

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

**1** том 16  
**2006**

## Содержание

<i>ВЕНГЕРОВ И.Р.</i> Теплофизика деформируемых твердых тел (Обзор). I. Структура парадигмы .....	7
<i>ТРОИЦКАЯ Е.П., ЧАБАНЕНКО В.В., ГОРБЕНКО Е.Е.</i> Динамическая матрица и фононы в кристаллах инертных газов при высоких давлениях .....	25
<i>ВАРЮХИН В.Н., ХРИСТОВ А.В., GALET ANA, ШЕЛЕСТ В.В., ЛЕВЧЕНКО Г.Г., REAL JOSÉ A.</i> Влияние давления на фазовый переход высокий спин–низкий спин в изоструктурных полимерных соединениях .....	38
<i>БУКИН Г.В., ЛЕВЧЕНКО Г.Г., GALET ANA, REAL JOSÉ A.</i> Оптический метод исследования влияния давления на фазовый переход высокий спин–низкий спин в железосодержащих координационных соединениях .....	51

<i>ОБОЛЕНСКИЙ М.А., ВОВК Р.В., БОНДАРЕНКО А.В., САМОЙЛОВ А.В.</i> Влияние плоских дефектов и высокого давления на флуктуационную проводимость монокристаллов $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ оптимального состава .....	56
<i>ТУРКЕВИЧ В.З., ГАРАН А.Г.</i> Термодинамический расчет диаграммы состояния системы Al–Ni–C при давлении 6 GPa .....	64
<i>ПАЩЕНКО В.П., РЕВЕНКО Ю.Ф., ПАЩЕНКО А.В., КАСАТКА Н.Г., ВАРЮХИН В.Н., ПРОКОПЕНКО В.К., ШЕМЯКОВ А.А., КИСЕЛЬ Н.Г., СПУСКАНИЮК В.З., СЫЧЕВА В.Я., ПРИЛИПКО Ю.С., ПРИЛИПКО С.Ю.</i> Колоссальные магнито- и барорезистивные эффекты в нанопорошковых прессовках, мезо- и наноструктурных керамике и пленке $La_{0.6}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_{3\pm\delta}$ .....	72
<i>ДАУНОВ М.И., КАМИЛОВ И.К., АРСЛАНОВ Т.Р., ДАУНОВА Д.М.</i> Применение метода эффективной среды для описания полиморфных переходов в твердом теле при высоком давлении .....	81
<i>ЭФРОС Б.М., ГЛАДКОВСКИЙ С.В., СМЕРНОВ С.В., ПРОКОФЬЕВА О.В.</i> Эффекты пластической деформации гетерофазных материалов с метастабильной структурой .....	87
<i>ПАШИНСКАЯ Е.Г.</i> Сравнительный анализ изменений структуры и свойств меди после прокатки по стандартной и экспериментальной технологиям .....	95
<i>ВЫСОЦКИЙ Е.Н.</i> Влияние жестких схем нагружения на качество поверхности разрушения .....	106
<i>МЕТЛОВ Л.С., АНЦИФЕРОВ А.В.</i> Связанные задачи геомеханики и шахтной сейсморазведки для больших глубин (давлений) .....	111

# Contents

<i>VENGEROV I.R.</i> Thermal physics of solids (Review). I. Paradigm structure .....	7
<i>TROITSKAYA E.P., CHABANENKO V.V., GORBENKO E.E.</i> Dynamic matrix and phonons in inert gas crystals under high pressure .....	25
<i>VARYUKHIN V.N., KHRISTOV A.V., GALET ANA, SHELEST V.V., LEVCHENKO G.G., REAL JOSÉ A.</i> Pressure effect on high spin–low spin phase transition in isostructural polymeric compounds .....	38
<i>BUKIN G.V., LEVCHENKO G.G., GALET ANA, REAL JOSÉ A.</i> Optical method for investigation of pressure effect on high spin–low spin phase transition in iron-containing coordination compounds .....	51
<i>OBOLENSKII M.A., VOVK R.V., BONDARENKO A.V., SAMOILOV A.V.</i> Effect of twin boundaries and high pressure on fluctuation conductivity of optimally doped $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals .....	56
<i>TURKEVICH V.Z., GARAN A.G.</i> Thermodynamic calculation of phase diagram for the Al–Ni–C system at a pressure of 6 GPa .....	64

<i>PASHCHENKO V.P., REVENKO YU.F., PASHCHENKO A.V., KASATKA N.G., VARYUKHIN V.N., PROKOPENKO V.K., SHEMYAKOV A.A., KISEL N.G., SPUSKANYUK V.Z., SYCHEVA V.YA., PRILIPKO YU.S., PRILIPKO S.YU.</i> Colossal magneto- and baroresistive effects in nano-powder pressings, meso- and nanostructural ceramic and film $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$ .....	72
<i>DAUNOV M.I., KAMILOV I.K., ARSLANOV T.R., DAUNOVA D.M.</i> Application of effective medium method for description of polymorphic transitions in solids at high pressure .....	81
<i>EFROS B.M., GLADKOVSKY S.V., SMIRNOV S.V., PROKOF'EVA O.V.</i> Effects of plastic deformation of heterophase materials having metastable structure .....	87
<i>PASHINSKAYA E.G.</i> Comparative analysis of changes in structure and properties of copper rolled by standard and experimental technologies .....	95
<i>VYSOTSKY E.N.</i> Influence of hard loading schemes on quality of fracture surface .....	106
<i>METLOV L.S., ANTSIFEROV A.V.</i> Combined problems of geomechanics and mining seismic prospecting for large depths (pressures) .....	111

## Зміст

<i>ВЕНГЕРОВ І.Р.</i> Теплофізика твердих тіл, які деформуються (Огляд). І. Структура парадигми .....	7
<i>ТРОЙЦЬКА О.П., ЧАБАНЕНКО В.В., ГОРБЕНКО Є.Є.</i> Динамічна матриця і фонони в кристалах інертних газів при високих тисках .....	25
<i>ВАРЮХІН В.М., ХРИСТОВ О.В., GALET ANA, ШЕЛЕСТ В.В., ЛЕВЧЕНКО Г.Г., REAL JOSÉ A.</i> Вплив тиску на фазовий перехід високий спін–низький спіл в ізоструктурних полімерних з'єднаннях .....	38
<i>БУКІН Г.В., ЛЕВЧЕНКО Г.Г., GALET ANA, REAL JOSÉ A.</i> Оптичний метод дослідження впливу тиску на фазовий перехід високий спіл–низький спіл в координаційних з'єднаннях, які містять залізо .....	51
<i>ОБОЛЕНСЬКИЙ М.А., ВОВК Р.В., БОНДАРЕНКО А.В., САМОЙЛОВ А.В.</i> Вплив плоских дефектів і високого тиску на флуктуаційну провідність монокристалів $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ оптимального складу .....	56

<i>ТУРКЕВИЧ В.З., ГАРАН А.Г.</i> Термодинамічний розрахунок діаграми стану системи Al–Ni–C при тиску 6 GPa .....	64
<i>ПАЩЕНКО В.П., РЕВЕНКО Ю.Ф., ПАЩЕНКО А.В., КАСАТКА М.Г., ВАРЮХІН В.М., ПРОКОПЕНКО В.К., ШЕМЯКОВ О.А., КИСЕЛЬ М.Г., СПУСКАНЮК В.З., СИЧОВА В.Я., ПРИЛИПКО Ю.С., ПРИЛИПКО С.Ю.</i> Колосальні магніто- і барорезистивні ефекти в нанопорошкових пресовках, мезо- і наноструктурних кераміці і плівці $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$ .....	72
<i>ДАУНОВ М.І., КАМІЛОВ І.К., АРСЛАНОВ Т.Р., ДАУНОВА Д.М.</i> Застосування методу ефективного середовища для опису поліморфних переходів в твердому тілі при високому тиску .....	81
<i>ЕФРОС Б.М., ГЛАДКОВСЬКИЙ С.В., СМІРНОВ С.В., ПРОКОФ'ЄВА О.В.</i> Ефекти пластичної деформації гетерофазних матеріалів з метастабільною структурою .....	87
<i>ПАШИНСЬКА О.Г.</i> Зрівняльний аналіз зміни структури і властивостей міді після прокатки за стандартною і експериментальною технологіями .....	95
<i>ВИСОЦЬКИЙ Є.М.</i> Вплив жорстких схем навантаження на якість поверхні руйнування .....	106
<i>МСТЛОВ Л.С., АНЦИФЕРОВ А.В.</i> Зв'язані задачі геомеханіки і шахтної сейсморозвідки для великих глибин (тисків) .....	111

PACS: 05.70.-a, 62.50.-p

И.Р. Венгеров

## ТЕПЛОФИЗИКА ДЕФОРМИРУЕМЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ (Обзор)

### I. СТРУКТУРА ПАРАДИГМЫ

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

Статья поступила в редакцию 27 января 2006 года

*Работа представляет собой обзор по проблеме математического моделирования процессов тепломассопереноса в деформируемых твердых телах. В данной, первой части обзора рассмотрена структура парадигмы, охарактеризованы ее компоненты – объекты, процессы и модели микро-, мезо- и макроуровней описания.*

## 1. Введение

### 1.1. Актуальность проблемы

Из фундаментальных монографий [1–8] и работ по физике твердого тела (ФТТ) современных авторов [9–15] видно, что она включает в себя практически все разделы физики. В настоящее время актуальны и активно развиваются фундаментальные и прикладные исследования ФТТ в экстремальных условиях по направлениям: физика и техника высоких давлений; получение и исследование перспективных материалов; наносистемы и нанотехнологии.

Большую роль при этом играют теоретические исследования динамического поведения сложных систем во внешних полях, свойств и структуры твердых тел. К внешним воздействиям относятся высокие давления, высокие и низкие температуры, интенсивное пластическое деформирование, концентрированные потоки энергии и частиц, электромагнитные поля. Как следует из [1–15], определяющее влияние на ход процессов часто оказывают температура тел и концентрация в них примесей и дефектов.

Известные математические модели однопоточных процессов в микро-, мезо- и макросистемах (т.е. описания процессов на различных структурных уровнях) слабо связаны между собой [13]. На микроуровне процессы моделируют в рамках микрофизики (квантовая механика, молекулярная (решеточная) динамика, физическая кинетика) [1–5,9,16–22]. Адекватного мезоуровню специфического «мезоаппарата» нет [23,24], поэтому используют методы микро- и макрофизики (и их комбинации) [2,6–10,14–20]. Модели макроуровня (по-

левое описание процессов переноса) в ФТТ используются нечасто: их считают относящимися к другим дисциплинам – механике сплошной среды, теории тепломассопереноса (теплофизике), макроскопической электродинамике.

Эти дисциплины (некоторые авторы включают их в термодинамику неравновесных процессов, т.е. в теорию процессов переноса импульса, массы, энергии, заряда в сплошных средах [25–30]) действительно давно отпочковались от теоретической физики (а заодно и от ФТТ), и, возможно, поэтому модели процессов переноса в деформируемых телах рассматриваются в их рамках редко [11,31,32]. Исключением является теория термоупругости (и ее «отростки» – теории термо- и массопластичности). Большинство рассматриваемых здесь задач относится к так называемым статическим несвязанным задачам, в которых температурное поле влияет на поле деформаций, а обратное влияние не учитывается [33–36].

Это противоречит давно известной сильной двусторонней взаимосвязи свойств твердых тел и их механического поведения с температурными и концентрационными полями [6,10–15,37–48]. Такое взаимовлияние обусловлено природой твердых тел и должно учитываться в расчетах, при планировании экспериментов и интерпретации их результатов, в особенности для мезо- и наноразмерных систем [15,49].

Недостаточность развития парадигмы теплофизики деформируемых твердых тел (ТФДТ) заключается также в слабой связи теоретических и экспериментальных исследований. Многие предлагаемые модели сред (Коссера и нелинейных, нелокальных, с «памятью», «многоуровневых», «вложенных континуумов» и др.) настолько сложны (по числу используемых неизвестных параметров и по математической структуре), что практически «не существуют» для экспериментаторов, технологов и инженеров. Эта сложность моделей не позволяет ставить, решать и реализовывать в эксперименте обратные задачи (задачи идентификации), что препятствует применению современных экспериментальных методик [32,41,50,51].

В связи с изложенным актуальны работы по развитию методов математического моделирования совместно протекающих процессов деформирования, массо- и теплопереноса в мезо- и макросистемах, или, иначе говоря, парадигмы ТФДТ. При этом необходима разработка моделей и методов их исследования (решения краевых задач), достаточно точных и обоснованных, но приемлемых для экспериментаторов и технологов. Это возможно на основе существующей парадигмы, анализу которой (с целью выявления в ней «лакун», неточностей и неоправданно усложненных построений) и посвящена настоящая работа.

### ***1.2. Методология анализа парадигмы***

Анализ парадигмы (а в нашем случае – фактически нескольких) кажется задачей невыполнимой (по любому ключевому термину в Интернете можно найти сотни, если не тысячи, публикаций). Воспользуемся возможностью, на которую указывается в [52,53]. Анализ парадигмы предлагается осуществлять по относительно небольшой случайной выборке [54] из фундаментальных монографий, учебников и статей научной периодики.



Понятие парадигмы толкуем в духе [52,55–57], выделяя частные парадигмы процессов деформирования, переноса массы и энергии, рассматриваемых на микро-, мезо- и макроуровнях. Как общая парадигма ТФДТ, так и частные, ее составляющие, структурно состоят из ядра, базиса и оболочки [57]. Далее будем рассматривать только ядро и базис ТФДТ, т.е. соответственно теоретические основы и математический аппарат моделей процессов переноса на различных уровнях.

Деформируемые твердые тела являются сложными, неоднородными, иерархически организованными объектами [10,12,13,]. Объяснение свойств и поведения соответствующих систем в экстремальных условиях, их математическое описание и прогностические расчеты требуют построения и исследования сложных математических моделей. Декомпозиция систем и факторизация моделей в таких ситуациях неизбежны [55–60], что требует знакомства с автономными моделями всех рассматриваемых процессов, т.е. с частными парадигмами для всех уровней описания. Каждую частную парадигму можно охарактеризовать [57] по схеме: изучаемые объекты – исследуемые системы – протекающие в них процессы – математические модели процессов. Поскольку огромное многообразие технологических процессов (и обозначающих их терминов типа «закалка», «отжиг», «легирование») отображается на небольшое число физических процессов (из которых нас интересуют только деформирование, массо- и теплоперенос), далее будем анализировать только физические процессы (а именно указанные выше).

### ***1.3. Цели, задачи, структура работы***

Настоящая работа преследует две укрупненные цели: 1) проанализировать парадигму ТФДТ и выявить ее слабые места; 2) предложить пути устранения последних, или, иначе говоря, пути развития (модернизации, частичной замены) парадигмы. Каждая из этих двух целей делится на ряд частных, которые именуем задачами исследования. В данной работе решены следующие задачи: 1) дана характеристика структуры парадигмы (т.е. охарактеризованы объекты и системы всех трех уровней описания, процессы, протекающие в этих системах, их математические модели); 2) рассмотрены математические модели процессов на микроуровне; 3) рассмотрены модели мезоуровня; 4) рассмотрены модели макроуровня; 5) сделаны выводы из проведенного анализа и намечены идеология и пути развития ТФДТ.

## **2. Объекты и системы**

### ***2.1. Твердотельные технологии***

К этим, базирующимся на достижениях ФТТ, технологиям относим традиционные технологии (ТТ) – металлургию, металлообработку и машиностроение, электронику и приборостроение, а также «высокие» технологии (ВТ) – твердотельный синтез и нанотехнологии. Заметим, что в настоящее время ВТ активно проникают в ТТ, так что указанная классификация является достаточно условной.

ТТ опираются на ряд прикладных (технических) наук, «отпочковавшихся» от ФТТ, в рамках которых строятся и исследуются математические модели, описывающие типовые технологические процессы. В металлургии: плавление металла; нагрев и охлаждение слитков; очистка жидких металлов от примесей; получение отливок; конвертирование; обогащение руд; сушка концентратов и оборудования [46,48,61–66]. В металлообработке и машиностроении: прокатка; ковка и штамповка; прессование порошков; гидроэкструзия и обработка давлением; термообработка; механическая обработка (резание, сверление, шлифовка); сварка (диффузионная, электросварка, контактная); обработка электромагнитными полями и потоками частиц [46,62,66–81]. В электронике и приборостроении моделируют: регулирование теплового режима элементов и приборов, работы (с учетом термомеханических эффектов) стоек, шасси, подложек; процессы синтеза гетерогенных и слоистых структур; выращивание кристаллов и пленок; диффузионную и физико-химическую обработку поверхностей; обработку лазерным излучением и потоками частиц [69,77,78,82–87].

«Перевод» этих технологических процессов на физический язык показывает, что во многих случаях речь идет о процессах механических (упругое и пластическое деформирование материалов), процессах переноса массы и тепла и их комбинациях. Если, как это часто делается, «включить» механику сплошной среды в теплофизику, то можно утверждать, что теоретической базой ТТ являются парадигмы: металлургической теплофизики [46,63–65,68,88–90]; теплофизики металлообработки и машиностроения [46,62,66,69,72,79,81,91–95]; теплофизики электронных устройств [35,39,83,85,96–101].

Бурно развивающиеся ВТ используют многие из перечисленных технологических процессов ТТ, адаптированные для микро- и нанообъектов, а также специфические. При твердотельном синтезе осуществляются: эллипсометрия и формирование требуемых свойств поверхностей; выращивание монокристаллов и эпитаксиальных пленок; разделение газовых смесей и абсорбция; микросварка трением; обработка электрическими разрядами, ионными и электронными пучками; плазмохимические воздействия; лазерная обработка; синтез гетерогенных структур [14,39,42,49,69,78,85,102]. В нанотехнологии, кроме указанных, применяют метод сильных пластических деформаций для получения наноструктур, компактирование нанопорошков и др. Этими методами получают нанокompозиты (для источников электропитания, хранения водорода, в частности), наномаркеры и нанотрубки, нанопорошки и наночастицы, пористые наноструктурные пленки [14,15,48,103–107].

В ВТ, как и в ТТ, совместно протекающие процессы деформирования и тепломассопереноса играют важную роль, однако сложившихся парадигм «теплофизики твердотельного синтеза» и «нанотеплофизики» нет. Нам не известны монографии и учебники такого профиля, хотя отдельные публикации в научной периодике имеются [105–111]. Заполнение этих «лакун» парадигмы ТФДТ является важнейшим компонентом ее развития.

## 2.2. Объекты и системы ФТТ

Объектами ФТТ являются твердые тела конечных размеров, произвольного строения (кристаллические и аморфные, сплошные и пористые, однородные и различного состава, содержащие то или иное количество дефектов различного рода и размера). Объекты ФТТ иногда классифицируют по физическим свойствам (чаще всего по виду атомно-ионных связей) [4,5]. Выделяют: металлы (сплавы), ионные кристаллы (большинство диэлектриков), ковалентные кристаллы (полупроводники) [16,32,37–41,93,112]. В отличие от систем, которыми они моделируются, физические объекты всегда трехмерны и не бывают «идеальными», «симметричными», «неограниченными». Экспериментаторами исследуются объекты (образцы) различного размера, в том числе и нанообъекты (т.е. имеющие характерные размеры от 1 до  $10^3$  nm) [49,103,104,113].

Во всяком макрообразце всегда можно выделить мысленно (и часто физически) «подобласти» микро- или мезоразмеров. Они могут быть созданы искусственно на поверхностях (подложках) или в объеме образца [42,49,112]. Таким образом, объекты ФТТ могут быть микро-, мезо- и макроразмеров, как показано в табл. 1.

Таблица 1

Объекты ФТТ, их размеры и классификация [14]

№ п/п	Наименование объектов	Размеры	Классификация
1	Атом, вакансия	2–3 Å	Объекты микроуровня
2	Перегиб, порог	5–50 Å	
3	Дислокация, уступ на границе зерна, краудион	100 Å	
4	Группа дислокаций, сплетение, полоса скольжения, зона сдвига, дислокационная стенка, дислокационные образования, границы зерен; доменные границы; вакансионные, атомные и смешанные кластеры, сегрегации, частицы другой фазы	100–1000 Å	
5	Ячейка, дислокационные петля и диполь, полоса в полосовой субструктуре, микрополоса сброса, микродвойники, группы дисклинаций; пластины и рейки мартенсита; блоки мозаики, фрагменты, субзерна	100–1000 nm	Объекты мезоуровня
6	Дислокационный ансамбль; участок зерна или монокристалла; пакет реек мартенсита; зона сдвига; система скольжения	1000–20000 nm	
7	Зерно; дендрит; зона сдвига	10–200 µm	Уровень зерна
8	Группа зерен; волокно композита	0.2–0.5 mm	Объекты макроуровня
9	Участок образца	1 mm	
10	Образец в целом	mm–cm	

Известны и другие классификации объектов ФТТ в зависимости от их размеров. Некоторые из них приведены в табл. 2, дополняющей табл. 1.

Дополнение к таблице 1

№ п/п	Авторы	Источник	Объекты различных уровней	Характерные размеры
1	2	3	4	5
1	В.И. Архаров	[23]	Межзеренные границы (межкристаллические сочленения)	1. Медь чистоты 99.99% – 40–50 nm 2. Серебро чистоты 99.999% – 8–10 nm
2	В.М. Даниленко	[18]	1. Однородные изотропные тела (нуль-мерные модели) – макроуровень 2. Однородные и неоднородные тела (одно- и многомерные модели) – континуальный уровень 3. То же – поликристаллический уровень 4. Кристаллиты – доменный уровень 5. Атомы, их комплексы – атомный уровень 6. Электроны – электронный уровень	$(10^{-2})^1 m = 1 \text{ cm}$ $(10^{-2})^2 m = 0.1 \text{ mm}$ $(10^{-2})^3 m = 10^3 \text{ nm}$ $(10^{-2})^4 m = 10 \text{ nm}$ $(10^{-2})^5 m = 0.1 \text{ nm}$ $(10^{-2})^6 m = 1 \text{ pm}$
3	В.Д. Дорфман	[49]	Структуры, получаемые твердотельным синтезом в кристаллах: 1. Тонкие приповерхностные слои 2. Слои и пленки, деформируемые в направлении роста кристалла 3. Микрозерна	$1-10^4 \text{ nm}$ $1-10^3 \text{ nm}$ $10^3-10^4 \text{ nm}$ $10^2-10^4 \text{ nm}$
4	В.И. Владимиров, В.Н. Иванов, В.Д. Приемский	[24]	1. Отдельные дефекты решетки – микроуровень 2. Скопления дислокаций, полосы скольжения, дислокационные стенки, микро- и субмикроскопические трещины, границы фрагментов кристалла – мезоуровень 3. Ансамбли дефектов, области однородной сплошной среды – макроуровень	$1-10 \text{ nm}$ $10-10^4 \text{ nm}$ $10^4-10^6 \text{ nm}$
5	Б.С. Бокштейн	[41]	1. Зерно крупного размера 2. Граница зерна 3. Дислокационная трубка	$10^5 \text{ nm}$ $10^3 \text{ nm}$ $1 \text{ nm}$
6	М.А. Колобов, Н.М. Самохвалов	[39]	Пленка окисла на поверхности кристалла	50 nm
7	М.А. Колобов	[114]	Пленка окисла кремния максимальной толщины	$2 \cdot 10^3 \text{ nm}$
8	Т.Д. Джафаров	[42]	1. Промежуточный слой ZnS на подложке из сапфира 2. Подслой серебра 3. Слои многослойной эпитаксиальной структуры	150 nm 30 nm 150 nm

Окончание Таблицы 2

1	2	3	4	5
9	В. Хармель, Т. Кийбак, В. Шатт и др.	[48]	1. Порошки вольфрама 2. Порошки диборида титана 3. Ультрадисперсные порошки: а) нитрида алюминия б) нитрида титана в) карбида титана 4. Сверхмелкие поры в прессовке	500–3·10 <sup>4</sup> nm 1.1·10 <sup>3</sup> nm 10–45 nm 10–70 nm 10–80 nm 10–100 nm
10	В.С. Вавилов, А.Е. Кив, О.Р. Ниязова	[112]	1. Слой диффузанта на поверхности кристалла в эксперименте 2. Диффузионная зона в кристалле при его облучении с энергией 10 keV 3. То же, при энергии облучения 50 keV	60 nm 300 nm 10 <sup>3</sup> nm
11	Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Б.М. Эфрос	[115]	Масштабные уровни пластической деформации твердых тел: 1. Микроскопический (атомы, вакансии, внедренные атомы, дислокации) 2. Мезоскопический (дисклинации, заторможенные полосы скольжения, поры, трещины) 3. Структурный – совпадающий с размером зерна в поликристалле (зерна, их границы, поры, трещины) 4. Макроскопический	(1–30) <i>a</i> , <i>a</i> – постоянная решетки 10 <sup>3</sup> –3·10 <sup>3</sup> nm 2·10 <sup>4</sup> –2·10 <sup>5</sup> nm > 2 mm
12	Г.Г. Спирин	[116]	Напыляемый резистивный элемент (тонкая проводящая пленка)	10 nm
13	Р. Берман, Дж. Драбл, Г. Голдсмит, Г.Ф. Мучник, И.Б. Рубашов	[6,16, 25]	Критическая (по размерному эффекту теплопроводности) толщина пленки или волокна	10 <sup>2</sup> –10 <sup>3</sup> nm
14	И.Р. Венгеров	[117]	Кубические объемы с ребрами <i>l<sub>i</sub></i> , для которых относительные флуктуации температуры пренебрежимо малы ( $\epsilon = \Delta T/T = 10^{-5}$ ) из материалов: 1. Стали (0.1% С) 2. Меди 3. Алюминия	<i>l</i> <sub>1</sub> = 330 nm <i>l</i> <sub>2</sub> = 340 nm <i>l</i> <sub>3</sub> = 390 nm

Из табл. 1, 2 заключаем: микро- и мезообъекты (структурные элементы) в таблицах частично совпадают, а их совокупность в целом – представительная (но, конечно, не исчерпывающая); в отношении тех или иных объектов к определенному масштабному уровню и в классификациях этих уровней (по их числу, названиям, характерным для них размерам объектов) имеются различия; в табл. 1 имеются три уровня – микро-, мезо- и макроуровни, а в

табл. 2 есть аналогичная классификация (в позиции 4 табл. 2) и другие (в позиции 2 – 6 уровней, в 11 – 4 уровня); по данным табл. 1, 2 характерные размеры объектов находятся в диапазонах:  $10^{-3}$ – $10^2$  nm (микроуровень);  $10$ – $10^4$  nm (мезоуровень); свыше  $10^4$  nm (макроуровень).

Согласно принятой [113] классификации к наносистемам относятся имеющие характерные размеры от 1 до  $10^3$  nm, что означает принадлежность наносистем с размерами от 10 до  $10^3$  nm к мезосистемам. Представляется целесообразным далее принять трехуровневую классификацию, относя все объекты ФТТ (и соответствующие им системы) к трем масштабным уровням: микро-, мезо- и макроуровню.

К характеристикам систем, которыми моделируем объекты, относим:

- 1) масштабный уровень – микро-, мезо- и макросистемы;
- 2) уровень описания (моделирования) – микро-, мезо- и макромодел;
- 3) форму системы – куб, сфера, цилиндр и т.п.;
- 4) размерность системы – число пространственных координат (в континуальных моделях);
- 5) поведение параметров системы со временем – системы стационарные и нестационарные;
- 6) однородность – неоднородность системы (включая в последнюю и анизотропию свойств).

### 2.3. Размерные эффекты

В научной периодике часто упоминаются так называемые «размерные эффекты» – зависимость различных физических свойств от размеров системы (характерные в основном для систем малых размеров). Эти эффекты в области теплопроводности, как и их механизмы, известны давно [6,16,118]. Еще Казимиром была получена (в низкотемпературном диапазоне) формула  $\lambda = BT^3r$  для теплопроводности образца с температурой  $T$  и радиусом  $r$  ( $B$  – константа, выражающаяся через упругие постоянные) [118]. Вне низкотемпературной области Херрингом была предсказана зависимость теплопроводности от размера образца при рассеивании фотонов, а Джебол и Хал экспериментально обнаружили зависимость  $\lambda = A - Bd^{-1/2}$  (где  $A$ ,  $B$  – константы,  $d$  – диаметр образца) [6]. Для тонких металлических пленок и проволок была получена (и подтверждена экспериментально) зависимость  $\lambda = \lambda(d)$ , близкая к  $\lambda \sim \sqrt{d}$  [119].

Известно также большое число размерных эффектов, сопровождающих процессы диффузии в твердых телах [7,8,15,43]. Изучение диффузионной гомогенизации в тонких пленках показало [43], что эффективные коэффициенты диффузии  $D_{\perp}$  (по толщине пленки) и  $D_{\parallel}$  (для потока вдоль пленки) существенно превышают объемный коэффициент диффузии в соответствующем кристалле. В ряде других экспериментов показано, что диффузия в приповерхностных тонких слоях кристаллов, наоборот, замедляется [7]. Увеличение коэффициентов диффузии в нано-

структурном никеле по сравнению с крупнозернистым составило 4–5 порядков [15].

Известны размерные эффекты при мартенситных превращениях различных материалов [120], причем наблюдались они для образцов как наноразмерных (100–200 nm), так и более крупных (1–100  $\mu\text{m}$ ) [120].

Влияние размерного эффекта на результаты микромеханических испытаний было отмечено еще в первой половине прошлого века [37]. Особенную чувствительность к уменьшению размеров образцов, т.е. к возрастанию роли поверхностного слоя, обнаружили характеристики пластичности. Большое влияние масштабного фактора (так называют размерный эффект в прикладной механике [37,121,122] и в геофизике [123,124]) было обнаружено для неравновесных структур высокопрочных сталей: после закалки и отпуска рост относительного сужения растягиваемого образца при уменьшении его диаметра от 5 до 0.8 mm достигал 30–50% [37]. С уменьшением размеров образцов повышались их предел текучести и сопротивление разрушению. При исследованиях механизмов прочности твердых тел [20] обнаружилось возрастание прочности при уменьшении диаметра образца [125,126]. Для тонких приповерхностных слоев твердых тел были найдены меньшие (по сравнению с объемными) значения упругих констант, большие коэффициенты термического расширения, уменьшенные величины прочности [127].

Описаны и другие размерные эффекты: зависимость от размера частиц дисперсной системы ее термодинамического потенциала (флуктуационные возникновения и исчезновения малых частиц, уменьшение и увеличение их размеров) [128]; возрастание удельного электрического сопротивления (уменьшение электропроводности) в металлических монокристаллических пленках при уменьшении их толщины до  $\delta < \delta_*$  ( $\delta_* = 20\text{ nm}$  для золота,  $\delta_* > 20\text{ nm}$  для других металлов) [49]; зависимость каталитической активности пленок окиси хрома от их толщины [129].

Практически все размерные эффекты объясняются структурными особенностями малых объектов: флуктуациями числа частиц и температуры в малых объемах (с наиболее характерным линейным масштабом  $d \lesssim 10^{-6}\text{ cm} = 10\text{ nm}$ ) [14,25,26,49] и сильным влиянием на ход процессов дефектов, межзеренных границ и поверхностей [7,8,15,43,49,116,119,129]. Таким образом, имеем два критерия прогнозирования размерных эффектов: флуктуационный [117] и влияния границ  $\chi = SL/V$  [129]. Здесь  $S$ ,  $V$  – площадь поверхности (границы) и объем системы,  $L$  – длина экранирования (предельная «глубина» влияния границы на процессы в объеме). На наш взгляд, размерные эффекты не отражают некие «глубинные» свойства тел, а являются характерными для особого класса систем – малых (микро- и мезосистем). При математическом моделировании процессов в этих системах нельзя (в то время как для макросистем это часто делается) пренебрегать их нестационарностью и неоднородностью.

### 3. Процессы и модели

#### 3.1. Уровни моделирования

Процессы деформирования (переноса импульса) и тепломассопереноса в твердых телах протекают одновременно на трех масштабных уровнях: микро-, мезо- и макроскопическом [5,9,10,13,18]. Выбор же уровня моделирования (описания) определяется конкретной задачей исследования. Построение системы моделей различных уровней, связанных между собой и в совокупности дающих более полное понимание физической реальности, – задача актуальная, но пока не решенная [10,13,18]. Попыткой ее решения является относительно новый, так называемый структурно-аналитический метод [10,12], остающийся, ввиду его математической сложности, малодоступным для экспериментаторов.

Между уровнями моделирования и масштабными уровнями нет однозначной связи: применение макромоделей (например, уравнения теплопроводности) к микросистемам некорректно, тогда как микромодель (уравнение Шредингера, в частности) может быть, в принципе, использована для описания процесса в макросистеме (образце). Другое дело, что часто это весьма сложно, а потому – нецелесообразно.

Как уже упоминалось, общепринятый (парадигмальный) подход к моделированию процессов переноса в мезосистемах отсутствует. В построении и исследовании моделей микро- и макроскопического уровней давно сложились и автономно развиваются различные (что отражается и в терминах) парадигмы. При построении моделей микроуровня говорят о «физической механике», «диффузии в твердых телах», «теплофизике конденсированного состояния» [2,5,7,13,40,44]. Соответствующие модели макроуровня строятся в рамках «механики сплошной среды» и «теории тепломассопереноса» [11,25–31]. Это обстоятельство будет учтено в дальнейшем в частях II–IV данного обзора.

#### 3.2. Процессы переноса и их модели

Рассматриваемые в рамках ТФДТ процессы переноса импульса (деформирование), массы и тепла (как протекающие автономно, так и в сочетаниях) играют ключевую роль в большинстве технологических процессов. Данные процессы, как и экспериментально-лабораторные, как правило, нестационарны. Это требует использования математических моделей, содержащих время: нуль-мерных (на основе алгебраических или обыкновенных дифференциальных уравнений); одномерных (на основе уравнений в частных производных с одной пространственной переменной); многомерных (предыдущий случай при двух или трех пространственных переменных).

Кроме размерности (числа пространственных переменных), модель фиксируется (классифицируется) и другими признаками – уровнем модели (микро-, мезо-, макро-), видом процесса переноса (импульса, массы, тепла) и



др. Рассмотрим кратко виды процессов переноса и дадим общую характеристику соответствующих моделей.

**Перенос импульса.** На микроуровне изменение импульса в пространстве и времени описывается механическими моделями – классической и квантовой [1,3–5,18,19,22,47], на мезоуровне – моделями классической механики системы частиц и механики сплошных сред [9,13,14,17–20,47]. Модели макроуровня – модели механики сплошной среды [18,26,28,33–36]. Модели классической механики базируются на обыкновенных дифференциальных уравнениях с независимой переменной – временем (или системах таких уравнений). Квантово-механические модели используют специфический математический аппарат, математической структурой которого интересоваться не будем (эти модели не входят в парадигму ТФДТ). Модели механики сплошной среды разнообразны и соответствуют процессам деформирования (упругим, вязкоупругим, пластичности, текучести и т.д.) [33,37,38]. Базируются эти модели на уравнениях в частных производных (локальных), интегродифференциальных уравнениях (нелокальных) и их системах.

**Перенос массы.** Осуществляется в твердых телах диффузией (эффекты «канализирования» частиц [130] не рассматриваем). Разные авторы насчитывают различное (порой большое) количество видов диффузии [2,7,8,14,32,41]. В [14], в частности, говорится о самодиффузии, диффузии объемной, поверхностной, граничной, дислокационной, химической, восходящей, реакционной, радиационно-стимулированной, термо- и электродиффузии. Все эти термины достаточно условны, поскольку в реальных условиях такие виды диффузии «в чистом виде» не встречаются, а перенос массы осуществляется за счет различных, одновременно действующих механизмов.

Математические модели диффузии микроуровня описывают элементарные диффузионные акты (скачки и смещения атомов и вакансий) и являются кинетическими моделями (рассматривается также и квантовая диффузия) [2,17,21,22,47]. Модели диффузии макроуровня используют относительно небольшое число базисных уравнений в частных производных параболического типа [7,8,32,39,41–43,131]. На мезоуровне, как и в случае переноса импульса, используют модели обоих типов и их комбинации.

**Перенос тепла.** На микроуровне моделируют процессы теплопроводности в кристаллах и аморфных телах, в металлах, диэлектриках и полупроводниках, в дефектных, неоднородных и композитных материалах [2,3,5,6,16,92,118]. Используются методы физической кинетики, позволяющие, с тем или иным приближением, получать формулы для коэффициентов теплопроводности  $\lambda$ ; особое внимание обычно уделяется выявлению зависимости  $\lambda = \lambda(T)$  [6,16,21,22,25,118].

Модели теплопереноса макроуровня весьма многочисленны, как легко убедиться, обратившись к ранее указанным источникам, характеризующим различные прикладные «теплофизики». В общетеплофизическом плане достаточное представление об «ассортименте моделей» теплопереноса можно

составить на основе [11,25,28–31,117,132–137]. Модели мезоуровня, как и ранее, своей специфики не имеют и сводятся к двум указанным типам моделей и их комбинациям.

### 3.3. Классификация математических моделей

Если «вынести за скобки» вероятностные и квантовомеханические модели микроуровня, то большинство моделей мезо- и макроуровней базируется на краевых задачах математической физики. Желательно использовать достаточно простую, единую для всех процессов переноса (импульса, массы, тепла) и их комбинаций классификацию, которая, абстрагируясь от физических деталей процессов, характеризовала бы основные классы моделей (краевых задач) по чисто математическим признакам.

На основе работ Л.А. Коздобы [135–137] такая классификация (названная «список 7НЕ») была предложена в [57] и апробирована на массиве около 800 публикаций в [138]. Она охватывает практически все многообразие известных моделей переноса (за исключением – по принципиальным соображениям – тех, в которых используются стохастические и (или) интегральные уравнения). Классификация «7НЕ» использует 7 признаков-антагонистов, характеризующих математические модели (краевые задачи): 1) корректные – некорректные; 2) локальные – нелокальные; 3) ординарные – неординарные; 4) одномерные – неодномерные; 5) линейные – нелинейные; 6) однородные – неоднородные; 7) стационарные – нестационарные.

Кратко поясним смысл некоторых признаков. Некорректные (обратные) задачи лежат в основе многих методов постановки экспериментов и интерпретации их результатов [51,52,102,136]. Нелокальными называют задачи (уравнения), которые содержат интегральные операторы (в частности, типа свертки). Встречаются также редуцированные нелокальные уравнения, содержащие вместо интегральных операторов производные по времени или по координатам более высокого порядка, чем в соответствующих локальных уравнениях, и константы с размерностью времени или (и) длины соответственно [29–31,139,140]. Неординарные модели – основные в ТФДТ – содержат несколько искомым функций, т.е. описывают взаимодействующие поля различной природы.

1. Ч. Уэрт, Р. Томсон, Физика твердого тела, Мир, Москва (1966).
2. Дж. Маннинг, Кинетика диффузии атомов в кристаллах, Мир, Москва (1971).
3. Дж. Рейсленд, Физика фононов, Мир, Москва (1975).
4. Ю.И. Сиротин, П.М. Шаскольская, Основы кристаллофизики, Наука, Москва (1975).
5. Ч. Киттель, Введение в физику твердых тел, Наука, Москва (1978).
6. Р. Берман, Теплопроводность твердых тел, Мир, Москва (1979).
7. Дж.П. Старк, Диффузия в твердых телах, Энергия, Москва (1980).
8. Б.Я. Любов, Диффузионные процессы в неоднородных твердых телах, Наука, Москва (1981).

9. К. Теодосиу, Упругие модели дефектов в кристаллах, Мир, Москва (1985).
10. В.А. Лихачев, А.Е. Волков, В.Е. Шудегов, Континуальная теория дефектов, Изд-во ЛГУ, Ленинград (1986).
11. Э.М. Карташов, Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел, Высшая школа, Москва (1985).
12. В.А. Лихачев, В.Г. Калинин, Структурно-аналитическая теория прочности, Наука, Санкт-Петербург (1993).
13. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Б.М. Эфрос, Физическая механика гидростатической обработки материалов, ДонФТИ НАНУ, Донецк (2000).
14. Ю.М. Буравлев, Атомно-эмиссионная спектрометрия металлов и сплавов, ДонГУ, Донецк (2000).
15. Ю.Р. Колобов, Р.З. Валиев, Г.П. Грабовицкая и др., Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов, Наука, Новосибирск (2001).
16. Дж. Драбл, Г. Голдсмит, Теплопроводность полупроводников, Изд-во иностр. лит., Москва (1963).
17. А.М. Косевич, Физическая механика реальных кристаллов, Наукова думка, Киев (1981).
18. В.М. Даниленко, Модели реальных кристаллов, Наукова думка, Киев (1983).
19. Дефекты в кристаллах и их моделирование на ЭВМ, Ю.А. Осипьян (ред.), Наука, Ленинград (1980).
20. Физика прочности и пластичности, С.Н. Журков (ред.), Наука, Ленинград (1986).
21. К.П. Гуров, Основания кинетической теории, Наука, Москва (1966).
22. Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский, Физическая кинетика, Наука, Москва (1979).
23. В.И. Архаров, в кн.: Проблемы современной физики, Наука, Ленинград (1980), с. 357–382.
24. В.И. Владимиров, В.Н. Иванов, Н.Д. Приемский, в кн.: Физика прочности и пластичности, С.Н. Журков (ред.), Наука, Ленинград (1986), с. 69–80.
25. Г.Ф. Мучник, И.Б. Рубаилов, Методы теории теплообмена, ч. 1, Высшая школа, Москва (1970).
26. И. Дьярмати, Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы, Мир, Москва (1974).
27. К.П. Гуров, Феноменологическая термодинамика необратимых процессов. Физические основы, Наука, Москва (1978).
28. Дж.С. Слеттери, Теория переноса импульса, энергии и массы в сплошных средах, Энергия, Москва (1978).
29. П.М. Колесников, Методы теории переноса в нелинейных средах, Наука и техника, Минск (1981).
30. Н. Петров, Й. Бранков, Современные проблемы термодинамики, Мир, Москва (1986).
31. Н.И. Никитенко, Теория тепломассопереноса, Наукова думка, Киев (1987).
32. Л.Н. Ларионов, В.И. Исачев, Диффузия в металлах и сплавах, Наукова думка, Киев (1987).
33. Н.И. Безухов, Основы теории упругости, пластичности и ползучести, Высшая школа, Москва (1968).
34. А.Д. Коваленко, Основы термоупругости, Наукова думка, Киев (1970).

35. Ю.М. Коляно, А.Н. Кулик, Температурные напряжения от объемных источников, Наукова думка, Киев (1983).
36. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Теория упругости, Наука, Москва (1987).
37. В.М. Савицкий, Влияние температуры на механические свойства металлов и сплавов, Изд-во АН СССР, Москва (1957).
38. В.М. Розенберг, Основы жаропрочности металлических материалов, Металлургия, Москва (1973).
39. Н.А. Колобов, Н.М. Самохвалов, Диффузия и окисление полупроводников, Металлургия, Москва (1975).
40. Н.В. Березникова, А.И. Борзяк, Ю.Д. Лепешкин и др., Физико-механические и теплофизические свойства металлов, Наука, Москва (1976).
41. Б.С. Бокштейн, Диффузия в металлах, Металлургия, Москва (1978).
42. Т.Д. Джафаров, Дефекты и диффузия в эпитаксиальных структурах, Наука, Ленинград (1978).
43. Я.Е. Гегузин, Диффузионная зона, Наука, Москва (1979).
44. И.И. Новиков, в кн.: Теплофизика конденсированных сред, Наука, Москва (1985), с. 18–27.
45. С. Тайра, Р. Отани, Теория высокотемпературной прочности материалов, Металлургия, Москва (1986).
46. И.И. Новиков, Теория термической обработки металлов, Металлургия, Москва (1986).
47. И.М. Лифшиц, Избранные труды. Физика реальных кристаллов и неупорядоченных систем, Наука, Москва (1987).
48. В. Хермель, Т. Кайбак, В. Шатт и др., Процессы массопереноса при спекании, Наукова думка, Киев (1987).
49. В.Д. Дорфман, Синтез твердотельных структур, Металлургия, Москва (1986).
50. Ф.М. Гольцман, Физический эксперимент и статистические выводы, Изд-во ЛГУ, Ленинград (1982).
51. Некорректные задачи естествознания, А.Н. Тихонов, А.В. Гончарский (ред.), Изд-во МГУ, Москва (1987).
52. Т. Кун, Структура научных революций, Прогресс, Москва (1977).
53. Д.В. Скобельцын, в кн.: Проблемы современной физики, Наука, Ленинград (1980), с. 339–356.
54. Л.А. Растрюгин, Случайный поиск, Знание, Москва (1979).
55. Б.Я. Брусиловский, Теория систем и система теорий, Вища школа, Киев (1977).
56. Е.Н. Елисеев, Н.В. Белов, Г.Б. Бокий и др., Методология исследования развития сложных систем (естественнонаучный подход), Наука, Ленинград (1979).
57. И.Р. Венгеров, Препринт ДонФТИ-2004-3, ДонФТИ НАНУ, Донецк (2004).
58. Г. Крон, Исследование сложных систем по частям – диакоптика, Наука, Москва (1972).
59. М.А. Лаврентьев, Б.В. Шабат, Проблемы гидродинамики и их математические модели, Наука, Москва (1973).
60. Н.А. Картвелишвили, Ю.И. Галактионов, Идеализация сложных динамических систем, Наука, Москва (1976).
61. Г.А. Фаркасов, А.Г. Фридман, В.М. Каринский, Плазменная плавка, Металлургия, Москва (1968).

62. В.С. Немков, Б.С. Полеводов, Математическое моделирование на ЭВМ устройств высокочастотного нагрева, Машиностроение, Ленинград (1980).
63. В.Г. Лисиенко, В.И. Лобанов, Б.И. Китаев, Теплофизика металлургических процессов, Металлургия, Москва (1982).
64. Ю.И. Розенгарт, Б.Б. Потапов, В.М. Ольшанский, А.В. Бородулин, Теплообмен и тепловые режимы в промышленных печах, Вища школа, Киев–Донецк (1986).
65. В.П. Цымбал, Математическое моделирование металлургических процессов, Металлургия, Москва (1986).
66. Г.Ф. Головин, Н.В. Зимин, Технология термической обработки металлов с применением индукционного нагрева, Машиностроение, Ленинград (1990).
67. И.В. Крагельский, М.М. Михин, Узлы трения машин. Справочник, Машиностроение, Москва (1984).
68. Л.М. Анищенко, С.Ю. Лавринюк, Математические основы проектирования высокотемпературных технологических процессов, Машиностроение, Москва (1986).
69. Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками, Машиностроение, Москва (1987).
70. К.А. Кочергин, Контактная сварка, Машиностроение, Ленинград (1987).
71. В.К. Лебедев, И.А. Черненко, Р. Михальски и др., Сварка трением. Справочник, Машиностроение, Ленинград (1987).
72. В.С. Мешков, В.Б. Демидович, Теория и расчет устройства индукционного нагрева, Энергоиздат, Ленинград (1988).
73. А.В. Болотов, Г.А. Шепель, Электротехнологические установки, Высшая школа, Москва (1988).
74. Л.Ш. Шустер, Адгезионное взаимодействие режущего инструмента с обрабатываемым материалом, Машиностроение, Москва (1988).
75. В.А. Пейсахович, Оборудование для высокочастотной сварки металлов, Машиностроение, Ленинград (1988).
76. Г.Г. Немзер, Теплотехнология кузнечно-прессового производства, Машиностроение, Ленинград (1988).
77. Промышленное применение лазеров, Г. Кебнер (ред.), Машиностроение, Москва (1988).
78. А.Г. Артамонов, В.М. Володин, В.Г. Авдеев, Математическое моделирование и оптимизация плазмохимических процессов, Химия, Москва (1989).
79. И.И. Перелетов, Л.А. Бровкин, Ю.И. Розенгарт и др., Высокотемпературные теплотехнологические процессы и установки, Энергоиздат, Москва (1989).
80. А.Г. Кобелев, И.Н. Потапов, Е.В. Кузнецов, Технология слоистых металлов, Металлургия, Москва (1991).
81. А.М. Кручинин, К.М. Махмудов, Ю.Н. Миронов и др., Автоматическое управление электротермическими установками, Энергоиздат, Москва (1990).
82. Е.Н. Маквецов, А.М. Тартаковский, Дискретные модели приборов, Машиностроение, Москва (1982).
83. А.И. Исакеев, И.Г. Кисилев, В.В. Филатов, Эффективные способы охлаждения силовых полупроводниковых приборов, Энергоиздат, Ленинград (1982).
84. В.А. Бачин, Диффузионная сварка стекла и керамики с металлами, Машиностроение, Москва (1986).

85. *В.Н. Черняев*, Физико-химические процессы в технологии РЭА, Высшая школа, Москва (1987).
86. *В.А. Коваль, Д.В. Федосюк, В.В. Маслов, В.Ф. Тарновский*, Автоматизация теплового проектирования микроэлектронных устройств средствами САПР, Вища школа, Львов (1988).
87. *В.Я. Кремлев*, Физико-топологическое моделирование структур элементов БИС, Высшая школа, Москва (1990).
88. *Л.П. Филиппов*, Измерение тепловых свойств твердых и жидких металлов при высоких температурах, Изд-во МГУ, Москва (1968).
89. *В.А. Михайлов, Д.Д. Богданова*, Электроперенос в жидких металлах. Теория и приложения, Наука, Новосибирск (1978).
90. *В.А. Кривандин, Б.А. Арутюнов, Б.С. Мастрюков и др.*, Металлургическая теплотехника, т. 1, Металлургия, Москва (1986).
91. *А.В. Самойлов*, Тепловые расчеты червячных и валковых машин, Машиностроение, Москва (1978).
92. *Н.С. Охотин, Р.П. Боровикова, Т.В. Нечаева, А.С. Пушкарский*, Теплопроводность твердых тел. Энергоатомиздат, Москва (1984).
93. *П.П. Кузьменко*, Электроперенос, теплоперенос и диффузия в металлах, Вища школа, Киев (1983).
94. *А.Н. Резников, Л.А. Резников*, Тепловые процессы в технологических системах, Машиностроение, Москва (1990).
95. *А.В. Якимов, П.Т. Слободяник, А.В. Усов*, Теплофизика механической обработки, Лыбидь, Киев–Одесса (1991).
96. *П.Д. Давидов*, Анализ и расчет тепловых режимов полупроводниковых приборов, Энергия, Москва (1967).
97. *П.В. Пошихонов, Э.И. Соколовский*, Тепловой расчет электронных приборов, Высшая школа, Москва (1977).
98. *А.М. Архаров, И.В. Марфенина, Е.И. Микулин*, Теория и расчет криогенных систем, Машиностроение, Москва (1978).
99. *Д.И. Закс*, Параметры теплового режима полупроводниковых микросхем, Радио и связь, Москва (1984).
100. *Г.Н. Дульнев*, Тепло- и массообмен в радиоэлектронной аппаратуре, Высшая школа, Москва (1984).
101. *Я.С. Подстригач, Ю.М. Коляно, М.М. Семерак*, Температурные поля и напряжения в элементах электровакуумных приборов, Наукова думка, Киев (1981).
102. *В.К. Громов*, Введение в эллипсометрию, Изд-во ЛГУ, Ленинград (1986).
103. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, Академперіодика, Київ (2004), т. 2, вип. 2, с. 339–750.
104. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, Академперіодика, Київ (2004), т. 2, вип. 3, с. 751–1101.
105. *В.А. Поздняков, А.М. Глезер*, ФТТ **47**, 793 (2005).
106. *Б.И. Смирнов, В.В. Шлейзман, В.И. Николаев*, ФТТ **47**, 816 (2005).
107. *Ю.И. Головин, С.Н. Дуб, В.И. Иволгин, В.В. Коренков, А.И. Тюрин*, ФТТ **47**, 961 (2005).
108. *G. Chen, D. Borca-Tasuica, R.G. Yang*, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, H.S. Nalwa (ed.), American Scientific Publishers (2004), vol. 7, p. 229–259.

109. *А.П. Шпак, Л.А. Булавин, Ю.А. Куницкий, та ін.*, в кн.: Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии, Академперіодика, Київ (2004), т. 2, вип. 2, с. 563–569.
110. *А.П. Шпак, В.Л. Карбовський, С.С. Смоляк, С.Г. Кобзенко*, в кн.: Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии, Академперіодика, Київ (2004), т. 2, вип. 3, с. 927–933.
111. *О.В. Клявин, Б.А. Мамырин, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов*, ФТТ **47**, 837 (2005).
112. *В.С. Вавилов, А.Е. Кив, О.Р. Ниязова*, Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках, Наука, Москва (1981).
113. *Перспективные технологии (наноструктуры, полупроводники, фуллерены)*, Информационный бюллетень РАН **11**, вып. 22, 6 (2004).
114. *Н.А. Колобов*, в кн.: Математическое моделирование процессов тепломассопереноса, Маслов В.П., Данилов В.Г., Волосов К.А. (ред.), Наука, Москва (1987), с. 280–335.
115. *Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Б.М. Эфрос*, ФТВД **9**, № 3, 6 (1999).
116. *Г.Г. Спирин*, ИФЗ **38**, 403 (1980).
117. *И.Р. Венгеров*, Хроноартефакты термодинамики, Норд-Пресс, Донецк (2005).
118. *Дж. Робертс*, Теплота и термодинамика, Гостехтеоретиздат, Москва–Ленинград (1950).
119. *В.М. Абросимов, Б.Н. Егоров, Н.С. Лидоренко, И.Б. Рубашов*, ФТТ **11**, 530 (1969).
120. *В.А. Лободюк*, ФММ **99**, № 2, 29 (2005).
121. *К.В. Руппенейт, Ю.М. Либерман*, Введение в механику горных пород, Госгортехиздат, Москва (1960).
122. *А.И. Берон, Е.С. Ватолин, Е.И. Койфман и др.*, Свойства горных пород при разных видах и режимах нагружения, Недра, Москва (1984).
123. *Ю.П. Доронин*, Взаимодействие атмосферы и океана, Гидрометеиздат, Ленинград (1981).
124. *Р.В. Озмидов*, Диффузия примесей в океане, Гидрометеиздат, Ленинград (1986).
125. *С.Н. Журков*, в кн.: Физика прочности и пластичности, С.Н. Журков (ред.), Наука, Ленинград (1986), с. 5–11.
126. *В.А. Петров*, в кн.: Физика прочности и пластичности, С.Н. Журков (ред.), Наука, Ленинград (1986), с. 11–17.
127. *В.Е. Кореуков*, в кн.: Физика прочности и пластичности, С.Н. Журков (ред.), Наука, Ленинград (1986), с. 28–33.
128. *М. Фольмер*, Кинетика образования новой фазы, Наука, Москва (1986).
129. *Ф.Ф. Волькенштейн*, в кн.: Проблемы современной физики, Наука, Ленинград (1980), с. 222–233.
130. *Е.-Х. Оцуми*, Взаимодействие заряженных частиц с твердыми телами, Мир, Москва (1985).
131. *А.И. Райченко*, Математическая теория диффузии в приложениях, Наукова думка, Киев (1981).
132. *А.В. Лыков*, Теория теплопроводности, Высшая школа, Москва (1967).
133. *А.В. Лыков, Ю.Л. Михайлов*, Теория тепло- и массопереноса, Госэнергоиздат, Москва–Ленинград (1963).
134. *Г. Карслоу, Д. Егер*, Теплопроводность твердых тел, Наука, Москва (1964).

135. *Л.А. Коздоба*, Методы решения нелинейных задач теплопроводности, Наука, Москва (1975).
136. *Л.А. Коздоба, П.Г. Круковский*, Методы решения обратных задач теплопереноса, Наукова думка, Киев (1982).
137. *Л.А. Коздоба*, Вычислительная теплофизика, Наукова думка, Киев (1992).
138. *И.Р. Венгеров*, Препринт ДонФТИ-2005-6, ДонФТИ НАНУ, Донецк (2005).
139. *Р. Кристенсен*, Введение в теорию вязкоупругости, Мир, Москва (1974).
140. *И.А. Кунин*, Теория упругих сред с микроструктурой, Наука, Москва (1975).

*I.R. Vengerov*

## **THERMAL PHYSICS OF SOLIDS**

**(Review)**

### **I. PARADIGM STRUCTURE**

The paper presents a review on the problem of mathematical simulation of heat-mass transfer processes in deformable solids. In the first part of the review we consider the paradigm structure, characterize its components – objects, processes and models of the micro-, meso- and macrolevel description.



PACS: 62.50.-p, 64.10.+h, 64.30.+t

Е.П. Троицкая<sup>1</sup>, В.В. Чабаненко<sup>1</sup>, Е.Е. Горбенко<sup>2</sup>

## ДИНАМИЧЕСКАЯ МАТРИЦА И ФОНОНЫ В КРИСТАЛЛАХ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

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

<sup>2</sup>Луганский национальный педагогический университет им. Т. Шевченко  
ул. Оборонная, 2, г. Луганск, 91011, Украина

Статья поступила в редакцию 26 декабря 2005 года

*Представлены неэмпирические количественные исследования динамики решеток сжатых кристаллов инертных газов (КИГ) с выходом за рамки адиабатического приближения. Целью работы является построение динамической матрицы, позволяющей рассчитать фононные частоты ряда Ne–Xe в любой точке зоны Бриллюэна (BZ). Вклады в динамическую матрицу дальнедействующих кулоновских и ван-дер-ваальсовых сил представляют собой структурные суммы, зависящие только от типа решетки. Вычисление структурных сумм для ГЦК-решетки проведено методом Эвальда, Эмерслебена, а также прямым суммированием по векторам ГЦК-решетки. Использование в последнем случае 20 сфер обеспечивает точность не менее четырех значащих цифр. Исследование роли электрон-фононного взаимодействия в пяти точках высокой симметрии BZ ( $X$ ,  $L$ ,  $U$ ,  $K$ ,  $W$ ) при больших степенях сжатия показало, что происходит «размягчение» не только продольных мод фононов (в т.т.  $X$ ,  $L$ ), но и поперечных мод (в т.т.  $U$ ,  $K$ ,  $W$ ).*

### 1. Введение

Интенсивное экспериментальное изучение атомных свойств КИГ в настоящее время связано с развитием технологий, позволяющих в лабораторных условиях добиваться высоких давлений [1,2].

Применение для изучения фононных спектров метода неупругого рассеяния рентгеновских лучей вместо спектроскопических методов неупругого нейтронного рассеяния дает возможность использовать технику ячеек алмазных наковален (DAC) и поэтому расширить диапазон давлений до 100 GPa и выше (см. обзор [3]). Одним из первых в DAC был изучен кристалл Ag при давлении до 20 GPa [4].

Прогресс современной экспериментальной техники повысил требования к теории. Между тем до сих пор не удалось построить теорию, адекватно описывающую сколько-нибудь значительную совокупность свойств этих кристаллов в хорошем согласии с экспериментом даже при нормальном давлении [5].

Большинство теоретических исследований динамических свойств КИГ использует эмпирические межатомные потенциалы. Такой подход удобен тем, что позволяет обойти сложную проблему изучения деталей межатомного взаимодействия в кристалле. Но именно по этой причине он ограничивает возможность однозначного понимания получаемых результатов. Так, если применяется потенциал с небольшим количеством подгоночных параметров (типа Ленарда–Джонса), то в расчеты заведомо вносится неточность, связанная с качественным характером определения самого потенциала. Поэтому успешное описание в данном случае некоторых свойств КИГ не является гарантией адекватности потенциала [6].

Использование многопараметрических потенциалов (типа Бобетика–Барнера совместно с трехчастичным потенциалом Аксильрода–Теллера–Муто) в принципе позволяет хорошо воспроизвести определенную совокупность наблюдаемых свойств кристалла. В других случаях удовлетворительное согласие с экспериментом достигается усложнением расчетной схемы и введением дополнительных параметров (в том числе вариационных) [5,6].

В работах [7–16] с помощью метода сильной связи было реализовано адиабатическое приближение, необходимое для построения динамики решетки КИГ. Оно позволяет провести рассмотрение разнообразных свойств КИГ из первых принципов, опираясь лишь на знание волновых функций основного и возбужденного состояния атомов.

В цикле работ [17–21] исследовались фононные дисперсионные кривые сжатых кристаллов Ne, Ar, Kr, Xe в симметричных направлениях для выяснения роли различных взаимодействий, прежде всего электрон-фононного.

Целью настоящей работы является построение динамической матрицы, позволяющей рассчитать фононные частоты кристаллов ряда Ne–Xe под давлением в любой точке ВЗ с учетом электрон-фононного взаимодействия. Динамическая матрица строится на основе неэмпирического короткодействующего потенциала отталкивания, не содержащего ни подгоночных, ни вариационных параметров.

Знание фононных частот в любой точке ВЗ позволит в дальнейшем рассчитывать термодинамические свойства при больших давлениях.

## 2. Расчет структурных сумм

В работе [8] было получено уравнение колебаний КИГ для смещений ос-  
то-  
тов, описываемых дипольным моментом  $\mathbf{p}$ :

$$\begin{aligned} \Omega^2 p_x = & P_x \left\{ h \left[ 3 - \cos k_x \cos k_y - \cos k_x \cos k_z - \cos k_y \cos k_z \right] + \right. \\ & + g \left[ 2 - \cos k_x \cos k_y - \cos k_x \cos k_z \right] \left. \right\} + P_y g \sin k_z \sin k_y + P_z g \sin k_x \sin k_z + \\ & + p_x \left\{ H \left[ 3 - \cos k_x \cos k_y - \cos k_x \cos k_z - \cos k_y \cos k_z \right] + \right. \\ & + G \left[ 2 - \cos k_x \cos k_y - \cos k_x \cos k_z \right] + F \left[ 3 - \cos 2k_x - \cos 2k_y - \cos 2k_z \right] \left. \right\} + \\ & + E(1 - \cos 2k_x)_y + p_y G \sin k_x \sin k_y + p_z G \sin k_x \sin k_z + B \sum_y \chi_{xy}(\mathbf{k}) p_y ; \quad (1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{A} P_x + h p_x [3 - \cos k_x \cos k_y - \cos k_x \cos k_z - \cos k_y \cos k_z] + \\ & + g [p_x (2 - \cos k_x \cos k_y - \cos k_x \cos k_z) + p_y \sin k_x \sin k_y + p_z \sin k_x \sin k_z] - \\ & - \sum_y \varphi_{xy} P_y = 0, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $H$ ,  $E$  и  $G$ ,  $F$  – первая и вторая производные короткодействующего потенциала отталкивания для равновесных состояний соответственно первых и вторых соседей;  $B$  определяет взаимодействие Ван-дер-Ваальса;  $h$  и  $g$  – параметры обменно-дипольных сил;  $\Omega$  – безразмерная частота;  $\mathbf{k}$  – безразмерный волновой вектор;  $\chi_{xx}$ ,  $\chi_{xy}$ ,  $\chi_{xz}$  – функции, происходящие от ван-дер-ваальсовых сил;  $\varphi_{xx}$ ,  $\varphi_{xy}$ ,  $\varphi_{xz}$  – коэффициенты электрического поля, вызванного системой диполей  $\mathbf{P}^l$ ;  $A$  – безразмерная поляризуемость атома. Суммы  $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  и  $\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  представляют собой вклад в динамическую матрицу дальнедействующих ван-дер-ваальсовых и кулоновских сил и рассчитываются точно. Они не зависят от конкретных параметров кристалла и одинаковы для всех веществ, имеющих одинаковый тип решетки. Если написать, как в [7],

$$F_6(\mathbf{k}, \mathbf{p}) = \sum_{\mathbf{l}} \frac{e^{i\mathbf{k}(\mathbf{l}-\mathbf{p})}}{|\mathbf{l}-\mathbf{p}|^6}, \quad \mathbf{l} = \frac{\mathbf{r}^l}{a}, \quad (3)$$

то

$$\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{1}{6} \left\{ \frac{\partial^2 [F_6(\mathbf{k}, \mathbf{p}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{p}}]}{\partial \rho_\alpha \partial \rho_\beta} \bigg|_{\mathbf{p}=0} - \frac{\partial^2 [F_6(\mathbf{k}, \mathbf{p}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{p}}]}{\partial \rho_\alpha \partial \rho_\beta} \bigg|_{\substack{\mathbf{k}=0 \\ \mathbf{p}=0}} \right\}. \quad (4)$$

Пользуясь преобразованием Эмерслебена [22] для  $F_6(\mathbf{k}, \mathbf{p})$  (см. формулу (31) из [7] при  $\varepsilon = \pi/9a^2$ ) и выполнив дифференцирование, получаем

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = & -\frac{\pi^{9/2}}{96} \sum_{\boldsymbol{\tau}} \left\{ (\boldsymbol{\tau} + \mathbf{k})_\alpha (\boldsymbol{\tau} + \mathbf{k})_\beta I(|\boldsymbol{\tau} + \mathbf{k}|^2) - \tau_\alpha \tau_\beta I(\tau^2) \right\} - \\ & - \sum_{\mathbf{l}} \left\{ (1 - \cos \mathbf{k}\mathbf{l}) l_\alpha l_\beta \left[ \frac{8}{l^{10}} + \frac{8\pi^2}{9l^8} + \frac{4\pi^4}{81l^6} + \frac{4\pi^6}{2187l^4} + \frac{\pi^8}{19683l^2} \right] - \right. \\ & \left. - \delta_{\alpha\beta} (1 - \cos \mathbf{k}\mathbf{l}) \left[ \frac{1}{l^8} + \frac{\pi^2}{9l^6} + \frac{\pi^4}{162l^4} + \frac{\pi^6}{4374l^2} \right] \right\} e^{-\frac{\pi^2 l^2}{9}}. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь  $\mathbf{l}$ ,  $\boldsymbol{\tau}$  – совокупность векторов прямой и обратной решеток (достаточно брать слагаемые с  $\tau^2 = 0, 3, 4, 8$ );  $\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1 & \text{при } \alpha = \beta \\ 0 & \text{при } \alpha \neq \beta \end{cases}$ ;  $I(x) = x^{3/2} \int_{\frac{3}{2}\sqrt{x}}^{\infty} e^{-z^2} \frac{dz}{z^4}$ .

Целочисленные векторы прямой решетки  $\mathbf{l}$  обладают тем свойством, что сумма  $l_x + l_y + l_z$  всегда четная; мы ограничились в (5) слагаемыми с  $l^2 = 2, 4, 6, 8, 10$ .

Суммы  $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  довольно быстро сходятся по  $|\mathbf{l}|$ , поэтому их можно рассчитывать как методом Эмерслебена (5), так и прямым суммированием, используя до 20 сфер ( $l^2 = 42$ ) для ГЦК-решетки, по формуле

$$\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = 8 \sum_{\mathbf{l}} \frac{1 - e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}}}{|\mathbf{l}|^{10}} l_{\alpha} l_{\beta} - \sum_{\mathbf{l}} \frac{1 - e^{i\mathbf{k}\mathbf{l}}}{|\mathbf{l}|^8} \delta_{\alpha\beta}. \quad (6)$$

После преобразования поля системы диполей по методу Эвальда получаются два ряда сумм по векторам прямой и обратной решеток (для решетки типа NaCl см. подробнее в [23]):

$$\begin{aligned} \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{8}{\sqrt{\pi}} \sum_{\mathbf{l} \neq 0} \left[ l_{\alpha} l_{\beta} f_4(\mathbf{l}) - \frac{1}{2} \delta_{\alpha\beta} f_2(\mathbf{l}) \right] \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{l} + \frac{\pi\sqrt{2}}{3} \delta_{\alpha\beta} - 2\pi \frac{k_{\alpha} k_{\beta}}{k^2} e^{-\frac{\pi}{2} k^2} - \\ - 2\pi \sum_{\boldsymbol{\tau} \neq 0} \frac{(\boldsymbol{\tau} + \mathbf{k})_{\alpha} (\boldsymbol{\tau} + \mathbf{k})_{\beta} e^{-\frac{\pi}{2} (\boldsymbol{\tau} + \mathbf{k})^2}}{(\boldsymbol{\tau} + \mathbf{k})^2}, \end{aligned} \quad (7)$$

где  $f_2(\mathbf{l})$  и  $f_4(\mathbf{l})$  – коэффициенты, значения которых для первых нескольких сфер приведены в табл. 1 (см. также [23]),

$$f_2(\mathbf{l}) = \int_{\sqrt{\pi/2}}^{\infty} e^{-l^2 y^2} y^2 dy; \quad f_4(\mathbf{l}) = \int_{\sqrt{\pi/2}}^{\infty} e^{-l^2 y^2} y^4 dy.$$

Таблица 1

Значения коэффициентов  $f_2(\mathbf{l})$  и  $f_4(\mathbf{l})$  для ГЦК-решетки

№ сферы	$ \mathbf{l} $	$f_2(\mathbf{l}) \cdot 10^3$	$f_4(\mathbf{l}) \cdot 10^3$
1	$\sqrt{2}$	15.44972	32.85611
2	2	0.31431	0.57742
3	$\sqrt{6}$	0.00886	0.01545
4	$\sqrt{8}$	0.00028	0.00048
5	$\sqrt{10}$	0.00001	0.00002

Для симметричных направлений волнового вектора  $\mathbf{k}$  эти структурные суммы значительно упрощаются. Например, для направления  $\Delta$ ,  $\mathbf{k} \parallel [00\xi]$

( $k_x = k_y = 0$ ,  $k_z^i = \pi \xi_i$ ) имеем

$$\chi_{xx}(\mathbf{k}) = \chi_{yy}(\mathbf{k}) = 8 \sum_{\mathbf{l}} \frac{1 - \cos \xi_i \pi l_z}{(l_x^2 + l_y^2 + l_z^2)^5} l_x^2 - \sum_{\mathbf{l}} \frac{1 - \cos \xi_i \pi l_z}{(l_x^2 + l_y^2 + l_z^2)^4}; \quad (9)$$

$$\chi_{zz}(\mathbf{k}) = 8 \sum_l \frac{1 - \cos \xi_l \pi l_z}{(l_x^2 + l_y^2 + l_z^2)^5} l_z^2 - \sum_l \frac{1 - \cos \xi_l \pi l_z}{(l_x^2 + l_y^2 + l_z^2)^4}; \quad (10)$$

$$\chi_{xy}(\mathbf{k}) = \chi_{xz}(\mathbf{k}) = \chi_{yz}(\mathbf{k}) = 0; \quad (11)$$

$$\varphi_{xx}(\mathbf{k}) = \varphi_{yy}(\mathbf{k}) = \frac{8}{\sqrt{\pi}} \sum_l \left[ -\frac{1}{2} f_2(\mathbf{l}) \cos \pi \xi_l l_z \right] + \frac{\pi \sqrt{2}}{3}; \quad (12)$$

$$\varphi_{zz}(\mathbf{k}) = \frac{8}{\sqrt{\pi}} \sum_l \left[ l_z^2 f_4(\mathbf{l}) - \frac{1}{2} f_2(\mathbf{l}) \right] \cos \pi \xi_l l_z + \frac{\pi \sqrt{2}}{3} - 2\pi e^{-\frac{\pi \xi_l^2}{2}} - 2\pi \sum_{\tau \neq 0} e^{-\frac{\pi(\tau_z + \xi_l)^2}{2}}; \quad (13)$$

$$\varphi_{xy}(\mathbf{k}) = \varphi_{xz}(\mathbf{k}) = \varphi_{yz}(\mathbf{k}) = 0. \quad (14)$$

Точно рассчитанные значения сумм  $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  и  $\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  для точек высокой симметрии приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Коэффициенты ван-дер-ваальсовых и кулоновских сил взаимодействия для точек высокой симметрии**

Точки BZ	$X$ [1;0;0]	$L$ [1/2;1/2;1/2]	$U$ [1;1/4;1/4]	$K$ [3/4;3/4;0]	$W$ [1;1/2;0]
$-\chi_{xx}$	3.01783	1.364275	2.450271	1.314179	2.024774
$-\chi_{yy}$	1.06081	1.36428	1.31418	1.31418	1.12969
$-\chi_{zz}$	1.06081	1.36428	1.31418	2.450271	2.02477
$-\chi_{xy}$	0	0.98985	0	0.48673	0
$-\chi_{xz}$	0	0.98985	0	0	0
$-\chi_{yz}$	0	0.98985	0.48673	0	0
$\varphi_{xx}$	-2.16699	0	-1.13204	0.56604	-0.39400
$\varphi_{yy}$	1.08351	0	0.56604	0.56604	0.78801
$\varphi_{zz}$	1.08351	0	0.56604	-1.13196	-0.39395
$\varphi_{xy}$	0	-1.80754	0	-0.77391	0
$\varphi_{xz}$	0	-1.80754	0	0	0
$\varphi_{yz}$	0	-1.80754	-0.77392	0	0

### 3. Расчет фононных частот

В используемой в [7] модели помимо смещений остовов, описываемых дипольным моментом  $\mathbf{p}$ , введены внутренние степени свободы  $\mathbf{P}$ , характеризующие состояния электронных оболочек. Поэтому для определения собственных частот  $\omega_{\lambda q}$  имеются две группы уравнений [13]:

$$M\omega^2 p_\alpha = \sum_\beta (A_{\alpha\beta} p_\beta + B_{\alpha\beta} P_\beta), \quad (15)$$

$$m\omega^2 P_\alpha = \sum_\beta (B_{\beta\alpha}^* p_\beta + C_{\alpha\beta} P_\beta), \quad (16)$$

где  $M$  – масса атома;  $m$  – некоторая «фиктивная» масса порядка массы электронной оболочки, введенная исключительно для удобства расчетов, так как диагонализация матрицы  $6 \times 6$  технически более проста, чем процедура исключения всех  $\mathbf{P}$  из второй группы уравнений при  $m = 0$ , как этого требует адиабатическое приближение. Таким образом, удобно ввести некоторую матрицу

$$D = \begin{pmatrix} D^1 & D^2 \\ D^2 & D^3 \end{pmatrix}, \quad (17)$$

каждый элемент которой представляет собой матрицу  $3 \times 3$ :

$$D^1 = \begin{pmatrix} A_{11}(\mathbf{k}) & A_{12}(\mathbf{k}) & A_{13}(\mathbf{k}) \\ A_{21}(\mathbf{k}) & A_{22}(\mathbf{k}) & A_{23}(\mathbf{k}) \\ A_{31}(\mathbf{k}) & A_{32}(\mathbf{k}) & A_{33}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (18)$$

$$D^2 = \begin{pmatrix} B_{11}(\mathbf{k}) & B_{12}(\mathbf{k}) & B_{13}(\mathbf{k}) \\ B_{21}(\mathbf{k}) & B_{22}(\mathbf{k}) & B_{23}(\mathbf{k}) \\ B_{31}(\mathbf{k}) & B_{32}(\mathbf{k}) & B_{33}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad (19)$$

$$D^3 = \begin{pmatrix} C_{11}(\mathbf{k}) & C_{12}(\mathbf{k}) & C_{13}(\mathbf{k}) \\ C_{21}(\mathbf{k}) & C_{22}(\mathbf{k}) & C_{23}(\mathbf{k}) \\ C_{31}(\mathbf{k}) & C_{32}(\mathbf{k}) & C_{33}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}. \quad (20)$$

Поэтому для КИГ в используемой модели удобно ввести безразмерные параметры, подставив впереди размерный множитель  $e^2/a^3$  ( $e$  – заряд электрона). Тогда

$$A_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} \left[ B\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) + \delta_{\alpha\beta} (H\mu(\mathbf{k}) + Gv_{\alpha}(\mathbf{k}) + F\xi(\mathbf{k}) + E\zeta_{\alpha}(\mathbf{k})) + (1 - \delta_{\alpha\beta}) G\tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \right]; \quad (21)$$

$$B_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} \left[ \delta_{\alpha\beta} (h\mu(\mathbf{k}) + gv_{\alpha}(\mathbf{k})) + (1 - \delta_{\alpha\beta}) g\tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \right]; \quad (22)$$

$$C_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{e^2}{a^3} \left[ \delta_{\alpha\beta} A^{-1} - \varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \right]. \quad (23)$$

Здесь

$$\mu(\mathbf{k}) = 3 - \frac{1}{2} \sum_{\gamma \neq \delta} \cos k_{\gamma} \cos k_{\delta}; \quad v_{\alpha}(\mathbf{k}) = 2 - \cos k_{\alpha} \sum_{\gamma \neq \alpha} \cos k_{\gamma}; \quad \tau_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sin k_{\alpha} \sin k_{\beta};$$

$$\xi(\mathbf{k}) = 3 - \sum_{\gamma} \cos 2k_{\gamma}; \quad \zeta_{\alpha}(\mathbf{k}) = 1 - \cos 2k_{\alpha}; \quad \mathbf{k} = a\mathbf{K} = \pi\mathbf{q}.$$

Например, в модели M2a ( $E = F = 0$ )

$$A_{11}(\mathbf{k}) = 2\lambda H \left[ 3 - \cos \pi k_x \cos \pi k_y - \cos \pi k_x \cos \pi k_z - \cos \pi k_y \cos \pi k_z \right] + \\ + \lambda G \left[ 2 - \cos \pi k_x \cos \pi k_y - \cos \pi k_x \cos \pi k_z \right] + 2\lambda B \chi_{11}(\mathbf{k}), \quad (24)$$

$$B_{12}(\mathbf{k}) = \frac{2\lambda g}{e} \sin \pi k_x \sin \pi k_y, \quad (25)$$

$$C_{13}(\mathbf{k}) = -\frac{\varphi_{13}(\mathbf{k})}{a^3}, \quad (26)$$

где  $\lambda = \frac{e^2}{2a^3}$ .

Величины  $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  и  $\varphi_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ , как было сказано выше, представляют собой вклад в динамическую матрицу дальнодействующих ван-дер-ваальсовых и кулоновских сил и рассчитываются точно (см. п. 2).

Значения, необходимые для расчета характеристик КИГ, даны в табл. 3. Безразмерные параметры для разных степеней сжатия приведены, например, в [19].

Таблица 3

Безразмерные параметры кристаллов ряда Ne–Xe при  $p = 0$

КИГ	$H, 10^{-2}$	$G, 10^{-2}$	$F, 10^{-2}$	$E, 10^{-2}$	$B, 10^{-2}$	$h, 10^{-2}$	$g, 10^{-2}$	$a, \text{\AA}$	$A \cdot 10^2$	$M \cdot 10^{24}, \text{g}$
Ne	–1.279	9.189	–0.130	1.000	4.239	1.500	–4.280	2.231	3.602	33.51
Ar	–4.699	38.580	–0.029	0.419	15.609	3.119	–10.07	2.656	8.674	66.28
Kr	–6.699	55.500	–0.004	0.319	22.219	3.180	–11.30	2.824	11.155	139.05
Xe	–9.689	82.620	–0.130	0.490	32.200	4.019	–12.89	3.063	13.780	217.9

**Примечание.**  $A = \alpha/a^3$ ;  $e = 4.80286 \cdot 10^{-10} \text{ g}^{1/2} \cdot \text{cm}^{3/2} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $m = 5.465734 \cdot 10^{-3} \text{ amu}$ .

Следовательно, мы можем рассчитать фононные частоты (диагонализацией динамической матрицы) как в точках главного значения, так и в любой другой точке. Например, для точки  $\mathbf{k}^* = [0.6223; 0.2953; 0]$ , предложенной в [24], мы получили результаты, представленные в табл. 4.

При построении микроскопической теории атомных свойств КИГ часто возникает задача вычисления интегралов по BZ (или ее неприводимой части), являющейся довольно сложным многогранником.

Для этого можно использовать простой метод, основанный на сведении области интегрирования к единичному кубу с последующим численным интегрированием методом Гаусса, требующим при заданной точности наименьшего числа точек и позволяющим варьировать точность расчета [25].

В случае скалярной подынтегральной функции вследствие кубической симметрии интегрирование можно ограничить неприводимой (1/48) частью BZ.

Таблица 4

Фононные частоты  $\omega$  [meV] в модели К.Б. Толпыго (модель М1) для точки главного значения  $k^*$  ГЦК-решетки

Фононные частоты	$k^* [0.6223; 0.2953; 0]$				
	Ne	Ar	Kr(a)	Kr(b)	Xe
$\omega_L$	5.800143	6.75778	5.346067	5.010439	4.605215
$\omega_{T_1}$	3.665059	4.613707	3.312937	3.167499	2.885125
$\omega_{T_2}$	4.572961	5.552147	4.127213	3.97559	3.56379

**Примечание.** Варианты a, b для Kr – параметры, полученные из фононных спектров при 10 и 79 К [13].

Для прямой ГЦК-решетки исходную область интегрирования удобно разбить на четыре части (рис. 1) по областям  $(\Gamma L'LL'')$ ,  $(LL'U'UXL'')$ ,  $(LBB'L'K)$  и  $(KBB'UU'W)$  соответственно:

$$J_{\text{ГЦК}} = \int_{1/48 \text{ BZ}} f(x, y, z) dx dy dz =$$

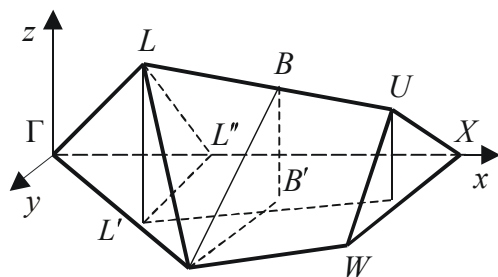
$$= \int_0^{0.5} dx \int_0^x dy \int_0^y dz f(x, y, z) + \int_{0.5}^1 dx \int_0^{-0.5x+0.75} dy \int_0^y dz f(x, y, z) +$$

$$+ \int_{0.75}^1 dx \int_{-0.5x+0.75}^x dy \int_0^{1.5-(x+y)} dz f(x, y, z) + \int_{0.75}^1 dx \int_{-0.5x+1.5}^{-x+1.5} dy \int_0^{1.5-(x+y)} dz f(x, y, z). \quad (27)$$

Представляет интерес исследовать вклад электрон-фононного взаимодействия в фононные частоты в точках высокой симметрии, которые ограничивают данный многогранник  $\Gamma LUXWK\Gamma$ .

#### 4. Исследование роли электрон-фононного взаимодействия в сжатых КИГ

В рамках модели К.Б. Толпыго и ее модификаций «из первых принципов» получены отдельные электрон-ионные слагаемые энергии КИГ [17]. В работах [18–21] в широком интервале давлений авторы рассчитывали фононные частоты всего ряда кристаллов Ne–Xe, выходя за рамки адиабатического



**Рис. 1.** Исходная область интегрирования для прямой ГЦК-решетки

приближения в симметричных направлениях волнового вектора. Было получено, что неадиабатические вклады в фононные частоты наиболее значительны на границе зоны Бриллюэна (т.т. X, L). При больших сжатиях фононный спектр в направлении  $\Delta$  деформируется, происходит «размягчение» продольной моды за счет электрон-фононного взаимодействия.

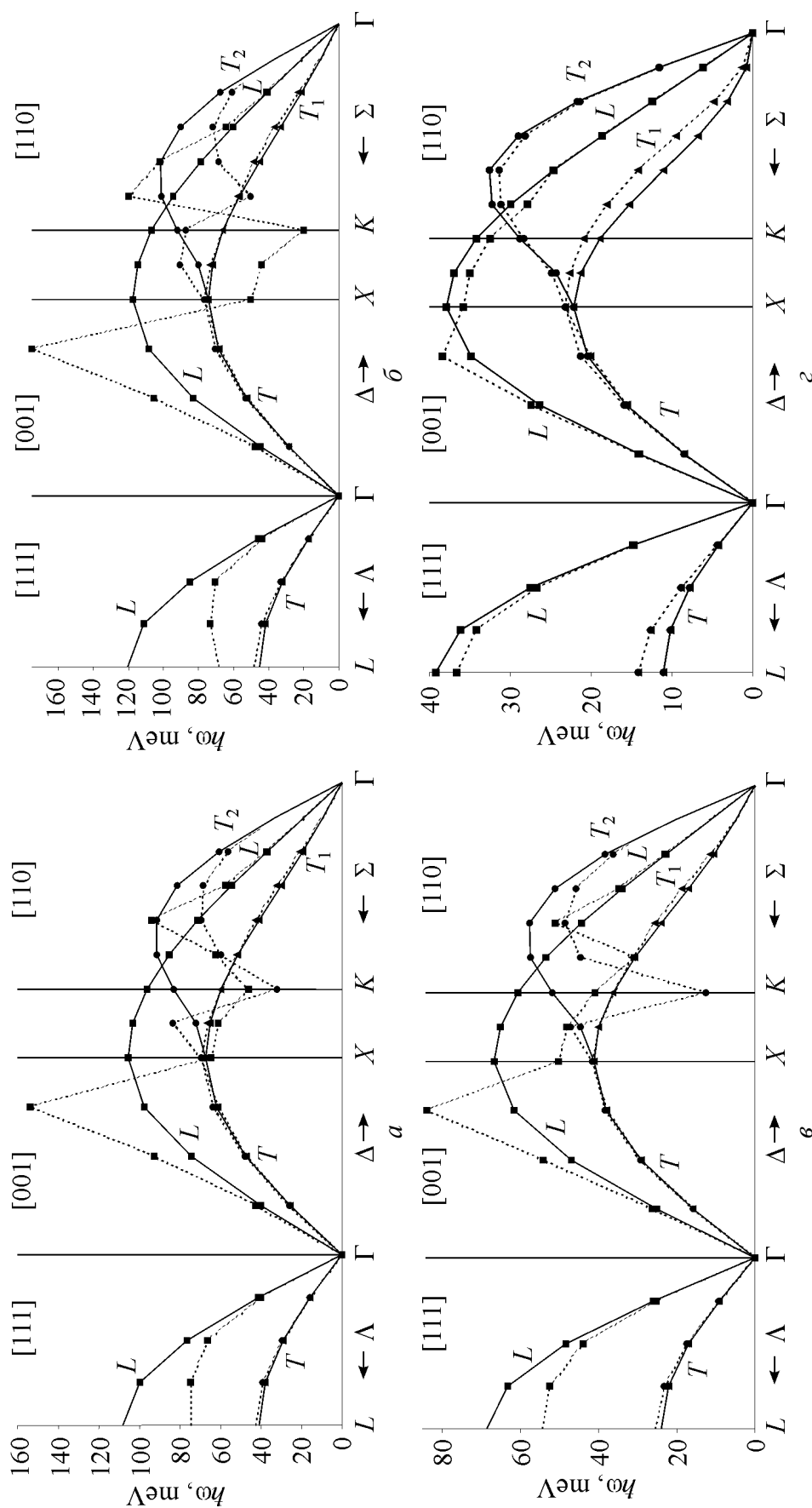


Таблица 5

Частоты  $\hbar\omega_{\lambda k}$  [meV] в моделях M2 и M2a и относительный вклад  $\gamma$  [%]  
при разных степенях сжатия для КИГ в точках высокой симметрии

Теория		$\hbar\omega_{\lambda k}$ в модели M2				$\hbar\omega_{\lambda k}$ в модели M2a				$\gamma$		
$\Delta V/V_0$		0.0	0.3	0.6	0.7	0.0	0.3	0.6	0.7	0.3	0.6	0.7
Ne												
$k, \lambda$	$a, \text{\AA}$	2.231	1.980	1.644	1.493	2.231	1.980	1.644	1.493	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$
$X[0;0;1]$	$L$	7.11	18.12	61.37	105.71	7.11	17.91	52.11	64.68	1.14	15.1	38.82
	$T$	4.85	11.94	39.40	67.05	4.85	11.92	41.35	69.52	0.23	4.94	3.67
$L[1/2;1/2;1/2]$	$L$	7.09	18.33	62.59	108.13	7.08	18.11	54.66	74.70	1.21	12.67	30.91
	$T$	3.18	7.65	24.54	41.03	3.18	7.65	24.83	42.81	0.01	1.18	4.35
$U[1;1/4;1/4]$	$L$	6.55	16.59	55.98	96.28	6.54	16.43	46.09	46.18	0.97	17.66	52.04
	$T_1$	4.39	10.74	35.19	59.63	4.39	10.73	35.4	59.68	0.08	0.59	0.08
$K[3/4;3/4;0]$	$T_2$	5.73	14.43	48.43	83.05	5.73	14.34	38.56	32.22	0.63	20.39	61.2
	$T$	4.77	11.86	39.29	66.91	4.77	11.83	43.57	70.64	0.21	10.89	5.57
$W[1;1/2;0]$	$L$	4.77	11.86	39.29	66.91	4.77	11.83	43.57	70.64	0.21	10.89	5.57
	$T$	6.10	15.36	51.59	88.54	6.1	15.24	40.33	27.87	0.78	21.82	68.52
Ar												
$k, \lambda$	$a, \text{\AA}$	2.656	2.358	1.957	1.778	2.656	2.358	1.957	1.778	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$
$X[0;0;1]$	$L$	8.44	21.27	68.59	117.54	8.41	20.73	53.86	50.54	2.53	21.47	57
	$T$	5.80	13.99	43.79	74.31	5.8	13.84	45.08	76.51	1.06	2.93	2.95
$L[1/2;1/2;1/2]$	$L$	8.42	21.54	70.05	120.32	8.39	21.02	57.81	68.41	2.41	17.46	43.05
	$T$	3.87	8.97	27.06	45.25	3.87	8.96	27.61	48.27	0.12	2.05	6.68
$U[1;1/4;1/4]$	$L$	7.77	19.46	62.58	106.97	7.75	18.99	45.48	19.93	2.41	27.32	81.37
	$T_1$	5.27	12.58	39.03	65.98	5.27	12.52	39.09	65.98	0.48	0.15	0
$K[3/4;3/4;0]$	$T_2$	6.83	16.93	54.01	92.19	6.82	16.62	30.24	87.2	1.84	44.01	5.41
	$T$	5.73	13.91	43.68	74.17	5.72	13.79	45.67	77.29	0.86	4.56	4.21
$W[1;1/2;0]$	$L$	5.73	13.91	43.68	74.17	5.72	13.79	45.67	77.29	0.86	4.56	4.21
	$T$	7.25	18.01	57.56	98.36	7.24	17.62	33.43	78.55	2.18	41.93	20.13
Kr												
$k, \lambda$	$a, \text{\AA}$	2.824	2.507	2.081	1.891	2.824	2.507	2.081	1.891	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$
$X[0;0;1]$	$L$	6.4	14.94	41.85	66.69	6.35	14.60	36.45	50.11	2.31	12.89	24.86
	$T$	4.4	9.77	26.23	41.18	4.38	9.62	26.60	41.51	1.45	1.4	0.81
$L[1/2;1/2;1/2]$	$L$	6.38	15.15	42.86	68.51	6.36	14.83	38.28	54.41	2.12	10.68	20.58
	$T$	2.94	6.19	15.65	23.91	2.94	6.18	15.96	25.45	0.18	2.01	6.43
$U[1;1/4;1/4]$	$L$	5.89	13.66	38.07	60.53	5.88	13.35	31.96	40.9	2.29	16.05	32.43
	$T_1$	4.00	8.76	23.19	36.17	4.00	8.69	23.19	36.25	0.84	0.02	0.22
$K[3/4;3/4;0]$	$T_2$	5.18	11.86	32.71	51.81	5.17	11.64	24.69	12.59	1.87	24.52	75.7
	$T$	4.34	9.70	26.13	41.03	4.34	9.60	26.69	41.51	1.08	2.16	1.16
$W[1;1/2;0]$	$L$	4.34	9.70	26.13	41.03	4.34	9.60	26.69	41.51	1.08	2.16	1.16
	$T$	5.5	12.63	34.94	55.45	5.49	12.36	26.71	22.33	2.17	23.54	59.73
Xe												
$k, \lambda$	$a, \text{\AA}$	3.063	2.719	2.257	2.051	3.063	2.719	2.257	2.051	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$
$X[0;0;1]$	$L$	5.57	12.12	27.29	37.89	5.55	11.92	26.08	35.81	1.64	4.44	5.51
	$T$	3.84	7.87	16.50	22.12	3.83	7.82	16.66	23.20	0.61	0.95	4.84
$L[1/2;1/2;1/2]$	$L$	5.56	12.29	28.09	39.21	5.54	12.10	26.78	36.66	1.6	4.65	6.5
	$T$	2.57	4.94	9.06	11.04	2.57	5.02	9.95	14.15	1.7	9.92	28.23
$U[1;1/4;1/4]$	$L$	5.14	11.07	24.73	34.2	5.12	10.90	23.62	32.48	1.59	4.5	5.03
	$T_1$	3.49	7.04	14.33	18.87	3.49	7.04	14.79	20.88	0.08	3.22	10.65
$K[3/4;3/4;0]$	$T_2$	4.51	9.60	21.02	28.81	4.51	9.48	20.37	28.35	1.17	3.09	1.6
	$T$	3.79	7.81	16.38	21.92	3.79	7.78	16.61	23.45	0.38	1.45	6.96
$W[1;1/2;0]$	$L$	3.79	7.81	16.38	21.92	3.79	7.78	16.61	23.45	0.38	1.45	6.96
	$T$	4.79	10.23	22.57	31.06	4.78	10.08	21.59	29.90	1.43	4.36	3.71

Примечание.  $\gamma_{1-3} = [(\omega(M2) - \omega(M2a))/\omega(M2)] \cdot 100\%$ .



**Рис. 2.** Фононные частоты  $\hbar\omega_k$  [meV], полученные в моделях без учета (модель M2 – сплошная линия) и с учетом электрон-фононного взаимодействия – неадиабатических эффектов (модель M2a – штриховая линия):  $\blacksquare$  –  $\hbar\omega_L$ ;  $\bullet$  –  $\hbar\omega_{T1}$ ;  $\blacktriangle$  –  $\hbar\omega_{T2}$ ;  $\blacklozenge$  –  $\hbar\omega_{L2}$ ; сжатие  $\Delta V/V_0 = 0.7$

На рис. 2 и в табл. 5 приведены значения фононных частот, полученных в моделях без учета (модель M2) и с учетом электрон-фононного взаимодействия – неадиабатических эффектов (модель M2a). Из них видно, что это взаимодействие велико не только в тт.  $X$ ,  $L$ , но также в тт.  $K$ ,  $U$ ,  $W$  (более 50% в Ne, Ar, Kr при сжатии  $\Delta V/V_0 = 0.7$ ). Отличие состоит в том, что в последних точках и в направлении  $\Sigma$  взаимодействие электрона происходит как с продольным, так и с поперечным фононами. Для кристаллов Ne, Ar, Kr ясно прослеживается тенденция «размягчения» продольной  $L$  и поперечной  $T_1$  мод в направлении  $\Sigma$  при сжатии  $\Delta V/V_0 = 0.7$ .

В моделях M2 и M2a не учитывается в  $V_{sr}$  взаимодействие со вторыми соседями, т.е. в динамической матрице (21)  $E = F = 0$ . Роль вторых соседей обсуждалась в предыдущих работах [18–21].

Здесь отметим, что включение вторых соседей качественно картину не меняет.

Наконец, видно, что Xe несколько выпадает из ряда КИГ. Это связано, на наш взгляд, с первоначально заниженными значениями параметров электрон-фононного взаимодействия  $g$  и  $\hbar$ , определенными из экспериментальных фононных спектров при  $p = 0$  [13]. Для Xe будет проведено дополнительное исследование.

## 5. Заключение

Метод эмпирических потенциалов несомненно имеет практическое значение, так как позволяет экстраполировать свойства кристалла (для которых достигнуто требуемое согласие с опытными данными) на ту область изменения температуры и давления, где экспериментальные значения не точны или отсутствуют. Однако выводы, полученные в результате применения сложных расчетных методов и (или) использования многопараметрических потенциалов, не являются достаточно обоснованными, пока четко не выяснены границы возможностей модели, в рамках которой проводятся вычисления.

При использовании любых эмпирических потенциалов в сложных расчетных схемах всегда есть опасение, что исследуемые эффекты (например, ангармонизмы или электрон-ионное взаимодействие) учитываются дважды, поскольку первоначальные параметры, определенные из эксперимента, эффективно учли все взаимодействия в кристалле. Просматривается аналогия с неадиабатическими поправками в теории металлов (см., напр., [25]). Как известно [26], электрон-ионная система не может быть самосогласованно сведена к системе «голых» электронов и фононов с определенным взаимодействием между ними, поскольку введение любых «затравочных» фононов в металле автоматически предполагает участие электронов в их образовании.

Представленное в настоящей работе исследование электрон-фононного взаимодействия основывается на описании фононов с помощью рассчитанных (а не определенных из эксперимента) параметров и, на наш взгляд, дает

возможность строго контролировать сделанные приближения (введением различных моделей) и избежать учета какого-либо взаимодействия дважды.

Итак, основными результатами, полученными при исследовании фононных частот сжатых КИГ в симметричных точках и направлениях волнового вектора, являются следующие.

1. При сжатии  $\Delta V/V_0 = 0.7$  происходит деформация фононных кривых вследствие сильного взаимодействия электронов как с продольными фононами (т.  $X$ , направление  $\Delta$ ), так и с поперечными (тт.  $K$ ,  $W$ , направление  $\Sigma$ ). «Размягчение» поперечных мод проиллюстрировано в настоящей статье впервые. Это обеспечивается прежде всего получением адиабатического потенциала «из первых принципов» и последующим построением неэмпирического короткодействующего потенциала отталкивания, играющего определяющую роль в динамике решетки при больших сжатиях.

2. Исследование фононных частот дало возможность выяснить существенную роль членов высших порядков по интегралу перекрытия в короткодействующем потенциале даже при небольших сжатиях (в отличие от расчетов зонной структуры).

3. Анализ электрон-фононного взаимодействия в ряду Ne–Xe в зависимости от атомного номера  $Z$  показал, что с ростом атомного номера параметры электрон-фононного взаимодействия растут приблизительно в три раза.

**Вывод.** На фоне доказательства существования центральных сил в КИГ (точное выполнение соотношения Коши для упругих модулей) количественный учет неадиабатических эффектов при больших давлениях позволяет сделать вывод, что структурная нестабильность, появление «мягкой моды» в кристаллах с сильной связью обусловлены электрон-фононным взаимодействием, которое можно описать динамической теорией кристаллической решетки, учитывающей деформацию электронных оболочек атомов.

1. R.J. Hemley, H.-K. Mao, Ashcroft. Phys. Today **51**, 26 (1998).
2. H. Shimizu, N. Saitoh, S. Sasaki, Phys. Rev. **B57**, 230 (1998).
3. M. Krisch, J. Raman Spectrosc. **34**, 628 (2003).
4. F. Occelli, M. Krisch, P. Loubeyre et al., Phys. Rev. **B63**, 224306 (2001).
5. D. Acocella, G.K. Horton, E.R. Cowley, Phys. Rev. **B61**, 8753 (2000).
6. V.V. Goldman, M.L. Klein, J. Low Temp. Phys. **22**, 501 (1976).
7. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **13**, 1135 (1971).
8. М.А. Белоголовский, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **13**, 2109 (1971).
9. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **17**, 102 (1975).
10. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **16**, 795 (1974).
11. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, УФЖ **19**, 428 (1974).
12. К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **14**, 2867 (1972).
13. Е.В. Зароченцев, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая, ФНТ **5**, 1324 (1979).
14. В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, ФТТ **23**, 1581 (1981).
15. Е.П. Троицкая, Ю.В. Еремейченкова, Е.В. Зароченцев, ФТВД **5**, № 4, 5, (1995).

16. В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, ФНТ **8**, 94 (1982).
17. Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, ФТВД **13**, № 4, 7 (2003).
18. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТВД **14**, № 3, 7 (2004).
19. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТВД **15**, № 3, 7 (2005).
20. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТТ **47**, 1683 (2005).
21. Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко, ФТТ **48**, 695 (2006).
22. О. Emersleben, Phys. Zs. **24**, 73 (1923).
23. К.Б. Толпыго, И.Г. Заславская, УФЖ **1**, 226 (1956).
24. А. Baldereschi, Phys. Rev. **B7**, 5212 (1973).
25. В.Г. Барьяхтар, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Атомные свойства металлов, Наукова думка, Киев (1990).
26. Е.Г. Бровман, Ю. Каган, ЖЭТФ **52**, 557 (1967).

*E.P. Troitskaya, V.V. Chabanenko, E.E. Gorbenko*

## DYNAMIC MATRIX AND PHONONS IN INERT GAS CRYSTALS UNDER HIGH PRESSURE

Nonempirical quantitative investigations of the lattice dynamics of compressed inert gas crystals (IGC) have been performed outside the framework of adiabatic approximation. The aim is to construct a dynamic matrix to calculate phonon frequencies of the Ne–Xe series at any point of the Brillouin zone. Contributions to the dynamic matrix from the long-range Coulomb and Van der Waals forces are structural sums depending only on lattice type. For the fcc lattice the structural sums were calculated by the Evald, Emersleben method and by direct summation over the fcc lattice vectors. In the latter case, 20 spheres ensure accuracy to within not less than four significant digits. Investigation of the role of electron-phonon interaction at five high-symmetry points ( $X$ ,  $L$ ,  $U$ ,  $K$ ,  $W$ ) of the Brillouin zone for high compression ratios has shown that there occurs the softening of not only longitudinal modes of phonons (at points  $X$ ,  $L$ ) but of the transverse ones (at points  $U$ ,  $K$ ,  $W$ ).

**Fig. 1.** Original range of integration for straight fcc lattice

**Fig. 2.** Phonon frequencies  $\hbar\omega_{\lambda,k}$  [meV] obtained in models taking no account (model M2 – solid line) and with the account of electron-phonon interaction – nonadiabatic effects (model M2a – dash line): ■ –  $\hbar\omega_L$ ; ▲ –  $\hbar\omega_{T1}$ ; ● –  $\hbar\omega_{T2}$ ; compression  $\Delta V/V_0 = 0.7$

PACS: 63.20.Kr, 64.70.-p, 64.90.+b, 71.70.-d, 71.70.Ch, 71.90.+q, 75.60.-d

В.Н. Варюхин<sup>1</sup>, А.В. Христов<sup>1</sup>, Ana Galet<sup>2</sup>, В.В. Шелест<sup>1</sup>, Г.Г. Левченко<sup>1</sup>,  
José A. Real<sup>3</sup>

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД  
ВЫСОКИЙ СПИН–НИЗКИЙ СПИН  
В ИЗОСТРУКТУРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

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

<sup>2</sup>Departament de Física Aplicada, Universitat Politècnica de València  
Camino de Vera s/n, 46071 València, Spain

<sup>3</sup>Institut de Ciència Molecular/Departament de Química Inorgànica, Universitat de València  
Doctor Moliner 50, 46100 Burjassot, València, Spain

Статья поступила в редакцию 30 мая 2005 года

*Исследовано влияние давления на переход высокий спин (HS)–низкий спин (LS) (для краткости обозначим HL) в двух изоморфных соединениях  $[Fe(pmd)(H_2O)\{M(CN)_2\}_2] \cdot H_2O$  (где  $M = Ag$  или  $Au$ ). Изучено поведение температуры перехода  $T_{1/2}$  и ширины гистерезиса  $\Delta T$  при разных давлениях. Установлено, что для соединения Fe–Ag с ростом давления  $T_{1/2}$  увеличивается монотонно, в то время как для Fe–Au – немонотонно. У обоих соединений при малых давлениях рост ширины гистерезиса незначителен, в диапазоне средних давлений наблюдается резкое увеличение  $\Delta T$ , а при высоких давлениях ширина гистерезиса уменьшается. На основе феноменологической модели в приближении молекулярного поля проведен анализ экспериментальных результатов. Выяснено, что расчетные значения энергии  $P\Delta V_{HL}$  не совпадают с энергией, соответствующей экспериментально наблюдаемым значениям  $T_{1/2}$ .*

**Введение**

Эффект влияния давления на спиновый переход (СП) изучен широко [1–14]. Развита термодинамическая [1,4,5] и микроскопическая [9,10,12] теории. Общее поведение СП под давлением достаточно ясно, но до сих пор нет количественного согласия между теорией и экспериментом. Это особенно касается температурно-индуцированного HL-перехода под давлением. Вопреки мнению, что под давлением температура перехода должна увеличиваться, а ширина гистерезиса – уменьшаться [4], было обнаружено различное влияние высокого давления на температуру перехода и гистерезис [5,6,8,11,14].

Попытки объяснить такое влияние с учетом изменения модуля упругости под давлением [5] дали качественное согласие с экспериментом, но рассчитанные значения упругой энергии для конкретных соединений оказались отрицательными и очень большими по величине [11]. Чтобы прояснить наблюдаемую ситуацию, нужно было разрешить несколько проблем. Первой была та, что в ряде расчетов использовались общепринятые усредненные значения изменения объема спин-активного комплекса  $V_{\text{HL}}$  в СП, потому что измеренные значения отсутствовали. Следующая проблема состояла в том, что для всех соединений не были оценены необходимые для расчета модельных параметров значения изменения энтропии, энтальпии, объема и модуля объемной упругости при СП. Поэтому возникла необходимость выполнить измерение СП под давлением на соединениях, для которых известен хотя бы минимально необходимый набор параметров.

В данной работе мы представляем результаты экспериментального и теоретического изучения СП под гидростатическим давлением в двух изоструктурных соединениях  $[\text{Fe}(pmd)(\text{H}_2\text{O})\{\text{M}(\text{CN})_2\}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $pmd$  = pyrimidine;  $\text{M} = \text{Ag}$  (Fe–Ag) или  $\text{Au}$  (Fe–Au)) с известными изменениями объема, теплоемкости, энтальпии и энтропии при СП.

### Эксперимент

Исследованные соединения – Fe–Ag и Fe–Au – это полимерные структуры, в которых спин-переходные комплексы  $\text{Fe}(2) [\text{FeN}_6]$  соединены пиримидиновыми лигандами  $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$  и  $[\text{M}_2(\text{CN})_3]^-$ , образуя высококооперативные термо-, пьезо- и фотопереключаемые дву- и трехмерные цианидные биметаллические координированные полимеры. Эти полимеры образованы тремя взаимопроникающими, 4-связными, трехмерными открытыми подструктурами.

Данные соединения являются моноклинными (пространственная группа  $P2_1/c$ ) независимо от спинового состояния (описываемые ниже структурные параметры относятся к HS-состоянию) [15]. В них различаются два положения железа: Fe(1) и Fe(2) (рис. 1), которые определяют инверсный центр вытянутого  $\{\text{Fe}(1)\text{N}_6\}$  и сжатого  $\{\text{Fe}(2)\text{N}_4\text{O}_2\}$  координированных октаэдров соответственно, образуя строительные блоки структуры. Четыре экваториальные позиции заняты атомами азота цианистых групп  $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$ , в то время как положения в вершинах – двумя атомами азота двух  $pmd$ -лигандов (для Fe(1)) и двумя молекулами воды (для Fe(2)). Группы  $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$  связывают атомы Fe(1) и Fe(2), создавая группы  $\{\text{Fe}(1)\text{--NC--M}(1)\text{--CN--Fe}(2)\text{--NC--M}(2)\text{--CN--}\}$ , которые соединяются в форме прямоугольника. Эти прямоугольники имеют стороны  $\text{Fe}(1)\cdots\text{Fe}(1) = 20.5775(7)$  (Fe–Ag),  $20.3860(6)$  Å (Fe–Au) и  $\text{Fe}(1)\cdots\text{Fe}(2) = 10.6417(2)$  (Fe–Ag),  $10.5643(2)$  Å (Fe–Au). Сторона, разделяющая прямоугольники, определяет неограниченный набор параллельных слоев, опирающихся на группы  $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$ . В результате 4-связная 3D-структура соответствует расширенной версии структуры-прототипа  $\text{CdSO}_4$  с добавлением координированных молекул воды и  $pmd$ -лигандов (рис. 1) [16,17].

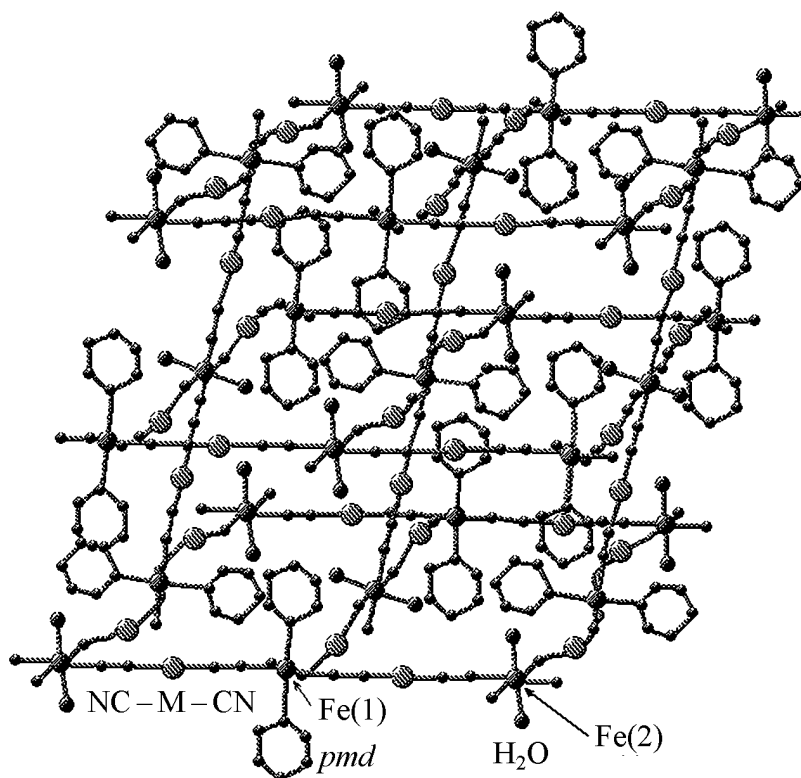


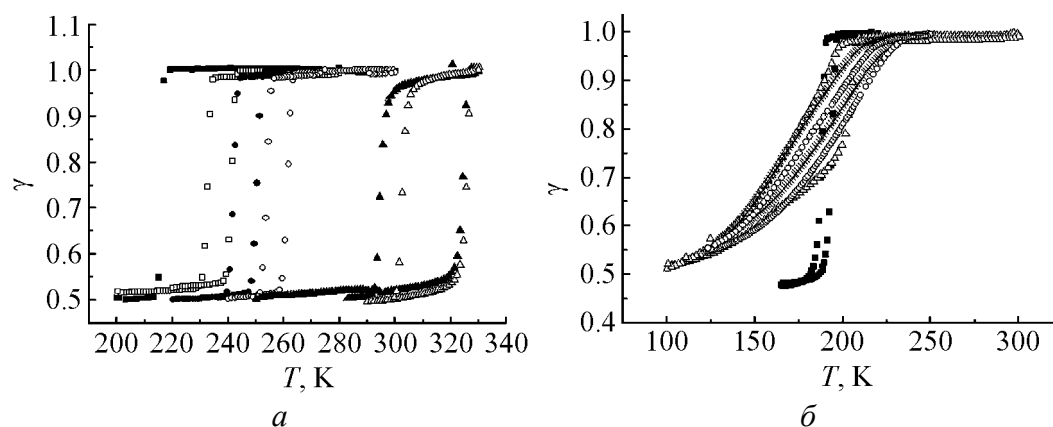
Рис. 1. Структура  $\{\text{Fe}(\text{pmd})[\text{M}(\text{CN})][\text{M}(\text{CN})_3]\}$  ( $\text{M} = \text{Ag}$  или  $\text{Au}$ )

Полная и быстрая потеря как связанной, так и несвязанной воды происходит одновременно в температурных диапазонах 345–399 К (Fe–Ag) и 323–382 К (Fe–Au).

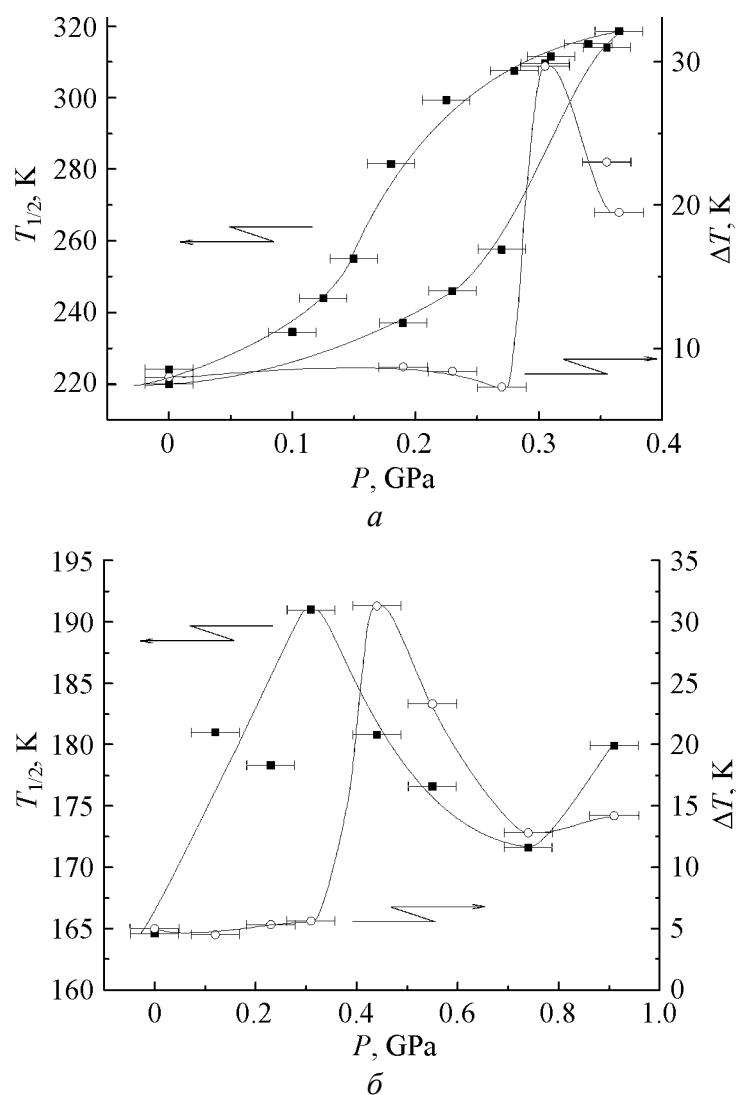
Экспериментальные исследования проводили методом измерения температурных зависимостей намагниченности  $M(T)$  в диапазоне 5–330 К при фиксированном давлении на SQUID-магнитометре, произведенном Quantum Design. Для создания давления использовали изготовленную нами камеру высокого давления специальной конструкции, выдерживающую давление до 1 ГПа, для измерений на SQUID-магнитометре [18]. Все измерения выполняли в режимах нагрева и охлаждения. По измеренным зависимостям  $M(T)$  были определены доли HS-состояний для обоих соединений.

Температурные зависимости доли HS-состояний  $\gamma$  для соединения Fe–Ag при различных давлениях представлены на рис. 2,а. При нулевом давлении образец обнаруживает 50%-ный резкий СП при температуре 217 К с шириной гистерезиса  $\Delta T = 8$  К. С повышением давления переход смещается к более высоким температурам. Петля гистерезиса при малых давлениях ( $P = 0.1$  ГПа,  $P = 0.27$  ГПа) не увеличивается. Ширина гистерезиса даже уменьшается до 6.5 К и затем сильно растет при  $P = 0.315$  ГПа. При  $P > 0.315$  ГПа гистерезис снова уменьшается. При всех давлениях переход является резким. Зависимость  $T_{1/2}$  от давления показана на рис. 3,а ( $T_{1/2}$  – температура, при которой половина спин-изменяющих молекул от начального их количества находится в LS-состоянии). Повышение  $T_{1/2}$  с ростом  $P$  невелико для давлений до





**Рис. 2.** Зависимости приведенной доли HS-фазы  $\gamma$  от температуры для Fe–Ag (a) и Fe–Au (б) при различных давлениях, kbar: а: ■ – 1, □ – 1.9, ● – 2.3, ○ – 2.7, ▲ – 3.05, Δ – 3.55; б: ■ – 3.1, Δ – 4.4, × – 7.4, ○ – 9.1



**Рис. 3.** Зависимости температуры перехода  $T_{1/2}$  (■) и ширины гистерезиса  $\Delta T$  (○) от давления для Fe–Ag (a) и Fe–Au (б)

$P = 0.27$  GPa. Начиная с  $P = 0.27$  GPa и до  $P = 0.315$  GPa значение  $T_{1/2}$  резко возрастает, но при более высоких давлениях увеличение снова становится небольшим. Зависимость ширины гистерезиса  $\Delta T$  от давления представлена на рис. 3. Как было упомянуто выше, значение  $\Delta T$  при низких давлениях не изменяется, при  $P = 0.315$  GPa возрастает, а затем уменьшается. Это – первое наблюдение такого большого увеличения гистерезиса под давлением с резким переходом. При комнатной температуре мы наблюдали гистерезис с шириной 29 K под давлением 0.315 GPa.

На рис. 2,б представлены температурные зависимости  $\gamma$  для Fe–Au. Измерения проводили тем же способом, что и для первого соединения. При нулевом давлении наблюдается 50%-ный резкий СП с  $\Delta T = 6$  K при  $T_{1/2} = 165$  K, который выглядит как ступенчатое уменьшение  $\gamma$  на зависимости  $\gamma(T)$ . С повышением давления температура перехода также растет. При  $P > 0.44$  GPa петля гистерезиса увеличивается, переход становится более плавным и асимметричным. Представляется, что переход является суперпозицией двух переходов: резкого и постепенного с широким гистерезисом при давлении 0.44 GPa. При высоких давлениях переход становится более симметричным и  $T_{1/2}$  уменьшается с ростом давления.

Зависимости  $T_{1/2}$  и  $\Delta T$  от давления представлены на рис. 3,б. Легко заметить, что как  $T_{1/2}$ , так и  $\Delta T$  изменяются с повышением давления немонотонно. Зависимость  $T_{1/2}$  от давления позволяет предсказать очень интересное поведение СП для Fe–Au с ростом давления при фиксированных температурах. На рис. 3,б выше кривой  $T_{1/2}(P)$  находится HS-фаза, а в нижней части – LS-состояние. С ростом давления при постоянной температуре будем наблюдать различное поведение СП для различных температур. При  $171\text{ K} > T > 165\text{ K}$  с ростом давления будет наблюдаться HL-переход. При  $171\text{ K} < T < 191\text{ K}$  будет наблюдаться HL-переход, когда горизонтальная линия пересечет растущую ветвь  $T_{1/2}(P)$ , а переход LH (или рост HS-фазы) будет наблюдаться, если эта линия пересекает убывающую ветвь  $T_{1/2}(P)$ . Если произойдет пересечение с растущей ветвью  $T_{1/2}(P)$ , снова будет наблюдаться HL-переход. При температурах выше 191 K опять обнаруживается HL-переход при значительно большем давлении.

Если сравнивать поведение  $T_{1/2}$  и  $\Delta T$  под давлением для двух исследуемых соединений с одинаковой структурой, то можно заметить, что оно различно для  $T_{1/2}$  и сходно для  $\Delta T$ , а именно:  $\Delta T$  не изменяется в диапазоне небольших давлений, резко возрастает для средних давлений и уменьшается при высоком давлении. Для обоих соединений шкала давлений различна. Соединение Fe–Ag более чувствительно к давлению.

### Обсуждение

Для описания фазового СП под давлением мы использовали хорошо известное выражение для энергии Гиббса [1]:

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

где  $H$  – энтальпия системы при нулевом давлении,  $P$  – внешнее давление,  $V$  – объем,  $S$  – энтропия.

Для системы, включающей молекулы с высокими и низкими спинами:

$$G = N_0 [(1-\gamma)G_0(P,T) + \gamma G_1(P,T) + \Gamma(P,T)\gamma(1-\gamma)] - TS_{\text{mix}}, \quad (2)$$

где  $\gamma$  – относительная доля молекул в HS-состоянии;  $G_0$ ,  $G_1$  – свободная энергия Гиббса соответственно LS- и HS-состояний;  $\Gamma$  – параметр взаимодействия;  $S_{\text{mix}}$  – энтропия перемешивания,

$$S_{\text{mix}} = k_B [N_0 \ln N_0 - N_0\gamma \ln N_0\gamma - N_0(1-\gamma) \ln N_0(1-\gamma)]. \quad (3)$$

Для любых данных давления и температуры равновесная концентрация определяется соотношением

$$\partial G / \partial \gamma |_{P,T} = 0. \quad (4)$$

Заменив  $G$  в (4) выражением (2), уравнение состояния можем переписать как [1]:

$$\Delta H - T\Delta S + P\Delta V_{\text{HL}} + \Gamma(1-2\gamma) - k_B T \ln((1-\gamma)/\gamma) = 0. \quad (5)$$

Принимая во внимание, что при  $T = T_{1/2}$

$$k_B T_{1/2} \ln((1-\gamma)/\gamma) = (1-2\gamma)\Gamma = 0, \quad (6)$$

мы получаем

$$T_{1/2}(P) = \Delta H / \Delta S + P\Delta V_{\text{HL}} / \Delta S. \quad (7)$$

При  $P = 0$  отношение  $\Delta H / \Delta S = T_{1/2}$ , и при постоянных  $\Delta V$  и  $\Delta S$  значение  $T_{1/2}$  растет с увеличением давления в соответствии с известным выражением Клаузиуса–Клапейрона, которое характеризует фазовые переходы I рода:

$$dT_{1/2} / dP = \Delta V_{\text{HL}} / \Delta S. \quad (8)$$

Обычно это уравнение используется для определения изменения  $T_{1/2}$  при изменении давления или изменения объема при СП, если известно изменение  $T_{1/2}$  перехода под давлением [13,19].

Для изучаемых нами соединений известны величины изменения энтропии и энтальпии при  $P = 0$ . Для Fe–Ag  $\Delta S = 54 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  и  $\Delta H = 12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; для Fe–Au  $\Delta S = 30 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  и  $\Delta H = 4.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Также известны изменения объема элементарной ячейки: для Fe–Ag  $\Delta V_{\text{HL}} = 43.6 \text{ \AA}^3$  и для Fe–Au  $\Delta V_{\text{HL}} = 33.2 \text{ \AA}^3$ . Учитывая, что у обоих соединений в ячейке располагаются две молекулы, мы можем определить изменение, приходящееся на одну молекулу при СП:  $\Delta V_{\text{HL}} = 21.8 \text{ \AA}^3$  для Fe–Ag и  $\Delta V_{\text{HL}} = 16.6 \text{ \AA}^3$  для Fe–Au. Используя известные значения энтропии и изменения объема при СП при ат-

мосферном давлении, легко вычислить изменение температуры перехода под давлением в соответствии с (8):  $(dT_{1/2}/dP)_{\text{calc}} = 2.43 \cdot 10^{-7} \text{ К} \cdot \text{Па}^{-1}$  для Fe–Ag и  $(dT_{1/2}/dP)_{\text{calc}} = 3.33 \cdot 10^{-7} \text{ К} \cdot \text{Па}^{-1}$  для Fe–Au. Проводить сравнение расчетных значений  $(dT_{1/2}/dP)_{\text{calc}}$  с экспериментом разумно в области малых давлений, близких к атмосферному, потому что при более высоком давлении возможно неконтролируемое изменение структуры. Для Fe–Ag экспериментальное значение  $(dT_{1/2}/dP)_{\text{exp}} = 0.947 \cdot 10^{-7} \text{ К} \cdot \text{Па}^{-1}$ , а для Fe–Au –  $0.852 \cdot 10^{-7} \text{ К} \cdot \text{Па}^{-1}$ .

Если сравнивать расчетные значения  $dT_{1/2}/dP$  с экспериментом, можно сделать вывод, что для обоих соединений вопреки уравнению (8) расчетные значения больше экспериментальных. Такую же картину мы наблюдаем, анализируя зависимости от давления для ряда соединений [11], а именно значения  $(dT_{1/2}/dP)_{\text{exp}}$  всегда меньше расчетных. В случае [11] использовались средние (общепринятые) объемы  $\Delta V_{\text{HL}}$ . Здесь мы используем экспериментальные значения изменений объема для обоих соединений.

Можно сделать вывод, что уравнение (8) не описывает реальное поведение  $T_{1/2}$  под давлением. В теоретическом рассмотрении член  $P\Delta V_{\text{HL}}$  дает значение энергии больше необходимого для наблюдаемого в эксперименте роста температуры перехода для обоих соединений.

Для понимания такого поведения нужно помнить, что член взаимодействия в (2) записан как  $\Gamma\gamma(1 - \gamma)$ . Поэтому данный член не вносит вклада в (5) при  $\gamma_{1/2}$  и не влияет на  $T_{1/2}$ . Для того чтобы достичь согласия с экспериментом, мы должны предположить изменения или энтропии, или энтальпии, или  $V_{\text{HL}}$  под давлением. Изменение  $\Delta V_{\text{HL}}$ , вызываемое давлением, можно оценить по наклону температурной зависимости объема решетки до и после перехода. Для Fe–Ag температурные зависимости объема решетки у нас имеются, поэтому величина  $\Delta V_{\text{HL}}$  может быть оценена как  $2.5 \text{ \AA}^3$  на молекулу в диапазоне температур 223–300 К. Такое изменение дает менее 10% вклада в энергию  $P\Delta V_{\text{HL}}$  даже для  $T_{1/2} = 300 \text{ К}$  и будет положительным из-за большого наклона  $V(T)$  в HS-фазе.

Изменение энтальпии может быть вызвано несколькими причинами. Во-первых, изменением упругой энергии под давлением, вызванным разницей между суммой объемов  $V_{\text{HS}}$ ,  $V_{\text{LS}}$  и объемом элементарной ячейки, приходящимся на одну спин-изменяющую молекулу в отсутствии деформации  $V_0$ . Эта величина дается выражением [2,20,21]:

$$\Delta_{\text{elast}} = \frac{1}{2} B \frac{(1 - \gamma_0)}{\gamma_0} \frac{\Delta V_{\text{HL}}}{V_0} (V_{\text{HS}} + V_{\text{LS}} - 2V_0), \quad (9)$$

где  $\gamma_0$  – константа Эшелби,  $0 \leq \gamma_0 \leq 3$ ;  $B$  – модуль объемной упругости. Эта энергия может быть как положительной, так и отрицательной в зависимости от соотношения объемов  $V_{\text{HS}}$ ,  $V_{\text{LS}}$  и  $V_0$ .

Второй причиной может быть изменение модуля упругости при СП. При этом изменение энергии при постоянстве коэффициента объемного расширения описывается членом  $\frac{1}{2}P^2\Delta(\partial^2 G(0)/\partial P^2)$  в разложении энергии Гиббса в ряд [1]:

$$\Delta G = \Delta G(0) + P(\partial G(0)/\partial P) + \frac{1}{2}P^2\Delta(\partial^2 G(0)/\partial P^2), \quad (10)$$

где  $P(\partial G(0)/\partial P) = P\Delta V_{\text{HL}}(0)$ ,  $\partial^2 G(0)/\partial P^2 = -V(0)/B$ ,

$$\frac{1}{2}P^2\Delta(\partial^2 G(0)/\partial P^2) = -\frac{1}{2}P^2\Delta(V(0)/B) = \frac{1}{2}P^2[(-\Delta V_{\text{HL}}(0)/B) + \Delta B V(0)/B^2]. \quad (11)$$

Модуль упругости наших соединений приблизительно равен  $10^{10}$  Па [7], и первый член в (11) при  $P = 0.1$  ГПа в 100 раз меньше, чем  $P\Delta V$ . Второй член отвечает за энергию, производимую изменением модуля упругости, и его вклад считается небольшим. Однако для фенантролина железа, если рассматривать изменение  $B$  под давлением из [7], этот член дает значение около 200 J/mol при  $P = 0.1$  ГПа (величина, близкая к наблюдаемому значению  $\Delta_{\text{elast}}$  для Fe–Ag при нулевом давлении). Это значение может быть положительным или отрицательным в зависимости от соотношения  $V_{\text{HS}}$ ,  $V_{\text{LS}}$  и  $V_0$  в выражении (9) для  $\Delta_{\text{elast}}$ .

Третьей причиной может оказаться вклад, вносимый искажениями лигандного окружения. Известно, что тригональные искажения способны приводить к HL-переходу. Тетрагональные искажения также могут давать вклад. Эти вклады трудно оценить без знания анизотропии сжимаемости под давлением, но зачастую анизотропия сжимаемости вызывает искажения, упругая энергия может становиться больше или меньше и даже менять знак в зависимости от искажений.

Под давлением также может возникать перераспределение заряда между лигандами и центральным ионом, которое увеличивает или уменьшает энергетическую щель между HS- и LS-состояниями и влияет на переход под давлением.

Корректно разделить эти вклады затруднительно, но для описания поведения СП под давлением в настоящем рассмотрении мы включаем в уравнение состояния член  $\Delta$ , который описывает изменение энергии Гиббса под давлением:

$$\Delta H - T\Delta S + P\Delta V_{\text{HL}} + \Delta + (1 - 2\gamma)\Gamma - k_B T \ln((1 - \gamma)/\gamma) = 0. \quad (12)$$

Поскольку переход в рассматриваемом случае оказывается 50%-ным, член, ответственный за энтропию перемешивания выглядит как [22]:

$$k_B \ln((1 + f_{\text{HS}} - f_{\text{LS}} - 2\gamma)/(\gamma - f_{\text{HS}})), \quad (13)$$

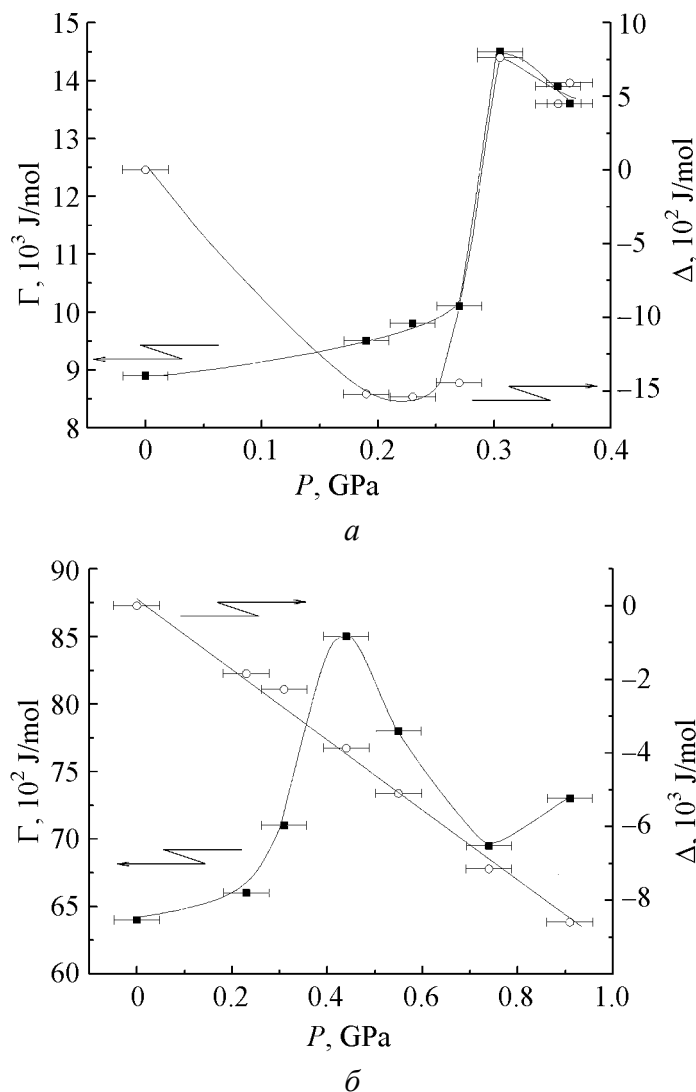
где  $f_{\text{HS}}$  и  $f_{\text{LS}}$  – трансформированные HS- и LS-доли.

Используя (12) и (13) с  $f_{HS} = 0.5$  и  $f_{LS} = 0$ , можно получить температуру перехода

$$T_{1/2} = [\Delta H + P\Delta V_{HL} + \Delta + (1 + 0.5 - 2\gamma)\Gamma] / [\Delta S + k_B \ln((1-\gamma)/(\gamma-0.5))]. \quad (14)$$

Теперь, подгоняя это уравнение под экспериментальные кривые, можно получить зависимости от давления для  $\Delta$  и  $\Gamma$  в предположении, что структурного перехода нет и  $\Delta S$  не меняется под давлением.

Зависимость  $T_{1/2}$  от давления для обоих составов достаточно сложна и может быть обусловлена структурными преобразованиями. Но можно предположить, что в области давлений  $10^5$  Па мы не имеем никаких структурных изменений, и поэтому считаем, что проведенный анализ вполне корректен, по крайней мере, для небольших давлений. Для высоких давлений такое рассмотрение правильно, если предположить небольшие изменения  $\Delta V_{HL}$ , даже при наличии структурных изменений под давлением. Полученные таким образом параметры  $\Gamma$  и  $\Delta$  представлены на рис. 4, а и б для Fe–Ag и Fe–Au соответственно.



**Рис. 4.** Зависимости параметра взаимодействия  $\Gamma$  (■) и упругой энергии  $\Delta$  (○) от давления для Fe–Ag (а) и Fe–Au (б)

Для Fe–Ag величина  $\Gamma$  имеет очень большое значение при атмосферном давлении и увеличивается под давлением. Давление начала роста  $\Gamma$  значительно меньше давления начала увеличения ширины гистерезиса. Так, при  $P = 0.19$  GPa ширина гистерезиса та же самая, что и для  $P = 10^5$  Pa, но  $\Gamma$  уже больше своего значения, которое было при  $P = 10^5$  Pa. При давлении 0.27 GPa величина взаимодействия резко возрастает, вызывая увеличение ширины гистерезиса. При давлении выше 0.315 GPa значение  $\Gamma$  медленно уменьшается при понижении  $\Delta T$ .

Зависимость  $\Delta$  от давления следует за поведением температуры перехода под давлением. При небольшом давлении значение  $\Delta$  отрицательно (рис. 4,а), при  $P = 0.27$  GPa величина  $\Delta$  резко изменяется, знак становится положительным, при  $P > 0.315$  GPa величина  $\Delta$  уменьшается.

При расчете параметров  $\Gamma$  и  $\Delta$  для Fe–Au мы должны предположить, что изменение  $\Delta V_{\text{HL}}$  невелико, даже если имеет место структурный переход под давлением. Параметр взаимодействия  $\Gamma$  (рис. 4,б) также является весьма большим и начинает расти при давлении, меньшем давления начала роста ширины гистерезиса. При больших давлениях поведение  $\Gamma$  такое же, что и для ширины гистерезиса. Параметр  $\Delta$  отрицателен и уменьшается почти линейно с ростом давления (рис. 4,б).

Сравнивая влияние давления на эти два изоморфных соединения, видим главную общую особенность эксперимента – отсутствие согласия между энергией  $P\Delta V_{\text{HL}}$  и рассматриваемым изменением  $T_{1/2}$  под давлением. В обоих случаях  $P\Delta V_{\text{HL}}$  больше энергии, необходимой для того, чтобы получить наблюдаемое увеличение  $T_{1/2}$ .

Для  $\gamma = 0.75$  уравнение (14) преобразовывается к виду

$$T_{1/2} = (\Delta H + P\Delta V_{\text{HL}} + \Delta) / \Delta S, \quad (15)$$

и зависимость температуры перехода от давления определяется выражением

$$\Delta T_{1/2}(P) = (P\Delta V_{\text{HL}} + \Delta) / \Delta S. \quad (16)$$

При небольшом давлении обсуждаемые причины вариации изменения энергии Гиббса под давлением не существенны, и мы можем предположить, что в данном случае  $\Delta = \Delta_{\text{elast}}$ . При этом из (9) можно оценить значение объема  $V_0$  решетки, приходящегося на одну спин-активную молекулу. Для Fe–Ag  $B = 10^{10}$  Pa,  $\gamma_0 = 1.5$  [5],  $V_{\text{HS}}$  и  $V_{\text{LS}}$  молекулы равны 722.2 и 699.9 Å<sup>3</sup> соответственно,  $\Delta V_{\text{HL}} = 21.8$  Å<sup>3</sup> и  $\Delta_{\text{elast}} = -1520$  J/mol ( $\Delta_{\text{elast}}$  при наименьшем давлении  $P = 0.19$  GPa). Оценивая по (9) значение  $V_0$ , получаем  $V_0 = 813$  Å<sup>3</sup>. Это больше, чем объемы молекулы в HS- и LS-состояниях. Для Fe–Au экспериментальные значения  $V_{\text{HS}} = 702.8$  Å<sup>3</sup> и  $V_{\text{LS}} = 686.4$  Å<sup>3</sup>,  $\Delta V_{\text{HL}} = 16.6$  Å<sup>3</sup> и  $\Delta_{\text{elast}} = -1399$  J/mol ( $\Delta_{\text{elast}}$  при низшем давлении  $P = 0.14$  GPa), и если взять  $B$  и  $\gamma_0$  те же, что и в предыдущем случае, то оценочное значение  $V_0 = 725$  Å<sup>3</sup>. Это больше, чем  $V_{\text{HS}}$ . Интересно, что в обоих случаях мы получили разум-

ные значения  $V_0$ . Мы считаем, что знак и величина  $\Delta_{\text{elast}}$  при малых давлениях определяют скорость роста  $T_{1/2}$ . Однако поведение  $\Delta_{\text{elast}}$  под давлением более сложно, и это невозможно объяснить на основе простых предположений. При высоком давлении вклад исследуемого выше феномена значителен.

Рассмотренные нами источники изменения энтальпии под давлением могут влиять на поведение СП под давлением существенно, и невозможно понять это поведение без их изучения. В приведенных оценках наиболее вероятным вкладом в изменение энтальпии может оказаться изменение модуля упругости и искажение лигандного окружения.

### Заключение

Результатом проведенного исследования является экспериментальное изучение с применением высокого давления двух изоморфных полимерных соединений Fe–Ag и Fe–Au с учетом всех известных параметров, необходимых для описания поведения изменения энтальпии, энтропии и объема в СП при нулевом давлении.

В поведении этих двух соединений под давлением наблюдаются определенные различия:

- с увеличением давления для Fe–Ag температура перехода повышается монотонно, а для Fe–Au она изменяется немонотонно: растет при небольших давлениях, уменьшается при средних и снова увеличивается при высоких давлениях;
- переход для Fe–Ag является резким для всех давлений. Для Fe–Au переход резкий при малых давлениях и размытый, но все еще с гистерезисом при более высоких давлениях;
- у Fe–Ag наблюдается сильное увеличение гистерезиса в отличие от Fe–Au.

С другой стороны, поведение соединений имеет также некоторые общие особенности:

- при малых давлениях температура перехода растет без увеличения гистерезиса, при средних наблюдается резкое его увеличение, а при высоких давлениях – уменьшение;
- изменение взаимодействия не следует за изменением ширины гистерезиса. Для того чтобы получить ту же самую ширину гистерезиса под давлением при более высокой температуре, необходимо большее взаимодействие. Так, даже когда мы имеем неизменяемую ширину гистерезиса под давлением, есть увеличение взаимодействия, и если имеем постоянное взаимодействие, то гистерезис под давлением уменьшается;
- энергия  $P\Delta V_{\text{HL}}$  не совпадает с энергией, соответствующей экспериментально наблюдаемым значениям  $T_{1/2}$  под давлением. В обоих случаях расчетная энергия больше величины, необходимой для наблюдаемого изменения  $T_{1/2}$ .



Поведение исследуемых соединений под давлением было описано с использованием свободной энергии Гиббса с разделением изменения энтальпии под давлением и полного изменения энтальпии при СП. Обсуждены источники этого изменения: изменение модуля упругости и влияние искажения. Однако для определения их природы необходимо проведение рентгеноструктурного исследования спин-кроссоверных соединений под давлением.

Г.Г. Левченко благодарит Научный Комитет НАТО и руководство университета Валенсии за материальную поддержку сотрудничества.

1. C.P. Slichter, H.G. Drickamer, J. Chem. Phys. **56**, 2142 (1972).
2. P. Gülich, A. Hauser, H. Spiering, Angew. Chem. **33**, 2024 (1994).
3. H.G. Drickamer, V.C. Baston, D.C. Fisher, D.C. Grenoble, J. Solid State Chem. **2**, 94 (1970).
4. C.P. Köhler, R. Jakobi, E. Meissner, L. Wiehl, H. Spiering, P. Gülich, J. Phys. Chem. Solids **51**, 239 (1990).
5. V. Ksenofontov, H. Spiering, A. Schreiner, G. Levchenko, H.A. Goodwin, P. Gülich, J. Phys. Chem. Solids **60**, 393 (1999).
6. E. Koning, G. Ritter, H. Grunsteudel, J. Dengler, J. Nelson, Inorg. Chem. **33**, 837 (1994).
7. T. Granier, B. Gallois, J. Gaultier, J.-A. Real, J. Zarembowitch, Inorg. Chem. **32**, 5305 (1993).
8. Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, G. Schmitt, P. Gülich, J. Phys. Chem. **B104**, 5045 (2000).
9. T. Kambara, J. Phys. Soc. Jpn. **50**, 2257 (1981).
10. S. Klokishner, J. Linares, F. Varret, Chem. Phys. **255**, 317 (2000).
11. G. Levchenko, V. Ksenofontov, A.V. Stupakov, H. Spiering, Y. Garcia, P. Gülich, Chem. Phys. **277**, 125 (2002).
12. Г.Г. Левченко, В.В. Шелест, А.В. Хрустов, ФТВД **11**, № 3, 16 (2001).
13. E. Codjovi, N. Menendez, J. Jeftic, F. Varret, C. R. Acad. Sci. Paris Chemie/Chemistry **4**, 181 (2001).
14. S. Usha, R. Srinivasan, C.N.R. Rao, Chem. Phys. **100**, 447 (1985).
15. Data can be obtained free of charge via [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK4 fax: (+44)1223-336-033; [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk).
16. L. Carlucci, G. Ciani, P. Macchi, D.M. Proserpio, Chem. Commun. 1837 (1998).
17. M. O'Keefe, M. Eddaoudi, H. Li, T. Reineke, O.M. Yaghi, J. Solid State Chem. **3**, 152 (2000).
18. M. Baran, V. Dyakonov, L. Gladczuk, G. Levchenko, S. Piechota, H. Szymczak, Physica **C241**, 383 (1995).
19. M.-L. Boillot, J. Zarembowitch, J.-P. Itie, A. Polian, E. Bourdet, J. Haasnoot, New J. Chem. **26**, 313 (2002).
20. J.D. Eshelby, Solid State Phys. **3**, 79 (1956).
21. N. Willenbacher, H. Spiering, J. Phys. **C21**, 1423 (1988).
22. J.P. Martin, J. Zarembovich, A. Dworkin, J.G. Haasnoot, E.C. Codjovi, Inorg. Chem. **33**, 2617 (1994).

*V.N. Varyukhin, A.V. Khristov, Ana Galet, V.V. Shelest, G.G. Levchenko, José A. Real*

## PRESSURE EFFECT ON HIGH SPIN–LOW SPIN PHASE TRANSITION IN ISOSTRUCTURAL POLYMERIC COMPOUNDS

Pressure effect on high spin (HS)–low spin (LS) transition in two isomorphous compounds  $[\text{Fe}(\text{pmd})(\text{H}_2\text{O})\{\text{M}(\text{CN})_2\}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Ag}$  or  $\text{Au}$ ) has been investigated. The behavior of transition temperature  $T_{1/2}$  and hysteresis width  $\Delta T$  has been studied for various pressures. It has been revealed that with pressure growth there is a monotonic increase of  $T_{1/2}$  for Fe–Ag and nonmonotonic one for Fe–Au. The both compounds show a negligible growth of the hysteresis width at low pressures, in the range of medium pressures the  $\Delta T$  increases sharply and decreases at high pressures. The experimental results have been analysed basing on phenomenological model within the molecular field approximation. It has been determined that the calculated values of energy  $P\Delta V_{\text{HL}}$  are inconsistent with the energy corresponding to experimentally observed values of  $T_{1/2}$ .

**Fig. 1.** Structure of  $\{\text{Fe}(\text{pmd})[\text{M}(\text{CN})][\text{M}(\text{CN})_3]\}$  ( $\text{M} = \text{Ag}$  or  $\text{Au}$ )

**Fig. 2.** Dependences of the reduced fraction of high-spin phase  $\gamma$  on temperature for Fe–Ag (*a*) and Fe–Au (*b*) at various pressures, kbar: *a*: ■ – 1, □ – 1.9, ● – 2.3, ○ – 2.7, ▲ – 3.05, △ – 3.55; *b*: ■ – 3.1, △ – 4.4, × – 7.4, ○ – 9.1

**Fig. 3.** Dependences of transition temperature  $T_{1/2}$  (■) and hysteresis width  $\Delta T$  (○) on pressure for Fe–Ag (*a*) and Fe–Au (*b*)

**Fig. 4.** Dependences of interaction parameter  $\Gamma$  (■) and elastic energy  $\Delta$  (○) on pressure for Fe–Ag (*a*) and Fe–Au (*b*)

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

Г.В. Букин<sup>1</sup>, Г.Г. Левченко<sup>1</sup>, Ana Galet<sup>2</sup>, José A. Real<sup>2</sup>

## ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ НА ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ВЫСОКИЙ СПИН–НИЗКИЙ СПИН В ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

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

<sup>2</sup>Institut de Ciencia Molecular/Departament de Química Inorganica, Universitat de Valencia  
Doctor Moliner 50, 46100 Burjassot, Spain

Статья поступила в редакцию 12 апреля 2005 года

*На основе анализа спектров поглощения разработан оптический метод исследования переходов высокий спин (HS)–низкий спин (LS) под давлением. Изучено влияние давления на превращение HS–LS в соединении  $Fe(BF_4)_2[pmc]\{Ag(CN)_2\}_2 \cdot H_2O$  при комнатной температуре и показано, что в нем наблюдается полный переход из HS- в LS-состояние при увеличении давления до 1 GPa. При сбросе давления наблюдается гистерезис с шириной петли 0.2 GPa.*

### Введение

Исследование влияния давления на фазовый переход HS–LS в металлоорганических соединениях, содержащих ионы переходных металлов, является одним из актуальных вопросов современной физики координационных соединений. Это связано с тем, что давление непосредственно влияет на величину и симметрию кристаллического поля в месте расположения иона, изменяя определяющие расстояния и упругие взаимодействия. Такого рода исследования проводились еще в 80-х годах путем изучения влияния давления на фазовый переход HS–LS при фиксированных температурах методом мессбауэровской спектроскопии [1,2]. Затем эти исследования были продолжены изучением влияния давления на температурно-индуцируемый HS–LS-переход методом измерения температурной зависимости намагниченности [2,3]. В этих работах были определены параметры упругой энергии и взаимодействия в ряде железосодержащих металлоорганических соединений [2,4]. К сожалению, во многих случаях получаются противоречивые значения данных параметров [4]. Поэтому представляет интерес проведение параллельного изучения влияния давления на фазовый HS–LS-переход как при фиксированной температуре, так и при ее изменениях на одних и тех же соединениях. С этой целью нами предлагается

метод исследования влияния давления на HS–LS-переход при фиксированной температуре, основанный на оптической спектроскопии, который может быть использован в широком диапазоне давлений, вплоть до 5 GPa.

### Эксперимент

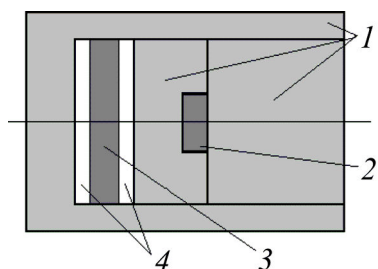
Фазовые превращения HS–LS в железосодержащих органических соединениях приводят к возникновению полос поглощения в видимом оптическом диапазоне, связанных с переходами  ${}^1A_1 > {}^1T_1$  и  ${}^1A_1 > {}^1T_2$  [5]. Для данной частоты спектр поглощения определяется суперпозицией вкладов от HS- и LS-фаз соединения:

$$I = \lambda + \gamma, \quad (1)$$

где  $\lambda$  и  $\gamma$  – приведенные количества соответственно LS- и HS-фаз.

Исследования зависимости доли LS-фазы от давления проводили на полосе поглощения перехода  ${}^1A_1 > {}^1T_1$ . Это связано с тем, что оптическая плотность образцов при комнатной температуре и атмосферном давлении в области перехода  ${}^1A_1 > {}^1T_1$  изменяется линейно от доли HS-фазы, т.е. определяется только последней. Предполагая, что и при давлении вклад в поглощение от HS-фазы остается пропорциональным величине  $\gamma$  в данной спектральной области, можно найти долю этой фазы.

Измерение оптической плотности проводили на однолучевом спектрофотометре с плоской дифракционной решеткой PGS-2 производства фирмы «Carl Zeiss», имеющем следующие технические характеристики: разрешающая способность – 45600; обратная линейная дисперсия – 7.4 Å/mm; рабочая область длин волн спектрометра – 2000–8000 Å. В качестве источника использовали лампу накаливания с непрерывным естественно поляризованным излучением. Светофильтром был выбран СЗС-23, имеющий пропускание, близкое к максимальному в исследуемом спектральном диапазоне. Приемником излучения являлся фотоэлектронный умножитель ФЭУ-118. Документирование и непрерывную регистрацию спектра осуществляли при помощи дифференциального двухполярного десятиразрядного аналого-цифрового преобразователя на базе процессора Кр1113ПВ1 и персонального компьютера.



**Рис. 1.** Схема оптических деталей кюветы камеры: 1 – NaCl, 2 – рубин, 3 – образец, 4 – скотч

Образец помещали в оптическую двухступенчатую камеру высокого (до 5 GPa) давления, сконструированную на основе камер Дри-камера [6,7] и разработанную в Донецком физико-техническом институте им. А.А. Галкина [8]. Устройство камеры позволяет проводить измерения при изменении температуры в диапазоне от 4.2 до 350 К. В качестве манометра в кювету камеры помещали кристалл рубина [9]. На рис. 1 приведена схема оптических деталей кюветы камеры для образца.

Оптическую плотность образца определяли в два этапа: сначала записывали спектр источника света, прошедшего через кювету без образца в камере высокого давления (спектр источника), а затем – с образцом в камере (спектр образца). На рис. 2 приведен пример записанных таким образом спектров.

Оптическую плотность образца  $D$  находили по формуле

$$D = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right), \text{ т.е. } D = \lg ek_{\lambda} cl, \quad (2)$$

где  $I_0, I$  – интенсивность света соответственно падающего и прошедшего через поглощающий слой толщиной  $l$ ;  $k_{\lambda}$  – коэффициент поглощения;  $c$  – концентрация поглощающего вещества.

На рис. 3 показаны определенные таким образом оптические плотности соединения  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2[\text{pmd}]\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , находящегося при комнатной температуре и давлениях 0; 0.612 и 1.471 GPa.

При комнатной температуре это соединение находится в HS-состоянии. При понижении температуры до 220 K оно переходит в LS-состояние. Ожидалось, что при комнатной температуре при повышении давления соединение должно перейти в LS-состояние в доступной области давлений. Действительно, из рис. 3 видно, что оптическая плотность образца под давлением изменяется и это изменение соответствует переходу в LS-состояние.

Результаты определенных приведенных количеств LS-фазы в соединении  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2[\text{pmd}]\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при фиксированных давлениях и комнатной температуре представлены на рис. 4. Из рисунка видно, что образец под давлением переходит полностью в LS-состояние. Переход осуществляется при давлении  $P_{1/2} = 0.62$  GPa. Ширина гистерезиса равна 0.2 GPa. Переход является полностью обратимым.

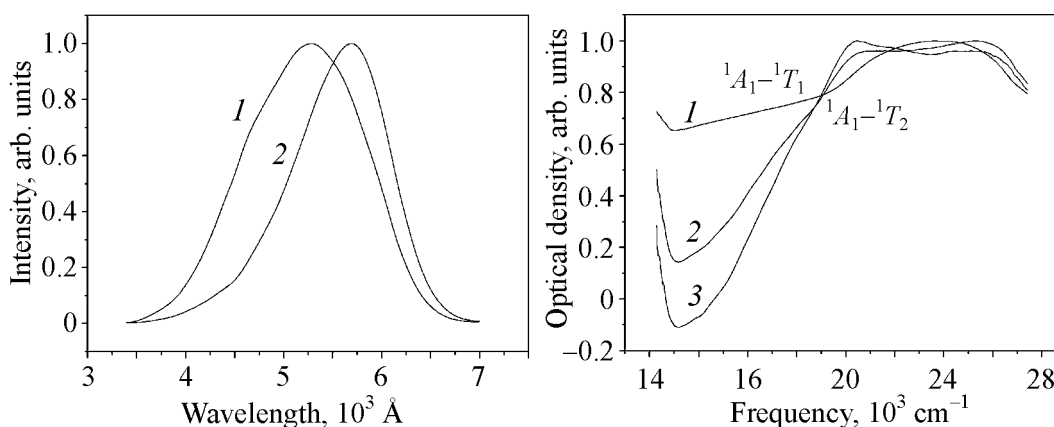
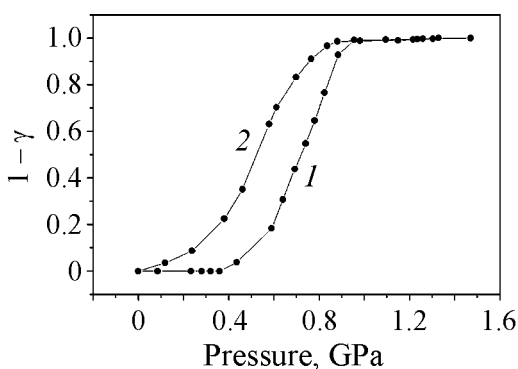


Рис. 2. Спектры источника (кривая 1) и образца (кривая 2, увеличена в 100 раз)

Рис. 3. Зависимость оптической плотности соединения  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2[\text{pmd}]\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , находящегося при комнатной температуре, от давления  $P$ , GPa: 1 – 0, 2 – 0.612, 3 – 1.471



**Рис. 4.** Зависимость приведенного количества LS-фазы соединения  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2[\text{pmd}]\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  от давления при комнатной температуре: 1 – увеличение давления, 2 – уменьшение

Результаты измерений демонстрируют, что наряду с широко используемыми методами изучения переходов HS–LS под давлением, основанными на измерениях намагниченности и интенсивности мессбауэровских спектров, может применяться и оптический метод. В отличие от мессбауэровского, он имеет преимущество, заключающееся в необходимости значительно меньшего времени для проведения измерения, а по сравнению с методом измерения намагниченности он является более чувствительным, особенно при высоких температурах (комнатной и выше). Таким образом, метод является не только альтернативным к имеющимся методикам, но и обладает рядом преимуществ. Это позволит проводить необходимые измерения для изучения фазовых переходов HS–LS, индуцированных не только температурой, но и давлением.

Авторы благодарны В.А. Волошину и А.И. Касьянову за любезно предоставленную для измерений оптическую камеру высокого давления и за помощь в проведении эксперимента.

1. C.P. Slichter, H.G. Drickamer, J. Chem. Phys. **56**, 2142 (1972).
2. V. Ksenofontov, H. Spiering, A. Schreiner, G. Levchenko, H.A. Goodwin, P. Gülich, J. Phys. Chem. Solids **60**, 393 (1999).
3. Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gülich, J. Mater. Chem. **10**, 2274 (2000).
4. G.G. Levchenko, V. Ksenofontov, A.V. Stupakov, H. Spiering, Y. Garcia, P. Gülich, Chem. Phys. **277**, 125 (2002).
5. J. Jętic, R. Hinek, S.C. Capelli, A. Hauser, Inorg. Chem. **36**, 3080 (1997).
6. X. Дрикамер, А. Балчан, в кн.: Современная техника сверхвысоких давлений, Мир, Москва (1964).
7. H.G. Drickamer, C.W. Frank, Electronic Transitions and the High Pressure Chemistry and Physics of Solids, Chapman and Hall, London (1973).
8. В.А. Волошин, А.И. Касьянов, ПТЭ № 5, 170 (1982).
9. G.J. Piermarini, S. Bloch, J.D. Barnett, R.A. Formann, J. Appl. Phys. **46**, 2774 (1975).

*G.V. Bukin, G.G. Levchenko, Ana Galet, José A. Real*

## OPTICAL METHOD FOR INVESTIGATION OF PRESSURE EFFECT ON HIGH SPIN–LOW SPIN PHASE TRANSITION IN IRON-CONTAINING COORDINATION COMPOUNDS

An optical method for the high spin (HS)–low spin (LS) transition investigation under pressure has been developed basing on the analysis of absorption spectra. Pressure effect on the HS–LS transformation in  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2[\text{pmd}]\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  has been investigated at room temperature. It is shown that in this compound there is a complete transition from HS to LS state with pressure increase to 1 GPa. Pressure relief gives a hysteresis with loop width of 0.2 GPa.

**Fig. 1.** Scheme of optical elements of chamber cell: 1 – NaCl, 2 – ruby, 3 – sample, 4 – Scotch tape

**Fig. 2.** Spectra of the source (curve 1) and of the sample (curve 2, is 100 times enlarged)

**Fig. 3.** Dependence of optical density of  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2[\text{pmd}]\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  on pressure  $P$ , GPa: 1 – 0, 2 – 0.612, 3 – 1.471 at room temperature

**Fig. 4.** Dependence of the reduced quantity of  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2[\text{pmd}]\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  LS phase on pressure at room temperature: 1 – pressure increase, 2 – decrease

PACS: 74.72.-h

М.А. Оболенский, Р.В. Вовк, А.В. Бондаренко, А.В. Самойлов

ВЛИЯНИЕ ПЛОСКИХ ДЕФЕКТОВ И ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ  
НА ФЛУКТУАЦИОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ  
 $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ОПТИМАЛЬНОГО СОСТАВА

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина  
пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61077, Украина  
E-mail: Ruslan.V.Vovk@univer.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 1 декабря 2005 года

*Исследовано влияние границ двойникования и высокого гидростатического давления до 10 kbar на нормальную и флуктуационную проводимость (ФП) монокристаллов  $\text{YBaCuO}$ . Температурная зависимость избыточной парaproводимости вблизи  $T_c$  удовлетворительно описывается теоретической моделью Асламазова–Ларкина, а выше точки 3D–2D кроссовера показывает поведение, характерное для механизма рассеяния флуктуационных носителей Маки–Томпсона. Двойниковые границы являются эффективными центрами рассеяния нормальных и флуктуационных носителей. Полученные значения длины когерентности  $\xi_c(0)$  не испытывают существенного изменения с повышением давления, в то же время приложение гидростатического давления приводит к расширению области существования 3D-режима.*

Как известно, новый всплеск интереса к исследованию ФП слоистых кристаллов возник после открытия в 1986 г. высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в нестехиометрических оксидах, обладающих ярко выраженной анизотропией физических характеристик (см., напр., [1–3]). В отсутствие микроскопической теории ВТСП особое значение приобрели экспериментальные методы, позволяющие выявить те структурные параметры сверхпроводников, которые существенно влияют на их физические характеристики в нормальном и сверхпроводящем состояниях, поскольку это не только проясняет физическую природу ВТСП, но и позволяет определить возможные пути повышения критических параметров сверхпроводников. Одним из важнейших методов в этом аспекте является использование высоких давлений [1,2,4]. Следует, однако, отметить, что, несмотря на обширный экспериментальный материал, накопленный до настоящего времени, весьма ограниченное количество работ было посвящено именно исследованию влияния давления на ФП в соединениях системы 1–2–3 [1,2]. При этом большинство измерений было выполнено на керамических образцах [1]. Монокристаллы



YBaCuO исследовались только в работе [2] с использованием сильно сдвоенных образцов, обладающих высокой критической температурой  $T_c$  и аномально-высоким, по сравнению со стехиометрическими образцами, удельным электросопротивлением. Учитывая вышесказанное, в настоящей работе была поставлена цель изучения эволюции режима ФП в случае приложения давления к совершенным образцам монокристаллов YBaCuO оптимального состава с искусственно заданной системой однонаправленных двойниковых границ и различной геометрией протекания транспортного тока.

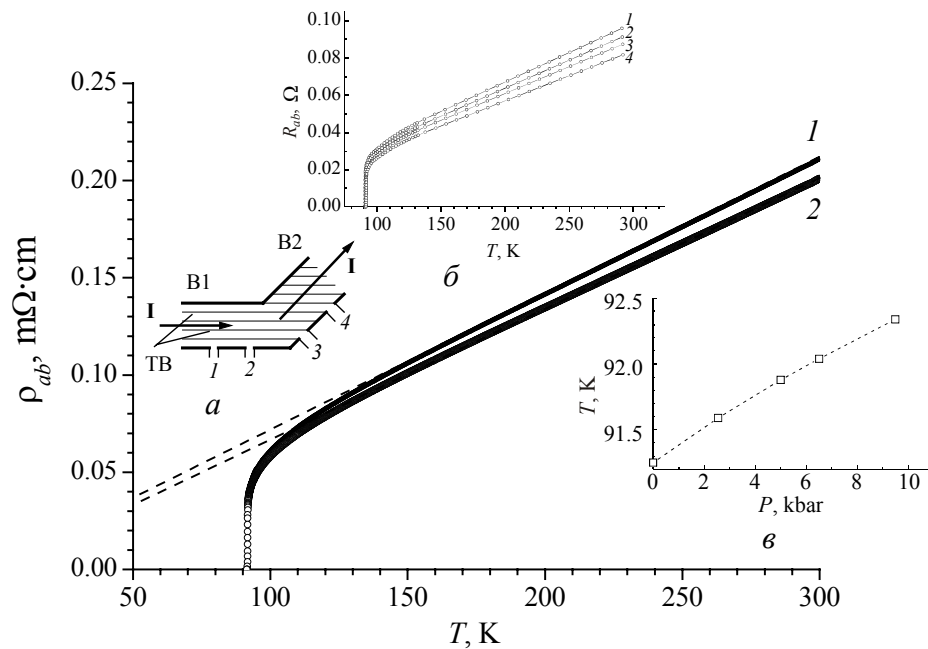
### Экспериментальные методики

Исследовано влияние высокого гидростатического давления до 10 kbar на проводимость в  $ab$ -плоскости совершенных монокристаллов  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $\delta < 0.15$ ,  $T_c \approx 92$  К,  $\Delta T_c \approx 0.3$  К и  $\rho_{ab}(300\text{ К}) \approx 200\text{ }\mu\Omega\cdot\text{см}$ ). ВТСП-монокристаллы соединений  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  выращивали по раствор-расплавной технологии в золотом тигле согласно методике, подробно описанной в [3]. Для проведения резистивных исследований отбирали кристаллы прямоугольной формы  $3 \times 0.5 \times 0.03\text{ мм}$ . Наименьший размер кристалла соответствовал  $c$ -оси. Электрические контакты создавали по стандартной 4-контактной схеме путем нанесения серебряной пасты на поверхность кристалла с последующим подсоединением серебряных проводников диаметром 0.05 мм и трехчасовым отжигом при температуре 200°C в атмосфере кислорода. Такая процедура позволяла получать переходное сопротивление контактов менее 1  $\Omega$  и проводить резистивные измерения при транспортных токах до 10 мА в  $ab$ -плоскости. Как известно, при насыщении кислородом в соединениях YBaCuO происходит тетраортоструктурный переход, который, в свою очередь, приводит к двойникованию кристалла, минимизирующего его упругую энергию. Для получения образцов с однонаправленными границами двойников из кристалла вырезали мостик шириной 0.2 мм и расстоянием между парами контактов 0.3 мм, как это схематически показано на вставке *a* к рис. 1. При этом геометрию эксперимента выбирали таким образом, чтобы вектор транспортного тока  $I$  был параллелен (мостик В1 – влияние двойников минимально) либо проходил под углом 45° (мостик В2 – влияние двойников максимально) к плоскостям двойникового (ТВ – twin boundary).

Гидростатическое давление создавали в мультипликаторе типа поршень–цилиндр [4]. Величину давления определяли с помощью манганинового манометра, температуру – медьконстантановой термопарой, вмонтированной в наружную поверхность камеры на уровне положения образца.

### Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены температурные зависимости удельного электросопротивления в  $ab$ -плоскости для двух частей мостика. На вставке *b* к рис. 1 показаны такие же зависимости для ориентации  $I \parallel \text{ТВ}$  ( $\alpha = 0^\circ$ ) при различных



**Рис. 1.** Температурные зависимости электросопротивления  $\rho_{ab}(T)$  для ориентаций транспортного тока под углами  $\alpha = 45^\circ$  (кривая 1) и  $\alpha = 0^\circ$  (кривая 2) относительно ТВ. Вставка *a* – схематическое изображение мостика для резистивных исследований; *б* – температурные зависимости  $R_{ab}(T)$  в *ab*-плоскости при различных давлениях  $P$ , kbar: 1 – 0, 2 – 2.5, 3 – 6.51, 4 – 9.5; *в* – барическая зависимость  $T_c(P)$ , полученная для указанных давлений

давлениях, а на вставке *в* – зависимости  $T_c(P)$ . Как следует из полученных результатов, по мере увеличения приложенного давления электросопротивление уменьшается, а  $T_c$  возрастает со скоростью  $dT_c/dP = 0.12$  K/kbar, что согласуется с литературными данными для образцов YBaCuO стехиометрического состава [1,4].

Из рис. 1 видно, что зависимости  $\rho_{ab}(T)$  являются во всех случаях металлическими, при этом электросопротивление в нормальном состоянии при ориентации  $\alpha = 0^\circ$  ( $\mathbf{I} \parallel \text{ТВ}$ ) примерно на 5% меньше, чем при  $\alpha = 45^\circ$ . Поскольку ориентация вектора  $\mathbf{I}$  относительно кристаллографических осей в обеих частях мостика одинакова, повышенное значение  $\rho_{ab}$  при  $\alpha = 45^\circ$  можно объяснить рассеянием носителей тока на ТВ. Длина свободного пробега электронов в монокристаллах оценивается равной  $0.1 \mu\text{m}$  [5], что на порядок меньше междвойникового расстояния. Поэтому максимальное повышение электросопротивления за счет рассеяния на ТВ может составлять 10%. Таким образом, полученное увеличение  $\rho_{ab}$  на 5% свидетельствует об эффективности рассеяния носителей тока на ТВ при высоких температурах.

При температуре ниже  $T \approx 150$  K происходит отклонение  $\rho_{ab}(T)$  вниз от линейной зависимости, что приводит к возникновению избыточной парапроводимости, по-видимому, в результате флуктуационного спаривания носителей. Флуктуационная поправка в проводимость обычно определяется равенством

$$\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0, \quad (1)$$

где  $\sigma_0$  – значение проводимости, найденное путем экстраполяции линейного участка  $\sigma = (A + B \cdot T)^{-1}$  к нулевому значению температуры;  $\sigma$  – экспериментальное значение проводимости в нормальном состоянии. Согласно существующим представлениям размерность электронной подсистемы слоистых сверхпроводников определяется соотношением между длиной когерентности  $\xi_c$  вдоль оси  $c$  и толщиной двумерного слоя  $d$ . В случае  $d < \xi_c$  взаимодействие между флуктуационными парами реализуется во всем объеме сверхпроводника (3D-режим), при  $d > \xi_c$  такое взаимодействие возможно только непосредственно в сверхпроводящих слоях (2D-режим). Основные теоретические модели, описывающие режим ФП в слоистых сверхпроводниках, были предложены Асламазовым–Ларкиным [6] и развиты в [7]. Согласно [7] температурная зависимость ФП дается уравнением

$$\Delta\sigma = \left[ \frac{e^2}{16\hbar d} \right] \varepsilon^{-1} \left\{ 1 + J\varepsilon^{-1} \right\}^{-1/2}, \quad (2)$$

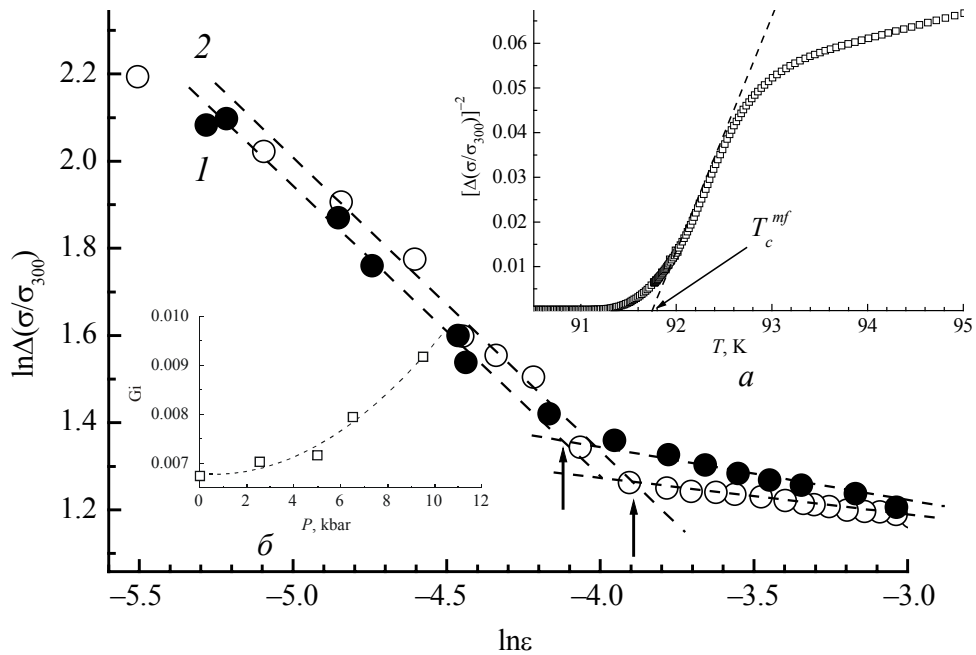
где  $\varepsilon = (T - T_c^{mf}) / T_c^{mf}$  – приведенная температура;  $T_c^{mf}$  – критическая температура в приближении среднего поля;  $J = [2\xi_c(0)/d]^2$  – постоянная межплоскостного спаривания. Вблизи  $T_c$  при  $\xi_c \gg d$  (3D-режим) это уравнение преобразуется в [6]:

$$\Delta\sigma_{3D} = \frac{e^2}{32\hbar\xi_c(0)} \varepsilon^{-1/2} \quad (3)$$

или вдали от  $T_c$  при  $\xi_c \ll d$  (2D-режим)

$$\Delta\sigma_{2D} = \frac{e^2}{16\hbar d} \varepsilon^{-1}. \quad (4)$$

Обычно при сравнении с экспериментальными данными  $\xi_c(0)$ ,  $d$  и  $T_c$  в уравнениях (2)–(4) являются подгоночными параметрами. В нашем случае  $T_c^{mf}$  определяли по точке пересечения с осью температур прямой, соответствующей экстраполяции линейного участка зависимости  $\Delta\sigma^{-2}(T)$ , как это было предложено в [8,9] и показано на вставке *a* к рис. 2 для случая нулевого давления. Считается [8,9], что отклонение экспериментальных точек от линейной зависимости при увеличении температуры характеризует изменение размерности сверхпроводящей подсистемы (2D–3D кроссовер). Как видно из рисунка, при переходе через точку 2D–3D кроссовера экспериментальные точки отклоняются вправо от экстраполяционной прямой. Согласно [8] это может служить указанием на существование в образце ФП-режима, впервые обоснованного в теоретической работе Маки–Томпсона [10], который предполагает доминирование процессов рассеяния флуктуационных куперовских пар на нормальных носителях и высокую степень совершенства исследуемого образца.



**Рис. 2.** Зависимости  $\ln\Delta(\sigma/\sigma_{300})$ – $\ln\varepsilon$  для ориентаций транспортного тока под углами  $\alpha = 45^\circ$  (кривая 1) и  $\alpha = 0^\circ$  (кривая 2) относительно ТВ. Стрелочками показаны точки 2D–3D кроссовера. Вставка *a* – методика определения  $T_c^{mf}$  на зависимостях  $\Delta(\sigma/\sigma_{300})^{-2}$ – $T$ ; *б* – барическая зависимость критерия Гинзбурга  $Gi(P)$ , полученная для давлений 0; 2.5; 5; 6.51 и 9.5 kbar

Действительно, как видно из рис. 2, на котором показаны температурные зависимости  $\Delta\sigma(T)$  в координатах  $\ln\Delta\sigma(\ln\varepsilon)$ , вблизи  $T_c$  эти зависимости хорошо аппроксимируются уравнением (3) при показателе степени, близком к  $-1/2$ . Это свидетельствует о трехмерном характере флуктуационной сверхпроводимости в указанном температурном интервале. Однако выше температуры 2D–3D кроссовера не наблюдается ожидаемого перехода к зависимости вида (4) с показателем степени  $-1$ , характерные значения которого составили величину, близкую к  $-1/4$ . Это служит еще одним подтверждением существования в образце 2D-режима МТ-типа на данном температурном интервале. Как было показано в [9], в этом случае 2D–3D (МТ–АЛ) кроссовер описывается уравнением

$$\xi_c(0)\varepsilon_0^{-1/2} = d. \quad (5)$$

Определяя значение  $\varepsilon_0$  в точке кроссовера и используя литературные данные о зависимости  $T_c$  и межплоскостного расстояния от  $\delta$  [11], можно вычислить значения  $\xi_c(0)$ . Значения длины когерентности  $\xi_c(0)$ , рассчитанные согласно (5), составляют величину  $1.7 \pm 0.3 \text{ \AA}$  и  $1.5 \pm 0.3 \text{ \AA}$  для случаев  $\alpha = 0^\circ$  и  $\alpha = 45^\circ$  соответственно. Таким образом, разница при определении  $\xi_c(0)$  этим методом составляет около 12%. Очевидно, определенный вклад в такой разброс параметров может вносить некоторая некорректность при нахождении флуктуационных величин резистивными методами с учетом возможных ма-

лых включений другой фазы или наличия прочих неоднородностей даже в случае кристаллов с высокой  $T_c$ . Однако, принимая во внимание специфику геометрии эксперимента и сделанный ранее вывод об эффективности рассеяния нормальных носителей на ТВ в области линейного хода зависимостей  $\rho(T)$ , можно предположить, что и в области реализации ФП влияние ТВ на процессы формирования флуктуационных куперовских пар также играет заметную роль. В этом аспекте показательно сравнение полученных результатов с данными измерений магнитной восприимчивости [3], при которых определялся диамагнитный вклад области с высокой  $T_c$ , пропорциональный объемному содержанию этой фазы. Значения длины когерентности, полученные в указанных экспериментах, составили  $\xi_c = 2.3 \pm 0.5 \text{ \AA}$ , что более близко к величине  $\xi_c$ , наблюдавшейся при ориентации  $\mathbf{I} \parallel \text{ТВ}$ .

Вопрос влияния структурных дефектов на процессы формирования флуктуационных куперовских пар исследовался в работе [9] для случая YBaCuO-пленок. Было показано, что дефекты могут существенно препятствовать этим процессам, в результате удлиняя область линейной зависимости  $\rho_{ab}(T)$ , а также смещая по температуре точку  $3D-2D$  кроссовера, что наблюдалось и в нашем случае (рис. 2).

Полученные данные также позволяют проанализировать влияние давления на относительную протяженность трехмерного флуктуационного региона, обычно характеризующую посредством критерия Гинзбурга в теории среднего поля. Согласно [2] число Гинзбурга может быть вычислено как  $Gi = (T_{2D-3D} - T_c^{mf}) / T_c^{mf}$ , где  $T_{2D-3D}$  – температура  $2D-3D$  кроссовера. Результаты расчетов показаны на вставке б к рис. 2. Видно, что, как и в случае [2],  $Gi$  возрастает с увеличением давления, что в свою очередь, означает расширение области реализации  $3D$ -режима. В то же время полученные из наших данных значения длины когерентности при различных давлениях  $\xi_c = 1.8 \pm 0.5 \text{ \AA}$  несущественно изменяются с ростом давления. Этот факт представляется закономерным, если принять во внимание слабую чувствительность  $T_c$  и других сверхпроводящих характеристик к давлению вдоль направления, перпендикулярного базисной плоскости в YBaCuO [1,2].

### Выводы

1. Увеличение электросопротивления на линейном участке зависимостей  $\rho(T)$  в случае протекания транспортного тока под углом  $\alpha = 45^\circ$  относительно ТВ по сравнению с  $\mathbf{I} \parallel \text{ТВ}$  свидетельствует об эффективности рассеяния нормальных носителей на ТВ.

2. Зависимости избыточной проводимости  $\Delta\sigma(T)$  вблизи  $T_c$  удовлетворительно описываются теоретической моделью Асламазова–Ларкина, а выше точки  $3D-2D$  кроссовера демонстрируют поведение, характерное для механизма рассеяния флуктуационных носителей Маки–Томпсона. Наличие в кристаллах ТВ может способствовать усилению процессов распаривания флуктуационных носите-

лей, тем самым удлиняя область линейной зависимости  $\rho(T)$  в  $ab$ -плоскости и смещая точку  $2D-3D$  кроссовера.

3. Длина когерентности перпендикулярно  $ab$ -плоскости  $\xi_c(0)$  несущественно изменяется с ростом давления, при этом приложение высокого давления, как и в случае монокристаллов с повышенными значениями удельного сопротивления, приводит к расширению области существования  $3D$ -режима.

1. H.A. Borges, M.A. Continentino, Solid State Commun. **80**, 197 (1991).
2. L. Mendonca Ferreira, P. Pureur, H.A. Borges, P. Lejay, Phys. Rev. **B69**, 212505 (2004).
3. M.A. Obolenskii, A.V. Bondarenko, V.I. Beletskii, V.N. Morgun, V.N. Popov, N.N. Chebotaev, I.V. Svehkarev, A.S. Panfilov, A.A. Smirnov, O.A. Mironov, S.V. Chistyakov, I.Yu. Skrivlev, ФНТ **16**, 574 (1990).
4. D.D. Balla, A.V. Bondarenko, R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Prodan, Low Temp. Phys. **23**, 777 (1997).
5. P.-H. Hor et al., Physica **C185-189**, 2311 (1991).
6. Л.Г. Асламазов, А.И. Ларкин, ФТТ **10**, 1104 (1968).
7. А.А. Варламов, Д.В. Ливанов, ЖЭТФ **98**, 584 (1990).
8. B. Oh, K. Char, A.D. Kent, M. Naito, M.R. Beasley, T.H. Geballe, R.H. Hammond, A. Kapitulnik, J.M. Graybeal, Phys. Rev. **B37**, 7861 (1988).
9. А.Л. Соловьев, В.М. Дмитриев, В.Н. Светлов, В.Б. Степанов, ФНТ **29**, 1281 (2003).
10. J.B. Bieri, K. Maki, R.S. Thompson, Phys. Rev. **B44**, 4709 (1991).
11. И.В. Александров, А.Ф. Гончаров, С.М. Стишов, Письма в ЖЭТФ **47**, 357 (1988).

M.A. Obolenskii, R.V. Vovk, A.V. Bondarenko, A.V. Samoilov

## EFFECT OF TWIN BOUNDARIES AND HIGH PRESSURE ON FLUCTUATION CONDUCTIVITY OF OPTIMALLY DOPED $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ SINGLE CRYSTALS

Effect of twin boundaries and high pressure up to 10 kbar on normal and fluctuation conductivity of  $YBaCuO$  single crystals is investigated. Temperature dependence of fluctuation conductivity near-by  $T_c$  is satisfactorily described by the Aslamazov–Larkin theoretical model. Above the point of  $3D-2D$  crossover the fluctuation conductivity shows the behavior described by the Maki–Thompson theoretical model. Twin boundaries are the effective dispersion centers of normal and fluctuation carriers. The got values of coherent length  $\xi_c(0)$  do not show a substantial change with pressure, at the same time under hydrostatic pressure the width of the  $3D$  fluctuation region increases.

**Fig. 1.** Temperature dependences of electrical resistivity of the crystal  $\rho_{ab}(T)$  for angle between transport current and twin boundaries  $\alpha = 45^\circ$  (curve 1) and  $\alpha = 0^\circ$  (curve 2). Insert  $a$  – diagrammatic representation of bridge for resistive researches;  $\delta$  – temperature dependences  $R_{ab}(T)$  in  $ab$ -plane for different pressures  $P$ , kbar: 1 – 0, 2 – 2.5, 3 – 6.51, 4 – 9.5;  $\delta$  – baric dependence  $T_c(P)$  for the mentioned pressures

**Fig. 2.** Dependences of  $\ln\Delta(\sigma/\sigma_{300})-\ln\varepsilon$  for angle between transport current and twin boundaries  $\alpha = 45^\circ$  (curve 1) and  $\alpha = 0^\circ$  (curve 2). Arrows show the points of 2D–3D crossover. Insert *a* – method of the  $T_c^{mf}$  determination on dependences  $\Delta(\sigma/\sigma_{300})^{-2}-T$ ; *b* – baric dependence of the Ginzburg criterion  $G_t(P)$  for pressures of 0; 2.5; 5; 6.51 and 9.5 kbar

PACS: 81.40.Vw, 64.70.Dv, 64.70.Kb

В.З. Туркевич, А.Г. Гаран

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ Al–Ni–C ПРИ ДАВЛЕНИИ 6 GPa

Институт сверхтвердых материалов НАН Украины  
ул. Автозаводская, 2, г. Киев, 04074, Украина

Статья поступила в редакцию 28 ноября 2005 года

*В рамках феноменологической термодинамики выполнен расчет и построена диаграмма плавкости системы Al–Ni–C при давлении 6 GPa. Для нахождения неизвестных параметров в моделях фаз, конкурирующих при высоких давлениях, использованы отдельные экспериментальные результаты изучения фазовых равновесий. Установлено, что при давлении 6 GPa диаграмма плавкости системы Al–Ni–C в целом сохраняет топологию, характерную для атмосферного давления. Минимальная температура кристаллизации алмаза при 6 GPa обеспечивается в сечении C (10 at.% Al, 90 at.% Ni), проходящем через точку тройной эвтектики  $L \rightleftharpoons \gamma + \gamma' + C$  (1430 K).*

### Введение

Введение алюминия в многокомпонентные системы, применяемые для синтеза алмаза, позволяет изменять габитус и цвет кристаллов алмаза, оказывает влияние на скорости его зародышеобразования и роста [1–3]. При этом в качестве основных составляющих сплава-растворителя используют железо, никель,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ , сплавы системы Ni–Mn. Интенсифицирующее воздействие алюминий оказывает и на процесс совершенствования кристаллической структуры при графитации углеродных материалов [1].

Диаграмма состояния системы Ni–C при высоких давлениях относится к числу наиболее изученных. Она была построена экспериментально [4] и рассчитана в результате термодинамического анализа [5,6]. Сведения о диаграмме состояния системы Al–C приведены в [7,8]. В недавней работе [9] выполнено экспериментальное изучение и термодинамически рассчитана фазовая диаграмма системы Al–C при 8 GPa. Диаграмма состояния тройной системы Al–Ni–C построена только при атмосферном давлении [10].

Наличие тройной эвтектики с участием углерода на диаграмме системы Al–Ni–C при атмосферном давлении позволяет предположить, что при высоких давлениях в системе будет стабилизироваться равновесие алмаза с



расплавом при температурах, превышающих температуру тройной эвтектики. Это позволит осуществить кристаллизацию алмаза из раствора в расплаве при относительно невысоких температурах, меньших, чем в двойной системе Ni–C. Вместе с тем высокие давления могут расширить область первичной кристаллизации карбида  $Al_4C_3$  как одной из наиболее плотных фаз системы, что существенно сузит область концентраций, в которой возможен синтез алмаза.

В настоящей работе выполнен термодинамический расчет диаграммы состояния системы Al–Ni–C при давлении 6 ГПа.

### Термодинамические модели и параметры

Для расчета фазовых равновесий в системе Al–Ni–C при атмосферном давлении использованы данные о термодинамике фаз, опубликованные в [10]. Термодинамический потенциал жидкой фазы описан в приближении регулярных растворов:

$${}^0G_m^L = x_{Al} {}^0G_{Al}^L + x_C {}^0G_C^L + x_{Ni} {}^0G_{Ni}^L + RT(x_{Al} \ln x_{Al} + x_C \ln x_C + x_{Ni} \ln x_{Ni}) + \\ + x_{Al}x_C L_{Al,C}^L + x_{Al}x_{Ni} L_{Al,Ni}^L + x_Cx_{Ni} L_{C,Ni}^L + x_{Al}x_Cx_{Ni} L_{Al,C,Ni}^L, \quad (1)$$

где  ${}^0G_{Al}^L$ ,  ${}^0G_C^L$ ,  ${}^0G_{Ni}^L$  – мольные энергии Гиббса соответственно алюминия, углерода и никеля в жидком состоянии;  $x_{Al}$ ,  $x_C$ ,  $x_{Ni}$  – мольные концентрации алюминия, углерода и никеля;  $L_{Al,C}^L$ ,  $L_{Al,Ni}^L$ ,  $L_{C,Ni}^L$ ,  $L_{Al,C,Ni}^L$  – параметры взаимодействия Al, C и Ni в расплаве соответственно двойных систем Al–C, Al–Ni, Ni–C и тройной системы Al–Ni–C.

ГЦК-твердые растворы на основе никеля были описаны с помощью модели с двумя подрешетками

$$G_m^\gamma = y_{Al}^1 y_{Va}^2 {}^0G_{Al:Va}^\gamma + y_{Ni}^1 y_{Va}^2 {}^0G_{Ni:Va}^\gamma + y_{Al}^1 y_C^2 {}^0G_{Al:C}^\gamma + y_{Ni}^1 y_C^2 {}^0G_{Ni:C}^\gamma + \\ + RT(y_{Al}^1 \ln y_{Al}^1 + y_{Ni}^1 \ln y_{Ni}^1 + y_C^2 \ln y_C^2 + y_{Al}^1 \ln y_{Al}^1) + \\ + y_{Al}^1 y_{Ni}^1 y_{Va}^2 \sum_v {}^vL_{Al,Ni:Va}^\gamma (y_{Al}^1 - y_{Ni}^1)^v + y_{Al}^1 y_{Ni}^1 y_C^2 \sum_v {}^vL_{Al,Ni:C}^\gamma (y_{Al}^1 - y_{Ni}^1)^v + \\ + y_{Al}^1 y_C^2 y_{Va}^2 \sum_v {}^vL_{Al:C,Va}^\gamma (y_C^2 - y_{Va}^2)^v + y_{Ni}^1 y_C^2 y_{Va}^2 \sum_v {}^vL_{Ni:C,Va}^\gamma (y_C^2 - y_{Va}^2)^v, \quad (2)$$

в которой для выражения концентраций в подрешетках  $y_i^k$  использованы следующие выражения, связывающие их с обычными атомными концентрациями  $x_i$ :

$$y_C^2 = \frac{x_C}{1-x_C}, \quad y_{Va}^2 = 1 - y_C^2, \quad y_{Ni}^1 = \frac{x_{Ni}}{1-x_C}, \quad y_{Al}^1 = 1 - y_{Ni}^1, \quad (3)$$

где  ${}^0G_{i:Va}$  – свободная энергия Гиббса чистого вещества;  ${}^0G_{i:C}$  – свободная энергия вещества  $i$ , у которого все октаэдрические поры заняты атомами углерода;  $L_{i,j:k}$  или  $L_{i,j,k}$  – параметры взаимодействия между различными атомами в одной и той же подрешетке.

При описании ОЦК-структуры  $\beta$ -фазы (твёрдый раствор на основе NiAl) применена модель с тремя подрешетками, предусматривающая расчет концентраций следующим образом:

$$y_C^3 = \frac{x_C}{1-x_C}, \quad y_{Va}^3 = 1-y_C^3, \quad y_{Al} = \frac{x_{Al}}{1-x_C}. \quad (4)$$

При  $y_{Al} > 0.5$

$$y_{Al}^2 = \frac{y_{Al}-0.5}{0.5}, \quad y_{Ni}^2 = 1-y_{Al}^2, \quad y_{Al}^1 \rightarrow 1, \quad y_{Ni}^1 \rightarrow 0;$$

при  $y_{Al} < 0.5$

$$y_{Al}^2 \rightarrow 1, \quad y_{Ni}^2 \rightarrow 0, \quad y_{Al}^1 = \frac{y_{Al}}{0.5}, \quad y_{Ni}^1 = 1-y_{Al}^1.$$

Концентрационная зависимость свободной энергии Гиббса  $\beta$ -фазы имела такой вид:

$$\begin{aligned} G_m^\beta = & y_{Al}^1 y_{Al}^2 y_C^3 {}^0G_{Al:Al:C}^\beta + y_{Al}^1 y_{Al}^2 y_{Va}^3 {}^0G_{Al:Al:Va}^\beta + y_{Al}^1 y_{Ni}^2 y_C^3 {}^0G_{Al:Ni:C}^\beta + \\ & + y_{Al}^1 y_{Ni}^2 y_{Va}^3 {}^0G_{Al:Ni:Va}^\beta + y_{Ni}^1 y_{Al}^2 y_C^3 {}^0G_{Ni:Al:C}^\beta + y_{Ni}^1 y_{Al}^2 y_{Va}^3 {}^0G_{Ni:Al:Va}^\beta + \\ & + y_{Ni}^1 y_{Ni}^2 y_C^3 {}^0G_{Ni:Ni:C}^\beta + y_{Ni}^1 y_{Ni}^2 y_{Va}^3 {}^0G_{Ni:Ni:Va}^\beta + 0.5RT \left( y_{Al}^1 \ln y_{Al}^1 + y_{Ni}^1 \ln y_{Ni}^1 + \right. \\ & \left. + y_{Al}^2 \ln y_{Al}^2 + y_{Ni}^2 \ln y_{Ni}^2 \right) + 3RT \left( y_C^3 \ln y_C^3 + y_{Va}^3 \ln y_{Va}^3 \right) + \\ & + y_{Al}^1 y_{Ni}^1 y_{Al}^2 y_C^3 L_{Al,Ni:Al:C}^\beta + y_{Al}^1 y_{Ni}^1 y_{Al}^2 y_{Va}^3 L_{Al,Ni:Al:Va}^\beta + y_{Al}^1 y_{Ni}^1 y_{Ni}^2 y_C^3 L_{Al,Ni:Ni:C}^\beta + \\ & + y_{Al}^1 y_{Ni}^1 y_{Ni}^2 y_{Va}^3 L_{Al,Ni:Ni:Va}^\beta + y_{Al}^1 y_{Al}^2 y_{Ni}^2 y_C^3 L_{Al:Al,Ni:C}^\beta + y_{Al}^1 y_{Al}^2 y_{Ni}^2 y_{Va}^3 L_{Al:Al,Ni:Va}^\beta + \\ & + y_{Ni}^1 y_{Al}^2 y_{Ni}^2 y_C^3 L_{Ni:Al,Ni:C}^\beta + y_{Ni}^1 y_{Al}^2 y_{Ni}^2 y_{Va}^3 L_{Ni:Al,Ni:Va}^\beta + y_{Al}^1 y_{Al}^2 y_C^3 y_{Va}^3 L_{Al:Al:C, Va}^\beta + \\ & + y_{Al}^1 y_{Ni}^2 y_C^3 y_{Va}^3 L_{Al:Ni:C, Va}^\beta + y_{Ni}^1 y_{Al}^2 y_C^3 y_{Va}^3 L_{Ni:Al:C, Va}^\beta + y_{Ni}^1 y_{Ni}^2 y_C^3 y_{Va}^3 L_{Ni:Ni:C, Va}^\beta, \quad (5) \end{aligned}$$

где  ${}^0G_{i,j:k}$  – энергия Гиббса гипотетического вещества со стехиометрией  $i_{0.5}j_{0.5}k_{0.5}$ . Параметры взаимодействия  $L_{i,j:k,l}$  так же, как и для жидкой и  $\gamma$ -фаз, выражаются полиномами Редлиха–Кистера:

$$L_{i,j:k,l} = {}^0L_{i,j:k,l} + \left( y_i^1 - y_j^1 \right) L_{i,j,k,l}. \quad (6)$$

Аналогичный вид имеют концентрационные зависимости для  $L_{i:k,j,l}$  и  $L_{i:k,l,j}$ .

Вследствие низкой взаимной растворимости кристаллические алюминий, графит, алмаз, карбид  $\text{Al}_4\text{C}_3$  и интерметаллиды  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ ,  $\text{NiAl}_3$  описаны как фазы постоянного состава.

Двойные карбиды в системе  $\text{Al-Ni-C}$  отсутствуют.

Высокие давления вызывают увеличение энергии Гиббса каждой фазы на величину  $\int_0^P V_m^\Phi dp$ , где  $V_m^\Phi$  – мольный объем фазы со структурой  $\Phi$ . Для рас-

четов, выполненных в настоящей работе, использована модель Мурнагана, предполагающая линейную зависимость модуля всестороннего сжатия от давления. Объемный коэффициент термического расширения фазы рассматривается как линейная функция температуры. Такое приближение было использовано в [11] для описания барической зависимости термодинамического потенциала Гиббса графита и алмаза, а в работе [12] – для никеля.

Мольный объем кристаллического алюминия ( $9.99 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ ), модуль всестороннего сжатия (72.6 GPa) и его производная по давлению (4.85) взяты из [13]. Обработка значений, опубликованных в [14], позволила определить температурную зависимость коэффициента термического расширения ГЦК-алюминия –  $(59.6553 + 0.02961T) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Сведения об изменении объема алюминия при плавлении ( $0.724 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ ) и наклон кривой плавления ( $dT/dp = 65 \text{ K/GPa}$ ) почерпнуты из [15]. Эти данные использованы для определения коэффициента термического расширения жидкого алюминия ( $72 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Расчет выполнен в предположении о равенстве модулей всестороннего сжатия кристаллической и жидкой фаз.

Мольный объем карбида  $\text{Al}_4\text{C}_3$  ( $48.425 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ ) принят на основании данных [8]. Значения коэффициента термического расширения и модуля сжатия  $\text{Al}_4\text{C}_3$  в литературе не приводятся. Для карбидов  $\text{B}_4\text{C}$  и  $\text{SiC}$  коэффициент объемного термического расширения находится в пределах  $(12-18) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  в зависимости от температуры [14]. В связи с этим для настоящих расчетов, выполненных при высоких температурах, было принято значение  $\alpha_{\text{Al}_4\text{C}_3} = 18 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Величина модуля сжатия  $B_{\text{Al}_4\text{C}_3} = 142 \text{ GPa}$  использована на основании любезно предоставленных д-ром В.Л. Соложенко неопубликованных результатов измерений.

По данным о рентгеновской плотности, которые приведены в Powder Diffraction File, выпущенном международным центром дифракционных данных в 1997 г., рассчитаны значения объемов интерметаллидов,  $\text{m}^3/\text{g-at}$ :  $V_{\text{Ni}_3\text{Al}} = 7.055 \cdot 10^{-6}$ ,  $V_{\text{NiAl}_3} = 8.766 \cdot 10^{-6}$ ,  $V_{\text{Ni}_2\text{Al}_3} = 8.277 \cdot 10^{-6}$ ,  $V_{\text{NiAl}} = 7.25 \cdot 10^{-6}$ . Значения коэффициентов сжимаемости и термического расширения для перечисленных интерметаллидов из-за отсутствия данных в расчет не вводились, что эквивалентно предположению о равенстве этих величин для кристаллической и жидкой фаз.

Объем жидкой фазы был рассчитан по формуле

$$V_m^L = x_{Al}V_{Al}^L + x_CV_C^L + x_{Ni}^L + \Delta V_{Al,C}^{mix}x_{Al}x_C + \Delta V_{Al,Ni}^{mix}x_{Al}x_{Ni} + \Delta V_{Ni,C}^{mix}x_{Ni}x_C, \quad (7)$$

в которой значения объемов смешения (в  $\text{m}^3/\text{g-at}$ )  $\Delta V_{Al,C}^{mix} = -11 \cdot 10^{-6}$ ,  $\Delta V_{Ni,C}^{mix} = -2.8 \cdot 10^{-6}$  взяты из работ [9,12], а значение  $\Delta V_{Al,Ni}^{mix} = -4 \cdot 10^{-6}$  найдено с помощью решения обратной задачи на основе данных о фазовых равновесиях при высоких давлениях, экспериментально установленных в настоящей работе по методике, описанной в [9]. Для такого расчета использована следующая информация: при 6 GPa температура эвтектического равновесия  $L \rightleftharpoons \gamma + \text{Ni}_3\text{Al}$  составляет 1650 K.

### Основные результаты

Диаграмма состояния системы Al–Ni, рассчитанная при 0.1 МПа и 6 GPa, представлена на рис. 1. В целом топология диаграммы плавкости системы Al–Ni при высоких давлениях наследует топологию диаграммы при атмосферном давлении. Штриховыми линиями на рис. 1,б изображены ликвидусы интерметаллидов  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  и  $\text{NiAl}_3$ . Эти фазы имеют молярные объемы, незначительно отстоящие от прямой линии, соединяющей молярные объемы никеля и алюминия, в то время как молярные объемы  $\text{NiAl}$  и  $\text{Ni}_3\text{Al}$  характеризуются значительными отрицательными отклонениями от аддитивного поведения. Поскольку высокие давления дестабилизируют фазы с относительно большими молярными объемами,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  и  $\text{NiAl}_3$  утрачивают стабильные равновесия с жидкостью.

На рис. 2 показана проекция поверхности ликвидус диаграммы состояния тройной системы Al–Ni–C при давлении 6 GPa, а на рис. 3 – схема неинвариантных реакций этой системы. Штриховыми линиями на рис. 2 изображена проекция поверхности ликвидус при атмосферном давлении [10]. В сечении C (50 at.% Ni, 50 at.% Al) располагается максимум на монвариантной линии, соединяющей две точки неинвариантных перитектических равновесий:

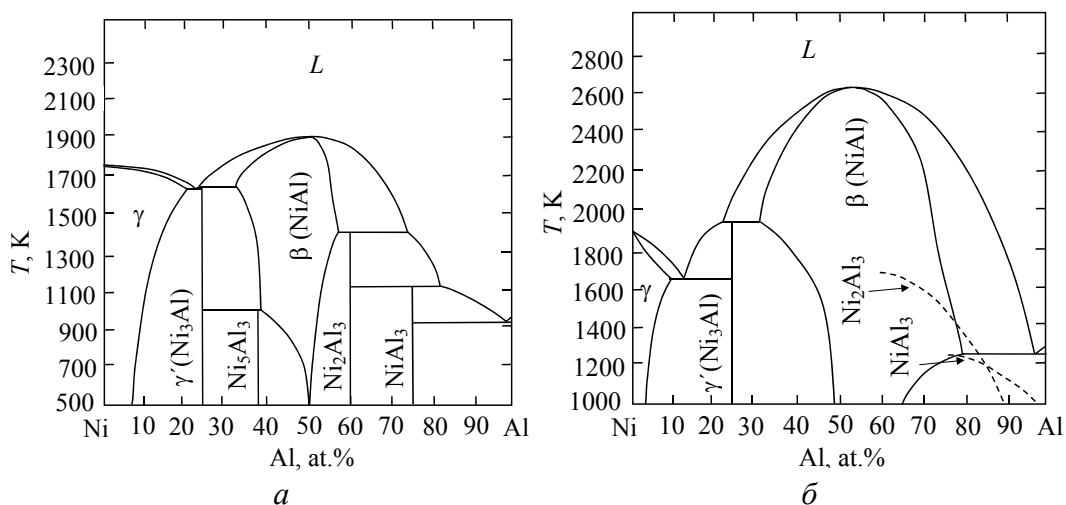
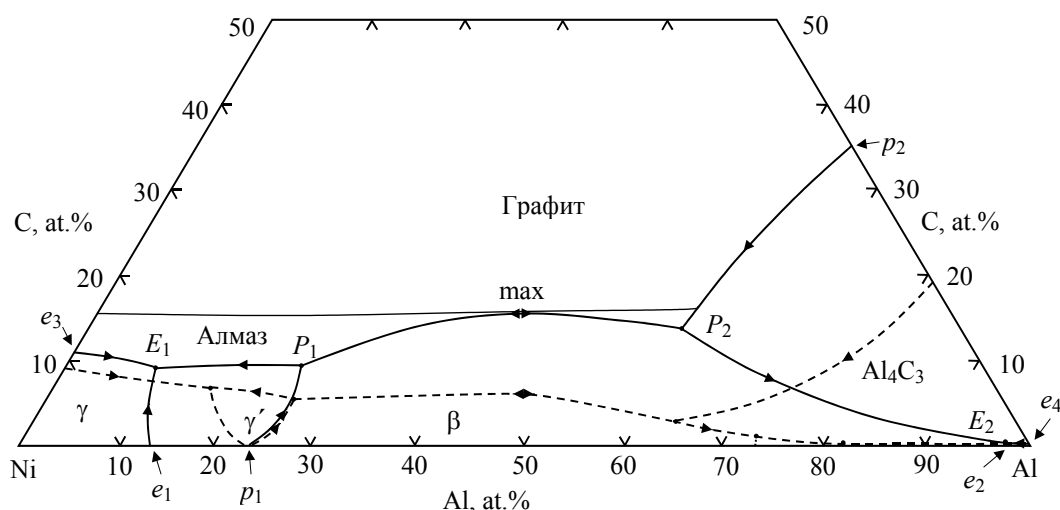


Рис. 1. Диаграмма плавкости системы Al–Ni при 0.1 МПа [10] (а) и 6 GPa (б)



**Рис. 2.** Проекция поверхности ликвидус диаграммы состояния системы Al–Ni–C при 0.1 МПа [10] (---) и 6 GPa (—)

Ni–C	Ni–NiAl	Ni–NiAl–C	NiAl–C	NiAl–Al–C	NiAl–Al	Al–C
						2470   $p_2$ $L + C \rightleftharpoons Al_4C_3$
			2000   max $L \rightleftharpoons \beta + C$			
	1920   $p_1$ $L + \beta \rightleftharpoons \gamma'$			1900   $P_2$ $L + Al_4C_3 \rightleftharpoons \beta + C$		
		1900   $P_1$ $L + \beta \rightleftharpoons \gamma' + C$				
	1660   $e_1$ $L \rightleftharpoons \gamma + \gamma'$				1248   $e_2$ $L \rightleftharpoons \beta + Al$	
1620   $e_3$ $L \rightleftharpoons \gamma + C$						1250   $e_4$ $L \rightleftharpoons Al_4C_3 + Al$
		1430   $E_1$ $L \rightleftharpoons \gamma + \gamma' + C$		1245   $E_2$ $L \rightleftharpoons \beta + Al_4C_3 + Al$		

**Рис. 3.** Схема невариантных реакций в системе Al–Ni–C при 6 GPa

$P_1$  ( $L + \beta \rightleftharpoons \gamma' + C$ , 1900 K) и  $P_2$  ( $L + Al_4C_3 \rightleftharpoons \beta + C$ , 1900 K). Система Al–Ni–C при 6 GPa характеризуется наличием еще двух невариантных эвтектических равновесий:  $E_1$  ( $L \rightleftharpoons \gamma + \gamma' + C$ , 1430 K) и  $E_2$  ( $L \rightleftharpoons \beta + Al_4C_3 + Al$ , 1245 K). Область стабильного равновесия алмаза с расплавом, обеспечивающая необходимые условия для кристаллизации алмаза из раствора в расплаве, при давлении 6 GPa простирается от двойной системы Ni–C до моновариантной линии  $L + C \rightleftharpoons Al_4C_3$ . Минимальная температура кристаллизации алмаза при 6 GPa обеспечивается в сечении C (10 at.% Al, 90 at.% Ni), проходящем через точку тройной эвтектики  $L \rightleftharpoons \gamma + \gamma' + C$  (1430 K).

Из-за значительных отрицательных отклонений объемов интерметаллидов NiAl и Ni<sub>3</sub>Al от закона Вегарда высокие давления вызывают расширение области их первичной кристаллизации в большей мере, чем области образования карбида Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. Относительно невысокая температура углеродсодержащей тройной эвтектики  $E_1$  ( $L \rightleftharpoons \gamma + \gamma' + C$ ) – 1430 К при 6 ГПа – предоставляет возможность обеспечить «мягкие» термодинамические условия для кристаллизации алмаза из раствора в расплаве системы Al–Ni–C в случае использования в качестве растворителя сплава, содержащего 90 at.% Ni и 10 at.% Al. С увеличением концентрации алюминия вдоль моновариантной линии  $L \rightleftharpoons \gamma' + C$  наблюдается резкое повышение температуры (от 1430 до 1900 К) и соответствующий рост минимальной температуры получения алмаза.

### Выводы

Таким образом, в настоящей работе выполнен термодинамический расчет диаграммы плавкости системы Al–Ni–C при 6 ГПа и установлено, что диаграмма в целом сохраняет топологию, характерную для атмосферного давления. Наложение давлений вызывает расширение областей первичной кристаллизации интерметаллидов и появление области стабильного равновесия расплава с алмазом. Введение в состав растворителя для синтеза алмаза более 40 at.% алюминия нецелесообразно, поскольку при таких концентрациях происходит существенное увеличение минимальной температуры синтеза алмаза, «выклинивание» области его первичной кристаллизации, которая при 60 at.% Al сменяется областью кристаллизации карбида Al<sub>3</sub>C<sub>3</sub>. Кроме того, высокие давления дестабилизируют интерметаллиды Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> и NiAl<sub>3</sub>. Имея относительно большие молярные объемы, они утрачивают стабильные равновесия с жидкостью.

1. В.И. Костиков, Н.Н. Шипков, Я.А. Калашиников и др., Графитизация и алмазообразование, Металлургия, Москва (1991).
2. Г.Н. Безруков, В.П. Бутузов, М.Н. Самойлович, Синтетический алмаз, Недра, Москва (1976).
3. A. Shulzhenko, A. Getman, Pat. 128463 Great Britain, IC C 01 B 31/06 (1972).
4. H.M. Strong, R.E. Hanneman, J. Chem. Phys. **46**, 3668 (1967).
5. Т.П. Ершова, Д.С. Каменецкая, Л.П. Ильина, Изв. АН СССР, Металлы № 4, 201 (1981).
6. G. Muncke, in: The properties of diamond, J.F. Field (ed.), Academ. Press, London (1979), p. 473–497.
7. М. Хансен, К. Андерко, Структура двойных сплавов, Металлургиздат, Москва (1962).
8. J.C. Shuster, J. Phase Equilibria **12**, 546 (1991).
9. В.З. Туркевич, О.Г. Кулик, А.Г. Гаран, И.А. Петруша, А.Н. Луценко, А.Н. Ващенко, Сверхтв. материалы № 4, 29 (2004).

10. H. Ohtani, M. Yamano, M. Hasebe, Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry **28**, 177 (2004).
11. P. Gustafson, Carbon **24**, 169 (1986).
12. В.З. Туркевич, ФТВД **5**, № 1, 11 (1995).
13. J. Hama, K. Suito, J. Phys.: Condensed Matter **8**, 67 (1996).
14. Таблицы физических величин. Справочник, И.К. Кикоин (ред.), Атомиздат, Москва (1976).
15. В.Ю. Тонков, Фазовые превращения соединений при высоком давлении. Справочник, Металлургия, Москва (1988).

V.Z. Turkevich, A.G. Garan

### THERMODYNAMIC CALCULATION OF PHASE DIAGRAM FOR THE Al–Ni–C SYSTEM AT A PRESSURE OF 6 GPa

Melting diagram of the Al–Ni–C system at a pressure of 6 GPa has been calculated in the frame of phenomenological thermodynamics models. The experimental results have been used to define the unknown parameters in models of the phases that compete at high pressures. It has been found that at a pressure of 6 GPa the Al–Ni–C system melting diagram has generally the same topology as at ambient pressure. Minimum temperature of diamond crystallization at 6 GPa is 1430 K. These  $p, T$ -parameters of the crystallization process can be realized in the section C (10 at.% Al, 90 at.% Ni) which passes through the point of  $L \leftrightarrow \gamma + \gamma' + C$  eutectic.

**Fig. 1.** Melting diagram of the Al–Ni system at 0.1 MPa [10] (*a*) and 6 GPa (*b*)

**Fig. 2.** Liquidus surface projection of the Al–Ni–C system at 0.1 MPa [10] (---) and 6 GPa (—)

**Fig. 3.** Scheme of invariant reactions in the Al–Ni–C system at 6 GPa

PACS: 61.46.+w, 62.50.+p, 66.35.+a, 75.47.Gk, 75.75.+a

В.П. Пащенко<sup>1</sup>, Ю.Ф. Ревенко<sup>1</sup>, А.В. Пащенко<sup>1</sup>, Н.Г. Касатка<sup>1</sup>,  
В.Н. Варюхин<sup>1</sup>, В.К. Прокопенко<sup>1</sup>, А.А. Шемяков<sup>1</sup>, Н.Г. Кисель<sup>1</sup>,  
В.З. Спусканюк<sup>1</sup>, В.Я. Сычева<sup>1</sup>, Ю.С. Прилипко<sup>2,3</sup>, С.Ю. Прилипко<sup>3</sup>

КОЛОССАЛЬНЫЕ МАГНИТО- И БАРОРЕЗИСТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ  
В НАНОПОРОШКОВЫХ ПРЕССОВКАХ, МЕЗО- И НАНОСТРУКТУРНЫХ  
КЕРАМИКЕ И ПЛЕНКЕ  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$

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

<sup>2</sup>Донецкий научно-технологический центр «Реактивэлектрон» НАН Украины  
ул. Б. Комиссаров, 17а, г. Донецк, 83096, Украина

<sup>3</sup>Донецкий национальный технический университет МОН Украины  
ул. Артема, 58, г. Донецк, 83000, Украина

Статья поступила в редакцию 4 ноября 2005 года

*Получены и исследованы рентгеноструктурным, резистивным и магнитным методами измельченные порошки и прессовки, сформованные высоким гидростатическим давлением (ВГД), керамические и тонкопленочные образцы  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$ . Установлено, что свойства нанопорошков, измельченных различной продолжительностью ( $\tau = 0\text{--}16\text{ h}$ ) в шаровой мельнице с халцедоновыми шарами, и прессовок связаны с изменением удельной поверхности порошков (в 5.5 раза) и намолом  $\text{SiO}_2$  (до 20 mass%). Повышение ВГД до 1.6 GPa приводит к увеличению плотности прессовок на 20% и уменьшению на порядок удельного сопротивления, повышению магниторезистивного эффекта (МРЭ) на 22% и барорезистивного (БРЭ) на 90%. Эти эффекты, обнаруженные на прессовках, обусловлены туннелированием на межчастичных контактах. Наблюдаемые на керамике два вида МРЭ имеют мезоструктурную межкристаллитную природу при пониженных температурах и наноструктурную кластеризованную – вблизи фазовых переходов металл–полупроводник ( $T_{ms}$ ) и ферро–парамагнетик ( $T_C$ ). Для наноструктурных тонких пленок характерен только один МРЭ вблизи  $T_{ms}$  и  $T_C$ .*

### Введение

К наиболее перспективным функциональным материалам современной техники относятся наноструктурные металлооксиды. Среди интенсивно исследуемых в последние годы металлооксидных материалов выделяются редкоземельные манганиты [1–3]. В них вблизи температур фазовых переходов  $T_{ms}$  и  $T_C$  наблюдается колоссальный МРЭ, природа которого до настоящего



времени является дискуссионной [4–6]. Его связывают с различными структурными, магнитными и резистивными неоднородностями [7–9], в том числе нано- и мезоскопической масштабности [10,11]. В связи с тем, что максимальные значения температур фазовых переходов  $T_{ms}$ ,  $T_C$  и пика МРЭ ( $T_p$ ) характерны для допированных стронцием манганит-лантановых перовскитов [12,13], такие манганиты представляют повышенный научный и практический интерес. Дополнительный интерес связан со сверхстехиометрическим марганцем, который образует наноструктурные кластеры [14,15]. В большинстве исследований, выполненных на керамических [16,17], тонкопленочных [18,19] и объемных монокристаллических [20,21] образцах, недостаточно внимания уделено магнитным и электрическим явлениям, протекающим в наноструктурных материалах. Особенностью данной работы является изучение наноструктурной кластеризации и связанных с ней магнито- и барорезистивного эффектов в нанопорошковых прессовках, мезоструктурной керамике и тонких пленках нестехиометрических манганит-лантановых перовскитов.

### Методы исследования

Основными методами исследований были:

- 1) рентгеноструктурный на установке ДРОН-3 в Си-излучении – для определения фазового состава, типа структуры и ее параметров;
- 2) четырехзондовый резистивный – для нахождения удельного сопротивления  $\rho$  и температуры фазового перехода  $T_{ms}$ ;
- 3) магнитный – для определения магнитной восприимчивости  $\chi$ , температуры Кюри  $T_C$ , магнитной неоднородности  $\Delta T_C$  и коэрцитивной силы  $H_c$ ;
- 4) магниторезистивный – для установления МРЭ  $\Delta\rho/\rho_0 = (\rho_0 - \rho_H)/\rho_0$  (где  $\rho_0$  – удельное сопротивление при  $H = 0$ ,  $\rho_H$  – при  $H = 2.3$  или  $5$  kOe);
- 5) термогравиметрический – для контроля изменения содержания кислорода и, соответственно, валентностей марганца;
- 6) метод низкотемпературной адсорбции (БЭТ) – для определения удельной поверхности порошков  $S_{sp}$ .

### Технология получения образцов

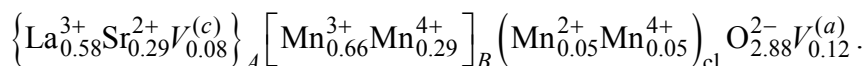
Исследуемые образцы одинакового катионного состава  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$  получали по оксидно-солевой технологии из порошковых смесей  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ . Синтезирующий отжиг порошков осуществляли при  $900^\circ\text{C}$  (20 h) с последующим предварительным измельчением в агатовой ступке. Полученные таким способом порошки являлись контрольными ( $\tau = 0$ , где  $\tau$  – время помола, h) по сравнению с порошками, доизмельченными в шаровой планетарной мельнице с халцедоновыми шарами ( $\tau = 0$ –16 h). При одинаковом синтезирующем отжиге и предварительном измельчении в агатовой ступке исследуемые порошки отличались удельной поверхностью. Контрольные и доизмельченные в шаровой мельнице порошки предварительно

прессовали ( $P_0 = 0.2$  GPa) в металлической пресс-форме, затем подвергали допрессовке ВГД при  $P = 0; 0.2; 0.4; 0.8; 1.5$  GPa. Объектами исследований являлись как нанопорошковые прессовки, так и мезоструктурная керамика и наноструктурная тонкая пленка с «избыточным» сверхстехиометрическим марганцем  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$ .

### Результаты и их обсуждение

Согласно рентгеноструктурным данным порошки, предварительно измельченные в агатовой ступке, керамика и пленка были однофазными и содержали перовскитоподобную ромбоэдрически искаженную ( $R\bar{3}c$ ) структуру с параметрами  $a = 7.770$  Å и  $\alpha = 90.40^\circ$ .

Молярная формула идеальной перовскитовой структуры  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$ , а реальной, определенной согласно механизму дефектообразования [22] с учетом распределения катионов по  $A$ - и  $B$ -позициям:



Дефектная структура содержит катионные вакансии  $V^{(c)}$  в  $A$ -позициях, анионные вакансии  $V^{(a)}$  и более сложные наноструктурные дефекты кластерного типа, по составу и строению близкие к  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , когда  $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$ . При этом ионы  $\text{Mn}^{2+}$  кластера находятся в деформированных  $A$ -позициях с нарушенным координационным числом, а  $\text{Mn}^{4+}$  дополняют до комплектности  $B$ -позиции.

Порошки, доизмельченные в мельнице с халцедоновыми шарами, содержали и вторую фазу  $\alpha$ -кварца ( $\text{SiO}_2$ ), количество которой возрастало с увеличением продолжительности домола  $\tau$ .

Влияние  $\tau$  на количество  $\text{SiO}_2$ , удельную поверхность порошка  $S_{sp}$ , плотность прессовок и их свойства иллюстрирует таблица. Увеличение  $\tau$  привело к росту удельной поверхности от  $1.7 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $\tau = 0$ ) до  $9.4 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $\tau = 16 \text{ h}$ ), т.е. в 5.5 раза, и к увеличению намола  $\text{SiO}_2$  до 20 mass%. Такие изменения  $S_{sp}$ , и особенно намола  $\text{SiO}_2$ , привели к уменьшению плотности  $\gamma$  прессовок. Заметное снижение плотности исходных (недоизмельченных) прессовок  $\gamma_0$ , сформованных анизотропным давлением в металлической пресс-форме, и плотности допрессованных ВГД  $\gamma$ , при увеличении продолжительности домола связано в первую очередь с повышением содержания  $\text{SiO}_2$ , плотность которого ( $\gamma = 2.651 \text{ g/cm}^3$ ) меньше по сравнению с рентгеновской плотностью идеальной ( $\gamma_{\text{id}} = 6.175 \text{ g/cm}^3$ ) и даже дефектной ромбоэдрической перовскитовой ( $\gamma_{\text{def}} = 5.939 \text{ g/cm}^3$ ) структур.

Увеличение продолжительности домола приводит к существенному (на несколько порядков) повышению сопротивления (таблица) вследствие увеличения  $S_{sp}$ , протяженности межчастичных контактов и, особенно, содержания  $\text{SiO}_2$ , сопротивление которого высокое ( $\rho_0 = 10^{10} \Omega \cdot \text{m}$ ).

Таблица

Влияние продолжительности помола на физико-химические свойства  
нанопорошковых прессовок ( $P = 1.5$  GPa)  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$   
( $\gamma_0$  – плотность при  $P = 0.2$  GPa,  $\gamma$  – при  $P = 1.5$  GPa)

$\tau$ , h	$\text{SiO}_2$ , mass%	$S_{sp}$ , $\text{m}^2/\text{g}$	$\gamma$ , $\text{g}/\text{cm}^3$		$H_C$ , Oe	$\rho_0$ , $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$ (77 K)	MR, %		$E_a$ , meV
			$\gamma_0$	$\gamma$			1 kOe	2.3 kOe	
0	0	1.7	3.51	4.03	70	0.14	12	15	211
1	2	3.2	3.46	4.06	120	4.8	10	12	210
2	4	3.8	3.35	4.0	130	16.7	8	10	200
4	5	4.2	3.20	3.83	140	43.0	7	9	185
8	7	5.6	3.10	3.76	160	490	5	7	190
16	20	9.4	2.56	3.24	–	30435	–	–	163

Анализ температурных зависимостей относительной магнитной восприимчивости  $\chi$  прессовок, сформованных ВГД ( $P = 0\text{--}1.6$  GPa) показал, что величина  $T_C$  практически не зависит от  $\tau$  и  $P$ . Характер кривых  $\chi(T)$  свидетельствует о ферромагнитном характере магнитного упорядочения. Температуру  $T_C$  определяли по точке перегиба на кривых  $\chi(T)$  в области магнитного фазового перехода, т.е.  $\left| \frac{\partial \chi(T)}{\partial T} \right|_{T=T_C} = \max$ , что соответствует наибольшей

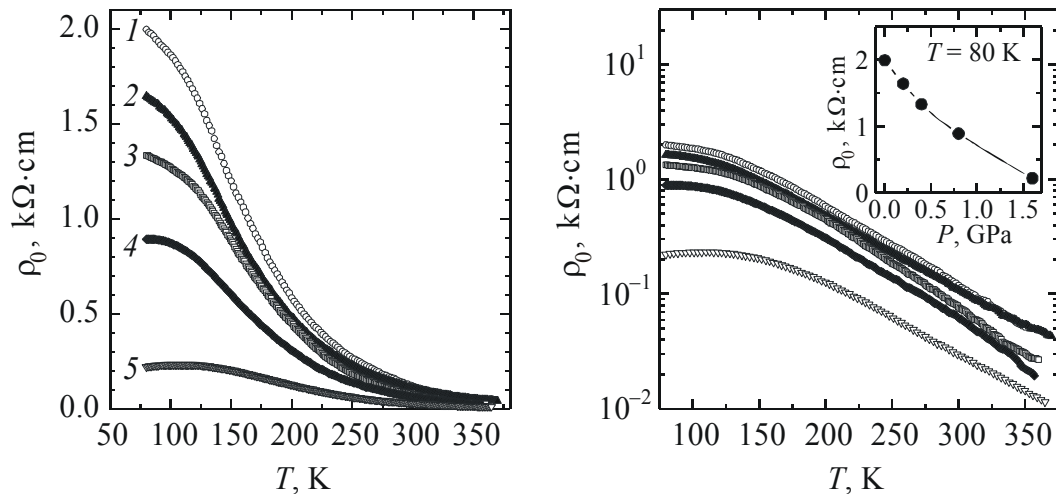
скорости упорядочения магнитного момента под действием измерительного поля 0.1 Oe с модуляционной частотой 600 Hz. Магнитному упорядочению соответствует широкий температурный интервал  $\Delta T_C = 375\text{--}150$  K, связанный с магнитной неоднородностью. Ширину магнитного фазового перехода парамагнетик–ферромагнетик  $\Delta T_C = (T_{C1}, T_{C2})$  определяли по температурному интервалу от температуры возникновения ближнего магнитного порядка  $T_{C1}$  до температуры установления дальнего магнитного порядка  $T_{C2}$ . На зависимостях  $\chi(T)$  температурам  $T_{C2}$  и  $T_{C1}$  соответствуют температуры максимального значения  $\chi$  и перехода образцов в парамагнитное состояние ( $\chi \rightarrow 0$ ).

Из температурных зависимостей удельного сопротивления  $\rho_0$  (рис. 1), которое увеличивается при понижении температуры, следует вывод о полупроводниковом характере проводимости. Значения  $\rho_0$  прессовок при 77 K в зависимости от  $\tau$  приведены в таблице.

Тенденция к уменьшению энергии активации  $E_a$ , найденной из температурных зависимостей  $\rho(T) \sim T \exp[E_a/(kT)]$ , при повышении  $S_{sp}$ , т.е. при уменьшении размеров нанопорошков, тоже свидетельствует о преобладании туннельного межчастичного характера проводимости.

Особый интерес представляет влияние  $S_{sp}$  и соответствующих ей размеров нанопорошинок на МРЭ при  $H = 1$  и 2.3 kOe (таблица). Из этих данных следует, что МРЭ уменьшается более чем в 2 раза при увеличении продолжительности помола до  $\tau = 8$  h. Это, возможно, также связано с намолем  $\text{SiO}_2$ .

Отдельный интерес вызывает влияние ВГД на свойства прессовок.



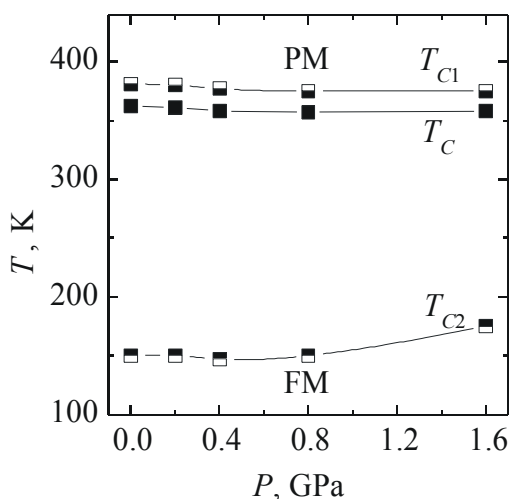
**Рис. 1.** Температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho_0$  прессовок, сформированных различными высокими гидростатическими давлениями  $P$ , GPa: 1 ( $\circ$ ) – 0, 2 ( $\blacktriangle$ ) – 0.2, 3 ( $\square$ ) – 0.4, 4 ( $\blacklozenge$ ) – 0.8, 5 ( $\nabla$ ) – 1.6

**Рис. 2.** Зависимости удельного сопротивления прессовок  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$  от температуры и давления (вставка)  $P$ , GPa:  $\circ$  – 0,  $\blacktriangle$  – 0.2,  $\square$  – 0.4,  $\blacklozenge$  – 0.8,  $\nabla$  – 1.6

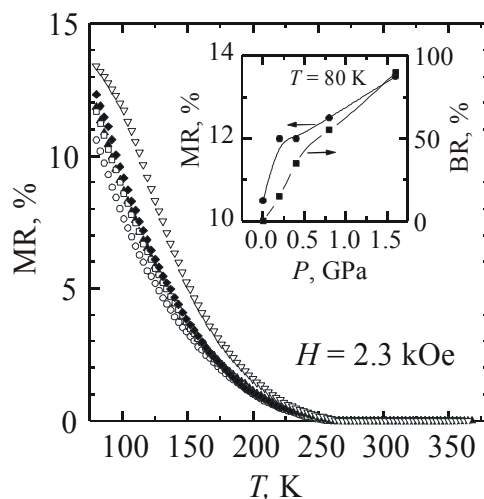
Температурные зависимости удельного сопротивления (рис. 1) прессовок, сформированных различным гидростатическим давлением  $P = 0$ –1.6 GPa, подтверждают полупроводниковый характер проводимости. С ростом ВГД до 1.6 GPa при 80 K значение  $\rho_0$  уменьшается в 10 раз. При этом практически линейная экспоненциальная зависимость  $\rho_0(T)$  при  $T > 200$  K (рис. 2) не зависит от ВГД прессования.

Исследование влияния ВГД прессования  $P$  на магнитную восприимчивость  $\chi$ , удельное сопротивление  $\rho$  и МРЭ прессовок, изготовленных из исходных порошков ( $S_{sp} = 1.7 \text{ m}^2/\text{g}$ ) и измельченных в агатовой ступке, показало, что характер изменения  $\chi$  практически не зависит от  $P$ . Сильно размытый магнитный фазовый переход ( $\Delta T_C = 375$ –150 K) подтверждает ранее сделанный вывод о магнитной неоднородности прессовок.

Анализ влияния  $P$  на магнитное состояние прессовок (рис. 3) показал, что магнитный фазовый переход  $T_{C1}$  слабо зависит от давления прессования. Наблюдается тенденция к повышению температуры формирования дальнего магнитного порядка  $T_{C2}$  и сужению за счет этого переходного состояния. Существенное увеличение МРЭ при 80 K с повышением ВГД (рис. 4) свидетельствует о сильном влиянии давления на МРЭ и проявлении БРЭ. Положительное влияние  $P$  на МРЭ и БРЭ иллюстрирует вставка на рис. 4. В отличие от БРЭ, наблюдаемого в керамике и пленке вблизи  $T_{ms}$  и  $T_C$  в процессе измерений [27–29], в нашем случае БРЭ туннельного типа наблюдался в прессовках вследствие предварительного воздействия ВГД. При этом по сравнению с МРЭ величина БРЭ существенно выше и достигает 90% (вставка на рис. 4).

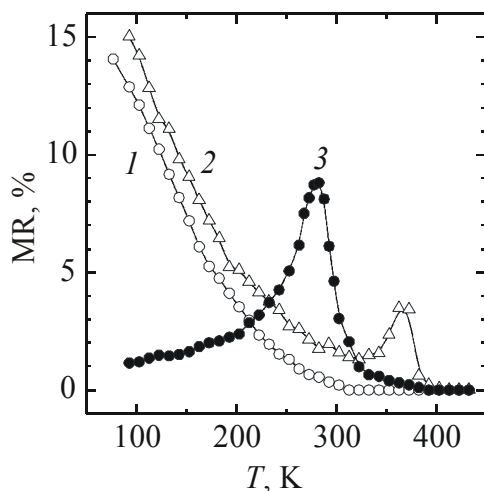


**Рис. 3.** Фазовая диаграмма магнитного состояния прессовок:  $T_C$  – температура Кюри,  $T_{C1}$  и  $T_{C2}$  – температуры установления ближнего и дальнего магнитного порядка соответственно



**Рис. 4.** Зависимости МРЭ и БРЭ прессовок  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$  от температуры и давления (вставка)  $P$ , GPa:  $\circ$  – 0,  $\blacktriangle$  – 0.2,  $\square$  – 0.4,  $\blacklozenge$  – 0.8,  $\nabla$  – 1.6

Особое внимание вызывает сопоставление различных механизмов МРЭ в наноструктурных порошковых прессовках (рис. 5, кривая 1) и мезоструктурной неоднородной керамике (кривая 2), в которой наблюдаются два типа данного эффекта: 1) внутрикристаллитный при 350 К вблизи  $T_{ms}$  и  $T_C$ , связанный с наноструктурными кластерами, и 2) туннельный при  $T < 300$  К, связанный с межкристаллитными границами. Примечательно, что при 77 К значения МРЭ близки для порошковых прессовок (14%) и керамики (15%). Это, возможно, обусловлено близостью размеров порошинок и кристаллитов. Поскольку в магнетронных наноструктурных пленках толщиной  $h_f \approx 10$  нм (в отличие от нанопорошковых прессовок и мезоструктурной керамики) отсутствуют соответственно межчастичные и межкристаллитные неоднородности, на них наблюдается только один МРЭ ( $\approx 10\%$ ) при  $T_p = 290$  К. Различия



**Рис. 5.** Температурная зависимость МРЭ нанопорошковых прессовок, мезоструктурной керамики и тонкой наноструктурной пленки: 1 – нанопорошковая прессовка с размером порошинок  $d \approx 10^2$  нм ( $P = 1.6$  GPa); 2 – мезоструктурная керамика с размером кластеров  $d_{cl} \approx 10$  нм ( $t_{sin} = 1150^\circ\text{C}$ ); 3 – тонкая пленка толщиной  $h_f \approx 10^2$  нм

температур фазовых переходов  $T_{ms}$ ,  $T_C$  и пика МРЭ  $T_p$  керамики и пленки обусловлены различной их кислородной нестехиометрией и соответственно дефектностью структуры [27].

Учитывая тот факт, что ВГД – один из эффективных способов влияния на межчастичные взаимодействия и связанные с ними туннельные явления, эти результаты представляют особый интерес и требуют дополнительного углубленного теоретического анализа. Важным при этом является сопоставительный анализ природы различных механизмов МРЭ, связанного с туннельными явлениями на межчастичных границах и происходящего вблизи фазовых переходов  $T_{ms}$  и  $T_C$ , что наблюдается в объемной керамике, монокристаллах и тонких пленках.

### Выводы

Получены и исследованы нанопорошковые прессовки, мезоструктурная керамика и наноструктурные пленки. Увеличение продолжительности измельчения в шаровой мельнице с халцедоновыми шарами (до 16 h) приводит к увеличению удельной поверхности порошков (в 5.5 раза), намола  $\text{SiO}_2$  (до 20 mass%), коэрцитивной силы (в 2.3 раза), удельного сопротивления (на 4 порядка) и к уменьшению МРЭ (в 2 раза). Прослеживается тенденция к уменьшению энергии активации при увеличении продолжительности помола.

Повышение ВГД до 1.6 GPa вызывает существенное (на порядок) уменьшение удельного сопротивления, слабое повышение температуры установления дальнего магнитного порядка и сильное увеличение магнито- и барорезистивного эффектов.

Эти эффекты, обнаруженные на прессовках, обусловлены туннелированием на межчастичных контактах. Наблюдаемые на керамике два вида МРЭ имеют: 1) мезоструктурную межкристаллитную природу при пониженных (77–300 K) температурах и 2) наноструктурную кластерного типа – вблизи температур фазовых переходов  $T_{ms}$  и  $T_C$ . Для тонких пленок характерен МРЭ при  $T_p$  вблизи  $T_{ms}$  и  $T_C$ . Различия температур фазовых переходов керамики и пленки объяснены различной кислородной нестехиометрией и соответственно дефектностью структуры.

Учитывая тот факт, что ВГД – один из эффективных способов воздействия на межчастичные контакты и связанные с ними туннельные явления, полученные результаты представляют собой интерес и требуют углубленного теоретического анализа. Важным при этом является сопоставительный анализ различных механизмов магнито- и барорезистивных эффектов, связанных либо с туннельными явлениями на межчастичных границах, либо со спиновым рассеянием вблизи температур фазовых переходов  $T_{ms}$  и  $T_C$ , что наблюдается в объемной керамике и монокристаллических тонких пленках.

1. Э.Л. Нагаев, УФН **166**, 833 (1996).
2. Т.И. Арбузова, И.Б. Смоляк, С.В. Наумов, А.А. Самохвалов, А.В. Королев, ЖЭТФ **119**, 115 (2001).
3. P. Mandal, B. Ghosh, Phys. Rev. **B68**, 014422 (2003).
4. E.L. Nagaev, Phys. Rep. **346**, 387 (2001).
5. М.Ю. Коган, К.И. Кугель, УФН **171**, 577 (2001).
6. D.M. Edwards, Adv. Phys. **51**, 1259 (2002).
7. В.П. Пащенко, Е.Г. Даровских, В.С. Абрамов, Г.А. Потапов, Неорган. материалы **30**, 939 (1994).
8. В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов, ФНТ **26**, 231 (2000).
9. Н.И. Солин, ЖЭТФ **128**, 623 (2005).
10. С.В. Труханов, ЖЭТФ **127**, 107 (2005).
11. В.Д. Окунев, З.А. Самойленко, Р. Шимчак, С.И. Левандовский, ЖЭТФ **128**, 150 (2005).
12. A. Urushibara, Y. Moritomo, A. Asamitsu, G. Kubo, Y. Tokura, Phys. Rev. **B51**, 14103 (1995).
13. J. Mizusaki, Y. Yonemura, H. Kumata, Solid State Ion. **B2**, 167 (2000).
14. В.П. Дьяконов, В.П. Пащенко, Э.Е. Зубов, В.И. Михайлов, Ю. Буханцев, И.М. Фита, В.А. Турченко, Н.А. Дорошенко, А. Шевчик, Р. Жуберек, Г. Шимчак, ФТТ **45**, 870 (2003).
15. Э.Е. Зубов, В.П. Дьяконов, А. Шевчик, Р. Жуберек, Г. Шимчак, ЖЭТФ **122**, 1212 (2002).
16. V.N. Krivoruchko, V.P. Pashchenko, Yu.V. Medvedev, S.I. Kharzev, Phys. Lett. **A245**, 163 (1998).
17. W. Basela, V. Dyakonov, V. Pashchenko, H. Szymczak, J.H. Hernander-Velasko, A. Szytula, Phys. Status Solidi **236**, 458 (2003).
18. S. Pignard, H. Vincent, J.P. Senateur et al., Appl. Phys. Lett. **73**, 1999 (1998).
19. С.С. Кучеренко, В.П. Пащенко, П.И. Поляков, С.И. Харцев, В.А. Штаба, Письма в ЖТФ **27**, № 11, 24 (2001).
20. Н.Г. Бебенин, Р.И. Зайнуллина, В.В. Машкауцан, В.С. Гавико, В.В. Устинов, Я.М. Муковский, Д.А. Шулятев, ЖЭТФ **117**, 1181 (2000).
21. В.А. Ацаркин, В.В. Демидов, А.М. Балбашов, Письма в ЖЭТФ **80**, 693 (2004).
22. В.П. Пащенко, С.И. Харцев, О.П. Черенков, А.А. Шемяков, В.И. Каменев, З.А. Самойленко, Неорган. материалы **35**, 1509 (1999).
23. В.П. Пащенко, А.А. Шемяков, М.М. Савоста, И.С. Харцев, В.Н. Деркаченко, В.К. Прокопенко, В.А. Турченко, А.В. Пащенко, В.П. Дьяконов, Ю. Буханцев, Г. Шимчак, ФНТ **29**, 1200 (2003).
24. А.И. Товстолыткин, В.П. Кравчик, О.И. Матвиенко, В.П. Пащенко, Г.Н. Богачева, Металлофиз. новейшие технол. **26**, 1611 (2004).
25. С.С. Кучеренко, В.П. Пащенко, П.И. Поляков, В.А. Штаба, А.А. Шемяков, ФНТ **27**, 761 (2001).
26. Ю.В. Илсавский, А.В. Гольцев, К.В. Дьяконов, Н.Ф. Картенко, В.В. Попов, Э.З. Яхкин, В.П. Дьяконов, А.В. Климов, ЖЭТФ **121**, 1374 (2002).
27. В.П. Пащенко, С.С. Кучеренко, П.И. Поляков, А.А. Шемяков, В.П. Дьяконов, ФНТ **27**, 897 (2001).
28. K. Kamenev, G. Balakrishnan, M.R. Lees, Phys. Rev. **56**, 2285 (1997).
29. J.-S. Zhou, J.B. Goodenough, Phys. Rev. **B68**, 054403 (2003).

*V.P. Pashchenko, Yu.F. Revenko, A.V. Pashchenko, N.G. Kasatka, V.N. Varyukhin, V.K. Prokopenko, A.A. Shemyakov, N.G. Kisel, V.Z. Spuskanyuk, V.Ya. Sycheva, Yu.S. Prilipko, S.Yu. Prilipko*

# COLOSSAL MAGNETO- AND BARORESISTIVE EFFECTS IN NANOPOWDER PRESSINGS, MESO- AND NANOSTRUCTURAL CERAMIC AND FILM $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$

Fine powders and pressings produced by high hydrostatic pressure (HHP), ceramic and thin-film  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$  samples have been prepared and investigated by the X-ray structural, resistive and magnetic methods. It has been established that properties of nanopowders grinded in a ball mill with chalcedony balls during the time  $\tau$  from 0 to 16 h and properties of pressings are related to changes in specific surface of powders (by a factor of 5.5) and to milling of  $\text{SiO}_2$  (20 mass%). HHP increase to 1.6 GPa results in a 20% increase of pressing density, an order of magnitude decrease in resistivity, a 22% increase of magnetoresistance (MR), a 90% increase of baroresistive (BR) effect. The MR and BR effects revealed in pressings are due to the tunneling at interparticle contacts. Two types of MR effect observed in ceramics are of mesostructural intercrystallite nature at lower temperatures and nanostructural clusterized one – near metal–semiconductor  $T_{ms}$  and ferro–paramagnet  $T_C$  phase transitions. Nanostructural thin films are typical of a single magnetoresistive effect near  $T_{ms}$  and  $T_C$ .

**Fig. 1.** Temperature dependences of resistivity  $\rho$  of pressings produced by high hydrostatic pressure  $P$ , GPa: 1 ( $\circ$ ) – 0, 2 ( $\blacktriangle$ ) – 0.2, 3 ( $\square$ ) – 0.4, 4 ( $\blacklozenge$ ) – 0.8, 5 ( $\nabla$ ) – 1.6

**Fig. 2.** Dependences of resistivity of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$  pressings on temperature and pressure (insert)  $P$ , GPa:  $\circ$  – 0,  $\blacktriangle$  – 0.2,  $\square$  – 0.4,  $\blacklozenge$  – 0.8,  $\nabla$  – 1.6

**Fig. 3.** The magnetic phase diagram of pressings:  $T_C$  – Curie temperature,  $T_{C1}$  and  $T_{C2}$  – temperature of the short- and long-range magnetic ordering, accordingly

**Fig. 4.** Dependences of magneto- and baroresistive effects of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$  pressings on temperature and pressure (insert)  $P$ , GPa:  $\circ$  – 0,  $\blacktriangle$  – 0.2,  $\square$  – 0.4,  $\blacklozenge$  – 0.8,  $\nabla$  – 1.6

**Fig. 5.** Temperature dependence of MR effect of nanopowder pressings, mesostructural ceramics and thin nanostructural film: 1 – nanopowder pressing of grain size  $d \approx 10^2$  nm ( $P = 1.6$  GPa); 2 – mesostructural ceramics of cluster size  $d_{cl} \approx 10$  nm ( $t_{sin} = 1150^\circ\text{C}$ ); 3 – thin film of thickness  $h_f = 10^2$  nm



PACS: 62.50.+p, 72.20.-i

М.И. Даунов, И.К. Камилов, Т.Р. Арсланов, Д.М. Даунова

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭФФЕКТИВНОЙ СРЕДЫ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ПОЛИМОРФНЫХ ПЕРЕХОДОВ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Институт физики Дагестанского научного центра РАН  
ул. Ярагского, 94, г. Махачкала, 367003, Россия  
E-mail: kamilov\_i@iwt.ru

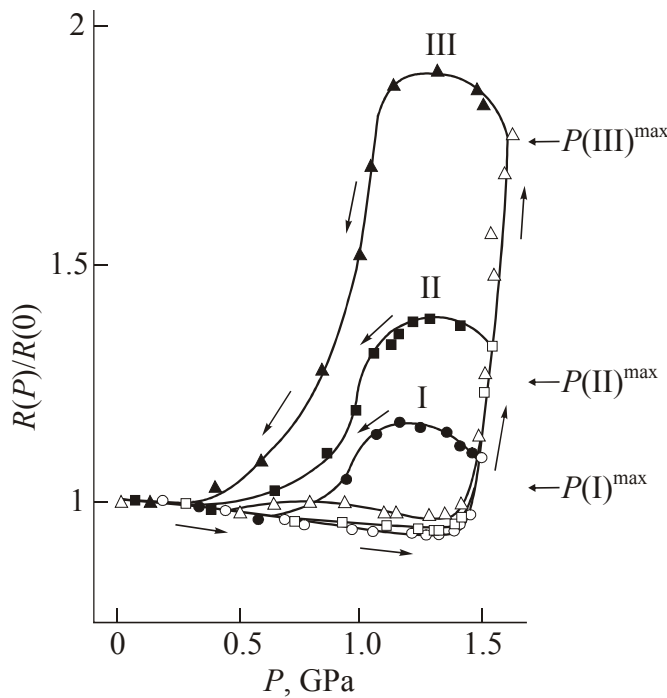
Статья поступила в редакцию 16 сентября 2004 года

*Предлагается метод для расчета объемных относительных долей фаз в критической области полиморфного превращения в твердых телах под давлением. Определены пороговые величины эффективной проводимости и соответствующее ей давление  $P_c$  формирования бесконечно протяженной области пространства высокопроводящей фазы. Давление  $P_c$  предлагается определить как давление фазового перехода.*

### 1. Введение

Известно, что в реальных твердых телах, являющихся в той или иной степени макроскопически неоднородными, структурные фазовые переходы происходят в конечном интервале возмущающего воздействия, в частности давления [1–9]. Причем интервал давления структурного фазового перехода в твердом теле (до 10 GPa [9]), регистрируемый по данным рентгенографических исследований, совпадает с интервалом скачкообразного изменения электросопротивления (рис. 1) [2,3].

Фазовые переходы I рода в твердых телах протекают таким образом [5–8], что сначала вследствие флуктуаций температуры, давления и наличия дефектов в недрах исходной фазы возникают зародыши новой фазы, которые растут, взаимодействуют и формируют сложную гетерофазную систему. Степень превращения при фиксировании термодинамических условий достигается весьма быстро и далее остается неизменной при сколь угодно длительной выдержке. Относительное количество новой фазы есть функция термодинамических условий превращения (рис. 1). Таким образом, в твердых телах в области превращения реализуется устойчивое двухфазное метастабильное равновесие составляющих систему фаз. Очевидна актуальность разработки метода, в упрощенной форме



**Рис. 1.** Зависимость нормализованного сопротивления от давления в SnTe (I, II, III – циклы увеличения (светлые символы) – уменьшения (зачерненные) давления)

отражающего некоторые общие черты поведения твердого тела в критической области превращения под давлением. Этот метод должен позволить оценить характеристические параметры превращения и дать их качественную физическую интерпретацию.

## 2. Метод эффективной среды

Для описания фазового перехода диэлектрик (низкопроводящая фаза I)–металл (высокопроводящая фаза II) (термины «диэлектрик» и «металл» условны) предлагается использовать модифицированный метод эффективной среды и теорию протекания. В качестве характеристического экспериментального параметра выбрана электропроводность  $\sigma(v)$  ( $v$  – объемная относительная доля «металлической» фазы), так как методика измерения и задача о вычислении  $\sigma(v)$  являются простейшими.

Будем исходить из известных выражений для удельного сопротивления в приближении эффективной среды:

$$\rho_{\text{eff}} = \frac{\sum_i \rho_i v_i f_i}{\sum_i v_i f_i}, \quad f_i = \frac{3\rho_{\text{eff}}}{A_i \rho_{\text{eff}} + (3 - A_i)\rho_i}. \quad (1)$$

Здесь  $i$  – номер фазы;  $A_i$  – коэффициенты, учитывающие конфигурацию включений фаз;  $\rho_i$  и  $v_i$  – соответствующие удельные сопротивления и объемные относительные доли фаз. При коэффициенте  $A_i$ , равном 0; 3 и 1, конфигурация фаз соответственно нитевидная (параллельное электрическое соединение фаз), слоистая (последовательное электрическое со-

единение фаз) и сферическая. Предполагается, что коэффициенты  $A_i$  различны для разных фаз и зависят от степени превращения, возмущающее воздействие носит изотропный характер, фазовое превращение в кристалле происходит без нарушения сплошности или пластической деформации кристаллической решетки и образец является макроскопически однородным, т.е. отсутствует корреляция в распределении неоднородностей.

При фазовых превращениях  $I \leftrightarrow II$  в начальный момент для зародышей фаз  $II$  ( $I \rightarrow II$ ) и  $I$  ( $II \rightarrow I$ ) адекватным является сферическое приближение и  $A_{II} = 1$  ( $I \rightarrow II$ ),  $A_I = 1$  ( $II \rightarrow I$ ). Очевидно также, что при  $A_I = 3$  ( $I \rightarrow II$ ) и  $A_{II} = 0$  ( $II \rightarrow I$ ) формируются соответственно электроизолирующие слои, перпендикулярные и электропроводящие каналы, параллельные электрическому полю. Таким образом, на границах превращений перехода при  $I \rightarrow II$   $A_I = 3$ ,  $A_{II} = 1$  и при  $II \rightarrow I$   $A_I = 1$ ,  $A_{II} = 0$ . Между граничными значениями для коэффициентов  $A_I$  и  $A_{II}$  использована линейная аппроксимация, которая в случае коэффициента  $A_{II}$  усилена введением подгоночного параметра  $n$ , учитывающего вероятность формирования бесконечно протяженной области пространства высокопроводящей фазы.

С учетом вышесказанного для  $0 \leq \alpha \leq 1$  и  $0 \leq v \leq 1$  (где  $\alpha = \sigma(I)/\sigma(II)$ ,  $\sigma(I)$  и  $\sigma(II)$  – удельные электропроводности  $I$  и  $II$  фаз,  $v$  – объемная относительная доля высокопроводящей фазы  $II$ ) имеем:

$$A_I = 1 + 2(1 - \alpha)(1 - v); \quad A_{II} = \alpha + (1 - \alpha)(1 - v)^n. \quad (2)$$

Используя соотношения (1) и (2), получим уравнение

$$Ay^2 - By - C = 0. \quad (3)$$

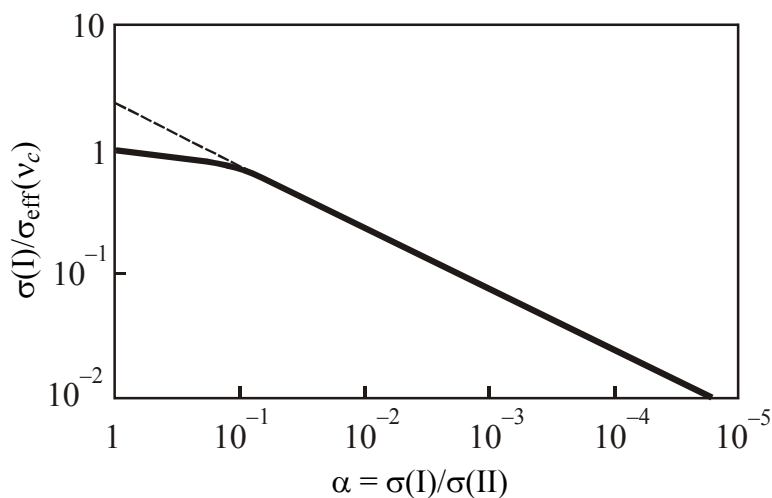
Здесь  $A = (3 - k)$ ,  $y = \sigma_{\text{eff}}/\sigma(II)$ ,  $B = 3v - k + \alpha[3(1 - v) - k]$ ,  $C = k\alpha$  (где  $k = (1 - \alpha)[(1 - v)^{n+1} - 2(1 - v)^2 + (1 - v)] + 1$ ).

Из выражения (3) следует, что при  $\alpha = 0$  и  $v \rightarrow v_c$  в критической точке, где  $y = 0$ , коэффициент  $B = 0$  и  $k = 3v_c$ . Отсюда, положив  $v_c = 0.17$ , определим величину подгоночного параметра  $n = 15$  на диэлектрической стороне. Отметим, что в различных континуальных задачах теории протекания и при применении различных численных методов расчета параметр  $v_c = 0.15 \pm \pm 0.01$  [10]. Пороговая величина эффективной проводимости при  $0 \leq \alpha \leq 1$  в этом случае ( $v \rightarrow v_c$ ) определяется выражением

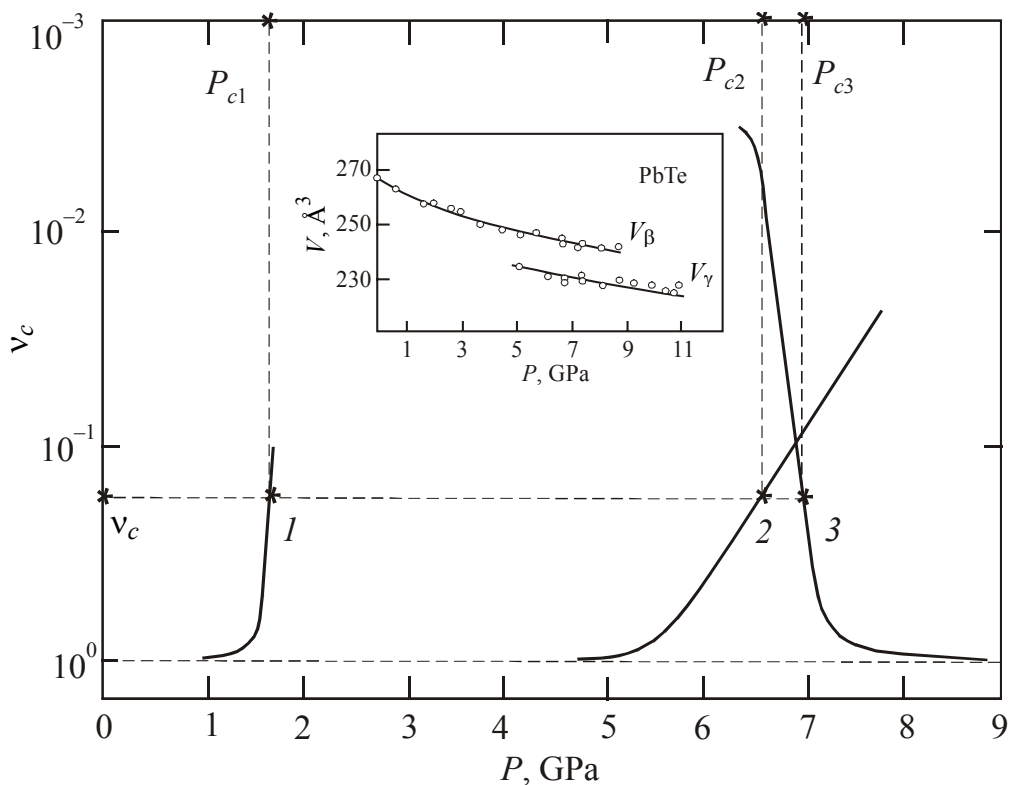
$$y_c = \frac{\alpha(2 - k_c) + \sqrt{[\alpha(2 - k_c)]^2 + 4\alpha k_c(3 - k_c)}}{2(3 - k_c)}. \quad (4)$$

При  $\alpha \neq 0$  и  $\alpha \ll 1$  в критической точке коэффициент  $B \cong 0$ . Учитывая это, можно получить аналитическое выражение для проводимости в критической точке, справедливое для  $\alpha < 0.1$  (рис. 2):

$$y_c \cong \sqrt{\alpha} \sqrt{v_c(1 - v_c)} \quad (v_c = 0.17). \quad (5)$$



**Рис. 2.** Зависимость  $\sigma(I)/\sigma_{\text{eff}}(v_c)$  от  $\alpha$  для  $v_c = 0.17$



**Рис. 3.** Зависимости объемных относительных долей фаз от давления в  $n$ -HgTe [1] (кривая 1),  $p$ -PbTe [2] (кривая 2) и  $n$ -InAs [4] (кривая 3).  $P_{c1}$ ,  $P_{c2}$  и  $P_{c3}$  – пороговые значения давления для  $v_c = 0.17$ . На вставке – зависимость объема элементарной ячейки PbTe от давления [3]

На рис. 3 приведены результаты количественного анализа экспериментальных данных в  $n$ -HgTe [1],  $p$ -PbTe [2] и  $n$ -InAs [4], для которых пороговые значения давления  $P_c$  соответственно равны, GPa: 1.6; 6.5 и 6.9.

### 3. Выводы

Таким образом, помимо известных пороговых параметров и критических индексов теории протекания, для описания полиморфного превращения в твердых телах при высоком давлении вводится пороговая величина удельного сопротивления, а соответствующее ей давление  $P = P_c$  (где  $v = v_c$ ) предлагается считать давлением фазового превращения.

С этой целью развит способ, являющийся синтезом метода эффективной среды и теории протекания. Уместно отметить, что приближение эффективной среды дает ошибочные результаты в интервале  $v_c < v < 0.4$ , а теория протекания применима вблизи порога протекания, тогда как формула (3) может быть использована при  $0 < v < 1$  и  $0 < \alpha < 1$ . Давление  $P = P_c$  (где  $\sigma_{\text{eff}}/\sigma(\Pi) = \sigma_{\text{eff}}^c/\sigma(\Pi)$ ) предлагается определить как давление фазового перехода.

Презентация результатов осуществлена на Международной конференции НР-2004 (Украина, г. Донецк).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 05-02-16608) и Президиума РАН (Программа «Физика и механика сильно сжатого вещества и проблема внутреннего строения Земли и планет»).

1. *J. Blair, A.C. Smith*, Phys. Rev. Lett. **7**, 124 (1961).
2. *G.A. Samara, H.G. Drickamer*, J. Chem. Phys. **37**, 1159 (1962).
3. *С.С. Кабалкина, Н.Р. Серебряная, Л.Ф. Верещагин*, ФТТ **10**, 733 (1968).
4. *А.Ю. Моллаев, Р.К. Арсланов, Л.А. Сайпулаева, С.Ф. Габибов, С.Ф. Маренкин*, ФТВД **11**, № 4, 61 (2001).
5. *А.Л. Ройтбурд*, УФН **113**, 69 (1974).
6. *А.Л. Ройтбурд*, ФТТ **25** 33 (1983).
7. *А.Л. Ройтбурд*, ФТТ **26** 2025 (1984).
8. *В.Н. Козлов, Г.Р. Умаров, А.А. Фирсанов*, ФТВД вып. 23, 9 (1986).
9. *В.В. Щенников*, ФММ **67**, 93 (1989).
10. *Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос*, Электронные свойства легированных полупроводников, Наука, Москва (1979).

*M.I. Daunov, I.K. Kamilov, T.R. Arslanov, D.M. Daunova*

#### APPLICATION OF EFFECTIVE MEDIUM METHOD FOR DESCRIPTION OF POLYMORPHIC TRANSITIONS IN SOLIDS AT HIGH PRESSURE

A method is proposed for calculating the relative volume phase fractions in the critical region of polymorphic transformations in solids under pressure. The threshold values of the effective conductivity and corresponding pressure  $P_c$ , at which an infinite domain of

the high-conductivity phase is formed, are determined. It is proposed to define the pressure  $P_c$  as the phase transition pressure.

**Fig. 1.** Dependence of normalized resistance on pressure in SnTe (I, II, III – cycles of pressure increase (light symbols), decrease (shaded symbols))

**Fig. 2.** Dependence of  $\sigma(I)/\sigma_{\text{eff}}(v_c)$  on  $\alpha$  for  $v_c = 0.17$

**Fig. 3.** Dependences of volume relative phase parts on pressure in  $n$ -HgTe [1] (curve 1),  $p$ -PbTe [2] (curve 2) and  $n$ -InAs [4] (curve 3).  $P_{c1}$ ,  $P_{c2}$  and  $P_{c3}$  – threshold pressure values for  $v_c = 0.17$ . In the insert – dependence unit cell volume of PbTe on pressure [3]

PACS: 81.30.Kf, 81.40.Jj, 81.40.Vw

Б.М. Эфрос<sup>1</sup>, С.В. Гладковский<sup>2</sup>, С.В. Смирнов<sup>3</sup>, О.В. Прокофьева<sup>1</sup>

## ЭФФЕКТЫ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ГЕТЕРОФАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ С МЕТАСТАБИЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ

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

<sup>2</sup>Уральский государственный технический университет (УПИ)  
ул. Мира, 19, г. Екатеринбург, 620002, Россия

<sup>3</sup>Институт машиноведения УрО РАН  
ул. Комсомольская, 34, г. Екатеринбург, 620219, Россия

Статья поступила в редакцию 3 ноября 2005 года

*На примере сплавов на основе Fe–Mn–Si- и Fe–Mn–Cr-систем в широком диапазоне напряжений и деформаций исследованы особенности механического поведения и систематизированы аномальные эффекты гетерофазных материалов с метастабильной структурой. Установлено, что образование мартенситных фаз деформации в изученных материалах способствует снижению напряжения пластического течения, проявлению эффекта Баушингера (ЭБ) и эффекта памяти формы (ЭПФ), аномальной барической зависимости показателя пластичности.*

### Введение

В настоящее время особое внимание материаловедов привлекли новые объекты изучения – аустенитные сплавы с метастабильной структурой. Интерес к данной проблеме инициировали исследования механического поведения сплавов типа 30X10Г10 с метастабильным аустенитом при различных схемах нагружения [1]. Позднее особенности механического поведения, связанные с проявлением структурной нестабильности при деформационном воздействии, наблюдались на широкой группе материалов различных химического и фазового составов [2,3].

Результаты изучения механических свойств широкой группы материалов с метастабильной структурой [4,5] свидетельствуют о том, что формирование мартенситных фаз при деформации в упругой и пластической областях способствует проявлению ряда эффектов аномального механического поведения, которые в зависимости от уровня действующих напряжений могут быть классифицированы в соответствии с представленной скейлинговой схемой (табл. 1).

Таблица 1

Скейлинг деформационно-активированных эффектов

Уровень напряжений, $\sigma \rightarrow$		
Макроупругая область ( $\sigma_{0.01} < \sigma < \sigma_{0.2}$ )	Вблизи предела текучести ( $\sigma \approx (0.8-1.2)\sigma_{0.2}$ )	Макропластическая деформация ( $\sigma_{0.2} < \sigma < \sigma_B$ )
Продукт превращения		
Упругообратимый мартенсит напряжения	Упругообратимый и необратимый мартенсит напряжения	Мартенсит деформации
Тип механически активируемого эффекта		
Релаксация напряжений Псевдоупругость	Механический гистерезис /демпфирующие свойства/ Низкотемпературная ползучесть Снижение сопротивления деформации Эффект памяти формы Рост трещиностойкости (керамика)	ТРИП (ПНП)-эффект Прирост характеристик ударной вязкости Рост трещиностойкости (сплавы) Прерывистая текучесть

Следует отметить, что такие эффекты, как релаксация напряжений и гистерезисные явления, проявляются на материалах с различным типом структуры и стабильностью фазового состава. Другие явления – ЭПФ, снижение сопротивления деформации в предмартенситной области и пластичность, наведенная превращением, – непосредственно связываются с образованием мартенсита напряжения или деформации [3]. Указанные аномалии механического поведения при определенных условиях могут вызывать улучшение ряда физико-механических и служебных свойств метастабильных материалов [5].

В данной работе изучены эффекты механического поведения и выявлены области их максимального проявления в гетерофазных сплавах на основе Fe–Mn–Si- и Fe–Mn–Cr-твердых растворов, связанные с деформационной нестабильностью аустенита, при различных уровнях напряжений и деформаций.

### Материал и методы исследования

Исследованные сплавы были закалены в прутках сечением  $14 \times 14$  mm от температуры  $T_q = 950-1000^\circ\text{C}$ , что позволило получить как двухфазную ( $\gamma + \varepsilon$ )-, так и однофазную (аустенитную)  $\gamma$ -структуру (табл. 2). Исключение составила сталь 03Г21Х13, в структуре которой в закаленном состоянии содержалось  $\sim 4\%$   $\delta$ -феррита. Из приведенных в табл. 2 материалов ( $\gamma + \varepsilon$ )-сплав 05Г20С2,  $\gamma$ -сплавы 03Г21Х13 и 07Г21АХ13 относятся к деформационно-метастабильным и при пластической деформации испытывают  $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$ -мартенситное превращение, а  $\gamma$ -сплавы типа 30Г21Х13 и сплав Г40 являются деформационно-стабильными [4,5].



Таблица 2

**Характеристики сопротивления пластической деформации  
и исходный фазовый состав изученных сплавов\***

Сплав	$\sigma_{0.01}$ , МПа	$\sigma_{0.05}^{p1}$ , МПа	$\sigma_{0.05}^{p2}$ , МПа	$\frac{\sigma_{0.05}^{p2}}{\sigma_{0.05}^{p1}}$	$\beta \cdot 10^{-2}$	$\sigma_{0.2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\varepsilon$ -фаза, %
05Г20С2	199	368	284	0.77	7.2	408	810	65
03Г21Х13	126	233	209	0.9	7.2	250	660	0
07Г21АХ13	128	340	269	0.79	5.9	390	928	0
30Г21Х13	180	308	297	0.96	3.3	345	718	0
Г40	145	190	190	1	0	230	520	0

\* Фазовый состав сталей и сплавов определялся рентгеноструктурным методом и контролировался магнитометрическим методом.

Применение в экспериментах прецизионной методики сервозаписи кривых растяжения с помощью экстензометра в условиях жесткого крепления образцов в гидравлических захватах испытательной машины «Инстрон-1185» позволило произвести корректную оценку напряжений начала пластического течения (физического предела текучести) и сопротивления изученных сталей малым пластическим деформациям.

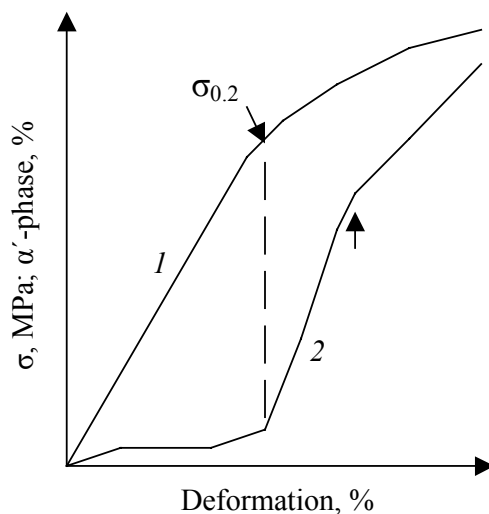
**Результаты эксперимента и обсуждение**

Полученные результаты (см. табл. 2) позволили сделать заключение, что для метастабильных сплавов с  $\gamma$ - и  $(\gamma + \varepsilon)$ -структурами наблюдается большее различие между пределом пропорциональности и условными пределами текучести с разным допуском на остаточную деформацию. Для аустенитных сплавов независимо от их стабильности характерны наименьшие напряжения начала пластического течения по сравнению с  $(\gamma + \varepsilon)$ -сплавом 05Г20С2. С развитием деформационных  $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$ -превращений связывается также и более высокая интенсивность деформационного упрочнения метастабильных сплавов по сравнению со стабильными (30Г21Х13 и Г40), которая может быть оценена по соотношению величин  $\sigma_{0.2}/\sigma_B$ .

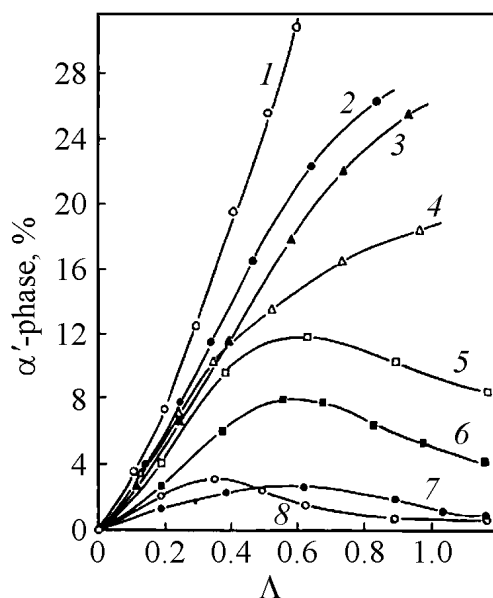
Низкий уровень напряжений, соответствующих переходу метастабильных сплавов близкого состава к началу пластического течения (физический предел текучести), ранее был зафиксирован с использованием независимого метода измерения величины термоэДС в процессе механического нагружения [6].

Метод прецизионного магнитного анализа [7] впервые позволил непосредственно в процессе механического нагружения зарегистрировать первые порции ферромагнитного  $\alpha'$ -мартенсита (от 0.5 до 2.5%) в Fe–Mn–Si- и Fe–Mn–Cr-сплавах при достижении напряжений, близких к уровню условного предела текучести  $\sigma_{0.2}$  (рис. 1).

Интенсивность образования  $\alpha'$ -мартенсита деформации в сплаве 05Г20С2 существенным образом зависит от схемы напряженного состояния, т.е. от величины значений показателей  $\sigma/T$  и  $\mu_\sigma$  [8]. Наиболее «жесткое» напряженное



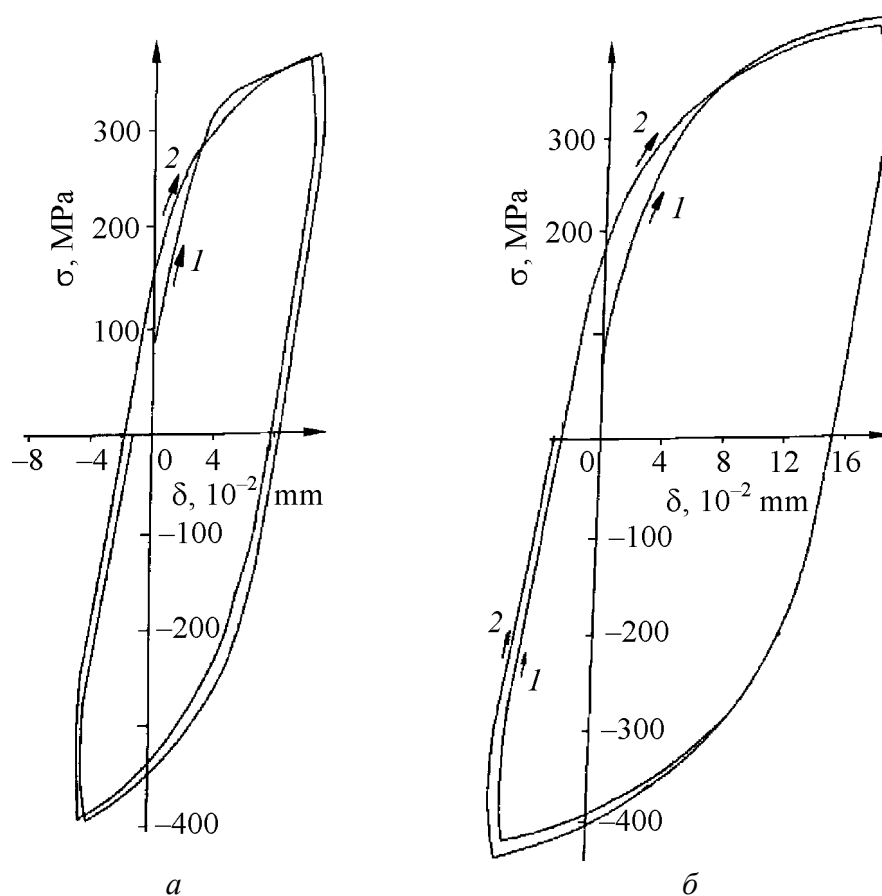
**Рис. 1.** Фрагмент диаграммы растяжения метастабильного аустенитного сплава (1) и изменение количества  $\alpha'$ -фазы (2)



**Рис. 2.** Количество  $\alpha'$ -фазы в сплаве 05Г20С2 в зависимости от степени деформации: 1 – растяжение, 2 – кручение, 3 – осадка, 4 – прокатка, 5 – гидроэкструзия (ГЭ), 6 – нестационарная ГЭ, 7 – ГЭ с противодавлением, 8 – деформация в алмазных наковальнях;  $T = 20^\circ\text{C}$

состояние ( $\sigma/T > 1$ ) при одноосном растяжении способствует интенсивному приросту  $\alpha'$ -фазы (рис. 2, кривая 1). «Смягчение» схемы напряженного состояния ( $\sigma/T < 0$ ) за счет наложения высоких давлений при гидроэкструзии и деформировании в алмазных наковальнях [9] существенно подавляет процесс образования  $\alpha'$ -мартенсита деформации (рис. 2, кривые 5–8).

К аномалиям механического поведения материалов, наблюдаемых при смене знака напряжения, относится ЭБ [10], оцениваемый по уменьшению сопротивления пластической деформации в последовательном цикле растяжение–сжатие–растяжение. Данный эффект наблюдался на широкой группе сплавов, однако связь между развитием деформационных мартенситных превращений и проявлением ЭБ в метастабильных материалах подробно не исследовалась. Поэтому в настоящей работе было изучено влияние знакопеременного нагружения на сопротивление малым пластическим деформациям ( $\gamma + \epsilon$ )- и  $\gamma$ -сплавов Fe–Mn–Si и Fe–Mn–Cr с различной стабильностью аустенита. Типичные кривые знакопеременного деформирования метастабильных Fe–Mn–Si-сталей 05Г20С2 и 30Г21Х13, приведенные на рис. 3, отчетливо указывают на снижение сопротивления пластической деформации при втором цикле растяжения после цикла сжатия на одинаковом уровне напряжений. Изменение сопротивления пластической деформации сталей при нагружении по схеме растяжения–сжатия для величины остаточной деформации 0.05% и значения баушингеровской деформации  $\beta$  показаны в табл. 2 и на рис. 3.



**Рис. 3.** Диаграммы знакопеременного деформирования сплавов 05Г20С2 (а) и 30Г21Х13 (б): 1 – один цикл, 2 – два цикла

Следует отметить, что снижение сопротивления пластической деформации при смене знака нагрузки в Fe–Mn–Si- и Fe–Mn–Cr-сплавах проявляется только в сравнительно узкой области напряжений – в интервале  $\sigma_{0.05} < \sigma < \sigma_{0.2}$ .

При этом ЭБ в наибольшей степени проявляется в  $(\gamma + \epsilon)$ -сплаве 05Г20С2, а в стабильном аустенитном сплаве Г40 – практически не наблюдается. Для аустенитных сплавов системы Fe–Mn–Cr проявление данного эффекта усиливается с понижением содержания углерода и азота, дестабилизирующих аустенит по отношению к  $\gamma \rightarrow \epsilon$ -превращению при пластической деформации [4,5].

К аномальным эффектам механического поведения метастабильных аустенитных сплавов на основе сплава Г20, дополнительно легированных кремнием, в области малых пластических деформаций относится ЭПФ [2,3]. Данный эффект оценивался по изменению угла загиба жестко закрепленной пластины после предварительной деформации при нагреве и охлаждении в интервале прямых и обратных мартенситных превращений (рис. 4). Установлено, что степень восстановления заданной деформации (полноты проявления ЭПФ) может в широких пределах регулироваться суммарным содержанием марганца и кремния. Максимальная полнота проявления ЭПФ ( $\approx 90\%$ ) достигается в сплаве 05Г25С3 (рис. 5).

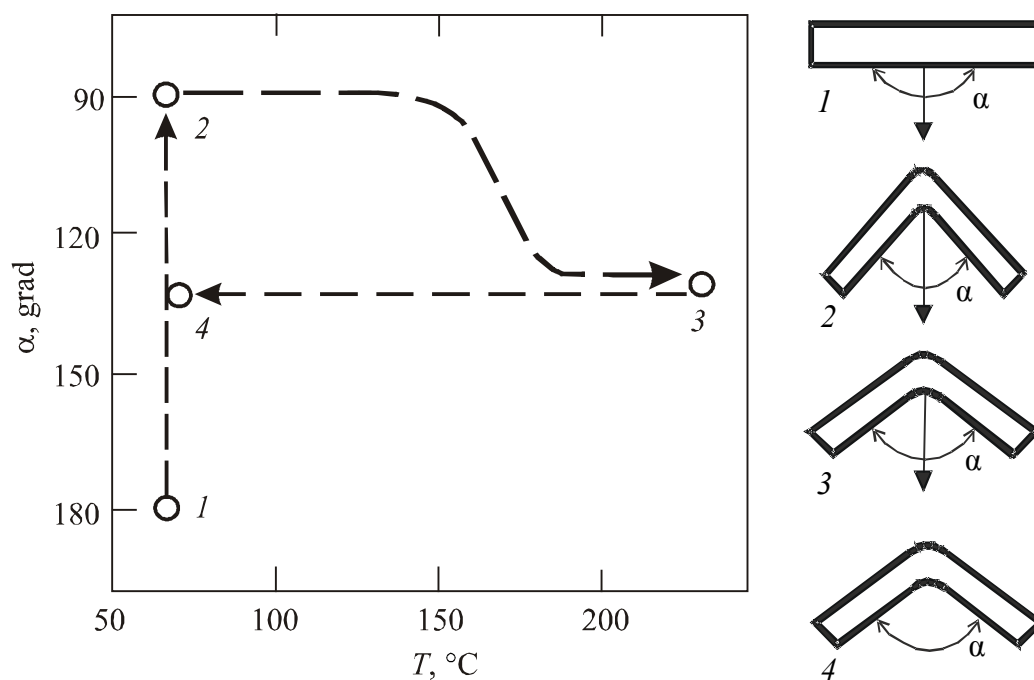


Рис. 4. Схема испытаний для оценки ЭПФ

К специфике механического поведения сплавов с метастабильным аустенитом в области больших пластических деформаций, предшествующих разрушению, следует отнести наблюдаемое снижение пластичности, характеризуемой универсальным показателем пластичности  $\Lambda_F$ , с ростом приложенного гидростатического давления в интервале  $P = 0.1\text{--}800$  МПа при испытаниях на кручение и растяжение (рис. 6,а, кривые 1 и 2 соответственно). Проведенный рентгеноструктурный анализ деформированных образцов показал, что аномальный провал пластичности в области  $P \approx 400$  МПа связан с существенным приростом в структуре  $\epsilon$ -мартенсита, обладающего меньшей способностью к деформируемости по сравнению с аустенитной фазой.

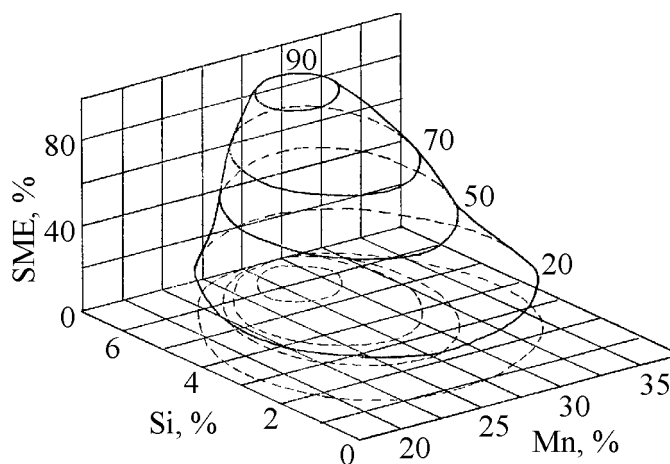
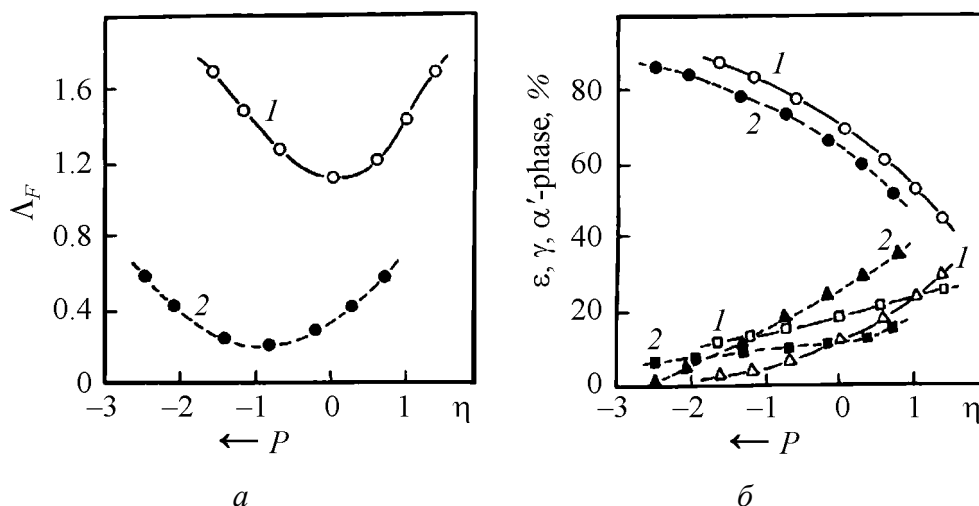


Рис. 5. Полнота проявления ЭПФ в сплавах на основе Fe–Mn–Si-твердого раствора



**Рис. 6.** Влияние показателя напряженного состояния  $\eta$  ( $\eta = \sigma/T$ ) на пластичность  $\Delta_F$  (а) и фазовый состав (б) сплава 05Г20С2:  $\circ$ ,  $\bullet$  –  $\varepsilon$ -фаза;  $\Delta$ ,  $\blacktriangle$  –  $\alpha'$ -фаза;  $\square$ ,  $\blacksquare$  –  $\gamma$ -фаза; 1 – кручение, 2 – растяжение

Противоположный характер влияния давления на интенсивность образования  $\alpha'$ - и  $\varepsilon$ -мартенсита деформации связывается с различным знаком объемного эффекта при образовании этих фаз [4,5]. При достижении более высоких давлений и, следовательно, более «мягкого» напряженного состояния пластичность образцов сплава 05Г20С2 существенно увеличивается.

### Выводы

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что развитие в гетерофазных материалах с метастабильной структурой превращений мартенситного типа, вызванных наложением упругих и пластических деформаций, способствует проявлению ряда аномальных эффектов механического поведения. В свою очередь, было показано, что данные эффекты могут развиваться последовательно в определенном интервале напряжений и деформаций, а полнота их проявления зависит от контролируемой схемы напряженного состояния и интенсивности образования мартенситных фаз деформации.

1. И.Н. Богачев, А.А. Вайнштейн, С.Д. Волков, Введение в статистическое металловедение, Металлургия, Москва (1972).
2. В.А. Лихачев, В.Г. Малинен, Структурно-аналитическая теория прочности, Наука, Санкт-Петербург (1993).
3. В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев, В.Н. Хачин, Предпереходные явления и мартенситные превращения, УрО РАН, Екатеринбург (1998).
4. И.Н. Богачев, В.Ф. Еголаев, Структура и свойства железомарганцевых сплавов, Металлургия, Москва (1973).
5. М.А. Филиппов, В.С. Литвинов, Ю.Р. Немировский, Стали с метастабильным аустенитом, Металлургия, Москва (1988).

6. С.В. Гладковский, Г.Г. Амигуд, М.А. Филиппов, ФММ **61**, № 1, 166 (1986).
7. М.Б. Ризмант, Э.С. Горкунов, В.С. Пономарев, Дефектоскопия **32**, № 5, 78 (1996).
8. А.А. Богатов, О.И. Мижерицкий, С.В. Смирнов, Ресурс пластичности металлов при обработке давлением, Металлургия, Москва (1984).
9. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Б.М. Эфрос, Физическая механика гидростатической обработки материалов, ДонФТИ, Донецк (2000).
10. С.В. Грачев, Термическая обработка и сопротивление сплавов повторному нагружению, Металлургия, Москва (1976).

*B.M. Efros, S.V. Gladkovsky, S.V. Smirnov, O.V. Prokof'eva*

## EFFECTS OF PLASTIC DEFORMATION OF HETEROPHASE MATERIALS HAVING METASTABLE STRUCTURE

Peculiarities of the mechanical behaviour of Fe–Mn–Si- and Fe–Mn–Cr-based alloys have been investigated in a wide stress and strain range, anomalous effects of heterophase materials with metastable structure have been systematized. It has been determined that in the studied materials the formation of martensitic strain phases favours the decrease of yield stress, development of the Baushinger effect and of the shape memory effect, as well as the anomalous pressure dependence of the index of plasticity.

**Fig. 1.** A fragment of tensile stress-strain diagram for metastable austenitic alloy (1) and change in  $\alpha'$ -phase quantity (2)

**Fig. 2.** Quantity of  $\alpha'$ -phase in alloy 05Г20С2 as a function of deformation degree: 1 – tension, 2 – torsion, 3 – upsetting, 4 – rolling, 5 – hydroextrusion (HE), 6 – non-stationary HE, 7 – HE with backpressure, 8 – deformation in diamond anvils;  $T = 20^\circ\text{C}$

**Fig. 3.** Diagrams of sign-alternating deformation of alloys 05Г20С2 (a) and 30Г21Х13 (б): 1 – one cycle, 2 – two cycles

**Fig. 4.** Testing scheme for shape memory effect estimation

**Fig. 5.** Completeness of shape memory effect development in alloys based on Fe–Mn–Si-solid solution

**Fig. 6.** Influence of the index of stressed state  $\eta$  ( $\eta = \sigma/T$ ) on plasticity  $\Lambda_F$  (a) and phase composition (б) of alloy 05Г20С2:  $\circ$ ,  $\bullet$  –  $\varepsilon$ -phase;  $\Delta$ ,  $\blacktriangle$  –  $\alpha'$ -phase;  $\square$ ,  $\blacksquare$  –  $\gamma$ -phase; 1 – torsion, 2 – tension

PACS: 61.66.–f, 62.20.–x

Е.Г. Пашинская

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МЕДИ ПОСЛЕ ПРОКАТКИ ПО СТАНДАРТНОЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИЯМ

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

Статья поступила в редакцию 1 июля 2005 года

*Проведен сравнительный анализ изменений структуры и свойств меди после холодной прокатки по стандартной и экспериментальной технологиям. Стандартная прокатка осуществлялась по схеме «гладкой бочки», экспериментальная – с использованием специальных калибров, позволяющих достичь значительных сдвиговых деформаций. Показано, что прокатка со сдвигом дает возможность формировать дисперсную вихревую структуру без выраженной анизотропии свойств вдоль оси прокатки.*

### 1. Введение

Одним из путей повышения качества металлопродукции является создание и использование эффективных технологических процессов, базирующихся на современных достижениях науки. Такие процессы реализуются при различных схемах комбинированной обработки, позволяющих повысить эксплуатационные свойства этих материалов путем целенаправленного изменения их структуры и тонкого строения, в частности методами деформирования.

При значительных пластических деформациях кристаллиты в поликристаллическом теле стремятся принять определенную предпочтительную кристаллографическую ориентировку относительно внешних деформирующих сил, в результате чего создается текстура деформации. Последняя приводит к анизотропии свойств поликристаллического тела. Вид текстуры и степень ее совершенства определяются в первую очередь типом решетки и зависят от структуры, химического состава, характера и схемы деформации [1]. Так, например, при волочении или ротационной ковке в проволоке или прутках образуются преимущественно осевые текстуры – кристаллиты ориентируются по кристаллографическим направлениям  $[uvw]$  вдоль направления протяжки. Важное значение текстур определяется тем, что они обуслов-

ливают анизотропию, обычно нежелательную, но иногда направленно развиваемую (например, для создания оптимальных магнитных свойств трансформаторной стали [2]).

К недостаткам, вызванным сильной анизотропией, относится продольное «расщепление» волооченной проволоки или более легкое разрушение холоднокатаных листов при их изгибе вдоль направления прокатки по сравнению с изгибом перпендикулярно этому направлению [3]. Высокая плотность дислокаций и вакансий в сильнодеформированном металле приводит к накоплению избыточной внутренней энергии и увеличению удельного объема. В случае глубокой вытяжки, например, заготовки из анизотропного листового материала образуются неровные края, а на дне получаемой детали наиболее часто возникают рванины в тех случаях, когда ее края параллельны направлению прокатки [3]. Если известны условия работы детали, форма и расположение поверхности максимальных касательных напряжений, можно опытным путем установить, какая ориентировка кристаллов в детали, изготовленной из текстурированного металла, обеспечивает наибольшую прочность и долговечность.

В ряде случаев все же можно наметить пути наиболее целесообразного использования текстурированных металлов, изменяя создаваемую в них определенную кристаллографическую ориентировку. К примеру, при заданном виде напряженного состояния (положении и характере поверхности максимальных касательных напряжений) можно изменить характер текстуры таким образом, чтобы максимально удалить плоскости и направления легчайшего сдвига от поверхности максимальных касательных напряжений. Если задано определенное положение плоскостей и направлений легчайшего сдвига, то следует изменить схему напряженного состояния, т.е. положение и форму поверхности максимальных касательных напряжений [1]. Это приведет к развитию и использованию новых схем пластической деформации, позволяющих получить металлы без ярко выраженной анизотропии свойств. В последнее время появилось значительное количество публикаций [4–8], в которых предлагается использовать классические способы деформации (прокатку, волочение, прессование, ковку и др.) для реализации и накопления интенсивных сдвигов. В результате создаются такие условия деформации металла, при которых активный массоперенос осуществляется не только вдоль оси, но и в поперечном направлении, что позволяет изменить преимущественную кристаллографическую ориентировку или вообще сформировать малотекстурированный материал.

Исходя из этих соображений, выполнялась работа, целью которой было изучение влияния схемы напряженного состояния при прокатке на изменение структуры и свойств меди. Была поставлена задача усовершенствования способа получения металлических изделий, в котором за счет создания дополнительных интенсивных сдвиговых деформаций в ребровых калибрах обеспечивается получение мелкозернистой структуры без выраженной ани-



зотропии свойств в направлении прокатки. Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому способу является способ получения металлических изделий [9]. Однако недостатком известного способа при производстве проката является невозможность обеспечить наличие интенсивных сдвиговых деформаций. Экспериментальный способ должен позволить за счет создания определенной величины дополнительных сдвиговых деформаций по сечению раската и количества раз их использования сформировать структуру, обладающую изотропными свойствами.

## 2. Методика эксперимента

Проводили эксперимент с целью выявления отличий в структуре и свойствах медных образцов при использовании двух схем деформации: экспериментальной и стандартной. Стандартную прокатку (СП) выполняли на гладкой бочке, экспериментальную (ЭП) – с применением валков со специальной калибровкой, позволяющих достичь значительных сдвиговых деформаций [10]. На рис. 1 представлена принципиальная схема ЭП.

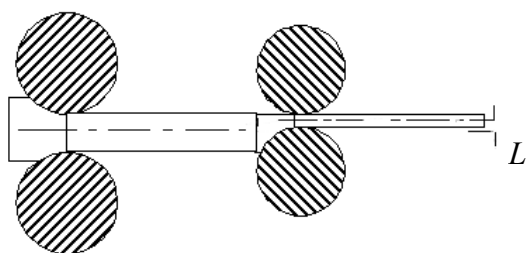


Рис. 1. Принципиальная схема ЭП

Исходную заготовку многократно деформировали в системах калибров, один из которых был пластовым, а второй – ребровым простой формы. В пластовых калибрах сечение раската выполняется прямоугольным или близким к прямоугольному. Ребровые калибры, в которых задавали раскат из пластовых калибров, были настроены со смещением (рис. 1).

Для эксперимента выбрали медь М1 следующего химического состава, %: Cu – 99.9; As – 0.002; Fe – 0.005; Ni – 0.002; Pb – 0.005; Sn – 0.002; S – 0.005; O – 0.08; Zn – 0.005; Sb – 0.002; Bi – 0.002. Медь характеризуется отсутствием полиморфных превращений, что делает ее идеальным модельным материалом для установления особенностей холодной деформации при разработке новых схем деформации. Осуществляли только холодную деформацию, чтобы избежать процессов рекристаллизации и получить объективную оценку изменений структуры и свойств образцов после различных схем деформации. Исходные прутки были получены путем прокатки, после чего выполняли отжиг меди при 500°C длительностью 2 h (образцы группы № 1) и длительностью 1 h (образцы группы № 2), а затем ее подвергали прокатке по стандартному режиму. Для экспериментального режима отжиг при 500°C выполняли в течение 1 h.

Микроструктуру отожженного и деформированных образцов исследовали при увеличениях 200–3000 на приборе «Neophot-32» после многократной полировки и травления на границы зерен 45%-ным раствором HNO<sub>3</sub>. Фото-

графирование осуществляли цифровой камерой «Nikon». На образцах в поперечном и продольных направлениях проводили количественную оценку размеров зерен и их фрагментов, а также осуществляли измерение твердости по Виккерсу HV (нагрузка 200 g) и микротвердости  $H_\mu$  (нагрузка 25 g). Погрешность измерений составила  $\pm 5\%$ .

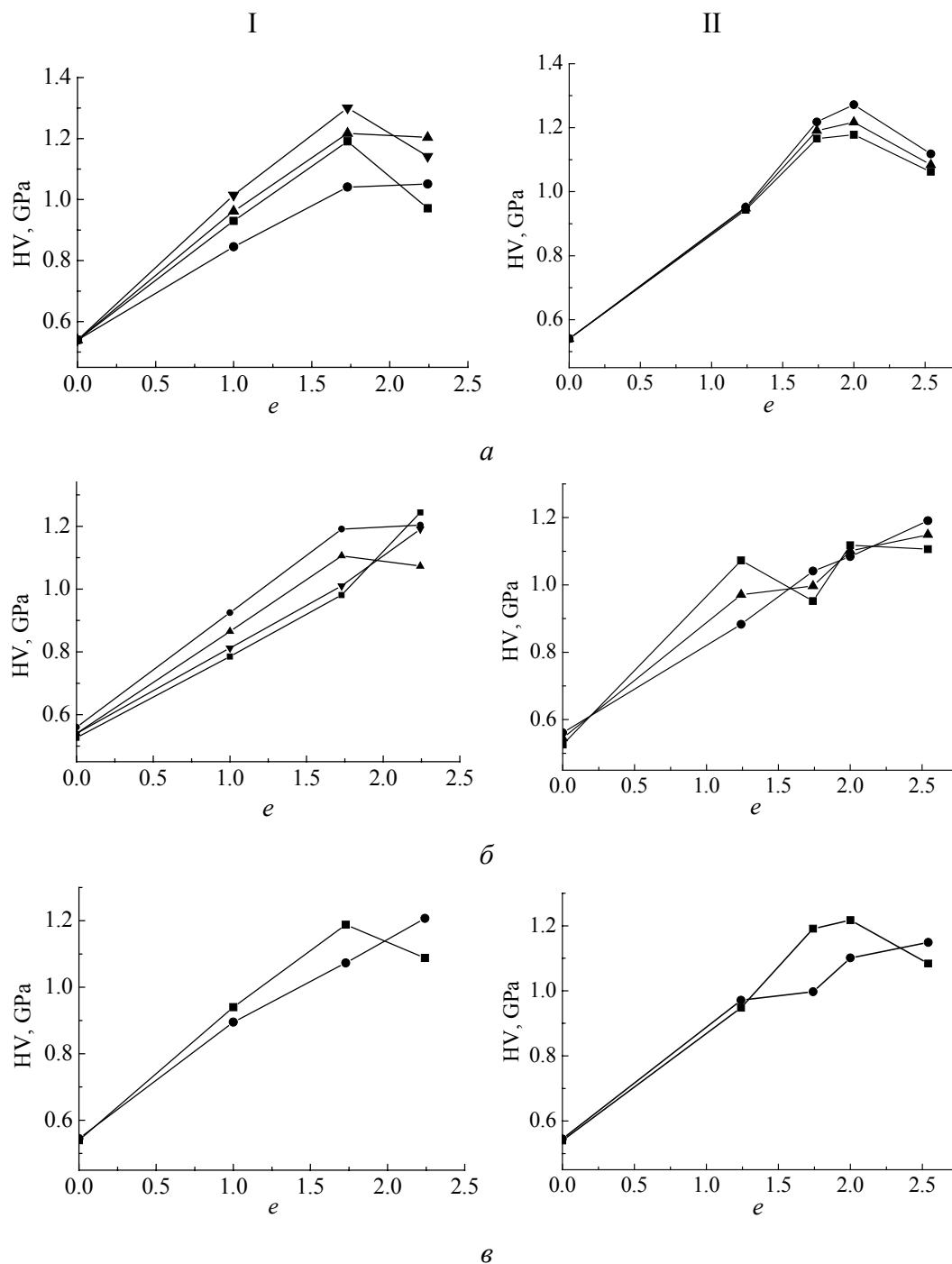
### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2, 3 приведены данные об изменении соответственно твердости и микротвердости при увеличении степени деформации в случае стандартной и экспериментальной технологий в поперечном и продольных направлениях. Максимальные значения твердости меди при СП составили 1300 МПа, при ЭП – 1270 МПа.

Как видно из рис. 2, для обоих вариантов прокатки максимальные значения твердости в продольном сечении достигнуты при разных степенях деформации:  $e = 1.7$  (СП) и  $e = 2.0$  (ЭП). При большем увеличении степени деформации начинается разупрочнение, что видно по падению твердости в продольном сечении для обеих схем деформации. В то же время в поперечном сечении для СП и ЭП продолжается рост твердости и повышается однородность структуры, так как уменьшается разброс значений твердости по сечению. Существующая разница между твердостью в разных сечениях может быть объяснена анизотропией структуры и свойств в разных направлениях относительно оси деформации. Анализ изменений твердости образцов групп № 1 и 2, отожженных соответственно в течение двух и одного часа, показывает некоторые различия в уровне твердости, но одинаковые тенденции. Поэтому для дальнейшего эксперимента образцы отжигали в течение 1 h, после чего выполняли ЭП.

В меди, прокатанной по экспериментальной технологии (рис. 3), на последнем этапе деформации разница в уровне микротвердости в разных сечениях практически отсутствует (менее 10 единиц), что свидетельствует о более равномерной структуре и меньшей анизотропии. При СП разница в значениях микротвердости на последнем этапе составляет 50–200 единиц. Таким образом, на конечных этапах деформации анизотропия при ЭП меньше, чем при СП.

Анализ рис. 2 показывает, что зависимости изменения твердости от степени деформации для СП и ЭП носят одинаковый характер с той разницей, что при СП процесс разупрочнения начинается на более ранних стадиях деформации. Динамика изменения HV в продольном сечении в случае СП и ЭП аналогична: при достижении  $e = 1.7$  прирост твердости начинает уменьшаться. В поперечном сечении HV растет при обоих способах деформации. Однако зависимость  $H_\mu$  от степени деформации для разных способов деформации отличается: в поперечном сечении она одинакова, а в продольном – различна (растет при ЭП и уменьшается при СП).

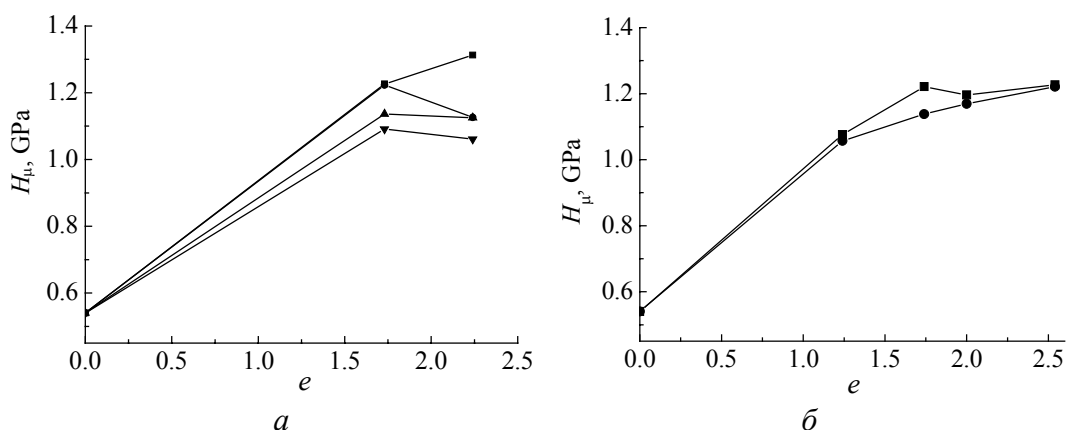


**Рис. 2.** Изменение твердости меди М1 при стандартной (I) и экспериментальной (II) технологиях прокатки: а – поперечное сечение, б – продольное, в – среднее значение твердости:

I, а, б: значения для образцов группы № 1 на поверхности (■) и в центре (●), для образцов группы № 2 на поверхности (▲) и в центре (▼);

II, а, б: значения на поверхности (■), в центре (●) и среднее (▲);

I, II, в: ■ – продольное сечение, ● – поперечное



**Рис. 3.** Изменение микротвердости меди М1 в зависимости от способа и степени деформации: *а* – стандартная технология: образцы группы № 1: ■ – поперечное сечение, ▲ – продольное; образцы группы № 2: ● – поперечное сечение, ▼ – продольное; *б* – экспериментальная технология: ■ – поперечное сечение, ● – продольное

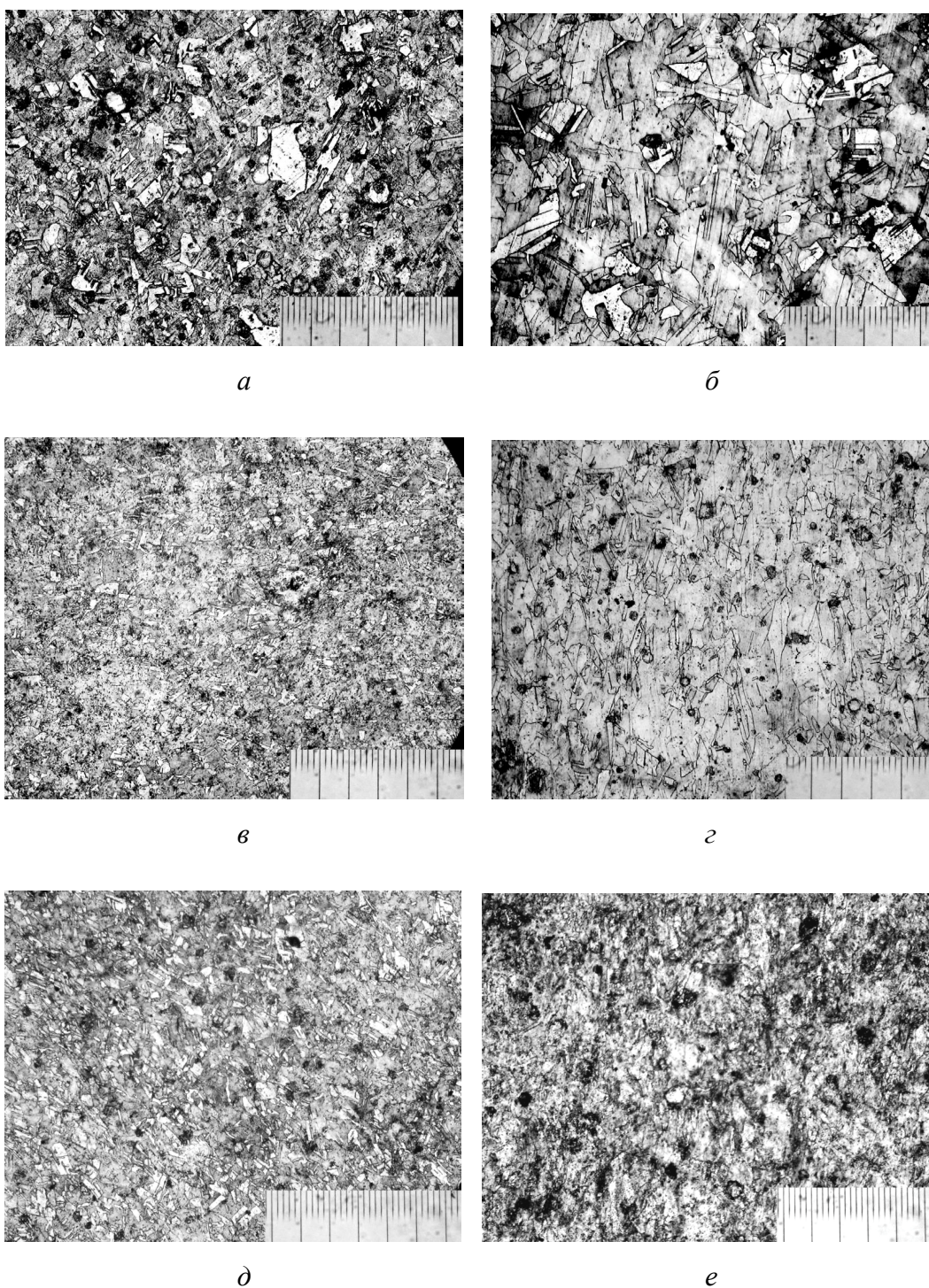
Принято считать, что динамика изменения значений твердости и микротвердости с увеличением степени деформации может отличаться, но быть однонаправленной. Поэтому различное поведение  $H_V$  и  $H_\mu$  в случае применения ЭП требует дальнейших исследований, в частности изучения изменений микроструктуры и плотности.

На рис. 4, *а, б* представлена типичная структура меди после отжига в поперечном и продольном сечениях. Видно, что в продольном сечении структура относительно равномерная и равноосная с явно выраженными двойниками отжига. В поперечном сечении зерно также сравнительно равноосное, в целом более мелкое (таблица), что объясняется наследованием структуры после предварительных прокатки иковки.

Оба способа деформации приводят к измельчению структуры, размер зерна колеблется от 7 до 150  $\mu\text{m}$  (рис. 4, *в–е*). В результате деформации зерна не только измельчаются, но и меняют свою форму: стандартная деформация приводит к появлению текстуры.

При СП в продольном сечении зерна из равноосных становятся вытянутыми и ориентированными вдоль оси деформации, что характеризуется пониженным коэффициентом вытянутости  $k = d/l$  (таблица), тогда как в поперечном сечении при увеличении степени деформации до  $e = 2.24$  зерно становится практически равноосным. Его размер на последних этапах деформации уменьшается до 9  $\mu\text{m}$ . Снижение уровня твердости и микротвердости в продольном сечении, увеличение размера зерна на последних этапах деформации в совокупности с мелким равноосным зерном в поперечном сечении может свидетельствовать о протекании процесса рекристаллизации в процессе деформации. Об этом же свидетельствует динамика изменений средних значений коэффициента вытянутости.

Однако, следует отметить, что падение уровня твердости и микротвердости может быть связано и с развитием пористости.



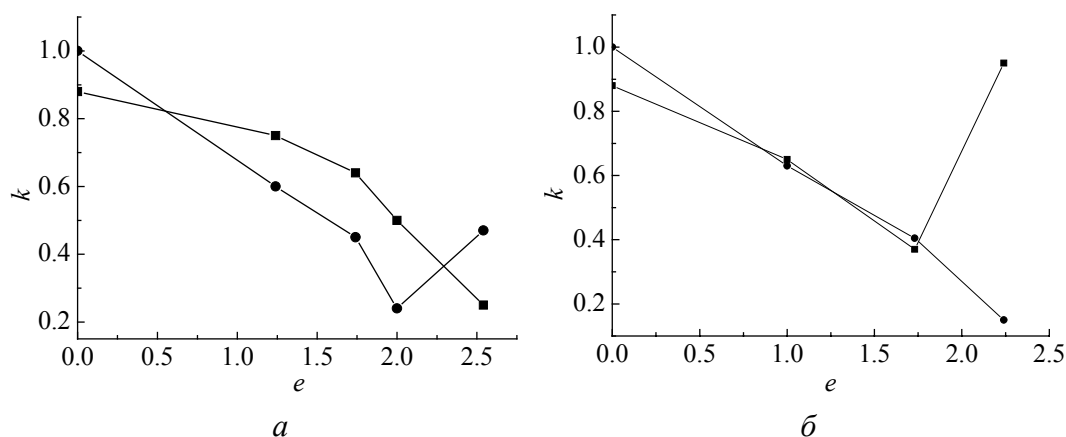
**Рис. 4.** Микроструктура меди М1 после отжига (*a*, *б*), СП (*в*, *г*) и ЭП (*д*, *е*),  $\times 250$ : *a*, *в*, *д* – поперечное сечение, *б*, *г*, *е* – продольное; одно деление – 10  $\mu\text{m}$

Таблица

**Изменение размера зерен и коэффициента вытянутости меди М1  
в зависимости от вида и степени деформации**

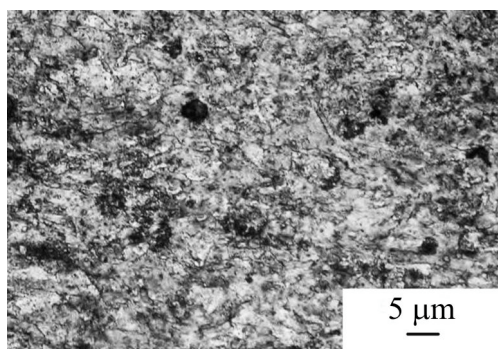
Вид обработки	Суммарная степень деформации	Размер зерна ( $\mu\text{m}$ ) для сечения								
		поперечного			продольного			среднего		
		$d$	$l$	$k = d/l$	$d$	$l$	$k = d/l$	$d$	$l$	$k = d/l$
Отжиг, 500°C, 1 h	0	150	170	0.88	200	200	1	175	185	0.95
СП	1.0	29	44.5	0.65	85	135	0.63	57	89.75	0.64
	1.73	9	25	0.37	30	75	0.405	19.5	50	0.39
	2.24	8.5	9	0.95	15	105	0.15	11.75	57	0.21
ЭП	1.24	35	47	0.75	90	150	0.6	62.5	98.5	0.63
	1.74	25	39	0.64	25	56	0.45	25	47.5	0.53
	2.00	12	24	0.5	8	33	0.24	10	28.5	0.35
	2.54	10	40	0.25	7	15	0.47	8.5	29.5	0.29

ЭП измельчает структуру на ранних этапах деформации так же, как и СП. Зерно измельчается и вытягивается вдоль оси деформации. На рис. 5 видно, что при ЭП коэффициент формы зерна в поперечном сечении имеет такой же характер изменений, как и для зерна в продольном сечении при СП – зерно вытягивается вдоль оси деформации. Зерно в образцах в поперечном сечении после ЭП характеризуется уменьшением коэффициента вытянутости при росте степени деформации, в то время как при сопоставимых степенях деформации при СП коэффициент близок к 1, что говорит о равноосном зерне (рис. 5). Сравнительный анализ (рис. 5, а, б) показывает, что на последних этапах деформации изменения коэффициента формы зерна для СП свидетельствуют о существенной анизотропии, а для схемы ЭП анизотропия не выражена. В поперечном сечении зерно после СП имеет меньшие размеры, чем при экспериментальной технологии при сопоставимой степени деформации.



**Рис. 5.** Изменение коэффициента формы зерна  $k$  при ЭП (а) и СП (б) в зависимости от степени деформации  $e$  для поперечного (■) и продольного (●) сечений

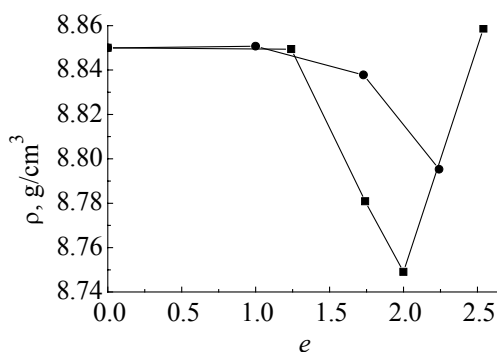




**Рис. 6.** Микроструктура меди М1 при  $e = 2.54$  после ЭП

Зависимость коэффициента формы зерна металла после ЭП в продольном сечении имеет такой же характер, как в образцах после СП в поперечном сечении. Однако существенным отличием структур, полученных разными способами, является то, что на последнем этапе деформации в продольном сечении при ЭП формируется так называемая вихревая структура, в то время как при СП образуется вытянутое, ориентированное вдоль оси деформации зерно. Зерно после ЭП в продольном сечении очень мелкое и не ориентированное вдоль оси деформации. Необходимо отметить, что достаточно трудно оценить истинное сечение зерна, поскольку оно состоит из фрагментов, «закрученных» относительно оси деформации, поэтому длину зерна можно считать достаточно условной.

Увеличение размера зерна при  $e = 2.54$  в поперечном сечении в совокупности с падением твердости в продольном сечении может объясняться протеканием рекристаллизации в процессе деформации. Если учесть, что при этом мы наблюдаем в обоих сечениях рост микротвердости до уровня, соответствующего стандартной схеме деформации, то можно предположить, что такая ситуация объясняется наличием мелких рекристаллизованных зерен (рис. 6), которые еще не успели вырасти. Это может приводить к высокому уровню микротвердости при несколько большем размере зерна. В общем, при ЭП в поперечном сечении мы наблюдаем изменения, характерные для продольного сечения СП, и наоборот. Наблюдаемое явление не типично и объясняется особенностями перетекания металла в калибрах при проведении ЭП. Именно такой ориентировкой кристаллитов объясняется ранее отмеченный факт необычных изменений твердости и микротвердости образцов после ЭП.



**Рис. 7.** Изменение плотности меди М1 при ЭП (■) и СП (●)

Измерение плотности меди (рис. 7) показало, что падение уровня твердости и микротвердости на заключительных этапах деформации может объясняться принципиально разными факторами. Так, после СП плотность меди снижается с ростом степени деформации, а после ЭП – начинает увеличиваться при достижении  $e = 2.0$ . Такое повышение плотности может объясняться активно протекающей в процессе деформации рекристаллизацией и частичным залечиванием дефектов.

Таким образом, в случае применения СП наблюдается одновременное развитие процесса фрагментации, порообразования и начала рекристаллизации. Те же процессы происходят при ЭП, однако более активное протекание процессов рекристаллизации приводит к значительному уменьшению пористости на последнем этапе деформации.

### Выводы

1. Установлено, что в ходе ЭП на последнем этапе деформации формируется дисперсная структура. СП способствует образованию структуры, ориентированной вдоль оси деформации. После экспериментальной прокатки фиксируется зерно размером 7–10  $\mu\text{m}$ , содержащее более мелкие фрагменты. Сформированное зерно хаотически ориентировано по направлению к оси деформации. Полученные образцы отличаются меньшей анизотропией свойств по различным сечениям. Преимуществом схемы является высокая плотность металла и большая равномерность свойств в поперечном и продольных сечениях, что объясняется особенностями течения материала при ЭП.

2. Анализ показал, что предложенная схема деформации позволяет достичь максимального уровня твердости при больших степенях деформации, чем при СП. При тех же степенях деформации ЭП в среднем меньше измельчает зерно за счет активного протекания процессов рекристаллизации. Эти особенности и высокая плотность материала означают, что после ЭП прокатанный материал будет иметь больший запас пластичности по сравнению с СП, аналогично тому, как это было получено для высокоуглеродистой эвтектоидной стали [10]. Анализ данных показывает, что особенности структуры при ЭП и СП обеспечиваются конкурентным протеканием фрагментации и рекристаллизации *in situ*, причем процессы рекристаллизации при ЭП протекают быстрее, чем при СП. Данная схема деформации может позволить увеличить частные обжатия и сократить количество промежуточных отжигов. Высокий уровень твердости и микротвердости в образцах позволяет надеяться получить высокие характеристики прочности на других материалах при использовании ЭП.

1. М.Л. Бернштейн, Структура деформированных металлов, Металлургия, Москва (1977).
2. А.Т. Неделин, Л.В. Миронов, Сталь № 4, 78 (2002).
3. В.Н. Гриднев, В.Г. Гаврилюк, Ю.Я. Мешков, Прочность и пластичность холоднодеформированной стали, Наукова думка, Киев (1974).
4. Н.А. Ахмадеев, Р.З. Валиев, В.И. Копылов, Р.Р. Мулюков, Металлы № 5, 96 (1992).
5. С.В. Добаткин, Р.З. Валиев, Н.А. Красильников, Г.И. Рааб, В.Н. Коненкова, МиТОМ № 9, 31 (2000).
6. К.Н. Kim, D.N. Lee, Acta Materialia Inc. № 49, 2583 (2001).



7. Е.Г. Пашинская, А.А. Толпа, Д.П. Кукуй, В.Н. Варюхин, С.И. Марчук, И.И. Тищенко, *Металлофиз. новейшие технол.* **27**, 535 (2005).
8. В.В. Губернаторов, Л.Р. Владимиров, Т.С. Сычева, В.П. Пилюгин, Б.К. Соколов, А.Н. Мартемьянов, В.С. Матвеева, *ФММ* **98**, № 4, 83 (2004).
9. Патент Украины № 7957, МПК В21В1/00
10. Е.Г. Пашинская, А.А. Толпа, *Металлы* № 5, 85 (2004).

*E.G. Pashinskaya*

## COMPARATIVE ANALYSIS OF CHANGES IN STRUCTURE AND PROPERTIES OF COPPER ROLLED BY STANDARD AND EXPERIMENTAL TECHNOLOGIES

A comparative analysis of changes in structure and properties of copper past cold rolling by standard and experimental technologies has been performed. The standard rolling was by the «flat body» scheme. The experimental scheme gave considerable shearing strain due to the utilization of special rolls. It is shown that rolling with shear makes it possible to develop the disperse vortex structure with no pronounced anisotropy of properties along the rolling axis.

**Fig. 1.** Diagram of experimental rolling

**Fig. 2.** Changes in copper M1 microhardness under standard (I) and experimental (II) rolling technologies:  $a$  – cross-section,  $\delta$  – longitudinal section,  $\bar{\sigma}$  – average hardness value:

I,  $a, \delta$ : values for sample № 1 on the surface (■) and in the centre (●), for sample № 2 on the surface (▲) and in the centre (▼);

II,  $a, \delta$ : values on the surface (■), in the centre (●) and average one (▲);

I, II,  $\bar{\sigma}$ : ■ – longitudinal section, ● – cross-section

**Fig. 3.** Changes in microhardness of copper M1 depending on deformation type and degree:  $a$  – standard technology: sample № 1: ■ – cross-section, ▲ – longitudinal section; sample № 2: ● – cross-section, ▼ – longitudinal section;  $\delta$  – experimental technology: ■ – cross-section, ● – longitudinal section

**Fig. 4.** Microstructure of copper M1 past the annealing ( $a, \delta$ ), standard rolling (SR) ( $\bar{\sigma}, z$ ) and experimental rolling (ER) ( $\partial, e$ ),  $\times 250$ :  $a, \bar{\sigma}, \partial$  – cross-section,  $\delta, z, e$  – longitudinal section; one division – 10  $\mu\text{m}$

**Fig. 5.** Changes in coefficient of grain shape  $k$  under ER ( $a$ ) and SR ( $\bar{\sigma}$ ) depending on deformation degree  $e$  for cross- (■) and longitudinal (●) section

**Fig. 6.** Microstructure of copper M1 for  $e = 2.54$  past the ER

**Fig. 7.** Changes in density of copper M1 past ER (■) and SR (●)

PACS: 81.40.Np

Е.Н. Высоцкий

## ВЛИЯНИЕ ЖЕСТКИХ СХЕМ НАГРУЖЕНИЯ НА КАЧЕСТВО ПОВЕРХНОСТИ РАЗРУШЕНИЯ

НПП «Станко Маш»

ул. Р. Люксембург, 72а, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 11 апреля 2005 года

*Показано, что для обеспечения симметричности приложения нагрузки в процессе движения трещины в случаях, когда силы инерционного сопротивления не уравновешены, необходимо создание схем нагружения с распределенной, осевой и радиальной нагрузками, оказывающими в динамике дополнительное воздействие на прокат.*

### Введение

Фактором, который характеризует динамику процесса и частично качество поверхности разрушения, является скорость распространения трещины. На участке старт–остановка скорость ее распространения достигает большой величины сразу после начала движения, а затем непрерывно уменьшается вплоть до нуля. Но обычно по достижении некоторой достаточно большой скорости трещина становится «неуправляемой». Бенбоу и Реслер [1] первыми предложили стабилизировать ее траекторию путем приложения на концах расклиниваемой полосы осевого сжимающего напряжения, чтобы именно вдоль этого направления и росла устойчивая трещина. Исходя из этого, управление разрушением длинномерного проката при ломке осуществляется путем создания относительно заданной плоскости поля сжимающих напряжений, в узком коридоре которого и продвигается трещина.

Схема трехточечного изгиба при симметричном приложении нагрузки к длинномерному прокату обеспечивает симметричный угловой коридор сжимающих напряжений только при равных значениях сил инерционного сопротивления вне деформируемых отделяемых частей проката. Для обеспечения симметричности приложения нагрузки в процессе движения трещины в остальных случаях, когда силы инерционного сопротивления не уравновешены, необходимо создание схем нагружения, оказывающих в динамике дополнительное воздействие нагрузок на прокат.

Более сложным в конструктивном исполнении, но экономически оправданным является путь стабилизации траектории трещины с приложением к

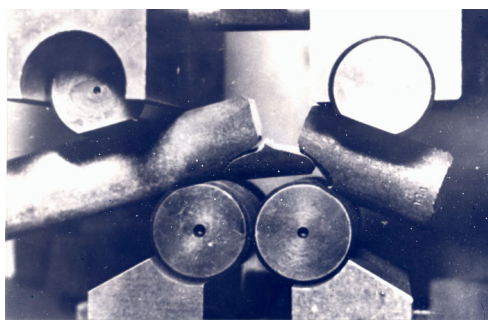
отделяемым частям проката уравнивающих нагрузок: осевой, радиальной или распределенной.

### Результаты экспериментальных исследований

Исследования проводили на стали ШХ15 твердостью 370 HV и стали 45 твердостью 220 HV. Концентратор напряжений наносили методом вдавливания ножа при глубине внедрения 1.5–6.0 mm, угле раскрытия надреза  $\alpha = 90^\circ$  и радиусе  $r = 0.1$  mm.

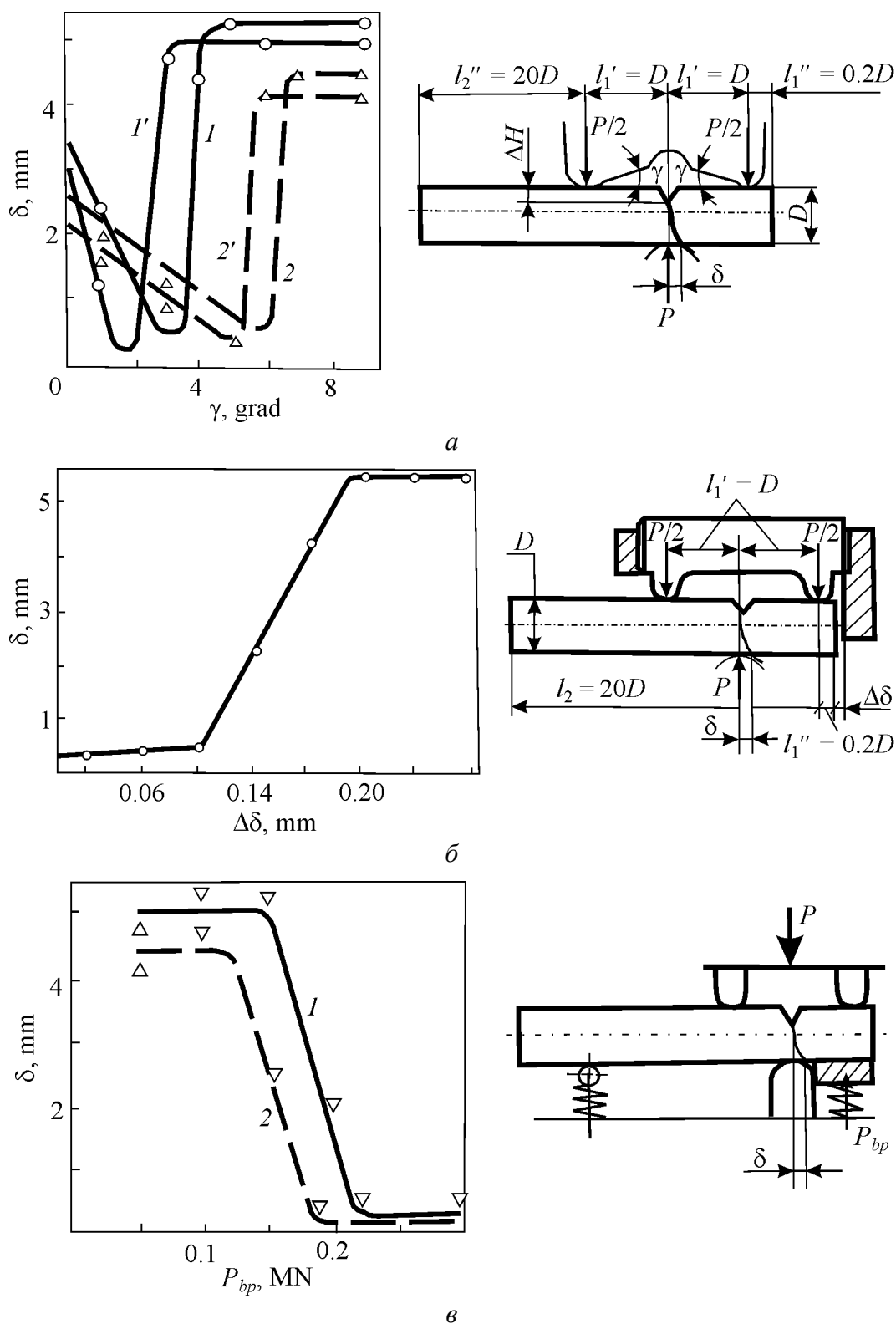
Для получения качественной поверхности разрушения были предложены три принципиально различных схемы нагружения с дополнительным приложением к отделяемым частям проката распределенной, осевой и радиальной нагрузок. Автором разработано и создано эффективное устройство, выполняющее в один рабочий цикл последовательно ряд операций: надрез проката в плоскости разрушения, нагружение проката изгибающей нагрузкой и, для случая разделения коротких заготовок, дополнительное нагружение отделяемых частей распределенной, осевой или радиальной нагрузками (рис. 1). Из рисунка видно, что ветвление трещины осуществляется в двух направлениях: меньший конец разделяемого проката (заготовок) имеет большое перемещение в осевом направлении, т.е. наблюдается проскальзывание между ломателями и опорой; больший же конец не проскальзывает, обкатывается вокруг ломателя и опоры. Для случая сосредоточенной силы усилие изгиба в 2 раза превышает предельные усилия. Это еще раз подтверждает гипотезу о превалирующем влиянии на характер разрушения стартовой скорости трещины.

Исследование влияния распределенной нагрузки на величину отклонения траектории трещины путем подбора предельного угла изгиба на ломателях посредством монолитных ломающих призм дало следующие результаты. При больших (от  $9^\circ$ ) углах ломающих призм величина отклонения траектории трещины  $\delta$  имела максимальное значение, примерно равное 4–5 mm. В момент разрушения угол изгиба заготовки не совпадал с углом ломающих призм. При совпадении этих углов траектория трещины стабилизировалась. Для стали ШХ15 при глубине надреза  $\Delta H = 1.5$  mm предельный угол составлял  $3^\circ$ , а для  $\Delta H = 3.0$  mm –  $2^\circ$ . Для



**Рис. 1.** Изломы проката на установке с шарнирными ломателями и опорой

стали 45 при глубине концентратора  $\Delta H = 3.0$  mm предельный угол равнялся  $6^\circ$ , а для глубины концентратора  $\Delta H = 6.0$  mm –  $5^\circ$ . Увеличение и уменьшение углов от оптимальных значений приводило к росту величины отклонения траектории трещины. Зависимость этой величины от угла наклона ломателей показана на графике (рис. 2,а). Из данных опытов видно, что



**Рис. 2.** Схемы нагружения с дополнительным приложением нагрузок и зависимости величины отклонения траектории трещины от угла наклона ломателей (а), величины начального зазора между торцом проката и подпором (б) и усилия противодействия (в):  $I, I'$  – сталь ШХ15;  $2, 2'$  – сталь 45

распределенная нагрузка может стабилизировать траекторию трещины путем подбора оптимальных углов изгиба проката и ломающих призм.

Изучение устройства жесткой связи подпора с ломающей призмой проводили путем базирования осевого зазора  $\Delta\delta$  между заготовкой и планкой большой жесткости, выполняющей роль осевого подпора (рис. 2,б). Как показали исследования, большие ( $\Delta\delta = 0.2\text{--}0.3\text{ mm}$ ) зазоры не дали положительного результата. Отклонение траектории трещины от прямолинейности для данных параметров составляло величину  $\delta = 5.0\text{ mm}$ . При величине  $\Delta\delta < 0.2\text{ mm}$  наблюдалось резкое снижение величины  $\delta$ . При  $\Delta\delta = 0.1\text{ mm}$  и при его отсутствии траектория трещины стабилизировалась.

Из графика рис. 2,б видно, что при больших зазорах величина отклонения траектории трещины соответствует ломке при обычном трехточечном нагружении с соотношением  $l_1''/l_1' \leq 1$ . По-видимому, большие зазоры не обеспечивают жесткого контакта заготовки с подпором, а при  $\Delta\delta < 0.1\text{ mm}$  и при его отсутствии растяжение за счет изгиба дает достаточный осевой подпор, который меняет схему напряженного состояния, обеспечивая в динамике симметричный угловой коридор под сосредоточенной силой. Таким образом, на стабилизацию траектории трещины оказывают влияние не только распределенная нагрузка, но и осевой подпор достаточной жесткости.

Радиальное поджатие короткой отделяемой части со стороны, противоположной приложению изгибающего усилия, осуществляли с помощью рессоры усилием до  $0.3\text{ MN}$  (рис. 2,в). Исследования показали, что для изучаемых сталей малые усилия противодействия до  $0.15\text{ MN}$  не обеспечивают равновесия сил инерционного сопротивления по обе стороны трещины. При усилии противодействия, начиная с  $0.17\text{ MN}$  для стали 45 и  $0.21\text{ MN}$  для стали ШХ15, трещина стабилизировала свое направление.

### Выводы

Исследования ломки проката при жестких схемах нагружения подтвердили правильность выдвинутой гипотезы о том, что противодеформирующее усилие может стабилизировать траекторию трещины.

Распределенная, осевая и радиальная нагрузки, приложенные к отделяемой короткой части проката с длиной менее 2 диаметров, при оптимально выбранных параметрах концентратора напряжений обеспечивают стабилизацию траектории трещины путем дополнительного воздействия сил и симметричное распределение напряжений под сосредоточенной силой.

Данная идея защищена рядом свидетельств на изобретения [2–9].

1. J.J. Benbow, F.C. Roesler, Proc. Phys. Soc. **70**, 201 (1957).
2. Е.Н. Высоцкий, В.И. Косяк, А.с. 703254 СССР, МКИ В23D 23/00. Установка для разделения прутков, Оpubл. БИ № 46 (1979).

3. *Е.Н. Высоцкий, В.И. Косяк*, А.с. 674813 СССР, МКИ В21Д 31/00. Способ разделения проката, Оpubл. БИ № 27 (1979).
4. *Е.Н. Высоцкий, В.И. Косяк*, А.с. 584985 СССР, МКИ В23Д 23/00. Установка для разделения прутка, Оpubл. БИ № 47 (1977).
5. *Е.Н. Высоцкий, В.И. Косяк*, А.с. 602320 СССР, МКИ В23Д 17/06. Установка для ломки прутков, Оpubл. БИ № 14 (1978).
6. *Е.Н. Высоцкий, В.И. Косяк*, А.с. 634865 СССР, МКИ В23Д 23/00. Установка для разделения материалов, Оpubл. БИ № 44 (1978).
7. *Е.Н. Высоцкий, В.И. Косяк*, А.с. 645779 СССР, МКИ В23Д 15/04. Установка для разделения проката, Оpubл. БИ № 5 (1979).
8. *Е.Н. Высоцкий, В.И. Косяк*, А.с. 673388 СССР, МКИ В23Д 23/00. Установка для разделения проката, Оpubл. БИ № 26 (1979).
9. *Е.Н. Высоцкий, В.И. Косяк*, А.с. 688301 СССР, МКИ В23Д 23/00. Установка для раскроя прутков, Оpubл. БИ № 36 (1979).

*Е.Н. Vysotsky*

## INFLUENCE OF HARD LOADING SCHEMES ON QUALITY OF FRACTURE SURFACE

For a symmetrical application of loading in the process of crack motion in cases when forces of inertial resistance are unstable, creation of loading schemes is needed with distributed axial and radial loading rendering in dynamics an additional influence on rolled product.

**Fig. 1.** Rolled product fracture at a plant with hinged breakers and support

**Fig. 2.** Loading schemes with additional application of load and dependences of value of crack trajectory deviation as a function of angle of breakers tilting ( $\alpha$ ), value of initial gap between rolled product face and the prop ( $\delta$ ) and backpressure force ( $\sigma$ ): 1, 1' – steel IX15; 2, 2' – steel 45

PACS: 83.10.Rs, 83.80.Nb, 91.30.-f, 91.60.-x

Л.С. Метлов<sup>1</sup>, А.В. Анциферов<sup>2</sup>

## СВЯЗАННЫЕ ЗАДАЧИ ГЕОМЕХАНИКИ И ШАХТНОЙ СЕЙСМОРАЗВЕДКИ ДЛЯ БОЛЬШИХ ГЛУБИН (ДАВЛЕНИЙ)

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина  
metlov@mail.donbass.com

<sup>2</sup>Украинский государственный научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт горной геологии, геомеханики и маркшейдерского дела НАН Украины  
ул. Челюскинцев, 291, г. Донецк, 83121, Украина

Статья поступила в редакцию 6 сентября 2004 года

*Предложен вариант метода частиц для численного анализа связанных задач геомеханики и шахтной сейсморазведки. Метод позволяет перенести многие аналогии динамики кристаллической решетки на макроскопические системы произвольного масштаба. Возможности метода проиллюстрированы несколькими примерами из области сейсморазведки.*

В настоящее время в горной науке существуют две самостоятельные и независимо развивающиеся дисциплины – геомеханика и геофизика. Первая изучает состояние породных массивов в различных технологических циклах, устойчивость горных выработок, трещинообразование и разрушение горных пород, газо- и метанонасыщенность, устойчивость относительно внезапных выбросов и горных ударов, обрушений кровли и т.д. Вторая исследует закономерности распространения и диссипации физических полей – распределение электрических, магнитных и гравитационных, а также упругих сейсмоакустических полей, акустической эмиссии и т.д. Особое место в этом ряду занимает сейсморазведка, базирующаяся на закономерностях возбуждения, распространения и регистрации упругих волн [1,2].

Следует отметить, что эти две ветви науки на самом деле сильно взаимосвязаны. Действительно, характер физических полей существенно зависит от состояния породных массивов (собственно, это и позволяет использовать геофизику для решения структурных задач). В то же время физические поля могут значительно изменить состояние горных массивов (например, слабое звуковое воздействие может инициировать выброс угля и газа), а порой они являются неотъемлемой частью в описании геомеханического состояния горного массива (так, по сейсмоакустической эмиссии можно судить о про-

цессе трещинообразования в горных породах). Особенно эта взаимосвязь усиливается с увеличением глубины разработок, где имеет место проявление высоких давлений, больших необратимых деформаций, существенное повышение активности процесса разрушения.

В то же время указанные ветви науки до сих пор развивались относительно самостоятельно, пересекаясь лишь в плане решения отдельных частных задач. Решение новых связанных задач шахтной сейсморазведки и геомеханики сдерживается отсутствием удобного вычислительного формализма, позволяющего рассматривать их с единых позиций.

Основой такого формализма могут служить методы, заимствованные из динамики частиц [3,4] и молекулярной динамики [5–7]. Формализм динамики частиц, например, позволяет из минимума потенциальной энергии описать статические равновесные состояния системы, т.е. решить типичные задачи геомеханики. В то же время он дает возможность описать отклонения системы от равновесного положения в форме упругих колебаний, т.е. решить типичные задачи сейсморазведки. Кроме того, указанный формализм позволяет включить в рассмотрение нелинейные явления, учесть влияние структурных неоднородностей как на статическую устойчивость, так и на распространение упругих волн.

В общем случае движение сплошной среды в линейном приближении описывается уравнением Ламе [2,8]:

$$\rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = (\lambda + \mu) \text{grad div } \mathbf{u} + \mu \Delta \mathbf{u}, \quad (1)$$

где  $\rho$  – плотность среды;  $\lambda$ ,  $\mu$  – упругие параметры Ламе;  $\mathbf{u}$  – вектор смещений частиц среды;  $t$  – время.

С математической точки зрения уравнение представляет собой однородное линейное дифференциальное уравнение второго порядка гиперболического типа. Для его однозначного решения необходимо задание начальных и граничных условий. Начальные условия задавались равновесными значениями расстояний между частицами и нулевыми начальными скоростями частиц, что соответствовало состоянию покоя среды. Граничные условия задавались либо фиксацией положений частиц на внешних границах системы (жесткие граничные условия), либо отсутствием соседей по одну сторону от границы (мягкие граничные условия или свободные границы), либо условиями контакта на внутренних границах.

#### Алгоритм «молекулярной» динамики для макрообъемов

В используемом здесь контексте методы молекулярной динамики не подразумевают рассмотрение движения среды с точки зрения отдельных молекул, но предполагают представление среды в виде набора макроскопических классических частиц, взаимодействующих посредством некоторого потенциала и в пределе приводящих к известным классическим уравнениям Ламе (1).



Разобьем исследуемый объем массива горной породы на блоки, размер которых  $a_0 = 0.1$  m равен пространственному шагу дискретизации в традиционных конечно-разностных методах. Каждый блок будем отождествлять с отдельной частицей, взаимодействующей с другими частицами посредством некоего упругого потенциала. Будем описывать положения частиц и их скоростей векторами  $X_\alpha^{i,j,l}$ ,  $V_\alpha^{i,j,l}$ , где нижние индексы обозначают декартовы компоненты, а верхние – номера частиц соответственно по направлениям  $x$ ,  $y$  и  $z$ .

Поскольку сплошная среда заменяется эквивалентной решеткой частиц, к ней применимы все представления динамики кристаллической решетки. В линейном приближении такая решетка имеет набор собственных волн, аналогичных фононам. В нашей макроскопической модели им может соответствовать волновое поле, возникшее вследствие собственных колебаний отдельных блоков среды.

Если среда блочного строения не имеет, то такие собственные волны являются паразитическими, привнесенными процессом дискретизации, и с ними следует бороться как с обычными помехами. В то же время если среда является реально блочной (например, разбитой на блоки системой трещин), то такие моды приобретают реальный смысл, и их следует изучать наряду с полезным сигналом. В этом контексте можно, очевидно, описать волны маятникового типа в блочных средах [9,10]. К волнам такой природы можно пытаться применить термодинамическое описание, аналогичное описанию теплового поля.

Известно, что затухание волн обусловлено в конечном итоге переходом энергии «организованных» упругих волн в энергию хаотического теплового движения. С учетом указанной аналогии затухание длинных упругих волн можно представить как переход их энергии сначала на промежуточный уровень собственных колебаний блоков, а только затем – в энергию теплового движения. Необходимо отметить, что ввиду отсутствия энергетического обмена между модами в рамках линейного приближения такую перекачку энергии описать нельзя, поэтому следует прибегнуть к нелинейному описанию. В таком случае отпадает необходимость учитывать затухание волн искусственным введением экспоненциального множителя, как это обычно делается (см., напр., [11]). Оно будет естественным свойством самой модели.

В результате дискретизации записанного в компонентах уравнения Ламе (1) его можно представить в виде

$$\begin{aligned} \rho \frac{\Delta}{\tau} V_1^{ijl} = & \frac{\lambda + \mu}{a_0^2} (\tilde{x}_1^{i+1,j,l} + \tilde{x}_1^{i-1,j,l} - 2 \tilde{x}_1^{ijl} + (\tilde{x}_2^{i+1,j+1,l} - \tilde{x}_2^{i+1,j-1,l} - \\ & - \tilde{x}_2^{i-1,j+1,l} + \tilde{x}_2^{i-1,j-1,l} + \tilde{x}_3^{i+1,j,l+1} - \tilde{x}_3^{i+1,j,l-1} - \tilde{x}_3^{i-1,j,l+1} + \tilde{x}_3^{i-1,j,l-1}) / 4) \times \\ & \times \frac{\mu}{a_0^2} (\tilde{x}_1^{i+1,j,l} + \tilde{x}_1^{i-1,j,l} - 2 \tilde{x}_1^{ijl} + \tilde{x}_1^{i,j+1,l} + \tilde{x}_1^{i,j-1,l} - 2 \tilde{x}_1^{ijl} + \\ & + \tilde{x}_1^{i,j,l+1} + \tilde{x}_1^{i,j,l-1} - 2 \tilde{x}_1^{ijl}). \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь  $\Delta V_{\alpha}^{ijl}$  – разность компонентов скорости на временном интервале  $\tau$ ,  $x_{\alpha}$  ( $\alpha = 1, 2, 3$ ) – начальные координаты материальной точки,  $\tilde{x}_{\alpha}$  – то же в произвольный момент времени [12]. Координаты  $x_{\alpha}$  и  $\tilde{x}_{\alpha}$  связаны соотношением  $\tilde{x}_{\alpha} = x_{\alpha} + u_{\alpha}$ , где  $u_{\alpha}$  – смещения частиц. Выражения для скоростей  $\Delta V_2^{ijl}$  и  $\Delta V_3^{ijl}$  можно получить последовательной циклической заменой компонент  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$  из выражения (2).

Для дальнейших обобщений удобно ввести координаты  $X_{\alpha}^{I,J,L}$  для соседей  $(i, j, l)$ -частицы в ее собственной системе координат так, чтобы в равновесном состоянии они все были равны нулю:

$$\begin{aligned} X_1^{\delta_1,0,0} &= \tilde{x}_1^{i+\delta_1,j,l} - \tilde{x}_1^{ijl} - \delta_1 a_0, \\ X_1^{0,\delta_2,0} &= \tilde{x}_1^{i,j+\delta_2,l} - \tilde{x}_1^{ijl}, \\ X_1^{0,0,\delta_3} &= \tilde{x}_1^{i,j,l+\delta_3} - \tilde{x}_1^{ijl}; \\ X_1^{\delta_1,\delta_2,0} &= \tilde{x}_1^{i+\delta_1,j+\delta_2,l} - \tilde{x}_1^{ijl} - \delta_1 \delta_2 a_0; \\ X_1^{\delta_1,0,\delta_3} &= \tilde{x}_1^{i+\delta_1,j,l+\delta_3} - \tilde{x}_1^{ijl} - \delta_1 \delta_3 a_0. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь верхние индексы  $I, J, L$  – номера соседей  $(i, j, l)$ -частицы при условии, что для самой  $(i, j, l)$ -частицы этот номер равен нулю;  $\delta_k$  – символ, принимающий значения  $\pm 1$ . Нижний индекс  $\delta_k$ -символа, кроме того, указывает позицию его в записи в верхних индексах координат  $X_{\alpha}^{I,J,L}$ . Первые три выражения определяют смещения соседей, расположенных относительно  $(i, j, l)$ -частицы в направлениях координатных линий декартовой системы координат. Последние два выражения определяют смещения диагональных соседей  $(i, j, l)$ -частицы. Аналогичные выражения для компонент смещений  $X_2^{I,J,L}$  и  $X_3^{I,J,L}$  можно также получить согласованной циклической заменой  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$  и  $\delta_1 \rightarrow \delta_2 \rightarrow \delta_3 \rightarrow \delta_1$  с учетом изменения позиции индекса  $\delta_k$  при такой замене.

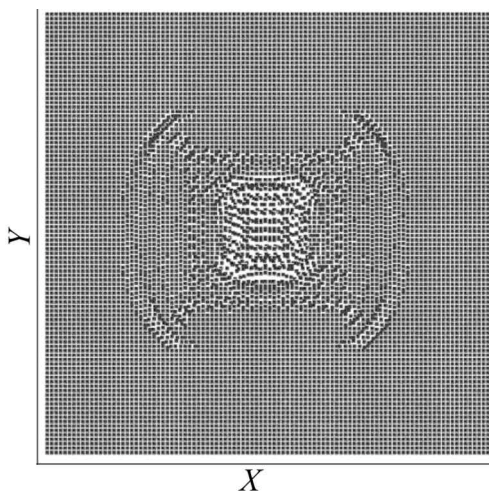
Запись уравнений Ламе (2) в этих переменных приобретает более симметричный вид:

$$\begin{aligned} \Delta V_1^{ijl} &= \tau_{\text{eff}} (\lambda + \mu) \left( \sum_{\delta_1=\pm 1} X_1^{\delta_1,0,0} + \frac{1}{4} \sum_{\delta_1=\pm 1} \sum_{\delta_2=\pm 1} \delta_1 \delta_2 X_2^{\delta_1,\delta_2,0} + \frac{1}{4} \sum_{\delta_1=\pm 1} \sum_{\delta_3=\pm 1} \delta_1 \delta_3 X_3^{\delta_1,0,\delta_3} \right) + \\ &+ \tau_{\text{eff}} \mu \left( \sum_{\delta_1=\pm 1} X_1^{\delta_1,0,0} + \sum_{\delta_2=\pm 1} X_1^{0,\delta_2,0} + \sum_{\delta_3=\pm 1} X_1^{0,0,\delta_3} \right). \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь  $\tau_{\text{eff}} = \tau / \rho a_0^2 = \tau a_0 / M$ . Остальные уравнения, как и выше, получаются циклической заменой.

Проиллюстрируем возможности формализма на численных примерах.

*Пример 1.* Импульсное возбуждение волн в блоке  $10 \times 10 \times 10$  m (рис. 1). Источник моделируется заданием некоторой начальной скорости частицы, расположенной в центре блока. Направление скорости совпадает с направлением оси  $X$ . Параметры Ламе среды  $\lambda = 4$  GPa,  $\mu = 2$  GPa, ее плотность  $\rho = 2600$  kg/m<sup>3</sup>. Пространственный шаг дискретизации  $a_0 = 0.1$  m, временной шаг  $\tau = 0.00001$  s. Изображение соответствует 794-му временному шагу.



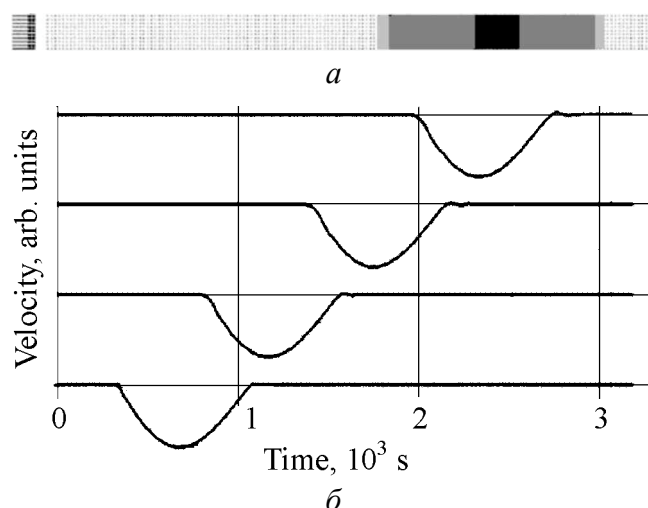
**Рис. 1.** Импульсное возбуждение волн в центре 10-метрового куба. Вид в сечении, проходящем через центр куба

Из рисунка следует, что возбуждаемое поле имеет сферический передний фронт и крестообразную диаграмму направленности. Задний фронт волны отсутствует, а в центре модели наблюдаются интенсивные волновые процессы. Длина волны порядка 1 m, частота порядка 4 kHz, что соответствует достаточно высокочастотному сигналу. Такое распределение волнового поля объясняется сильным возбуждением собственных волн решетки (аналога фононов в кристаллической решетке).

В то же время частоты волн в реальном сейсмическом эксперименте имеют значения порядка 300–700 Hz [1,2], что значительно ниже получен-

ных при компьютерном моделировании. Возможно, такое несоответствие частот связано с тем, что не учитываются процессы разрушения материала при интенсивном ударном возбуждении. С учетом такого разрушения осуществлен расчет в следующем примере.

*Пример 2.* Ударное возбуждение волн для плоской задачи с учетом разрушения в точке возбуждения (рис. 2). Возбуждение волн осуществляется в результате упругого удара налетающего слева на протяженную модель плоского тела толщиной 0.2 m (см. объект в левой верхней части рис. 2). Разрушение моделировалось более низкими (в 100 раз) модулями упругости элементов тела (частиц), расположенных в контактной зоне ударного тела и модели. При таких условиях в модели возбуждается однопериодная волна с четкими передним и задним фронтами. Паразитические высокочастотные наводки практически отсутствуют. Длительность полупериода колебания составляет порядка 774 временных шагов или 0.003098 s (временной шаг в данном эксперименте равен 0.000004 s), что дает частоту сигнала 161 Hz. Скорость волны, определенная по годографу на пространственно-временной развертке, равна 2123 m/s. Расстояние между точками, для которых рассчитаны сигналы на пространственно-временных развертках, составляет 5 m.



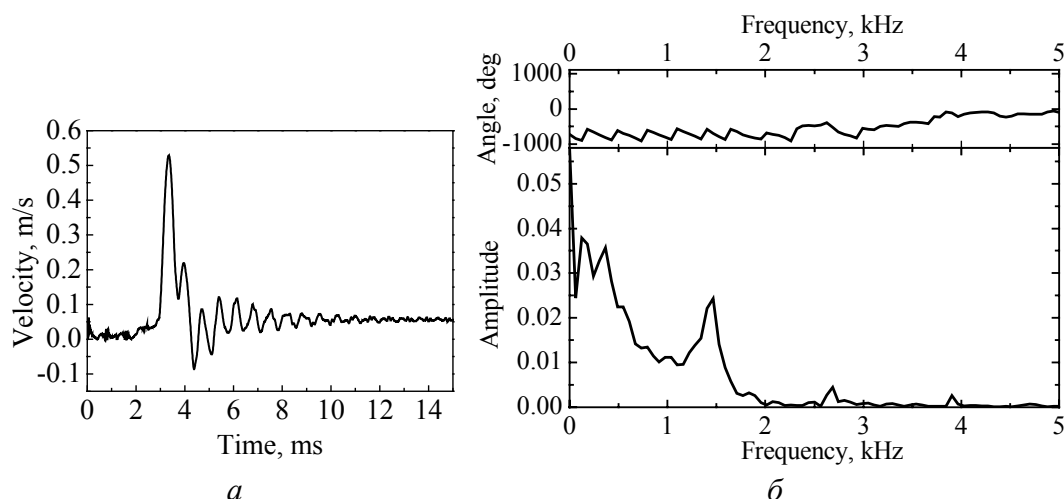
**Рис. 2.** Пространственная (а) и пространственно-временная (б) развертки сигнала, полученного при ударном возбуждении

Отсюда длина волны, полученной в данном численном эксперименте, равна 13 м, что по порядку величины соответствует длинам волн, регистрируемым в реальном эксперименте [1,2].

*Пример 3.* Нахождение метансодержащей трещины спектральным методом. Трещину моделировали скачком давления, оказываемого метаном на внутренние поверхности трещины, и располагали на расстоянии 1 м от левой свободной поверхности модели. Величину скачка выбирали равной 12.9 GPa (такой выбор сделан только для иллюстрации метода), что несколько выше реального значения. В более реалистическом случае кроме давления следует учитывать также и изменение параметров материала горных пород в области метансодержащей трещины.

Возбуждение осуществляли посредством удара так же, как в предыдущем примере. Регистрацию производили на той же свободной поверхности модели, на которой осуществляли возбуждение. «Задержка» вступления сигнала на временной развертке (рис. 3,а) связана со временем подлета ударяющего тела к свободной поверхности. Сигнал имеет вид многофазного резонансного колебания, на котором по сбою фазы достаточно четко видно вступление сигнала, отраженного от трещины.

В спектре сигнала (рис. 3,б) в области нулевых частот имеется группа пиков (вернее, осцилляции амплитудного спектра, продолжающиеся по всему спектру), которые соответствуют интерференции кратно-отраженных волн, и один пик в области 1500 Hz, соответствующий резонансу от области между трещиной и свободной поверхностью. Из условия полуволнового резонанса  $f_{\max} = V/2h$  (где  $V$  – скорость волн,  $h$  – размер области) можно оценить размер этой области. Скорость волны для давлений 12.8 GPa равна 10916 м/с, отсюда размер области составляет 0.67 м. Поскольку заданное расположение трещины соответствует расстоянию 1 м, значение этой величины, найденное по спектральному методу, определено с большой погрешностью. Причина



**Рис. 3.** Сигнал, регистрируемый в среде с трещиной, содержащей метан: *а* – временная развертка, *б* – спектр

такой погрешности пока не ясна, и ее предстоит выяснить при более систематическом исследовании этой проблемы. В то же время сам факт наличия такой зоны в данном компьютерном эксперименте установлен достаточно надежно.

Таким образом, первые пробные эксперименты показали, что с помощью предложенного алгоритма можно решать типичные задачи, возникающие на стыке геомеханики и сейсморазведки.

1. *Н.Я. Азаров, Д.В. Яковлев*, Сейсмический метод прогноза горно-геологических условий эксплуатации угольных месторождений, Недра, Москва (1988).
2. *А.В. Анциферов*, Теория и практика шахтной сейсморазведки, ООО «Алан», Донецк (2003).
3. *И.С. Павлов*, 11-я зимняя школа (2-я международная) по механике сплошных сред, Пермь, 23 февраля–1 марта 1997 г.
4. *Е.Л. Звягельский*, Компьютерное моделирование длительных сдвижений массива в окрестности погашенных стволов, Сб. научных трудов «Физико-технические проблемы горного производства», Донецк, вып. 2, 41 (1999).
5. *D. Frenkel, B. Smit*, Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications, Academic Press, San Diego–San Francisco–New York–Boston–London–Sydney–Tokyo (1996).
6. *L.S. Metlov*, <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0305129>, p. 1 (2003), print 7 May 2003.
7. *E.G. Pashinskaya, L.S. Metlov, V.N. Varyukhin, A.F. Morozov*, Proc. of the V International Conference Metallurgy, Refractories and Environment, Stara Lesna, High Tatras, Slovakia, May 13–16, 2002.
8. *Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц*, Теория упругости, Наука, Москва (1965).
9. *М.В. Курленя, В.Н. Опарин*, Труды международной конференции «Геодинамика и напряженное состояние недр земли», Новосибирск, 2–4 октября 2001 г.
10. *М.В. Курленя, В.Н. Опарин*, Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых № 3, 20 (1999); № 4, 3 (2000).

11. *Захаров*, Сейсмоакустическое прогнозирование и контроль состояния горных пород при разработке угольных месторождений, ФГУП НИЦ ГП-ИТД им. А.А. Скочинского, Москва (2000).
12. *А.И. Лурье*, Нелинейная теория упругости, Наука, Москва (1980).

*L.S. Metlov, A.V. Antsiferov*

## COMBINED PROBLEMS OF GEOMECHANICS AND MINING SEISMIC PROSPECTING FOR LARGE DEPTHS (PRESSURES)

A version of the particle method for numerical analysis of combined geomechanics and mining seismic prospecting problems is proposed. The method enables to transfer many analogies of the dynamics of crystal lattice to macroscopic systems of arbitrary scale. Possibilities of the method are illustrated by several examples from seismic prospecting.

**Fig. 1.** Pulsed excitation of waves in the centre of a 10-m cube. View of section passing through cube centre

**Fig. 2.** Space ( $a$ ) and time-space scanning ( $\bar{o}$ ) of signal generated by shock-excitation

**Fig. 3.** Signal registered in medium with crack containing methane:  $a$  – time-base,  $\bar{o}$  – spectrum

**ЖУРНАЛ  
«ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»  
ОБЪЯВЛЯЕТ О ПОДПИСКЕ  
НА 2006 ГОД**

В журнале публикуются работы в области физики, механики и техники, вскрывающие роль высокого давления как инструмента для изучения и формирования физических и механических свойств материалов. Особый интерес представляют фундаментальные исследования, устанавливающие взаимосвязи микро- и макросвойств, а также основанные на этом прикладные разработки по применению высоких давлений для создания материалов с заданными характеристиками.

Статьи, направляемые в редакцию, не должны быть опубликованы или предназначены для опубликования в других издательствах.

**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 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 А-4.

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 либо передача по электронной почте:

E-mail: pashinska@mail.ru.

### Комплектность рукописи

Рукопись должна содержать текст статьи, аннотацию, список литературы, подрисуночные надписи, 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 «exр», 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.

**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 и английском языках (на отдельных страницах).



**6. 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).

**7. Подрисуночные подписи** так же, как и аннотации, представляются на двух языках.

**8. 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 подрисуночных подписей должна давать ясное представление о сути работы.*

*Обращаем внимание авторов* на то, что, начиная с 2002 г., журнал ФТВД реферируется и индексируется реферативным журналом Chemical Abstracts, Украинским Агентством по защите авторских прав, Украинским электронным журналом «Джерело». Аннотации каждого выпуска ФТВД на русском и английском языках размещаются соответствующими фирмами в Internet, что делает журнал доступным для англоязычных специалистов.

**ИНФОРМАЦИЯ О ПОДПИСКЕ  
НА ЖУРНАЛ «ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»**

Журнал «Физика и техника высоких давлений» включен в Каталог периодических изданий Украины на 2006 год (подписной индекс 74528). Кроме того, подписаться на журнал можно непосредственно в редакции журнала.

Журнал выходит раз в 3 месяца (4 номера в год).

**Стоимость подписки (без учета стоимости пересылки), грн.:**

- |                       |                     |
|-----------------------|---------------------|
| – для физических лиц  | на 3 месяца – 20    |
|                       | на 6 месяцев – 40   |
|                       | на 12 месяцев – 80  |
| – для юридических лиц | на 3 месяца – 40    |
|                       | на 6 месяцев – 80   |
|                       | на 12 месяцев – 160 |

Для оформления подписки в редакции необходимо в ее адрес выслать письмо-заказ на подписку с указанием банковских реквизитов и точного адреса.

**Адрес редакции журнала:**

Украина, 83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

За дополнительной информацией следует обращаться по телефону (062) 311–22–02.