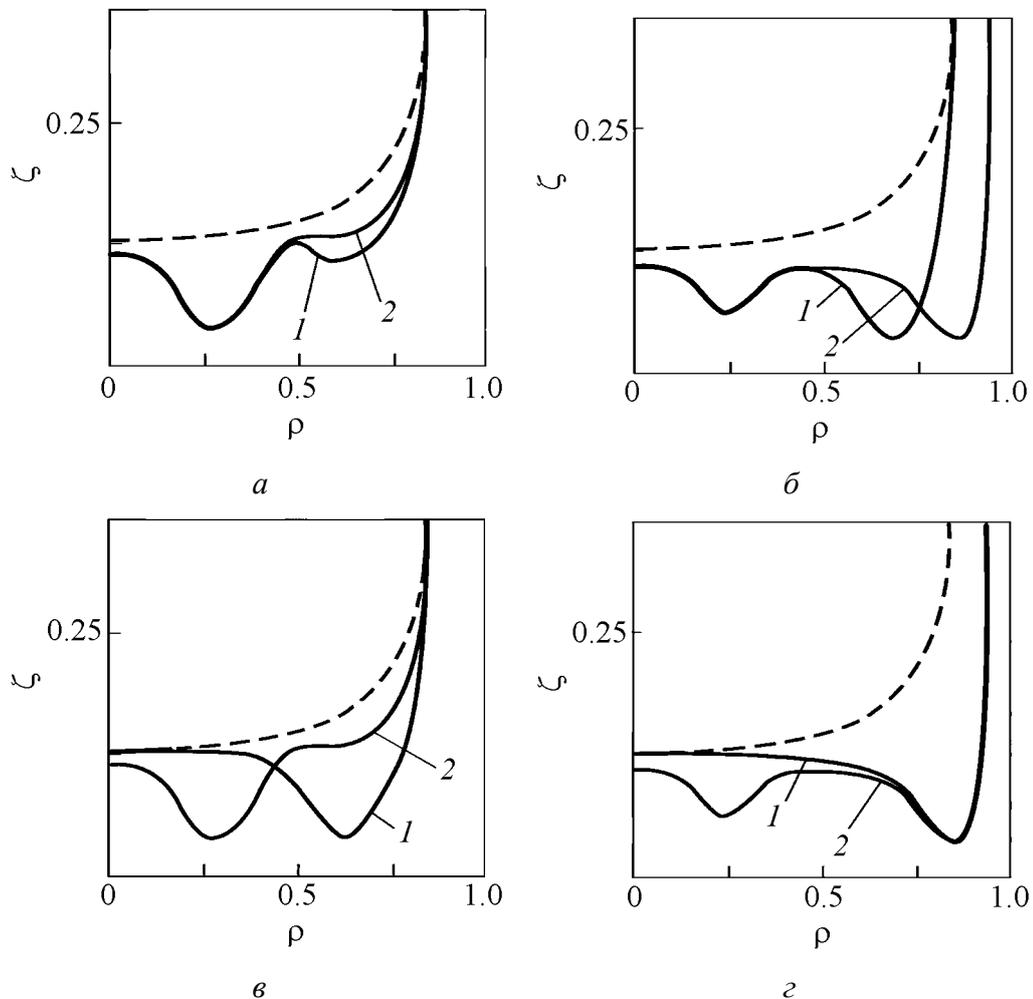


Рис. 3. Границы скин-слоя в продольных плоскостях S_1 (а, в) и S_2 (б, г) композитов в зависимости от расположения волокон

Во внутренней части имеются особенности. Наличие магнитных волокон с $\mu > 1$ приводит к заметному понижению глубины проникновения магнитного поля со стороны торцевой поверхности по сравнению с однородным материалом. Для кривой 1 на рис. 3,а характерно наличие двух минимумов проникновения поля со стороны основания. Первый соответствует середине волокна ближнего слоя, а второй связан с наличием слоя дальних волокон и соответствует середине области между соседними волокнами дальнего слоя. Поскольку первый минимум локализован непосредственно в магнитном волокне, его размер значительно превышает величину второго минимума, который локализован в матрице и расположен на некотором расстоянии от волокон дальнего слоя.

При смещении слоя дальних волокон к боковой поверхности (кривая 2 на рис. 3,а) величина второго минимума уменьшается, поскольку увеличивается расстояние между волокнами дальнего слоя. Минимум фактически пропадает, превращаясь в пологий участок, в то время как оставшаяся часть кривой практически не изменяется.

Более наглядно влияние положения слоя дальних волокон можно проследить, рассмотрев изменение геометрии скин-слоя в плоскости S_2 (рис. 3,б, кривые 1 и 2 соответствуют тем же параметрам, что и на рис. 3,а): видно, как уменьшается глубина проникновения поля со стороны боковой поверхности по сравнению с предыдущим случаем. Отметим, что качественно кривые 1 и 2 на рис. 3,б похожи на соответствующие кривые на рис. 3,а. Имеют место два минимума: первый определяется близостью волокна ближнего слоя, а второй локализован внутри волокна дальнего. Для плоскости S_2 величина первого минимума не так существенно отличается от величины второго, что связано с близостью расположения волокна к секущей плоскости.

Проанализируем влияние расположения слоя ближних волокон на распределение магнитного поля. Для этого рассмотрим границу скин-слоя образца, для которого $\rho_1 = 0.65$ (кривая 1 на рис. 3,в). Прежде всего отмечаем смещение положения первого минимума вслед за изменением положения волокна (кривая 2 описывает ту же конфигурацию композита, что и на рис. 3,а). Поскольку волокна разных слоев расположены близко друг к другу, на кривой 1 проявляется только один минимум проникновения поля со стороны основания. Все сказанное выше в равной степени может быть отнесено и к границам скин-слоя, соответствующим плоскости S_2 (рис. 3,г). Удаление волокон от центра образца приводит к увеличению δ_0 . Проследив динамику изменения размера скин-слоя на оси образца, можно утверждать, что величина δ_0 является максимальной для внутренней области и удовлетворяет неравенству:

$$\delta_F < \delta_0 < \delta_M,$$

где δ_F – величина скин-слоя для однородного образца из материала волокон.

Рассмотрим далее особую схему расположения волокон, когда слои дальних и ближних волокон расположены на одинаковом расстоянии от центра

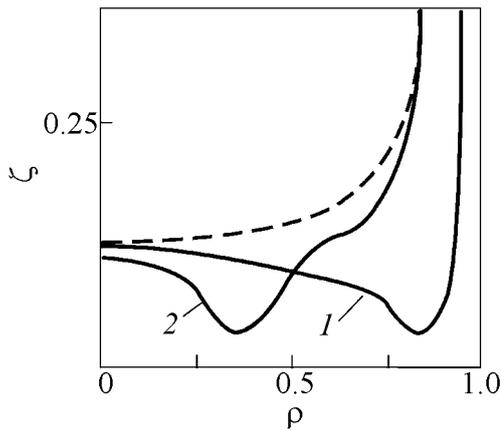


Рис. 4. Граница скин-слоя в продольной плоскости S_1 композита с одним слоем волокон

композита и представляют собой один слой. Возможны два качественно различных варианта – когда волокна расположены в пределах скин-слоя со стороны боковой поверхности и вне его (рис. 4). Кривая 1 соответствует конфигурации $\rho_{1,2} = 0.85$, кривая 2 – $\rho_{1,2} = 0.375$. Радиусы волокон, как и прежде, $P_{1,2} = 0.10$, магнитная проницаемость $\mu = 50$. Прежде всего отметим наличие на кривых границы скин-слоя только одного минимума проникновения поля, положение которого смещается вместе со смещением волокон. Кроме того, как и в случае,

проиллюстрированном на рис. 3, геометрия скин-слоя со стороны боковой поверхности зависит от расположения слоя волокон. Его максимальное значение δ_M достигается в случае, когда волокна расположены в пределах скин-слоя со стороны боковой поверхности (кривая 1 на рис. 4) и уменьшается по мере передвижения волокон к оси образца (кривая 2 на рис. 4). Для такой конфигурации характерна угловая симметрия, поскольку все волокна в композите расположены на одинаковом расстоянии от центра.

3.2. Зависимость геометрии скин-слоя от размеров компонент

Рис. 5 иллюстрирует геометрию скин-слоя в плоскостях S_1 (рис. 5,а) и S_2 (рис. 5,б) для композитов с различными размерами волокон. Кривая 1 соответствует значению $P_{1,2} = 0.10$, кривая 2 – $P_{1,2} = 0.20$. С увеличением размера волокон ближнего слоя область наименьшего проникновения поля в образец

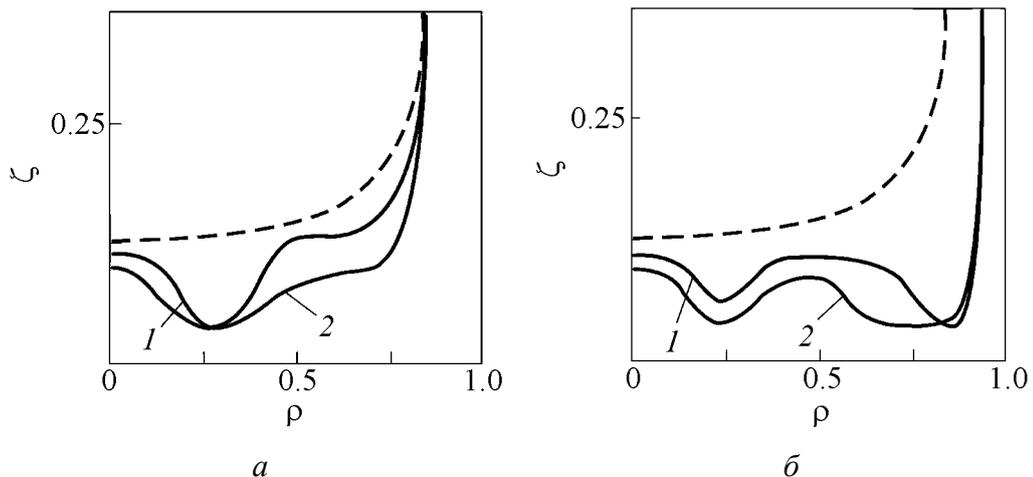


Рис. 5. Границы скин-слоя в продольных плоскостях S_1 (а) и S_2 (б) композитов в зависимости от размера волокон

расширяется (рис. 5,а, кривая 2). Значение δ_0 понижается, кроме того, наблюдается общее сокращение размера скин-слоя со стороны торцевой поверхности, связанное с уменьшением доли вещества матрицы в области между волокнами. Эффект сокращения размеров скин-слоя более заметен на рис. 5,б. Первый минимум на кривой 2 с увеличением радиуса волокон уменьшается вследствие сокращения размеров области между соседними волокнами ближнего слоя.

3.3. Зависимость геометрии скин-слоя от магнитных свойств волокон

На основе анализа расчетных данных выявлена тенденция уменьшения напряженности магнитного поля в области расположения волокон с увеличением их магнитной проницаемости μ (рис. 6). Если слой дальних волокон расположен в пределах скин-слоя (на рис. 6 $\rho_2 = 0.85, P_2 = 0.1$), то в плоскости S_2 наблюдается обратная зависимость глубины проникновения поля со стороны боковой поверхности от величины магнитной проницаемости. Отмечаем качественное отличие результатов от случая коаксиальных образцов [6], заключающееся в том, что глубина проникновения поля в матрицу δ_0 слабо зависит от величины μ : существенное увеличение магнитной проницаемости лишь незначительно уменьшает величину δ_0 (рис. 6,а,б). Кроме того, в областях матрицы, расположенных достаточно далеко от магнитных волокон, глубина проникновения поля со стороны торца также слабо меняется с увеличением μ . Такая зависимость может быть объяснена с точки зрения объемной доли материала волокон в композите. Действительно, в случае, рассмотренном в [6], вещество с большей магнитной проницаемостью занимает гораздо больший объем по сравнению с исследуемыми композитами, и, следовательно, его влияние на распределение магнитного поля в матрице более существенно. Кроме того, одной из причин слабой зависимости $\delta(\mu)$ являются особенности распределения плотности вихревого тока во внутренней области композита вблизи оси и между волокнами.

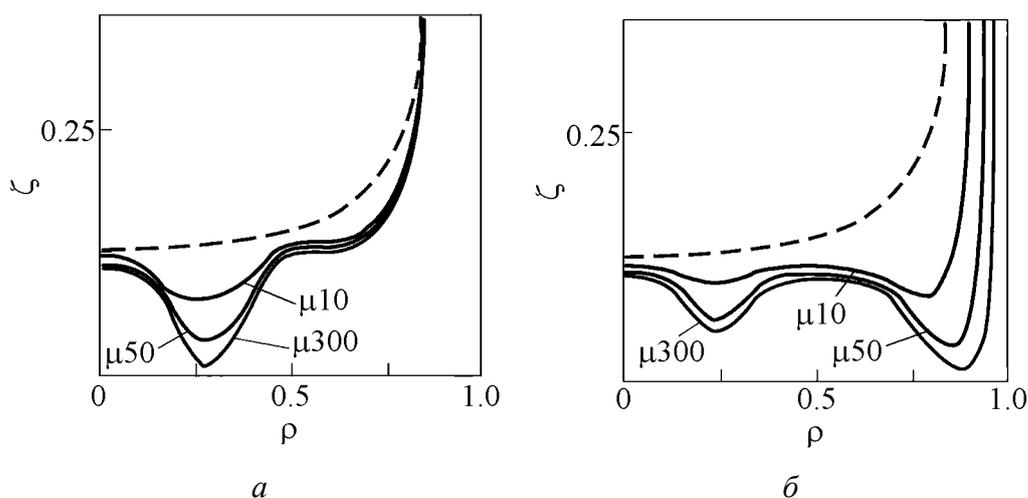


Рис. 6. Граница скин-слоя в продольных плоскостях S_1 (а) и S_2 (б) композитов в зависимости от магнитной проницаемости волокон

4. Заключение

Наличие в композите волокон, магнитные свойства которых отличаются от свойств матрицы, существенно изменяет картину распределения магнитного поля внутри образца по сравнению с однородным материалом. Так, внутри композита образуются области, в пределах которых наблюдается значительное ослабление переменного магнитного поля.

На геометрию скин-слоя в проводящих композитах с регулярно расположенными магнитными волокнами существенное влияние оказывают их размеры и взаимное расположение. Это влияние проявляется в изменении глубины проникновения поля $\mathbf{H}(t)$ в матрицу со стороны как боковой, так и торцевых поверхностей образца. Величина ослабления магнитного поля в областях вблизи расположения волокон существенно зависит от их магнитной проницаемости. Это позволяет управлять распределением магнитного поля $\mathbf{H}(t)$ в композите, изменяя размеры, магнитные свойства и расположение волокон.

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**, № 2, 144 (2007).
3. *Р.У. Канн, П. Хаазен*, Физическое металловедение, Т. 2. Фазовые превращения в металлах и сплавах и сплавы с особыми физическими свойствами, Металлургия, Москва (1987).
4. *Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц*, Теоретическая физика, Т. 8. Электродинамика сплошных сред, Наука, Москва (1982).
5. *В.С. Пантюшин*, Электротехника. Общий курс, Госэнергоиздат, Москва–Ленинград (1960).
6. *Р.И. Коштовный, С.М. Орел*, ФТВД **17**, № 3, 7 (2007).

R.I. Koshtovny, S.M. Orel

SKIN-LAYER GEOMETRY IN CONDUCTING COMPOSITES WITH THE ORDERED PARAMAGNETIC FIBRES

Distribution of alternating low-frequency electromagnetic field has been determined and the skin-layer geometry in conducting fibrous composite of finite length with paramagnetic fibres located in matrix in the regular manner has been studied. Calculations have been performed for different values of fibre-material magnetic permeability, fibre dimension and relative position. It is shown that by varying parameters one can control the depth of magnetic field penetration into the sample.

Fig. 1. A quarter of composite's cross-section

Fig. 2. Lines for identical magnetic-field values in composite's cross-section: $z/L = 0.2$, $\mu = 50$; 1 – $H/H_{\max} = 0.1$, 2 – 0.3, 3 – 0.5, 4 – 0.7, 5 – 1.0

Fig. 3. Boundaries of skin-layer in longitudinal planes $S_1(a, \vartheta)$ and $S_2(\bar{\sigma}, z)$ of composites depending on location of fibres

Fig. 4. Skin-layer boundary in longitudinal plane S_1 of composite with one layer of fibres

Fig. 5. Boundaries of skin-layer in longitudinal planes $S_1(a)$ and $S_2(\bar{\sigma})$ of composites depending on fibre dimension

Fig. 6. Skin-layer boundary in longitudinal planes $S_1(a)$ and $S_2(\bar{\sigma})$ of composites depending on fibre-material magnetic permeability

PACS: 81.40.Vw

Я.Е. Бейгельзимер¹, О.В. Михайлов², А.С. Сынков¹, М.Б. Штерн²

ВИНТОВАЯ ЭКСТРУЗИЯ ПОРОШКОВЫХ ЗАГОТОВОК. II. ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

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

²Институт проблем материаловедения НАН Украины
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03142, Украина

Статья поступила в редакцию 18 июля 2008 года

Исследуется деформация порошковых материалов методом винтовой экструзии (ВЭ). Экспериментальные исследования выполнены на образцах порошковой меди. Показано, что ВЭ с противодавлением приводит к интенсивному и достаточно однородному уплотнению порошковых материалов. В частности, относительная плотность заготовок из порошковой меди, деформированных одним проходом ВЭ с противодавлением 200 МПа при комнатной температуре, составила 95% в центре сечения и 98% – на ее периферии. Эти данные хорошо соответствуют теоретическому расчету, выполненному в первой части работы, в результате которого были получены следующие значения плотности: 86–88% для центральной области и 98–99% – для периферии.

Введение

Винтовая экструзия – метод интенсивных пластических деформаций (ИПД), который используется для создания в материалах субмикроструктурных структур [1–3]. Как правило, с этой целью обрабатывают монолитные заготовки, в которых при ИПД происходит образование фрагментов субмикронных размеров с большими углами разориентации. Дополнительные и очень широкие возможности открывает обработка порошковых заготовок. Однако при неоспоримых достоинствах ВЭ порошковых заготовок сопряжена с целым рядом вопросов и проблем, осложняющих ее реализацию. Прежде всего речь идет о возможности эффективного уплотнения порошка. Исследования показывают [4], что при ВЭ материалы, склонные к локализации деформации, слабо деформируются в приосевой зоне. По этой причине порошковые материалы, в которых при малом уровне давления происходит локализация сдвигового течения [5], при ВЭ могут плохо уплотняться, если уровень противодавления недостаточен для исключения локализации.

В первой части статьи [5] осуществлена постановка задачи численного исследования ВЭ порошковых заготовок на основе теории необратимой деформации порошковых тел; выполнен конечно-элементный анализ напряженно-деформированного состояния заготовки и распределения пористости в ней. Показано, что при достаточно высоком уровне противодействия (порядка предела текучести частиц порошка) ВЭ является эффективным методом уплотнения материала.

Во второй части представлены и проанализированы результаты экспериментальных исследований ВЭ заготовок порошковой меди.

Цель работы – экспериментальное изучение степени неравномерности уплотнения порошкового материала по объему заготовки при ВЭ. Идея эксперимента состояла в применении слоистой порошковой заготовки и оценке степени уплотнения каждого слоя в отдельности.

В работе показано, что при высоком уровне противодействия винтовая экструзия приводит к достаточно однородному уплотнению по объему заготовки.

Методика экспериментальных исследований

Исходным материалом для исследований служила порошковая медь марки МОБ с размером частиц 0.2–0.3 мкм (рис. 1). Порошок был получен путем распыления расплава с последующей быстрой кристаллизацией.

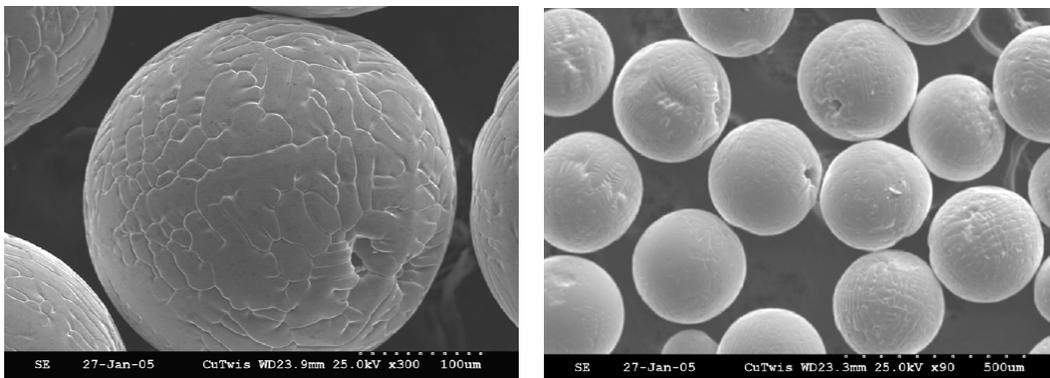


Рис. 1. Общий вид порошинок меди марки МОБ

Заготовки для ВЭ подготавливали по методике, описанной ниже. Порошок предварительно разделили на три порции, две из которых окрасили в черный и белый цвета, и упаковали в алюминиевые оболочки таким образом, чтобы сформировать концентрические слои разных цветов. Схема упаковки порошка слоями показана на рис. 2. Стакан 1 для упаковки порошка был выполнен с концентрическими проточками в донной части. Для того чтобы при упаковке разделить порошок на слои разного цвета, использовали тонкостенные трубки 5, которые вставляли в проточки в донной части стакана. В результате между трубками образовывались полости, имеющие вид концентрических цилиндров.

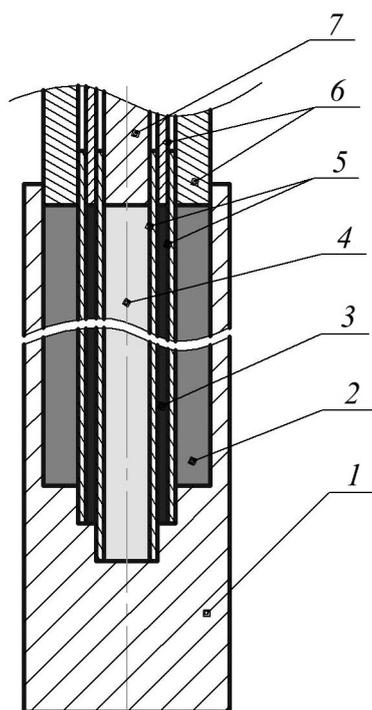


Рис. 2. Схема упаковки порошка слоями

Окрашенный порошок взвешивали на электронных весах. Масса слоя белого цвета составила 18.9 г, черного – 25.9 г, красного – 79.1 г. В порошок, перемешивая, добавляли 5%-ный раствор силикатного клея в воде до тех пор, пока смесь не достигала консистенции густой пасты. Затем полости заполняли смесями 2, 3 и 4 соответствующего цвета, после чего осуществляли подпрессовку смесей стальными втулками 6 и пуансоном 7. Не снимая нагрузку, тонкостенные трубки извлекали, и стакан со слоистым материалом помещали на 15 min в сушильный шкаф, предварительно разогретый до температуры 150°C. Затем стакан плотно запечатывали заглушкой цилиндрической формы и закатывали роликом на токарном станке. Операцию закатки производили для того, чтобы герметизировать заготовку. Относительная плотность порошка перед экструзией составляла 63–65%. Ее определяли по формуле:

$$\rho = (\rho' / \rho_{Cu}) \cdot 100, \quad (1)$$

$$\rho' = M / Sh, \quad (2)$$

где ρ' и ρ – соответственно плотность (g/cm^3) и относительная плотность (%) порошка; ρ_{Cu} – теоретическая плотность меди, g/cm^3 ; M , S , h – соответственно масса (g), площадь сечения (cm^2) и высота (cm) порошкового слоя.

Таким образом, было подготовлено 2 заготовки, которые имели одинаковые размеры и вес. Высота заготовок составляла 110 mm, наружный диаметр – 27 mm, масса – 230 g.

На первом этапе заготовки подвергали деформации прямой экструзией через профильную коническую матрицу с каналом, начальное сечение которого представляло собой круг диаметром 27 mm, а конечное сечение – профиль, показанный на рис. 3.

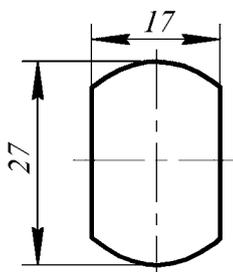


Рис. 3. Сечение профильной конической матрицы

После прямой экструзии длина заготовок составила 120 mm. От одной из заготовок с торцов отрезали по 20 mm, что гарантировало удаление нестационарных участков. Об этом свидетельствовали идентичные картины слоев в верхнем и нижнем торцах заготовки (рис. 4,а). Порошок с отрезанных участков заготовки собирали и взвешивали. Это позволило определить вес порошка в оставшейся части заготовки, который составил 101 g.

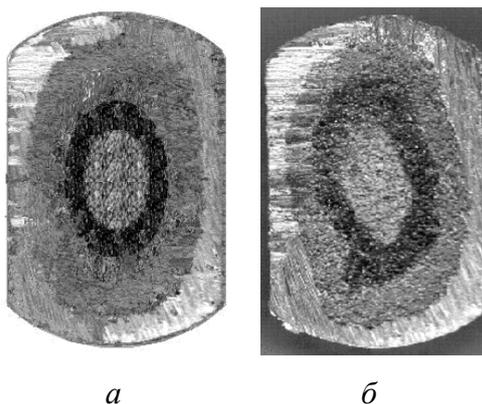


Рис. 4. Поперечное сечение слоистого образца после прямой экструзии (а) и после ВЭ (б)

В исходной заготовке плотность всех слоев порошка была практически одинаковой, что обеспечивалось технологией их уплотнения. Так как высота слоев одинакова, то массы порошка в слоях относятся как площади их сечения в исходной заготовке, т.е.:

$$M_0^w : M_0^b : M_0^r = \lambda_w : \lambda_b : \lambda_r, \quad (3)$$

где M_0^w , M_0^b , M_0^r – исходная масса соответственно белого, черного и красного слоев; λ_w , λ_b , λ_r – удельная площадь (отнесенная к площади сечения заготовки) соответствующих слоев порошка.

В нашем случае: $\lambda_w = 0.15$, $\lambda_b = 0.22$, $\lambda_r = 0.63$.

Очевидно,

$$M_1^w : M_1^b : M_1^r = M_0^w : M_0^b : M_0^r = \lambda_w : \lambda_b : \lambda_r, \quad (4)$$

где M_1^w , M_1^b , M_1^r – масса соответственно белого, черного и красного слоев после прямой экструзии.

Таким образом, нам удалось определить массу каждого слоя отдельно после прямой экструзии: $M_1^w = 15.15$ g; $M_1^b = 22.22$ g; $M_1^r = 63.63$ g.

Плотность порошка в отдельных слоях заготовки после прямой экструзии оценивали по формуле:

$$\rho_l = M_l / S_l h_l, \quad (5)$$

где ρ_l , M_l , S_l , h_l – соответственно плотность, масса, площадь поперечного сечения и высота порошкового слоя.

Относительная плотность центрального и среднего слоев составила 81%, периферийного – 83%.

Таким образом, исследования показали, что разработанная нами методика позволяет получить слоистые заготовки с плотностью слоев $\sim 82 \pm 1\%$.

Эти данные были использованы при обработке результатов экспериментов по деформации второй заготовки методом ВЭ.

Вторую заготовку деформировали методом ВЭ через винтовую матрицу с углом наклона образующей винтовой линии к оси деформации $\beta = 60^\circ$. Противодавление составило 200 МПа, температура – 20°C.

Так же как и после прямой экструзии, после ВЭ от торцов заготовки отрезали по 20 mm материала для исключения областей нестационарной деформации.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 4,б показано поперечное сечение слоистой заготовки после ВЭ. Плотность слоев, вычисленная так же, как в предыдущем разделе, составила: 98% для наружного и среднего слоев и 95% – для центрального.

Значение средней плотности по сечению заготовки после ВЭ составило 96.6%. Это показывает, что при ВЭ процесс уплотнения металлического порошкового материала протекает весьма интенсивно. Однако следует отметить, что полная консолидация с образованием металлических связей между частицами материала не произошла. Порошинки не образовали между собой прочной связи. Отсутствие схватывания частиц материала связано с тем, что экструзию проводили при комнатной температуре. В работе [6] показано, что консолидация данного материала происходила при деформации ВЭ при температуре 200°C.

Выводы

Теоретические и экспериментальные исследования показали, что ВЭ с противодавлением приводит к интенсивному и достаточно однородному уплотнению порошковых материалов. В частности, относительная плотность заготовок из порошковой меди, деформированных одним проходом ВЭ с противодавлением 200 МПа при комнатной температуре, составила 95% в центре сечения и 98% – на ее периферии. Эти данные неплохо соответствуют выполненному в первой части работы теоретическому расчету, в результате которого были получены следующие значения плотности: 86–88% для центральной области и 98–99% – для периферии.

1. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков, Винтовая экструзия – процесс накопления деформаций, ТЕАН, Донецк (2003).
2. Я.Е. Бейгельзимер, С.Г. Сынков, Д.В. Орлов, А.В. Решетов, КШП № 6, 15 (2004).
3. В.В. Столяров, Х.Ш. Салимгареев, Е.П. Сошникова, Я.Е. Бейгельзимер, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков, А.В. Решетов, ФТВД 13, № 1, 54 (2003).
4. Я.Е. Бейгельзимер, А.В. Решетов, С.Г. Сынков, Д.В. Орлов, Р.Ю. Кулагин, Н.С. Кулаков, в сб.: Совершенствование процессов и оборудования обработки давлением в металлургии и машиностроении, Краматорск (2005), с. 39–44.
5. Я.Е. Бейгельзимер, О.В. Михайлов, А.С. Сынков, М.Б. Штерн, Е. Олевский, ФТВД 18, № 1, 69 (2008).
6. Я.Е. Бейгельзимер, А.С. Сынков, Т.Т. Мороз, Т.П. Заика, Н.Н. Белоусов, А.А. Коваленко, Сучасні проблеми металургії. Наукові вісті, Т. 8. Пластична деформація металів. Системні технології, Дніпропетровськ (2005), с. 508–510.

Ya.E. Beygelzimer, O.V. Mikhailov, A.S. Synkov, M.B. Shtern

TWIST EXTRUSION OF POWDER BILLETS.

II. EXPERIMENT AND DISCUSSION

Deformation of powder materials is studied by the method of twist extrusion (TE). Powder copper samples have been experimentally studied. It is shown that the TE with back-pressure results in intensive and uniform enough compaction of powder materials. In particular, the relative density of powder copper billets deformed in one TE pass with back-pressure of 200 MPa, under the room temperature conditions, was equal to 95% in central part of the cross-section and 98% at the periphery. The results are in a good correspondence with theoretical calculation done in the 1st part of the paper: 86–88% density in the central part and 98–99% for the periphery.

Fig. 1. General view of MO6-type copper powder particles

Fig. 2. Scheme of powder packing in layers

Fig. 3. Cross-section of shaping conical die

Fig. 4. Cross-section of layered sample after direct extrusion (*a*) and TE (*b*)

PACS: 61.72.Mm, 81.40.Lm

Н.И. Матросов, В.П. Дьяконов, В.В. Чишко, Н.Г. Кисель,
Е.А. Павловская, Л.Ф. Сенникова, Э.А. Медведская, О.Н. Миронова

ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ДЕФОРМАЦИИ РАВНОКАНАЛЬНЫМ МНОГОУГЛОВЫМ ПРЕССОВАНИЕМ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВА NbTi

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

Статья поступила в редакцию 17 мая 2008 года

Исследовано влияние на структуру и физико-механические свойства сплава Nb + 60 at.% Ti величины предварительной деформации методом равноканального многоугольного прессования (РКМУП) в сочетании с гидроэкструзией (ГЭ), волочением и термообработкой. Установлен оптимальный режим деформации РКМУП ($e = 9.84$), приводящий к повышению комплекса физико-механических свойств сплава Nb + 60 at.% Ti. Применение в технологии изготовления сверхпроводящей проволоки РКМУП приводит к повышению плотности критического тока во всем исследованном (2–8 T) диапазоне магнитных полей.

Введение

Нетрадиционные методы пластической деформации, такие как реверсивное кручение, растяжение-кручение, знакопеременный изгиб, РКМУП позволяют деформировать заготовку без изменения геометрических размеров в условиях сложного нагружения с промежуточными разгрузками и сменой знака (направления) деформирования [1–13]. При этом достигается высокая степень деформации, измельчения и гомогенизации структуры, что приводит к изменению физико-механических свойств [13].

Закономерности изменения свойств металлов при знакопеременном деформировании в значительной мере отличаются от таковых при монотонном. Известно [14,15], что немонотонная холодная деформация РКМУП в сочетании с последующим монотонным деформированием ГЭ и волочением, а также термообработкой, позволяет улучшить функциональные свойства сплава NbTi за счет создания в нем более однородной наноструктуры с равноосными зёрнами β -фазы и нанодисперсными выделениями вторичной α -фазы.

Цель настоящей работы – исследовать влияние величины предварительной деформации РКМУП на фазовый состав, структуру и свойства сплава NbTi и определить рациональный деформационный режим РКМУП.

Материалы и методы исследований

В качестве исходных заготовок использовали биметаллические горяче-прессованные прутки сплава ниобий–титан (Nb–60 at.% Ti) в медной (МОБ) матрице диаметром 15 mm. Сплав имеет двухфазный состав, представляющий собой β -твердый раствор с ОЦК-решеткой при малой (~ 1%) объемной доле второй гексагональной α -фазы.

Часть заготовок деформировали ГЭ до диаметра 3.6 mm с единичной степенью деформации $e \leq 1.2$, а затем волочили с частными деформациями $e \leq 0.2$ для получения сверхпроводящей проволоки диаметром 0.3 mm. Другую часть заготовок подвергали РКМУП с накопленной величиной деформации $e = 3.28$ (4 прохода), 6.56 (8), 9.84 (12) и 13.12 (16 проходов), после чего деформировали ГЭ и волочением по указанным выше режимам и маршрутам с суммарной величиной монотонного формоизменения $e = 7.82$.

РКМУП осуществляли по схеме продавливания заготовки через 3-угловую деформирующую систему из 4 пересекающихся каналов одинакового сечения с половинными углами пересечения $\theta_1 = 80^\circ$, $\theta_2 = 70^\circ$, $\theta_3 = 80^\circ$ при степени деформации за проход $e_1 = 0.82$ [16].

Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) D_{CSR} , уровень микронапряжений кристаллической решетки $\Delta a/a$ и фазовый состав сплава изучали на дифрактометре ДРОН-УМ1 с применением методов количественного и качественного анализов, при этом ошибка измерений вторичной α -фазы составляла 1%, размера ОКР и уровня микронапряжений – 10%. Медную оболочку перед приготовлением образцов для рентгеновских исследований стравливали. Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 g, погрешность измерений составляла 5%.

Механические свойства (предел прочности σ_b и относительное удлинение δ) биметаллической, стабилизированной медью сверхпроводящей проволоки оценивали при испытаниях на растяжение образцов длиной 200 mm на разрывной машине ZM-20, при этом относительная ошибка измерений составляла 2.5%. Предел прочности сплава определен на основании результатов испытаний на растяжение биметаллических образцов с использованием правила смеси, учитывающего фактическое соотношение сплава и меди в биметалле.

Плотность критического тока проволочных (длиной до 200 mm и диаметром 0.3 mm) образцов в деформированном и термообработанном состояниях измеряли при температуре 4.2 K в поперечном внешнем магнитном поле 5 и 8 T. Заключительную термообработку деформированных образцов проводили в вакууме 10^{-5} mm Hg при температуре 400°C с выдержкой в течение 1 h.

Результаты и их обсуждение

1. Влияние величины деформации РКМУП на фазовый состав и тонкую структуру сплава. Как известно, сплав 60Т находится в двухфазной области фазовой диаграммы системы NbTi и может содержать в β -твердом растворе включения вторичных фаз. Рентгеноструктурный анализ как на полуфабрикатах, так и на готовом изделии подтверждает наличие в материале вторичной α -фазы. Увеличение степени деформации РКМУП до $e = 9.84$ приводит к возрастанию объемного содержания α -фазы до 7% (рис. 1, кривая 1). Видно, что существует достаточно узкая область степени деформации РКМУП, где объемное содержание α -фазы достигает максимальной величины. При выходе из этих условий содержание α -фазы резко снижается. Такого рода зависимость уже наблюдалась в работе [17] при исследовании влияния параметров гидропрессования, что связывалось с формированием в оптимальных условиях благоприятного структурно-напряженного состояния.

После комбинированной обработки в сплаве формируется мелкокристаллическое сильнодеформированное состояние. Размер ОКР уменьшается с ростом величины накопленной деформации РКМУП (рис. 2) и составляет для степени $e = 9.84$ и $e = 13.12$ соответственно 60 и 55 nm. Зависимость микронапряжений II рода от степени деформации РКМУП носит немонотонный характер с минимумом при $e = 9.84$. Величине накопленной деформации $e = 9.84$ соответствует минимальный уровень структурных микронапряжений II рода – $1.72 \cdot 10^{-3}$. Параметры тонкой структуры образцов сплава, полученных без применения РКМУП, составляют: $D_{CSR} = 70$ nm, $\Delta a/a = 1.91 \cdot 10^{-3}$.

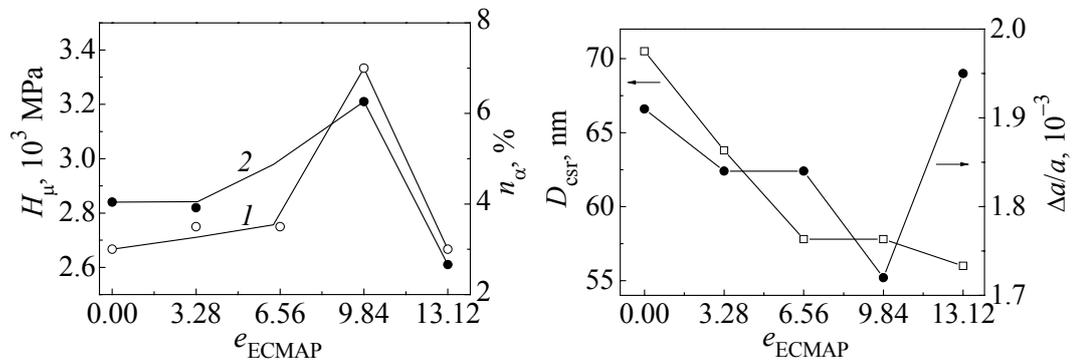


Рис. 1. Зависимости содержания α -фазы (1) и микротвердости (2) сплава 60Т от величины деформации РКМУП

Рис. 2. Зависимости параметров тонкой структуры сплава 60Т от величины деформации РКМУП

При больших знакопеременных пластических деформациях возможно образование полосовых структур, границы полос которых являются местами стока и накопления большой плотности дислокаций [18]. Указанный немонотонный характер зависимости уровня микронапряжений от степени деформации РКМУП обусловлен, вероятно, особенностями формирования и

реорганизации дислокационной структуры сплава при смене схемы деформирования, связанными с процессами трансформации субграниц и образованием полосовых структур, приводящих в одном случае к уменьшению накопленной плотности дислокаций, а в другом – к повышению их плотности.

2. Влияние величины деформации РКМУП на механические свойства сплава. Характер зависимости микротвердости от величины деформации РКМУП (рис. 1, кривая 2) коррелирует с характером изменения содержания α -фазы. Исходя из этого, можно предположить, что повышение микротвердости объясняется увеличением количества выделений мелкодисперсной вторичной α -фазы в объеме реорганизованной ГЭ и волочением изотропной структуры, предварительно созданной РКМУП.

Испытания на растяжение проволочных образцов показывают, что при варьировании степени деформации методом РКМУП максимально высокий комплекс прочностных и пластических свойств обеспечивается при $e = 9.84$ (рис. 3). При других степенях деформации прочность и пластичность снижаются. Эта особенность может быть объяснена указанными ранее изменениями фазового состава и структурно-напряженного состояния, снижением эффекта изотропного деформационного упрочнения.

Оптимальные режимы знакопеременной (немонотонной) пластической деформации РКМУП, формируя в сплаве низкий уровень микронапряжений, положительно сказываются на условиях заключительного монотонного (при смене схемы деформирования) безобрывного формоизменения вплоть до размера готовой проволоки.

3. Влияние величины деформации РКМУП на плотность критического тока. Образцы сверхпроводника, полученные с применением РКМУП, имеют более высокие токовые характеристики во всем исследованном диапазоне магнитных полей по сравнению со сверхпроводником, изготовленным без применения РКМУП (рис. 4). Зависимости носят немонотонный характер

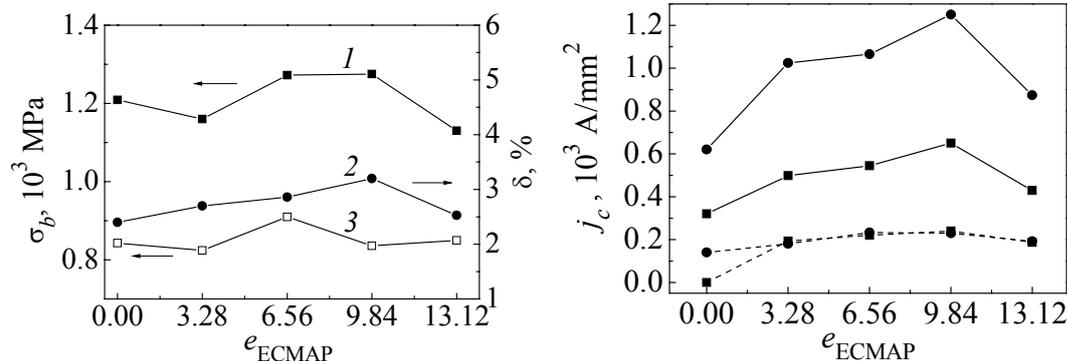


Рис. 3. Зависимости механических свойств сплава 60Т (кривая 1, расчет) и биметалла на его основе (кривые 2, 3, эксперимент) от величины деформации РКМУП

Рис. 4. Зависимости плотности критического тока биметаллического сверхпроводника на основе сплава 60Т от величины деформации РКМУП: — — термообработанный при 400°C, - - - — деформированный; • — магнитное поле 5 Т, ■ — 8 Т

с максимумом при $e = 9.84$. Применение в технологии изготовления сверхпроводящей проволоки РКМУП с величиной деформации $e = 9.84$ обеспечивает повышение плотности критического тока деформированных образцов в магнитном поле 5 Т на 65%. Накопление деформации РКМУП до $e = 9.84$ в сочетании с заключительной термообработкой (400°C, 1 h) вызывает увеличение плотности критического тока в 2 раза.

Данные результаты свидетельствуют об эффективности преобразования структуры (наноструктурирования) под воздействием РКМУП. Дополнительное накопление деформации вследствие применения метода РКМУП в оптимальном режиме приводит к формированию более совершенной структуры материала [19,20], обеспечивающей увеличение вязкого трения движущихся вихрей Абрикосова и рост критического тока. Границы зерен и нанодисперсные выделения α -Ti являются эффективными центрами пиннинга, при этом размеры дефектов, образованных в процессе деформации при оптимальных режимах и термообработке, по всей вероятности, соизмеримы с размерами решетки магнитных вихрей.

Выводы

1. Включение РКМУП в схему обработки сверхпроводящего сплава 60Т приводит к значительному (~ двукратному) увеличению плотности критического тока. При этом в интервале исследованных величин деформации РКМУП ($e = 0$ –13.12) наблюдается максимум плотности критического тока, обусловленный структурно-фазовыми изменениями.

2. Установлен оптимальный режим деформации методом РКМУП ($e = 9.84$), приводящий к одновременному повышению комплекса свойств сплава 60Т: прочности, пластичности, микротвердости и плотности критического тока.

1. В.П. Северденко, Теория обработки давлением, Высшая школа, Минск (1966).
2. В.Л. Колмогоров, Напряжение, деформация, разрушение, Металлургия, Москва (1970).
3. В.М. Сегал, Металлы № 1, 115 (1981).
4. Ф.Х. Томилов, Обработка металлов давлением, УПИ, Свердловск (1987), вып. 14.
5. И.А. Вакуленко, В.Г. Раздобреев, Металлы № 3, 86 (2004).
6. Ю.В. Зильберг, в сб.: Усовершенствование процессов и оборудования обработки давлением, ДГМА, Краматорск (2001), с. 164–168.
7. Б.А. Мигачев, Ф.М. Журавлев, П.А. Марков, Обработка металлов давлением, УПИ, Свердловск (1988), с. 27–33.
8. В.Г. Троценко, Деформирование и разрушение металлов при многоцикловом нагружении, Наукова думка, Киев (1981).
9. А.Ю. Виноградов, С. Хасимото, Металлы № 1, 51 (2004).
10. В.З. Спусканюк, А.Б. Дугадко, И.М. Коваленко, Н.И. Матросов, А.В. Спусканюк, Б.А. Шевченко, ФТВД 13, № 3, 85 (2003).
11. Н.В. Инкин, А.М. Капуткин, А.М. Савельев, Металлы № 3, 34 (2004).

12. *L. Olejnik, A. Rosochowski*, Bull. Pol. Ac.: Tech. **53**, 413 (2005).
13. *Н.П. Лякишев, М.И. Алымов, С.В. Добаткин*, Металлы № 3, 3 (2003).
14. *В.Н. Варюхин, Н.И. Матросов, Е.А. Павловская, Л.Ф. Сенникова, В.З. Спусканияк, Э.А. Медведская, А.Б. Дугадко, Б.А. Шевченко*, Металлофиз. новейшие технол. **27**, 905 (2005).
15. *Н.И. Матросов, В.В. Чишко, Л.Ф. Сенникова, Е.А. Павловская, О.Н. Миронова, Э.А. Медведская*, Вопросы материаловедения **50**, № 2, 60 (2007).
16. *А.Б. Дугадко, Н.И. Матросов, В.Н. Варюхин и др.*, Способ равноканального многоуглового прессования, Патент Украины № 62615, Бюл. № 12 (2004).
17. *В.П. Буряк, А.Б. Дугадко, Е.Н. Мальшев, Е.А. Павловская, В.В. Стуканов*, Изв. АН СССР, Металлы № 4, 180 (1980).
18. *В.С. Золотаревский*, Механические свойства металлов, Металлургия, Москва (1983).
19. *Н.И. Матросов, Л.Ф. Сенникова, В.В. Чишко, Е.А. Павловская, Н.Ф. Андриевская, В.В. Макаренко*, Вопросы материаловедения **48**, № 4, 12 (2006).
20. *Т.Е. Константиновна, В.А. Белошенко, В.З. Спусканияк, Н.И. Матросов, В.А. Глазунова, Л.В. Лоладзе*, Тез. 9-й Междун. конф. «Высокие давления – 2006. Фундаментальные и прикладные аспекты» (Судак, 17–22 сент. 2006 г.), Норд-Пресс, Донецк (2006), с. 145.

N.I. Matrosov, V.P. Dyakonov, V.V. Chishko, N.G. Kisel, E.A. Pavlovskaya, L.F. Sennikova, E.A. Medvedskaya, O.N. Mironova

INFLUENCE OF THE VALUE OF DEFORMATION BY EQUAL-CHANNEL MULTIPLE ANGLE PRESSING ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF NbTi ALLOY

Influence of the value of preliminary deformation by the equal-channel multiple angle pressing (ECMAP) combined with hydroextrusion, drawing and thermal treatment on structure and physico-mechanical properties of Nb + 60 at.% Ti alloy has been investigated. The optimal regime of the ECMAP deformation ($e = 9.84$) has been determined to result in the improved physico-mechanical properties of the alloy. The ECMAP used in the technology of superconducting wire production increases the critical-current density in the whole magnetic-field range under investigation (2–8 T).

Fig. 1. Dependences of α -phase content (1) and microhardness (2) of 60T alloy on value of deformation by ECMAP

Fig. 2. Dependences of 60T alloy fine-structure parameters on value of deformation by ECMAP

Fig. 3. Dependences of mechanical properties (curve 1, calculation) for 60T alloy and composite metal on its base (curves 2, 3, experiment) on value of deformation by ECMAP

Fig. 4. Dependences of the critical-current density for composite-metal superconductor based on 60T alloy on value of deformation by ECMAP: — – thermally treated at 400°C, --- – deformed; • – magnetic field of 5 T, ■ – 8 T

PACS: 81.40.-z, 80.40.Vw

Н.Н. Белоусов

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ НАКОПЛЕНИИ БОЛЬШОЙ ДЕФОРМАЦИИ

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

Статья поступила в редакцию 11 марта 2008 года

Исследовано влияние предварительного деформирования методами равноканального углового (РКУ) прессования, гидроэкструзии (ГЭ) и поверхностной ультразвуковой (УЗ) деформации на характер формоизменения и структурообразования в продольном и поперечном сечениях локальных объемов большой деформации. Обнаружены стадийный характер пластического течения и многоуровневое структурообразование при локализации большой деформации в шейке образца. Разработаны и применены специальные методы: поверхностная деформация, кручение при растяжении, опережающее пластическое деформирование (ОПД) для управления процессами пластической деформации и структурообразования. Показана перспективность сочетания данных методов, способствующего усилению фрагментации структуры, делокализации деформации и увеличению пластичности материалов.

1. Актуальность темы и цель исследования

На стадии больших деформаций пластическое течение и структурообразование протекают по своим законам [1–9], которые отличаются от законов классической физики прочности и пластичности [10–12]. Актуальность изучения закономерностей пластического течения и структурообразования при больших деформациях объясняется не только внутренними потребностями физики больших деформаций, но и особой важностью прикладного значения данной проблемы. В первую очередь это относится к совершенствованию методов как интенсивной пластической деформации (ИПД), так и деформационного структурообразования: РКУ-прессования, кручения под давлением, прокатки со сдвигом, винтовой экструзии и др. [13–19]. В настоящее время по этим методам накоплен богатый производственный и технологический опыт [13,14,19], однако с научной точки зрения требуется понимание механизмов пластического течения и структурообразования на различных

структурно-деформационных уровнях (включая микро-, мезо- и макроуровни). Понимание механизмов пластического течения и закономерностей структурообразования на различных уровнях развития больших деформаций может оказать существенное влияние на практику формирования нанокристаллических структур и получение современных наноматериалов [15–18].

Существует много различных методов как получения больших пластических деформаций, так и изучения их влияния на процессы формоизменения и структурообразования [1,2,13,14,16,19]. Как правило, эти методы разработаны и используются независимо друг от друга и не всегда учитывают специфический характер пластического течения и структурообразования при развитии больших деформаций. Актуальным остается выбор такого метода, который бы комплексно сочетал методы получения больших пластических деформаций и непосредственного изучения процессов течения и структурообразования на различных структурно-деформационных (микро-, мезо- и макро-) уровнях. Одним из перспективных в этом отношении является метод получения и анализа кривых деформации в условиях локализации деформации в шейке растянутого образца [1–9]. Возможность и перспективность использования данного метода рассмотрены в работах [4,7–9]. Авторы [1–3,8] обосновали принципиальную возможность изучения закономерностей пластического течения [1,3] и структурообразования [2,8] при макролокализации большой деформации в шейке образца.

Цель работы – по кривым растяжения выбранных металлов и сплавов изучить закономерности структурообразования и характер изменения напряженно-деформированного состояния на различных структурно-деформационных уровнях после предварительной деформации.

2. Материал и методика исследований

Исследовали различные металлы и сплавы, отличающиеся энергией дефектов упаковки, наличием равноправных или независимых систем скольжения: Ni (99.98% Ni, $T_{\text{ann}} = 1273$ K, $t_{\text{ann}} = 3$ h, $d_{\text{av}} = 160$ μm); Cu (99.98% Cu, $d_{\text{av}} = 20, 180$ μm); Al (99.96% Al, $d_{\text{av}} = 80, 200$ μm); Zn (99.999% Zn монокристаллический (плоскости деформации (0001) и (11 $\bar{2}$ 2)) [20,21], 99.97% Zn поликристаллический, $d_{\text{av}} = 100, 220$ μm); Fe-армко (0.04% C, 0.04% Mn, 0.01% Si, 0.36% Cu, $d_{\text{av}} = 50, 120$ μm), Ст3, Ст45, высокоазотистая сталь (HNS) X18AG10H16 ($C_N = 0.06, 0.3, 0.57\%$). Материалы изучали как в исходном состоянии, так и после накопления больших деформаций комплексным методом, включающим РКУ-прессование ($N = 1-5$ проходов, диаметр образцов $D = 8$ mm, длина 24, 30 mm), гидроэкструзию ($\varepsilon = 0.6$), поверхностную деформацию сдвига УЗ-ударником ($f = 20$ kHz, $l = 10$ μm , $t = 1, 5, 10$ min) [23].

Структурно-деформационные *in situ* исследования проводили на усовершенствованных и компьютеризированных разрывных машинах ИМАШ-20-75 (АЛА-ТОО) и 2167Р-50, которые по физическим параметрам и экспери-

ментальным возможностям дополняли друг друга. Усовершенствование связано с улучшением технических характеристик и расширением экспериментальных возможностей машин путем: а) применения прямого и реверсивного кручения ($\varphi = \pm 0.10^\circ$) в условиях активного растяжения и ползучести ($\Delta F = \pm 0.01$ N, $\Delta l = \pm 1$ μm); б) непосредственного применения в конструкции машин новых структурно-чувствительных методов: $2D$ -оптической профилометрии ($\Delta h_{1,2} = \pm 10^{-6}$ m), дилатометрии ($\Delta l = \pm 10^{-7}$ m), оптической микроскопии (увеличение 10^{\times} – 1000^{\times}) в широком диапазоне длин волн (видимый, ультрафиолетовый) при обычном, косом и поляризованном освещении. Деформирование осуществляли в следующих режимах: с постоянной скоростью ($\dot{\epsilon} = \text{const}$), при постоянном напряжении ($\sigma = \text{const}$), при постоянной деформации ($\delta = \text{const}$). После РКУ-прессования изготавливали гантелеобразные цилиндрические ($d = 3 \pm 0.1$ mm, 5 ± 0.15 mm, $L = 15, 25$ mm) и плоские образцы с полированной поверхностью ($\nabla 8$), на которую с помощью микротвердомера ПМТ-3 ($P = 50$ g) алмазной пирамидой наносили контрольные отпечатки (в продольном и поперечном направлениях). После гидроэкструзии ($\epsilon = (d_0^2 - d^2) / d_0^2$, где $d_0 = 8$ mm, $d = 3$ mm) использовали готовые проволоочные образцы ($d = 3 \pm 0.2$ mm, $l = 100$ mm), которые подвергали кручению в процессе активного растяжения и ползучести.

В ходе комплексных испытаний на растяжение и ползучесть (при необходимости с наложением деформации кручения) через определенные промежутки времени Δt (вплоть до разрушения) проводили профилометрические измерения профиля и размеров шейки образца (в продольном l и поперечном d направлениях) с точностью $\Delta(l, d) = \pm 0.5, 1, 10$ μm , а также вычисления скорости пластической деформации путем деления приращения деформации $\Delta(\epsilon, \psi)$ на приращение времени Δt с точностью $\Delta(\epsilon, \psi) / \Delta t = \pm 0.5, 1, 10$ $\mu\text{m/s}$. Для этого использовали $2D$ -датчик перемещения и длиннофокусные микроскопы МВТ-71У4.2 (в конструкции ИМАШ20-75, увеличение 500^{\times}) или МБС-9 (в конструкции 2167Р-50, увеличение 100^{\times}). При использовании $2D$ -датчика перемещений в реальном масштабе времени одновременно с записью кривых растяжения и ползучести определяли скорость пластической деформации $\Delta(\epsilon, \psi) / \Delta t$ в двух направлениях: вдоль и поперек образца. Для контроля и компьютерного анализа $2D$ -размеров и профиля шейки образца и оценки скорости пластической деформации на различных стадиях локализации течения применяли также фоторегистрацию с помощью специальной цифровой фотокамеры, установленной на тубусе микроскопа и совмещенной с компьютером. Обработку картин осуществляли с помощью программ ImageTool и Origin. Профиль шейки с нанесенными отпечатками выводили на дисплей компьютера в реальном времени одновременно с кривой деформации. Будем различать стадии микро-, мезо- и макролокализации шейки при оптических исследованиях с увеличениями порядка 1000^{\times} , 100^{\times} и 10^{\times} соответственно. Морфологические параметры использовались для опреде-

ления истинных напряжений (деформаций) и характера их распределения вдоль и поперек оси растяжения образца. Отпечатки алмазной пирамиды применяли для измерения расстояния между ними (за определенный промежуток времени) с последующей оценкой скорости деформации.

Для *in situ* исследования эволюции деформационного рельефа в процессе растяжения применяли следующие методы оптической металлографии (ОМ): а) температурно-вакуумное травление полированной поверхности образца после различных степеней локализации течения в шейке непосредственно в деформационной камере (при $T = 350\text{--}850$ К, $P = 10^{-5}\text{--}10^{-6}$ mm Hg); б) химическое травление деформированной поверхности шейки (при $T = 300$ К, $P = P_{\text{atm}}$, для Fe травление в 5%-ном растворе пикриновой кислоты в этиловом спирте); в) косое освещение (при различных увеличениях) для изучения структурно-деформационного рельефа полированной поверхности образца на различных уровнях локализации деформации; г) оптическое исследование (в видимом и ультрафиолетовом диапазонах длин волн) характера напряженно-деформированного состояния по рисунку растрескивания окисного слоя (для Fe и стали), который предварительно получали путем контролируемого окисления поверхности нагретого образца в результате дозированного напуска кислорода в вакуумную камеру; д) оптическое исследование (при обычном и поляризованном освещении) характера растрескивания специального лака, предварительно нанесенного на поверхность образца, в местах наибольшего развития локального течения; е) оптическое изучение структурно-деформационного рельефа полированной поверхности образца с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4.

Первые четыре метода применяли непосредственно в температурно-вакуумной камере деформационной машины ИМАШ-20-75, совмещенной с высокотемпературным микроскопом МВТ-71У4.2 и выводом оптической информации на дисплей компьютера. С помощью МИИ-4 проводили количественные исследования эволюции деформационного рельефа по таким параметрам, как длина, высота и плотность следов скольжения, с учетом, что длина линий скольжения пропорциональна длине свободного пробега дислокаций, высота ступеньки, образующейся на линии скольжения, – числу дислокаций, испущенных источником, а плотность линий скольжения – количеству активных источников дислокаций. Высоту ступенек вычисляли по измеренным величинам смещений интерференционных линий по формуле: $h = \lambda/2((N_3 - N_4)/(N_1 - N_2))$, где λ – длина волны монохроматического излучения, $N_1\text{--}N_4$ – положения интерференционных полос.

С помощью микроинтерферометра МИИ-4 ($\times 490$) измеряли искривления и выступы не менее 0.1 величины интервала между интерференционными полосами, что эквивалентно минимальной величине неровности на деформируемой поверхности, равной $(\lambda/2) \cdot 0.1 = 0.05\lambda$ (где λ – длина волны, $\lambda/2$ – величина интервала между интерференционными полосами). Для зеленого света ($\lambda = 0.550$ μm) наименьшая величина деформационного рельефа, кото-

рую измеряли, равна $0.05 \cdot 0.55 = 0.0275 \text{ } \mu\text{m}$. Интерференционный метод применяли следующим образом: исследуемый образец деформировали ступенчато на различные степени деформации, и перед последующим деформированием проводили полировку боковой поверхности образца. Это обеспечивало практически полное уничтожение фона линий скольжения, созданных во время предыдущего этапа деформирования, и все наблюдаемые полосы скольжения относились к последнему этапу деформации.

Для микроструктурных исследований характера локализации деформации (методами оптической металлографии) после образования шейки различной кривизны (вплоть до разрушения) использовали следующую методику: одну половину образца разрезали поперек, а другую – вдоль их длины; изготавливали соответствующим образом шлифы с полировкой и химическим травлением для выявления микрозернистой структуры в поперечном и продольном сечениях.

При кручении цилиндрических образцов записывали диаграммы крутящих моментов как функции угла закручивания, из которых вычисляли: а) максимальные касательные напряжения по формуле [5]: $\tau_{\max} = 1/2\pi r^3 (3M + (dM/d\theta)\theta)$, где r – радиус образца; M – крутящий момент; производная $dM/d\theta$ определялась графически по кривой $M(\theta)$; θ – удельный угол закручивания, $\theta = \varphi/l$ (φ – угол кручения в rad, $l = 100 \text{ mm}$ – длина образца); б) максимальные сдвиговые деформации по формуле [5]: $g_{\max} = \ln(1 + \gamma^2/2 + \gamma\sqrt{1 + \gamma^2})$, где $\gamma = r/\theta$ – максимальный сдвиг, равный произведению радиуса r образца на удельный угол закручивания θ . При растяжении максимальные касательные напряжения τ_{\max} равны половине эффективного нормального напряжения S_0 , т.е. $\tau_{\max} = S_0/2$. Максимальный истинный сдвиг определяли по формуле [5]: $g_{\max} = \ln(1/(1 - \psi_n))$, $\psi_n = (s_0 - s_n)/s_0$, где s_n, s_0 – площадь сечения в шейке и на параболической стадии соответственно.

Обработку кривых деформации за пределом прочности осуществляли также в рамках теории Романа-Родригеса [22]: $\frac{A_{1,2}}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} = \frac{n_{1,2}}{n_{1,2} + 1} \sigma_{0,2} + \frac{1}{n_{1,2} + 1} \left(\frac{\sigma_2 \varepsilon_2 - \sigma_1 \varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \right)$, где $n_{1,2}$ – коэффициент деформационного упрочнения на участке между ε_2 и ε_1 ; $A_{1,2}$ – работа, затраченная на деформирование образца в определенном интервале деформаций $\varepsilon = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$, определялась как площадь под кривой деформации. Эта формула взята за основу, только вместо $\sigma_{0,2}$ подставляли σ_b , а напряжения и деформации брали истинные.

Поправочный коэффициент Бриджмена определяли по формуле [1]: $k_{Br} = \left(1 + 2\frac{R}{r}\right) \ln\left(1 + \frac{1}{2}\frac{r}{R}\right)^{-1}$, где r – радиус образца в шейке, R – радиус кривизны шейки.

Электронно-микроскопическое (ЭМ) определение размеров ячеек фрагментированной структуры осуществляли стандартными методами на элек-

тронном микроскопе ПЭМ-100К (при увеличении $(2-2.5) \cdot 10^{4\times}$) с предварительной подготовкой фольг на приборе ПТФ-2. Исследование эволюции структуры как функции истинной логарифмической деформации $e = \ln(1/(1 - \psi))$ в шейке после одноосной деформации растяжения и разрыва методом ПЭМ проводили двумя способами с использованием одного или нескольких образцов: 1) по достижении заданного локального сужения ψ деформирование прекращали и из наиболее тонкого сечения электроискровым методом (прибор ПТФ-2) вырезали заготовку диаметром 3 mm и толщиной 0.3 mm, затем электрохимическим травлением приготавливали фольги; 2) из деформированного вплоть до разрушения образца приготавливали несколько фольг из сечений с различными ψ . Размеры ячеек оценивали по формуле $d = 2\sqrt{S} / \pi$, где S – площадь ячейки. Плотность дислокаций подсчитывали по среднему расстоянию между ними [8]. Проявление фрагментированной структуры наблюдали в режиме темнопольного изображения. Компьютерную обработку осуществляли с помощью программы ImageTool.

Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) и величину внутренних микронапряжений рассчитывали методами рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре ДРОН-3 с помощью программ DronCalc и FullProf. Плотность дислокаций Λ определяли стандартными методами ОМ путем химической полировки и травления поверхности с последующим подсчетом количества ямок травления на выделенных участках поверхности.

3. Результаты исследования и их обсуждение

Управление процессом локализации пластической деформации и локального структурообразования. Для управления процессом локализации пластической деформации и кинетикой формирования шейки на различных уровнях ее развития разработаны и применены специальные методы: 1) интенсивная поверхностная деформация со сдвигом; 2) кручение при растяжении; 3) опережающее пластическое деформирование. В первом случае поверхность образца перед растяжением предварительно интенсивно обрабатывали специальным УЗ-ударником, создающим сдвиговые компоненты деформации на поверхности образца [23], во втором – осуществляли кручение ($\Delta\varphi/\Delta t = 5 \cdot 10^{-3}$ rad/s) в процессе непрерывного растяжения ($\Delta\varepsilon/\Delta t = 10^{-3}$ s⁻¹) после предварительной деформации РКУ-прессованием, в третьем – проводили ОПД путем введения дополнительной энергии в образец за пределами зоны локализации большой деформации, что способствовало подготовке материала к распространению фронта пластической деформации перед шейкой образца.

Метод ОПД основан на использовании явления акустопластического эффекта [21,22]. ОПД выполняли УЗ-ударником со сферическим активатором [23], который мог: а) прижиматься к поверхности растягиваемого образца с силой в пределах $F = 1-10^3$ N; б) вращаться вокруг своей оси с различной скоростью $\Delta\varphi/\Delta t = 10-360^\circ/\text{min}$; в) перемещаться в направлении развития зоны локальной деформации со скоростью в пределах $\Delta l/\Delta t = 0.01-100$ mm/min.

В способе ОПД механическая энергия процесса формоизменения комбинировалась с дополнительной энергией периодического деформирования УЗ-частоты. Часть работы, которая при обычной локализации деформации затрачивалась на пластическое формоизменение в зоне формирования шейки, при ОПД выполнялась УЗ-активатором еще до начала процесса макролокализации деформации. Сохраненная работа способствовала удлинению формы шейки в продольном направлении и повышению пластичности материала за пределом прочности на ниспадающей части кривой деформации. Осуществляли варьирование скоростью оборотов и силой прижатия УЗ-активатора: при малых оборотах и небольших усилиях прижатия выполняли часть работы локального деформирования за пределами зоны формирования шейки; при больших оборотах и усилиях прижатия ($\varphi \geq 360^\circ/\text{min}$, $F \geq 10^3 \text{ N}$) в окрестность зоны локальной деформации вводили дополнительную тепловую энергию, что временно снижало прочность материала и повышало его пластичность в локальных объемах большой деформации. Кривые деформации записывали одновременно с фоторегистрацией морфологических параметров локализации пластической деформации на различных этапах формирования шейки (рис. 1).

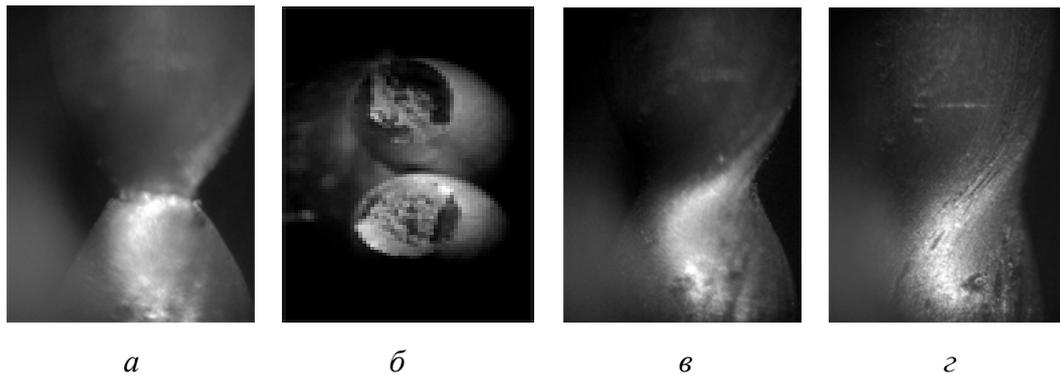


Рис. 1. Характер локализации пластического течения (*a*, *v*, *z*) и вид разрушения (*б*) образцов Cu при растяжении ($\Delta l/\Delta t = 1 \text{ mm/min}$) в условиях кручения ($\theta = 1.8 \text{ rad/mm}$); *a*, *v* – после РКУ-прессования (*a* – $N = 1$, *v* – $N = 3$) и ГЭ ($\varepsilon = 0.6$); *z* – после РКУ-прессования ($N = 3$), ГЭ ($\varepsilon = 0.6$) и ОПД ($F = 10^2 \text{ N}$, $\Delta\varphi/\Delta t = 3 \text{ rad/min}$, $\Delta l/\Delta t = 1.2 \text{ mm/min}$)

На рис. 2 приведены кривые деформации методом растяжения образцов Cu (исходные значения: $\sigma_0^T = 180 \text{ МПа}$, $\delta_0 = 45\%$), подвергнутых комбинированному воздействию больших деформаций.

При комбинировании методов пластической деформации реализована возможность целенаправленного управления процессами деформационного структурообразования на различных структурно-деформационных уровнях в локальных объемах больших деформаций. После многократной поверхностной деформации со сдвигом ($f = 20 \text{ kHz}$, $l = 10 \text{ }\mu\text{m}$, $t = 10 \text{ min}$) после РКУ-прессования ($N = 3$) в зависимости от силы прижатия ударника в исследуемых металлах возникал поверхностный слой с градиентной по толщине ($d = 2\text{--}20 \text{ }\mu\text{m}$)

структурой. Для образцов Cu (рис. 3) непосредственно под поверхностным слоем после травления и полировки обнаружено наличие сетки мезополос более мелкой, чем сопряженные макрополосы, наблюдаемые после РКУ-прессования без поверхностной деформации. Картина распределения мезополос зависела от ряда факторов, связанных с амплитудой, частотой и временем УЗ-деформации.

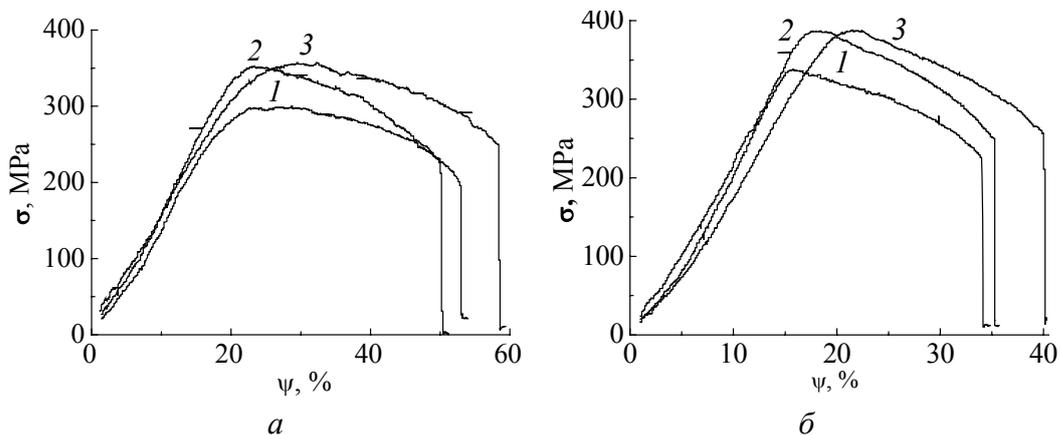


Рис. 2. Характерный вид кривых деформации образцов Cu при: *a* – растяжении ($\Delta l/\Delta t = 1 \text{ mm/min}$) в условиях кручения ($\theta = 1.8 \text{ rad/mm}$) с ОПД ($F = 10^2 \text{ N}$, $\Delta\phi/\Delta t = 3 \text{ rad/min}$, $\Delta l/\Delta t = 1.2 \text{ mm/min}$); *б* – многократной поверхностной деформации со сдвигом ($f = 20 \text{ kHz}$, $l = 10 \text{ }\mu\text{m}$, $t = 10 \text{ min}$, $n = 6$); 1, 2 – после предварительного РКУ-прессования ($l - N = 1$, $2 - N = 3$) и ГЭ ($\epsilon = 0.6$); 3 – после РКУ-прессования ($N = 3$), ГЭ ($\epsilon = 0.6$) и ОПД

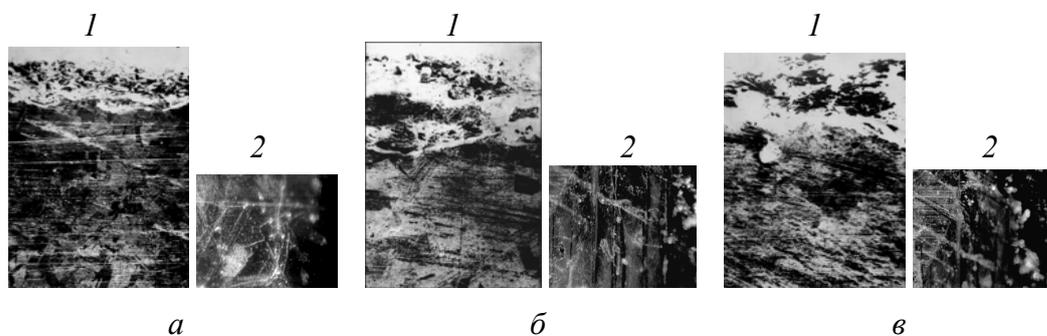


Рис. 3. Влияние поверхностной деформации со сдвигом ($f = 20 \text{ kHz}$, $l = 10 \text{ }\mu\text{m}$, $t = 10 \text{ min}$) и силы прижатия ударника F на микроструктуру Cu: *a* – $F = 10 \text{ N}$, *б* – 10^2 N , *в* – 10^3 N ; 1 – рельеф поверхности (продольный срез), увеличение $100\times$; 2 – сетка мезополос деформации под деформированным поверхностным слоем (поперечный срез), увеличение $500\times$

Поверхностная деформация со сдвигом после РКУ-прессования приводила к делокализации деформации на мезоуровне и создавала условия для задержки макролокализации деформации в шейке, что способствовало дополнительному упрочнению и удлинению стадии пластической деформации на макроуровне (см. рис. 2,б).

Морфологические особенности макролокализации течения и характер изменения напряженно-деформированного состояния в условиях большой деформации в локальном объеме. Исследованы морфологические особенности макролокализации течения и характер изменения напряженно-деформированного состояния вдоль проволоочного образца Cu после предварительного РКУ-прессования и ГЭ (рис. 4).

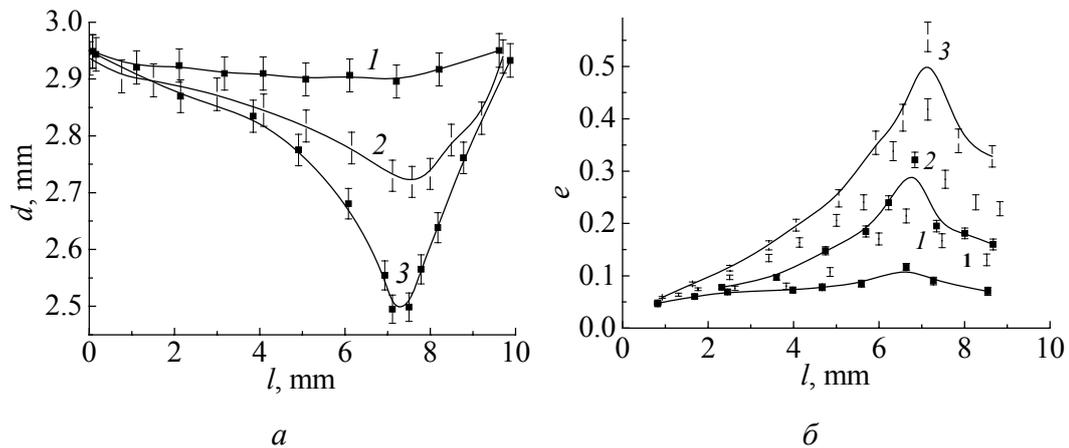


Рис. 4. Количественные изменения профиля шейки Cu (а) и распределение истинных деформаций (б) по длине образца после РКУ-прессования ($N = 5$) и ГЭ ($\varepsilon = 0.6$) для различных значений деформации и напряжения: 1 – $\delta = 3\%$, $\sigma = 120$ МПа; 2 – $\delta = 15\%$, $\sigma = 270$ МПа; 3 – $\delta = 25\%$, $\sigma = 375$ МПа

При увеличении кривизны шейки (рис. 4,а) наблюдается все большее повышение осевых нормальных напряжений при относительно все меньшем увеличении касательных напряжений (рис. 4,б). Это подтверждается тем, что разрушение образца в шейке происходит в основном в результате отрыва под действием нормальных напряжений, а не сдвигом под влиянием касательных напряжений. Морфологические особенности характера разрушения отрывом представлены на рис. 1,б. Согласно результатам, представленным на рис. 4, в процессе локализации большой деформации в шейке исследуемых образцов наблюдался градиентный характер распределения истинных деформаций: в центральной ее части степень деформации намного превышала значение равномерной деформации, а значения напряжений, действующих в области шейки, существенно превосходили предел прочности. При растяжении предварительно деформированных образцов в шейке начало формироваться «передеформированное» (по терминологии [2]) состояние, в котором должны протекать интенсивные структурные изменения, что является предметом настоящих исследований.

Определение деформационных условий нарушения однородности пластического течения путем учета искажающего влияния шейки при локализации большой деформации. Согласно методике, предложенной в [1,4], количественные морфологические изменения в шейке (для Zn, Al, Cu,

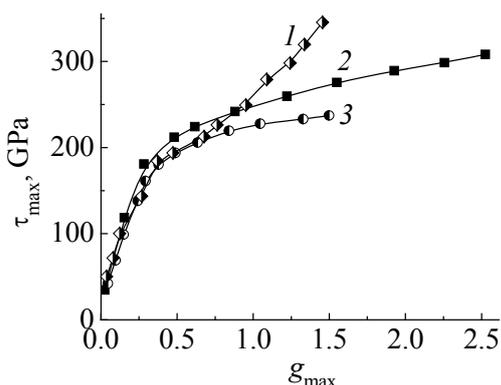


Рис. 5. Сопоставление кривых деформации Cu, полученных методами растяжения и кручения после РКУ-прессования ($N = 3$): 1 – растяжение без поправки; 2 – кручение; 3 – растяжение с учетом поправочного коэффициента k_{Br} на искажающее влияние шейки

Fe-армко, Ni) после РКУ-прессования находили отношением радиуса шейки r к радиусу кривизны ее контура R . Определяли зависимость формы шейки r/R от величины истинной деформации e , а также зависимость поправочного коэффициента Бриджмена k_{Br} [1] от r/R для Cu (после РКУ-прессования). Учет поправочного коэффициента k_{Br} позволил привести в соответствие кривые растяжения при макролокализации деформации (рис. 5, кривая 1) к кривым кручения, где деформация протекала однородно – без образования шейки (рис. 5, кривая 2).

Учет поправочного коэффициента на неоднородность (рис. 5, кривая 3)

позволил осуществить расчеты параметров напряженно-деформированного состояния на ниспадающей ветви диаграммы растяжения и свести неравномерный характер распределения напряжений в шейке к равномерному (для предварительно деформированных образцов). Это формально позволит в дальнейшем рассматривать развитие больших деформаций в шейке как однородный (равномерный) процесс.

Расширение условий применимости законов классической физики прочности и пластичности к физике больших деформаций. Если пластическую деформацию в шейке можно привести к однородной (при учете поправочных коэффициентов на неоднородность), то целесообразно попытаться распространить основные закономерности деформационного упрочнения и структурообразования (установленные для интервала равномерной деформации) на интервал больших локальных деформаций. Это позволило бы использовать ниспадающие ветви диаграммы растяжения для осуществления расчетов структурно-деформационных параметров в области больших локальных деформаций.

Для подтверждения данного предположения исходные кривые перестраивались в истинных координатах, соответствующих различным теориям равномерного течения [1,3,10–12], таких как: $\ln\sigma - \ln\epsilon$, $\sigma - \epsilon^{1/2}$, $\ln(d\sigma/d\epsilon) - \ln\epsilon$. Обработку кривых деформации за пределом прочности (см. рис. 1) осуществляли в рамках зависимостей [22] (учитывающей работу деформации и адиабатический нагрев) и [3] (описывающей условия формирования ячеистой структуры). Обнаружено количественное совпадение коэффициентов деформационного упрочнения (с точностью $\pm 20\%$). При построении кривых деформации (в координатах [22] и [3]) наблюдались перегибы при приблизительно одинаковых степенях локализации течения в шейке. В терминах классических представлений

[3] для условий равномерной деформации это может свидетельствовать о том, что стадийный характер развития структурно-деформационных процессов проявлялся и в начальных условиях развития больших деформаций.

Для объяснения характера пластического течения и деформационного структурообразования при больших деформациях (по крайней мере на начальных стадиях ее развития) целесообразно использовать знания классической физики прочности и пластичности применительно к закономерностям проявления коллективных эффектов в ансамбле сильно взаимодействующих дислокаций. Это обстоятельство может исключить необходимость разработки качественно новых теорий и принципов в рамках физики больших деформаций. На завершающей стадии локализации деформации в шейке, вероятно, следует ожидать появления качественно новых структурно-деформационных состояний.

Исследование влияния предварительного РКУ-прессования и гидроэкструзии на характер изменения микро- и мезоструктур на различных стадиях локализации деформации. Практический интерес представляют исследования характера микроструктурных изменений в условиях «передеформированного» состояния, которое формировалось в локальных объемах предварительно деформированных материалов. Исследовали влияние степени РКУ-прессования ($N = 1, 3$) и последующей ГЭ на характер формирования деформационного рельефа и дислокационной структуры при локализации деформации в шейке образца. Для монокристаллов Zn обнаружили, что уже при $N = 1$ на начальной стадии локализации деформации образуются узкие участки (шириной от 0.1 до 0.5 mm), в которых наблюдается уменьшение поперечного диаметра образца в пределах от 0.01 до 0.05 mm. В процессе дальнейшей локализации деформации начинал формироваться явно выраженный профиль шейки, состоящий из суммарного действия микро- и мезолокализованных сдвигов (в виде ступенек), которые смещались в разных участках шейки с различными скоростями и как бы запаздывали за величиной внешней макродеформации. На параболической стадии кривой деформации исходных образцов Zn наблюдали формирование лишь отдельных линий скольжения (рис. 6, I, a). В условиях локализации деформации после РКУ-прессования ($N = 1$) отмечали характерный деформационный рельеф в виде появления сопряженных полос деформации (под углом 45–60°) к направлению действия нагрузки (рис. 6, I, б). После РКУ-прессования ($N = 3$) в начальных условиях локализации деформации наблюдали появление новых ориентаций полос скольжения и увеличение их по толщине (рис. 6, I, в).

На рис. 6, II для монокристаллов Zn представлены характерные структуры из пирамидальных дислокаций при различных значениях величины РКУ-прессования.

Количественные изменения параметров деформационного рельефа и дислокационной структуры полированной поверхности Zn (после $N = 1$) в зависимости от степени локализации деформации представлены на рис. 7.

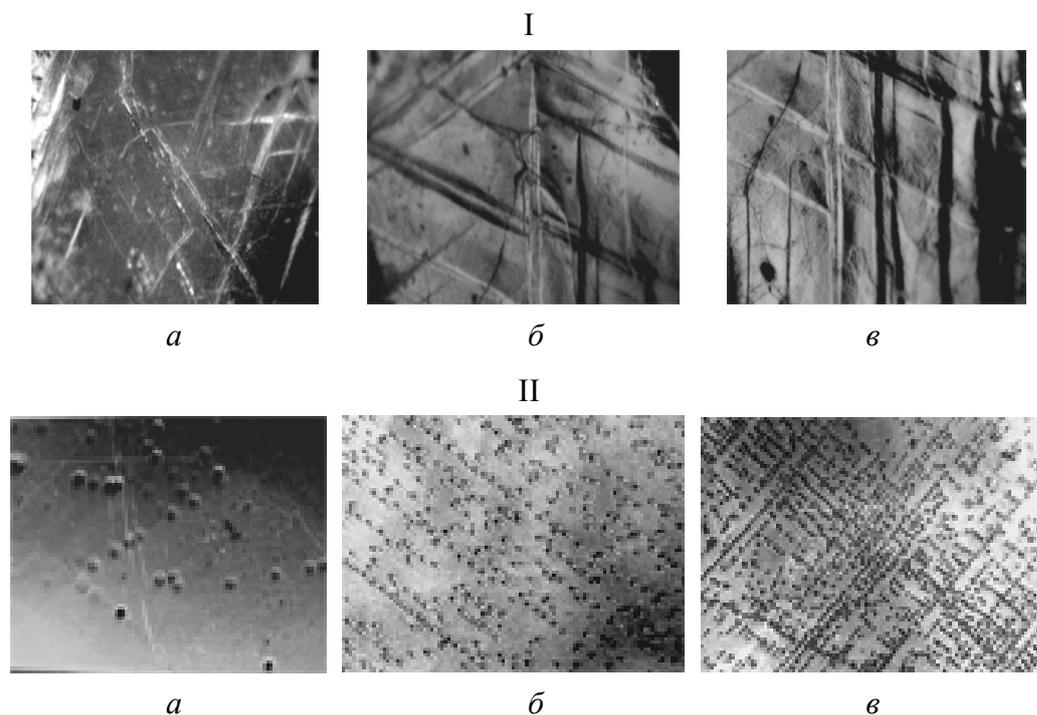


Рис. 6. Микроструктурные изменения при макролокализации деформации: I – деформационные рельефы на базисной плоскости; II – дислокационные структуры из пирамидальных дислокаций при различных значениях величины РКУ-прессования: *a* – $N = 0$, *б* – 1, *в* – 3; увеличение $500\times$

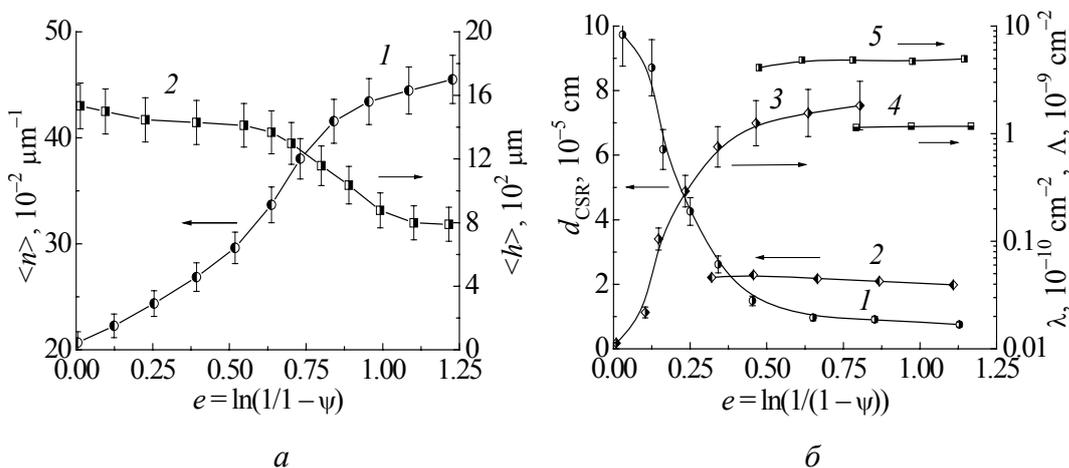


Рис. 7. Микроструктурные изменения средних параметров: *a* – деформационного рельефа методом ОМ: линейной плотности (1) и высоты (2) полос скольжения; *б* – субмикроструктурной и дислокационной структур различными методами: 1 – размеры ОКР (РСА); 2 – величина дислокационных ячеек (ПЭМ); 3, 4 – общая плотность дислокаций (3 – ОМ, 4 – РСА); 5 – плотность дислокаций в субграницах ячеек (ПЭМ)

Согласно результатам, представленным на рис. 7, для Zn в условиях макролокализации деформации, высота полос скольжения начинала уменьшаться по мере увеличения их плотности. Оба структурных элемента (высота и линейная плотность полос скольжения) выходили на насыщение по мере развития макролокализации пластической деформации. При переходе от мезо- к макролокализации деформации наблюдали нарушения прямолинейности полос деформации. Этими полосами образец разделялся на отдельные части с различной степенью деформации. При дальнейшем развитии макролокализации деформации эти части поворачивались и изгибались относительно друг друга и относительно направления действующей силы. Подобные исследования проведены для Fe-армко и Cu. При этом наблюдались закономерности, характерные для Zn.

Практический интерес представляют исследования характера морфологических изменений зеренной структуры в различных направлениях локальной деформации после предварительного РКУ-прессования и ГЭ. На начальной стадии макролокализации деформации в шейке образца начинали изменяться как форма, так и размеры зерен в поперечном (рис. 8, I) и продольном (рис. 8, II) сечениях.

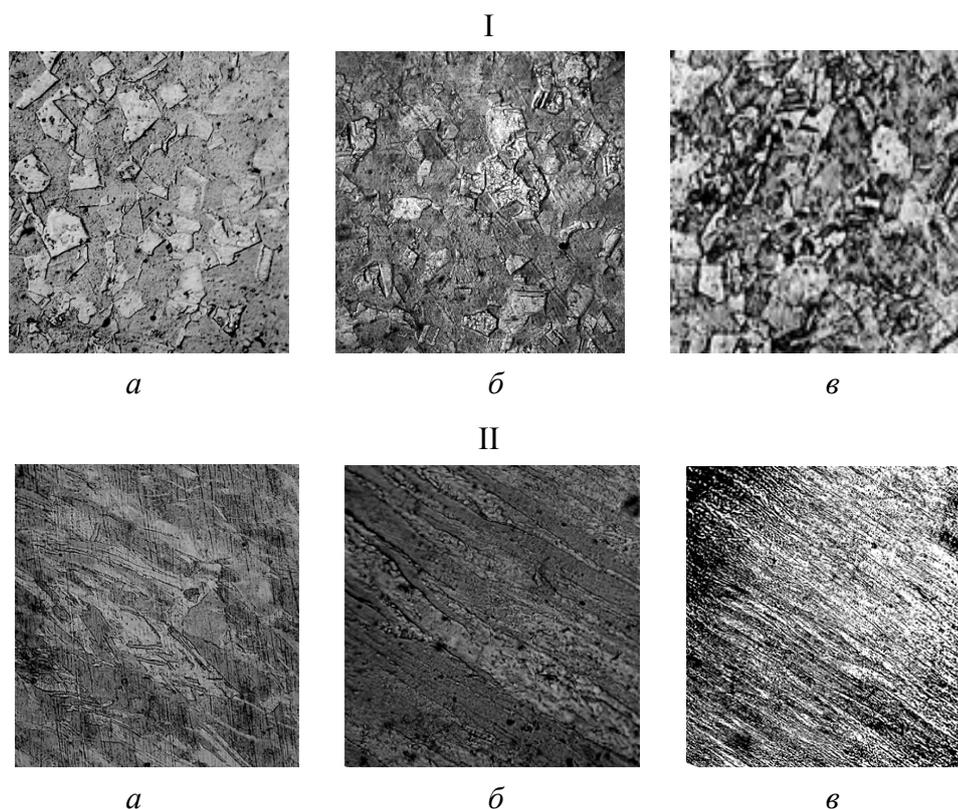


Рис. 8. Деформационные изменения микроструктуры Cu (после РКУ-прессования, $N = 2$) и ГЭ ($\varepsilon = 0.6$) в поперечном (I) и продольном (II) сечениях при различных значениях локализованной деформации: $a - e = 0.2$, $б - 0.5$, $в - 0.8$; увеличение $500\times$

Получено, что после РКУ-прессования ($N = 2$) и ГЭ ($\epsilon = 0.6$) зерна в поперечном сечении имели достаточно правильную полиэдрическую форму со средним размером в пределах $d \approx 50 \pm 5 \text{ }\mu\text{m}$ (рис. 8, I). В продольном сечении шейки при развитии макролокализации деформации начинала формироваться специфическая текстура растяжения (рис. 8, II): зерна настолько вытягивались, что металлографическое выявление их границ (температурно-вакуумным или химическим травлением) становилось затруднительным. Обнаружено, что интенсивность изменения формы и размеров различных зерен по мере развития макролокализации деформации в шейке зависела от их ориентации по отношению к растягивающей силе. Более значительные изменения структуры, вероятно, можно выявить на субмикроскопическом уровне с помощью методов ПЭМ.

Исследование влияния предварительного РКУ-прессования и гидроэкструзии на характер изменения субмикроскопических структур в локальном объеме большой деформации. Для различных стадий локализации деформации проведены электронно-микроскопические исследования (ПЭМ, увеличение $2.5 \cdot 10^{4\times}$ и $2 \cdot 10^{4\times}$) начальных стадий изменения параметров субмикроскопической структуры (Fe-армко, Ст3, HNS ($C_N = 0.06\%$)) до и после обработки РКУ-прессованием и ГЭ (рис. 9). Обнаружено (рис. 9. I, a), что начальная стадия локализации деформации ($\psi \approx 0.2$) при $N = 1$ характеризовалась формированием ячеистой структуры среди однородно-распределенных

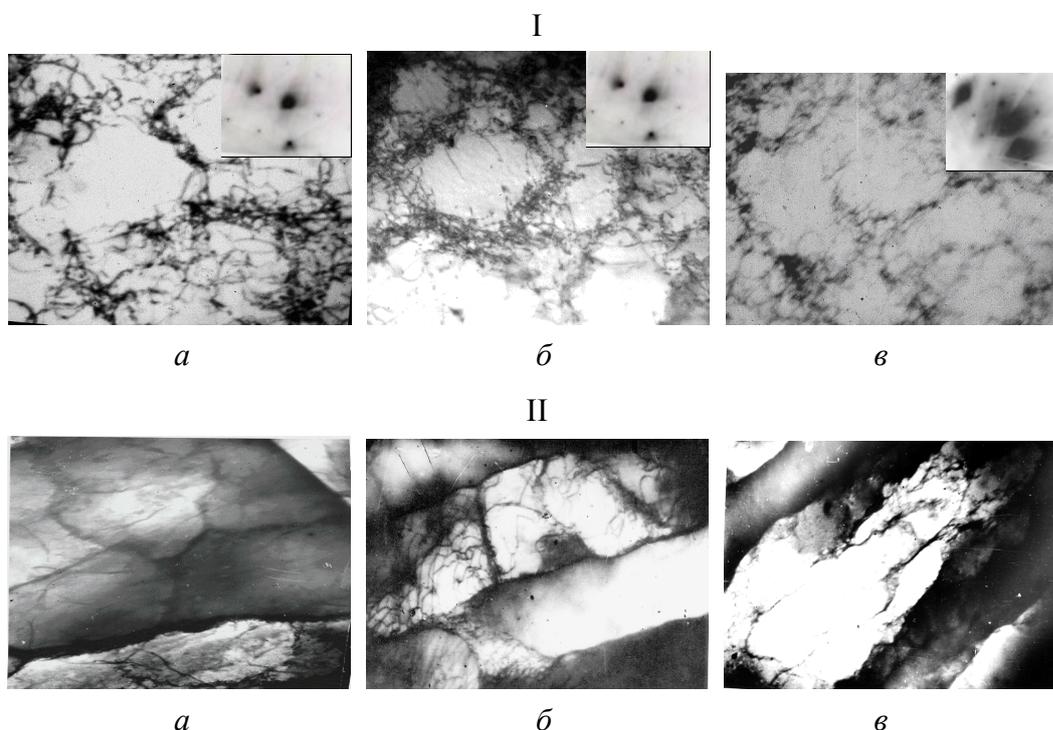


Рис. 9. Характерные изменения ячеистой структуры Fe-армко при макролокализации деформации в шейке (ПЭМ, светлое поле) в поперечном (I) и продольном (II) срезах шейки ($\psi \leq 0.6$): a – $N = 1$, б – $N = 3$; ($\psi \leq 0.4$) в – $N = 5$; увеличение $2.5 \cdot 10^{4\times}$

дислокаций. При дальнейшем развитии локализованного течения дислокационные линии искривлялись и перепутывались, трансформируясь в объемные образования типа жгутов и клубков (рис. 9, I, б). На характер формирования ячеистой структуры оказывали влияние, с одной стороны, степень предварительной деформации и стадия локализации деформации при формировании шейки, с другой – параметры исходной зеренной структуры деформационного происхождения. Обнаружено, что чем мельче зерно (больше степень предварительной деформации), тем легче образовывалась ячеистая структура внутри деформированных зерен. После обработки РКУ-прессованием ($N = 1, 3$) для Ni, Ст3 при макролокализации деформации ($\psi \leq 0.6$) в сравнении с исходным состоянием обнаружены общие закономерности с Fe-армко (рис. 9, I, а, б): ячейки становились более неоднородными по величине (со средним размером $d \approx 1-2 \mu\text{m}$); границы ячеек уширялись ($\Delta \approx 0.2-0.5 \mu\text{m}$) и состояли из хаотически переплетенных дислокаций с плотностью $\Lambda \approx 10^{10} \text{ cm}^{-2}$; разориентировка соседних границ увеличивалась до $\Delta\theta \approx 0.2-0.3^\circ$.

После максимальной обработки РКУ-прессованием ($N = 5$) параметры ячеистой структуры в сравнении с исходными при локализации деформации в шейке (на различных стадиях ее развития) изменялись следующим образом (рис. 9, I, в): а) ячейки начинали измельчаться, и их наиболее вероятный размер (при $\psi \leq 0.5$) асимптотически приближался к $d \approx 0.2-0.5 \mu\text{m}$; б) максимальные изменения происходили при деформации в пределах $0.1 \leq \psi \leq 0.3$, где размер ячеек уменьшался в $n \approx 2-3$ (в поперечном сечении) и увеличивался вдоль оси растяжения (продольный срез) приблизительно во столько же раз; в) при увеличении деформации в пределах $0.3 \leq \psi \leq 0.5$ размер ячеек изменялся не более чем в $n \approx 1.2-1.5$; г) толщина дислокационных границ уменьшалась от $\Delta \approx 0.5 \mu\text{m}$ (при $\psi \approx 0.05$) до $\Delta \approx 0.06 \mu\text{m}$ ($\psi \approx 0.5$); д) плотность дислокаций внутри субграниц увеличилась от $\lambda \approx 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ (при $\psi \approx 0.05$) до $\lambda \approx 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ($\psi \approx 0.5$); е) углы разворота соседних ячеек увеличивались до $\theta_{\text{max}} \approx 0.3-0.5^\circ$. На завершающей стадии формирования шейки ($\psi \approx 0.5$, $N = 5$) в ячеистой структуре, кроме количественных, начинали проявляться и качественные изменения (рис. 9, I, в; II, в), обусловленные в первую очередь: а) появлением новых кристаллографических ориентаций в отдельных исследуемых участках; б) увеличением плотности нескомпенсированных дислокационных границ, которые обрывались, как правило, внутри ячеистой структуры; в) попарным группированием соседних оборванных границ в специфические конфигурации, имеющие форму замкнутых петель, охватывающих несколько ячеек; г) изменением дифракционного контраста (рис. 9, I, в) в различных участках ячеистой структуры, что может свидетельствовать о значительных локальных микронапряжениях, приводящих к изгибу плоскостей скольжения.

Обнаружено, что максимально деформированная структура ($\psi \approx 0.5$, $N = 5$) представляла собой набор таких петель, в результате чего исследуемая об-

ласть разбивалась (при темнопольном изображении) на сильноориентированные фрагменты (более чем на 1°) со значительно большими размерами (до $1 \mu\text{m}$), чем размеры отдельных ячеек. Кроме этого, чем больше вытягивались высокоугловые ячейки вдоль оси деформации, тем сильнее они разворачивались друг относительно друга (рис. 9,II). Структурные конфигурации типа диполей и частичных дисклинаций в условиях потери механической устойчивости ранее наблюдались на Mo в работе [8].

Согласно результатам, представленным на рис. 7,б, все исследуемые субмикроструктурные параметры (величина ОКР и дислокационных ячеек, плотность дислокаций в границах ячеек) в зависимости от степени деформации выходили на насыщение, начало которого в пределах точности эксперимента совпадало с интенсивным развитием шейки на ниспадающем участке кривой деформации. С выходом на участок макролокализации деформации кроме субмикроструктурных параметров наблюдалось также насыщение структурных параметров на мезо- и макроскопическом уровнях, а именно: внутризеренной плотности дислокаций (рис. 7,б), высоты и линейной плотности полос скольжения (рис. 7,а). Замечено, что чем больше величина РКУ-прессования, тем при меньших степенях деформации структурные параметры начинали выходить на насыщение. Характер изменения субмикро-, микро- и мезоскопических параметров деформационной структуры в локальных объемах (рис. 7,а,б) при переходе на уровень большой деформации, по-видимому, может свидетельствовать о том, что дислокационный механизм ее перестройки перестал играть доминирующую роль в пластическом течении в данных условиях. Тем не менее пластическое течение (в продольном сечении) в условиях макролокализации продолжалось, несмотря на исчерпание возможностей дислокационных перестроек (в поперечном сечении), поэтому более вероятно предположить участие другого конкурирующего механизма пластической деформации, либо образование новых структурных элементов, либо изменение характера напряженно-деформированного состояния при локализации деформации.

Таким образом, на различных стадиях формирования шейки осуществляется переход от механизма трансляционных сдвигов в границах индивидуальных ячеек (при поперечной макролокализации) к коллективным и самоогласованным сдвигам в границах целых групп ячеек в ансамбле сильно-взаимодействующих дислокаций (при продольной макролокализации). Подобный механизм трансформации дислокационных границ и характер изменения пластического течения и разрушения (в поперечном и продольном сечениях), по-видимому, можно применить для объяснения явления хрупковязкого перехода в Zn при изменении условий локализации большой деформации как в базисной, так и в пирамидальных системах скольжения [21,22]. Вероятность протекания таких процессов может увеличиваться при усилении влияния термической активации, например, за счет адиабатического нагрева в процессе растяжения и формирования шейки. Для подтверждения

данного предположения необходимы специальные теплофизические исследования. Кроме этого, анизотропное протекание деформационных процессов должно отразиться на характере изменения коэффициента Пуассона.

Влияние предварительного РКУ-прессования и гидроэкструзии на характер изменения скорости пластического течения и анизотропию локализации большой деформации. Сравнение кривых деформации образцов Cu, Zn, Al, Ni, Fe-армко в исходном состоянии и после РКУ-прессования в условиях $\Delta\varepsilon/\Delta t = \text{const}$ и $\sigma = \text{const}$ позволило выделить три стадии локализации деформации и установить корреляцию с коэффициентом деформационного упрочнения n при обработке в рамках деформационных теорий [2,22] (рис. 10). Выделены стадии: а) микролокализации деформации с линейным ростом скорости деформации при сравнительно постоянном коэффициенте деформационного упрочнения $n \geq 0.5$; б) мезолокализации деформации с началом скачкообразного изменения скорости деформации и нелинейным изменением коэффициента упрочнения $0.5 \geq n \geq 0.3$; в) макролокализации деформации с линейным ростом скорости деформации при прогрессирующем разупрочнении, связанном с образованием и развитием макроскопической шейки $n \leq 0.2$. После РКУ-прессования ($N = 5$) и поверхностной обработки наблюдаемые эффекты качественно изменялись и смещались по шкале деформации (рис. 10. кривые 2, 3). Вероятно, немонотонный характер изменения скорости пластического течения (рис. 10) может быть связан с характером изменения деформационного рельефа в условиях локализации деформации (см. рис. 7).

Для монокристаллов Zn, ориентированных для осуществления базисного скольжения [20,21], проведены подобные исследования и обнаружено, что увеличение поперечной деформации в условиях кручения инициировало уменьшение скорости деформации вдоль оси растяжения и увеличение ко-

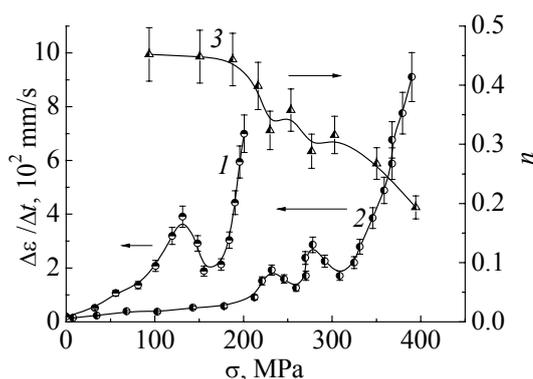


Рис. 10. Изменение скорости пластической деформации (кривые 1, 2) и коэффициента деформационного упрочнения (кривая 3) в зависимости от напряжения σ для исходных образцов Cu (кривая 1) и после деформации ($N = 5$, кривые 2, 3)

эффициента деформационного упрочнения. При резком повышении нагрузки на стадии макролокализации скорость пластической деформации в шейке росла с определенной задержкой (до нескольких секунд), не связанной с инерционными свойствами деформационных машин, что, вероятно, является одной из особенностей макролокализации большой деформации.

На различных этапах формирования шейки наблюдалась корреляция между появлением полос локализации деформации (см. рис. 7) и скачками деформации (рис. 10).

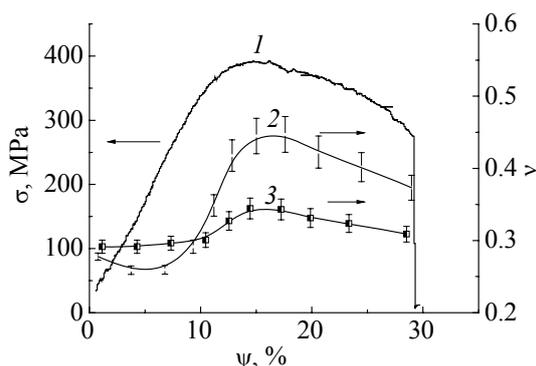


Рис. 11. Изменение напряжения (кривая 1) и коэффициента анизотропии профиля шейки ν в зависимости от степени деформации ψ для Cu: 2 – исходное состояние; 3 – после РКУ-прессования ($N = 5$) и поверхностной обработки

Скачки были различной величины: вдоль деформации – на порядок больше, чем в поперечном направлении. На параболической стадии кривой упрочнения и микролокализации наблюдалось пропорциональное изменение размеров образца в двух направлениях. При трансформации очага локализации деформации в шейке проявлялись отклонения от пропорционального изменения ее размеров: сечение переставало быть круглым, а контур терял вращательную симметрию. Эти процессы связаны с анизотропией пластического течения и

должны отразиться на величине и характере изменения коэффициента Пуассона, особенно в области больших деформаций. Исследования Cu показали (рис. 11, кривые 2, 3), что значение коэффициента Пуассона ν [5] за пределом упругой деформации увеличивалось от начального значения $\nu \approx 0.30$ (для исходного состояния) до $\nu \approx 0.46$ на пределе прочности. В условиях развития шейки коэффициент ν уменьшался до значения $\nu \approx 0.38$. Предварительная деформация комбинированными методами (РКУ-прессование ($N = 5$) и поверхностная УЗ-обработка) приводили к количественным изменениям в характере поведения ν (рис. 11, кривая 3).

Таким образом, характер изменения ν (рис. 11) может свидетельствовать о том, что вплоть до стадии макролокализации деформации более интенсивно изменяются поперечные размеры локальной области пластической деформации, связанные, в первую очередь, с влиянием касательных компонент напряжений. За пределом прочности замедляются изменения поперечных размеров и более интенсивно увеличиваются продольные размеры локальной области, связанные с нормальными напряжениями. Обнаружено, что морфологические изменения профиля шейки в ортогональном направлении развития деформации (рис. 11, кривые 2, 3) коррелируют с характером изменения параметров деформационной (см. рис. 7,а) и дислокационной (рис. 7,б) структур в поперечном сечении, а именно, выход на насыщение структурных параметров соответствует замедлению в данном направлении процесса локализации деформации. С другой стороны, наблюдалось увеличение скорости деформации в продольном направлении при больших локальных деформациях (см. рис. 10). Это может свидетельствовать о том, что развитие микропроцессов, сопровождающих накопление больших деформаций в локальных объемах, нельзя удовлетворительно объяснить в рамках дислокационных теорий классической физики прочности и пластичности без учета ха-

рактера самосогласованных структурно-деформационных изменений как в продольном, так и в поперечном направлениях.

Выводы

1. Область локализации деформации при формировании шейки рассмотрена как объект большой пластической деформации. Методом стандартных испытаний на растяжение получены кривые деформации для микро-, мезо- и макроуровней локализации пластических деформаций в зависимости от характера и величины предварительного РКУ-прессования, ГЭ и поверхностной УЗ-обработки.

2. Разработаны специальные методы: кручение при растяжении, опережающее пластическое деформирование, которые применялись для управления процессами локализации пластической деформации и структурообразования на различных уровнях накопления большой деформации. Обнаружена делокализация деформации на мезоуровне и задержка деформации на макроуровне, что способствовало увеличению стадии пластической деформации.

3. Обнаружен стадийный характер накопления большой деформации в локальных объемах и выявлены характерные стадии локализации течения. Изучено влияние на характер стадийности большой деформации вида и величины предварительной деформации.

4. Обнаружен многоуровневый характер структурообразования в продольном и поперечном сечениях локальных объемов большой деформации. Изучено влияние на характер многоуровневого структурообразования вида и величины предварительной деформации.

1. *П.В. Бриджмен*, Исследование больших пластических деформаций и разрыва, Изд-во науч. лит., Москва (1955).
2. *В.В. Рыбин*, Большие пластические деформации и разрушение металлов, Металлургия, Москва (1986).
3. *Деформационное упрочнение и разрушение поликристаллических металлов*, В.И. Трефилов (ред.), Наукова думка, Киев (1989).
4. *Н.Н. Давиденков, Н.И. Спиридонова*, Заводская лаборатория **11**, 583 (1945).
5. *А. Надаи*, Пластичность и разрушение твердых тел, Изд-во иностр. лит., Москва (1954), т. 1; Мир, Москва (1969), т. 2.
6. *О. Гофман, Е. Закс*, Введение в теорию пластичности для инженеров, Машгиз, Москва (1957).
7. *С.С. Одинг*, Проблемы прочности № 10, 103 (1938).
8. *А.С. Рубцов, В.В. Рыбин*, ФММ **44**, 611 (1977).
9. *Я.Б. Фридман, Т.К. Зилова, Н.И. Демина*, Изучение неоднородности пластической деформации и разрушения методом накатанных сеток, Оборонгиз, Москва (1962).
10. *Р. Хоникомб*, Пластическая деформация металлов, Мир, Москва (1972).
11. *Я.Б. Фридман*, Механические свойства металлов, Машиностроение, Москва (1974).

12. Р. Беккер, Г. Кронмюллер, Пластическая деформация монокристаллов, Мир, Москва (1969).
13. Р.З. Валиев, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000).
14. В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов, Д.А. Павлик, В.Ф. Малышев, Процессы пластического структурообразования металлов, Наука и техника, Минск (1994).
15. Ч. Пул, Ф. Оуэнс, Нанотехнологии, Техносфера, Москва (2005).
16. А.И. Гусев, Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии, Физматлит, Москва (2005).
17. Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля, Наноструктурные материалы, Академия, Москва (2005).
18. Нанотехнологии в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований, Мир, Москва (2002).
19. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков, Винтовая экструзия – процесс накопления деформаций, ТЕАН, Донецк (2003).
20. Н.Н. Белоусов, В.Н. Варюхин, О.И. Дацко, Ф.Ф. Лаврентьев, ФММ **68**, 799 (1989).
21. Н.Н. Белоусов, В.Н. Варюхин, О.И. Дацко, Ф.Ф. Лаврентьев, ФММ **68**, 1016 (1989).
22. S.U. Romani, P. Rodriguez, Scr. Met. **4**, 755 (1970).
23. Н.Н. Белоусов, И.А. Кулик, Тез. докл. Международной конф. «Мезоскопические явления в твердых телах», Донецк (2007), с. 93.

N.N. Belousov

INVESTIGATION OF REGULARITIES IN PLASTIC FLOW AND STRUCTURIZATION UNDER SEVERE DEFORMATION ACCUMULATION

Influence of preliminary deformation by methods of the equal-channel angular (ECA) pressing, hydrostatic extrusion (HE) and surface ultrasound (US) deformation on forming and structurization in longitudinal and cross-section of local deformation volumes has been investigated. With a high deformation localized in specimen's neck there was the multilevel structurization and the plastic flow proceeded in stages. Special methods, such as surface deformation, twisting with tension, plastic-deformation advance (PDA) have been developed and applied to control plastic deformation and structurization processes. Combination of the methods is of prospect as it favours structure fragmentation, deformation delocalization and increases plasticity of materials.

Fig. 1. Character of plastic flow localization (a , b , c) and type of Cu-sample failure (d) under tension ($\Delta l/\Delta t = 1$ mm/min) with twisting ($\theta = 1.8$ rad/mm); a , b – after ECA pressing ($a - N = 1$, $b - N = 3$) and HE ($\varepsilon = 0.6$); c – after ECA pressing ($N = 3$), HE ($\varepsilon = 0.6$) and PDA ($F = 10^2$ N, $\Delta\varphi/\Delta t = 3$ rad/min, $\Delta l/\Delta t = 1.2$ mm/min)

Fig. 2. Typical shape of deformation curves for Cu samples: a – tension ($\Delta l/\Delta t = 1$ mm/min) under twisting ($\theta = 1.8$ rad/mm) with PDA ($F = 10^2$ N, $\Delta\varphi/\Delta t = 3$ rad/min, $\Delta l/\Delta t = 1.2$ mm/min); b – after multiple surface deformation with shear ($f = 20$ kHz, $l = 10$ μ m,

$t = 10$ min, $n = 6$); 1, 2 – after preliminary ECA pressing ($1 - N = 1$, $2 - N = 3$) and HE ($\varepsilon = 0.6$); 3 – after ECA pressing ($N = 3$), HE ($\varepsilon = 0.6$) and PDA

Fig. 3. Influence of surface deformation with shear ($f = 20$ kHz, $l = 10$ μm , $t = 10$ min) and striker attractive force F on microstructure of Cu: $a - F = 10$ N, $b - 10^2$ N, $c - 10^3$ N; 1 – surface relief (longitudinal cut), $\times 100$; 2 – network of deformation mesobands under deformed surface layer (transverse cut), $\times 500$

Fig. 4. Quantitative changes in Cu neck profile (a) and distribution of true deformations (b) in sample length after ECA pressing ($N = 5$) and HE ($\varepsilon = 0.6$) for different values of deformation and stress: 1 – $\delta = 3\%$, $\sigma = 120$ MPa; 2 – $\delta = 15\%$, $\sigma = 270$ MPa; 3 – $\delta = 25\%$, $\sigma = 375$ MPa

Fig. 5. Comparison of Cu deformation curves obtained by methods of tension and twisting after ECA pressing ($N = 3$): 1 – tension without correction; 2 – twisting; 3 – tension with correction factor k_{Br} for distorting effect of the neck taken into account

Fig. 6. Changes in microstructure during deformation macrolocalization: I – deformation reliefs on basal plane; II – dislocation structures composed of pyramidal dislocations for different values of ECA pressing quantity: $a - N = 0$, $b - 1$, $c - 3$; $\times 500$

Fig. 7. Microstructural changes of mean parameters: a – deformation relief by OM method: linear density (1) and height (2) of slip band; b – submicrocrystalline and dislocation structures by different methods: 1 – dimensions of CSR (X-ray analysis); 2 – value of dislocation cells (TEM); 3, 4 – total dislocation density (3 – OM, 4 – X-ray analysis); 5 – dislocation density at subboundaries of cells (TEM)

Fig. 8. Deformational changes of Cu microstructure (after ECA pressing, $N = 2$) and HE ($\varepsilon = 0.6$) in transverse (I) and longitudinal (II) sections for different values of localized deformation: $a - e = 0.2$, $b - 0.5$, $c - 0.8$; $\times 500$

Fig. 9. Typical changes in cellular structure of armco-iron with deformation macrolocalization in the neck (TEM, light field), in transverse (I) and longitudinal (II) cuts of the neck ($\psi \leq 0.6$): $a - N = 1$, $b - N = 3$; ($\psi \leq 0.4$) $c - N = 5$; $\times 2.5 \cdot 10^4$

Fig. 10. Changes in plastic deformation velocity (curves 1, 2) and in coefficient of deformation hardening (curve 3) depending on stress σ for initial Cu samples (curve 1) and after deformation ($N = 5$, curves 2, 3)

Fig. 11. Changes in deformation (curve 1) and in coefficient of neck profile anisotropy v depending of deformation degree ψ for Cu: 2 – initial state; 3 – after ECA pressing ($N = 5$) and surface treatment

PACS: 81.40.Jj, 81.30.Kf

С.В. Гладковский¹, Д.И. Вичужанин¹, С.В. Смирнов¹, Т.П. Богданова²,
Б.М. Эфрос³

ЭФФЕКТЫ ЦИКЛИЧЕСКОГО ДЕФОРМАЦИОННОГО УПРОЧНЕНИЯ СПЛАВОВ С МЕТАСТАБИЛЬНЫМ АУСТЕНИТОМ

¹Институт машиноведения УрО РАН
ул. Комсомольская, 34, г. Екатеринбург, 620219, Россия

²Уральский государственный технический университет – УПИ
ул. Мира, 19, г. Екатеринбург, 620002, Россия

³Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 23 апреля 2008 года

Изучено влияние циклического нагружения в малоцикловой области на форму петли механического гистерезиса сплавов с метастабильным аустенитом. Выявлены особенности механического поведения на примере сплавов С1Т и ЭП678 при циклическом нагружении, связанные с проявлением структурной неустойчивости, а также изменение кинетики образования α' -мартенсита деформации в зависимости от амплитуды цикла и характера приложения нагрузки.

Введение

В зависимости от механического поведения при циклическом нагружении все конструкционные материалы можно разделить на следующие группы: циклически упрочняемые, разупрочняемые и нейтральные. В широко используемых на практике сплавах со структурой метастабильного аустенита наряду с химическим и исходным фазовым составом существенное влияние на процессы деформирования при циклических испытаниях оказывают протекающие при упругопластическом нагружении деформационные $\gamma \rightarrow \varepsilon$ - и $\gamma, \varepsilon \rightarrow \alpha'$ -мартенситные превращения. В связи с этим в настоящей работе изучено влияние различных схем нагружения на эффекты циклического упрочнения/разупрочнения и исследовано изменение фазового состава в процессе деформирования сплавов с метастабильным аустенитом.

Материал и методика исследования

В качестве материала исследования были использованы сплавы С1Т (двухфазный ($\gamma + \varepsilon$)-сплав 05Г20С2Т с метастабильным аустенитом) и

ЭП678 (мартенситностареющий сплав 03X11H10M2T промышленной выплавки). Сплав С1Т, содержащий в структуре 55% ε -мартенсита, изучали в состоянии после закалки от 1050°C. Сплав ЭП678 после закалки от 920°C имел мартенситную структуру, а его старение в интервале температур 500–660°C с выдержкой 3 h сопровождалось выделением упрочняющих интерметаллидных частиц различного состава и морфологического типа [1]. Кроме того, с увеличением температуры старения свыше 560°C в структуре сплава ЭП678 в результате развития обратного мартенситного $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения появлялся ревертированный аустенит, максимальное ($\approx 40\%$) содержание которого соответствовало температуре старения 620°C.

Статическое и циклическое нагружения проводили на испытательных машинах Инстрон-1185 и Инстрон-8001 при комнатной температуре*. Деформирование в малоцикловой области при числе циклов нагружения $N < 2000$ осуществляли с частотой 10 Hz по схемам пилообразного знакопеременного «растяжения-сжатия», а также знакопостоянных от нулевого «растяжения-растяжения» и «сжатия-сжатия» в «мягком» режиме (поддержание постоянной амплитуды нагрузки).

Максимальная амплитуда цикла по абсолютной величине соответствовала значениям $\sigma = (0.80-0.95)\sigma_{0.2}$. Коэффициент асимметрии цикла при знакопеременном нагружении $R = -1$, а при знакопостоянном – $R = 0.05$. Запись кривых статического деформирования в координатах «напряжение–деформация» производили при испытаниях со скоростью перемещения активного захвата 1 mm/min с использованием экстензометра с базой 25 mm. Кривые растяжения записывали до циклического деформирования и после 1(2), 100 и 1100 циклов нагружения. Содержание аустенитной фазы в образцах определяли рентгеноструктурным методом, а в процессе испытаний контролировали на магнитно-измерительном комплексе Ремаграф-500**.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Известно [2], что развитие деформационных мартенситных $\gamma \rightarrow \varepsilon$ - и $\gamma, \varepsilon \rightarrow \alpha'$ -превращений при статических механических испытаниях метастабильных сплавов на основе Fe–Mn- и Fe–Mn–Cr-твердых растворов вносит дополнительный вклад в деформационное упрочнение, что проявляется в изменении типа кривой «напряжение–деформация» и в увеличении степенного показателя деформационного упрочнения n в уравнении Людвики:

$$\sigma = \sigma_0 + Ke^n, \quad (1)$$

где σ_0 – начальное сопротивление пластической деформации, K – эмпирический коэффициент, e – степень деформации.

* В проведении механических испытаний участвовал В.В. Юровских (ОМЗ-СПЕЦСТАЛЬ, г. Екатеринбург)

** Содержание аустенитной фазы в стали ЭП678 магнитным методом определено к.т.н. С.Ю. Митропольской (ИМАШ УрО РАН)

Образование термоупругого ε -мартенсита в Fe–Mn-метастабильных сплавах происходит при напряжениях $\sigma \approx \sigma_{el}$, а появление ферромагнитного α' -мартенсита возможно только в условиях пластического деформирования. В работе [3] методом прецизионного магнитного анализа было показано, что в метастабильных сплавах на основе Fe–Mn- и Fe–Mn–Cr-твердых растворов первый дискретный прирост α' -мартенсита деформации при растяжении происходит при напряжениях, близких к величине условного предела текучести $\sigma_{0.2}$.

Результаты проведенных циклических испытаний показали, что в сплаве С1Т со структурой метастабильного аустенита при достижении первых 100 циклов нагружения с постоянной амплитудой напряжений наблюдается сужение петли гистерезиса, что свидетельствует о наличии эффекта циклического деформационного упрочнения (рис. 1).

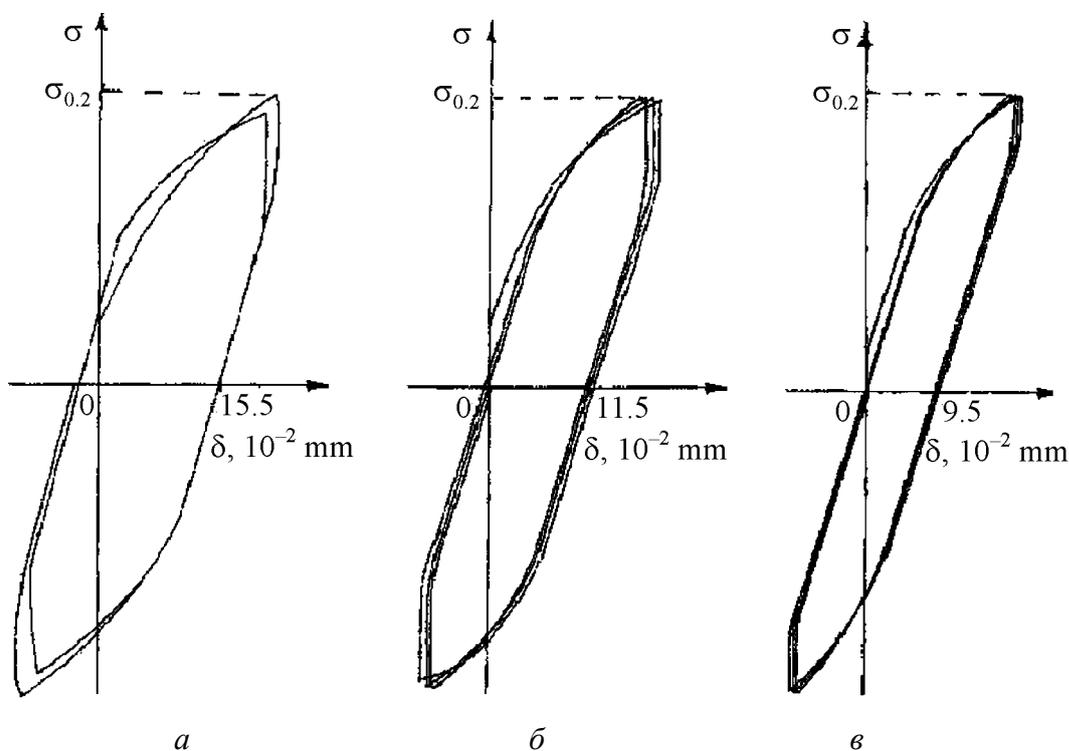


Рис. 1. Кривые деформирования сплава С1Т после различного количества циклов нагружения ($\sigma = 0.80\sigma_{0.2}$): *a* – $N = 1(2)$, *б* – 100, *в* – 1000

По данным рентгеноструктурного анализа после первых 100 циклов знакопеременного нагружения ($R = -1$) с максимальной амплитудой ниже величины $\sigma_{0.2}$ в условиях накопления макропластической деформации в образцах фиксируется около 5% α' -мартенсита деформации. После 1000 циклов знакопеременного «растяжения-сжатия» происходит дальнейшее сужение петли гистерезиса, а количество α' -мартенсита достигает 12%. При этом содержание ε -фазы после 100 циклов повышается с 55 до 65%, а с ростом числа циклов до $N = 1000$ – снижается до 60%.

В отличие от метастабильных сплавов на основе Fe–Mn-твердого раствора высокопрочные сплавы типа ЭП678 после старения на максимальную прочность ($T = 480\text{--}520^\circ\text{C}$) при статических испытаниях характеризуются низкой способностью к деформационному упрочнению и ранней локализацией пластической деформации, а по своему поведению при циклическом нагружении относятся к циклически разупрочняемым материалам [4].

Полученные результаты свидетельствуют о том, что изменение структуры сплава ЭП678 при повышении температуры старения оказывает существенное влияние на вид кривых статического и циклического деформирования. Так, наблюдаемое усиление интенсивности деформационного упрочнения при статических испытаниях с повышением температуры старения от 580 до 620°C (рис. 2) связано главным образом с увеличением в структуре сплава при повышенных температурах старения ($T > 540^\circ\text{C}$) доли метастабильного ревертированного аустенита.

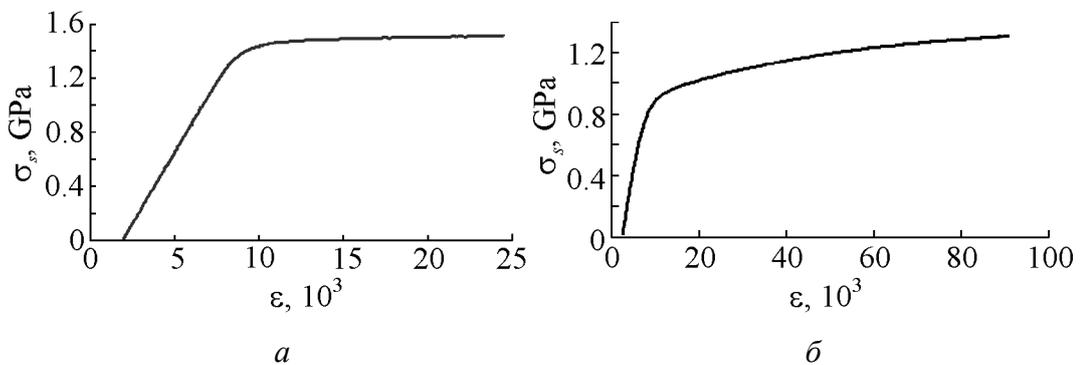


Рис. 2. Кривые деформационного упрочнения сплава ЭП678 после старения при температуре 580°C (а) и 620°C (б)

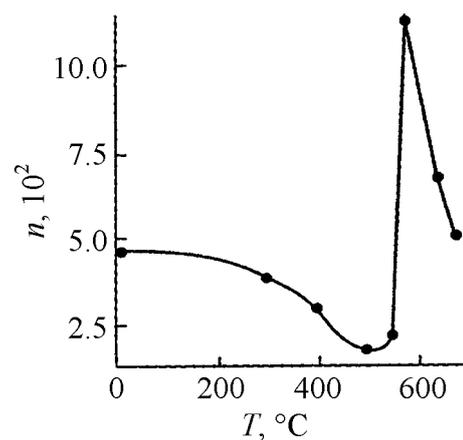


Рис. 3. Влияние температуры старения на степенной показатель деформационного упрочнения сплава ЭП678 [5]

Типичная зависимость изменения степенного показателя деформационного упрочнения при статическом растяжении от температуры старения сплава ЭП678, приведенная на рис. 3, указывает на то, что в области максимального содержания в структуре стали ревертированного аустенита ($T = 600^\circ\text{C}$) наблюдается ярко выраженный максимум значений степенного показателя n [5].

Следует отметить, что деформационное поведение ряда структурно-стабильных конструкционных материалов в процессе усталостных испытаний может противоположным образом меняться в зависимости от числа циклов нагружения. Например, по данным [6], в углеродистых

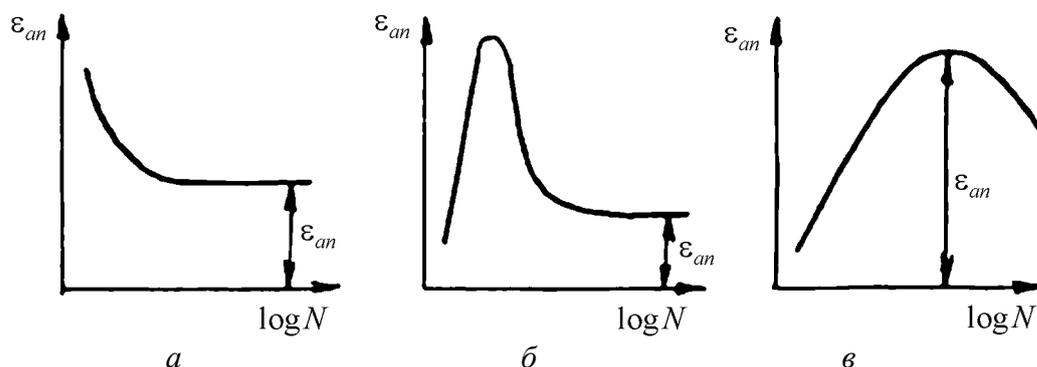


Рис. 4. Кривые циклического упрочнения/разупрочнения при постоянной амплитуде нагрузки для цветных металлов (а), углеродистых сталей (б) и нержавеющей сталей (в) [6]

сталей и нержавеющей сталей при постоянной амплитуде нагрузки и определенном числе циклов наблюдается смена типа деформационного поведения от разупрочнения к упрочнению (рис. 4).

В сплавах с метастабильным аустенитом развитие мартенситных превращений при деформации вносит дополнительный вклад в механическое поведение при циклическом деформировании. Однако его влияние на процессы деформационного упрочнения/разупрочнения зависит как от объемной доли и стабильности ревертированного аустенита, так и от уровня действующих напряжений и числа циклов нагружения. Циклические знакопеременные испытания образцов сплава ЭП678 после старения при температуре 580°C, вызывающего появление в структуре 8% ревертированного аустенита, с амплитудой нагрузки на уровне $\sigma = 0.80\sigma_{0.2}$ показали, что с увеличением числа циклов от 1 до 100 и далее до 1100 петля механического гистерезиса несколько расширяется (рис. 5,а). Это свидетельствует о сохранении типичного

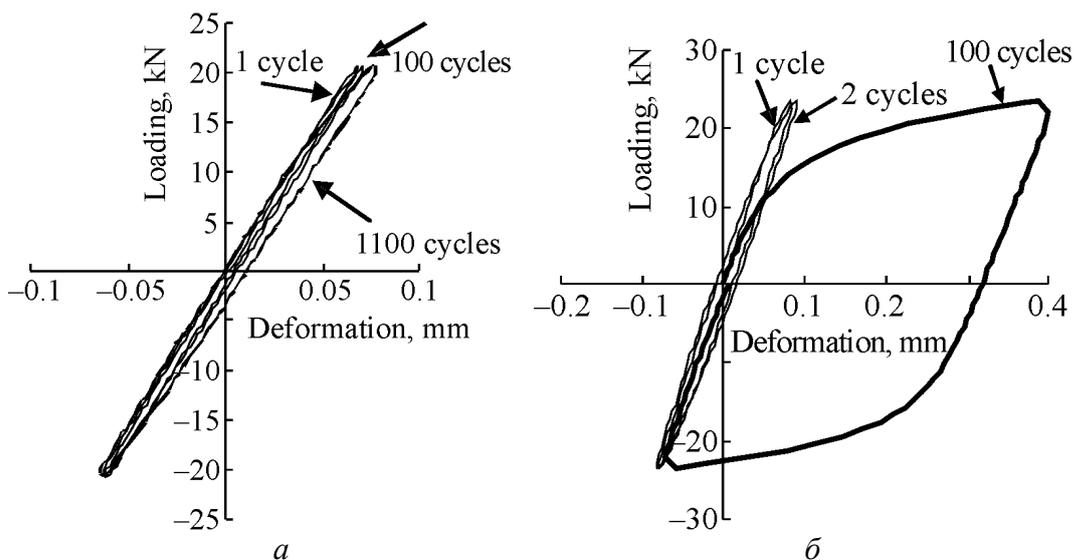


Рис. 5. Кривые деформирования после различного количества циклов нагружения при $\sigma = 0.80\sigma_{0.2}$ (а) и $\sigma = 0.95\sigma_{0.2}$ (б) сплава ЭП678, состаренного при 580°C, 3 h

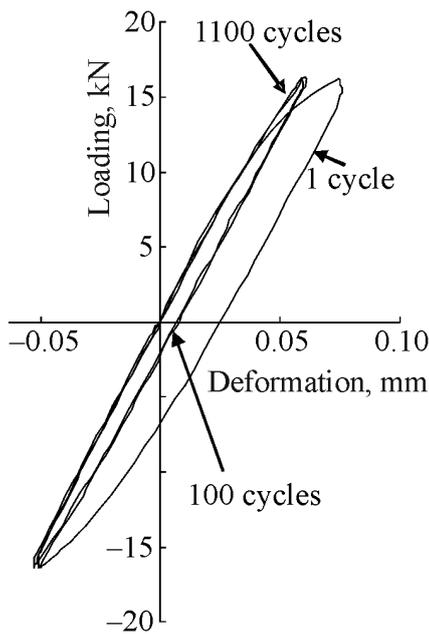


Рис. 6. Кривые деформирования после различного количества циклов нагружения при $\sigma = 0.95\sigma_{0.2}$ сплава ЭП678, состаренного при 620°C, 3 h

для данных материалов эффекта циклического деформационного разупрочнения, что может быть связано с отсутствием деформационных мартенситных превращений при указанной амплитуде нагрузки.

При более высокой амплитуде напряжений на уровне $\sigma = 0.95\sigma_{0.2}$ резкое разупрочнение проявляется уже после 100 циклов нагружения (рис. 5,б).

Испытания на статическое растяжение образца, состаренного при 580°C, показали, что после циклического деформирования по наиболее жесткой схеме (100 циклов знакопеременного нагружения при $\sigma \approx 0.95\sigma_{0.2}$) накопление циклической поврежденности приводит к заметному снижению по сравнению с исходными значениями условного предела текучести с 1245 до 1165 МПа, временного сопротивления отрыву с 1365 до 1255 МПа, а также к уменьшению относительного удлинения с 14 до 12% и относительного сужения с 64 до 56%. Количество аустенита в структуре сплава ЭП678 при таком режиме циклического нагружения снизилось с 8 до 3.5%.

Повышение температуры старения с 580 до 620°C приводит к изменению типа циклического деформационного поведения. После первых 100 циклов нагружения происходит сужение петли механического гистерезиса (рис. 6), что свидетельствует о развитии эффекта циклического упрочнения, вызванного деформационным мартенситным превращением. Форма петли после достижения числа циклов $N = 100$ стабилизируется и при дальнейшем увеличении числа циклов до $N = 1100$ изменяется незначительно.

Наблюдаемая смена типа механического поведения (разупрочнение/упрочнение) сплава ЭП678 в результате повышения температуры старения с 580 до 620°C, обеспечивающего формирование максимального количества в структуре ревертированного аустенита (36%), при амплитуде циклической нагрузки $\sigma = 0.95\sigma_{0.2}$ проявляется для всех изученных знакопеременных и знакопостоянных схем циклического деформирования.

Интенсивность образования α' -мартенсита в перестаренном сплаве ЭП678 в процессе циклического деформирования зависит от амплитуды нагружения, формы цикла и температуры старения, определяющей стабильность аустенита по отношению к пластической деформации. Как видно из результатов, приведенных на рис. 7, содержание аустенитной фазы в деформированном образце после старения при 620°C независимо от формы цикла наиболее заметно уменьшается при первых 100 циклах нагружения, а затем

для данных материалов эффекта циклического деформационного разупрочнения, что может быть связано с отсутствием деформационных мартенситных превращений при указанной амплитуде нагрузки.

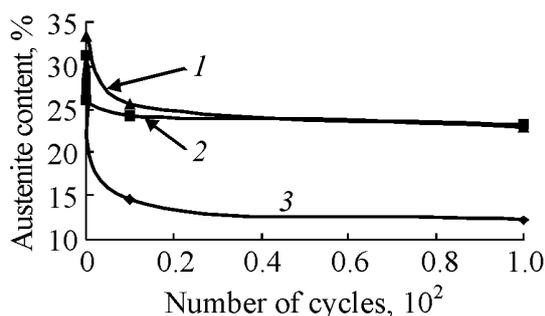


Рис. 7. Влияние схемы циклического деформирования сплава ЭП678 (старение 620°C, 3 h) при $\sigma = 0.95\sigma_{0.2}$ на содержание аустенита в зависимости от числа циклов: 1 — «растяжение-растяжение», 2 — «сжатие-сжатие», 3 — «растяжение-сжатие»

оно снижается в значительно меньшей степени. Это хорошо согласуется с выявленной тенденцией стабилизации петли механического гистерезиса после 100 циклов нагружения (см. рис. 6). Следует отметить, что при постоянной амплитуде напряжений, соответствующей величине $\sigma = 0.95\sigma_{0.2}$, образование α' -деформации при циклических испытаниях с одинаковым количеством полуциклов нагружения наиболее активно идет при схеме знакопеременного «растяжения-сжатия» по сравнению со схемами знакопостоянного «растяжения-растяжения» и «сжатия-сжатия». При этом количество аустенита при знакопеременном циклическом деформировании снижается в три раза (с 36 до 12%).

В то же время при статических испытаниях данного сплава в зоне равномерной деформации разрушенных образцов было зафиксировано более высокое (16–17%) содержание сохранившегося в структуре аустенита.

Наблюдаемое различие в изменении фазового состава сплава ЭП678 при циклическом деформировании в зависимости от формы цикла может быть связано с проявлением при знакопеременном нагружении эффекта Баушингера, заключающегося в снижении сопротивления пластическому течению при повторной растягивающей нагрузке после достижения такой же нагрузки в полуцикле сжатия. Таким образом, при повторном растяжении величина напряжения по отношению к пределу текучести при циклическом деформировании оказывается ниже, и деформационное мартенситное превращение идет значительно активнее.

Выводы

Полученные результаты свидетельствуют о существенном влиянии деформационных мартенситных превращений в сплавах с метастабильным аустенитом на процессы статического и циклического деформирования и указывают на возможность прогнозирования механического поведения данных материалов при различных схемах циклического нагружения по результатам ускоренных малоцикловых испытаний и анализа формы петли механического гистерезиса.

1. М.Д. Перкас, В.М. Кардонский, Высокопрочные мартенситностареющие стали, Металлургия, Москва (1970).

2. И.Н. Богачев, В.Ф. Еголаев, Структура и свойства железомарганцевых сплавов, Металлургия, Москва (1973).
3. Э.С. Горкунов, М.Б. Ригмант, С.В. Гладковский, Контроль. Диагностика 27, № 9, 62 (2000).
4. В.М. Горицкий, В.Ф. Терентьев, Структура и усталостное разрушение металлов, Металлургия, Москва (1980).
5. С.В. Гладковский, Ю.В. Калетина, А.М. Филиппов, ФММ 87, № 3, 86 (1999).
6. В.Т. Троценко, Проблемы прочности № 4, 5 (2005).

S.V. Gladkovsky, D.I. Vichuzhanin, S.V. Smirnov, T.P. Bogdanova, B.M. Efros

EFFECTS OF CYCLIC DEFORMATION HARDENING IN ALLOYS WITH METASTABLE AUSTENITE

Influence of cyclic loading in the low-cycle region on the shape of mechanical-hysteresis loop in alloys with metastable austenite has been studied. Mechanical behavior of alloys C1T and ЭП678 under cyclic load resulting in structural instability as well as changes in the kinetics of deformation α' -martensite formation dependent on cycle amplitude and character of load application have been revealed.

Fig. 1. Curves of C1T alloy deformation after different number of loading cycles ($\sigma = 0.80\sigma_{0.2}$): *a* – $N = 1(2)$, *b* – 100, *c* – 1000

Fig. 2. Curves of ЭП678 alloy deformation hardening after ageing at a temperature of 580 (*a*) and 620°C (*b*)

Fig. 3. Influence of ageing temperature on exponent of ЭП678 alloy deformation hardening [5]

Fig. 4. Curves of cyclic hardening/loss of hardening for a constant loading amplitude for non-ferrous metals (*a*), carbon steels (*b*) and stainless alloys (*c*) [6]

Fig. 5. Deformation curves past different number of loading cycles for $\sigma = 0.80\sigma_{0.2}$ (*a*) and $\sigma = 0.95\sigma_{0.2}$ (*b*) of ЭП678 alloy aged at 580°C for 3 h

Fig. 6. Deformation curves past different number of loading cycles for $\sigma = 0.95\sigma_{0.2}$ of ЭП678 alloy aged at 620°C for 3 h

Fig. 7. Influence of cyclic deformation scheme on austenite content in ЭП678 alloy (ageing 620°C, 3 h) for $\sigma = 0.95\sigma_{0.2}$ and depending on the number of cycles: 1 – «tension-tension», 2 – «compression-compression», 3 – «tension-compression»

PACS: 46.15.Cc, 46.25.Hf, 46.40.Ff, 47.61.-k, 47.57.-J, 47.57.-s

А.С. Дорошкевич, И.А. Даниленко, И.А. Ящишин, Т.Е. Константинова,
В.Л. Безусый, Г.К. Волкова, В.А. Глазунова, Л.Д. Перекрестова,
В.С. Дорошкевич

ВЛИЯНИЕ МАГНИТОИМПУЛЬСНОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ ZrO_2 НА ПРОЦЕССЫ ИХ УПЛОТНЕНИЯ ВГД

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

Статья поступила в редакцию 23 апреля 2008 года

Методами рентгеноструктурного анализа (РСА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), инфракрасной фурье-спектроскопии и методом Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) исследовано влияние магнитоимпульсной обработки поверхности ($H \approx 10^5$ – 10^6 А/т) наночастиц диоксида циркония на процессы их уплотнения высоким гидростатическим давлением (ВГД). Изучены зависимости величины усадки, адсорбции и степени гидроксидации компактов от частоты следования импульсов магнитного поля (ИМП). Показано, что магнитоимпульсная подготовка поверхности нанопорошков системы $ZrO_2 + 8 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ изменяет характер процессов структурообразования дисперсной системы в условиях ВГД, причем эффективность магнитоимпульсного воздействия на исследуемый материал определяется параметрами поля и термодинамическими условиями последствия. Предложена вероятностная модель, описывающая экспериментальные результаты.

1. Введение

Наноматериалы на основе диоксида циркония представляют большой интерес для различных областей науки и техники ввиду ряда открывающихся перспектив, обусловленных размерными эффектами [1]. Высоким технологическим потенциалом обладает ZrO_2 -нанокерамика конструкционного и функционального назначения [2]. Однако особые свойства наноразмерных объектов накладывают принципиальные ограничения на процессы консолидации нанопорошков [3]. Требуются новые технологические подходы, учитывающие размерный фактор.

Основным источником технологических проблем при консолидации нанопорошков являются молекулярные силы межчастичного притяжения [4,5], обуславливающие их агрегацию и высокую стойкость к необратимым сдви-

говым деформациям. Значительная величина этих сил обусловлена избытком свободной энергии поверхностного слоя наночастиц [6,7], что также служит причиной их высокой термодинамической нестабильности и особых физико-химических свойств [8].

Вместе с тем термодинамическая нестабильность структурных элементов является главным условием для реализации магнитоиндуцированных эффектов в материале [9–12]. С учетом значительной доли метастабильной поверхностной составляющей в объеме вещества нанодисперсных порошковых систем можно предположить, что внешнее электромагнитное воздействие должно инициировать в них разного рода структурные изменения. Высокий уровень поверхностных напряжений, термическая энергия и значительная концентрация парамагнитных центров определяют в данном случае движущие силы и объекты локализации энергии электромагнитного поля [13]¹.

Таким образом, снижение размеров частиц до нанометрового диапазона, с одной стороны, ограничивает применимость для их уплотнения стандартных методов гидростатического прессования с набором сопутствующих технологических приемов, с другой – открывает перспективы использования для компенсации размерных эффектов тонких воздействий, в частности электромагнитной природы.

В последнее время считаются достоверно установленными достаточно много эффектов влияния слабых ($H \sim 10^5\text{--}10^6$ А/м) ИМП на структурно-чувствительные свойства кристаллов с различными типами межатомной связи. В частности, для кристаллов, имеющих, как и ZrO_2 , ионный тип связи (NaCl, LiF и др.), обнаружены вызванные магнитоимпульсной обработкой изменения механических [9,15], электрофизических [10] и других характеристик. Причем величина и характер магнитоиндуцированных эффектов, как правило, определяются термодинамическими условиями последствия, в частности зависят от температуры [16] и давления [10].

Данная работа посвящена исследованию влияния магнитоимпульсной обработки поверхности наночастиц ZrO_2 на процессы их уплотнения ВГД.

Разработка способов управления процессами самоорганизации в ансамблях нанодисперсных частиц и, в частности, методов снижения уровня межчастичного взаимодействия чрезвычайно актуальна и представляет большой научный и прикладной интерес. Это направление открывает перспективы высокотехнологичного получения объемных нанокерамических материалов, изготовления микро- и нанообъектов с наперед заданными свойствами, что может найти применение в современных наукоемких технологиях.

¹ На поверхности наночастиц присутствуют химически активные функциональные элементы сорбированного слоя, которые также чувствительны к электромагнитному излучению [14]. Энергообменные процессы между кристаллической решеткой и сорбированным слоем, вероятно, могут быть рассмотрены как дополнительный канал воздействия ИМП на структуру поверхностного слоя наночастиц.

2. Объекты исследования и экспериментальные методики

В качестве рабочего материала в данной серии экспериментов использовали полностью стабилизированный кубический твердый раствор состава $ZrO_2 + 8 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ с размером частиц порядка 15 nm (700°C, 2 h). Порошок изготовлен с помощью разработанной в ДонФТИ НАНУ технологии, основанной на применении физических воздействий [17]. Технология позволяет получать порошки, состоящие из практически монодисперсных частиц, ассоциированных в рыхлые агрегаты с низкой прочностью межчастичной связи. Эти агрегаты легко диспергируются механическим способом до гомогенного газодисперсного состояния [18].

Согласно [19] нанопорошки удерживают в поверхностном слое заметные количества молекулярной воды и гидроксогрупп вплоть до температур порядка 800–1000°C. Адсорбированная вода в молекулярной и диссоциированной форме оказывает существенное влияние на стабильность неравновесных фаз в легированных твердых растворах на основе ZrO_2 [19,20], что согласно [21] является также одним из факторов, определяющих интенсивность уплотнения. Выбор стабильного состава и предварительная просушка порошков в течение 1 h при 120°C перед экспериментом позволили минимизировать влияние указанных выше факторов на процессы, инициированные магнитоимпульсной обработкой.

Для исследования влияния ИМП на процессы уплотнения было изготовлено две партии (по 10 единиц) образцов, различающихся способом обработки исходных порошков. Порошок для первой партии образцов (контрольных) после просушки при 120°C в течение 2 h подвергали только горячей дегазации в вакууме, а для второй партии – одновременно с дегазацией обрабатывали ИМП (ОИМП-образцы). Кроме того, для выявления индивидуальных особенностей действия

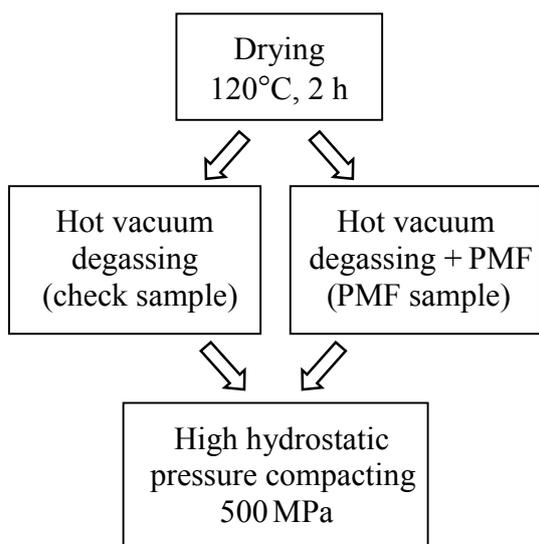


Рис. 1. Последовательность операций при изготовлении объектов исследования

на образцы внешних факторов различной физической природы (температура, вакуум, ИМП) была изготовлена специальная серия объектов с различными комбинациями указанных типов воздействий.

После соответствующей обработки (физической модификации) в кратчайшее время одноосным давлением порядка 60 МПа порошки формовали в таблетки величиной 20 × 2 mm, которые затем уплотняли ВГД (500 МПа) и изучали. Последовательность операций в процессе приготовления объектов исследования показана на рис. 1.

Обработку порошков проводили в устройстве, изготовленном на базе вакуумного поста типа ВУП-2К. Его основой является закрепленный на токонесущих стойках основания вакуумной камеры нагреватель в виде конически навитой высокоомной проволоки сечением 1 мм. Нагреватель симметрично расположен внутри цилиндрического индуктора, подключенного через изолированные вводы к генератору токовых импульсов. Порошок помещается в съемный конический тигель объемом 2 см³, самофиксирующийся в нагревателе под действием силы тяжести.

Горячую вакуумную дегазацию порошков проводили при температуре $T = 500^\circ\text{C}$ в течение 1 h после достижения в рабочем объеме давления порядка 10^{-3} mm Hg. При такой температуре практически исключалась конденсация паров масла на поверхность наночастиц. Обработку ИМП осуществляли в течение 1 h однополярными асимметричными импульсами напряженностью порядка $5 \cdot 10^5 - 10^6$ А/м, суммарной длительностью ~ 200 μs и частотой следования в диапазоне 0.5–10 Hz.

В качестве контролируемых параметров, характеризующих состояние дисперсной системы, были выбраны величина удельной поверхности и содержание в объеме образцов диссоциированной воды. Влияние ОИМП на способность системы трансформироваться под давлением оценивали по величине относительной усадки компактов.

Измерение удельной поверхности порошков $S_{\text{ВЕТ}}$ проводили методом БЭТ, в основу которого положено измерение адсорбции-десорбции молекул азота (прибор типа «SORBI-4», погрешность измерений порядка ± 3 м²/г). Степень гидроксилации поверхности наночастиц определяли с погрешностью $\sim 5\%$ полуколичественным анализом нормированных по базовой линии ИК-спектров, полученных на спектрометре с фурье-преобразованием (FTIR) типа «Bruker tensor-27». Структурно-фазовый состав объектов контролировали рентгенодифракционными методами на установке типа ДРОН-3. Морфологические особенности порошков контролировали методом ПЭМ на приборе типа JEM-200A. Термообработку проводили в печах электросопротивления типа «СНОЛ». Усадку измеряли при помощи стандартного микрометра (точность 0.01 mm) по величине изменения размеров компактов до и после ВГД-уплотнения. Все результаты измерений усредняли по серии из 5–10 объектов.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Результаты ПЭМ свидетельствуют о наличии в объеме гомогенных (рис. 2,а) нанопорошков микронеоднородностей в виде мелких ассоциатов из наночастиц (рис. 2,б). Эти объекты присутствуют в более или менее плотной пространственной конфигурации независимо от типа применяемых внешних воздействий.

Очевидно, наличие агрегатов – одна из форм проявления на микроуровне особых свойств низкоразмерных объектов, в частности высокой реакционной

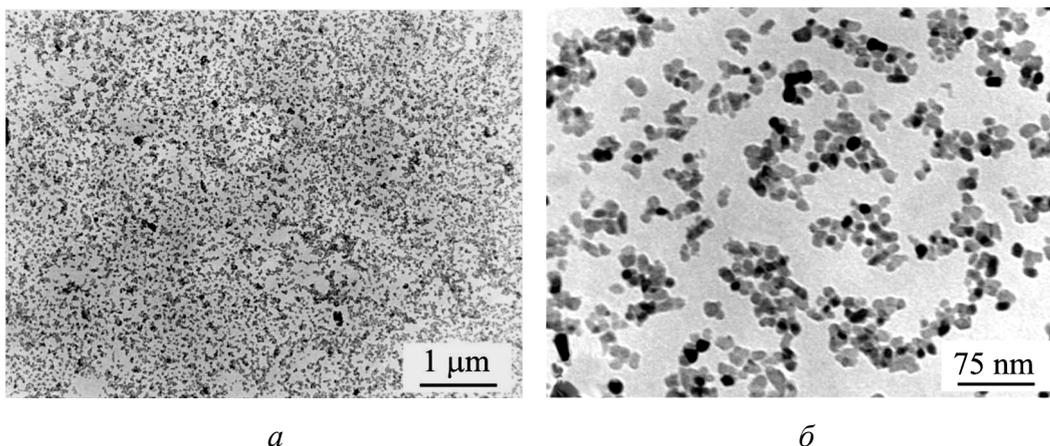


Рис. 2. ПЭМ-снимки использованных в работе нанопорошков $ZrO_2-8 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ (700°C , 2 h) при увеличениях 10 000 (а) и 150 000 (б)

способности поверхности раздела фаз. Дело в том, что при размере частиц ниже $1 \mu\text{m}$ электростатические силы межчастичного взаимодействия превышают гравитационные [22,23], следствием чего является фиксация близлежащих частиц в виде определенной пространственной конфигурации – наблюдаемых мелких пористых агрегатов.

На рис. 3,а представлена зависимость величины усадки таблеток из ОИМП-нанопорошков после ВГД-компактирования от частоты следования импульсов магнитного поля. Кривая немонотонна, максимум находится на частоте 1 Hz. В диапазоне 0.5–4 Hz величина усадки ИМП-образцов превышает, а в диапазоне 5–10 Hz – не достигает значения контрольного образца. Это означает, что порошки, обработанные ИМП с частотой следования импульсов ниже 4 Hz, уплотняются лучше, а с более высокой частотой – хуже, чем необработанные. С учетом чрезвычайно низкой уплотняемости

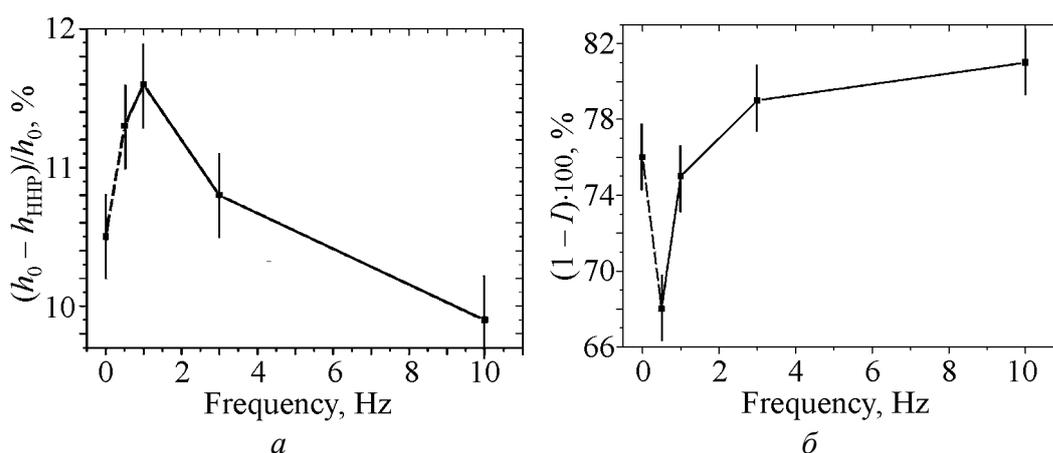


Рис. 3. Зависимость величины усадки образцов после ВГД-уплотнения (а) и интенсивности поглощения образцами ИК-излучения (б) от частоты ИМП. Штриховая линия соединяет значения интенсивности поглощения ИК-излучения контрольным и ОИМП- (0.5 Hz) образцами

агрегата основного вещества наночастиц (кристаллическая структура ZrO_2) можно предположить, что предварительная ИМП-обработка в исследуемом частотном диапазоне изменяет характер протекания физико-химических процессов на межфазных границах, реализующихся при уплотнении дисперсной системы. Любые структурные преобразования в поверхностном слое наночастиц непременно сопровождаются изменением его количественного состава, заряда, химической активности и ряда других факторов, определяющих энергию межчастичного взаимодействия. Следовательно, микроскопический эффект ИМП-обработки в общем случае сводится к изменению энергии межчастичного взаимодействия как интегральной характеристики дисперсной системы.

Какие же процессы и структурные элементы претерпевают изменения при магнитоимпульсном воздействии?

Наличие у нанопорошков основных признаков, характерных для коллоидных систем, – гетерогенности (наличие межфазных границ) и дисперсности (размер частиц меньше $1 \mu m$) [4,5,24] указывает на принадлежность их к этому классу материалов. Энергия и характер взаимодействия коллоидных частиц определяется в основном суммарным потенциалом межчастичного взаимодействия (потенциал Леннарда–Джонса для случая электростатического взаимодействия) и прочностью мицеллярных химических связей между ними (структурно-механический фактор) [25–27]. Компактирование приводит к повышению концентрации нанопорошковой дисперсной системы [25–27], сопровождающемуся изменением потенциала межчастичного взаимодействия и топологии межчастичных контактов.

Исходя из принципа электронейтральности поверхности [28] и теории устойчивости коллоидов Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека [29,30], можно сделать вывод, что для наночастиц диоксида циркония потенциал межчастичного взаимодействия определяется зарядом внешнего сорбированного слоя (электростатический фактор), представленного в основном гидроксильными группами [31,32] и силой поверхностных химически активных центров – катионов Zr^{4+} и Y^{3+} (сольватационный фактор).

Первое косвенно характеризуется количественным составом гидроксильной оболочки; второе, исходя из факта малости вклада ОН-групп в адсорбцию инертных молекул азота [33], может быть грубо оценено при помощи метода БЭТ.

Качественно структурно-энергетическое состояние гидроксильной оболочки нанопорошков диоксида циркония можно оценить по интенсивности поглощения спектра на частотах 3380 и 1565 cm^{-1} (на рис. 4 указаны стрелками), соответствующих частотам валентных и деформационных колебаний ОН-групп [34]. Значительная размытость пика валентных колебаний ОН-групп ($2500\text{--}3700 \text{ cm}^{-1}$) обусловлена разбросом энергий связи с элементами кристаллической структуры. На частотных зависимостях (рис. 4) наблюдается корреляция между величиной интенсивности валентного и деформаци-

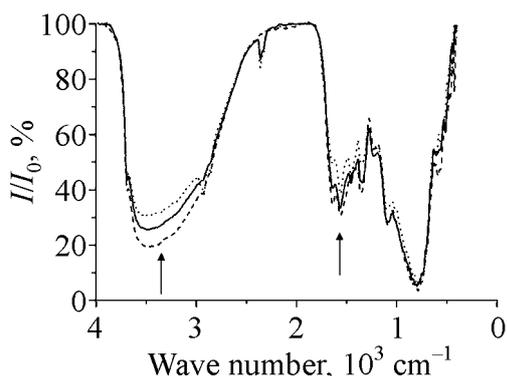


Рис. 4. FTIR-спектры контрольного и ОИМП-образцов при крайних частотах рабочего диапазона ИМП-установки: — — контрольный образец, --- — ИМП 10 Hz, — 0.5 Hz

онного пиков, что свидетельствует о десорбции ОН-групп с поверхности наночастиц после их обработки ИМП и подтверждает для данного случая возможность полуколичественной оценки состояния гидратной оболочки наночастиц методом FTIR.

Согласно (рис. 3,б и 4) величина поглощения ИК-излучения в области валентных колебаний ОН-групп монотонно возрастает (от 0.5 Hz) пропорционально частоте. В низкочастотном (0.5–2 Hz) диапазоне величина поглощения меньше, чем в контрольном образце. При росте частоты до 3 Hz и более величина поглощения превышает значение контрольного образца.

Следовательно, предварительная обработка ИМП с частотой до 2 Hz способствует удалению диссоциированной воды из объема дисперсной структуры при последующем ВГД-воздействии, а обработка ИМП более высокой частоты, наоборот, приводит к ее накоплению в объеме образца. Таким образом, ИМП-воздействие изменяет лиофильность (степень гидрофобности) поверхности наночастиц, что проявляется при их уплотнении. Однако изменение количества ОН-групп на поверхности наночастиц согласно представленным в этой работе результатам не является определяющим фактором при их уплотнении. Последнее подтверждает анализ зависимостей от типа внешних воздействий величины относительной усадки (рис. 5,а) и содержания в порошках гидроксогрупп (рис. 5,б). Из рис. 5 видно, что при одинаковом содержании гидроксогрупп степень уплотнения порошков, подвергавшихся вакуумному отжигу совместно с ОИМП (Т + вак. + ИМП (1 Hz)), примерно в два раза выше, чем без нее (Т + вак.).

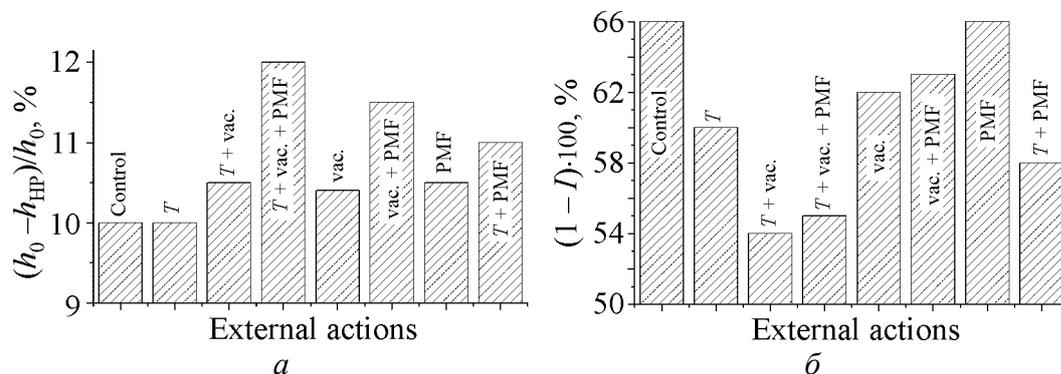


Рис. 5. Зависимости величины усадки (а) и интенсивности поглощения ИК-излучения ZrO_2 -нанопорошками (б) от типа предварительных внешних физических воздействий. Частота ИМП $\nu = 1 \text{ Hz}$

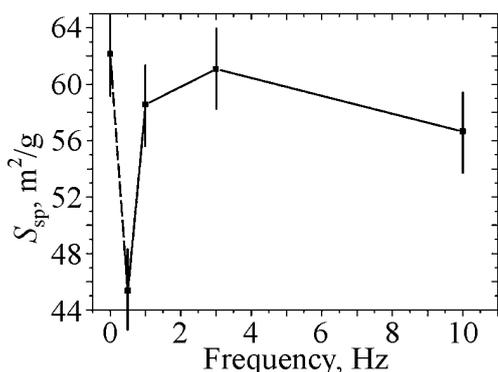


Рис. 6. Зависимость величины удельной поверхности S_{sp} ВГД-компактов от частоты ИМП. Штриховая линия – то же, что на рис. 3

На рис. 6 представлена зависимость от частоты следования импульсов магнитного поля величины $S_{вет}$ компактов из ОИМП-нанопорошков. Видно, что предварительная обработка порошков ИМП приводит к снижению (по отношению к контрольному образцу) величины $S_{вет}$ спрессованных из них таблеток. Зависимость имеет немонотонный характер. В диапазоне 0.5–2 Hz наблюдается значительная (30% при 0.5 Hz) разница между величиной $S_{вет}$ контрольного и ОИМП-образцов. При более высоких частотах кривая приближается к значению исходного образца.

Результаты ПЭМ и РСА указывают на отсутствие изменений размера и структурно-фазового состава наночастиц как исходного, так и ОИМП-образцов до и после компактирования. Следовательно, с учетом малости вклада ОН-групп в адсорбцию молекул азота можно предположить, что изменение степени уплотняемости порошков вызвано изменением реакционной способности расположенных на поверхности наночастиц сильных химически активных центров, а именно – катионов (Zr^{4+} , Y^{3+}).

В частности, интенсификация уплотнения (см. рис. 3,а) и процессов дегидроксиляции ОИМП-порошков (рис. 3,б) по мере понижения частоты следования импульсов магнитного поля с 3 до 0.5 Hz, вероятно, вызваны снижением, а ухудшение их уплотняемости в диапазоне от 3 до 10 Hz – повышением химической активности поверхностной катионной подсистемы.

Таким образом, представленные экспериментальные факты указывают на изменение химической активности катионов (Zr^{4+} , Y^{3+}) в структуре приповерхностных слоев наночастиц в результате их последовательной обработки ИМП и ВГД. Обработка порошков ИМП в диапазоне 0.5–3 Hz снижает, а в диапазоне 3–10 Hz – повышает их химическую активность. Наличие точки перегиба (1 Hz) на кривой усадки свидетельствует о существовании предела, ниже которого снижение активности катионов становится неэффективным для уплотнения.

Из приведенных фактов следует также, что имеет место гетерофазное химическое взаимодействие между поверхностными химически активными центрами (катионы Zr^{4+} , Y^{3+}) и координационно-связанными с ними функциональными группами сорбированного слоя (ОН-группы). Причем ИМП, изменяя энергию взаимодействия адсорбатов с поверхностными активными центрами, нарушает адсорбционное равновесие и, как следствие, изменяет скорость массообменных процессов в областях межчастичных контактов, обуславливающих их механическую прочность. Иными словами, ИМП,

кроме электростатического, непосредственно изменяет структурно-механический фактор межчастичного взаимодействия.

Ввиду предположения о соответствии исходных образцов обработанным ИМП с нулевой частотой приведенные частотные зависимости (рис. 3, 6) были продолжены в область нулевой частоты (что показано на графиках штриховой линией). Полученные таким образом кривые существенно немонотонны в диапазоне 0–1 Hz. На графиках частотных зависимостей величины удельной поверхности наночастиц $S_{\text{ВЕТ}}(f)$ и степени ее гидроксилации $I(f)$ (рис. 3, б, 6) экстремальной является точка $\nu = 0.5$ Hz. Кривая усадки имеет максимум на частоте 1 Hz.

Анализ частотных режимов ОИМП по основным параметрам импульсов [35] (амплитуда, длительность и скважность) показывает, что рабочий диапазон частот наиболее сильных гармонических составляющих ($n = 1, f = 3.14$ Hz; $n = 2, f = 6.3$ Hz; $n = 3, f = 9.4$ Hz, где n – номер гармоники, $f = 2\pi n\nu$ – рабочая частота гармоники) импульсной последовательности с периодом 2 s ($\nu = 0.5$ Hz) попадает в диапазон резонансных частот подсистемы кислородных дефектов в ZrO_2 (1–10 Hz) [13]. Причем с повышением частоты импульсов количество сильных гармоник, способных резонансно воздействовать на кислородные дефекты, резко снижается. Так, при частоте следования импульсов $\nu = 1$ Hz только одна сильная гармоника ($n = 1, f = 6.3$ Hz) попадает в диапазон 1–10 Hz, а импульсная последовательность с частотой $\nu = 2$ Hz теоретически не содержит сильных гармонических составляющих в данном частотном диапазоне. Этим, вероятно, объясняется немонотонность свойств материала при переходе от исходного (обработка с нулевой частотой) к структурно-энергетическому состоянию, инициируемому ИМП.

Экстремальное поведение материала в диапазоне резонансных частот подсистемы кислородных дефектов ZrO_2 указывает на существенную роль последних в процессах структурообразования, и в частности под влиянием внешних воздействий. Согласно приведенным результатам ОН-группы не являются основным объектом резонансного воздействия ИМП, а изменение количественного состава гидратной оболочки – реакция двухуровневой дефектной системы поверхностного слоя на изменение донорно-акцепторных свойств катионов.

4. Качественная модель эффекта магнитоимпульсной модификации поверхности наночастиц

Для объяснения разного рода магнитоиндуцированных эффектов [9–11,16] и процессов переноса заряда в ионных кристаллах наибольшее распространение получила модель, рассматривающая комплекс «примесный атом–вакансия» [9,10,36]. В соответствии с [9,37] иновалентная примесь в ионном кристалле для компенсации избыточного ионного заряда ассоциируется со структурным дефектом (вакансией), проявляющим соответствующие донорно-акцепторные свойства, образуя примесно-вакансионный диполь (ПВД).

Согласно [12,37] в структуре ZrO_2 примесь Y^{3+} и однократно ионизированные кислородные вакансии V^+ , которыми особенно насыщена поверхность после вакуумирования при повышенных температурах [38], проявляют соответственно акцепторный и донорный характер. Поэтому в случае твердого раствора $ZrO_2 + Y_2O_3$ в качестве ПВД могут быть рассмотрены $Y^{3+}-V^+$ -группы. $Y-V$ -диполи являются промежуточным звеном в цепочке $Y-V-Zr$ (где V – кислородная вакансия), т.е. в комплексе образуют ближайшее окружение наиболее активного кислотного центра Zr^{4+} -катиона и определяют его кристаллическое поле и зарядовое состояние [12].

В структуре твердых электролитов на основе ZrO_2 анионы обладают аномально-высокой подвижностью [49] (коэффициент диффузии кислорода при определенных условиях может на несколько порядков величины превосходить коэффициенты диффузии ионов циркония и легирующей примеси – иттрия [40,41]), благодаря чему система ПВД может изменять свою пространственную конфигурацию при наличии даже незначительного (≈ 0.1 eV [9]) внешнего термодинамического стимула. Этим обеспечивается высокая чувствительность системы ПВД в ZrO_2 к изменению внешних факторов, и в частности электромагнитного поля оптического, высоко- и низкочастотного диапазонов [42].

С магнитоиндуцированными конфигурационными изменениями в системе ПВД-комплексов связывают большое количество эффектов в физике пластичности [9,43,44], фотонике [45]², и есть основания полагать, что именно эти процессы повлияли на характер поведения исследуемой дисперсной системы в условиях механического нагружения.

Оценки энергии активации процессов разрушения ПВД-комплексов в Y -стабилизированном ZrO_2 ($E_a \sim 0.6$ eV) [20] и энергий в спектре структурно-энергетических состояний, возбуждаемых ИМП в используемом экспериментальном рабочем диапазоне частот и температур ($E_{PMF} \sim 0.63$ eV) [13,35], подтверждают справедливость данного предположения.

Рассмотрим возможный механизм влияния магнитоиндуцированного изменения структурного состояния ПВД-комплексов на характер протекания поверхностных явлений в рассматриваемой дисперсной системе.

Согласно [46] уровень донорно-акцепторных свойств катионов определяется количеством координационно-ненасыщенных связей в ближайшем окружении. При изменении конфигурации ПВД-комплексов, вероятно, изменяется количество координационно-связанных с катионами диполей и, следовательно, степень координационной ненасыщенности и химическая активность катионов как центров адсорбции. Этого обстоятельства достаточно для того, чтобы в поверхностном слое активировался ряд физико-химических процессов, сопровождающихся изменением потенциала межчастичного взаимодействия и топологии межчастичных контактов.

² Эти эффекты легли в основу создания люминесцентного спин-клапанного транзистора.

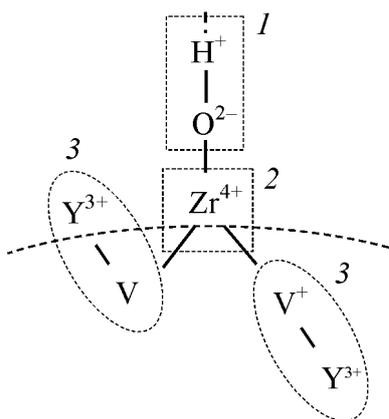


Рис. 7. Схематическое изображение трехкомпонентного ПВД-комплекса: 1 – ОН-группа, 2 – Zr-катион, 3 – ПВД-комплекс. Условно показаны только донорно-акцепторные связи

и ПВД-комплексами сводится в простейшем случае к поддержанию путем устранения или образования дополнительных связей (с захватом ОН-групп) термодинамического и адсорбционного [4,5,14,47] равновесия поверхности.

Таким образом, эффект ИМП-воздействия на атомно-молекулярном масштабном уровне состоит в изменении химической активности катионов поверхностного слоя наночастиц путем изменения конфигурации неравновесных ПВД-комплексов, составным элементом которых они являются.

Смещение адсорбционного равновесия, в свою очередь, вызывает интенсификацию массообменных процессов в областях межчастичных контактов и, как следствие, изменение компоненты межчастичного взаимодействия, характеризуемой структурно-механическим фактором. В целом воздействие ИМП проявляется в изменении динамики уплотнения порошков и количественного состава межчастичной прослойки. В частности, снижение активности катионов (реакционной способности поверхности) при частоте $\nu = 1$ Нз приводит к десорбции с поверхности наночастиц гидроксогрупп, разупрочняет дисперсную структуру и улучшает ее компактируемость; повышение химической активности катионов приводит к обратному эффекту ($\nu > 3$ Нз). Эффект повышения уплотняемости при снижении частоты импульсной последовательности, вероятно, лимитируется параллельно протекающими структурообразовательными процессами (например, нейтрализационная коагуляция) в нанопорошковой дисперсной системе, вызывающими обратный эффект. Поэтому экстремальные частоты на кривых имеют различные значения, но снижение реакционной способности катионной подсистемы ИМП все же является определяющим фактором при магнитоиндуцированном повышении уплотняемости нанопорошков диоксида циркония.

В диоксиде циркония координационная насыщенность поверхностных катионов (Zr^{3+} , Y^{3+}) частично компенсируется адсорбатами (в основном ОН-группы), способными образовывать с ними донорно-акцепторные связи [12,47]. Поэтому на границе раздела кристаллическая решетка–газ находятся в квазиравновесном состоянии трехкомпонентные комплексы типа показанных схематически на рис. 7.

Интегральной активностью этих комплексов (нескомпенсированной кислотностью катионов и электронно-акцепторными свойствами присоединенных ОН-групп), вероятно, определяются реакционная способность поверхности наночастиц, потенциал межчастичного взаимодействия и, как следствие, электростатическая компонента межчастичного взаимодействия [48]. Взаимодействие между ОН-группами

Вероятный механизм возбуждения процессов перестройки ПВД-комплексов при ИМП-воздействии может быть следующим.

Согласно [9,49] электромагнитные поля могут влиять на процессы релаксации системы метастабильных парамагнитных дефектных комплексов (в нашем случае – система ПВД-комплексов), поэтапно эволюционирующих к равновесному состоянию. Это происходит на стадии, длительность которой меньше времени спиновой релаксации, вызываемой тепловыми колебаниями кристаллической решетки, т.е. стадия настолько коротка, что термические флуктуации не успевают повлиять на состояние спиновой подсистемы взаимодействующих дефектов. Согласно [48] в отсутствие внешних магнитных полей из-за спинового запрета Паули время переходов между состояниями с различной мультиплетностью ($S-T$ -переходов) может достигать десятков минут. Роль ИМП сводится к снятию этого запрета и многократному увеличению посредством спиновой конверсии скорости переходов дефектов в нереализуемые при нормальных условиях структурно-энергетические состояния, что в нашем случае, вероятно, сопровождается возбуждением химической связи между вакансией и иттрием, т.е. изменением энергетического состояния ПВД и, как следствие, пространственной конфигурации ПВД-комплексов.

Таким образом, эффект ИМП-воздействия сводится к изменению энергетического состояния электронно-спиновой подсистемы приповерхностных дефектных комплексов, что, собственно, и является основной причиной изменения характера поведения дисперсной системы при уплотнении.

5. Заключение

В работе экспериментально показано, что предварительная обработка нанопорошков $ZrO_2 + 8 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ импульсами слабого магнитного поля влияет на процессы их уплотнения. Имеет место зависимость от частоты следования импульсов величины усадки (при ВГД-уплотнении), удельной поверхности и степени гидроксидации наночастиц.

Установлено, что предварительная обработка нанопорошков $ZrO_2 + 8 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ импульсами слабого магнитного поля изменяет физико-химические свойства поверхностного слоя наночастиц.

На основании представленных в работе экспериментальных данных и предложенной модели механизма магнитоиндуцированных изменений в материале под действием высокого давления можно сделать следующие выводы:

- объектом резонансного воздействия ИМП является подсистема кислородных дефектов приповерхностного слоя наночастиц (ПВД-комплексов);
- степень уплотнения нанопорошков во многом зависит от состояния электронно-спиновой подсистемы комплексов кислородных дефектов кристаллической структуры наночастиц, которые, будучи локализованными в координационном окружении катионов, определяют их электронно-акцепторную способность и, как следствие, интенсивность электростатической и химической компонент межчастичного молекулярного взаимодействия;

– электронное возбуждение структуры дефектных комплексов может оказывать влияние на состояние дисперсной системы, в частности вызывать временное разупрочнение фазовых контактов и интенсификацию массообменных процессов в межчастичных областях, изменяя тем самым структурно-механический фактор межчастичного взаимодействия нанопорошковой дисперсной системы.

Показано, что ИМП может быть использовано в качестве эффективного метода исследования и оптимизации контактных взаимодействий в гетерогенных физико-химических технологических процессах.

1. Р.А. Андриевский, А.М. Глезер, ФММ **89**, № 1, 91 (2000).
2. Ю.И. Комолоков, И.Д. Кащеев, Стекло и керамика № 6, 11 (2002).
3. О.Л. Хасанов, Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем. Сб. научных трудов VI Всероссийской (международной) конференции, 19–23 августа 2002 г., Томск, МИФИ, Москва (2003), с. 180–183.
4. Ю.Г. Фролов, Курс коллоидной химии (поверхностные явления и дисперсные системы), Химия, Москва (1982).
5. С.С. Воюцкий, Курс коллоидной химии, Химия, Москва (1975).
6. В.В. Скороход, И.В. Уваров и др., Физико-химическая кинетика в наноструктурных средах, Академперіодика, Киев (2001).
7. Б.В. Романовский, Е.В. Макина, СОЖ **8**, № 2, 50 (2004).
8. И.Д. Морохов, Л.И. Трусов и др., Физические явления в ультрадисперсных средах, Энергоатомиздат, Москва (1984).
9. Ю.И. Головин, ФТТ **46**, 769 (2004).
10. A. Vogicevic, C. Wolverton, Phys. Rev. **B64**, 14106 (2001).
11. О.И. Дацко, В.И. Алексеенко, ФТВД **9**, № 2, 112 (1999).
12. В.И. Алексеенко, Г.К. Волкова, ЖТФ **70**, вып. 9, 57 (2000).
13. В.И. Алексеенко, Г.К. Волкова и др., Огнеупоры и техническая керамика № 9, 23 (1999).
14. М.Е. Акоюн, СОЖ № 2, 115 (1998).
15. Yu.I. Golovin, R.V. Morgunov et al., Mat. Sci. Eng. **A288**, 261 (2000).
16. М.Н. Левин, В.Н. Семенов, Ю.В. Метелева, Письма в ЖТФ **27**, вып. 10, 37 (2001).
17. Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко и др., Наука и инновации **1**, № 3, 76 (2005).
18. Н.Н. Олейников, И.В. Пентин и др., ЖНХ **46**, 1413 (2001).
19. Yoshio Murase, J. Am. Ceram. Soc. **66**, 196 (1983).
20. И.В. Пентин Н.Н. Олейников и др., Неорган. материалы **38**, 1203 (2002).
21. И.С. Кайнарский, Процессы технологии огнеупоров, Металлургия, Москва (1969).
22. А.Д. Зимон, Е.И. Андрианов, Аутогезия сыпучих материалов, Москва (1978).
23. Н.Б. Урьев, Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов, Москва (1988).
24. Д.А. Фридрихсберг, Курс коллоидной химии, Химия, СПб. (1995).
25. Г. Зонтаг, К. Штрэнге, Коагуляция и устойчивость дисперсных систем, Ленинград (1973).
26. Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер, Поверхностные силы, Наука, Москва (1985).

27. *M. Chen, W.B. Russel*, J. Colloid Interf. Sci. **141**, 564 (1991).
28. *K.S. Novoselov et al.*, Science **306**, 666 (2004).
29. *Б.В. Дерягин, Л.Д. Ландау*, ЖЭТФ **11**, 802 (1941).
30. *A.J.W. Verwey, J.Th.G. Overbeek*, Theory of the stability of lyophobic colloids, Elsevier, Amsterdam etc. (1948).
31. *В.И. Квливидзе*, в сб.: Связанная вода в дисперсных системах, Изд-во Моск. ун-та, Москва (1970), вып. 1, с. 41–54.
32. *Л.А. Игнатьева, В.И. Квливидзе, В.Ф. Киселев*, в сб.: Связанная вода в дисперсных системах, Изд-во Моск. ун-та, Москва (1970), вып. 1, с. 56–73.
33. *М.Е. Малыня, Л.В. Лышова и др.*, Кинетика и катализ **46**, № 1, 115 (2005).
34. *V. Santos, M. Zeni, C.P. Bergmann, J.M. Hohemberger*, Rev. Adv. Mater. Sci. **17**, 62 (2008).
35. *В.И. Алексеенко*, ЖТФ **68**, № 10, 50 (1998).
36. *J. Rubio*, J. Phys. Chem. **52**, 101 (1991).
37. *И.И. Наумов, Г.А. Ольховник и др.*, Неорган. материалы **28**, 805 (1992).
38. *В.Н. Стрекаловский, Ю.М. Полежаев, С.Ф. Пальгуев*, Оксиды с примесной разупорядоченностью: состав, структура, фазовые превращения, Наука, Москва (1987).
39. *Е.Н. Граменицкий, А.Р. Котельников и др.*, Экспериментальная и техническая петрология, Научный мир, Москва (2000).
40. *П. Кофстад*, Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность, Мир, Москва (1975).
41. *V.U. Brossmann, R. Wurschum*, J. Appl. Phys. **85**, 7646 (1999).
42. *Р.Б. Моргунов, А.А. Баскаков*, ФТТ **43**, 1632 (2001).
43. *Б.И. Смирнов, Н.Н. Песчанская, В.И. Николаев*, ФТТ **43**, 2154 (2001).
44. *Т.В. Волошина, М.Н. Левин, М.А. Дронов, Т.В. Кавецкая*, Письма в ЖТФ **32**, вып. 2, 84 (2006).
45. *Appelbaum et al.*, Appl. Phys. Lett. **83**, 4571 (2003).
46. *Л.А. Игнатьева, В.Ф. Киселев, Г.Д. Чукин*, ДАН СССР **181**, 914 (1968).
47. *Г.В. Лисичкин*, СОЖ № 4, 52 (1996).
48. *П.А. Ребиндер*, Физико-химическая механика дисперсных структур, Москва, (1966).
49. *Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, В.Е. Иванов, А.А. Дмитриевский*, ЖЭТФ **117**, 1080 (2000).

A.S. Doroshkevich, I.A. Danilenko, I.A. Yashchishin, T.E. Konstantinova, V.L. Bezusy, G.K. Volkova, V.A. Glasunova, L.D. Perecrestova, V.S. Doroshkevich

THE INFLUENCE OF MAGNETIC FIELD ON COMPRESSION PROCESSES OF ZrO₂-NANOPARTICLES

By the methods of X-ray diffraction analysis, transmission electron microscopy (TEM), infrared Fourier spectroscopy and by defining the specific surface the influence of magnetic pulse treatment ($H \approx 10^5$ – 10^6 A/m) on ZrO₂ nanoparticles compression by high hydrostatic pressure (HHP) has been investigated. Dependences of shrinkage factor, adsorption and hydroxyl-groups amount on frequency of the magnetic field pulses (PMF)

have been studied. It has been shown that PMF-modification of $ZrO_2 + 8 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ nanoparticles surface changes the character of structure-forming processes in the dispersion system at the HHP conditions. The field parameters and the thermodynamics terms of after-effect determine the efficiency of the PMF actions on the explored material. A probabilistic model for describing experimental results is proposed.

Fig. 1. Sequence of samples preparation

Fig. 2. TEM pictures of $ZrO_2-8 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ (700°C, 2 h) nanopowders studied in this work: $a - \times 10\,000$, $\bar{b} - \times 150\,000$

Fig. 3. Dependence of shrinkage factor on HHP (a) and intensity of IR-radiation absorption (\bar{b}) versus PMF frequency. Dotted line is connecting values of the intensity of IR-radiation absorption by PMF (0.5 Hz) and control samples

Fig. 4. FTIR-spectra of control and PMF-samples at extreme points of operating band of MFP-plant: — — control sample, --- — PMF of 10 Hz, \cdots — 0.5 Hz

Fig. 5. Dependences of shrinkage factor (a) and of IR-absorption intensity of ZrO_2 nanopowders (\bar{b}) on type of previous physical external actions. The frequency of PMF $\nu = 1 \text{ Hz}$

Fig. 6. Dependence of specific surface area value (S_{sp}) of HHP-compacts on the PMF frequency. Dotted line — the same as in Fig. 3

Fig. 7. The schematic form of ternary impurity vacancy dipole complex (IVD): 1 — OH-group, 2 — Zr-cation, 3 — IVD complex. Conventionally only donor-acceptor bonds are shown

PACS: 66.30.Dn, 82.47.Ed

В.И. Барбашов, Ю.А. Комыса, Е.В. Несова

О БАРИЧЕСКОМ МЕХАНИЗМЕ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В ДИОКСИДЕ ЦИРКОНИЯ

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

Статья поступила в редакцию 12 марта 2008 года

Предложена барическая модель ионной проводимости в диоксиде циркония, предполагающая контролируемый характер влияния гидростатического давления на диффузионную подвижность ионов кислорода. В качестве механизма создания высокого давления рассматривается допирование керамики катионными примесями, имеющими больший ионный радиус и меньшую массу по сравнению с ионами циркония. Сравнение модели с экспериментальными данными показывает удовлетворительное согласие.

В последние годы заметно активизировались исследования электрических свойств твердых электролитов на основе диоксида циркония, что во многом объясняется перспективами использования данного материала в качестве рабочих элементов электрических генераторов. Экспериментальные работы в данной области сконцентрировались в основном на двух направлениях: поиске новых составов, обладающих высокой удельной проводимостью, и использовании нанотехнологий при изготовлении ионных проводников.

В последнем случае для наноразмерных кристаллов удалось повысить удельную проводимость более чем на порядок по сравнению с кристаллами микронных размеров [1].

Для объяснения обнаруженных эффектов был предложен целый ряд моделей, удовлетворительно описывающих эксперименты. Здесь необходимо отметить работу [2], авторы которой объяснили рост удельной проводимости кристаллов при уменьшении их размеров повышением гидростатического давления внутри кристалла вследствие действия сил поверхностного натяжения. Одним из основных постулирующих моментов данной работы является предположение об увеличении коэффициента диффузии с ростом гидростатического давления. Действительно, подобные эффекты наблюдались для некоторых материалов в газостатах при относительно невысоких давлениях $P < 0.1$ МПа [3]. В абсолютном большинстве экспериментальных

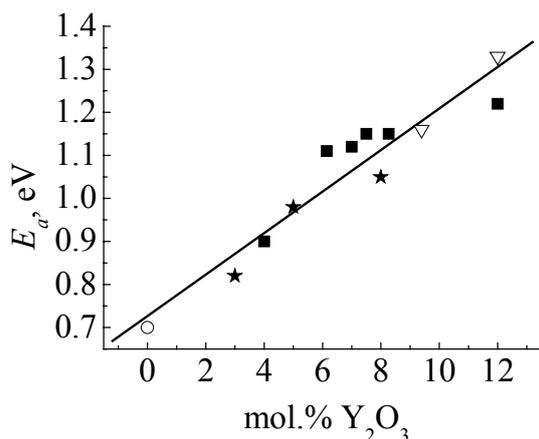


Рис. 1. Зависимость энергии активации от концентрации стабилизирующей примеси Y₂O₃: ○ – теоретическое значение; ★ – данные авторов; ▽, ■ – литературные данные соответственно для монокристалла и керамики

работ (см., напр., обзор [4]) было показано, что рост гидростатического давления замедляет диффузионные процессы в твердых телах: будь то движение точечных дефектов, переползание дислокаций или процессы рекристаллизации.

Из анализа экспериментальных работ [5–8] следует, что в области относительно невысоких температур ($T = 500\text{--}700\text{ К}$) удельная проводимость при $T = \text{const}$ с ростом концентрации стабилизирующей примеси уменьшается, а энергия активации соответственно возрастает (рис. 1). Влияние концентрации стабилизирующей примеси аналогично действию гидростати-

ческого давления или повышению температуры, рост которых приводит к последовательным фазовым переходам в ряду моноклинная → тетрагональная → кубическая фазы. Конечным результатом обоих процессов является образование стабильной кубической модификации диоксида циркония.

В ранее выполненных исследованиях было установлено, что легирование кристаллов ионами примеси, имеющими отличный от ионов матрицы размер, может приводить к созданию внутри кристалла как «положительных», так и «отрицательных» давлений [9]. Рассмотрим механизм действия стабилизирующей примеси окиси иттрия, а затем полученные выводы распространяем на другие оксиды, используемые в качестве стабилизаторов фаз высокого давления диоксида циркония.

Известно, что высокая удельная проводимость диоксида циркония при относительно невысоких температурах обязана малой энергии активации диффузионного движения ионов кислорода и достаточно высокой концентрации вакансий, образованных при легировании диоксида циркония стабилизирующими примесями. Согласно «прыжковой» модели, получившей наибольшее распространение, выражение для удельной проводимости имеет вид [10]:

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

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.

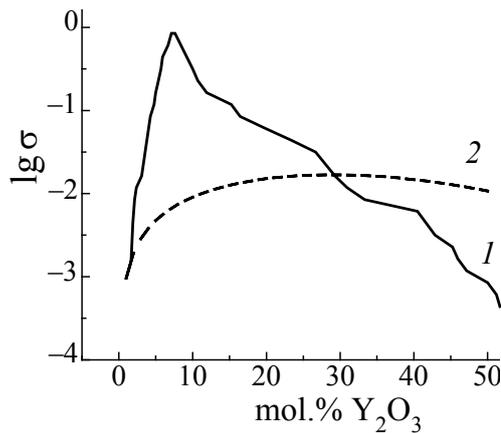


Рис. 2. Экспериментальная [11] (1) и теоретическая (2) зависимости удельной проводимости ZrO_2 от концентрации Y_2O_3

С ростом гидростатического давления энергия активации возрастает на величину E_p :

$$E_p = \int_0^P p dV = \frac{(\Delta V)^2}{2V_0} K, \quad (2)$$

где V_0 – начальный объем кристалла, ΔV – изменение объема, K – модуль всестороннего сжатия.

Изменение объема кристалла диоксида циркония вследствие легирования его ионами иттрия будет равно

$$\Delta V = \alpha n \frac{M}{\mu} N_a \frac{4}{3} \pi (r_Y^3 - r_{Zr}^3), \quad (3)$$

где n – концентрация ионов иттрия; M – масса кристалла; μ – молярная масса диоксида циркония; r_Y и r_{Zr} – ионные радиусы соответственно иттрия и циркония; α – коэффициент пропорциональности, который находится из соотношения $P_0 = \alpha K \frac{(\Delta V)_0}{V_0}$, устанавливающего соответствие между величи-

ной гидростатического давления $P_0 \cong 4$ ГПа и концентрацией окиси иттрия $n_0 \cong 8$ mol.%.

Необходимость введения коэффициента α обусловлена высокой чувствительностью объема элементарной ячейки диоксида циркония к воздействию внешнего давления: замена иона циркония на ион иттрия показывает разность объемов $0.62 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$, что примерно на порядок ниже экспериментально наблюдаемого изменения объема [12].

Вид зависимости $\sigma(n)$, рассчитанный с использованием уравнения (1), приведен на рис. 1 и показывает не только качественное, но и удовлетворительное количественное согласие с экспериментом. На последнем моменте не будем заострять внимание, поскольку в рамках данной простой модели мы использовали подгоночный параметр α . По-видимому, задача его нахождения в рамках теории упругости является достаточно реальной.

Качественное описание концентрационной зависимости удельной проводимости диоксида циркония при легировании его ионами иттрия дает основание для использования данной модели для других стабилизирующих примесей, в частности примесей скандия. Ионы иттрия и циркония имеют практически одинаковую массу, но при этом их объемы, как указывалось выше, отличаются на величину $0.62 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ ($r_Y > r_{Zr}$). Радиусы ионов скандия и циркония отличаются незначительно, однако масса первого практически в два раза меньше, нежели второго. Последнее позволяет привлечь к данному анализу результаты исследований колебательного спектра кристаллов и его

изменение при легировании примесями, отличающимися массой от атомов матричного материала. В частности, при легировании более легкой примесью массой m в кристалле появляется локальная мода колебаний частотой [13]:

$$\nu \cong \nu_D \sqrt{\frac{m_0^2}{2m_0m - m^2}}. \quad (4)$$

Вследствие того, что примесный ион (в данном случае ион скандия) в два раза меньше по массе замещаемого им иона циркония, это означает создание в локальной области расположения примесного иона избыточного давления. Как и в случае ионов иттрия, легирование скандием будет приводить к росту гидростатического давления, которое при концентрации легирующей примеси $n_0 \cong 10.5 \text{ mol.}\%$ приведет к образованию кубической модификации диоксида циркония.

В рамках рассматриваемой модели очевиден вывод, что использование скандия в качестве легирующей примеси как средства повышения удельной проводимости диоксида циркония оказывается более предпочтительным перед иттрием, поскольку для образования стабильного диоксида циркония нужна большая концентрация скандия по сравнению с иттрием. Более того, появление локальных мод колебаний частотой $\nu > \nu_D$ означает, по своей сути, рост числа попыток термоактивационного преодоления потенциального барьера.

Полученный результат может быть без существенных изменений распространен на другие примеси (Ca, Mg), используемые в качестве стабилизаторов фазы высокого давления диоксида циркония. Основными параметрами, принимаемыми во внимание при таком рассмотрении, должны быть масса и ионный радиус допирующей примеси, а также близость вещества к точке полиморфного перехода.

В рамках предложенной модели находит свое объяснение значительное увеличение (более чем на порядок) удельной проводимости диоксида циркония при легировании его окисью алюминия. Замена в приповерхностном слое кристалла иона иттрия на ион алюминия будет сопровождаться образованием высокочастотных мод колебаний, способствующих росту удельной проводимости. В этом случае отпадает необходимость в привлечении достаточно спорного предположения о том, что алюминий связывает кремний и вновь образованное в границе зерна соединение имеет существенно более высокую проводимость по сравнению с остальным материалом кристалла.

Обсуждаемая модель дает непротиворечивое объяснение росту удельной проводимости при снижении размеров зерна R . Уменьшение R приводит к усилению роли поверхностной энергии γ , что выражается в росте гидростатического давления внутри зерна:

$$P = \frac{2\gamma}{R}. \quad (5)$$

Увеличение давления внутри кристалла будет означать реализацию полиморфного перехода при меньшем количестве стабилизирующей примеси, что приведет к появлению «мягких» мод колебаний, способствующих активизации диффузионных процессов. Последнее означает, что удельная проводимость кристалла будет увеличиваться. Тем не менее следует указать, что данный механизм увеличения удельной проводимости диоксида циркония имеет свои ограничения: существует некоторый критический размер кристалла R_0 , когда при $R < R_0$ величина давления станет заметно выше давления полиморфного перехода $P > P_0$, что будет приводить к «подавлению» активационных процессов, в том числе диффузионного движения ионов кислорода.

И, наконец, последнее, на чем, по мнению автора, следует акцентировать внимание. Представляется заслуживающей внимания идея создания высокого давления внутри кристалла не только за счет варьирования ионного радиуса примеси, но и путем изменения соотношения масс атомов допирующей примеси и матричного материала.

Автор выражает глубокую благодарность Г.Я. Акимову, И.Ю. Прохорову и В.М. Юрченко за плодотворные дискуссии.

1. *I. Kosacki, H.U. Anderson, Ionics* **6**, 294 (2000).
2. *М.Д. Глинчук, П.И. Быков, Б. Хилчер, ФТТ* **48**, 2079 (2006).
3. *Л.Н. Лариков, С.В. Земский, Влияние высоких давлений на вещество, Наукова думка, Киев* (1987), т. 1.
4. *Твердые тела под высоким давлением, В. Пол, Д. Варгшауэр (ред.), Мир, Москва* (1966).
5. *I. Vitiņš, J. Solid State Electrochem* **5**, 479 (2001).
6. *Y. Suzuki, T. Takahashi, N. Nagae, Solid State Ionics* **3**, 483 (1981).
7. *P. Aberland, J.F. Baumard, Phys. Rev.* **B26**, 1005 (1982).
8. *В.И. Барбашов, Ю.А. Комыса, Огнеупоры и техническая керамика* № 11, 5 (2006).
9. *R. Sobczak, H. Boller, R. Bittner, Mh. Chem.* **99**, 2227 (1968).
10. *А.К. Иванов-Шуц, И.В. Мурин, Ионика твердого тела, Изд-во С.-Петерб. ун-та, СПб* (2000), т. 1.
11. *Д.С. Рутман, Ю.С. Торопов, С.Ю. Плинер, А.Д. Неуймин, Ю.М. Полежаев, Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония, Metallurgia, Москва* (1985).
12. *Современная кристаллография, Наука, Москва* (1979), т. 1.
13. *А. Марадудин, Дефекты и колебательный спектр кристаллов, Мир, Москва* (1968).

V.I. Barbashov, Yu.A. Komysa, E.V. Nesova

ON BARIC DEPENDENCE OF IONIC CONDUCTIVITY IN ZIRCONIA

A baric model is proposed for ionic conductivity in zirconia with controlling character of hydrostatic pressure effect on the diffusion mobility of oxygen ions. Mechanism of high-

pressure generation is in the doping of ceramics with cation impurities having a larger ionic radius and a smaller mass as compared to zirconium ions. The model is in a good agreement with experimental data.

Fig. 1. Dependence of activation energy on concentration of stabilizing impurity Y_2O_3 : \circ – theoretical value; \star – data by authors; ∇ , \blacksquare – literary data for single crystal and ceramics, respectively

Fig. 2. Experimental [11] (1) and theoretical (2) dependences of ZrO_2 conductivity on Y_2O_3 concentration

PACS: 71.10.-W

Д.С. Москаль, В.А. Надточий

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОУПРУГИХ НАПРЯЖЕНИЙ
ПО ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ GaAs,
ОБЛУЧАЕМОЙ ЛАЗЕРНЫМ ИМПУЛЬСОМ

Славянский государственный педагогический университет
ул. Г. Батюка, 19, г. Славянск, 84116, Украина
E-mail: slavgpi@slav.dn.ua, dsmosk@mail.ru

Статья поступила в редакцию 27 июня 2007 года

Исследовано воздействие лазерного импульса с длиной волны $\tau_p = 1$ ns, $\lambda = 0.694$ μ m и энергией ≤ 1 J на поверхность (111) монокристаллического GaAs. Установлено, что минимальные сдвиговые напряжения, при которых активируются процессы точечного дефектообразования, составляют ~ 100 МПа. Численным решением уравнения теплопроводности найдено распределение температур и механических напряжений на поверхности полупроводника для случая импульсного лазерного облучения.

Знание основных физических закономерностей микропластической деформации поверхностных слоев полупроводников при температуре выше и ниже температурного порога хрупкости важно для понимания процессов структурной релаксации в гетеросистемах [1,2]. Одна из характерных особенностей полупроводниковых приборных структур – присутствие внутренних механических напряжений. Эти напряжения могут менять зонный спектр кристалла, подвижность носителей, но наиболее важной является их способность к релаксации, в процессе которой происходит генерация дефектов. Высокого уровня термоупругие напряжения в приповерхностных слоях могут возникать и при мощном лазерном облучении полупроводника, вследствие чего существенно изменяется его кристаллическая структура и практически все физические свойства [3].

В данной работе исследуются механизмы микродеформации приповерхностных слоев GaAs при облучении кристалла миллисекундным лазерным импульсом с гауссовым распределением интенсивности. При таком воздействии вдоль радиуса лазерного пятна на поверхности создаются термоупругие напряжения, которые можно оценить теоретически. Учитывая инерционность тепловых процессов, при кратковременном импульсном лазерном воздействии можно рассматривать термоупругие напряжения, возникающие

лишь в тонком поверхностном слое кристалла [4,5]. При расчетах использовали зависимости величин компонент тензора податливости от температуры T [6], а распределение модуля Юнга для различных направлений в плоскости кристалла определяли по формуле [7]:

$$E = \left(S_{11} - 2(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2}S_{44})(l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_3^2 l_1^2) \right)^{-1}, \quad (1)$$

где l_1, l_2, l_3 – координаты единичного вектора направления; S_{11}, S_{12}, S_{44} – компоненты тензора упругой податливости, величины которых изменяются с ростом температуры. Используя аналитическую зависимость коэффициента теплового расширения [8], можно определить величину квазиупругой деформации как

$$\varepsilon = \left[3.56(T \ln T - T) \Big|_{T_0}^T - 14.31T \Big|_{T_0}^T \right] \cdot 10^{-6} \quad (2)$$

без учета ее анизотропии в решетке GaAs, имеющей кубическую симметрию. Здесь T_0 – начальная температура поверхности.

С помощью специально разработанной компьютерной программы по найденным значениям E и ε было получено анизотропное распределение напряжений σ на плоскостях (100), (111) и (110) от точечного участка, нагретого до предплавильной температуры (рис. 1). Как видим, максимальные значения термоупругих напряжений действуют в направлениях $\langle 110 \rangle$ (рис. 1,а) и $\langle 111 \rangle$ (рис. 1,б,в). При возрастании температуры поверхности до температуры плавления T_m термоупругие напряжения вдоль указанных направлений достигают значений в пределах 1.2–1.5 GPa. Наибольший интерес представляют расчеты максимальных напряжений, действующих на плоскости (111) вдоль направлений $\langle 111 \rangle$, поскольку они дают возможность оценить предельный уровень лазерного воздействия, не допускающий разрушения кристалла ни в одной из указанных выше плоскостей. В противном случае трещинообразование будет сопровождаться релаксацией напряжений, и расчетные значения σ окажутся недействительными.

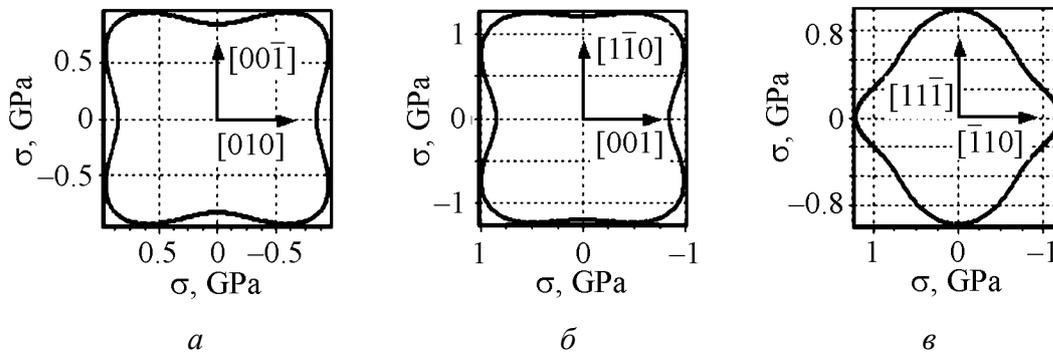


Рис. 1. Распределение максимальных термоупругих напряжений на кристаллографических поверхностях GaAs: а – (100), б – (110), в – (111)

Найдем распределение напряжений σ для разных точек на облучаемой поверхности (111) вдоль направления $[11\bar{1}]$ от центра лазерного пятна. Энергия импульсного лазерного облучения, поглощаемая поверхностью полупроводника, является функцией времени, и поэтому важно установить временные и температурные зависимости распределения возникающих термоупругих напряжений. Для гауссового распределения интенсивности по сечению лазерного луча тепловой поток через элементарную площадку поверхности определяется по формуле [9]:

$$q_r = \frac{3.363W}{\pi r_0^2} \cos^2\left(\frac{\pi r}{2r_0}\right) \text{ при } r \leq r_0, \quad (3)$$

где r – расстояние от центра в пределах лазерного пятна, r_0 – радиус луча, W – полная энергия излучения в импульсе.

Наши расчеты могут быть использованы для одномодового лазера, работающего на основной моде ТЕМ₀₀ [10]. Изменение оптической мощности лазерного излучения с течением времени t можно определить из выражения [9]:

$$P(t) = 6.023 \frac{W}{\tau_p} \exp\left(-\pi \frac{t}{\tau_p}\right) \sin\left(\pi \frac{t}{\tau_p}\right), \quad (4)$$

где τ_p – длительность импульса. Важно отметить, что для миллисекундного импульса свободной генерации максимальное значение мощности, вычисленное по формуле (4), достигается через 0.3 ms. Введение оптической мощности в кристалл приводит к повышению температуры облучаемой поверхности, а ее изменение во времени можно определить из уравнения теплопроводности [11]:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + g, \quad (5)$$

где c – удельная теплоемкость, ρ – плотность вещества, z – координата в направлении нормали к поверхности, k – коэффициент теплопроводности, g – тепловая мощность, выделяющаяся в единице объема вещества в результате поглощения светового излучения.

В тонком поверхностном слое толщиной h тепловая мощность $g = hq_r\alpha P$, где α – коэффициент поглощения света поверхностью. В расчетах величину h принимали равной 100 nm, поскольку на такой глубине происходит поглощение лазерного излучения с энергией кванта, превышающей ширину запрещенной зоны полупроводника [4]. Для учета температурной зависимости параметров c , k и α использовали аналитические выражения [8]:

$$c = 350(1 - \exp(-0.00755T)), \quad (6)$$

$$k = 10 + 1300\exp(-0.011T), \quad (7)$$

$$\alpha = 0.7173 - 0.009015\ln T. \quad (8)$$

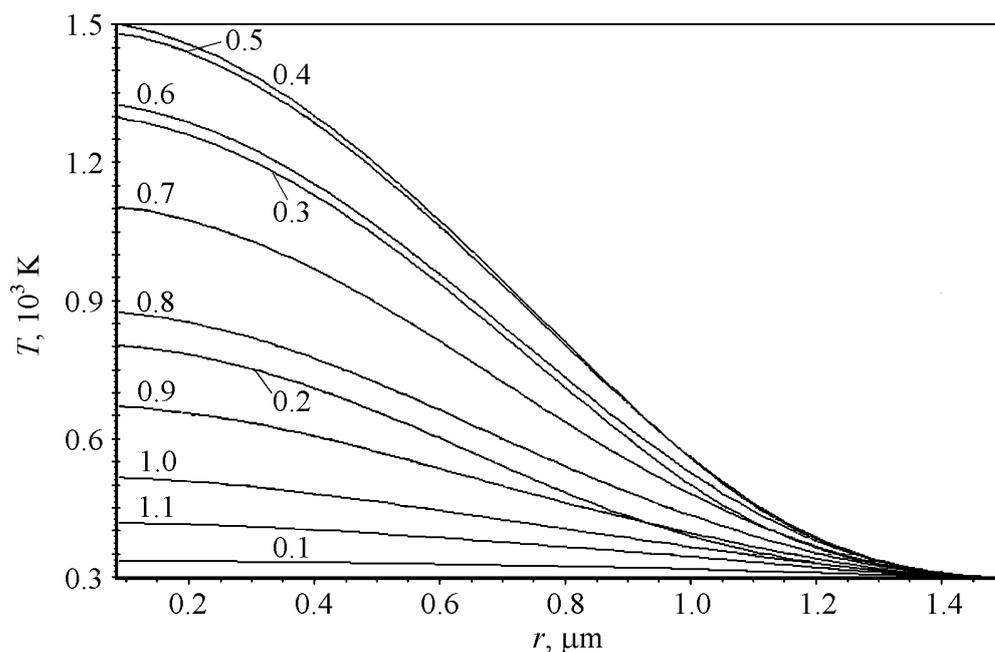


Рис. 2. Распределение температуры вдоль радиуса лазерного пятна в разные моменты времени (числа на прямых, ms) от начала действия импульса

Температуру тыльной поверхности кристалла принимали постоянной и равной T_0 . Решение уравнения (5) методом сеток [11] позволило установить, что пороговое значение плотности энергии q_m при облучении поверхности GaAs миллисекундным лазерным импульсом составляет 50 J/cm^2 , а максимум температуры (рис. 2), как и максимум деформации (2), достигается через 0.4 ms от начала действия импульса. Для исследования структурных изменений, происходящих на поверхности GaAs в результате допорогового лазерного воздействия, мощность лазерных импульсов выбирали меньше q_m .

Методика эксперимента

В эксперименте использовали образцы монокристаллического GaAs марки АГЧТ-1-25-а1. Для получения плоскопараллельных поверхностей образцы шлифовали порошками АСМ-3, АСМ-1 и затем полировали на полировальном круге. После механической обработки образцы промывали в хлороформе, спирте и дистиллированной воде. Нарушенный дефектный слой удаляли химической полировкой в растворе $3 \text{ H}_2\text{SO}_4 : 1 \text{ H}_2\text{O}_2 : 1 \text{ H}_2\text{O}$ [12]. Подготовленные поверхности подвергали лазерному облучению на установке УИГ-1М с рубиновым оптическим квантовым генератором ($\lambda = 0.694 \mu\text{m}$). Облучение создавали одиночными импульсами свободной генерации миллисекундной длительности ($\tau_p = 1 \text{ ms}$) при нормальном падении лазерного луча. Энергия в импульсе не превышала 1 J , диаметр облучаемой зоны был порядка 3 mm . Максимальная плотность энергии при гауссовом распределении интенсивности (см. (3)) достигалась в центре лазерного пятна и составляла 50 J/cm^2 . Указанная величина q_m соответствует литературным данным

[13] о пороговом значении плотности энергии миллисекундного импульсного лазерного облучения. Структурные изменения на поверхности и по глубине облучаемой зоны кристалла выявляли путем кратковременного травления в растворе АВ ($2 \text{ H}_2\text{O} : 0.008 \text{ AgNO}_3 : 1 \text{ CrO}_3 : 1 \text{ HF}$) [12].

Результаты и обсуждение

Структуры, полученные в результате облучения GaAs лазерным импульсом с максимальной плотностью энергии q_m , представлены на рис. 3. По характеру структурных нарушений на облученной поверхности можно выделить три зоны: I – область трещинообразования (рис. 3,а), выявленную вблизи центра лазерного пятна; II – зону, в которой преимущественно наблюдаются линии скольжения (рис. 3,б), и периферийную зону III с характерным структурным фоном (рис. 3,в). Вследствие кратковременного химического травления выявилась граница (рис. 3,в), разделяющая дефектную область (слева) и совершенную часть кристалла. Путем теоретических расчетов и графических построений установлено, что возникновение трещин на поверхности происходит при $T > 800 \text{ K}$. При более низких температурах образуются линии скольжения (рис. 3,б) из 60° -ных дислокаций, ориентированных в системе плоскостей типа $\{111\}$ [14].

Особый интерес представляет исследование периферийных областей лазерного пятна (рис. 3,в), так как здесь модификация поверхности не связана с его разрушением и дислокационным скольжением, а обусловлена только структурной перестройкой в системе точечных дефектов. Знание пороговых температур и напряжений, в пределах которых образуются лишь точечные дефекты в приповерхностных слоях, позволяет развивать новый подход к управлению свойствами полупроводников, основанный на формировании в полупроводниковой матрице наноразмерных кластеров [15–17]. В их состав могут входить атомы собственных компонентов, а также собственные точечные дефекты кристаллической решетки.

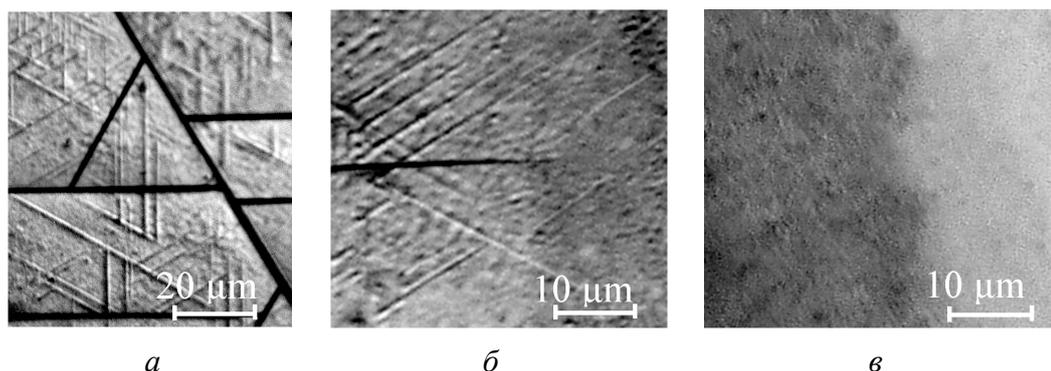


Рис. 3. Характерные структурные области на облученной поверхности GaAs, выявленные на различных расстояниях от центра лазерного пятна: а – область трещинообразования, наблюдаемая в центре облученной поверхности; б – зона с преимущественным скольжением дислокаций; в – периферийная область с границей раздела дефектной и совершенной частей кристалла, левый участок содержит повышенную концентрацию точечных дефектов

Из сопоставления результатов теоретических расчетов (см. рис. 2) и прямых структурных данных (рис. 3) найдено, что температура на границе между II и III зонами в процессе облучения достигает 850 К. Для указанной температуры по формуле (3) была определена граничная плотность энергии лазерного луча $q_b = 25 \text{ J/cm}^2$. При облучении кристаллов GaAs с уровнем флюенса $\leq q_b$ разрушения поверхности не происходит, структурную же перестройку в зоне облучения можно связать с формированием дефектов исключительно точечного типа. Нижней границе начала генерации точечных дефектов соответствует $T \cong 400 \text{ K}$, а найденное по формулам (1) и (2) значение термонапряжения составляет $\sigma \sim 100 \text{ МПа}$, что близко к известным литературным данным [4,18–20].

Выводы

1. В работе установлено, что для модификации поверхности GaAs путем создания лишь точечных дефектов плотность энергии падающего лазерного излучения миллисекундной длительности не должна превышать $q_b \leq 25 \text{ J/cm}^2$.

2. Найдены предельные значения температур и радиальных напряжений, при которых активируются процессы точечного дефектообразования на облучаемой поверхности. Результаты работы могут быть полезными в технологии создания новых атомных структур методом лазерной модификации поверхностных слоев GaAs [15–17].

1. Ю.А. Тхорик, Л.С. Хазан, Пластическая деформация и дислокации несоответствия в гетероэпитаксиальных системах, Наукова думка, Киев (1983).
2. Ж.И. Алферов, УФН **172**, 1068 (2002).
3. В.П. Алехин, Ю.М. Литвинов, Н.Ф. Моисеенко, А.Н. Молоствов, ФХОМ № 2, 32 (1985).
4. П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко, Поверхность № 6, 5 (1995).
5. К. Sadra, Appl. Surface Sci. **125**, 325 (1998).
6. Ю.А. Буренков, Ю.М. Бурдуков, С.Ю. Давыдов, С.П. Никаноров, ФТТ **15**, 1757 (1973).
7. Дж. Най, Физические свойства кристаллов, Мир, Москва (1967).
8. D.S. Moskal, L.L. Fedorenko, M.M. Yusupov, M.M. Golodenko, Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics **10**, № 3, 80 (2007).
9. В.А. Надточий, В.П. Алехин, Н.К. Нечволод, Н.Н. Голоденко, Д.С. Москаль, ФХОМ № 4, 9 (2003).
10. Ф. Качмарек, Введение в физику лазеров, Мир, Москва (1981), с. 45–48.
11. В.О. Надточій, М.К. Нечволод, М.М. Голоденко, Д.С. Москаль, Вісник Харківського національного університету, серія «Фізика» № 601, в. 8, 130 (2005).
12. З.Ю. Готра, Технология микроэлектронных устройств, Радио и связь, Москва (1991).
13. С.С. Варшава, I.B. Курило, В.І. Кучма, УФЖ **36**, 1521 (1991).
14. Ю.А. Концевой, Ю.М. Литвинов, Э.А. Фаттахов, Пластичность и прочность полупроводниковых материалов и структур, Радио и связь, Москва (1982).

15. М.Г. Мильвидский, В.В. Чалдышев, ФТП **32**, 513 (1998).
16. D. Moskal, V. Nadtochiy, N. Golodenko, Functional Materials **13**, 100 (2006).
17. С.В. Винценц, А.В. Зайцева, В.Б. Зайцев, Г.С. Плотников, ФТП **38**, 257 (2004).
18. А.З. Грасюк, И.Г. Зубарев, ФТП **3**, 677 (1969).
19. M. Bertolotti, G. Vitali, Current topics in materials science, **8**, North-Holland publ. company, Amsterdam (1982).
20. К.К. Джаманбалин, А.Г. Дмитриев, Э.Н. Сокол-Номоконов, Ю.И. Уханов, ФХОМ № 2, 20 (1990).

D. Moskal, V. Nadtochiy

DISTRIBUTION OF THERMOELASTIC STRESSES IN SURFACE OF GaAs SINGLE CRYSTALS IRRADIATED BY LASER PULSE

Action of the laser pulse ($\tau_p = 1$ ms, $\lambda = 0.694$ μm and energy ≤ 1 J) on the surface (111) of GaAs single crystal has been investigated. It was established that the process of defects formation is activated at shear strain up to ~ 100 MPa. Temperature and strain fields were determined by numerical solution of heat conduction equation for the case of pulsed laser irradiation of semiconductor surface.

Fig. 1. Distribution of the maximum thermoelastic stresses in different crystallographic surfaces of GaAs: *a* – (100), *b* – (110), *c* – (111)

Fig. 2. Temperature distribution along the radius of laser spot at different time moments (numerals on the curves, ms) of pulse action

Fig. 3. Characteristic structures formed on the GaAs surface after irradiation. Image taken at different distances from the laser spot center: *a* – cracking zone in the central region; *b* – dislocation sliding zone; *c* – periphery zone with the boundary between defective and undisturbed parts, the left part includes increased concentration of point defects

Тематика журнала

- Электронные и кинетические свойства твердых тел.
- Физика магнитных явлений.
- Фазовые переходы.
- Спектроскопия твердых тел.
- Физика прочности и пластичности.
- Физическое материаловедение.
- Обработка материалов давлением, интенсивные пластические деформации.
- Аппаратура высокого давления, техника эксперимента, технологическое оборудование.

Кроме работ по физике и технике высоких давлений журнал публикует результаты исследований из смежных областей при том условии, что они могут быть использованы в профилирующей области.

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 7-й или 97-й версий 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, подрисовочные 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 допустимо 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 «ехр», а не как «е» 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, английском, украинском (для граждан Украины) языках (на отдельных страницах).

6. Ключевые слова (не более 10 терминов) 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. Подписуночные подписи так же, как и аннотации, представляются на русском, английском, украинском (для граждан Украины) языках и должны содержать объясняющие рисунок подписи.

9. Сведения об авторах необходимо представить на отдельной странице, где указываются:

- полные имя, отчество и фамилия авторов;
- служебные и домашние адреса и телефоны авторов;
- E-mail и адрес Internet.

Следует указать, с кем из авторов предпочтительно поддерживать связь при работе над статьей.

Совокупность названия статьи, аннотации, рисунков и 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*

Отпечатано в ООО «Цифровая типография»
г. Донецк, ул. Челюскинцев, 291а

Подп. в печать 12.09.2008 г. Формат 70x108/16. Бумага офс. Офсетная печать. Усл. печ. л. 10.43.
Уч.-изд. л. 11.88. Тираж 110 экз.