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

3 том 15 2005

Содержание

ТРОИЦКАЯ Е.П., ЧАБАНЕНКО В.В., ГОРБЕНКО Е.Е. Элементарные колебания в кристаллах инертных газов. 3. Фононные частоты сжатых кристаллов 7

БУТЬКО В.Г., ВОЛОШИН В.А., ГУСЕВ А.А. Изменение электронной плотности в EuO при структурном фазовом переходе, инициируемом высоким давлением 23

МЕТЛОВ Л.С. Ударное возбуждение упругих волн при низких и высоких давлениях 26

СОБОЛЕВ В.В., УШЕРЕНКО С.М., ЧОЙ К.Й. К вопросу о дестабилизации служебных параметров систем управления аппаратов при длительных полетах 41

ТЕРЕХОВ С.В. Непрерывно-решеточная модель многокомпонентных систем 47

ГЛУХОВА Ж.Л., ГЛУХОВ А.А. Об алгоритме расчета полей концентрации водорода в палладиевых пластинах при их одностороннем насыщении водородом 63

© Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, 2005

БРИТУН В.Ф., КУРДЮМОВ А.В., БОРИМЧУК Н.И., ЯРОШ В.В. Оценка *P*,*T*-условий, реализуемых при высокотемпературном ударном сжатии нитрида бора в цилиндрической ампуле сохранения 71

БОХАНОВ Б.Б., ВАСЬКОВ Д.Г., КМЕЦЬ Р., КРУК Р., МАКОВЕЦКИЙ Г.И., СЕВЕРИН Г.М., ШИПИЛО В.Б., ЯНУШКЕВИЧ К.И. Синтез под давлением из наноразмерных порошков ~ 30%Fe70%C магнитных композитов, содержащих алмазную модификацию углерода и карбид железа 84

ОБОЛЕНСКИЙ М.А., ВОВК Р.В., БОНДАРЕНКО А.В., САМОЙЛОВ А.В. Некоторые особенности компрессионного изменения сверхпроводящих свойств квазидвумерных соединений на основе иттрия и диселенида ниобия с различной степенью отклонения от стехиометрии 89

ВАРЮХИН В.Н., ДЬЯЧЕНКО Т.А., ОКУНЕВ В.Д., ПАФОМОВ Н.Н., ПЛЕХОВ А.Л., ШЕМЧЕНКО Е.И. Влияние кластеров с металлической проводимостью на электрические и оптические свойства аморфных пленок *a*-C⟨N⟩ 100

СТЕФАНОВИЧ Л.И., СУББОТИН А.А. Неравновесная термодинамика сплавов системы Cu–Au произвольной стехиометрии 117

КОССЕ А.И., ПРОХОРОВ А.Ю., ХОХЛОВ В.А., ШАТАЛОВА Г.Е., ПИСЬМЕНОВА Н.Е., СЕМЕНОВ, А.В. ЧЕРНОМОРЕЦ М.П., КОВАЛЬЧУК Д.Г., ЛЕВЧЕНКО Г.Г. Особенности магнитно-полевой зависимости критического тока сверхпроводящих пленок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, полученных методом лазерной абляции на подложках $SrTiO_3$ 131

ВЫСОЦКИЙ Е.Н. Исследование концентратора напряжений, полученного различными способами, при ломке проката изгибом 138

Академик В.Г. Барьяхтар – основатель школы теории магнетизма в ДонФТИ им. А.А. Галкина НАН Украины 148

Возраст зрелости. К 40-летию Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина НАН Украины 152

Contents

TROITSKAYA E.P., CHABANENKO V.V., GORBENKO E.E. Elementary oscillations in inert-gas crystals. 3. Phonon frequencies of compressed crystals 7

BUT'KO V.G., VOLOSHIN V.A., GUSEV A.A. Changes in the electron density of EuO under high pressure-induced structural phase transition 23

METLOV L.S. Shock excitation of elastic waves under low and high pressures 26

SOBOLEV V.V., USHERENKO S.M., CHOY K.Y. To the problem of destabilization of service parameters of aircrafts control system during long flights 41

TEREKHOV S.V. A continual-lattice model of multicomponent systems 47

GLUKHOVA Zh.L., GLUKHOV A.A. On the algorithm of calculation of hydrogen concentration fields in palladium plates under one-sided saturation with hydrogen 63

BRYTUN V.F., KURDYUMOV A.V., BORIMCHUK N.I., YAROSH V.V. The estimation of *P*,*T* conditions realized in cylindrical ampoule under high-temperature shock compression of boron nitride 71

BOKHANOV B.B., VAS'KOV D.G., KMETS R., KRUCK R., MAKOVETSKY G.I., SEVERIN G.M., SHIPILO V.B., YANUSHKEVICH K.I. Magnetic composites containing the diamond modification of carbon and the ferric carbide synthesized from nanodimensional powders ~ 30%Fe70%C under pressure 84

OBOLENSKII M.A., VOVK R.V., BONDARENKO A.V., SAMOILOV A.V. Some features of compression changes in superconducting properties of quasi-two-dimensional compounds based on yttrium and niobium diselenide of different degree of deviation from stoichiometry 89

VARYUKHIN V.N., DYACHENKO T.A., OKUNEV V.D., PAFOMOV N.N., PLEKHOV A.L., SHEMCHENKO E.I. Influence of clusters with metallic conductivity on electrical and optical properties of amorphous *a*-C⟨N⟩ thin films 100

STEFANOVICH L.I., SUBBOTIN A.A. Nonequilibrium thermodynamics of the Cu–Au system alloys of arbitrary stoichiometry 117

KOSSE A.I., PROKHOROV A.Yu., KHOKHLOV V.A., SHATALOVA G.Ye., PIS'MENOVA N.Ye., SEMENOV A.V., CHERNOMORETS M.P., KOVALCHUK D.G., LEVCHENKO G.G. Peculiarities of the magnetic-field dependence of critical current of the $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ films prepared by laser ablation on $SrTiO_3$ substrates 131

VYSOTSKY E.N. Research of stress concentrator, got by different ways, at breaking of rolled metal by bending 138

Academician V.G. Baryachtar – the founder of theoretical school for magnetism at DonPhTI named after A.A. Galkin, NAS of Ukraine 148

Mature age. To the 40-th anniversary of Donetsk Physics and Technology Institute named after A.A. Galkin, NAS of Ukraine 152

Зміст

ТРОЇЦЬКА Є.П., ЧАБАНЕНКО В.В., ГОРБЕНКО Є.Є. Елементарні коливання у кристалах інертних газів. 3. Фононні частоти стиснених кристалів 7

БУТЬКО В.Г., ВОЛОШИН В.А., ГУСЄВ О.А. Зміна електронної густини в EuO при структурному фазовому переході, ініційованому високим тиском 23

МЄТЛОВ Л.С. Ударне збудження пружних хвиль при низьких та високих тисках 26

СОБОЛЄВ В.В., УШЕРЕНКО С.М., ЧОЙ К.Й. До питання про дестабілізацію службових параметрів систем управління апаратів при тривалих польотах 41

ТЄРЄХОВ С.В. Безперервно-граткова модель багатокомпонентних систем 47

ГЛУХОВА Ж.Л., ГЛУХОВ О.О. Про алгоритм розрахунку полів концентрації водню в паладієвих пластинах при їх односторонньому насиченні воднем 63

БРИТУН В.Ф., КУРДЮМОВ О.В., БОРИМЧУК М.І., ЯРОШ В.В. Оцінка *P,T*-умов, виникаючих при високотемпературному ударному стисненні нітриду бору в циліндричній ампулі збереження 71

БОХАНОВ Б.Б., ВАСЬКОВ Д.Г., КМЕЦЬ Р., КРУК Р., МАКОВЕЦЬКИЙ Г.І., СЕВЕРІН Г.М., ШИПІЛО В.Б., ЯНУШКЕВИЧ К.І. Синтез під тиском із нанорозмірних порошків ~ 30%Fe70%C магнітних композитів, які вміщують алмазну модифікацію вуглецю та карбід заліза 84

ОБОЛЕНСЬКИЙ М.О., ВОВК Р.В., БОНДАРЕНКО О.В., САМОЙЛОВ О.В. Деякі особливості компресійної зміни надпровідних властивостей квазідвовимірних сполук на основі ітрію та діселеніду ніобію з різним ступенем відхилення від стехіометрії 89

ВАРЮХІН В.М., ДЯЧЕНКО Т.О., ОКУНЄВ В.Д., ПАФОМОВ М.М., ПЛЄХОВ А.Л., ШЕМЧЕНКО Є.І. Вплив кластерів з металічною провідністю на електричні і оптичні властивості аморфних плівок *a*-C⟨N⟩ 100

СТЕФАНОВИЧ Л.І., СУБОТІН О.А. Нерівноважна термодинаміка сплавів системи Cu–Au довільної стехіометрії 117

КОССЕ О.І., ПРОХОРОВ А.Ю., ХОХЛОВ В.О., ШАТАЛОВА Г.Є., ПИСЬМЕНОВА Н.Є., СЕМЕНОВ А.В., ЧОРНОМОРЕЦЬ М.П., КОВАЛЬЧУК Д.Г., ЛЕВЧЕНКО Г.Г. Особливості магнітно-польової залежності критичного струму надпровідних плівок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, отриманих методом лазерної абляції на підкладках $SrTiO_3$ 131

ВИСОЦЬКИЙ Є.М. Дослідження концентратора напруг, отриманого різними способами, при ламанні прокату згином 138

Академік В.Г. Бар'яхтар – засновник школи теорії магнетизму в ДонФТІ ім. О.О. Галкіна НАН України 148

Пора зрілості. До 40-річчя Донецького фізико-технічного інституту ім. О.О. Галкіна НАН України 152

PACS: 62.50.–p, 64.10.+h, 64.30.+t

Е.П. Троицкая[1], В.В. Чабаненко[1], Е.Е. Горбенко[2]

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ КОЛЕБАНИЯ В КРИСТАЛЛАХ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ. 3. ФОНОННЫЕ ЧАСТОТЫ СЖАТЫХ КРИСТАЛЛОВ

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

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

Статья поступила в редакцию 3 декабря 2004 года

Представлены «первопринципные» исследования динамики решетки кристаллов инертных газов (КИГ) в широком интервале давлений с учетом неадиабатических эффектов. Рассчитаны фононные частоты при $p \neq 0$ всего ряда Ne–Xe. Исследование роли различных взаимодействий показало, что разница в моделях наиболее заметна на границе зоны Бриллюэна. При больших сжатиях фононный спектр в направлении Δ деформируется, происходит «размягчение» продольной моды за счет электрон-фононного взаимодействия. Согласие теоретических фононных частот с имеющимися их экспериментальными значениями для Ar при $p = 3.1$ GPa хорошее.

1. Введение

Эта работа является завершающей в цикле статей, посвященных элементарным колебаниям и их взаимодействию в КИГ. В первой части исследовались фононные частоты в основном состоянии, когда электрон-фононное взаимодействие мало [1]. Вторая [2] и третья (настоящая) части цикла посвящены фононным частотам сжатых кристаллов ряда Ne–Xe. Цель этих работ – исследовать неадиабатические эффекты в динамике решетки кристаллов под давлением. В качестве основы берется модель К.Б. Толпыго и ее модификации. Это позволяет в отличие от стандартного подхода с помощью функции Грина провести количественное исследование электрон-фононного взаимодействия в кристаллах с сильной связью в широком диапазоне давлений, вплоть до давлений перехода изолятор–металл.

В настоящее время начинается интенсивное экспериментальное изучение фононных спектров при больших давлениях [3].

Поведение фононных частот под давлением несет полезную информацию, касающуюся структурной нестабильности, механизма фазовых переходов и межатомных взаимодействий. Зная фононные частоты, легко рассчитать и термодинамические свойства при больших давлениях.

В предыдущих работах мы исследовали в Ne переход диэлектрик–металл [4] и уменьшение упругого модуля Фукса B_{33} в Xe под давлением [5]. Последнее говорит о необходимости фазовых переходов и о появлении «мягких мод» в фононных спектрах.

Для выявления этих интересных физически значимых явлений в КИГ требуется приложение более высокого давления [3,6], чем при исследовании других кристаллов, что, в свою очередь, накладывает ряд более жестких требований к методам вычисления фононных спектров. Поэтому необходимо выбирать расчетные методы: 1) не содержащие подгоночных параметров; 2) использующие функциональный базис, пригодный при любых сжатиях, вплоть до сжатия металлизации; 3) не содержащие приближений для кристаллического потенциала, которые трудно проконтролировать при изменении давления; 4) не подразумевающие условия малости интегралов перекрытия базисных локализованных орбиталей; 5) учитывающие эффекты неадиабатики (электрон-фононного взаимодействия).

Во втором подразделе данной работы рассчитываются короткодействующие потенциалы отталкивания, интегралы перекрытия и параметры электрон-фононного взаимодействия Ar, Kr, Xe в зависимости от сжатия; в третьем – приведены результаты расчетов фононных частот ряда Ne–Xe под давлением в различных моделях; в четвертом – обсуждаются полученные результаты. В заключении представлены выводы по всему циклу работ.

2. Неадиабатические вклады в динамику решетки при $p \neq 0$

В модели К.Б. Толпыго [7] была развита динамическая теория решеток КИГ, учитывающая деформацию электронных оболочек атомов. «Из первых принципов» получено выражение для потенциальной энергии КИГ как функции смещений атомов из положения равновесия и их дипольных моментов, выведены общие уравнения колебаний ГЦК-решеток этих кристаллов [8,9] (см. также работу [1]).

В [10,11] нами был получен адиабатический потенциал КИГ и для расчетов атомных свойств предложена простая форма

$$E = \frac{1}{2}\sum_{R}\left\{V_{sr}(R) - \frac{C}{R^6}\left[1 - A\mathrm{e}^{-\beta(x-1)}\right]\right\}. \qquad (1)$$

Параметр Ван-дер-Ваальса C, а также A и β находили из условия минимума энергии, экспериментального значения энергии связи $E_{\mathrm{bind}}^{\mathrm{exp}}$ и малого отклонения сдвигового модуля упругости C_{44} от его экспериментального значения при заданном объеме ячейки при $T = p = 0$; $V_{sr}(R)$ рассчитан без каких-либо вариационных или подгоночных параметров.

Короткодействующее отталкивание $V_{sr}(r)$ в (1) играет основную роль при расчете атомных свойств сжатых кристаллов. Поэтому важно рассчитать $V_{sr}(r)$ как можно точнее. В [12] потенциал $V_{sr}(r)$ рассчитали «из первых принципов» в приближении Хартри–Фока и в базисе точно ортогонализо-

ванных атомных орбиталей, используя кластерное разложение (СЕ) Абаренкова–Антоновой [13].

Потенциал короткодействия $V_{sr}(r)$ получен в парном приближении в виде

$$V_{sr}(R^{ll'}) = \left\langle 00 \middle| H_{ll'}^{к.д.} \middle| 00 \right\rangle = 2\sum_{\alpha\beta}\left\{ 4\mathcal{P}_{\alpha\beta}^{ll'}\left[-\left\langle l'\beta \middle| V^{l'} \middle| l\alpha \right\rangle + \sum \left\langle l'\gamma, l'\beta \middle| V_C \middle| l'\gamma, l\alpha \right\rangle \right] + \right.$$

$$\left. + \sum_{\gamma}\left(\mathcal{P}_{\beta\alpha}^{ll'}\mathcal{P}_{\gamma\alpha}^{ll'} - 2\mathcal{P}_{\alpha\beta}^{ll} \right)\left(2\left\langle l'\beta \,|\, V^{l} \,|\, l'\gamma \right\rangle - \sum_{\delta}\left\langle l\delta, l'\beta \,|\, V_C \,|\, l'\gamma, l\delta \right\rangle \right). \qquad (2)$$

где V^l – потенциал нейтрального атома l, $V_C = 1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$, $\left\langle l'\gamma, l'\beta \middle| V_C \middle| l'\gamma, l\alpha \right\rangle = \int\left[(\varphi_\gamma^{l'}(\mathbf{r})\varphi_\beta^{l'}(\mathbf{r}')\varphi_\gamma^{l'}(\mathbf{r}')\varphi_\alpha^{l}(\mathbf{r}))/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \right] \mathrm{d}\tau\mathrm{d}\tau'$, греческие индексы нумеруют декартовы компоненты.

Выражение (2) переходит в известное выражение для парного потенциала, впервые полученного в нашей работе [14] в пределе малых $S << 1$, т.е. если использовать

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{\alpha\beta}^{ll'} &= \frac{1}{2}S_{\alpha\beta}^{ll'} + 0(S^2), \\ \mathcal{P}_{\alpha\beta}^{ll} &= -\frac{3}{8}\sum_{m\alpha} S_{\gamma\alpha}^{lm} S_{\beta\alpha}^{lm} + 0(S^4), \end{aligned} \qquad (3)$$

где $S_{\alpha\beta}^{ll'}$ – интеграл перекрытия между двумя атомными орбиталями, центрированными на разных узлах,

$$S_{\alpha\beta}^{ll'} = \int \varphi_\alpha^*(\mathbf{r}-\mathbf{l})\varphi_\beta(\mathbf{r}-\mathbf{l}')\mathrm{d}\mathbf{r}\,. \qquad (4)$$

В [12,15,16] приведены рассчитанные параметры G, H, E, F, описывающие отталкивание, а также параметр Ван-дер-Ваальса КИГ для сжатий $\Delta V/V_0$ от 0 до 0.8.

Давление как любое воздействие, не меняющее структуры волновых функций электрона в атоме, действует на кристалл только через изменение расстояния **l – m** и перекрытие атомных орбиталей. В этом смысле величины $S_{\alpha\beta}^{\mathbf{lm}}$ (4) являются единственными управляющими параметрами теории [15]. Их набор однозначно определяет все свойства изоляторов, электронные спектры (через матрицы $\mathcal{P}$ и P) и адиабатический потенциал (через матрицу P [12]). Таким образом, задача о расчете свойства изоляторов разбивается на два этапа: вычисление набора $S_{\alpha\beta}^{\mathbf{lm}}$ и расчет при заданных $S_{\alpha\beta}^{\mathbf{lm}}$ спектров, термодинамики и кинетики.

Для описания неадиабатических вкладов в динамику решетки Ne к используемым ранее интегралам перекрытия невозбужденных атомных орби-

талей $S^{\mathbf{lm}}_{np_z(n+1)s} \equiv S$ (для Ne n = 2) было добавлено (см. [2]) также перекрытие с одной возбужденной орбиталью $|m3s\rangle$

$$S^{\mathbf{lm}}_{np_z(n+1)s} \equiv \sigma = \langle l2p_z \mid m3s \rangle . \tag{5}$$

Точные расчеты $V_{sr}(r)$ по формуле (2) показали, что $\langle 00|H^{\text{к.д.}}|00\rangle \approx S^2(r)$ является хорошим приближением для нахождения зависимости от расстояния [9,11]. Кроме того, на примере Ne видно, что отношение σ/S слабо меняется в зависимости от сжатия (от 2.5 до 2 при изменении $\Delta V/V_0$ от 0 до 0.7).

На рис. 1 для Ar, Kr, Xe приведены V_{sr}, вычисленные в приближении S^2 (модели M2, M3) и S^2 в зависимости от сжатия. Как в Ne [2], для приближенного расчета производные по r от матричных элементов $\langle 00|H^{\text{к.д.}}|00\rangle$ (параметры H, G) и $\langle 00|H^{\text{к.д.}}|0i\rangle$ (параметры h, g) будем считать подобными при всех сжатиях, исключая, возможно, только область вблизи металлизации $\Delta V/V_0 \geq 0.7$. Используя поляризуемость A и параметры g, h, определенные из эксперимента при p = 0, а также точно рассчитанные параметры H и G при $p \neq 0$, найдем поляризуемость A и параметры g, h для различных сжатий $\Delta V/V_0$ кристаллов ряда Ar–Xe:

$$\begin{aligned} g(p \neq 0) &= C_1 G(p \neq 0), \quad C_1 \cong g_0 / G_0, \\ h(p \neq 0) &= C_2 H(p \neq 0), \quad C_2 \cong h_0 / H_0, \end{aligned} \tag{6}$$

где g_0, h_0, G_0, H_0 – параметры, определенные из эксперимента при p = 0;

$$A(p \neq 0) = \frac{\alpha(p \neq 0)}{a^3(p \neq 0)}; \quad \alpha(p \neq 0) = kS^2(p \neq 0) . \tag{7}$$

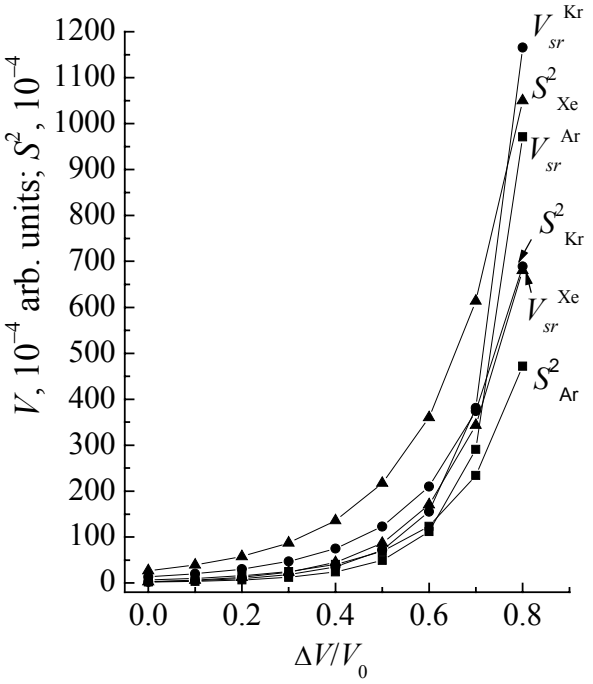


Рис. 1. Потенциал короткодействующего отталкивания V_{sr} и квадраты интегралов перекрытия S^2 для Ar, Kr, Xe в зависимости от сжатия $\Delta V/V_0$

Таблица 1

Коэффициенты для определения параметров электрон-фононного взаимодействия и поляризуемости (6), (7)

Параметр	Ne	Ar	Kr	Xe
C_1	–0.465	–0.261	–0.2035	–0.156
C_2	–1.17	–0.665	–0.475	–0.415
k	0.093	0.232	0.177	0.1476

Существует несколько вариантов определения параметров g и h и соответственно C_1 и C_2. Мы выбрали, на наш взгляд, оптимальный (например, для Ne $g(p = 0)$ меняется от $-9.0\cdot10^{-2}$ до $-2.4\cdot10^{-2}$, мы остановились здесь на $g_0 = -4.28\cdot10^{-2}$). Коэффициенты C_1, C_2, k приведены в табл. 1.

3. Фононные дисперсионные кривые сжатых КИГ

В [1] приведены фононные частоты КИГ с рассчитанными параметрами в различных моделях при $p = 0$. В [2] рассмотрен подробно Ne, определена роль вторых соседей, неадиабатических вкладов, а также высших порядков по интегралу перекрытия S в V_{sr} при различных степенях сжатия.

Представим фононные частоты остальных КИГ – Ar, Kr, Xe. Силовые параметры G и H рассчитаны в [16] с потенциалом (1). Здесь, как и в [2], самая простая модель M2 – приближение ближайших соседей ($E = F = 0$) без учета неадиабатических вкладов ($g = h = 0$), V_{sr} в (1) вычислено в приближении S^2, в модели M3 добавлены вторые соседи. Введем также модель M3a – 1 + 2 соседи + неадиабатические вклады, $V_{sr} \sim S^2$.

На рис. 2 схематически изображены фононные дисперсионные кривые всего ряда Ne–Xe при $\Delta V/V_0 = 0$; 0.3; 0.6; 0.7. Двойные линии при $p = 0$ получаются из-за того, что расчеты в модели К.Б. Толпыго (M1) с определенными из эксперимента параметрами [9] и с вычисленными нами совпадают или близки в случае Ne [2], Ar, Kr. Для Xe это различие в расчетах более заметно. Детальное сравнение с экспериментом $\hbar\omega$ при $p = 0$ было проведено в [1].

Из рис. 2 видно, что с ростом сжатия до $\Delta V/V_0 \le 0.6$ значения $\hbar\omega_\lambda(\mathbf{k})$ увеличиваются примерно на порядок, оставаясь такими же плавными в отличие от электронных спектров, где уже при сжатии $\Delta V/V_0 \ge 0.6$ в Ne наблюдалась их деформация и появлялись «горбы». В фононном спектре эта деформация хорошо заметна только на продольной ветви $\hbar\omega_L$ в направлении $\mathbf{k}(00\xi)$ при сжатии $\Delta V/V_0 \le 0.7$, если учесть неадиабатические эффекты (расчет в модели M3a), т.е. наблюдается размягчение продольных мод. При $\Delta V/V_0 = 0.8$ значения $\hbar\omega_L^2$ становятся отрицательными в точках X и L.

4. Обсуждение

Первая колонка в табл. 2 показывает, какую погрешность в величины фононных частот вносят рассчитанные нами параметры по сравнению с пара-

метрами, определенными из эксперимента (модель M1). Причем наибольшая погрешность наблюдается при малых **k**, что объясняет не совсем удовлетворительное согласие экспериментальных модулей упругости с теорией [5]. Из этой таблицы также видно, что относительная роль вторых соседей уменьшается с ростом давления.

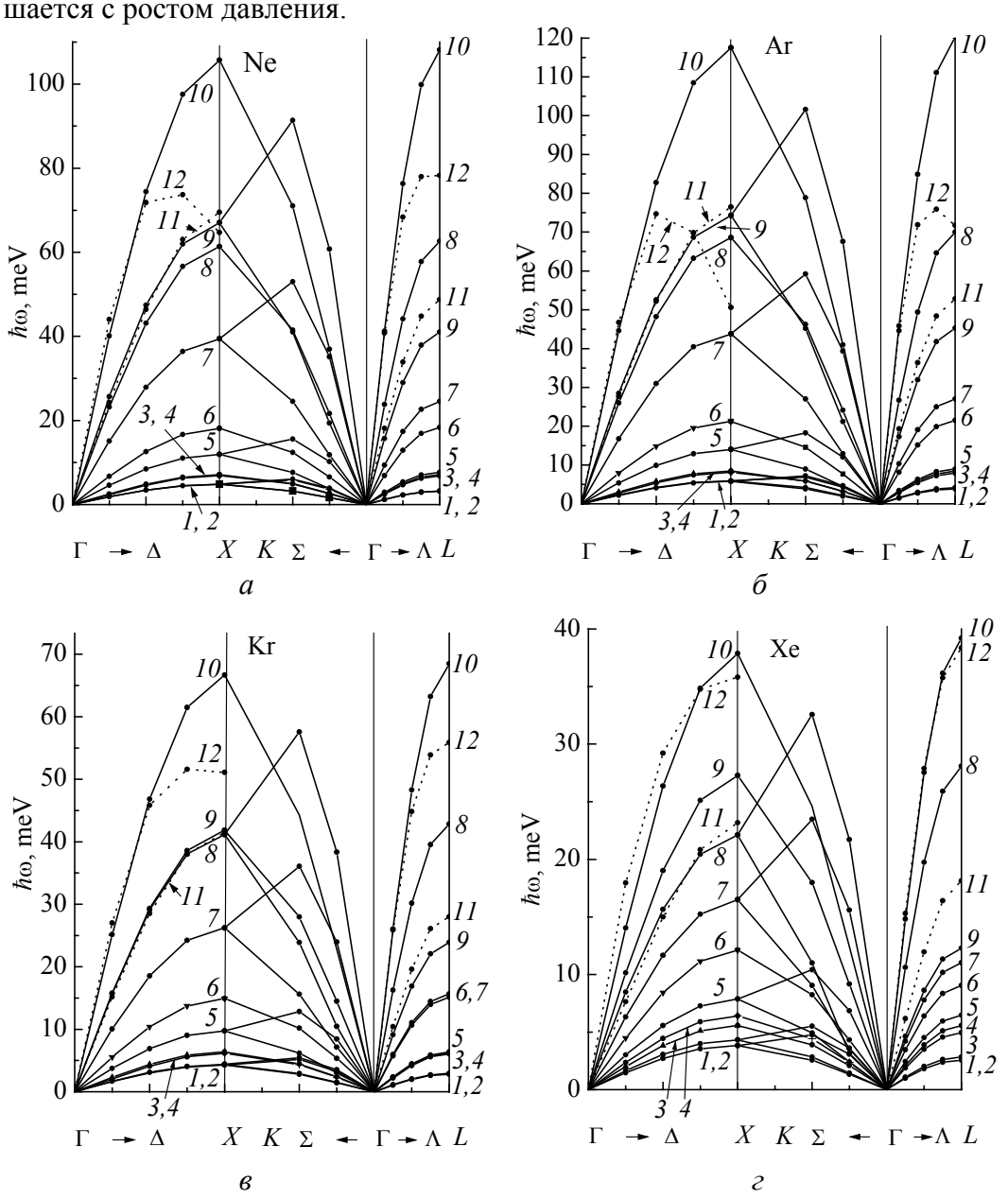


Рис. 2. Фононные дисперсионные кривые для ряда Ne–Xe в симметричных направлениях волнового вектора **k**. Сплошные кривые *1* и *3*, *5* и *6*, *7* и *8*, *9* и *10* – соответственно поперечная и продольная ветви в направлениях Δ и Λ (для направления Σ обозначения аналогичны), рассчитанные в модели M2 соответственно при $\Delta V/V_0$ = = 0.0; 0.3; 0.6; 0.7. Сплошные кривые *2* и *4* – то же самое, рассчитанные в модели M1 при $\Delta V/V_0 = 0$. Точечные кривые *11* и *12* – поперечная и продольная ветви, рассчитанные в модели M3a при $\Delta V/V_0 = 0.7$

Таблица 2

Относительная роль вкладов различных взаимодействий в фононные частоты (%)

Направление **k**	Частота	δ	δ_0	δ_1	δ_2	δ_3	γ_0	γ_1	γ_2	γ_3
			0.0	0.3	0.6	0.7	0.0	0.3	0.6	0.7
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Ne										
[001]	$\omega_L(\pi/4)$	6.74	17.2	12.15	11.27	12.26	0.01	0.11	1.04	2.17
	$\omega_L(\pi/2)$	4.89	9.6	7.07	6.67	7.29	0.05	0.45	4.59	10.05
	$\omega_L(3\pi/4)$	3.73	2.7	2.07	1.98	2.17	0.09	0.91	10.90	26.08
	$\omega_L(\pi)$	3.36	0	0	0	0	0.11	1.14	15.09	38.81
	$\omega_T(\pi/4)$	0.77	5.2	4.5	4.90	5.73	0.01	0.05	0.31	0.30
	$\omega_T(\pi/2)$	0.79	3.0	2.62	2.84	3.31	0.01	0.14	1.34	1.24
	$\omega_T(3\pi/4)$	0.86	0.9	0.75	0.83	0.96	0.01	0.20	3.34	2.75
	$\omega_T(\pi)$	0.85	0	0	0	0	0.01	0.23	4.95	3.68
[110]	$\omega_L(\pi/4)$	0.11	5.1	4.40	4.75	5.52	0.01	0.12	1.12	1.29
	$\omega_L(\pi/2)$	1.99	2.9	2.43	2.56	2.95	0.03	0.54	64.28	33.93
	$\omega_{T_1}(\pi/4)$	2.61	33.1	29.59	32.70	38.57	0	0.02	0.44	1.54
	$\omega_{T_1}(\pi/2)$	1.00	18.1	15.54	16.36	18.76	0	0.09	0.37	1.87
	$\omega_{T_2}(\pi/4)$	5.52	6.4	4.58	4.22	4.57	0.04	0.33	3.16	6.92
	$\omega_{T_2}(\pi/2)$	4.03	5.3	3.95	3.72	4.05	0.08	0.77	9.24	21.70

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
[111]	$\omega_L(\pi/8)$	5.87	3.4	2.40	2.16	2.31	0.22	0.16	1.53	3.32
	$\omega_L(\pi/4)$	5.10	3.3	2.37	2.15	2.31	0.06	0.57	5.50	12.44
	$\omega_L(3\pi/8)$	4.57	3.2	2.35	2.14	2.30	0.11	0.98	10.04	23.69
	$\omega_L(\pi/2)$	4.40	3.2	2.33	2.14	2.30	0.12	1.16	12.12	29.26
	$\omega_T(\pi/8)$	0.98	15.2	12.80	13.21	15.03	0	0	0.11	0.43
	$\omega_T(\pi/4)$	1.01	15.1	12.78	13.20	15.02	0	0.01	0.41	1.53
	$\omega_T(3\pi/8)$	1.05	15.1	12.77	13.20	15.02	0	0.01	0.76	2.76
	$\omega_T(\pi/2)$	1.06	15.1	12.76	13.20	15.02	0	0.01	0.92	3.30
Ar										
[001]	$\omega_L(\pi/4)$	10.96	1.70	2.77	5.78	7.92	0.05	0.26	1.50	2.99
	$\omega_L(\pi/2)$	6.99	0.94	1.59	3.39	4.68	0.16	1.01	6.55	13.79
	$\omega_L(3\pi/4)$	4.53	0.26	0.46	1.00	1.38	0.27	2.00	15.44	36.46
	$\omega_L(\pi)$	3.74	0	0	0	0	0.32	2.53	21.46	56.98
	$\omega_T(\pi/4)$	2.67	0.24	0.64	1.92	2.99	0.01	0.58	0.22	0.25
	$\omega_T(\pi/2)$	2.60	0.14	0.38	1.12	1.74	0.04	0.95	0.93	1.01
	$\omega_T(3\pi/4)$	2.54	0.04	0.11	0.33	0.51	0.06	1.04	2.13	2.21
	$\omega_T(\pi)$	2.51	0	0	0	0	0.07	1.06	2.94	2.96
[110]	$\omega_L(\pi/4)$	1.84	0.24	0.63	1.85	2.89	0.03	1.03	0.86	1.18
	$\omega_L(\pi/2)$	0.29	0.14	0.35	1.00	1.55	0.12	1.95	22.60	30.53
	$\omega_{T_1}(\pi/4)$	10.39	3.58	7.68	19.01	27.35	0	0.05	1.02	2.91

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
[110]	$\omega_{T_1}(\pi/2)$	7.01	1.92	3.86	9.09	12.87	0	0.01	0.99	3.66
	$\omega_{T_2}(\pi/4)$	8.63	0.67	1.08	2.22	3.02	0.11	0.69	4.38	9.28
	$\omega_{T_2}(\pi/2)$	5.18	0.56	0.94	1.96	2.68	0.24	1.76	13.25	30.30
[111]	$\omega_L(\pi/8)$	9.53	0.40	0.61	1.20	1.60	0.05	0.33	2.06	4.37
	$\omega_L(\pi/4)$	7.90	0.39	0.61	1.10	1.60	0.18	1.14	7.57	16.66
	$\omega_L(3\pi/8)$	6.71	0.38	0.60	1.20	1.59	0.30	2.00	14.00	32.75
	$\omega_L(\pi/2)$	6.32	0.38	0.60	1.20	1.59	0.36	2.38	17.01	41.32
	$\omega_T(\pi/8)$	6.96	1.77	3.43	7.75	10.79	0	0.03	0.23	0.72
	$\omega_T(\pi/4)$	7.05	1.76	3.42	7.74	10.78	0	0.07	0.82	2.56
	$\omega_T(3\pi/8)$	7.04	1.76	3.42	7.74	10.78	0	0.10	1.48	4.58
	$\omega_T(\pi/2)$	7.07	1.76	3.42	7.74	10.78	0	0.10	1.77	5.48
Kr										
[001]	$\omega_L(\pi/4)$	11.02	0.95	2.53	6.50	9.07	0.05	0.24	0.94	1.57
	$\omega_L(\pi/2)$	7.01	0.53	1.45	3.80	5.33	0.17	0.91	4.05	7.07
	$\omega_L(3\pi/4)$	4.50	0.15	0.42	1.11	1.58	0.30	1.82	9.39	17.41
	$\omega_L(\pi)$	3.68	0	0	0	0	0.36	2.31	12.89	24.86
	$\omega_T(\pi/4)$	2.47	0.02	0.49	2.32	3.93	0.01	3.09	0.11	0.07
	$\omega_T(\pi/2)$	2.57	0.01	0.29	1.35	2.29	0.05	2.03	0.44	0.28
	$\omega_T(3\pi/4)$	2.65	0	0.08	0.39	0.66	0.09	1.54	1.01	0.60
	$\omega_T(\pi)$	2.70	0	0	0	0	0.10	1.45	1.40	0.81

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
[110]	$\omega_L(\pi/4)$	2.56	0.02	0.48	2.22	3.76	0.03	3.96	0.46	0.46
	$\omega_L(\pi/2)$	2.88	0.01	0.26	1.19	1.97	0.16	2.21	14.28	15.91
	$\omega_{T_1}(\pi/4)$	5.88	2.15	7.55	25.08	38.56	0	0.03	0.88	2.37
	$\omega_{T_1}(\pi/2)$	4.26	1.15	3.71	11.13	16.34	0	0	0.95	3.32
	$\omega_{T_2}(\pi/4)$	7.60	0.40	1.01	2.47	3.38	0.12	0.61	2.75	4.91
	$\omega_{T_2}(\pi/2)$	5.16	0.33	0.87	2.18	3.00	0.27	1.60	8.09	14.78
[111]	$\omega_L(\pi/8)$	7.88	0.25	0.58	1.32	1.75	0.05	0.29	1.31	2.36
	$\omega_L(\pi/4)$	6.33	0.25	5.92	1.31	1.74	0.19	1.01	4.73	8.71
	$\omega_L(3\pi/8)$	5.19	0.24	0.57	1.31	1.73	0.33	1.77	8.62	16.23
	$\omega_L(\pi/2)$	4.82	0.24	0.54	1.30	1.73	0.38	2.10	10.40	19.81
	$\omega_T(\pi/8)$	4.36	1.14	3.37	9.42	13.43	0.01	0.02	0.22	0.66
	$\omega_T(\pi/4)$	4.18	1.14	3.36	9.41	13.41	0.01	0.15	0.77	2.36
	$\omega_T(3\pi/8)$	4.19	1.14	3.36	9.41	13.41	0.01	0.26	1.40	4.22
	$\omega_T(\pi/2)$	4.14	1.13	3.36	9.40	13.41	0.01	0.17	1.68	5.06
Xe										
[001]	$\omega_L(\pi/4)$	15.28	0.71	1.86	11.32	21.17	0.05	0.17	0.31	0.32
	$\omega_L(\pi/2)$	14.20	0.39	1.06	6.59	12.51	0.16	0.65	1.38	1.51
	$\omega_L(3\pi/4)$	13.43	0.11	0.30	1.93	3.73	0.29	1.29	3.23	3.84
	$\omega_L(\pi)$	13.17	0	0	0	0	0.34	1.64	4.44	5.51
	$\omega_T(\pi/4)$	11.12	0.48	0.06	3.95	10.34	0.01	0.11	0.08	0.48

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
[001]	$\omega_T(\pi/2)$	11.16	0.28	0.04	2.30	5.93	0.04	3.30	0.31	1.82
	$\omega_T(3\pi/4)$	11.19	0.08	0.01	0.67	1.70	0.07	0.78	0.69	3.72
	$\omega_T(\pi)$	11.20	0	0	0	0	0.08	0.61	0.95	4.85
[110]	$\omega_L(\pi/4)$	11.41	0.47	0.06	3.74	9.64	0.03	0.71	0.03	0.42
	$\omega_L(\pi/2)$	12.12	0.27	0.03	1.93	4.77	0.15	1.53	1.48	0.23
	$\omega_{T_1}(\pi/4)$	8.33	1.04	6.31	64.66	200.535	0	0.12	2.09	3.81
	$\omega_{T_1}(\pi/2)$	9.66	0.55	3.02	23.60	51.43	0	0.10	4.16	9.94
	$\omega_{T_2}(\pi/4)$	14.62	0.20	0.79	4.33	7.98	0.12	0.45	1.11	1.39
	$\omega_{T_2}(\pi/2)$	13.64	0.16	0.68	3.84	7.13	0.26	1.14	2.76	3.19
[111]	$\omega_L(\pi/8)$	14.83	0.06	0.50	2.37	4.20	0.06	0.21	0.58	0.77
	$\omega_L(\pi/4)$	14.37	0.05	0.49	2.34	4.15	0.19	0.76	2.07	2.77
	$\omega_L(3\pi/8)$	14.02	0.05	0.49	2.32	4.11	0.32	1.33	3.71	4.98
	$\omega_L(\pi/2)$	13.90	0.05	0.48	2.31	4.09	0.37	1.58	4.44	5.98
	$\omega_T(\pi/8)$	9.69	0.24	2.98	20.53	43.63	0	0.12	0.91	2.00
	$\omega_T(\pi/4)$	9.63	0.24	2.97	20.47	43.46	0	0.51	3.26	7.01
	$\omega_T(3\pi/8)$	9.64	0.24	2.97	20.47	43.47	0	1.18	5.83	12.34
	$\omega_T(\pi/2)$	9.62	0.24	2.97	31.51	43.41	0	1.42	2.02	14.64

Примечание: $\delta = \dfrac{\omega(\mathrm{M2}) - \omega(\mathrm{M1})}{\omega(\mathrm{M1})} \cdot 100\%$, $\delta_i = \dfrac{|\omega(\mathrm{M2}) - \omega(\mathrm{M3})|}{\omega(\mathrm{M2})} \cdot 100\%$, $\gamma_i = \dfrac{|\omega(\mathrm{M3}) - \omega(\mathrm{M3}a|)}{\omega(\mathrm{M3})} \cdot 100\%$ (i = 0, 1, 2, 3 соответственно сжатию $\Delta V/V_0$ = 0.0; 0.3; 0.6; 0.7).

В [2] было отмечено, что из-за компенсации вкладов от эффектов неадиабатики и вторых соседей нет смысла усложнять в дальнейшем расчеты, так как самая простая модель M2 ближе всего к самой сложной M5.

К сожалению, в настоящее время только начинается экспериментальное изучение фононных спектров при больших давлениях [3,6,17], поэтому проведем сравнение с единственно имеющимся экспериментом для Ar при небольших давлениях.

Таблица 3

Экспериментальные и теоретические фононные частоты ω (meV) кристаллического Ar в направлении [00ξ] при сжатии $\Delta V/V_0$ = 0.246 (*a* = 4.842 Å, *p* = 2.6 GPa)

ω(00ξ)	Эксперимент [17]	Расчет в модели M3	δ, %	Расчет в модели M3a	δ, %
$\omega_L\left(00\frac{1}{4}\right)$	6.92	6.79	1.9	6.77	2.2
$\omega_T\left(00\frac{1}{4}\right)$	4.18	4.50	7.6	4.46	6.7
$\omega_L\left(00\frac{1}{2}\right)$	12.65	12.60	0.4	12.43	1.7
$\omega_T\left(00\frac{1}{2}\right)$	7.63	8.33	9.2	8.22	7.7
$\omega_L\left(00\frac{3}{4}\right)$	16.3	16.48	1.1	16.06	1.5
$\omega_T\left(00\frac{3}{4}\right)$	10.06	10.90	8.3	10.75	6.8
$\omega_L(001)$	17.39	17.84	2.6	17.24	0.9
$\omega_T(001)$	10.93	11.81	8.0	11.64	6.5

Примечание: $D = 0.2499$; $H = -0.14825$; $G = 1.08256$; $F = -2.0828\cdot10^{-3}$; $E = 2.275\cdot10^{-2}$; $g = -36.33$; $h = 13.0$; δ – относительная погрешность, $\delta = \left|\frac{\omega_{\text{exp}} - \omega_{\text{theor}}}{\omega_{\text{exp}}}\right|\cdot 100\%$.

В табл. 3 приведены экспериментальные [17] и рассчитанные значения фононных частот в моделях M3 и M3a. Сжатие выбрано $\Delta V/V_0 = 0.246$, что отвечает экспериментальному параметру решетки (ребро куба $a_{\text{exp}} = 4.845$ Å, $p = 3.1$ GPa [17], $a_{\text{theor}} = 4.842$ Å, $p = 2.6$ GPa [12]). Согласие вполне удовлетворительное. Видно, что относительная погрешность δ меньше при учете неадиабатических вкладов. Особенно характерна точка *X*, в которой учет электрон-фононного взаимодействия делает согласие ω_{theor} и ω_{exp} почти идеальным. Поперечная ветвь описывается несколько хуже, чем продольная. Авторы [15] оценивают погрешность эксперимента от 4 до 17% при $p = 3.1$ GPa

(экспериментальный параметр решетки a_{exp} = 4.845 Å). На наш взгляд, это слишком большая погрешность, чтобы делать вывод о важности роли нецентрального неаддитивного трехчастичного взаимодействия. Более точный эксперимент подтвердил выполнение соотношения Коши, а следовательно, и центральный характер взаимодействия в КИГ [5]. На этом фоне роль неадиабатических эффектов (электрон-фононные взаимодействия) представляется более важной, а предложенная в нашем цикле теория – более адекватной, чем расчеты с модельными потенциалами [17].

5. Заключение

В данном цикле «Элементарные колебания в кристаллах инертных газов» использован общий подход к построению адиабатического потенциала (см. [1] и ссылки там). Рассмотрение в этих работах основано на самых общих принципах квантовой теории твердого тела, не ограничено конкретной моделью и предоставляет возможность для построения адекватной модели межатомного взаимодействия в кристаллах с сильной связью.

Такой подход к построению адиабатического потенциала E ряда Ne–Xe позволяет выяснить наиболее важные взаимодействия в них, т.е. структуру межатомных потенциалов. Обоснованная достаточно точная форма адиабатического потенциала получена в предположении парного межатомного взаимодействия, но может быть обобщена на случай для n-атомного взаимодействия.

В настоящем цикле работ исследованы шесть моделей межатомного взаимодействия в КИГ. Показано, что модели M2 для Ar, Kr, Xe и M4 – для Ne являются адекватными, основаны на ясных физических принципах, содержат четко сформулированные приближения и удовлетворительно описывают фононные частоты при конечных давлениях и температурах. При больших давлениях лучшими являются модели, учитывающие электрон-фононное взаимодействие (M3a, M5 – для Ne и M3a – для остальных КИГ).

В [18] авторы анализировали вклады трехчастичных кластеров в энергию связи, решеточную постоянную, модуль упругости ряда Ne–Xe при p = 0. Они пришли к выводу, что, хотя двухчастичные вклады доминируют в энергии связи во всех случаях, влияние трехчастичных вкладов не является пренебрежимо малым и для Xe достигает примерно 7% энергии связи, для Ne – всего ~ 3%. В [14] нами был оценен вклад трехчастичного $V_{sr}^{(3)} \sim S^3$ как 0.1 от $V_{sr} \sim S^2$. Анализ, проведенный в [5], показал, что выполнение соотношения Коши для Kr при $p \leq 8$ GPa подтверждает центральный характер сил в КИГ, а следовательно, и возможность использовать потенциал (1) для описания атомных свойств КИГ при $p \neq 0$.

Для построения потенциала Ne необходимо рассмотрение парных слагаемых высших степеней по S, в то время как для остальных кристаллов достаточен учет членов $\sim S^2$. Это объясняется тем, что потенциал короткодействия $\nu^{\text{к.д.}}$ является малой разностью больших величин [14]:

$$\nu^{\text{к.д.}} = \nu_{+}^{\text{к.д.}} + \nu_{-}^{\text{к.д.}}$$

и для кристаллов Ar, Kr и Xe составляет 40–50% от $\nu_{+}^{\text{к.д.}}$. В то же время для Ne отношение $\nu^{\text{к.д.}}/\nu_{+}^{\text{к.д.}}$ составляет 20–25%. Следовательно, для кристаллов Ar, Kr и Xe слагаемые высших степеней S являются малыми поправками, тогда как для потенциала Ne их вклад сравним с членами $\sim S^2$.

Таким образом, развитая теория позволяет вычислить короткодействующий потенциал отталкивания индивидуально для каждого кристалла ряда Ne–Xe без каких-либо подгоночных или вариационных параметров.

Неэмпирический расчет короткодействующего потенциала отталкивания, на наш взгляд, является основным требованием к теории, претендующей на адекватное описание свойств вещества под давлением.

С другой стороны, разумно введенные параметры теории (A, C и β) [10,11] при условии аналитически полученной функциональной зависимости дальнодействующего и перекрестного потенциалов позволяют обойтись без громоздких расчетов трехчастичных сил и квадрупольного взаимодействия. Хотя перечисленные взаимодействия в кристалле принципиально важны, они не играют решающей роли при формировании атомных свойств КИГ под давлением. Выбор параметров потенциалов из условий совпадения с экспериментальными значениями энергии связи и сдвиговой упругой постоянной C_{44}, вычисленных с экспериментальной постоянной решетки при $p = 0$, благодаря адекватной форме потенциала каждого кристалла обеспечивает хорошее согласие при $T = 0$ с экспериментом, во-первых, спектра частот $\omega_\lambda(\mathbf{k})$ и, во-вторых, кривых $p(\Omega)$ и $B_{ij}(\Omega)$, в отличие от простых потенциалов [19].

Нулевые колебания играют существенную количественную роль в формировании свойств лишь Ne. При этом более всего они влияют на энергию связи и упругие постоянные B_{33} и B_{11}. В Ar нулевые колебания не столь значительны, но их вклад в энергию связи и упругую постоянную B_{33} следует учитывать. Свойства Kr и Xe при $T = 0$ почти целиком определяются статической решеткой. Заметим, что относительная малость величины B_{44}^{zp} для всего ряда кристаллов – следствие сильной компенсации положительного вклада четверных ангармонизмов отрицательным вкладом тройных (см. [1]). Расчет фононных частот для всего ряда КИГ позволил определить важность различных взаимодействий во всем этом ряду. Ne, являясь типичным представителем Low-Z materials, выпадает из этого ряда. В нем наряду с квантовыми эффектами, проявляющимися при $T = p = 0$, наблюдаются интересные эффекты, проявляющиеся при больших давлениях, а именно, в нем наиболее заметны неадиабатические эффекты и вклад членов высших порядков по S в V_{sr}. Для остальных кристаллов можно ограничиться $V_{sr} \sim S^2$. Вклад от электрон-фононного взаимодействия в частоты также уменьшается в ряду Ne–Xe.

Нужно отметить, что фононные частоты служат очень чувствительной характеристикой кристалла (в отличие от макросвойств, являющихся инте-

гральной функцией от ω). Это дало возможность выявить роль членов высших порядков по S в V_{sr} даже при небольших сжатиях более наглядно, чем при расчете зонной структуры Ne [15].

Количественные исследования неадиабатических эффектов при больших давлениях позволяют 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, развитой К.Б. Толпыго.

1. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко*, ФТВД **13**, № 4, 7 (2003).
2. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.Е. Горбенко*, ФТВД **14**, № 3, 7 (2004).
3. *M. Krisch, J. Raman*, Spectrosc. **34**, 628 (2003).
4. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая*, ФТТ **44**, 1309 (2002).
5. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко*, ФТТ **46**, 245 (2004).
6. *B.B. Karki, R.M. Wentzcovitch*, Phys. Rev. **B68**, 224304 (2003).
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 **14**, 2867 (1972).
10. *В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая*, ФНТ **8**, 94 (1982).
11. *В.Л. Дорман, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая*, ФТТ **23**, 1581 (1981).
12. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая*, ФТТ **43**, 1292 (2001).
13. *И.В. Абаренков, И.М. Антонова, В.Г. Барьяхтар, В.Л. Булатов, Е.В. Зароченцев*, в кн.: Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура идеальных и дефектных кристаллов, Наукова думка, Киев (1991).
14. *К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая*, ФТТ **17**, 102 (1975).
15. *В.Г. Барьяхтар, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Ю.В. Еремейченкова*, ФТТ **40**, 1464 (1998).
16. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко*, ФТВД **11**, № 4, 7 (2001).
17. *F. Occelli, M. Krisch, P. Loubeyre, F. Sette, R. Le Toullec, C. Masciovecchio, J.-P. Rueff*, Phys. Rev. **B63**, 224306 (2001).
18. *K. Rosciszewski, B. Paulus, P. Fulde, H. Stoll*, Phys. Rev. **B60**, 7905 (1999).
19. *D. Acocella, G.K. Horton, E.R. Cowley*, Phys. Rev. **B61**, 8753 (2000).

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

ELEMENTARY OSCILLATIONS IN INERT-GAS CRYSTALS. 3. PHONON FREQUENCIES OF COMPRESSED CRYSTALS

Dynamics of the inert-gas crystal lattice has been investigated within the first principles in the wide pressure range and with nonadiabatic effects taken into account. For the whole of Ne–Xe series the phonon frequencies have been calculated for $P \neq 0$. Investigation of the role of different interactions has shown that the difference in models is the most appreciable at Brillouin zone boundary. At high compression the phonon spectrum

in direction Δ is deformed, the longitudinal mode becomes «soft» due to the electron-phonon interaction. Theoretical phonon frequencies agree well with the available experimental values for Ar with P = 3.1 GPa.

Fig. 1. Potential of short-range repulsion V_{sr} and overlap integrals squared S^2 for Ar, Kr, Xe as a function of compression $\Delta V/V_0$

Fig. 2. Phonon dispersion curves for Ne–Xe series in symmetrical directions of wave vector **k**. Solid curves *1* and *3*, *5* and *6*, *7* and *8*, *9* and *10* – respective transverse and longitudinal branches in directions Δ and Λ (for direction Σ the designation is the same) calculated within model M2 for $\Delta V/V_0$ = 0.0; 0.3; 0.6; 0.7. Solid curves *2* and *4* – calculation within model M1 for $\Delta V/V_0$ = 0. Dotted curves *11* and *12* – longitudinal and transverse branches calculated within model M3a for $\Delta V/V_0$ = 0.7

PACS: 62.50.+p

В.Г. Бутько, В.А. Волошин, А.А. Гусев

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В EuO ПРИ СТРУКТУРНОМ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ, ИНИЦИИРУЕМОМ ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

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

Статья поступила в редакцию 17 декабря 2004 года

К рассмотрению структурного фазового перехода, инициируемого высоким давлением в кристалле EuO, применен модифицированный статистический метод. Найдены зависимости зарядов ионных ячеек от относительного объема для кристаллических структур типа NaCl и CsCl. Поведение зарядов хорошо коррелирует с экспериментальной диаграммой объем–давление.

Расчет, проведенный модифицированным статистическим методом [1,2] в предыдущей работе [3], показал, что при сильном изотропном сжатии кристалла PrO_2 заряд редкоземельного иона изменяется от 0 до +8. В этой же работе было высказано предположение в развитие правила Полинга [4], что величина заряда может служить мерой неустойчивости системы. При заряде +8 близко расположенные области кристаллической ячейки различаются по электронной плотности в десять раз. Такая сильная неоднородность может существовать только при «замороженной» структуре. Аналогичные выводы были получены и в работе [5] при исследовании влияния сверхвысокого давления на Sm_2O_3. Ясно, что существуют механизмы, препятствующие нарастанию неустойчивости при повышении величины сжатия, в частности механизм структурных изменений. Мы предположили, что наблюдаемый экспериментально в кристалле EuO [6] при 392 kbar фазовый переход от структуры типа NaCl к структуре типа CsCl при уменьшении объема (рис. 1 [6]) как раз и связан с понижением неоднородности системы или, по крайней мере, с торможением ее нарастания.

Для проверки этого были проведены параллельные расчеты распределения электронной плотности при изотропном сжатии EuO как с первой, так и со второй структурой. Модифицированный статистический метод позволяет находить распределение электронной плотности, вводя в расчет максимально возможное число электронов на внешних оболочках: 10 + n для редкоземельного иона (где n – число электронов 4f-конфигурации атома, 10 – число электронов на оболочках $5s^2$, $5p^6$, $6s^2$), а 6 ($2s^2$, $2p^6$) – для кислорода.

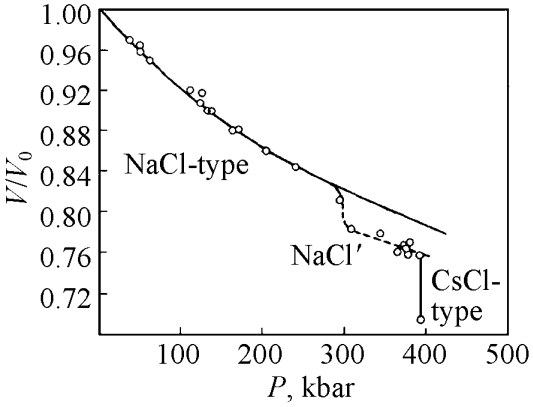


Рис. 1. Зависимость относительного объема от давления [6]

В результате расчета можно получить электронную плотность в каждой точке элементарной ячейки. В некоторых случаях возможно достаточно корректно разделить все количество электронов между ионами, входящими в элементарную ячейку, получив таким образом ионные ячейки. Весь объем делится на малые объемы (достаточно малые для того, чтобы считать, что электронная плотность одинакова по всему этому микрообъему), и каждый микрообъем приписывается тому иону, расстояние от которого до центра этого микрообъема короче, чем соответствующее расстояние от какого-либо другого иона. Иными словами, для ионов строятся ячейки Вигнера–Зейтца. Ясно, что сумма электронов, заключенная в этих ионных ячейках, даст общее число электронов, участвующих в расчете. А разность числа электронов, участвующих в расчете, данного атома и числа электронов в соответствующей ячейке даст заряд ячейки Q, т.е. компоненту ионной в общей химической связи. Результаты расчетов для структур типа NaCl и CsCl приведены в таблице.

Таблица

Влияние сжатия EuO на его параметры

№ п/п	V, Å^3	P, kbar	R(Eu–O), Å	R(Eu–Eu), Å	Q_{Eu}
Структура типа NaCl					
1	135.8(1.00)	0	2.57	3.63	–0.005
2	115.2(0.85)	220	2.43	3.44	+0.374
3	106.5(0.78)	320	2.37	3.35	+0.573
4	99.6(0.73)	392(при 0.76)	2.32	3.28	+0.737
5	72.6(0.53)	–	2.09	2.95	1.394
Структура типа CsCl					
6	135.8(1.00)	–	2.80	3.23	–0.115
7	115.2(0.85)	–	2.65	3.07	+0.309
8	106.5(0.78)	–	2.59	2.99	+0.511
9	104.5(0.77)	–	2.57	2.97	+0.545
10	99.6(0.73)	392(при 0.70)	2.52	2.92	+0.620
11	72.6(0.53)	–	2.28	2.63	+1.094

При равных объемах элементарных ячеек расстояние Eu–O в случае структуры CsCl больше, чем соответствующая величина в структуре NaCl. Поэтому можно ожидать одного из двух возможных фазовых переходов. Во-первых, фазовый переход при постоянном объеме и уменьшении заряда редкоземельного

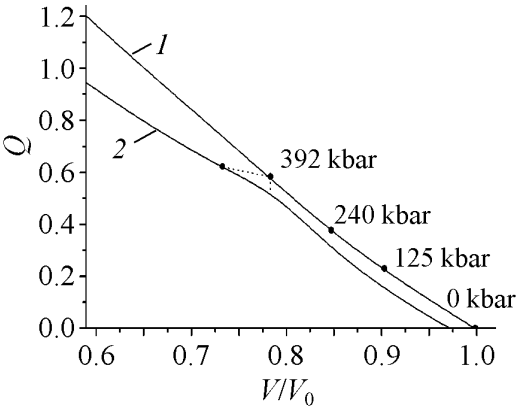


Рис. 2. Сравнение экспериментальных данных [6] с расчетами для процесса сжатия в EuO со структурами NaCl (*1*) и CsCl (*2*)

иона (как следствие растяжения расстояния Eu–O). Во-вторых, фазовый переход при постоянном заряде, но с уменьшением объема (рис. 2). В обоих случаях при дальнейшем повышении сжатия, как и в случае со структурой NaCl, заряд и неустойчивость системы будут повышаться, но более медленно.

Из таблицы видно, как влияет на величину заряда Q расстояние не только между европием и кислородом, но и между одноименными атомами. Наиболее характерный пример – сравнение 1-й и 9-й строк таблицы. В обоих случаях расстояние между европием и кислородом одно и то же (2.57 Å), но в первом случае заряд европия равен нулю, и состояние близко к атомарному. Ясно, что это определяется большой удаленностью одноименных ионов.

1. *И.М. Резник*, Электронная плотность в теории свойств основного состояния кристалла, Наукова думка, Киев (1992).
2. *И.М. Резник*, ФНТ **22,** 524 (1996).
3. *В.Г. Бутько, В.А. Волошин, А.А. Гусев*, ФТВД **13,** № 1, 19 (2003).
4. *Л. Полинг*, Общая химия, Мир, Москва (1974).
5. *В.Г. Бутько, В.А. Волошин, А.А. Гусев, Т.Н. Шевцова*, ФТВД **14,** № 1, 7 (2004).
6. *A. Jayaraman*, Phys. Rev. Lett. **29**, 1674 (1972).

V.G. But'ko, V.A. Voloshin, A.A. Gusev

CHANGES IN THE ELECTRON DENSITY OF EuO UNDER HIGH PRESSURE-INDUCED STRUCTURAL PHASE TRANSITION

High pressure-induced structural phase transition in EuO crystal has been investigated by modified statistical method. Dependences of ion cell charges on the relative volume have been determined for crystal structures of NaCl and CsCl type. The behavior of charges correlates well with experimental volume-pressure diagram.

Fig. 1. Pressure-to-volume ratio for EuO [6]

Fig. 2. Comparison of experimental [6] and calculated data for the compression of EuO with NaCl (*1*) and CsCl (*2*) structure

PACS: 91.30.Bi, 02.70.Ns, 02.70.Bf

Л.С. Метлов

УДАРНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ УПРУГИХ ВОЛН ПРИ НИЗКИХ И ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

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

Статья поступила в редакцию 21 сентября 2004 года

На основании оригинальной модификации метода частиц проведено исследование проблемы возбуждения упругих волн источниками ударного типа. Показана решающая роль в формировании волн нужного частотного диапазона наличия ослабленных связей между соударяющимся телом и средой. Объяснена природа возникновения многофазных осциллирующих сигналов за счет резонанса колебательной системы, образованной свободной поверхностью и границами ослабленного контакта или зонами пониженных скоростей внутри среды. Указана возможность формирования ложных спектральных максимумов за счет интерференционного наложения прямого и отраженного сигналов, которые могут приводить к ошибкам при картировании методами спектральной сейсморазведки границ ослабления. Полученные результаты могут быть применены для обоснования практических методов сейсмического прогноза, таких как локация и спектральные методы сейсморазведки.

Введение

Развитие шахтной и высокочастотной полевой сейсморазведки в достаточной мере сдерживается отсутствием ясного физического понимания процессов, сопровождающих возбуждение упругих волн. Согласно известным решениям линейной теории распространения упругих волн поле напряжений в точке возбуждения расходится по закону r^{-1} [1,2]. Следовательно, в области, прилегающей к источнику, упругое поле может достигнуть любых заранее заданных больших значений, при которых применение линейного приближения становится неправомочным. Кроме того, любое интенсивное возбуждение волн источником ударного или взрывного типа сопровождается локальным разрушением материала среды (горных пород) в точке возбуждения.

Известные конечно-разностные методы расчета полей упругих волн [3–8] не учитывают всех этих «деталей» и поэтому не могут объяснить многих особенностей формирования реальных волновых полей. Например, в настоящее время в литературе поднимается вопрос о невозможности объяснить формирование осциллирующих квазигармонических волн, наблюдае-

мых реально на эксперименте, только, как это принято в классической сейсморазведке, за счет интерференции волн от границ среды [10]. Концептуальные рамки классической сейсморазведки не позволяют решить проблему источника возбуждения в логически замкнутом виде, и поэтому предпринимаются попытки «грамотно» обойти эту проблему. Например, «руками» вводится некоторая функция источника, которая уже содержит осциллирующий сигнал «нужной» формы.

С другой стороны, за время контакта со средой в «момент» возбуждения ударного тела волна успевает пройти расстояние 30–50 m и более. Границы и другие неоднородности среды, расположенные на более близком расстоянии, дадут отражения, которые будут взаимодействовать с источником упругих колебаний, изменяя характер этого взаимодействия. Излучаемое поле будет носить результирующий самосогласованный, а при соответствующем качестве границ и расстоянии до них – и резонансный характер. При использовании «функции источника» все эти тонкие эффекты отбрасываются, что сильно обедняет общую картину формирования волнового поля.

Определяющие соотношения

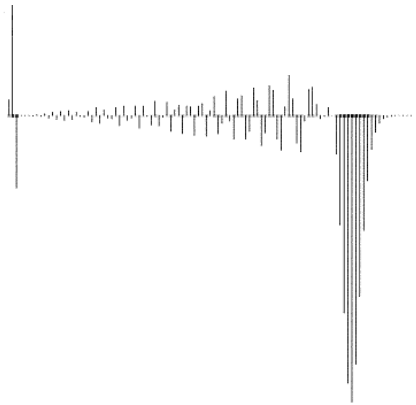
Для решения указанных проблем предложена новая модификация метода частиц, которая основана на интерпретации конечно-разностного аналога уравнения Ламе как системы взаимодействующих частиц [10]. Частицы взаимодействуют попарно с такими потенциалами, чтобы в предельном случае сплошных сред уравнения движения для них переходили в уравнение Ламе. В [10] задача сформулирована в трехмерном варианте. В настоящей работе для раскрытия физической сущности процесса возбуждения волн источником ударного типа задача максимально упрощена, и рассматривается ее одномерный вариант.

Итак, положим, что среда представляет собой бесконечное полупространство, единственная граница которого перпендикулярна оси OX и проходит через начало системы координат. Ось OX направлена в глубь среды. Слева со стороны свободного (пустого) пространства на него со скоростью v_0 падает тело, которое в силу одномерности задачи представляет собой бесконечную пластину толщиной h (рис. 1,I). Вектор скорости параллелен оси OX, зависимость от координат Y, Z отсутствует. Одномерное уравнение Ламе в этом случае упрощается и имеет вид

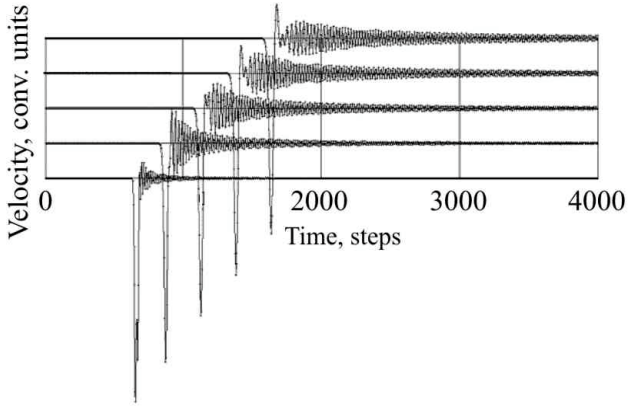
$$\rho_i \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = \left(\lambda_i + 2\mu_i\right) \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2}, \tag{1}$$

т.е. представляет собой волновое уравнение для волн p-типа. Здесь ρ_i – плотность среды, λ_i, μ_i – упругие параметры Ламе, u_x – компонента вектора смещений частиц среды, t – время. Это уравнение описывает движение как среды (i = 2), так и частиц тела источника возбуждений (i = 1). Источник здесь не рассматривается как точка (плоскость), а имеет конечные размеры и вследствие этого – собственные колебания.

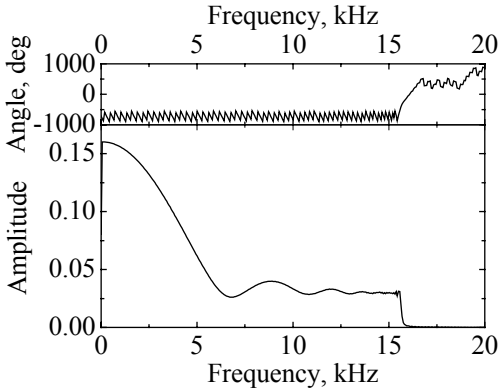
I



а

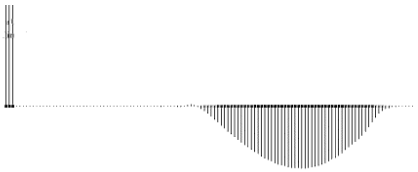

Velocity, conv. units
0
2000
3000
4000
Time, steps

б

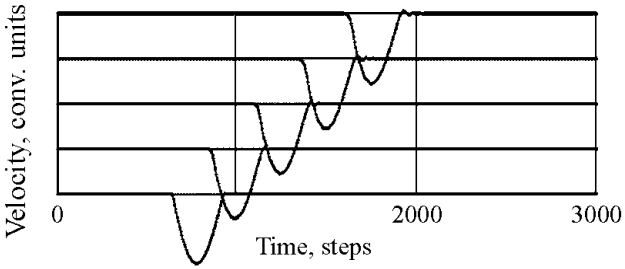

Frequency, kHz
0
5
10
15
20
Angle, deg
1000
0
-1000
Amplitude
0.15
0.10
0.05
0.00
Frequency, kHz

в

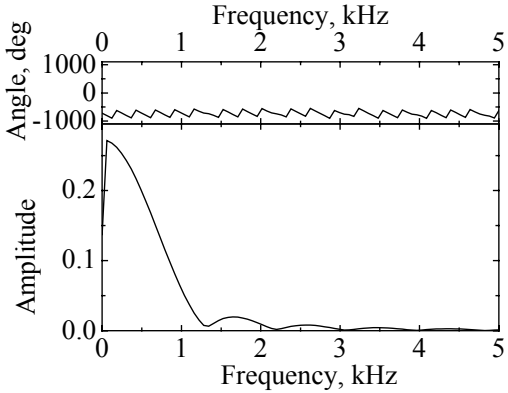
II



а

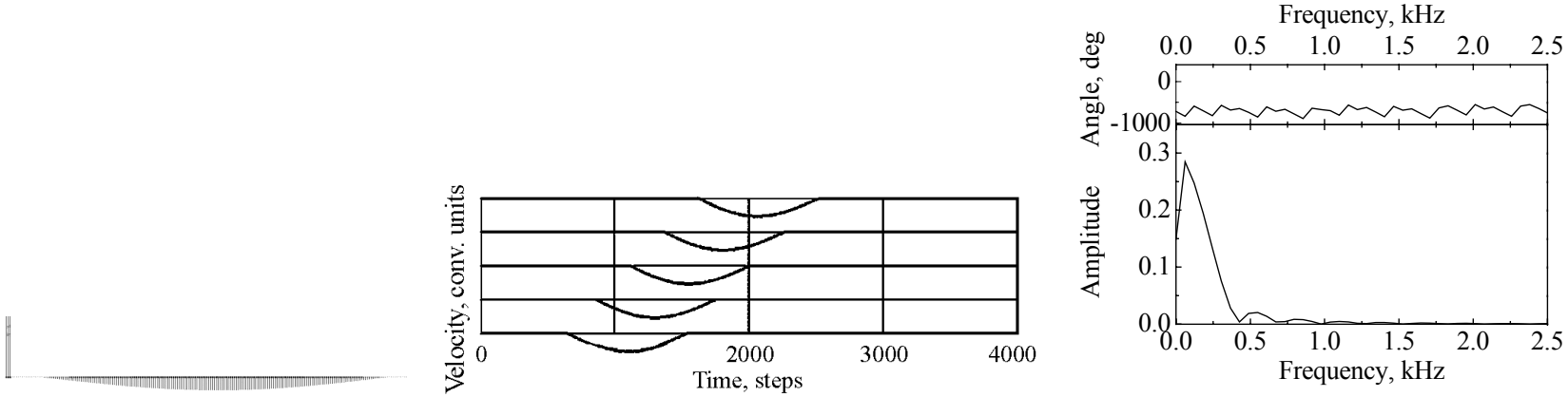

Velocity, conv. units
0
2000
3000
Time, steps

б


Frequency, kHz
0
1
2
3
4
5
Angle, deg
1000
0
-1000
Amplitude
0.2
0.1
0.0
Frequency, kHz

в

III



а *б* *в*

Рис. 1. Возбуждение упругих волн при жестком соударении источника со средой (I), слабом (II) и сильном (III) «разрушении»: *а* – пространственный профиль волны; *б* – временные развертки волн на расстояниях, m: 0.8, 5, 10, 15 и 20. Временной шаг $\tau = 0.000004$ s; *в* – амплитудный и фазовый спектры колебаний частиц среды на расстоянии 5 m от источника

Разобьем среду на полосы толщиной a_0 = 0.1 m. Тогда конечно-разностный аналог уравнения (2) можно записать в виде

$$\rho\frac{\Delta v_x^j}{\tau}=\frac{\lambda+2\mu}{a_0^2}\left(x^{j+1}+x^{j-1}-2x^j\right), \tag{2}$$

где j – номер полосы, x^j – координата центра полосы. Нижние индексы для параметров сред здесь опущены. Фактически в данной постановке среда и источник представляют собой некоторые цепочки частиц, связанные гармоническим потенциалом. Для каждой частицы можно ввести взаимные координаты ее связи с соседними частицами такие, что в состоянии равновесия они будут равны нулю:

$$\begin{aligned} X_3^j &= x^{j+1}-x^j-a_0,\\ X_1^j &= x^{j-1}-x^j+a_0. \end{aligned} \tag{3}$$

Тогда уравнение (2) будет иметь вид

$$\Delta v_x^j=\tau_{\text{eff}}\left(\lambda+2\mu\right)\left(X_3^j+X_1^j\right). \tag{4}$$

Здесь $\tau_{\text{eff}}=\tau/\rho a_0^2$ – эффективный шаг по времени.

Потенциальная энергия по ближайшим соседям:

$$U_3^j=\left(\lambda+2\mu\right)\frac{\left(X_3^j\right)^2}{2},\ U_1^j=\left(\lambda+2\mu\right)\frac{\left(X_1^j\right)^2}{2}. \tag{5}$$

Возбуждение упругих волн в бесструктурной среде

Пусть источник и среда представляют собой трех- и многоатомную цепочки. Упругие параметры источника и его плотность в базовом эксперименте равны: $\lambda_1=\mu_1$ = 20 GPa и ρ_1 = 2600 kg/m^3, что соответствует скорости волн V_{p1} = 4804 m/s. Для среды эти параметры имеют близкое значение: $\lambda_2=\mu_2$ = = 20.8 GPa, ρ_2 = 2600 kg/m^3 и V_{p2} = 4900 m/s. В начальном состоянии упругая многоатомная цепочка покоится, а трехатомная движется по направлению к ней со скоростью 20 m/s. В результате столкновения в многоатомной цепочке возбуждаются упругие волны (рис. 1,I). Пространственный профиль волны представляет собой интенсивный однофазный импульс в головной части волнового процесса (рис. 1,I,*a*). Если принять протяженность импульса за полупериод, то длина волны λ будет порядка 2 m (напомним, что расстояние между соседними частицами на рисунке равно пространственному шагу дискретизации 0.1 m). Импульс сопровождается протяженным хвостом коротких волн с длиной волны порядка 0.4–0.6 m. Они возникли в результате возбуждения собственных мод дискретной цепочки как следствие резкого «включения» внешней силы при соударении. Это видно из того, что частицы «источника волн» (три крайние левые точки на рис. 1,I,*a*) после соударения колеблются в разных фазах.

На временных развертках просматриваются те же стадии, но следующие в обратном зеркальном порядке. Частота колебаний частиц в головной части волны $f = V_{p2}/\lambda = 2.45$ kHz, что значительно выше частот колебаний, регистрируемых экспериментально в реальных условиях (100–300 Hz). Частота колебаний хвостовой части волнового процесса еще выше – порядка 8–12 kHz (см. также рис. 1,I,*в*). Такое несоответствие вызвано слишком жестким характером упругого взаимодействия источника и среды. В реальных же условиях режим жесткого взаимодействия практически никогда не выполняется (за исключением очень слабых возбуждений). Возбуждение волн источниками ударного типа и в еще большей степени взрывного обязательно сопровождается неупругими процессами пластического деформирования и локального разрушения. Эти процессы могут существенно понизить частоту возбуждаемых волн (рис. 1,II).

Будем моделировать процессы разрушения более низкими значениями модулей упругости на границе контакта источника и среды. Конечно, такое моделирование разрушения горных пород не учитывает диссипативных процессов, протекающих при этом, но отражает важный факт влияния разрушения на эффективные упругие модули материала. Если модули упругости в этой области ослабить в 100 раз, то длина волны ее головной части возрастет (рис. 1,II,*а*) и станет равной 10.8 m. Коротковолновой хвост практически исчезает. Это свидетельствует о слабом возбуждении собственных волн дискретной цепочки при наличии демпфирующего воздействия разрушенной области. Частицы источника после соударения имеют равные скорости – внутренние степени свободы источника в этом случае не возбуждаются (см. три крайние левые точки на рис. 1,II,*а*). Частота колебаний частиц теперь составляет $f = V_{p2}/\lambda = 454$ Hz, что уже значительно ближе частотам, наблюдаемым в реальных условиях (см. также рис. 1,II,*б*,*в*) на уровне 0.7 от максимального значения). Уменьшив модули упругости в месте контакта источника и среды, например, в 1000 раз, получим длину волны, равную 32 m, а частоту $f = V_{p2}/\lambda = 150$ Hz (рис. 1,III).

Таким образом, «разрушение» материала в «момент» возбуждения является управляющим параметром, регулирующим длину возбуждаемой волны и частоту колебаний частиц в ней. Этот эффект достигается в результате «живого» взаимодействия источника возбуждений и среды. Описание источника осуществляется без привлечения понятия «функции источника», которая не учитывает обратного воздействия среды на источник упругих колебаний. Благодаря данному обстоятельству становится возможным естественным образом описать резонансные эффекты при возбуждении волн и возникновение многофазных осциллирующих сейсмических сигналов.

Резонансное возбуждение упругих волн

Отметим, что в вышеприведенных примерах волна имела однофазный профиль, который, практически не меняя своей формы, может распространяться на большие расстояния (1 km и более). Дисперсионное уширение, связанное с влия-

нием дискретности модели, практически не вызывает расплывания волнового пакета и не может привести к многофазному осциллирующему волновому пакету. В то же время даже на небольших расстояниях при возбуждении волн источником ударного типа во всех экспериментах возникают именно многофазные осциллирующие волны. Объяснение этого феномена только за счет интерференции волн, многократно отраженных от регулярных границ, является не убедительным, поскольку на таких расстояниях они сформироваться не успевают [2].

Подобные волны могут возбуждаться, если с самого начала будут сформированы структурой, имеющей резонансный характер. Колебательная система может быть образована, например, границей внутри среды, расположенной на некотором расстоянии от свободной границы. Рассмотрим ударное возбуждение упругих волн при 100-кратном уменьшении упругих модулей в точке контакта источника со средой. Форма сигнала, зарегистрированного на свободной поверхности, как уже отмечалось выше, имеет вид однофазного колебания (рис. 2,*а*). Если на расстоянии 2.7 m от свободной границы имеется слой толщиной 0.2 m с модулями упругости, которые в 10 раз меньше таковых в остальной среде, то сейсмический сигнал в этом случае приобретет вид многофазного колебания (рис. 2,*б*).

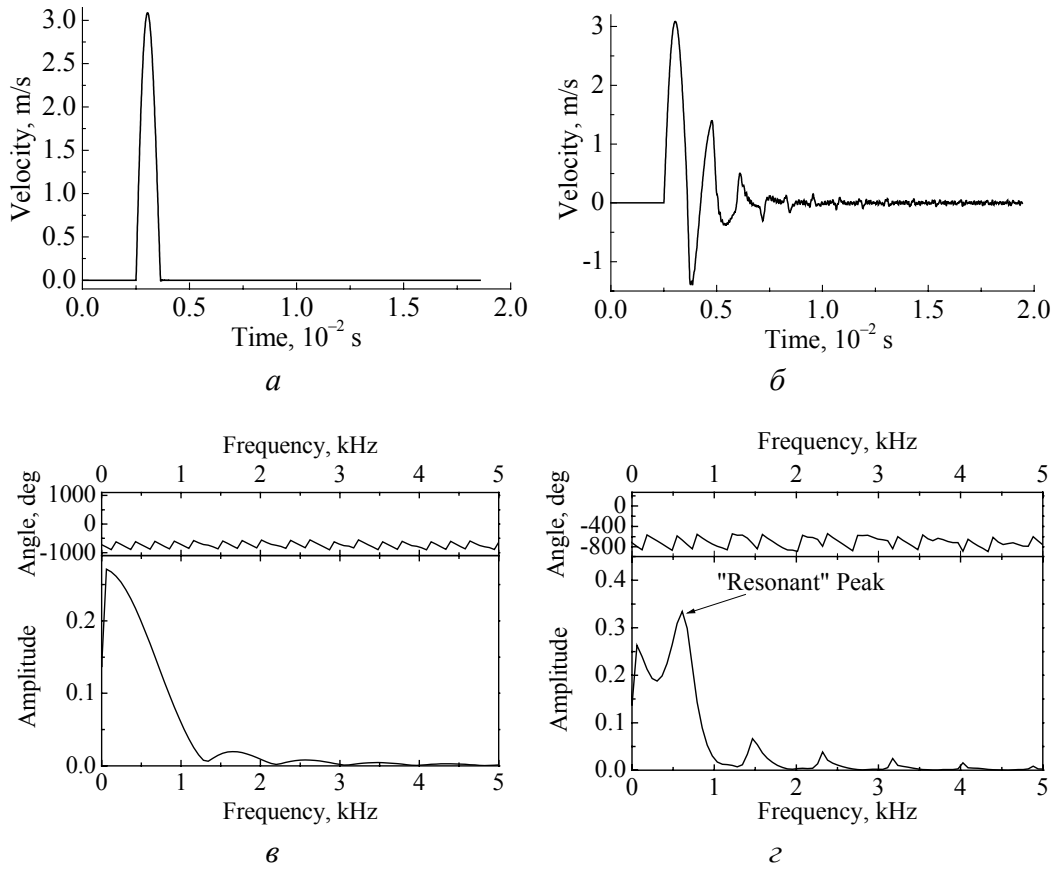


Рис. 2. Сейсмоакустические сигналы для однородной среды (*а*), среды с ослабленным слоем (*б*) и их спектры (*в*, *г*)

Как видим, наличие ослабленного слоя приводит к типичному осциллирующему сигналу с характеристиками, близкими наблюдаемым в многочисленных экспериментах шахтной сейсморазведки [3,11]. Регулируя параметры среды, параметры ослабления в источнике, положение границ ослабленных контактов и слоев, а также величину упругих модулей в ослабленных зонах, можно перекрыть практически весь диапазон сигналов, регистрируемых в реальном эксперименте.

Отметим, что вычисленный таким образом сигнал имеет вид сильнозатухающей синусоиды (рис. 2,*б*) и максимум амплитудного спектра на частоте 628 Hz (рис. 2,*г*), в то время как максимум однофазного колебания расположен в области нулевых частот (рис. 2,*в*). Поскольку собственное затухание среды здесь не учитывалось, роль «затухания» для «резонатора», расположенного между свободной границей и границей ослабления, играет «присоединенная» с противоположной стороны зоны ослабления остальная среда. Само ослабление будет пропорционально коэффициенту отражения волн от границы ослабления. «Резонатор» практически всю энергию излучает во внешнюю среду и ничего не оставляет себе для собственного резонанса. По сути дела, резонанс как таковой здесь отсутствует, а имеет место простая «конструктивная» интерференция прямой и кратно-прошедших «резонатор» волн. Первая волна, прошедшая слой в прямом и обратном направлениях, пристраивается в хвост исходной волны и в точке регистрации формирует вторую фазу колебания обратного знака. Согласно общей теории на амплитудный спектр исходного однофазного колебания (рис. 2,*а*) в этом случае будет накладываться гармоническая осцилляция (рис. 2,*г*) с периодом, равным времени задержки первой отраженной волны [12]. Именно один из максимумов такой гармоники, попавший в область определения спектра однофазного сигнала, формирует максимум суммарного спектра на частоте 628 Hz. Его легко можно ошибочно принять за истинный резонансный максимум, что может привести к неточному картированию сейсмически слабых или удаленных границ среды методами спектральной сейсморазведки [9].

При увеличении резкости границы, например, за счет уменьшения упругих модулей в области ослабления уже большая часть энергии будет циркулировать в резонаторе, излучая в остальную среду слабый квазигармонический сигнал. На рис. 3 приведен пример такого сигнала для условий, аналогичных рис. 1,II,*б*,*г*, но при 100-кратном уменьшении упругих модулей в зоне ослабления. Из рисунка видно, что сигнал имеет вид слабозатухающих гармонических осцилляций с большим числом фаз колебаний. Спектр сигнала содержит один четко определенный максимум на частоте 485 Hz. Остальные «паразитические» максимумы практически отсутствуют. Анализ динамики движения частиц показывает, что в области резонатора формируется стоячая волна с пучностью на свободной границе и с узлом на расстоянии 2.4–2.5 m (рис. 3,*в*). То есть узел стоячей волны находится не строго на границе ослабленной зоны (2.7 m), а немного ближе, что необходимо учитывать при определении этого расстояния резонансным методом. По сути, в этом эксперименте реализуется четвертьволновый резонанс, и размер резонатора можно вычислить по формуле

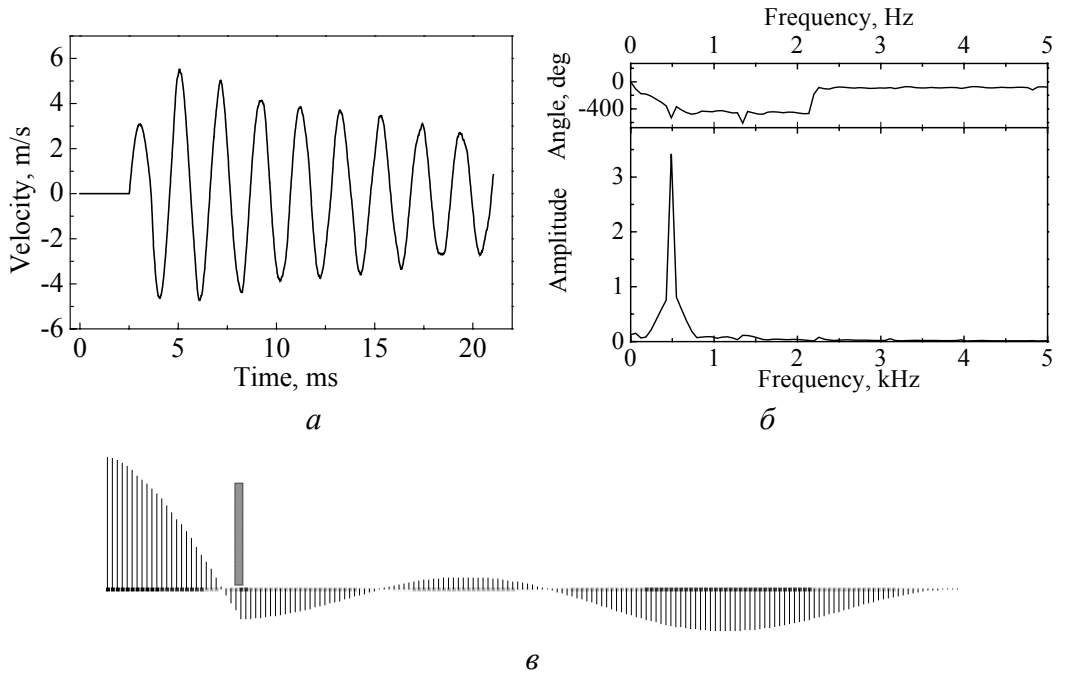


Рис. 3. Особенности возбуждения волн при наличии вблизи источника сильно ослабленной зоны: *а* – временная развертка колебаний частиц свободной поверхности; *б* – спектр этих колебаний; *в* – пространственный профиль возбуждаемых волн (расстояние между соседними точками на профиле 0.1 m). Прямоугольник показывает положение зоны ослабления

$$h \approx \frac{\lambda}{4} = \frac{V_{p2}}{4 f_m}, \tag{6}$$

которая при определенных выше величинах дает значение $h = 2.5$ m. Оно на 7% отличается от точного размера резонатора, очевидно, из-за смещения узла стоячей волны. Если формулу (6) применить к «резонансному» пику для случая менее ослабленной зоны (см. рис. 2,*б*,*г*), то можно получить значение $h = 1.95$ m, что уже на 28% отклоняется от точного заданного значения.

Нелинейные эффекты. Большие гидростатические давления

Описанные выше результаты получены в рамках линейного приближения. Однако, как было сказано вначале, для устранения расходимости поля возбуждаемых волн вблизи источника неизбежно придется учитывать нелинейные эффекты, особенно при больших начальных скоростях движения ударного тела. Кроме того, наличие зоны концентрации напряжений вблизи горных выработок также способно приводить к нелинейному характеру распространения возбуждаемых из них упругих волн. К тому же на глубинах 500–1000 m может иметь место нелинейная зависимость скорости распространения волн от больших гидростатических напряжений. Повышенные напряжения горного массива могут быть также обусловлены высоким давлением в зонах концентрации свободного метана и т.д. Поэтому учет нелинейных свойств среды является важной задачей.

Введем вместо квадратичной потенциальной энергии (5) ее нелинейный аналог в форме, близкой потенциалу Леннарда–Джонса в молекулярной динамике:

$$U_3^j = a_0^2 \quad \frac{\lambda + 2\mu}{m - n}\left(\frac{1}{m}\left(\frac{a_0}{X_3^j + a_0}\right)^m - \frac{1}{n}\left(\frac{a_0}{X_3^j + a_0}\right)^n\right),$$
$$U_1^j = a_0^2 \quad \frac{\lambda + 2\mu}{m - n}\left(\frac{1}{m}\left(\frac{a_0}{X_1^j - a_0}\right)^m - \frac{1}{n}\left(\frac{a_0}{X_1^j - a_0}\right)^n\right). \tag{7}$$

Подбор параметров m и n в принципе можно осуществить на основании данных о предельной прочности материала либо экспериментальных результатов изменения скоростей упругих волн с увеличением глубины. Для качественной предварительной оценки роли нелинейности при возбуждении упругих волн в настоящей работе принято $m = 17$, $n = 5$. Первые слагаемые описывают отталкивающую часть потенциальной энергии, вторые – притягивающую ее часть. Как видно, здесь имеет место асимметрия сил притяжения и отталкивания при больших относительных смещениях соседних частиц. При бесконечно малых взаимных смещениях частиц X_3^j, X_1^j выражения (7) с точностью до постоянного слагаемого переходят в (5).

Рассмотрим сначала влияние на характеристики возбуждаемых волн больших гидростатических напряжений (давлений), связанных с влиянием больших глубин. Для гидростатических давлений, соответствующих глубинам порядка 50 km, скорость волны, вычисленная по наклону годографа, равна 5074 m/s. Она мало отличается от теоретического значения 4900 m/s, вычисленного по модулям упругости. Таким образом, при выбранных значениях параметров m и n нелинейность среды до глубин порядка 50 km не оказывает существенного влияния на скорости упругих волн. Конечно, вывод не является окончательным, так как предстоит еще уточнять сами значения параметров m и n, чтобы они соответствовали реальному изменению скоростей упругих волн с ростом глубины. Вполне возможно, подлежит уточнению и сама нелинейная зависимость потенциала в форме (7) от смещений частиц. Однако можно предположить, что уточнения незначительно изменят этот качественный вывод. Для гидростатических давлений, соответствующих глубинам порядка 500 km, скорость волны, вычисленная по наклону годографа, равна 5756 m/s, что уже более заметно отличается от линейного предела.

В случае более слабых в сейсмическом отношении сред нелинейная зависимость при тех же значениях параметров m и n будет проявляться сильнее. Действительно, для сред с упругими модулями $\lambda_2 = \mu_2 = 4$ GPa, плотностью среды $\rho_2 = 2600$ kg/m^3 и скоростью упругих волн $V_{p2} = 2148$ m/s нелинейность становится заметной для гидростатических давлений 100 MPa, что приблизительно соответствует глубинам порядка 5 km. Для сравнения на рис. 4 приведены временные развертки упругих импульсов.

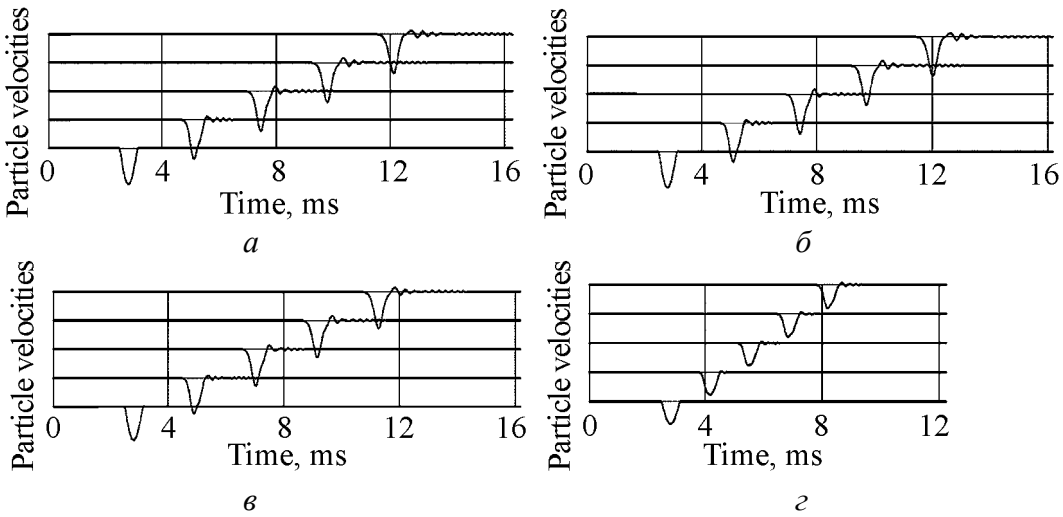


Рис. 4. Временные развертки сейсмического сигнала при возбуждении упругих волн на поверхности (*а*) и на глубинах, km: *б* – 5, *в* – 50, *г* – 500. Скорости упругих волн, определенные по наклону годографа, составляют соответственно, m/s: 2148, 2210, 2404, 3722. Расстояния между горизонтальными линиями задают масштаб скоростей частиц среды, равный 1.7 m/s

Как видим из рис. 4, влияние гидростатических давлений, связанных с глубиной залегания горных пород, на нелинейную зависимость скорости и формы упругих волн хоть и не велико, но зависит от прочностных и упругих параметров самих пород. Для слабых в сейсмическом отношении пород влияние будет более сильным. Можно предположить, что в зонах повышенной трещиноватости горных пород, для которых эффективные упругие модули имеют низкие значения, это влияние будет особенно существенным даже для небольших глубин, и его необходимо учитывать, например, при картировании метаносодержащих трещиноватых зон.

Динамические нелинейные эффекты

Кроме статического воздействия высоких давлений на возбуждаемый упругий импульс, представляет интерес оценить влияние на него высоких динамических давлений. Все рассмотренные выше примеры относятся к ударному возбуждению упругих волн при начальной скорости соударения 20 m/s. Будем постепенно увеличивать начальную скорость соударения «рабочего тела» источника со средой V_s, переходя к более высоким амплитудам возбуждаемых волн (рис. 5). Форма упругого импульса уже при скорости соударения V_s = 60 m/s начинает меняться в процессе его распространения – на ней появляется точка перегиба, которая на расстоянии 20 m (пятая трасса на рис. 5,*а*) превращается в дополнительный экстремум. Чем выше амплитуда возбуждения, тем большее число экстремумов появляется и тем на более коротких базах они формируются. Общая картина аналогична распаду гармонического сигнала на систему солитонов в проблеме Ферми–Паста–Улама [13,14], только здесь реализуется распад одного полупериода «синусоиды» и в другой нелинейной системе.

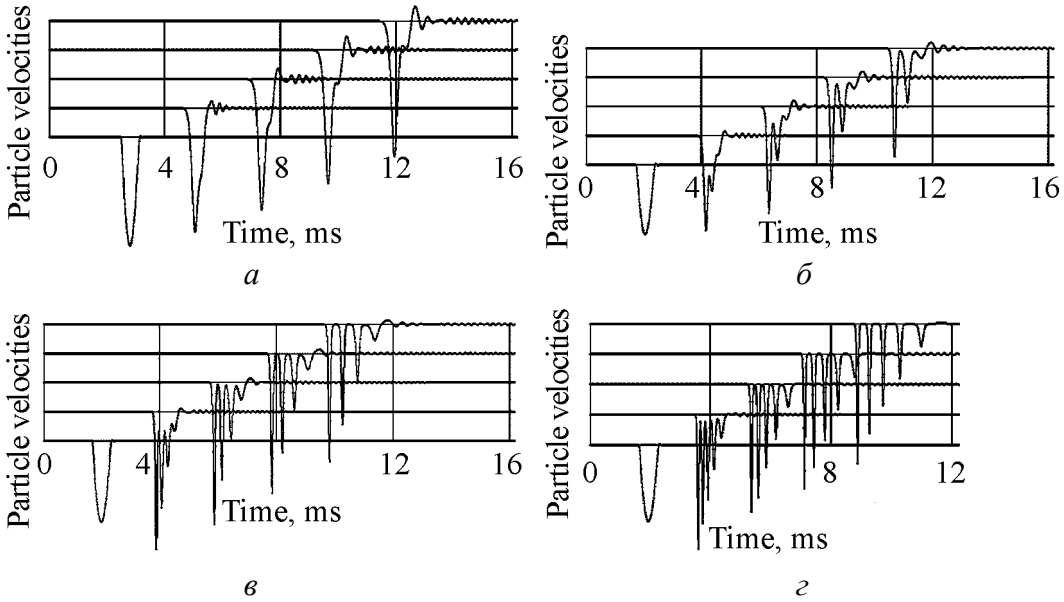


Рис. 5. Зависимость характера упругих волн от начальной скорости соударения V_s, m/s: *а* – 60, *б* – 200, *в* – 500, *г* – 1000. Расстояния между горизонтальными линиями соответствуют значениям скорости частиц среды, m/s: *а* – 1.7, *б* – 8.5, *в* – 17, *г* – 34

Годографы волн, проведенные по первым вступлениям, при всех уровнях начального возбуждения с большой точностью имеют прямолинейную форму, в то же время наклон их меняется при изменении степени возбуждения независимо от стадии распада исходного импульса на солитоны. Тогда скорость распространения первовступления с самого начала определяется самым быстрым солитоном даже в том случае, когда он еще не успел выделиться из исходного сигнала. Это говорит о том, что даже при сильном нелинейном взаимодействии «солитонов» в исходном сигнале, когда расстояние между ними как бы равно нулю, они ведут себя как свободные частицы, не замечая присутствия других «солитонов».

С ростом скорости ударного тела V_s скорость самого быстрого солитона вначале растет, а при скоростях, сравнимых по масштабу величины с движением частиц среды при взрыве, падает (рис. 6,*а*). Амплитуда самого быстрого солитона растет всегда, но при больших значениях V_s – медленнее. Эффективность передачи среде импульса и, главное, энергии от ударного тела с ростом начальной скорости V_s падает.

Заключение

На основании одномерного варианта метода частиц с помощью компьютерного эксперимента проведено исследование проблемы возбуждения упругих волн источниками ударного типа без привлечения понятия так называемой функции источника. Это позволило избежать однобокого описания жесткого воздействия источника на среду, включив в рассмотрение также обратное воздействие среды на источник. В такой постановке возбуждение

волн представляется как единый процесс «живого» физического взаимодействия ударного тела и среды. Это дало возможность численно промоделировать и решить ряд новых традиционно трудных задач, в том числе объяснить природу образования многофазных осциллирующих волн при импульсном ударном воздействии за счет резонанса колебательной системы. В приведенном численном примере резонанс реализуется в форме четвертьволновой стоячей волны с максимумом на свободной границе и узлом на внутренней границе среды.

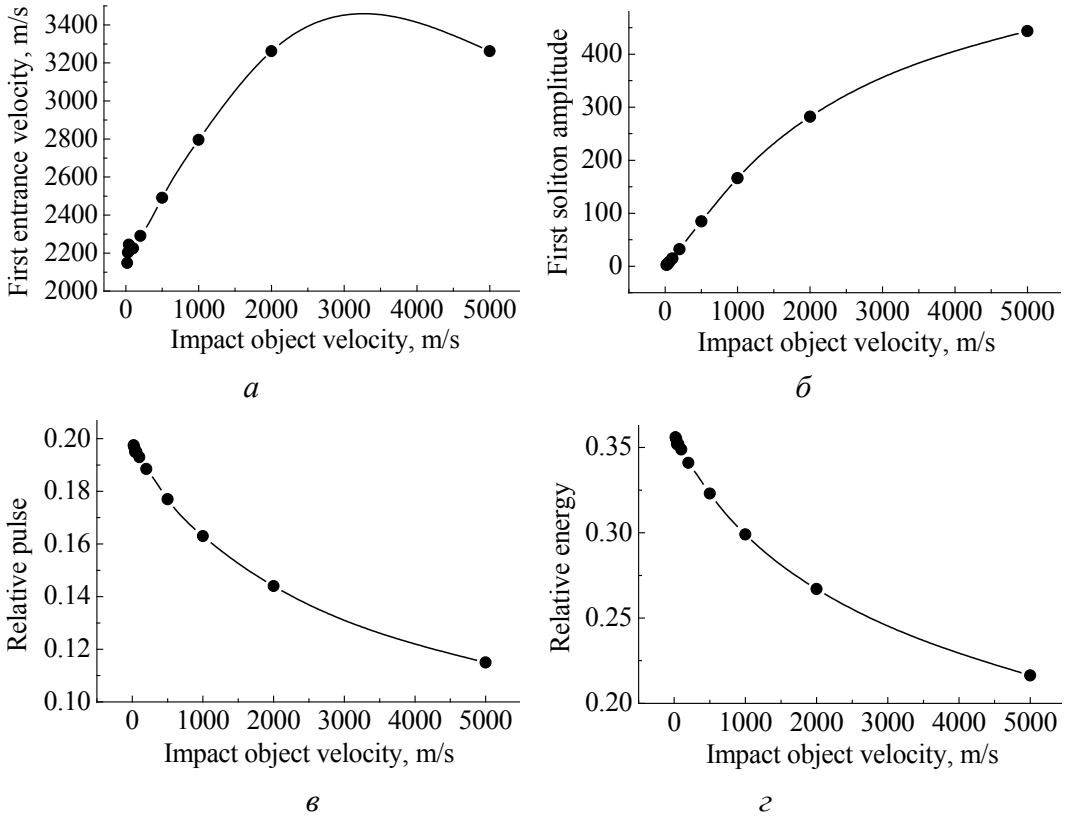


Рис. 6. Зависимость от скорости ударного тела: *а* – скорости первого вступления, определенной по годографу волн; *б* – амплитуды первого солитона в условных единицах; *в* – отношения импульса, переданного среде, к первоначальному импульсу ударного тела; *г* – отношения энергии, переданной среде, к начальной энергии ударного тела

При определенном соотношении размера резонатора и длины возбуждаемой волны вследствие простого интерференционного наложения прямого и отраженного сигналов возможно формирование ложных спектральных максимумов, что может привести к большим погрешностям при картировании методами спектральной сейсморазведки внутренних границ среды.

При численном моделировании процесса возбуждения упругих волн нужного частотного диапазона и подавления высокочастотных паразитических наводок от собственных колебаний дискретной цепочки решающую

роль сыграло введение в модель ослабленных связей между соударяющимся телом и средой. Реально такое ослабление может быть обусловлено как разрушением материала в момент самого возбуждения, так и структурным понижением упругих модулей (скоростей упругих волн) у свободной поверхности. При этом большей степени ослабления соответствует более низкочастотный и соответственно более длинноволновой сигнал.

Через механизм нелинейности высокие статические давления хоть и в небольшой степени, но влияют на возбуждение и распространение волн. При этом степень такого влияния выше в случае сред с низкими упругими модулями (особенно трещиноватых сред). Большие динамические давления, развиваемые при ударном возбуждении упругих волн в среде с принятым типом нелинейности, приводят к распаду исходной однопериодной волны на цепочку солитонов подобно распаду синусоидального сигнала в нелинейных цепочках Ферми–Паста–Улама.

Полученные результаты могут быть применены для обоснования практических методов сейсмического прогноза (локации и спектральных методов сейсморазведки), в том числе при решении такой важной для Донбасса и Украины проблемы, как разведка трещиноватых метаносодержащих зон в угольных пластах.

1. *Сейсморазведка*. Справочник геофизика, И.И. Гурвич, В.П. Номоконов (ред.), Недра, Москва (1981).
2. *Л.М. Бреховских*, Волны в слоистых средах, Наука, Москва (1973).
3. *А.В. Анциферов*, Теория и практика шахтной сейсморазведки, ООО «Алан», Донецк (2003).
4. *Z. Alterman, F.C. Karal*, Bull. Seism. Soc. Am. **58**, 367 (1968).
5. *M. Korn, H. Stocl*, J. Geophys. **50**, 171 (1982).
6. *D.M. Boore*, in: Methods in computational physics, B.A. Balt (ed.), Academic Press. Inc. (1972), p. 11.
7. *D. Koneth*, Geophysics **51**, № 7, 34 (1983).
8. *K.R. Kelly, R.W. Ward, S. Treitel, R.M. Alford*, Geophysics **41**, 2 (1976).
9. *А.Г. Гликман*, Физика и практика спектральной сейсморазведки, Геофизприбор, Санкт-Петербург (2003).
10. *Л.С. Метлов, А.В. Анциферов*, Метод частиц в задачах шахтной сейсморазведки, Сборник трудов института физических проблем горного производства (в печати).
11. *Н.Я. Азаров*, *Д.В. Яковлев*, Сейсмический метод прогноза горно-геологических условий эксплуатации угольных месторождений, Недра, Москва (1988).
12. *Л. Халтон, М. Уэрдингтон, Дж. Мейкин*, Обработка сейсмических данных. Теория и практика, Мир, Москва (1989).
13. *E. Fermi, J.R. Pasta, S. Ulan*, Scientific Laboratory Report N LA, Los Alamos, (1940, May 1955).
14. *N.J. Zabusky, M.D. Kruskal*, Phys. Rev. Lett. **15**, 240 (1965).

L.S. Metlov

SHOCK EXCITATION OF ELASTIC WAVES UNDER LOW AND HIGH PRESSURES

The problem of elastic-wave excitation by shock-type sources has been investigated by modified particle method. The decisive role of slack bonds between the colliding object and the medium in the formation of waves of a required frequency range is shown. The nature of the multi-phase oscillating signal origination at the expense of resonating oscillatory system formed by the free surface and slack-contact boundaries or by the zones of lower velocities inside the medium is explained. Formation of false spectral maxima is shown to be possible due to the interferential superposition of direct and reflected signals which can result in errors during the mapping of boundaries by the spectral seismic survey method. The obtained results can be used to substantiate practical methods of seismic survey such as detection and ranging as well as spectral methods of seismic survey.

Fig. 1. Excitation of elastic waves upon rigid collision of the source and the medium (I), weak (II) and heavy (III) «fracture»: *а* – space shape of the wave; *б* – time-base of waves at distances of 0.8, 5, 10, 15 and 20 m. Time spacing τ = 0.000004 s; *в* – amplitude and phase spectra of medium particle oscillations at a distance of 5 m from the source

Fig. 2. Seismoacoustic signals for uniform medium (*а*), medium with weakened layer (*б*) and their spectra (*в*, *г*)

Fig. 3. Peculiarities of wave excitation with very weak zone near the source: *а* – time-base of free surface particle oscillations; *б* – oscillation spectrum; *в* – space shape of excited waves (0.1 m distance between neighbouring points of the section). The rectangle shows the location of slack zone

Fig. 4. Time-bases of seismic signal for elastic wave excitation on the surface (*а*) and at depths, km: *б* – 5, *в* – 50, *г* – 500. Elastic wave velocities determined by locus tilt make, m/s: 2148, 2210, 2404, 3722. Distances between horizontal lines define the scale of 1.7 m/s for medium particle velocities

Fig. 5. Elastic wave type versus the initial collision velocity, m/s: *а* – 60, *б* – 200, *в* – 500, *г* – 1000. Distances between horizontal lines correspond to values of medium particle velocity, m/s: *а* – 1.7, *б* – 8.5, *в* – 17, *г* – 34

Fig. 6. Impact-object velocity dependence of: *а* – velocity of first entrance determined by hodograph of motion; *б* – amplitudes of the first soliton in arbitrary units; *в* – ratios between the pulse given to the medium and initial pulse of impact object; *г* – ratios between energy given to the medium and initial energy of impact object

PACS: 52.90.+z

В.В. Соболев, С.М. Ушеренко, К.Й. Чой

К ВОПРОСУ О ДЕСТАБИЛИЗАЦИИ СЛУЖЕБНЫХ ПАРАМЕТРОВ СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ АППАРАТОВ ПРИ ДЛИТЕЛЬНЫХ ПОЛЕТАХ

Национальный горный университет
пр. Карла Маркса, 19, г. Днепропетровск, 49027, Украина

Статья поступила в редакцию 16 декабря 2004 года

Экспериментально показано, что в результате соударения сгустка микрочастиц с металлической толстостенной оболочкой реализуется эффект сверхглубокого проникания (СГП). Установлено, что этот процесс сопровождается выбросом с внутренней поверхности защитной оболочки плазменных микроструй, обладающих высокой поражающей способностью по отношению к элементам (микросхемам) электронных систем управления.

При полетах в космическом пространстве и в стратосфере происходят соударения сгустков пыли с защитными металлическими корпусами управляемых аппаратов. Определение защитных характеристик корпусов модулей и деградации элементов системы управления в этих условиях является актуальной задачей в условиях длительных полетов. Можно достаточно уверенно утверждать, что указанные соударения будут происходить в режиме СГП, а следовательно, без видимых причин возможно поражение микросхем, что ведет к деградации электронных систем управления [1].

Устойчивая работа систем управления летательных аппаратов в реальных условиях полетов определяет максимальную эффективность выполнения полетного задания. Факторы, приводящие к дестабилизации и прекращению работы этих систем, должны стать предметом особого внимания со стороны специалистов.

Статистика неудачных запусков указывает на то, что примерно в половине случаев причины аварий остаются невыясненными до конца [2]. Очевидную опасность, по мнению специалистов, представляют соударения с макрообъектами. Ударные взаимодействия с пылевыми объектами продолжительное время не привлекали серьезного внимания. Их рассматривали с известной позиции макроудара и, считалось, что они представляют опасность только для эрозии поверхности. В настоящее время получило широкое признание явление СГП. В многочисленных экспериментах было доказано существование специфической области ударного взаимодействия с микрообъ-

ектами (3–100 μm), в диапазоне которой стабильно наблюдаются глубины проникания в преграды на 10^2–10^4 калибров ударника. Поэтому выполнение исследований по выявлению новых опасных факторов поражения сгустками пыли летательных аппаратов, и в первую очередь их систем управления, представляется актуальным.

Разработанный комплекс экспериментальных методик позволяет регистрировать пробой металлических преград и оценивать кинетические параметры микроударников после пробивания. Благодаря относительно простой методике при скоростях соударения (до 3000 m/s) сгустков микроударников с металлическими преградами удалось зарегистрировать проникание микрочастиц порошка на глубину в десятки и даже сотни миллиметров [3]. Дополнительные эксперименты показали, что после выхода на свободную (тыльную) поверхность в металлических преградах возникают высокоскоростные микроструи с высокой проникающей способностью. Эти струи состоят из элементов вводимого вещества и преграды. Вещество микроструй находится в состоянии плазмы. Образование и движение плазменных струй внутри защитной оболочки приводит к интенсивному электромагнитному излучению. Поэтому поражение биологических и техногенных объектов, находящихся внутри защитной оболочки летательных аппаратов, будет происходить в виде как микропробоев, так и интенсивного локального разогрева. В этом случае сами защитные оболочки становятся источниками высокоэнергетических ионов. Электронное оборудование подвергается бомбардировке ионами из вещества пылевых сгустков и защитных оболочек. Поэтому, меняя исходное вещество сгустка пыли и материал защитной преграды, можно создавать заданный поток ионов. Вероятно, поражение систем управления высокоэнергетическими ионами, которое объясняли соударением с потоками ионов при вспышках на Солнце, следует рассматривать как специфическую реализацию процесса СГП. В этих условиях вероятность реализации последнего существенно возрастает.

В комплексе наличие микроструй и излучения позволило сформировать представление о возможной опасности результатов соударения сгустков пыли с металлическими преградами для работы высокочувствительной электронной базы. По заданию УП «Белмикросистемы» НПО «Интеграл» (г. Минск) была выполнена качественная экспериментальная проверка. Для этого образцы микросхем помещали в специальные стальные контейнеры с толщинами преград 50–200 mm (рис. 1). Потери герметичности, образование открытой пористости в процессе соударения со сгустками пылевых частиц в контейнерах не происходили.

С целью изучения канальных элементов структуры в состав вводимого материала добавляли материалы-ингибиторы, химически активные при травлении. Таким элементом в смесевых составах является, в частности, свинец, но и при использовании соединений на основе бора достигаются аналогичные результаты. Внутри канальной зоны удалось выявить воло-

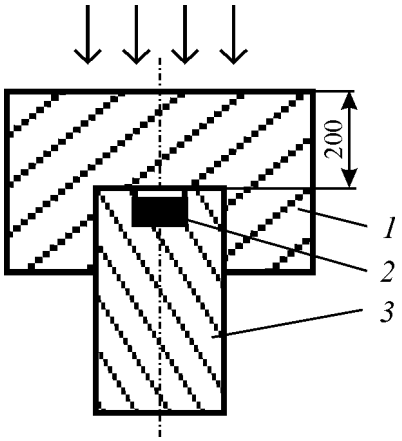
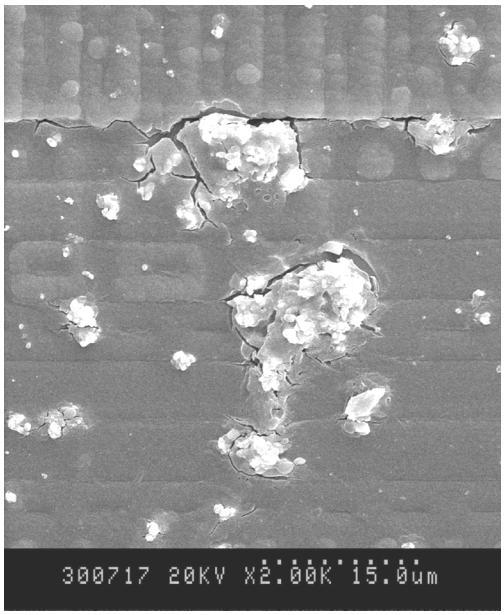


Рис. 1. Схема контейнера для импульсных испытаний электронных микросхем в условиях СГП: *1* – стальная крышка, *2* – микрочип в полости, *3* – стальной контейнер. Стрелками показано направление движения сгустка частиц

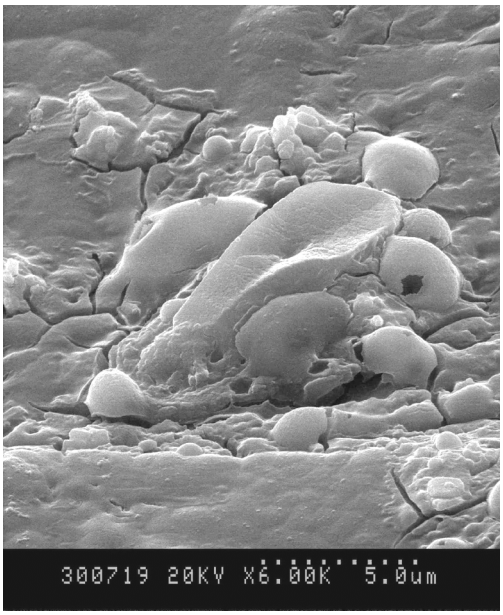
конные структуры, микроанализ которых проводили на наличие регистрируемого металлического элемента. В частности, при использовании борида ниобия в качестве вводимого потоком частиц материала появилась возможность проследить формирование новообразований, армирующих структуру стали. Волоконные новообразования, наблюдавшиеся на глубинах более чем 50 mm, имели другой состав: обнаружен занесенный кислород (до 0.33%), концентрация ниобия выросла до 18%, а концентрация марганца – до 33%. Соответственно изменилась концентрация железа, входящего в состав характерного для этого случая новообразования.

Тестирование элементов системы управления (микросхем) проводили до и после обработки на специальном стенде предприятия УП «Белмикросистемы». В результате было установлено, что элементы не имеют визуальных повреждений и основные параметры сохраняются. Однако для низковольтных элементов стабильно регистрируется сбой рабочих параметров на 10–85%. Изучение, выполненное после вскрытия оболочки, позволило обнаружить на микросхеме локальные специфические повреждения. Вокруг поврежденных участков возникла сеть трещин (рис. 2,*а*). Увеличение изображения зоны позволяет видеть проплавление и вздутие матричного материала микросхемы в виде полусфер. Хорошо видны зоны, образовавшиеся при непосредственном воздействии микроструи. На рис. 2,*б* показана зона матричного материала, в результате нагрева которой вырос микрокристалл кремния. Исследования поверхности подводящего микропровода показывают, что золотое покрытие в зоне контакта частично удалено, появилась сетка микротрещин, видны участки ударных взаимодействий (рис. 2,*в*). Их рост на керамическом материале основания будет продолжаться до полной релаксации возникших напряжений. Это объясняет отмеченную деградацию электронных систем управления на летательных аппаратах. С учетом того, что в режиме СГП не происходит появление в корпусе открытой сквозной пористости и соответственно не наблюдается разгерметизация, соударение сгустков космической пыли с космическими объектами ранее не воспринималось как прямая опасность. Поэтому исследования воздействия новых поражающих факторов на современные летательные аппараты имеют особую актуальность.

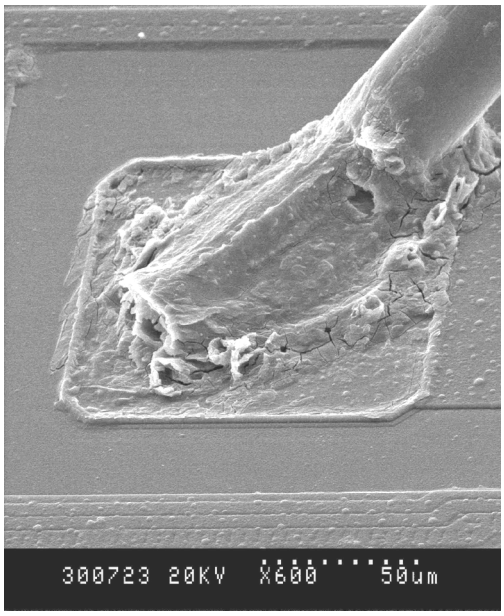
Независимо от того, какие порошки использовались для метания (металлы, неметаллы, смесевые составы), зафиксировано пробивание стальных преград толщиной до 200 mm. Однако форма наблюдаемых новообразований



а



б



в

Рис. 2. Поражения элемента микросхемы системы управления летательного аппарата: *а* – сеть трещин вокруг поврежденных участков, *б* – кристалл кремния вторичной генерации, *в* – участки ударных повреждений

в микроструктуре зависит от состава метаемого материала. При травлении в канальных зонах зафиксированы вытравленные полости или волоконные образования, свидетельствующие о колебательном характере движения проникающих в металл частиц относительно направления движения сгустка. Следовательно, реальная длина канальных образований в материале преграды превышает начальную толщину преграды.

При исследованиях материала стальных защитных преград, подвергнутых воздействию сгустков порошковых частиц, установлено появление локальных специфических новообразований в микроструктуре сталей на различных глубинах, в том числе образование нестехиометрических соединений в

составе таких включений, которые нельзя получить другими известными методами. Повышение исходной прочности стали, используемой в качестве защитного материала, не обеспечивает повышения эффективности торможения сгустка дискретных микроударников, а приводит к дополнительному избирательному выносу легирующих элементов в виде микроструй, возникающих на внутренней поверхности контейнера.

Поражение электронных микроприборов, размещенных во внутренней полости стального контейнера, носит статистически вероятностный характер и достигает 20–25% за один цикл нагружения. Проведенное тестирование микроприборов до и после экспериментов показывает деградацию их рабочих параметров, что позволяет прогнозировать сбои служебных режимов аппаратуры в реальных условиях.

Изучение тонкой структуры материала приборов, показавших изменение рабочих параметров, позволило установить существование в них локальных зон со следами механических повреждений, явно вызванных ударными взаимодействиями. В качестве таких следов воздействия можно назвать пробои металлических и неметаллических элементов микроприбора, возникновение на металлических элементах микрократеров и выдавливание матричного материала на поверхность, частичное удаление гальванического покрытия, трещинообразование на поверхностях, разрыв зон токоподводов. Повреждение неметаллических элементов электронных приборов позволяет прогнозировать дальнейший рост сети трещин и соответственно дальнейшую деградацию рабочих параметров.

Выполненный цикл модельных экспериментов впервые позволил предположить особую опасность ударных взаимодействий металлических модулей с электронной аппаратурой со сгустками пылевых образований в условиях длительных полетов. Вероятность соударения летательных аппаратов со сгустками пыли в режиме СГП возрастает с увеличением времени полета. В этом случае поражение неметаллических элементов систем управления и дестабилизация их работы будут также нарастать во времени. Вероятно также, что многие сбои в функционировании систем управления на этих типах летательных аппаратов могут быть объяснены на основании полученных результатов.

Учитывая вышеизложенное, можно утверждать, что по мере увеличения длительности космических полетов в околоземном пространстве возрастает вероятность соударения с пылевыми сгустками, ведущая к деградации электронной техники на борту станции. Причиной такой деградации являются новые поражающие факторы, возникающие при соударении сгустков пыли с оболочками летательных аппаратов в режиме СГП.

1. *С.М. Ушеренко, В.П. Кирилюк, А.И. Белоус, А.С. Калиниченко, О.А. Дыбов, В.В. Соболев*, Сборник научных трудов Национального горного университета № 18, 65 (2003).
2. *А.И. Микиш, Л.В. Рыхлова, М.А. Смирнов*, Вестник РАН **71**, 26 (2001).
3. *S.M. Usherenko*, J. Eng. Thermophys. **75**, 753 (2002).

V.V. Sobolev, S.M. Usherenko, K.Y. Choy

TO THE PROBLEM OF DESTABILIZATION OF SERVICE PARAMETERS OF AIRCRAFTS CONTROL SYSTEM DURING LONG FLIGHTS

It is shown that effect of superdeep penetration (SDP) is realized during collision of microparticle clot with metal thick-wall covering. It is established that the process is accompanied by ejection from inner surface of protective covering of plasma jets, which highly affect elements (microcircuits) of electronic control systems.

Fig. 1. Scheme of container for impulse tests of electronic microcircuits in conditions of SDP: *1* – steel cover, *2* – microchip in cavity, *3* – steel container. The arrows show the direction of microparticle clot motion

Fig. 2. Damaged microcircuits element of aircraft control system: *а* – net of cracks around damaged sections, *б* – crystal of silicon of second generation, *в* – sections of shock damage

PACS: 05.70.Ce, 05.70.Fh, 05.70.Jk, 64.60.Fr

С.В. Терехов

НЕПРЕРЫВНО-РЕШЕТОЧНАЯ МОДЕЛЬ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Донецкий национальный технический университет
ул. Артема, 58, г. Донецк, 83000, Украина

Статья поступила в редакцию 4 февраля 2005 года

Предложена новая феноменологическая модель многокомпонентных растворов, которая позволяет рассматривать их термодинамическое равновесие со статической и динамической точек зрения. При статическом подходе частицы колеблются возле положений равновесия внутри ячеек типа Вигнера–Зейтца, образующих произвольную геометрическую решетку. Динамический вариант термодинамического равновесия многокомпонентной системы соответствует превышению тепловой энергии частиц над их парциальной энергией, т.е. хаотическому перераспределению частиц и вакансий (континуальная бесструктурная модель). Исследование уравнения состояния чистого вещества в окрестности критической точки (при ее классическом определении) демонстрирует сходство результатов, полученных в рамках обобщенной решеточной и предлагаемой моделей. Этот случай соответствует завышенным значениям отношения парциальных объемов вакансии и частицы. Переопределение критической точки приводит к физически правильному результату: размеры вакансий и частиц становятся близкими.

Разработка газовых смесей, жидких растворов и твердых сплавов, поиск новых технологических способов их получения, применение технических приемов соединения металлических изделий требует предварительного термодинамического анализа многокомпонентных систем с целью уменьшения материальных и временных затрат на их экспериментальное исследование. Прогнозирование свойств таких систем осложняется тем, что вычисление статистической суммы (или любой другой термодинамической функции состояния) по последовательной схеме Гиббса осложняется отсутствием надежных экспериментальных данных по межатомным потенциалам. Но даже в случае известных потенциалов (например, Юкавы или Леннарда–Джонса) данный метод наталкивается на значительные математические трудности, связанные с вычислением интегралов, содержащих потенциалы взаимодействия частиц и определяющих конфигурационную часть статистической суммы. В связи с этим важную роль играют феноменологические модели реальных веществ, которые основаны на очевидных физических допущениях о строении систе-

мы, потенциалах взаимодействия частиц и индивидуальных характеристиках атомов (молекул) при игнорировании их внутреннего строения.

Первая молекулярная модель смесей была построена Ван дер Ваальсом (1908 г.), который использовал свое известное уравнение состояния для описания свойств не только чистых веществ (см., напр., [1]), но и их смесей, предполагая зависимость параметров модели от состава раствора. Классическая теория Ван дер Ваальса позволила объяснить ряд аспектов жидкого состояния, что предопределило развитие непрерывных бесструктурных моделей. В этих моделях жидкость представляется в виде сильно сжатого газа, причем корреляцией в состояниях движения и расположения атомов (молекул) пренебрегают.

В противоположность такому подходу Френкелем была предложена «квазикристаллическая» модель жидкой фазы. Жидкость занимает промежуточное состояние между газом (хаотическое размещение частиц по объему системы) и кристаллом (упорядоченное распределение частиц по периодической решетке) [2]. Основанием для такой гипотезы послужили приблизительное равенство плотностей твердого тела и его расплава, близость межатомных расстояний в обеих фазах, сильные межатомные взаимодействия в жидком состоянии. Согласно Френкелю вдали от критической точки движение частицы представляется в виде нерегулярного колебания с частотой, близкой к частоте колебания атома в кристалле, и амплитудой, зависящей от размеров «свободного объема», который определяют ближайшие соседи атома. Центр колебаний смещается вместе с частицей и ее окружением. Следовательно, в каждый момент времени наблюдается неустойчивое положение равновесия, в силу чего существует характерное время, в течение которого центр колебаний смещается на величину межатомных расстояний, что позволяет ввести в рассмотрение геометрическую решетку с ячейками Вигнера–Зейтца, которые окружены полиэдрами Вороного [3]. Кроме того, некоторые ячейки при таком подходе могут оказаться незанятыми, что приведет к необходимости введения вакансий. Например, в работе [4] отмечается, что в простых металлах и кристаллах инертных газов основным дефектом являются вакансии. Они участвуют в процессах диффузии, дают вклад в электрическое и тепловое сопротивление системы, оказывают существенное влияние на рост и залечивание пор в твердых средах.

В современной интерпретации модель Ван дер Ваальса получила название «теории среднего поля», которая была развита в работах Пригожина, Беллеманса, Энглерт-Квола и др. [см. 5,6]. Современная теория молекулярных растворов базируется на следующих моделях: идеальном (совершенном) растворе; модели регулярного раствора, или «классической» модели (Портер, Ван Лаар, Лоренц, Гайтлер, Гильденбранд, Гуггенгейм, Кирквуд и др.); квазихимической теории (строго регулярных растворах); субрегулярных растворах; конформальном растворе (Лонге, Хиггинс); квантовомеханической модели [6–13]; обобщенной решеточной модели (Захаров, Тере-

хов) [14–16] и др. Теория регулярных растворов адекватно описывает отрицательные отклонения активностей компонентов от закона Рауля для двойных систем с симметричной энтальпией смешения. Однако подавляющее число реальных, двухкомпонентных растворов характеризуется несимметричными кривыми энтальпии смешения, кривыми равновесия и кривыми абсолютной неустойчивости растворов. Для исправления указанных недостатков были введены молекулы различных размеров, при этом основная проблема возникла с расчетом комбинационного фактора (приближенные методы расчета были разработаны Чангом, Флори, Хиггинсом, Миллером, Гуггенгеймом и др.). Однако даже такое усовершенствование модели для растворов мономеров и полимеров не позволило устранить значительные отрицательные отклонения от закона Рауля, а также практически нулевое значение теплоты смешения. В связи с этим была предложена модель конформальных растворов. Основные допущения этой модели такие же, как и для регулярных растворов. Дополнительное предположение состоит в том, что силы межмолекулярного взаимодействия приблизительно одинаковы по порядку величины для всех пар компонентов раствора, а молекулы представляются в виде жестких сфер. Экспериментальная проверка этой теории показала ее несоответствие реальным растворам [6]. Неадекватность модели не устраняется ни учетом большего числа координационных сфер, ни учетом более сложных структурных единиц, используемых в модели конформальных растворов.

Вакансионные модели являются более гибкими, чем решеточные. Во-первых, эти модели сохраняют возможность диффузионного или теплового перемещения частиц по раствору. Во-вторых, наличие вакансий в решетке позволяет учесть локальную неоднородность раствора и ее влияние на достижение системой положения равновесия. В-третьих, вакансии изменяют интенсивность межчастичного взаимодействия частицы в выделенной ячейке, при этом истинное поле заменяется эффективным полем, создаваемым другими частицами, окружающими ячейку. В результате потенциал среднего поля зависит только от координат частицы (или их группы) в выделенной ячейке, а не от координат частиц ближайшего окружения. Однако нелокальность взаимодействия приводит к необходимости учета взаимодействий между ячейками. В-четвертых, вакансионные модели в отличие от непрерывных моделей определяют дискретный набор состояний многокомпонентного раствора. В работах [14–16] была предложена модель, в которой явным образом были введены вакансии и условие плотной упаковки, определяющее занятость каждой ячейки либо частицей, либо вакансией. Исследование этой модели показало адекватность описания избыточных функций смешения (симметричных и несимметричных) и диаграмм состояния конденсированных бинарных растворов, позволило на базе этих данных продемонстрировать прогностические возможности модели. Однако к недостаткам модели следует отнести необоснованность введения условия плотной упаковки и

вида свободной энергии, невозможность описания поведения жидкости, расхождение теоретических и экспериментальных данных при построении изотерм газовой фазы.

Изучение литературных источников приводит к следующим выводам: не существует феноменологических моделей, которые одновременно бы учитывали «газоподобность» и «квазикристалличность» веществ и их растворов; практически игнорируется роль многочастичных взаимодействий и геометрических размеров частиц в формировании термодинамических свойств растворов; не учитывается нелокальный характер взаимодействий; присутствие вакансий в системе либо не учитывается, либо только декларируется их влияние на те или иные свойства многокомпонентной системы; прогностические возможности существующих моделей ограничены узкой областью их применимости.

Отсюда вытекает цель данной работы: построение новой феноменологической модели многокомпонентных растворов с учетом неточечности частиц и вакансий, распределенных по ячейкам, периодически расположенным по объему системы, и при определенных допущениях о структуре межчастичного взаимодействия. Взаимодействие частиц, образующих многокомпонентную систему, может быть описано разными потенциалами в зависимости от внутренней структуры системы и самих частиц [17]. Однако существенный признак таких потенциалов – наличие областей отталкивания и притяжения. Отталкивание частиц проявляется на малых расстояниях и приводит к необходимости введения парциального объема ω_i («твердой сферы») частицы сорта i, что соответствует ограничению локальной плотности $n_i \leq 1/\omega_i$. Введение в рассмотрение парциальных объемов частиц приводит к разбиению объема системы V на ячейки с объемами ω_i. Кроме того, за счет теплового движения частиц часть объема системы остается свободной. На первый взгляд, необходимо вводить вакансии для каждого сорта частиц, однако при термодинамическом описании это является излишним. Незаполненную частицами область пространства можно разбить на «ячейки» с парциальными объемами ω_0, число которых N_0, т.е. эффективные вакансии являются равноправным, но невзаимодействующим компонентом системы. Притяжение частиц в первом приближении может быть описано с помощью парного потенциала взаимодействия. Наличие бинарных систем с энтальпией смешения, которая изменяет свой знак при определенной концентрации, указывает на необходимость учета многочастичных взаимодействий. В дальнейшем под взаимодействием между частицами будем понимать усредненную по объему системы совокупность всех допустимых взаимодействий, что позволяет не выделять отдельные составляющие совокупного действия одной частицы на другую и не выяснять физическую суть этого действия.

Научная новизна работы состоит в исследовании новой феноменологической модели, осуществляющей непрерывный переход от континуальных моделей к решеточным, и наоборот.

Рассмотрим гомогенную, однородную, закрытую m-компонентную систему объемом V, содержащую N_i взаимодействующих частиц сорта i (парциальный объем частицы ω_i) и N_0 идеальных, эффективных вакансий (парциальный объем вакансии ω_0 (под вакансией понимается ячейка, не занятая частицами)). Внутренняя энергия системы

$$U = ST - PV + \sum_{i=0}^{m} \mu_i N_i \,, \tag{1}$$

где S – энтропия, T – температура по шкале Кельвина, P – давление, μ_i – химический потенциал компонента i. С учетом вида дифференциала внутренней энергии из выражения (1) следует, что устойчивость системы по отношению к бесконечно малым изменениям температуры, давления и химических потенциалов определяется уравнением Дюгема–Гиббса

$$-V\mathrm{d}P + S\mathrm{d}T + \sum_{i=0}^{m} N_i \mathrm{d}\mu_i = 0 \,. \tag{2}$$

Выбирая в качестве независимых переменных величины P, T и N_j, запишем дифференциалы химических потенциалов $\mathrm{d}\mu_i$ частиц сорта i:

$$\mathrm{d}\mu_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,N_j} \mathrm{d}P + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,N_j} \mathrm{d}T + \sum_{j=0}^{m} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j}\right)_{P,T} \mathrm{d}N_j \,. \tag{3}$$

С учетом того факта, что $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,N_j} = \omega_i$ – парциальный объем и $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,N_j} = -s_i$ – парциальная энтропия, приходящиеся на одну частицу компонента i, подставим формулу (3) в уравнение (2), получим

$$\left(\sum_{i=0}^{m} \omega_i N_i - V\right)\mathrm{d}P + \left(S - \sum_{i=0}^{m} s_i N_i\right)\mathrm{d}T + \sum_{i,\,j=0}^{m} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j}\right)_{P,T} N_i \mathrm{d}N_j = 0 \,. \tag{4}$$

В силу интенсивности объема и энтропии выполняются равенства

$$\sum_{i=0}^{m} \omega_i N_i = V \;\text{ и }\; \sum_{i=0}^{m} s_i N_i = S \,, \tag{5}$$

следовательно, уравнение (4) принимает вид

$$\sum_{i,j=0}^{m} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j}\right)_{P,T} N_i \mathrm{d}N_j = 0 \,. \tag{6}$$

Таким образом, изменение числа частиц сорта i в системе компенсируется изменением числа вакансий. Если число частиц постоянно, то изменение объема системы согласно первому равенству (5) возможно

только при изменении числа вакансий. Из первого соотношения (5) находим, что число эффективных вакансий в системе определяется формулой $N_0 = \left(V - \sum_{i=1}^{m} \omega_i N_i \right) \Big/ \omega_0$, а общее число вакансий и частиц – формулой $N = N_0 + \sum_{i=1}^{m} N_i = N_0 + N_p = \left(V + \sum_{i=1}^{m} \left(\omega_0 - \omega_i \right) N_i \right) \Big/ \omega_0$ (общее число ячеек, на которые разбивается весь объем системы). Такой способ введения вакансий является декларативным методом и требует термодинамического обоснования.

Пусть состояние системы описывается свободной энергией

$$F = U - ST, \tag{7}$$

значение которой определяется взаимодействием и парциальными характеристиками частиц, входящих в состав системы. Наличие отталкивания приводит к появлению «свободного объема», который можно представить как совокупность идеальных вакансий, невзаимодействующих ни между собой, ни с частицами. С целью последовательного учета влияния частиц и вакансий на величину свободной энергии (7) рассмотрим два случая бесконечно малого смещения из положения термодинамического равновесия: 1) изменение свободной энергии обусловлено только изменением внутренней энергии ($\mathrm{d}(ST) = 0$); 2) внутренняя энергия при смещении системы из положения термодинамического равновесия остается неизменной ($\mathrm{d}U = 0$).

Известно, что термодинамическое равновесие возникает тогда, когда достигаются механическое ($P = \mathrm{const}$), тепловое ($T = \mathrm{const}$) и химическое ($\mu_i = \mathrm{const}$) равновесия. В первом случае смещения из положения термодинамического равновесия с учетом (2) и выражения для дифференциала энтропии

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,N_j} \mathrm{d}P + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,N_j} \mathrm{d}T + \sum_{j=1}^{m} \left(\frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{P,T} \mathrm{d}N_j \tag{8}$$

получим равенство

$$\left[V - \sum_{i=1}^{m} \omega_i N_i + T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,N_i} \right] \mathrm{d}P + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,N_i} + \sum_{i=1}^{m} s_i N_i \right] \mathrm{d}T +$$

$$+ \sum_{j=1}^{m} \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{P,T} + \sum_{i=1}^{m} N_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} \right)_{P,T} \right] \mathrm{d}N_j = 0 . \tag{9}$$

Из (9) видно, что оно может выполняться при реализации равенств

$$\sum_{i=1}^{m} \omega_i N_i - T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,N_i} = V , \tag{10}$$

$$\sum_{i=1}^{m} s_i N_i = -T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,N_i}, \tag{11}$$

$$\sum_{i=1}^{m} N_i\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j}\right)_{P,T} = -T\left(\frac{\partial S}{\partial N_j}\right)_{P,T}. \tag{12}$$

Равенство (10) демонстрирует, что не весь объем системы занят частицами, т.е. «свободный объем» обусловлен при температуре T энтропией взаимодействующих частиц. Введя обозначение $-T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N_i} = \omega_0 N_0$ (ω_0 – парциальный объем вакансии, число вакансий равно N_0) и разделив равенство (10) на объем системы V, можно переписать равенство (10) в виде условия плотной упаковки

$$\omega_0 n_0 + \sum_{i=1}^{m} \omega_i n_i = 1, \tag{13}$$

здесь $n_0 = N_0/V$ и $n_i = N_i/V$ – плотности соответственно вакансий и частиц типа i. Если обозначить $s_0 N_0 = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,N_i}$, то равенство (11) перепишется в виде

$$S = -s_0 N_0, \tag{14}$$

следовательно, энтропия вакансий обусловлена энтропией частиц. Возрастание энтропии частиц компенсируется уменьшением энтропии вакансий, и наоборот. Равенство (12) (после введения обозначения $\left(\frac{\partial \mu_0}{\partial N_j}\right)_{P,T} N_0 = T\left(\frac{\partial S}{\partial N_j}\right)_{P,T}$) показывает, что изменение химического потенциала вакансий в зависимости от числа частиц при постоянных значениях давления и температуры обусловливается аналогичными изменениями химических потенциалов всех частиц. Из рассмотренного материала следует, что в этом случае система сохраняет равновесное состояние и подстраивается к изменяющимся внешним условиям за счет изменения числа вакансий или энтропии взаимодействующих неточечных частиц (статическое равновесие в рамках ячеечных моделей в силу условия (13)).

Во втором случае, когда внутренняя энергия системы не меняется, выполняется равенство

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \sum_{i=1}^{m} \mu_i \mathrm{d}N_i = 0. \tag{15}$$

Используя (8) и выражение для дифференциала объема

$$\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N_j} \mathrm{d}P + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N_j} \mathrm{d}T + \sum_{j=1}^{m} \left(\frac{\partial V}{\partial N_j}\right)_{P,T} \mathrm{d}N_j, \tag{16}$$

перепишем (15) в виде

$$\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N_i} - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N_i}\right]\mathrm{d}P + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,N_i} - P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N_i}\right]\mathrm{d}T +$$

$$+\sum_{i=1}^{m}\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{P,T} - P\left(\frac{\partial V}{\partial N_i}\right)_{P,T} + \mu_i\right]\mathrm{d}N_i = 0. \tag{17}$$

Из равенства (17) находим следующие соотношения:

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N_i} = P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N_i}, \tag{18}$$

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,N_i} = P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N_i}, \tag{19}$$

$$\mu_i = -s_i T + \omega_i P, \tag{20}$$

где введены обозначения $s_i = \left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{P,\,T}$ и $\omega_i = \left(\frac{\partial V}{\partial N_i}\right)_{P,T}$. Равенство (18) перепишем в виде

$$-\frac{T}{PV}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N_i} = \chi_T, \tag{21}$$

здесь $\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ – коэффициент сжимаемости. Обозначив коэффициент расширения через $\alpha_P = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, приведем равенство (19) к виду

$$\frac{T}{PV}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,N_i} = \alpha_P. \tag{22}$$

Соотношения (21) и (22) показывают, что энтропия взаимодействующих неточечных частиц определяет коэффициенты сжимаемости и расширения. Таким образом, в этом случае система подстраивается под изменяющиеся условия путем сжатия и расширения (динамическое равновесие в рамках бесструктурных континуальных моделей). Отметим, что в этом случае нет необходимости введения вакансий.

Исследованные крайние случаи бесконечно малого смещения системы из положения термодинамического равновесия показывают, что при феноме-

нологическом моделировании необходимо учитывать два указанных аспекта поведения системы, при этом математическая модель должна отображать возможность описания поведения системы с позиций как ячеечной, так и бесструктурной непрерывной модели.

Основными постулатами непрерывно-решеточной модели являются следующие допущения: объем гомогенной, однородной, закрытой m-компонентной системы, находящейся в термодинамическом равновесии, разбивается на ячейки (типа Вигнера–Зейтца), в каждой из которых располагается либо одна частица сорта i, либо вакансия; ячейки образуют решетку произвольной геометрической структуры; вакансии дают вклад только в энтропию, при этом они считаются идеальными, не взаимодействующими ни между собой, ни с частицами; парциальная энергия ε_i частиц сорта i обусловлена взаимодействием частиц и зависит от температуры, объема системы и числа частиц, но не вакансий.

Если в качестве независимых переменных выбрать температуру T, объем системы V и число частиц в системе N_i, то термодинамической функцией, описывающей состояние системы, будет свободная энергия

$$F = -\theta \ln Z\,, \tag{23}$$

где $\theta = k_B T$, $k_B = 1.3805 \cdot 10^{-16}$ erg/deg – константа Больцмана, Z – большая статистическая сумма. Будем считать, что конфигурация распределения частиц с парциальной энергией ε_i (для вакансий в силу их идеальности $\varepsilon_0 = 0$) по ячейкам системы при фиксированных значениях температуры, давления и химических потенциалов компонентов не изменяется от опыта к опыту. Вероятность обнаружения частицы в ячейке i определим как $p_i = \exp\left(-\dfrac{\varepsilon_i}{\theta}\right)$. Действительно, при увеличении парциальной энергии частицы по сравнению с ее тепловой энергией вероятность p_i стремится к нулю. Следовательно, вероятность отсутствия частицы в выделенной ячейке $q_i = 1 - p_i$. С учетом тождественности частиц одного сорта получим для большой статистической суммы выражение, являющееся распределением Бернулли:

$$Z = \frac{N!}{N_0!} \prod_{i=1}^{m} \left. \frac{p_i^{N_i} q_i^{N-N_i}}{N_i!} \right|_{j \neq 0}. \tag{24}$$

Согласно формулам (23) и (24) с учетом формулы Стирлинга $N! \approx \left(\dfrac{N}{e}\right)^N$ (трансцендентное число e = 2.7182...) свободная энергия системы задается выражением

$$F = \sum_{i=1}^{m} \varepsilon_i(n_j) N_i + \theta \sum_{i=0}^{m} N_i \ln\left(\frac{N_i}{N}\right) - \theta \sum_{i=1}^{m} \left(N - N_i\right) \ln\left[1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta}\right)\right]. \tag{25}$$

В полученном выражении первая сумма определяет внутреннюю энергию, вторая сумма – произведение температуры на конфигурационную часть энтропии (идеальная составляющая свободной энергии), а третья – произведение температуры на энтропию взаимодействующих частиц. Отметим, что вид свободной энергии соответствует виду свободной энергии для твердого тела (см. [18, с. 158]), когда парциальная энергия определяется колебаниями частиц вблизи положений равновесия.

Рассмотрим применение развитого формализма к проблеме описания состояния чистого вещества. Если состояние последнего определяется только внутренней энергией, то (с учетом определения $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N_{p,T}}$) уравнение состояния имеет вид

$$P = -\left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial V}\right)_{T,N_1} N_1, \tag{26}$$

причем в силу постоянства энтропии и при условии значительного превышения энтропии взаимодействующих частиц над их конфигурационной энтропией выполняется равенство

$$\theta N_0 \ln\left[1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{\theta}\right)\right] = E = \text{const}. \tag{27}$$

Находя из равенства (27) связь парциальной энергии частиц ε_1 с температурой, числом частиц и объемом системы (в силу первого соотношения (5) число вакансий связано с объемом системы) и вычисляя частную производную по объему от парциальной энергии частиц, получим уравнение состояния чистого вещества

$$P = \frac{EN_1\omega_0}{(V - \omega_1 N_1)^2} \; \frac{\exp\left(\frac{E\omega_0}{\theta(V - \omega_1 N_1)}\right)}{\exp\left(\frac{E\omega_0}{\theta(V - \omega_1 N_1)}\right) - 1}. \tag{28}$$

При выполнении неравенства $\frac{E\omega_0}{\theta(V - \omega_1 N_1)} << 1$ (28) можно записать в виде модифицированного уравнения Дитеричи [19]:

$$P = \frac{N_1\theta}{V - \omega_1 N_1} \exp\left(\frac{E\omega_0}{\theta(V - \omega_1 N_1)}\right). \tag{29}$$

Следовательно, уравнение Дитеричи описывает системы, состояние которых определяется только внутренней энергией и при значительном превышении энтропии взаимодействующих частиц над их конфигурационной энтропией.

Если в положении термодинамического равновесия (согласно предположению о квазикристаллической природе вещества) все частицы колеблются относительно центров ячеек (статическое положение равновесия), то в этом случае энергия частицы значительно превышает ее тепловую энергию, т.е. выполняется условие $\varepsilon_i >> \theta$. Отсюда следует, что в любой решеточной модели третьей суммой в формуле (25) можно пренебречь. Таким образом, в этом приближении непрерывно-решеточная модель дает для свободной энергии системы выражение

$$F = \sum_{i=1}^{m} \varepsilon_i(n_j) N_i + \theta \sum_{i=0}^{m} N_i \ln\left(\frac{N_i}{N}\right). \tag{30}$$

Формула (30) определяет свободную энергию системы в приближении обобщенной решеточной модели [14–16]. Уравнение состояния, которое было получено с помощью выражения (30), при учете только парных взаимодействий и совпадении парциальных объемов всех частиц и вакансий ($\omega_0 = \omega_i = \omega$) имеет вид уравнения состояния для «решеточного газа» [12,13]:

$$P = \frac{1}{2!} \sum_{i,j=1}^{m} Q_{ij} n_i n_j + \frac{\theta}{\omega} \ln\left(\frac{V}{V - \omega N_p}\right), \tag{31}$$

здесь $N_p = \sum_{i=1}^{m} N_i$ – число частиц, $Q_{ij} = \frac{1}{V} \int_V K_{ij}(\bar{r} - \bar{r}\,')\mathrm{d}V$ – среднее значение двухчастичного потенциала взаимодействия частиц, расположенных в точках $\bar{r}$ и $\bar{r}\,'$. Если «свободный объем» $V - \omega N_p$ значительно превышает объем, занятый частицами ωN_p, уравнение (31) приобретает вид уравнения Ван дер Ваальса для многокомпонентных систем. Если в рядах Маклорена для функций $\ln(1-x) \approx -x$ и $\frac{1}{1-x} \approx 1 + x$ сохранить только линейные члены по мольной доле частиц $x = \frac{\omega N_p}{V}$, то уравнение (31) приводится к виду

$$P = \frac{1}{2!} \sum_{i,j=1}^{m} Q_{ij} n_i n_j + \frac{\theta N_p}{V - \omega N_p}. \tag{32}$$

Уравнение (32) является уравнением Ван дер Ваальса для многокомпонентной системы, если его записать в виде

$$P = \frac{a}{V^2} + \frac{\theta N_p}{V - b} \tag{33}$$

(здесь параметр взаимодействия $a = \frac{1}{2!} \sum_{i,j=1}^{m} Q_{ij} N_i N_j$, а объем, занятый частицами, определяется формулой $b = \omega N_p$). Таким образом, уравнение Ван дер

Ваальса описывает чистые вещества, для которых можно пренебречь энтропией взаимодействующих частиц.

«Газоподобные» модели имеют место в том случае, когда парциальная энергия частиц значительно меньше их тепловой энергии (при выполнении условия $\varepsilon_i(n_j) << \theta$). В континуальных моделях термодинамическое равновесие следует понимать как такое динамическое состояние системы, при котором не нарушаются условия теплового, механического и химического равновесий (случай хаотического перераспределения частиц в системе).

В общем случае согласно равенству (25) свободная энергия чистого вещества

$$F = \varepsilon_p N_p + \theta\left(N_0 \ln\frac{N_0}{N} + N_p \ln\frac{N_p}{N}\right) - \theta N_0 \ln\left[1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon_p}{\theta}\right)\right], \qquad (34)$$

следовательно, с учетом (34) уравнение состояния имеет вид

$$P = -\frac{\partial\varepsilon_p}{\partial V} N_p + \frac{\theta}{\omega_0}\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) + \frac{\in_p}{\omega_0} + N_0 \frac{\partial \in_p}{\partial V}, \qquad (35)$$

где $\in_p = \theta \ln\left[1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon_p}{\theta}\right)\right]$. Учитывая равенство $\frac{\partial}{\partial V} = -\frac{x}{V}\frac{\partial}{\partial x}$ и проводя несложные преобразования, перепишем (35) с учетом равенства (13) в виде

$$P = \frac{\theta}{\omega_0}\left[\alpha + x^2 f\right], \qquad (36)$$

где $\alpha = \ln\left(\frac{1+\nu x}{1-x}\right)$ – конфигурационная функция, $\nu = \lambda - 1$, $\lambda = \omega_0/\omega_p$ – отношение парциальных объемов вакансии и частицы, $f = \theta^{-1}\frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda\varepsilon_p - \frac{1-x}{x}\in_p\right)$ – функция взаимодействия. Уравнение состояния чистого вещества (36) показывает, что для континуальных и решеточных моделей вид уравнения состояния не изменяется, а меняется только вид функции взаимодействия. Таким образом, уравнение (36) показывает, что бесструктурные непрерывные модели и ячеечные модели приводят к одному и тому же уравнению состояния чистого вещества. Кроме того, в случае постоянной функции взаимодействия и малой мольной доли частиц уравнение (36) переходит в уравнение Ван дер Ваальса. Следовательно, модель Ван дер Ваальса является первой моделью, в которой неявным образом был учтен тот факт, что жидкая фаза вещества близка по своим свойствам и к газу, и к твердому телу.

Исследуем поведение вещества в окрестности критической точки, которая определяется уравнениями $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0$ при условии отрицательности третьей производной от давления по объему системы при критической температуре T_c. Перейдем в уравнении (32) к безразмерным величинам

$$\pi = \frac{P\omega_0}{\theta} = \alpha + x^2 f \ . \tag{37}$$

С учетом того факта, что $\left(\frac{\partial x}{\partial V}\right)_{T=T_c} \neq 0$, и уравнения состояния (37) получим

$$\begin{cases} \alpha' + 2yf + y^2 f' = 0, \\ \alpha'' + 2f + 4yf' + y^2 f'' = 0, \end{cases} \tag{38}$$

где $\alpha' = \lambda/\beta$, $\alpha'' = \lambda\gamma/\beta^2$, $\beta = (1 - y)(1 + \nu y)$, $\gamma = 1 - \nu(1 - 2y)$, y – критическая мольная доля частиц, f' и f'' – первая и вторая производные от функции взаимодействия по мольной доле. Так как вид функции взаимодействий неизвестен, то неизвестны и значения ее первой и второй производных в критической точке. Система уравнений (38) будет замкнута, если функция взаимодействий, например, постоянна. Критическая мольная доля частиц y связана с параметром λ уравнением

$$\alpha' - \alpha'' y = 0 \, , \tag{39}$$

решение которого (39) имеет вид

$$\lambda = \frac{(3y-1)(y-1)}{y(3y-2)} \, . \tag{40}$$

Так как параметр λ положителен, критическая мольная доля частиц y изменяется согласно (40) в пределах от 1/3 до 2/3, что соответствует данным, полученным в рамках обобщенной решеточной модели [14–16]. Критическая сжимаемость вещества в этом случае определяется формулой

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{N_p \theta_c} = \frac{1}{\lambda x}\left[\alpha - \frac{\alpha'' y^2}{2}\right]. \tag{41}$$

Экспериментальные значения критической сжимаемости для различных реальных газов лежат в пределах от 0.21 до 0.31. Этим величинам согласно соотношению (41) соответствуют значения параметра λ от 6 до 14, т.е. являются завышенными по отношению к единице. Кроме того, как было показано в работе [16], уравнение состояния в этом случае хорошо описывает реальные газы вплоть до критической точки и плохо – жидкую фазу.

Если дополнить определение критической точки обращением в нуль третьей производной по объему при критической температуре и пренебречь второй и более высокими производными от функции взаимодействия по мольной доле частиц, то уравнение (39) заменяется уравнением

$$\alpha' - \alpha'' y + \frac{\alpha''' y^2}{2} = 0 \tag{42}$$

(здесь $\alpha''' = \dfrac{2\lambda(\nu\beta + \gamma^2)}{\beta^3}$). Легко показать, что уравнение (42) вещественных решений не имеет. Дополняя определение критической точки равенствами

$$\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_{T=T_c} = \left(\frac{\partial^4 P}{\partial V^4}\right)_{T=T_c} = 0 \tag{43}$$

(при условии устойчивости $\left(\dfrac{\partial^5 P}{\partial V^5}\right)_{T=T_c} < 0$) и пренебрегая третьей и более высокими производными от функции взаимодействий по мольной доле частиц, получаем вместо (42) уравнение

$$\alpha' - \alpha'' y + \frac{\alpha''' y^2}{2} - \frac{\alpha^{IV} y^3}{3!} = 0, \tag{44}$$

где $\alpha^{IV} = \dfrac{6\lambda\gamma(2\nu\beta + \gamma^2)}{\beta^4}$. Вещественный корень уравнения (44) задается выражением

$$\lambda = 1 + \frac{\sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{D}} + \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{D}} - \frac{b}{3a}}{y}, \tag{45}$$

здесь $D = \left(\dfrac{q}{2}\right)^2 + \left(\dfrac{p}{3}\right)^3$; $q = \dfrac{2b^3}{27a^3} - \dfrac{bc}{3a^2} + \dfrac{d}{a}$; $p = \dfrac{3ac - b^2}{3a^2}$; $a = -10x^3 + 20x^2 - 15x + 4$; $b = -20x^3 + 35x^2 - 24x + 6$; $c = -15x^3 + 24x^2 - 6x + 4$; $d = -4x^3 + 6x^2 - 4x + 1$. Для указанного выше промежутка изменения критической сжимаемости реальных газов, которая в этом случае определяется формулой

$$Z_c = \frac{1}{\lambda x}\left[\alpha - \frac{\alpha'' y^2}{2} + \frac{\alpha''' y^3}{3} - \frac{\alpha^{IV} y^4}{8}\right], \tag{46}$$

критическая мольная доля согласно (44) лежит в пределах от 0.49 до 0.501, при этом в соответствии с формулами (45) и (46) значения параметра λ принадлежат промежутку от 0.9959 до 1.0004, т.е. параметр λ близок к единице для всех реальных газов, что соответствует разбиению всего объема системы на ячейки практически одинакового размера.

В заключение отметим, что с учетом вышеизложенного материала функция взаимодействия в окрестности критической точки имеет вид части ряда Тейлора

$$f = f(y) + f'(y)(x - y) + \frac{f''(y)(x - y)^2}{2},$$

где значения функции взаимодействия, а также ее первой и второй производных в критической точке определяются формулами

$$f(y) = -\frac{\alpha''(y)}{2} + \frac{\alpha'''(y)y}{3} - \frac{\alpha^{IV}(y)y^2}{8},\ f'(y) = -\frac{\alpha'''(y)}{6} + \frac{\alpha^{IV}(y)y}{12},$$

$$f''(y) = -\frac{\alpha^{IV}(y)}{12}.$$

Уравнение состояния вещества в окрестности критической точки при этом принимает вид

$$\pi = \alpha + \frac{Q_{(2)}x^2}{2} + \frac{Q_{(3)}x^3}{3!} + \frac{Q_{(4)}x^4}{4!},$$

где величины

$$\frac{Q_{(2)}}{2} = f(y) - f'(y)y + \frac{f''(y)y^2}{2},\ \frac{Q_{(3)}}{3!} = f'(y) - f''(y)y,\ \frac{Q_{(4)}}{4!} = \frac{f''(y)}{2}$$

в соответствии с обобщенной решеточной моделью [14–16] можно интерпретировать как параметры, отображающие двух-, трех- и четырехчастичные взаимодействия частиц.

Выводы

Непрерывно-решеточная модель, базирующаяся на очевидных физических допущениях, дает возможность рассматривать термодинамическое равновесие системы как со статической (решеточная модель), так и с динамической точек зрения (континуальная модель). Предложенная модель не только содержит ранее полученные результаты, но и открывает новые возможности изучения бесструктурных и решеточных моделей многокомпонентных систем. Уравнения состояния чистого вещества, полученные в рамках обобщенной решеточной модели в приближении парных взаимодействий и в непрерывно-решеточной модели, приводят к одному и тому же уравнению. Отметим, что при этом идентичны уравнения, связывающие отношение парциальных объемов вакансии и частицы с критическим значением мольной доли частиц. Переопределение критической точки с учетом равенства нулю третьей и четвертой производных от давления по объему системы при критической температуре приводит к тому, что отношение парциальных объемов вакансии и частицы становится близким к единице, а критическая мольная доля частиц – к 0.5. Полученные результаты могут быть использованы как для практических расчетов, так и при построении теории жидкого состояния.

1. *Уравнения* состояния газов и жидкостей, Наука, Москва (1975).
2. *Е.И. Харьков, В.И. Лысов, В.Е. Федоров*, Физика жидких металлов, Вища школа, Киев (1979).

3. *Дж. Займан*, Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем, Мир, Москва (1982).
4. *Л. Жирифалько*, Статистическая физика твердого тела, Мир, Москва (1975).
5. *Е.И. Харьков, В.И. Лысов, В.Е. Федоров*, Термодинамика металлов, Вища школа, Киев (1982).
6. *И.Р. Пригожин*, Молекулярная теория растворов, Металлургия, Москва (1990).
7. *М.И. Шахпаронов*, Введение в молекулярную теорию растворов, Гостехтеоретиздат, Москва (1956).
8. *Я.И. Герасимов, В.А. Гейдерих*, Термодинамика растворов, Изд-во МГУ, Москва (1980).
9. *А.Е. Нестеров, Ю.С. Липатов*, Термодинамика растворов и смесей полимеров, Наукова думка, Киев (1984).
10. *Б.П. Бурылев*, Термодинамика металлических растворов внедрения, Изд-во РГУ, Ростов-на-Дону (1984).
11. *В.М. Даниленко,* Модели реальных кристаллов, Наукова думка, Киев (1983).
12. *Н.А. Смирнова*, в кн.: Физическая химия. Современные проблемы (ежегодник), Химия, Москва (1984), с. 6.
13. *Ю.В. Шулепов, Е.В. Аксененко*, Решеточный газ, Наукова думка, Киев (1981).
14. *А.Ю. Захаров, С.В. Терехов*, в кн.: Математические задачи химической термодинамики, Наука, Новосибирск (1985), с. 173–181.
15. *С.В. Терехов,* Изв. АН СССР. Металлы № 5, 43 (1988).
16. *С.В. Терехов, М.Ю. Кандыбко, И.М. Довгалева*, в сб.: Наука–практика, Изд-во ДГТУ, Донецк (2001), вып. 6, с. 124.
17. *Дж. Уленбек, Дж. Форд*, Лекции по статистической механике, Мир, Москва (1965).
18. *А.А. Смирнов*, Молекулярно-кинетическая теория металлов, Наука, Москва (1966).
19. *Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд*, Свойства газов и жидкостей, Химия, Ленинград (1982).

S.V. Terekhov

A CONTINUAL-LATTICE MODEL OF MULTICOMPONENT SYSTEMS

New phenomenological model of multicomponent solutions is proposed for studying their thermodynamic equilibrium from static and dynamic points of view. In the static approach the particles vibrate near the equilibrium position inside the Vigner–Zeitz cells forming a geometric lattice. In the dynamic version of thermodynamic equilibrium of a multicomponent system the thermal energy of particles is in excess over the partial energy, i.e. there is a chaotic redistribution of particles and vacancies (a continual structureless model). Investigation of the characteristic equation for a pure substance in the vicinity of a critical point (defined classically) shows the results obtained within the generalized lattice model and the proposed one to be identical. This case corresponds to increased values of the ratio of partial volumes of vacancy and particle. Revaluation of the critical point gives a physically correct result: a closer size of vacancies and particles.

PACS: 81.70.q, 81.40.Jj

Ж.Л. Глухова[1], А.А. Глухов[2]

ОБ АЛГОРИТМЕ РАСЧЕТА ПОЛЕЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДА В ПАЛЛАДИЕВЫХ ПЛАСТИНАХ ПРИ ИХ ОДНОСТОРОННЕМ НАСЫЩЕНИИ ВОДОРОДОМ

[1]Донецкий национальный технический университет
ул. Артема, 58, г. Донецк, 83000, Украина

[2]Украинский государственный научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт горной геологии, геомеханики и маркшейдерского дела (УкрНИМИ) НАН Украины
ул. Челюскинцев, 291, г. Донецк, 83121, Украина

Статья поступила в редакцию 19 января 2005 года

Изложены основные аспекты метода расчета поля концентрации водорода и поля упругих напряжений в палладиевых пластинах при их одностороннем насыщении водородом.

В связи с развитием водородной энергетики и водородных технологий постоянно возрастает интерес к проблемам взаимодействия водорода с металлами, определяющего широкое и безопасное вхождение этих технологий в жизнь. Взаимовлияние перераспределения атомов водорода и упругих напряжений вызывает в системах металл–водород ряд эффектов, которые можно рассматривать как различные проявления водородоупругости [1]. Среди них эффект Горского [2], диффузионно-упругий эффект Стони [3,4], «uphill»-эффект [5,6], названный впоследствии именем Льюиса и др. Планомерное изучение явления водородоупругости ведется в специализированной проблемной лаборатории, созданной на кафедре физики Донецкого национального технического университета. В рамках исследований был экспериментально установлен и теоретически обоснован характер формоизменения палладиевых пластин при одностороннем насыщении водородом и последующей дегазации. В частности, было изучено влияние давления водорода в сочетании с изменениями температуры на общий ход и характеристики данных процессов. Основные результаты достаточно подробно опубликованы в целом ряде работ как в Украине, так и за рубежом [7–11]. При участии специалистов отдела компьютерных технологий института УкрНИМИ (г. Донецк) была решена актуальная задача – разработан метод расчета полей концентрации водорода и напряжений в палладиевых пластинах при их одно-

стороннем насыщении водородом. Основные аспекты данного метода изложены в настоящей статье.

В работе [10] показано, что изменение концентрационного поля водорода в твердом теле, обусловленное градиентом концентрации водорода и деформацией этого тела, а также обратный эффект (деформация тела, возникающая не только от механических, но и от водородных воздействий) описываются связанной системой уравнений. Для ее решения применен численный метод конечных разностей, реализованный в виде специализированного программного обеспечения. Рассмотрим подробнее использованный в нем алгоритм конечно-разностной аппроксимации.

Для одномерной диффузии с изменением концентрации водорода вдоль координаты x система уравнений водородоупругости принимает вид [10]:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{1}{D}\frac{\partial c}{\partial t} - \frac{(3\lambda + 2\mu)}{D} w B_c c \left(\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial u_x}{\partial t} \right) = 0, \tag{1}$$

$$\left(\lambda + 2\mu\right)\frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} - \frac{(3\lambda + 2\mu)}{D} w \frac{\partial c}{\partial x} = 0, \tag{2}$$

где u_x – проекция вектора перемещения на ось x; λ и μ – коэффициенты Ламе; w – коэффициент линейного расширения металла при растворении водорода; D – коэффициент диффузии водорода; B_c – водородоемкость. Введем следующие обозначения:

$$\begin{gathered} S = \lambda + 2\mu, \\ G = -\frac{1}{D}, \\ Q = G\left(3\lambda + 2\mu\right) w, \\ H = Q B_c. \end{gathered} \tag{3}$$

Тогда систему (1), (2) можно записать в виде

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + G\frac{\partial c}{\partial t} + Hc\left(\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial u_x}{\partial t}\right) = 0, \tag{4}$$

$$S\frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + Q\frac{\partial c}{\partial x} = 0. \tag{5}$$

Поскольку при решении задачи предполагается, что концентрация водорода изменяется вдоль одной координаты, для реализации конечно-разностного подхода можно использовать равномерную цепочку из расчетных узлов, расположенных по сечению пластины. Применяя правила замены производных конечными разностями, для каждого из узлов запишем соответствующие алгебраические уравнения, в которых в качестве неизвестных величин выступают смещения и концентрации в рассчитываемый момент времени.

Для этого разделим сечение пластины на M участков, толщина каждого из них $\Delta h = h/M$. Далее в конечно-разностных соотношениях для обозначения момента времени будем использовать индекс p, а для обозначения участка по толщине пластины – m. Тогда с учетом того, что для однородного образца можно считать коэффициенты (3) не зависящими от времени и от расположения участка, соотношения (4) и (5) можно привести к виду

$$\left(\frac{1}{\Delta h}\right)^2\left(c_{m+1}^p - 2c_m^p + c_{m-1}^p\right) + \left(\frac{G}{\Delta t}\right)\left(c_m^{p+1} - c_m^p\right) +$$

$$+\left(\frac{H}{2\Delta h\Delta t}\right)c_m^p\left(u_{m+1}^{p+1} - u_{m-1}^{p+1} - u_{m+1}^p + u_{m-1}^p\right) = 0\,, \qquad (6)$$

$$\frac{S}{(\Delta h)^2}\left(u_{m+1}^{p+1} - 2u_m^{p+1} + u_{m-1}^{p+1}\right) + \left(\frac{Q}{2\Delta h}\right)\left(c_{m+1}^{p+1} - c_{m-1}^{p+1}\right) = 0\,, \qquad (7)$$

где Δt – шаг по времени, а индексы x опущены. В данных соотношениях должны вычисляться параметры с индексами $p + 1$, поскольку они означают искомые величины в рассчитываемый момент времени. Легко видеть, что соотношения (6) и (7) имеют смысл только для $m = 2, \ldots, M - 1$. Таким образом, для решения задачи о диффузии водорода в пластине мы имеем систему $2M - 4$ уравнений с $2M$ неизвестными. Недостающие уравнения будут получены из начальных и граничных условий.

По условиям поставленной задачи в начальный момент времени концентрация водорода в пластине равна нулю. Начальное распределение концентрации и смещений по толщине пластины можно записать в виде

$$\begin{aligned} &c(x,0) = 0 \text{ для } -\frac{h}{2} \le x \le \frac{h}{2}\,, \\ &u(x,0) = 0 \text{ для } -\frac{h}{2} \le x \le \frac{h}{2}\,. \end{aligned} \qquad (8)$$

Для конечно-разностной схемы это условие можно переписать:

$$c_m^0 = 0,\ u_m^0 = 0,\ \text{где } m = 1, \ldots, M. \qquad (9)$$

Как было отмечено в [10], при резком изменении давления водорода его концентрация на входной поверхности образца ($x = -h/2$) изменяется быстро, но не мгновенно, и справедливо выражение

$$c\left(-\frac{h}{2}, t\right) = c_0\left(1 - \mathrm{e}^{-\alpha t}\right). \qquad (10)$$

Согласно работе [12] c_0 определяется из уравнения

$$\ln\frac{P_0}{P}\left(\frac{1 - c_0}{c_0}\right)^2 = 2\ln K_S\,,$$

где P_0 = 0.1 MPa; K_S – константа Сивертса; P – давление водорода в камере. Для подобной схемы решения данное выражение можно записать в виде

$$c_1^{p+1} = c_0\left(1 - \mathrm{e}^{-\alpha(p+1)\Delta t}\right). \tag{11}$$

Вторая граница ($x = h/2$) непроницаема для водорода. Это означает, что верно следующее соотношение:

$$D\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}\Big|_{x=h/2} = 0 \tag{12}$$

или в конечно-разностном виде

$$c_M^{p+1} - c_{M-1}^{p+1} = 0\,. \tag{13}$$

Для данной задачи в начальный момент в образце водородные концентрационные напряжения равны нулю, а поверхностные силы отсутствуют [10]. После резкого увеличения давления водорода внутренние напряжения, обусловленные неоднородным распределением водорода, в любом поперечном сечении стержня должны взаимно уравновешиваться при изгибе пластины. Соответственно должен быть равен нулю суммарный изгибающий момент. С учетом этого смещения удовлетворяют соотношениям:

$$\frac{1}{\nu}\int_{-h/2}^{h/2}\left(-\frac{\partial u_x}{\partial x}\right)\mathrm{d}x - \frac{w}{1-2\nu}\int_{-h/2}^{h/2}\left(c(x) - c_h\right)\mathrm{d}x = 0\,, \tag{14}$$

$$\frac{1}{\nu}\int_{-h/2}^{h/2}\left(-\frac{\partial u_x}{\partial x}\right)x\mathrm{d}x - \frac{w}{1-2\nu}\int_{-h/2}^{h/2}\left(c(x) - c_h\right)x\mathrm{d}x = 0\,. \tag{15}$$

В конечно-разностном виде для рассчитываемого момента времени (14), (15) можно записать как

$$\frac{1}{\nu}\left(u_M^{p+1} - u_1^{p+1}\right) - \frac{w}{1-2\nu}h\sum_{m=1}^{M} c_m^{p+1} + \frac{w}{1-2\nu}Lc_M^{p+1} = 0\,, \tag{16}$$

$$\frac{1}{\nu}\sum_{m=1}^{M-1}\left(u_{m+1}^{p+1} - u_m^{p+1}\right)mh - \frac{w}{1-2\nu}\sum_{m=1}^{M-1} mh^2 c_m^{p+1} + \frac{w}{1-2\nu}L^2 c_M^{p+1}\,. \tag{17}$$

Соотношения (6), (7), (9), (11), (13), (16), (17) в совокупности представляют собой систему $2M - 4$ алгебраических уравнений с $2M$ неизвестными, которая позволяет рассчитывать распределение концентрации водорода в металлической пластине в процессе ее насыщения при заданных начальных и граничных условиях.

Решив систему уравнений с такими условиями и зная распределение концентрации водорода в образце, можно определить радиус кривизны R и стрелу прогиба пластины Δy. Полагая, что до насыщения водородом в пластине

не было внутренних напряжений, а также, что распределение концентрации водорода по толщине образца и распределение внутренних напряжений во всех сечениях одинаковы, изгиб пластины можно считать равномерным. Тогда после деформации она будет представлять дугу окружности, радиус которой можно определить как

$$R = \frac{h}{\Delta c w}, \tag{18}$$

где h – толщина пластины, Δc – разность концентраций по толщине пластины, w – коэффициент линейного расширения металла при растворении водорода. Из теории упругости [13] известно, что линия изгиба продольных волокон пластины (для малых изгибов консольно закрепленной пластины) выражается дифференциальным уравнением

$$\frac{\mathrm{d}^2 y}{\mathrm{d}x^2} = \frac{1}{R} = \frac{M}{EJ},$$

где M – изгибающий момент, E – модуль упругости, J – момент инерции сечения пластины. С учетом выражения (18) получается уравнение

$$\frac{\mathrm{d}^2 y}{\mathrm{d}x^2} = \frac{\Delta c w}{h}.$$

После интегрирования этого уравнения, принимая во внимание условия закрепления пластины, имеем

$$y = \frac{\Delta c w}{2h} x^2. \tag{19}$$

Уравнение (19) определяет координаты произвольной точки пластины на расстоянии x от места закрепления. Для свободного конца пластины стрелу прогиба y обозначим Δy, и уравнение (19) примет вид

$$\Delta y = \frac{\Delta c w}{2h} L^2, \tag{20}$$

где L – координата свободного конца пластины. Соотношение (20) было использовано для расчета Δy в зависимости от времени.

Проведенные расчеты распределения концентрации водорода по толщине пластины при ее одностороннем насыщении показали, что в ходе экспериментов в результате замедления диффузионного процесса выравнивание концентраций водорода по толщине пластины (за время 30–40 min) не происходит [8–10]. В то же время при чисто диффузионном насыщении для температур в интервале 150–100°C процесс насыщения пластины водородом через 5–10 min завершается полным выравниванием концентрации водорода по толщине пластины (рис. 1). Были рассчитаны и сопоставлены с реальными временные зависимости стрелы прогиба образца (рис. 2), зависимости максимального формоизменения и его составляющих от давления водорода,

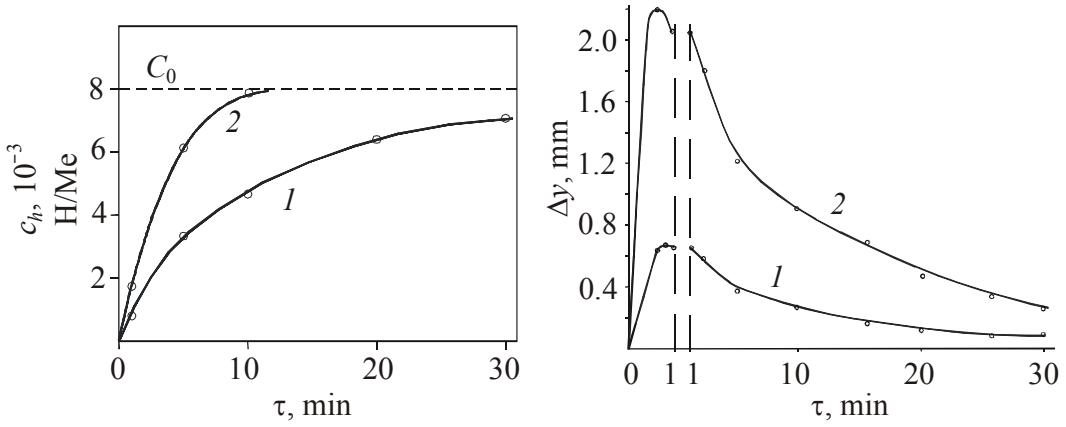


Рис. 1. Временная зависимость концентрации водорода c_h в приповерхностных слоях непроницаемой стороны мембраны: *1* – водородоупругая модель, *2* – диффузия по Фику; 100°C и $P_{H_2} = 6{\cdot}10^3$ Pa [10]

Рис. 2. Временная зависимость стрелы прогиба образца при 150°C и $P_{H_2} = 9{\cdot}10^4$ Pa [10]: *1* – экспериментальная кривая [8,9], *2* – рассчитанная по водородоупругой модели [1,7,10]

зависимости остаточного формоизменения от температуры при одинаковых водородных воздействиях, когда в приповерхностном слое входной стороны пластины устанавливалась одинаковая концентрация водорода. Выявлено, что предлагаемая в работах [1,7,10] водородоупругая модель на качественном уровне правильно предсказывает ход временной зависимости стрелы прогиба пластины, а также тенденции в изменении максимального формоизменения и его составляющих в зависимости от температуры и давления водорода.

При выборе инструмента для численного решения системы был принят во внимание тот факт, что хотя специализированные программы (Maple, MathCad, MathLab и др.) и позволяют получить решение, но они не дают возможности оперативно проводить оценку точности и практически не позволяют оценить вклад погрешностей разной природы в общее решение. Главное, они не решают проблем, связанных с накоплением и последующей обработкой результатов численного моделирования. Это послужило основной причиной разработки вышеприведенного алгоритма. Чтобы удостовериться в возможности его применения для решения поставленной задачи, были проведены контрольные вычисления, в том числе для предельного случая, близкого к чистой диффузии, а также сравнение результатов этих расчетов и расчетов с использованием Maple 5.0. Высокая степень точности (отличие от численных значений для Maple 5.0 от 1 до 5%) позволила сделать вывод, что разработанная программа является вполне пригодной для решения задач, поставленных в настоящей работе.

При решении системы возникают погрешности, связанные с конечно-разностной аппроксимацией. Они имеют разный характер и величину своего проявления. Назовем основные из них. Во-первых, это собственно погрешность конечно-разностного представления частных производных во внут-

ренних узлах счетной решетки; во-вторых, погрешность моделирования решения в краевых узлах, во многом определяемая граничными условиями решаемой задачи. Кроме того, при решении системы возникают погрешности, определяемые численным методом ее решения. Все виды погрешностей существенно зависят от шага счетной решетки и шага дискретизации по времени.

Следует также учесть, что вид зависимости концентрации водорода по толщине пластины изменяется в течение процесса диффузии, а следовательно, со временем изменяется и погрешность конечно-разностной аппроксимации. Перед применением конечно-разностного представления была выбрана такая система измерений, чтобы с целью повышения точности вычислений коэффициенты уравнения были преобразованы к величинам приблизительно одного порядка. Конечно-разностная аппроксимация и последующая оценка соответствующей погрешности решения проводились по стандартным схемам (см. [14]). При этом было установлено, что относительные погрешности представления отдельных частных производных для выбранных значений Δx и Δt (соответственно 0.007 mm и 1 s) постепенно уменьшаются со временем от 0.2 до 0.02%. Для указанных условий общая относительная погрешность аппроксимации не превышает 1% в начале расчета и снижается до 0.1% на этапах, соответствующих 30–40 min реального времени. Это очень важный факт, поскольку наибольший интерес при расчетах представляют остаточные деформации, проявляющиеся через значительный промежуток времени.

Кроме того, также надо отметить, что аппроксимация имеет несколько большую точность в точках, соответствующих удаленной от пропускающей поверхности половине образца. Решение полученной системы линейных алгебраических уравнений проводилось по методу Гаусса с выделением главного элемента. Тестирование решения данной системы используемым методом было проведено для 40 контрольных уравнений, ненулевые коэффициенты которой располагались подобно реальным. Было установлено, что погрешность нахождения корней x_n ($n = 1, \ldots, 40$) системы уменьшается с ростом n (что соответствует удалению от пропускающей водород поверхности) и не превышает 0.01%. Поэтому столь малой погрешностью решения системы уравнений можно пренебречь.

Таким образом, в настоящей статье приведено решение актуальной задачи – разработки алгоритма расчета полей концентрации водорода в палладиевых пластинах при их одностороннем насыщении водородом. Алгоритм позволяет описать не только ход процесса насыщения, но и его основные параметры: концентрацию газа в различных точках среды, распределение поля напряжений, изменение формы образцов. Это ключевые аспекты при расчете элементов конструкций и механизмов, работающих в контакте с активными газовыми средами. Результаты статьи могут быть использованы широким кругом специалистов, занимающихся вопросами изучения взаимодействия газов с конструкционными материалами.

1. *V.A. Goltsov*, in: Progress in hydrogen treatment of materials, Coral Gables: «Kassiopeya Ltd», Donetsk (2001), p. 3–36.
2. *W.S. Gorsky*, Phys. Z. Sowjetunion № 8, 457 (1935).
3. *J. Čermák, A. Kufudakis*, Czech. J. Phys. **23**, 1370 (1973).
4. *J. Čermák, G. Gardavska, A. Kufudakis, P. Leqeek*, Z. Phys. Chem. (Neue Folge) **145**, 239 (1985).
5. *F.A. Lewis, B. Baranowski, K. Kandasamy*, J. Less-Common Met. **134**, 27 (1987).
6. *F.A. Lewis, K. Kandasamy, B. Baranowski*, Int. J. Hydrogen Energy **13**, 439 (1988).
7. *V.A. Goltsov, Zh.L. Glukhova, A.L. Redko*, Int. J. Hydrogen Energy **22**, 179 (1997).
8. *В.А. Гольцов, Ж.Л. Глухова*, ФММ **90**, № 4, 68 (2000).
9. *Ж.Л. Глухова, В.О. Гольцов, Р.В. Котельва*, ФТВД **11**, № 1, 60 (2001).
10. *В.А. Гольцов, Ж.Л. Глухова*, ФММ **91**, № 3, 21 (2001).
11. *V.A. Goltsov, T.A. Rymshina, L.I. Smirnov, Zh.L. Glukhova, R.V. Kotelva*, in: Progress in hydrogen treatment of materials, Coral Gables: «Kassiopeya Ltd», Donetsk (2001), p. 95–117.
12. *В.А. Гольцов, В.А. Кириллов, А.А. Добрадин, Л.И. Смирнов*, Изв. вузов. Цветная металлургия **1**, 99 (1988).
13. *Х. Хан*, Теория упругости, Мир, Москва (1988).
14. *И.И. Молчанов*, Численные методы решения некоторых задач теории упругости, Наукова думка, Киев (1979).

Zh.L. Glukhova, A.A. Glukhov

ON THE ALGORITHM OF CALCULATION OF HYDROGEN CONCENTRATION FIELDS IN PALLADIUM PLATES UNDER ONE-SIDED SATURATION WITH HYDROGEN

Main aspects of the method to calculate hydrogen concentration field and elastic stress field in palladium plates under one-sided saturation with hydrogen are considered within the limits of this paper.

Fig. 1. Time dependence of hydrogen concentration c_h in boundary layers of nonpermeable membrane side: *1* – hydrogen-elastic model, *2* – Fick diffusion; 100°C and P_{H_2} = = $6\cdot10^3$ Pa [10]

Fig. 2. Time dependence of sample sag for T = 150°C and P_{H_2} = $9\cdot10^4$ Pa [10]: *1* – experimental curve [8,9], *2* – curve calculated by hydrogen-elastic model [1,7,10]

PACS: 62.50.+p

В.Ф. Бритун, А.В. Курдюмов, Н.И. Боримчук, В.В. Ярош

ОЦЕНКА *P*,*T*-УСЛОВИЙ, РЕАЛИЗУЕМЫХ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ УДАРНОМ СЖАТИИ НИТРИДА БОРА В ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ АМПУЛЕ СОХРАНЕНИЯ

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03142, Украина

Статья поступила в редакцию 22 декабря 2004 года

Рассмотрены особенности ударного сжатия порошковых смесей BN и KCl в цилиндрической ампуле сохранения с центральным стержнем. Добавка KCl использована в соответствии с предложенным ранее методом высокотемпературного ударного сжатия (ВТУС) для дополнительного нагрева исследуемого вещества при сжатии и быстрого его охлаждения при разгрузке. Проведены оценки давлений и температур при многократном отражении ударной волны (УВ) от границ обрабатываемый материал–стенки ампулы. Показано, что основную роль в разогреве смеси играют первые три волны, создающие давление P ≈ 15 GPa, а дальнейший рост давления до 30 GPa к существенному повышению температуры не приводит. Анализ данных показал, что на величины максимальной температуры разогрева смеси и температуры после разгрузки значительное влияние оказывает процесс плавления KCl. Превращение турбостратного BN в кубическую модификацию, регистрируемое после разгрузки, наблюдается только в том случае, когда доля KCl в смеси не ниже 80 mass%, а максимальная температура ограничена температурой плавления добавки.

Метод ВТУС для синтеза плотных фаз углерода и нитрида бора был предложен достаточно давно [1], но детальных исследований условий ударного сжатия, характерных для этого метода, не проводилось. Основная идея метода связана с использованием ионных соединений (KCl, KBr и др.) в качестве добавок к превращаемому веществу. Роль добавки состоит в том, что она должна способствовать нагреву смеси на стадии сжатия до высоких температур и охлаждению ее на стадии разгрузки. Эффективное охлаждение определяется высокими значениями сжимаемости и теплоемкости добавки и существенно зависит от степени ее сжатия по отношению к теоретической плотности (т.е. от максимального давления сжатия смеси). В реальных условиях максимальная температура разогрева смеси УВ зависит не только от величины давления, но в более сильной степени – от исходной пористости сжимаемого объекта и используемой схемы нагружения.

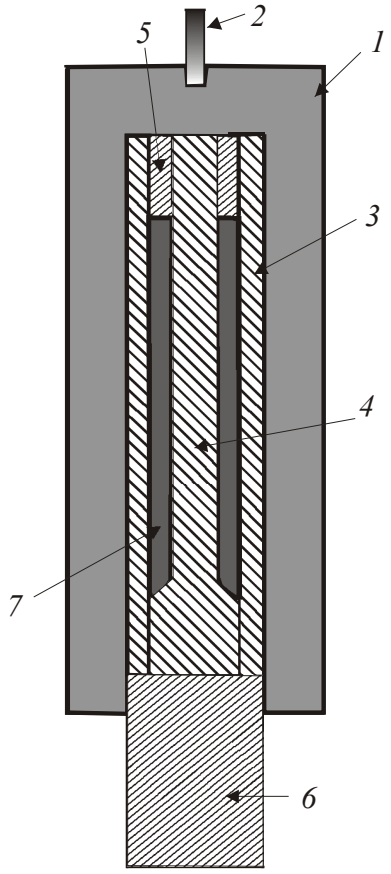


Рис. 1. Схема цилиндрической ампулы сохранения с центральным стержнем: *1* – ВВ, *2* – детонатор, *3* – стенка ампулы, *4* – центральный стержень, *5*, *6* – заглушки, *7* – обрабатываемый материал

В настоящей работе представлены результаты исследования превращения графитоподобного нитрида бора в плотные модификации в условиях ВТУС и проведена оценка *P*,*T*-параметров сжатия смесей графитоподобного BN и KCl в цилиндрической ампуле с центральным стержнем (схема ампулы показана на рис. 1).

Для превращения использовали порошки BN, полученного методом карбамидного синтеза. По данным рентгенодифрактометрического исследования, для исходного BN была характерна низкая степень трехмерной упорядоченности структуры (P_3 = 0–0.1), определенная по методике [2]. Электронная микроскопия показала, что частицы порошка BN представляли собой пористые образования размерами от нескольких микрон до 1 mm, состоящие из кристаллитов размерами 3–10 nm (диаметр пор 200–500 nm). Смесь нитрида бора и соли до загрузки в ампулу размалывали в планетарной мельнице в течение 1 h. В размолотом порошке средний размер частиц составлял 5–7 μm, хотя встречались частицы соли размерами до 20 μm. Количество добавки KCl варьировали от 50 до 90 mass%. Плотность смеси в ампуле ρ_{00} соответствовала величине 0.335–0.4 от теоретической плотности ρ_0 (для разных экспериментов), т.е. пористость обрабатываемого порошка $m = \rho_0/\rho_{00}$ = 3–2.5.

Рентгенофазовый анализ образцов после ВТУС и отмывки от соли показал, что исходный *h*BN превращается в кубическую модификацию, причем степень превращения существенно зависит от количества добавки KCl. При использовании в качестве взрывчатого вещества (ВВ) сплава ТГ(36/64) степень превращения уменьшалась до 0, если количество добавки было ниже 80% (рис. 2).

Исследования образцов после ВТУС методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии показали, что смесь (по крайней мере ее основная составляющая – соль) плавится в условиях сжатия (после взрыва образец состоит из оплавленных частиц, имеющих морфологию пористого шлака и размеры до нескольких миллиметров, рис. 3,*a*). При этом смесь не сплавлена в сплошной слиток, что говорит о недостаточности количества теплоты, выделяемой при сжатии, для полного расплавления смеси. Просвечивающая электронная микроскопия позволила обнаружить в продукте шарообразные микрочастицы (размерами менее 1 μm), которые представляют собой шарики соли с

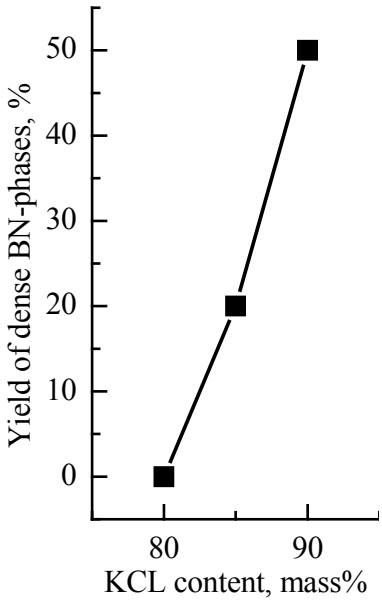
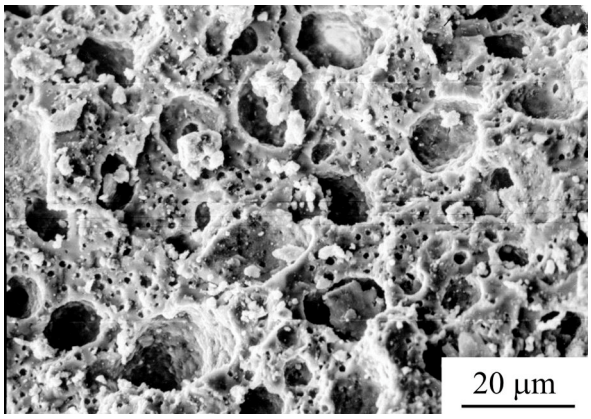


Рис. 2. Зависимость выхода плотных фаз BN от содержания в смеси добавки KCl

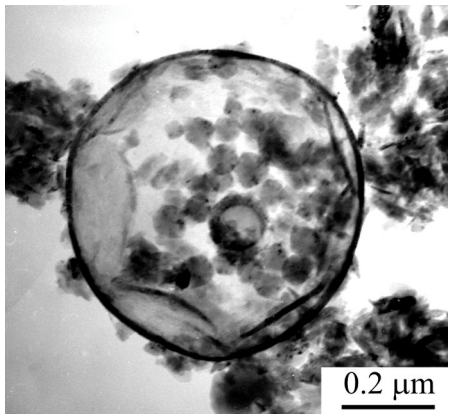
покрытием из *h*BN. После растворения соли остаются полые сферы из графитоподобного нитрида бора (рис. 3,*б*). Образование сферических частиц BN можно рассматривать как указание на локальное плавление нитрида бора и, следовательно, подъем температуры выше 3000 K.

Перейдем теперь к анализу режимов ударного сжатия.

Условия сжатия порошка в цилиндрической ампуле сохранения существенно отличаются от условий сжатия плоской волной. В используемой ампуле сохранения порошок находится в зазоре между внешней стенкой и центральным стержнем и испытывает многократное воздействие УВ, поэтому давление в рабочей смеси поднимается поэтапно. На рис. 4 показана схема расположения фронтов УВ в стенке ампулы и в зазоре с обрабатываемым материалом в некоторый момент времени при сжатии порошка KCl с m = 2.5. Приведенные соотношения размеров стержня, зазора, стенки и слоя ВВ соответствуют использованным в экспериментах. Сплошными линиями на схеме обозначены фронты волн, соответствующих первым этапам сжатия, которые, как показано ниже, дают основной вклад в разогрев материала. Тангенсы углов между нормалью к фронту и нормалью к оси ампулы определяли как отношение D_m/D_{vv}, где D_m – волновая скорость УВ в стенке или соли, а D_{vv} – скорость детонации. Тангенсы углов наклона поверхностей стенки и стержня определяли как u_m/D_{vv}, где u_m – массовая скорость УВ в стенке или соли. При достаточной толщине заряда ВВ фронт



а



б

Рис. 3. Особенности структуры смеси, обработанной УВ: *а* – оплавленная поверхность фрагмента материала, *б* – пустотелая микросфера BN с частицами перекристаллизованного *h*BN на поверхности

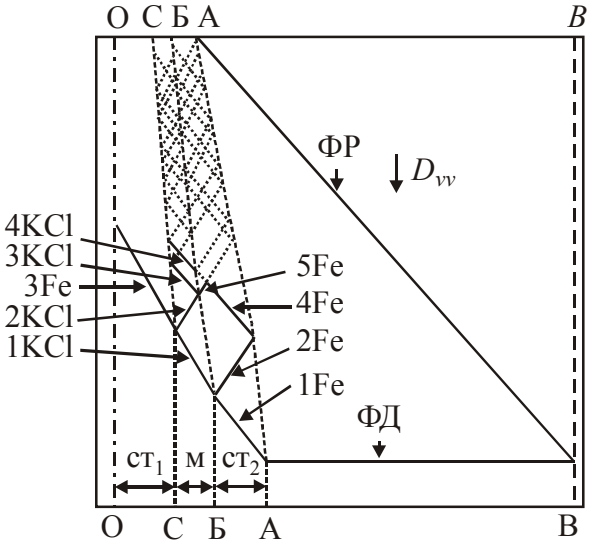


Рис. 4. Схема расположения фронтов УВ и волн разгрузки (сечение параллельно оси ампулы): ФД – фронт детонации, ФР – фронт разгрузки, *Dvv* – направление движения фронта детонации, (1–5)Fe – линии фронтов волн в стали, (1–4)KCl – линии фронтов в соли, $ст_1$ – центральный стержень, м – зазор с обрабатываемым материалом, $ст_2$ – стенка ампулы; ОО – ось ампулы, СС – граница стержень–зазор с материалом, ББ – граница зазор–стенка ампулы, АА – граница ампула–взрывчатое вещество, ВВ – граница взрывчатое вещество–воздух, пунктирные линии – фронты волн

разгрузки продуктов взрыва (линия ФР) выходит на стенку ампулы достаточно далеко от линии фронта детонации (ФД), и, таким образом, обрабатываемый материал подвергается воздействию многих волн, формирующихся при отражении первой УВ от поверхностей раздела соль–сталь. В рассмотренном варианте число волн в рабочем зазоре, образующихся на участке сжатия, превышает 30, примерно такое же число волн можно выделить и в стенке. Отметим, что мы не учитывали волны, выходящие из стержня после отражения в центральной части, т.е. рассматривали случай толстого стержня.

Для оценок температур необходимо определить давления, возникающие в зазоре с обрабатываемым материалом. Рассмотрим вначале процедуру нахождения давлений в порошке чистого KCl. Из литературы известны ударные адиабаты (УА) KCl с пористостью $m = 2.5$ [3,4]. На рис. 5,*а* показана такая адиабата (УА1), построенная в координатах давление–относительный объем (P,V/V_0) по данным [4]. В соответствии с теорией [4,5] УА1 построена выходящей из точки с координатами $P = 0$, $V/V_0 = 1$, соответствующей беспористому состоянию (предполагается, что пористость исчезает при малых P и участок адиабаты от $V/V_0 = 2.5$ до $V/V_0 = 1$ идет очень близко к оси абсцисс). Однако экспериментальные данные для углеграфитовых материалов [6] показывают, что УА порошков с малой плотностью могут достаточно далеко отстоять от оси абсцисс даже при сравнительно малых давлениях. Поэтому для KCl кроме УА1 мы построили еще два варианта ударной адиабаты – УА2 и УА3. Построение проводили следующим образом.

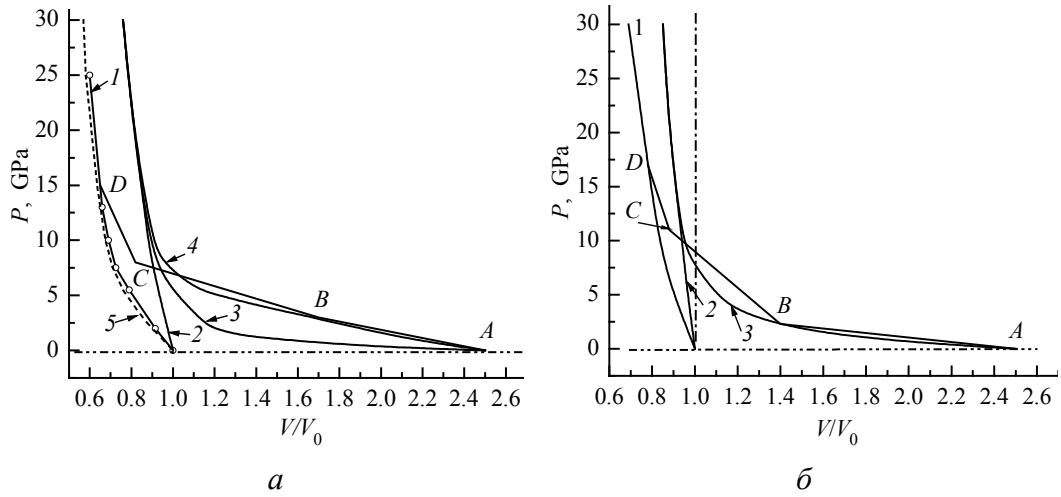


Рис. 5. Варианты УА в координатах $P(V/V_0)$, использованные при расчетах температур порошков: *а* – KCl: *1* – УА (m = 1), *2* – УА1 (m = 2.5), *3* – УА2 (m = 2.5), *4* – УА3 (m = 2.5), *5* – изотерма; *б* – BN: *1* – УА (m = 1), *2* – УА1 (m = 2.5), *3* – УА2 (m = 2.5). Линии подъема давлений в трех первых волнах изображены только для вариантов УА3 KCl и УА2 BN

Литературные данные по УА пористого KCl, представленные в [3,4] в виде зависимости $P(u)$ (u – массовая скорость) для $P > 9$ GPa, мы экстраполировали в область давлений ниже 9 GPa. Участок УА от 0 до 40 GPa аппроксимировали полиномом 2-й степени (УА2):

$$P = 0.72\cdot10^6 u + 1000u^2.$$

Кроме того, для области давлений ниже 9 GPa использовали вариант аппроксимации $P = 1.8\cdot10^6 u + 650u^2$ (УА3).

Обе кривые в координатах $(P,V/V_0)$ показаны на рис. 5,*а*. Кривая УА3 в области давлений ниже 9 GPa идет заметно выше кривой УА2. Для определения давлений в KCl за фронтом первой, второй и других УВ использовали графическую процедуру нахождения параметров среды P и u, возникающих при прохождении УВ через границу раздела сред, путем построения $P(u)$-зависимостей для продуктов детонации, материала ампулы (стали) и соли [7,8]. Параметры P и u находили по точкам пересечения УА или УА и кривых разгрузки, что соответствует условию равенства давлений и массовых скоростей по обе стороны от границы раздела сред. Результаты таких построений (для первых 5 волн сжатия соли) приведены на рис. 6. Для построения кривой разгрузки P_{unl} продуктов скользящей детонации использовали аппроксимацию полиномом

$$P(u) \approx 1934.5u^2 - 1.36\cdot10^7 u + 2.95\cdot10^{10}$$

выражения, приведенного в [7], с учетом параметров детонации ВВ ТГ(36/64): P_H = 29.5 GPa – давление в точке Чепмена–Жуге; D_{vv} = 7980 m/s; ρ_{vv} = = 1717 kg/m^3 – плотность ВВ [7]. УА стали $P_{1\text{Fe}}$ строилась также по данным [7]:

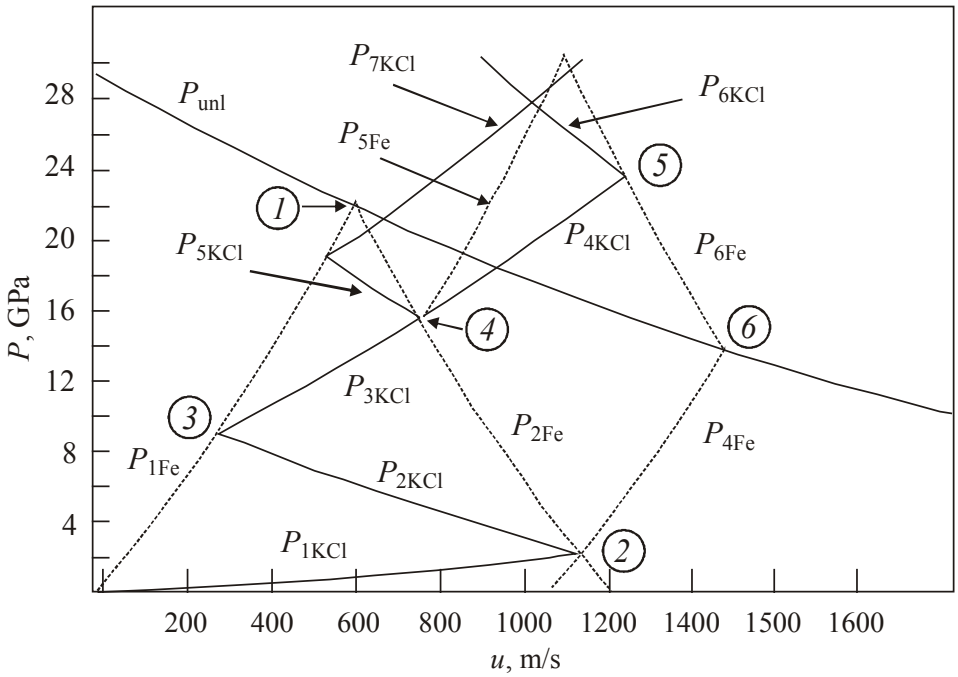


Рис. 6. Зависимости $P(u)$ для определения давлений на начальных этапах сжатия соли. Пояснения к рисунку даны в тексте

$$P_{1Fe} = \rho_{Fe}(a_{Fe} + b_{Fe}u)u,$$

где ρ_{Fe} – плотность стали; $a_{Fe} = 3540$; $b_{Fe} = 1.84$.

Точка *1* (на рис. 6) дает давление в стенке ампулы за фронтом волны 1Fe (расположение фронтов см. на рис. 4). Кривая P_{2Fe} соответствует волне разгрузки в стенке ампулы, образующейся после выхода первой УВ в стенке на границу стенка–соль. Кривая P_{1KCl} – УА KCl с $m = 2.5$ (на рисунке приведен вариант УА2). Точка *2* позволяет найти давление P_1 в KCl за фронтом волны 1KCl. Кривая P_{2KCl} – УА сжатия KCl волной, отраженной от поверхности центрального стержня (построена как УА для порошка, сжатого первой УВ). Значение пористости промежуточного состояния $m = 1.2$, которое возникает в порошке после прохождения волны 1KCl, получено по кривой УА2 на рис. 5,*а* для точки, соответствующей давлению P_1. Точка *3* показывает давление, создаваемое в KCl за фронтом 2KCl (для рассматриваемого варианта $P_2 \approx 9$ GPa). P_{4Fe} соответствует УА волны в стальной стенке, отраженной от границы стенка–продукты детонации. Кривая P_{3KCl} – ударная адиабата KCl с $m = 1$ (соответствует волне 3KCl, отраженной от стенки). Точка *4* показывает давление в KCl за фронтом 3KCl: $P_3 \approx 15$ GPa. Кривая P_{4KCl} – ударная адиабата KCl, соответствующая волне, вышедшей из стенки, после отражения волны P_{4Fe} от границы стенка–соль. (Все УА волн в KCl с номерами выше 3 строили как УА KCl с $m = 1$.) Точка *5* дает давление в соли за фронтом 4KCl ($P > 21$ GPa). Кривые разгрузки строили путем зеркального отражения кривой УА относительно вертикальной линии, проходящей через точку, соответст-

вующую параметрам среды перед разгрузкой. Формирование каждого нового фронта УВ в рабочем зазоре происходит в материале, сжатом предыдущими волнами, и ведет к росту давления в соли. Как уже отмечалось выше, мы проследили формирование примерно 30 фронтов волн. При этом наблюдается приближение давления в KCl к некоторому предельному значению ($P^* \approx 33$ GPa). Такой рост давления определяется расположением отрезков УА KCl между УА P_{1Fe} и кривой разгрузки P_{6Fe}. Отметим, что проведенное рассмотрение (и соответственно предельное значение давления в KCl) соответствует случаю распространения волн в плоском рабочем зазоре между плоскими стальной стенкой и толстым центральным стержнем. Поэтому применение такого подхода к случаю цилиндрической ампулы возможно при достаточно тонком зазоре по сравнению с диаметром стержня.

Для оценок температур взяты давления, возникающие за фронтами первых трех волн в KCl: $P_1 = 2$ GPa, $P_2 = 9$ GPa, $P_3 = 15$ GPa – для вариантов адиабат УА1 и УА2. Подобные построения для варианта ударной адиабаты УА3 дают: $P_1 \approx 3$ GPa, $P_2 \approx 8$ GPa, $P_3 \approx 15$ GPa.

На рис. 5,*a* проиллюстрирован процесс расчета температуры для случая УА3. Точки *B*, *C*, *D*, расположенные на ломаной *ABCD*, определяют состояние KCl (в том числе давление в соли) за фронтом 1, 2 и 3-й УВ. Точку *B* располагали на УА с $m = 2.5$, точку *C* – на УА с промежуточной пористостью, точку *D* – на УА с $m = 1$. Площадь между линией *ABCD*, осью абсцисс и изотермой сжатия (построенной по данным, приведенным в [9]) соответствует тепловой энергии, выделяемой в материале при ударном воздействии. По площади под каждым участком ломаной можно определить тепловую энергию *Q*, выделяемую за фронтом 1-й, 2-й и других УВ. (Для случая УА3 считали, что вся энергия, введенная в соль при сжатии 1-й УВ, переходит в тепловую.) Принимая, что V_0 – молярный объем, подъем температуры за фронтом УВ находим как $\Delta T = Q/C_\mu$, где C_μ – молярная теплоемкость.

В табл. 1 приведены рассчитанные температуры разогрева KCl ($T = T_0 + \Delta T$) после прохождения 1, 2 и 3-й волн для разных вариантов УА (начальная температура среды T_0 принята равной 300 K). Для анализа полученных оценок учтем экспериментальные результаты плавления соли и литературные данные о зависимости *T* плавления KCl от давления. Согласно [10] температура плавления T_{melt} KCl растет при увеличении давления и составляет: при 15 GPa – 2700 K; при 20 GPa – 3000 K и при 30 GPa – 3500 K.

Таблица 1

Температуры разогрева KCl ударными волнами (расчет без учета плавления)

Вариант УА	*T*, K		
	1-я волна	2-я волна	3-я волна
УА1	1430	1620	1640
УА2	1270	2430	2500
УА3	1200	4600	5000

Как видим, вариант УА1 дает слишком низкую температуру разогрева, и мы его не будем рассматривать в дальнейшем. В варианте УА2 соль не будет плавиться даже после прохождения трех волн, а в варианте УА3 – плавится уже после прохождения второй волны. Как показано ниже, температуры разогрева смесей KCl + BN существенно ниже, чем чистой соли, поэтому вариант УА2 не будет обеспечивать плавление смесей, и далее мы будем рассматривать только вариант УА3. Заметим, что реальная температура разогрева после достижения T_{melt} не будет расти, пока вся соль не расплавится. Оценки количества теплоты, выделяемой при сжатии соли по варианту УА3, показали, что его достаточно для нагрева соли до T_{melt} и ее полного плавления. Поскольку экспериментально наблюдается только частичное плавление сжимаемого вещества, можно полагать, что реальная УА пористого KCl (m = 2.5) проходит ниже, чем вариант УА3, и соответственно величина тепловой энергии меньше.

Рассмотрим теперь поведение смеси соли с нитридом бора. Для расчета температур разогрева смеси необходимо оценить температуры разогрева чистого BN. Известные из литературы УА нитрида бора [11,12] были построены для высокоупорядоченных ($P_3 \approx 1$) образцов с пористостью $m \approx 1.1$. Согласно результатам этих работ графитоподобный нитрид бора испытывает фазовый переход в интервале давлений 12–20 GPa, поэтому УА BN состоит из трех участков: первый соответствует сжатию hBN, второй – смеси hBN с образующейся плотной фазой и третий – сжатию плотной фазы. Данных об УА образцов турбостратного BN в литературе нет. Однако полученные нами результаты (см. рис. 2) указывают на отсутствие фазовых переходов в чистом турбостратном BN, следовательно, его УА не должна иметь изломов, по крайней мере до 20 GPa. Учитывая это, в качестве УА BN мы использовали кривую, полученную экстраполяцией первого участка УА работы [11] в область давления выше 12 GPa (кривая *1* на рис. 5,*б*). Поскольку данных по УА BN с высокой пористостью в литературе нет, мы построили УА BN для пористости m = 2.5 следующим образом. Определили пористость m^*, при которой УА BN идет вертикально вверх из точки $V/V_0 = 1$. В соответствии с теорией [5] $m^* = (\gamma + 2)/\gamma_{\mathrm{av}}$, где γ – коэффициент Грюнайзена, γ_{av} – его среднее значение. Полагая для графитоподобного BN, что $\gamma = \gamma_{\mathrm{av}} = 0.5$, получим $m^* = 5$. Для BN с пористостью m = 2.5 УА1 провели посередине между вертикалью и УА BN с m = 1 как кривую, идущую в точку с координатами $P = 0$, $V/V_0 = 1$ (кривая *2* на рис. 5,*б*). Для построения варианта УА2 BN мы первый вариант кривой перевели в координаты (P,u) и аппроксимировали ее участок для давлений ниже 10 GPa полиномом $P = 6.7\cdot10^5 u + 1210u^2$.

Используя эту аппроксимацию, построили УА2 BN в координатах (P,V/V_0) для давлений ниже 10 GPa (кривая *3* на рис. 5,*б*). Далее, применив процедуру нахождения давлений, подобную рассмотренной выше для KCl, определили давления первых трех волн в ампуле с порошком BN (m = 2.5). Эти давления, соответствующие состояниям, отмеченным точками B, C и D на рис. 5,*б*, составили: P_1 = 2.2 GPa, P_2 = 11 GPa, P_3 = 17 GPa.

Оценки температур в порошке чистого BN после прохождения первых трех волн дали для варианта УА1 BN $T \approx 650$ K, а для варианта УА2 BN $T \approx 1200$ K.

При рассмотрении разогрева смесей считали, что каждая ее составляющая разогревается УВ независимо от второй как чистый материал, а затем происходит выравнивание температуры за счет теплообмена. Повышение температуры (относительно начальной) находили как

$$\Delta T = \frac{1}{C_{\text{mix}}}\left(\frac{kQ_1}{\mu_1} + \frac{(1-k)Q_2}{\mu_2}\right),$$

где $k = m_1/(m_1 + m_2)$ – массовая доля BN в смеси; Q_1 и Q_2 – количество теплоты, выделяющейся при прохождении УВ в моле чистых веществ (определяли графически); μ_1 – молекулярная масса составляющих; C_{mix} – удельная теплоемкость смеси, $C_{\text{mix}} = kC_1 + C_2(1 - k)$.

В табл. 2 приведены расчетные данные о температурах разогрева смесей разного состава (k) с учетом двух вариантов УА BN: I – УА3 KCl и УА1 BN; II – УА3 KCl и УА2 BN.

Таблица 2

Рассчитанные температуры *T*(K) смесей BN–KCl (без учета плавления KCl)

k	1	0.5	0.3	0.2	0.15	0.1	0
I	650	1750	2540	3140	3500	3900	5000
II	1200	2100	2780	3300	3650	4050	5000

Реальные температуры смеси будут ниже приведенных в таблице. Это связано с тем, что, во-первых, как мы уже отмечали, истинная УА KCl проходит ниже, чем УА3, и, следовательно, смесь нагревается слабее, чем указано в таблице. Кроме того, реальная температура смеси не будет превышать температуру плавления KCl (2700 K при 15 GPa и 3500 K при 30 GPa).

Полученные данные позволяют предложить схему ступенчатого повышения давления и температуры в рассматриваемой ампуле сохранения (рис. 7). Схема построена в предположении, что теплообмен соль–BN успевает произойти за время подхода к данной области следующего волнового фронта, чему способствует высокая дисперсность порошков. Приведенная схема соответствует таким составам смесей, когда температура смеси ограничивается величиной T_{melt} соли (уже за фронтом УВ2).

Можно полагать, что плавление соли на определенном этапе УВ-воздействия играет важную роль в развитии фазового превращения в нитриде бора: частичное плавление KCl обеспечивает хорошее уплотнение смеси, хороший контакт BN с добавкой и, следовательно, эффективный разогрев нитрида бора. Кроме того, хороший контакт между составляющими смеси очень важен и на стадии охлаждения, когда охлаждение плотных фаз нитрида бора обеспечивается отводом тепла к добавке. Если плавление не происходит, то контакт между составляющими смеси плохой, и разогрев нитрида

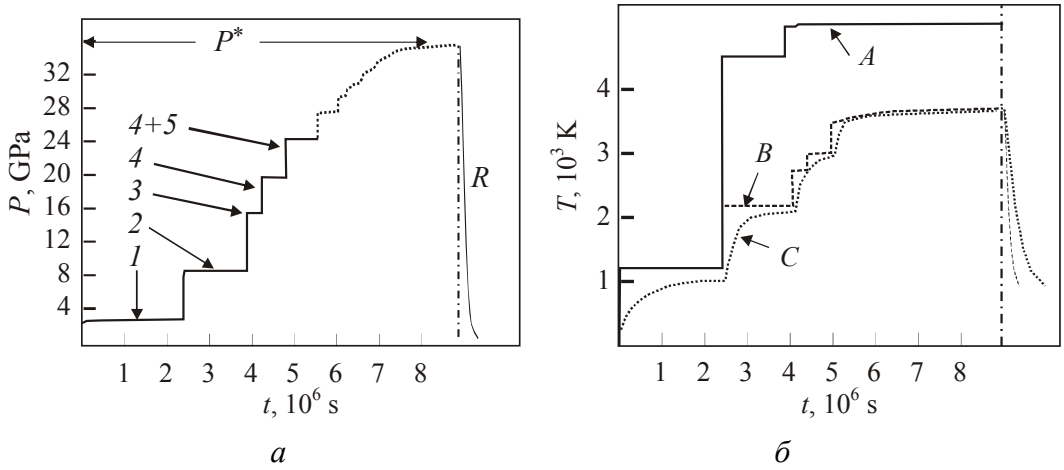


Рис. 7. Диаграмма нарастания давления (*а*) и температуры (*б*) в обрабатываемой смеси (для состава с $k \le 0.2$): *а* – участки *1–5* показывают давления за соответствующим фронтом волны, пунктирная линия – рост давления до P^*, линия *R* – спад давления; *б* – *A* – расчетная температура KCl без учета плавления соли, *B* – температура KCl с учетом плавления соли, *C* – температура BN в смеси. Полное время соответствует промежутку между прохождением через произвольную точку фронта детонации и фронта разгрузки

бора идет не эффективно; в результате развитие диффузионного фазового превращения заторможено. Именно поэтому при k выше 0.3 выход плотных фаз падает до 0 (см. рис. 2).

Остановимся теперь на вопросе охлаждения смеси при изоэнтропической разгрузке. Охлаждение связано в основном с расширением соли. В соответствии с теорией [5] температура сжатого образца при разгрузке определяется выражением:

$$T = \theta_0\left(X^{-\gamma}\right)\exp\left(\frac{S_1}{C_v} - \frac{4}{3}\right),$$

где $X = V/V_0$, θ_0 – дебаевская температура при $X = 1$, S_1 – энтропия сжатого вещества в точке начала разгрузки, C_v – удельная теплоемкость, γ – коэффициент Грюнайзена. Здесь второй сомножитель, который определяет зависимость температуры от относительного объема, записан в упрощенном виде, соответствующем случаю $\gamma \approx$ const.

Сжатие KCl по рассмотренной схеме при давлении $P \approx 33$ GPa дает значение $X \approx 0.58$. В момент завершения разгрузки принимаем $X \approx 1$, а остаточная температура составляет некоторую величину T_k. Тогда коэффициент понижения температуры при разгрузке ($T_{\max}/T_k$) определится как отношение значений функции $X^{-\gamma}$ для значений $X = 0.58$ и $X = 1$, равное 2.26. Следовательно, при максимальной температуре соли $T_{\max} = 3500$ K температура соли после разгрузки будет соответствовать $T_k \approx 1500$ K (для $T_{\max} = 3000$ K получим $T_k \approx 1300$ K). Плотные фазы BN охлаждаются при изоэнтропическом

расширении значительно меньше, чем KCl, из-за более низкой сжимаемости (так, при T_{max} = 3500 K кубический BN охладится до $T_k \approx$ 2700 K). Тем не менее температура T_k смеси не будет существенно превышать значения 1000 K, поскольку T_{melt} KCl при нормальном давлении ≈ 1050 K и процесс плавления соли позволяет сохранить реальную температуру смеси после разгрузки ниже температуры начала обратного превращения образовавшейся кубической фазы BN, которая при нормальном давлении составляет 1300 K [13]. Полученные оценки позволяют считать, что хорошие условия сохранения плотной фазы (достаточно низкие остаточные температуры) могут быть реализованы в случае, если T_{max} не превышает 3500 K, при максимальном давлении 33 GPa и при этом только небольшая часть добавки плавится. Повышение максимального давления при сохранении величин P_1–P_3 делает охлаждение более эффективным.

Выводы

Проведенные исследования показали, что в использованной цилиндрической ампуле сохранения кольцевого типа при ударно-волновой обработке материала его разогрев происходит поэтапно, что связано с многократными отражениями волн от границ обрабатываемый материал–сталь. При этом основную роль в разогреве вещества играют первые три волны. Величина давлений, создаваемых этими волнами, зависит от УА пористой смеси. Ход УА добавки в области давлений ниже 10 GPa оказывает сильное влияние как на величину достигаемой температуры, так и на особенности разогрева, который может быть либо сосредоточен в первой волне, либо распределен по времени прохождения нескольких волн. Разогрев смеси сопровождается ее частичным плавлением, что ограничивает величину достигаемой температуры. Плавление существенно влияет на развитие диффузионного фазового превращения благодаря формированию плотного контакта между KCl и BN, обеспечивающего теплообмен. Эффективность охлаждения продуктов сжатия зависит от максимального давления, достигаемого при сжатии смеси. Охлаждению способствует также процесс плавления добавки после разгрузки.

1. *Н.И. Боримчук, А.В. Бочко, В.Б. Зелявский и др.*, Авторское свидетельство СССР № 1594869 (1988).
2. *Н.И. Боримчук, А.В. Курдюмов, В.В. Ярош*, V Всесоюзное совещание по детонации (сборник докладов), 5–12 августа 1991 г., Красноярск, Имтех, Черноголовка (1991), с. 43.
3. *В.Е. Фортов, Л.В. Альтшулер, Р.В. Трунин, А.И. Фунтиков*, Ударные волны и экстремальные состояния вещества, Наука, Москва (2000).
4. *С.Б. Кормер, М.В. Синицын, А.И. Фунтиков, В.Д. Урлин, А.В. Блинов*, ЖЭТФ **47**, 1202 (1964).
5. *В.Н. Жарков, В.А. Калинин*, Уравнение состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах, Наука, Москва (1968).

6. *W.H. Gust*, Phys. Rev. **B22**, 4744 (1980).
7. *Ф.А. Баум, Л.П. Орленко, К.П. Станюкович и др.*, Физика взрыва, Наука, Москва (1975).
8. *Я.Б. Зельдович, Ю.П. Райзер*, Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических процессов, Наука, Москва (1966).
9. *Л.В. Альтшулер, М.Н. Павловский, Л.В. Кулешова, Г.В. Симаков*, ФТТ **5,** 279 (1963).
10. *С.Б. Кормер, М.В. Синицын, Г.А. Кириллов, В.Д. Урлин*, ЖЭТФ **48,** 1033 (1965).
11. *Л.В. Альтшулер, М.Н. Павловский, В.П. Дракин*, ЖЭТФ **52**, 400 (1967).
12. *Г.А. Ададуров, З.Г. Алиев, Л.О. Атовмян, Т.В. Бавина, Ю.Г. Бородько, О.Н. Гореусов, А.Н. Дремин, А.Х. Мураневич, С.В. Першин*, ДАН СССР **172**, 1066 (1967).
13. *А.В. Курдюмов, А.Н. Пилянкевич*, Фазовые превращения в углероде и нитриде бора, Наукова думка, Киев (1979).

V.F. Brytun, A.V. Kurdyumov, N.I. Borimchuk, V.V. Yarosh

THE ESTIMATION OF *P*,*T* CONDITIONS REALIZED IN CYLINDRICAL AMPOULE UNDER HIGH-TEMPERATURE SHOCK COMPRESSION OF BORON NITRIDE

The *P*,*T* characteristics of shock-wave compression of BN and KCl mixture in cylindrical ampoule are discussed. The KCl was used as an addition for increase of mixture temperature during compression and rapid decrease during unloading (in accord with proposed previously method of high-temperature shock compression). The values of pressure and temperature are estimated for multiwave condition of compression. It is shown that only first three waves contribute mainly to heating of the mixture under compression and increased the pressure up to 15 GPa. The next waves increase the pressure up to 30 GPa while the mixture temperature remains nearly unchanged. The temperature regime under compression depends on amount of KCl in mixture. The peak temperature is determined by the melting of KCl when KCl portion in mixture is not less than 80 mass%, these conditions are particularly favourable for cubic BN phase formation and conservation.

Fig. 1. The diagram of cylindrical ampoule with central rod: *1* – high explosive, *2* – detonator, *3* – wall of ampoule, *4* – central rod, *5*, *6* – stubs, *7* – work material

Fig. 2. Amount of the yield of dense BN phases as a function of portion of KCl in mixture

Fig. 3. The features of mixture structure after shock-wave compression: *а* – fused surface of material fragment, *б* – hollow microsphere of BN with regrown *h*BN particulates

Fig. 4. The scheme of the fronts of shock waves and waves of unloading: ФД – front of detonation, ФР – front of unloading, D_{vv} – direction of detonation front movement, (1–5)Fe – lines of wave fronts in steel, (1–4)KCl – lines of wave fronts in salt, $ст_1$ – central rod, $ст_2$ – wall of ampoule, м – gap with work materials, OO – ampoule axis, CC – boundary between rod and material, ББ – boundary between material and steel wall, AA – bound of high explosive, dot lines – lines of fronts at a moment

Fig. 5. Versions of shock adiabats (SA) plotted versus $P(V/V_0)$ used for powder temperature calculations: *a* – KCl: *1* – SA (m = 1), *2* – SA1 (m = 2.5), *3* – SA2 (m = 2.5), *4* – SA3 (m = 2.5), *5* – isotherm; *б* – BN: *1* – SA (m = 1), *2* – SA1 (m = 2.5), *3* – SA2 (m = 2.5). The lines of pressure increasing for first three waves are shown for SA3 KCl and SA2 BN variants only

Fig. 6. $P(u)$ dependences to evaluate pressure at initial stages of salt compression. For explanation see the text

Fig. 7. The diagram of pressure and temperature rise during compression: *a* – lines *1–5* show the value of pressure behind corresponding wave fronts; dotted line – rise of pressure up to P^*; *R* – drop in pressure; *б* – line *A* shows the temperature of salt without account for KCl melting, *B*, *C* – temperature of salt (*B*) and BN in mixture (*C*) with account for KCl melting. The full time on the diagram is the period of high pressure acting at arbitrary point of mixture

PACS: 75.50.Tt

Б.Б. Боханов[1], Д.Г. Васьков[2], Р. Кмець[3], Р. Крук[3], Г.И. Маковецкий[2], Г.М. Северин[2], В.Б. Шипило[2], К.И. Янушкевич[2]

СИНТЕЗ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ИЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ~ 30%Fe70%C МАГНИТНЫХ КОМПОЗИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ АЛМАЗНУЮ МОДИФИКАЦИЮ УГЛЕРОДА И КАРБИД ЖЕЛЕЗА

[1]Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
г. Новосибирск, РФ

[2]Институт физики твердого тела и полупроводников НАНБ
ул. П. Бровки, 17, г. Минск, 220072, Республика Беларусь

[3]The H. Niewodniczanski Institute of Nuclear Physics PAS
Krakow, Poland

Статья поступила в редакцию 20 сентября 2004 года

При высоких давлениях и температурах синтезированы магнитные композиты на основе наноразмерных порошков системы Fe–C. Установлено, что композит, синтезированный под давлением 7.7 GPa при температуре ≈ 2373 K, содержит алмазную модификацию углерода. Изучена удельная намагниченность композитов. Определены фазовые состояния, в которых может находиться Fe как металл-растворитель углерода на разных этапах синтеза.

Введение

Синтез алмазов с использованием металлов-растворителей является наиболее распространенным. В качестве растворителя углерода, как правило, используются переходные металлы и их сплавы. До настоящего времени нет четкого представления о последовательности реакций растворителя в шихте под воздействием высоких давлений и температур в цепочке преобразований углерод–графит–алмаз. Предполагалось, что при синтезе искусственных алмазов с использованием наноразмерных порошков системы Fe–C, которые в значительной степени аморфизированы, на разных этапах спекания будет проще определить наиболее заметные структурные образования, содержащие Fe в качестве металла-растворителя углерода в шихте. С этой целью и были проведены настоящие исследования.

Образцы и методы эксперимента

В качестве реакционной шихты использованы наноразмерные порошки Fe с размером зерна 40–60 nm, капсулированные сажей. Порошки получены

методом механохимических реакций [1,2]. Содержание Fe и C в порошках соответствовало ~ 30 и 70%. Приготовление наноразмерных порошков методом механохимических реакций обеспечивало присутствие в них некоторой доли аморфной фазы в композите системы Fe–C. Спекание шихты осуществляли в твердосплавных камерах высокого давления типа «наковальня с лункой» [3]. В качестве среды, передающей давление от наковален на образец, использовали контейнеры из доломита Витебского месторождения. Реакционную шихту спекали под давлением 7.7 GPa поэтапно с ростом температуры от T_1 до T_5. Значения температур каждого этапа следующие, K: $T_1 \approx$ ≈ 1573; $T_2 \approx 1973$; $T_3 \approx 2173$; $T_4 \approx 2273$; $T_5 \approx 2373$. Продукты спекания подвергали рентгеноструктурным исследованиям, мессбауэровской спектроскопии, измерениям удельной намагниченности в интервале температур 77–1100 K и магнитном поле 0.86 T.

Результаты эксперимента и обсуждение

Рентгенограммы шихты после каждого этапа спекания, полученные в Cu K_α-излучении при комнатной температуре, представлены на рис. 1. Изменение фона на рентгенограммах в диапазоне углов 2θ = 10–100° характерно для ультрадисперсных порошков, содержащих аморфную компоненту. В работах [1,2] показано, что аморфизация наноразмерных порошков при получении их методом механохимических реакций происходит за счет проникновения атомов C по границам нанокристаллических зерен в α-Fe. Рентгенограмма композита после синтеза под давлением при самой низкой температуре T_1 содержит только рефлексы кубической фазы (110) и (211) α-Fe. После спекания под давлением при температуре T_2 практически вдвое уменьшается интенсивность рефлекса (110) и исчезает рефлекс (211) α-Fe. При этом начинают проявляться рефлексы слабой интенсивности (002), (020), (202) моноклинной структуры фазы Fe_5C_2 пространственной группы $C2/c$. Обработка реакционной шихты при температуре T_3

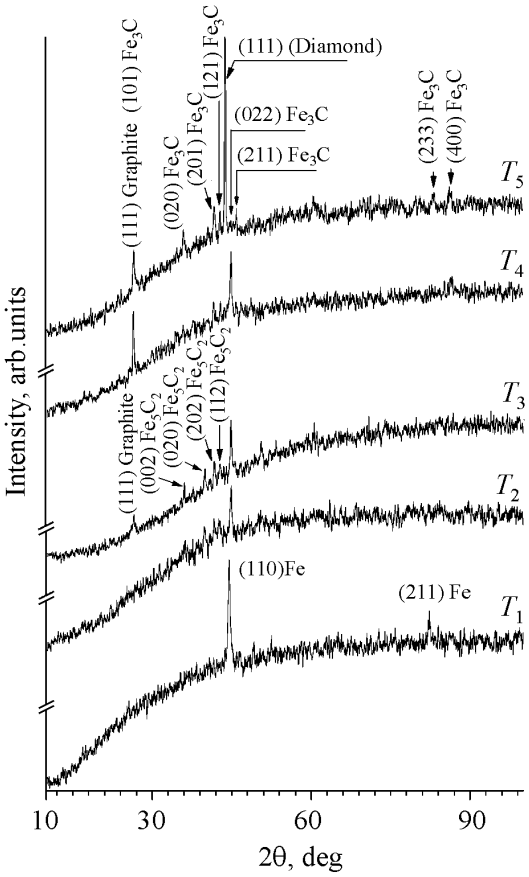


Рис. 1. Рентгенограммы образцов после спекания под давлением при различных температурах

приводит к повышению интенсивности рефлексов моноклинной фазы, а также к появлению рефлекса (111) ромбоэдрической ячейки графита и слабого рефлекса (111) орторомбической фазы Fe_3C. Рентгенограмма порошка шихты после спекания при температуре T_4 показывает, что количество фазы графита возрастает. Это видно по увеличению интенсивности рефлекса (111) и по проявлению рефлекса (010) графита, который по угловому положению практически совпадает с рефлексом (110) α-Fe. Интенсивность рефлексов фазы Fe_5C_2 уменьшается. Становятся более заметными рефлексы фазы Fe_3C. Синтез при температуре T_5 приводит к уменьшению содержания графита в спеке, заметному возрастанию интенсивности всех рефлексов фазы Fe_3C и появлению узкого рефлекса большой интенсивности (111) алмаза.

Изменение состава композита с ростом температуры спекания от T_1 до T_5 соответственным образом отображается и на мессбауэровских спектрах (рис. 2). Анализ спектров ядерного γ-резонанса ^{57}Fe в матрице композитов, полученных при T_2 и T_3, свидетельствует о наличии в них, как минимум, четырех зеемановских спектров с разными эффективными магнитными полями. Спектр с $H_1 \approx 200$ kOe и изомерным сдвигом ≈ 0.3 mm/s характерен для цементита Fe_3C. Спектры с эффективными магнитными полями $H_2 \approx 220$ kOe, $H_3 \approx 180$ kOe и $H_4 \approx 110$ kOe можно отнести к ^{57}Fe в карбиде Fe_5C_2, когда железо находится соответственно в одно-, двух- и трехвалентном состоянии [4].

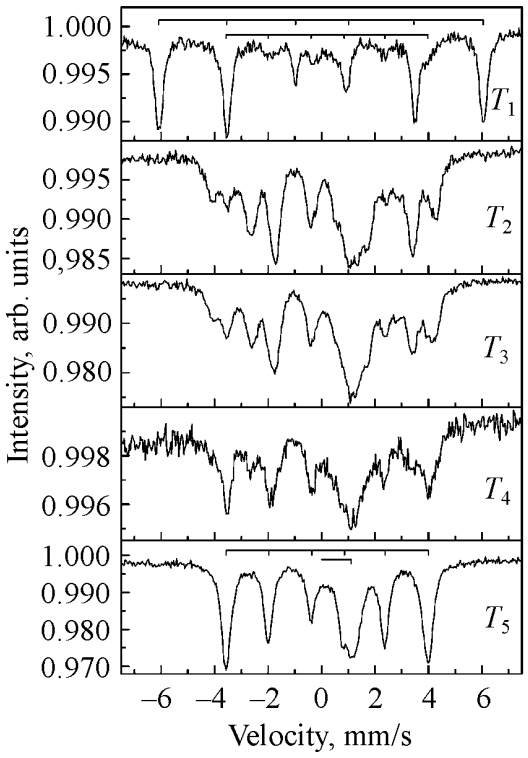


Рис. 2. Спектры ядерного γ-резонанса ^{57}Fe в порошках композитов Fe–C после воздействия высоких давлений и температур

Мессбауэровский спектр композита, полученного при температуре T_5, описывается преимущественно только зеемановской шестеркой с $H_{eff} \approx$ ≈ 200 kOe, а также синглетом, указывающим на наличие фазы с октаэдрическим окружением ядер ^{57}Fe и изомерным сдвигом около 1.2 mm/s.

Благодаря наличию у синтезированных композитов Fe–C компонентов с нескомпенсированным магнитным моментом, пондеромоторным методом изучены температурные зависимости их удельной намагниченности (рис. 3). Данная характеристика вещества очень чувствительна к изменению количества магнитной компоненты в составе и изменениям в структурном окружении. Как следует из рис. 3, характер зависимостей $\sigma = f(T)$ композитов после спекания под давлением с увеличением темпера-

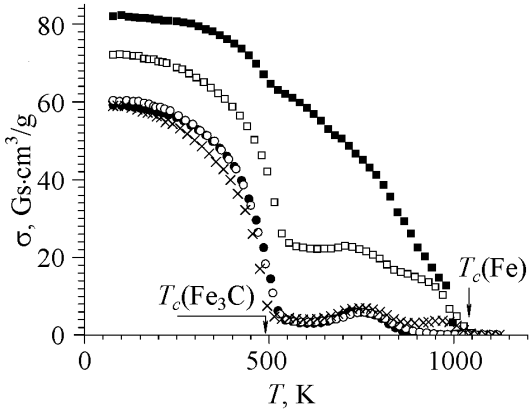


Рис. 3. Зависимости $\sigma = f(T)$ композитов Fe–C после синтеза под давлением по мере возрастания температуры спекания: ■ – T_1, □ – T_2, ○ – T_3, × – T_4, ◊ – T_5

туры спекания от T_1 до T_5 заметным образом изменяется. По температурам перехода в парамагнитное состояние можно видеть, как трансформируется состав, содержащий катализатор от воздействия температуры при постоянном квазигидростатическом давлении. Температурная зависимость удельной намагниченности композита, спеченного под давлением при T_1, показывает, что основной магнитоупорядоченной компонентой спека является железо с температурой Кюри ≈ 1060 K. С ростом температуры от T_1 до T_5 при компактировании порошков Fe–C под давлением σ уменьшается от ~ 80 до ~ 60 $Gs \cdot cm^3 \cdot g^{-1}$. Температура Кюри уменьшается от величины 1060 K, свойственной Fe, до 490–500 K – для Fe_3C [5]. Анализ зависимостей $\sigma = f(T)$ показывает, что компоненты карбидов железа разного состава образуются уже после спекания при температуре T_1 = 1573 K. Наиболее заметные аномалии в ходе зависимостей удельной намагниченности наблюдаются при температурах 480–500; 750; 850–900 K. Увеличение содержания цементита в композитах с ростом температуры спекания очевидно. Чувствительность пондеромоторного метода измерения удельной намагниченности столь высока, что позволяет зафиксировать в образце, спеченном при температуре T_5, присутствие малых количеств свободного железа и карбида Fe_5C_2.

Следует отметить корреляцию результатов магнитных измерений с данными предыдущих исследований. Магнитные измерения также подтверждают присутствие значительного количества аморфной фазы в исходных образцах и композитах, полученных при различных температурах. Так, например, удельная намагниченность композита, спеченного при T_1, практически в 2.5 раза меньше, чем у чистого железа, несмотря на то, что температура перехода в парамагнитное состояние соответствует температуре Кюри чистого железа.

Заключение

Синтезированы магнитные композиты, содержащие алмазную модификацию углерода. Определены фазовые состояния, в которых может находиться растворитель углерода в шихте на разных этапах синтеза алмаза из наноразмерных порошков системы Fe–C. Определены температуры, при которых в спекаемой шихте атомы железа обладают различной валентностью. Возможно, что именно карбиды в таком состоянии либо продукты их распада приводят к зарождению алмазов в реакционной шихте.

1. *B. Bokhanov, M. Korchagin*, J. Alloys Compounds **333**, 308 (2002).
2. *Е.П. Елсуков, Г.А. Дорофеев, В.М. Фомин, Г.Н. Коныгин, А.В. Загайнов*, в сб.: Проблемы нанокристаллических материалов, В.В. Устинов (ред.), Екатеринбург (2002), с. 44–54.
3. *В.Б. Шипило*, Патент Республики Беларусь № 1302 (1994).
4. *В.И. Гольданский*, Химические применения мессбауэровской спектроскопии, Мир, Москва (1970).
5. *С. Тикадзуми*, Физика ферромагнетизма. Магнитные свойства вещества, Мир, Москва (1983).

B.B. Bokhanov, D.G. Vas'kov, R. Kmets, R. Kruck, G.I. Makovetsky, G.M. Severin, V.B. Shipilo, K.I. Yanushkevich

MAGNETIC COMPOSITES CONTAINING THE DIAMOND MODIFICATION OF CARBON AND THE FERRIC CARBIDE SYNTHESIZED FROM NANODIMENSIONAL POWDERS ~ 30%Fe70%C UNDER PRESSURE

On the basis of nanodimensional Fe–C powders at high pressures and temperatures magnetic composites are synthesized. It is determined that synthesized under pressure of 7.7 GPa and temperature of ≈ 2373 K composite contains carbon of diamond modification. Specific magnetization of composites is investigated. Phase conditions in which Fe can be carbon solvent at different steps of synthesis are determined.

Fig. 1. Roentgenograms of samples after sintering under pressure at various temperatures

Fig. 2. Configurations of ^{57}Fe γ-resonance spectra in powders of Fe–C composites after influence of high pressures and temperatures

Fig. 3. Dependences $\sigma = f(T)$ for Fe–C composites after synthesis under pressure with gradual increase of sintering temperature: ■ – T_1, □ – T_2, ○ – T_3, × – T_4, ◊ – T_5

PACS: 74.72.–h

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

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОМПРЕССИОННОГО ИЗМЕНЕНИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ КВАЗИДВУМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ИТТРИЯ И ДИСЕЛЕНИДА НИОБИЯ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ ОТКЛОНЕНИЯ ОТ СТЕХИОМЕТРИИ

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61077, Украина

Статья поступила в редакцию 16 сентября 2004 года

Представлены результаты исследований влияния высокого гидростатического давления до 14 kbar на электросопротивление и критическую температуру слоистых монокристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и $Nb_{1-x}Sn_xSe_2$ с различной степенью отклонения от стехиометрии. Изломы на барических зависимостях $T_c(P)$ обсуждаются в терминах наличия сингулярностей в электронном спектре двумерных решеток. Отмечается важность разделения «истинного» эффекта давления и эффекта, обусловленного перераспределением кислорода. Обнаружено, что энергия активации процесса релаксации электросопротивления является функцией распределения кислорода.

Одним из основных вопросов при исследовании физических свойств слоистых соединений является выяснение роли и влияния размерности на транспортные и сверхпроводящие свойства таких структур. Неоценимую роль при этом играет применение высокого давления как инструмента, позволяющего не только проверить адекватность различных теоретических моделей, но и определить эмпирические пути улучшения критических параметров сверхпроводящих соединений, что особенно важно для их практического применения.

В рамках такого подхода из имеющегося к настоящему времени экспериментального материала следует отметить нетривиальные результаты, полученные при изучении влияния одноосного давления на критическую температуру T_c двух видов квазидвумерных соединений: традиционного низкотемпературного сверхпроводника $NbSe_2$ [1] и высокотемпературного YBaCuO [2], у которых было обнаружено изменение знака барических производных dT_c/dP. При этом для соединений на основе $NbSe_2$ при увеличении давления от 0 до 3 kbar величина T_c возрастала от 7 до ~ 7.6 K, после чего уменьшалась до 6.8 K при дальнейшем повышении давления до 6 kbar. С другой стороны, приложение нагрузки вдоль оси **a** монокристалла YBaCuO также приводило к увели-

чению T_c, в то время как при приложении нагрузки вдоль оси **b** она уменьшалась с близкими по величине значениями $dT_c/dP \approx 2$ K/GPa. Следует отметить, что наблюдаемые эффекты не удалось объяснить в рамках традиционных представлений о механизмах компрессионного изменения критической температуры в обоих соединениях. Так, например, в случае $NbSe_2$ увеличение T_c под давлением обычно связывалось с подавлением перехода в состояние волны зарядовой плотности (ВЗП), характерным для слоистых дихалькогенидов переходных металлов. Однако для образцов с добавками олова $Nb_{1-x}Sn_xSe_2$ переход в состояние ВЗП не наблюдался вообще при сохранении эффекта изменения знака dT_c/dP. В то же время для соединения YBaCuO, на первый взгляд, такого эффекта не должно быть в силу того, что элементарная ячейка в *ab*-плоскости имеет форму, близкую квадратной, что, в принципе, должно исключать существенную анизотропию физических свойств вдоль кристаллографических направлений **a** и **b**. В свете всего вышесказанного, представляет большой интерес вопрос о том, каким образом названные особенности будут проявляться в случае применения гидростатического сжатия.

Методики исследований

В настоящей работе представлены результаты исследований влияния высокого гидростатического давления до 14 kbar на электросопротивление и критическую температуру слоистых монокристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с различной степенью дефицита кислорода ($0.1 < \delta < 0.5$) и $Nb_{1-x}Sn_xSe_2$, допированных оловом ($x = 0.1$ и $x = 0.15$). Методика выращивания монокристаллов и получения образцов с отклонением от стехиометрии подробно описана в [1,3].

Гидростатическое давление создавали в автономной камере типа поршень–цилиндр по методике, описанной в [4]. Величину давления определяли с помощью манганинового манометра, температуру – медьконстантановой термопарой, вмонтированной в наружную поверхность камеры. Электросопротивление в *ab*-плоскости измеряли по стандартной четырехконтактной схеме на постоянном токе 1–10 mA.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1, 2 представлены результаты измерений соответственно температурных зависимостей электросопротивления $R(T)$ при различных давлениях и барических зависимостей критической температуры $T_c(P)$. Видно, что приложение давления приводит к уменьшению электросопротивления и увеличению T_c для всех образцов. При этом, как и в [1], у соединений $Nb_{1-x}Sn_xSe_2$ не наблюдалось особенностей поведения $R(T)$, связанных с электронным переходом в состояние ВЗП и обусловленных электронными неустойчивостями, вызванными наличием совмещенных участков поверхности Ферми. Таким образом, ВЗП-переход в исследованных образцах либо полностью отсутствует, либо в значительной степени подавлен, и его влияние на T_c не должно сказываться.

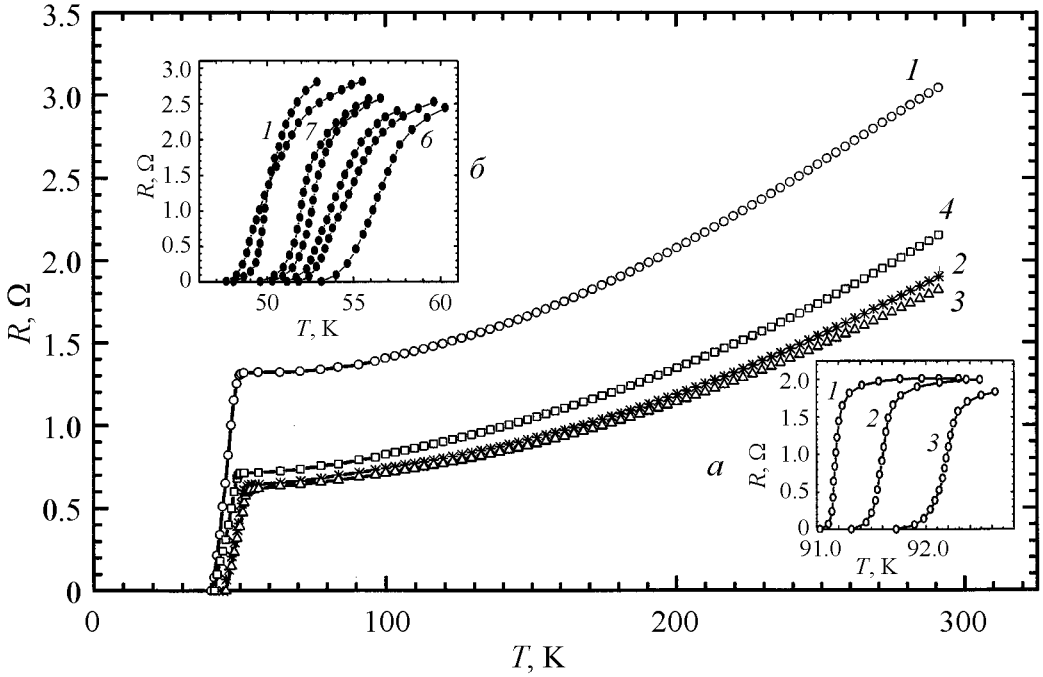


Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления кристалла $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с дефицитом кислорода $\delta \approx 0.5$ при давлениях P, kbar: *1* – 0, *2* – 4.3, *3* – 6.4, *4* – сразу после снятия давления. На вставке *а* представлены сверхпроводящие переходы монокристалла с $\delta < 0.1$, кривым *1*, *2*, *3* соответствуют давления 0; 1.25 и 4 kbar. На вставке *б* показаны сверхпроводящие переходы монокристалла с $\delta \approx 0.45$, кривым *1–6* соответствуют давления 0; 1.26; 2.53; 3.9; 5 и 8 kbar, кривая *7* измерена непосредственно после снятия давления

В то же время, как видно из рис. 2, при $P = 0$ увеличение дефицита кислорода для монокристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и повышение концентрации олова для $Nb_{1-x}Sn_xSe_2$ приводит к понижению T_c для обоих соединений. При этом обращает на себя внимание качественно подобный характер кривых $T_c(P)$, отмеченный наличием характерного излома в интервале давлений 2–3 kbar (при которых происходило изменение знака dT_c/dP для соединений $NbSe_2$ и $Nb_{1-x}Sn_xSe_2$ в случае приложения одноосного сжатия). В указанной области давлений происходит уменьшение барических производных dT_c/dP в 2.5–3 раза для обоих видов соединений (от 0.22 до 0.06 K/kbar для $Nb_{1-x}Sn_xSe_2$ и от 1.44 до 0.53–0.56 K/kbar для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$).

Традиционное использование для качественного анализа зависимостей $T_c(P)$ известной формулы Макмиллана [5] показывает, что в случае $NbSe_2$ компрессионное возрастание T_c может обусловливаться как увеличением температуры Дебая (т.е. изменением фононного спектра), с одной стороны, так и изменением плотности состояний на уровне Ферми – с другой:

$$T_c = \frac{\theta_D}{1.45}\exp\left[-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda-\mu^*(1+0.62\lambda)}\right], \qquad (1)$$

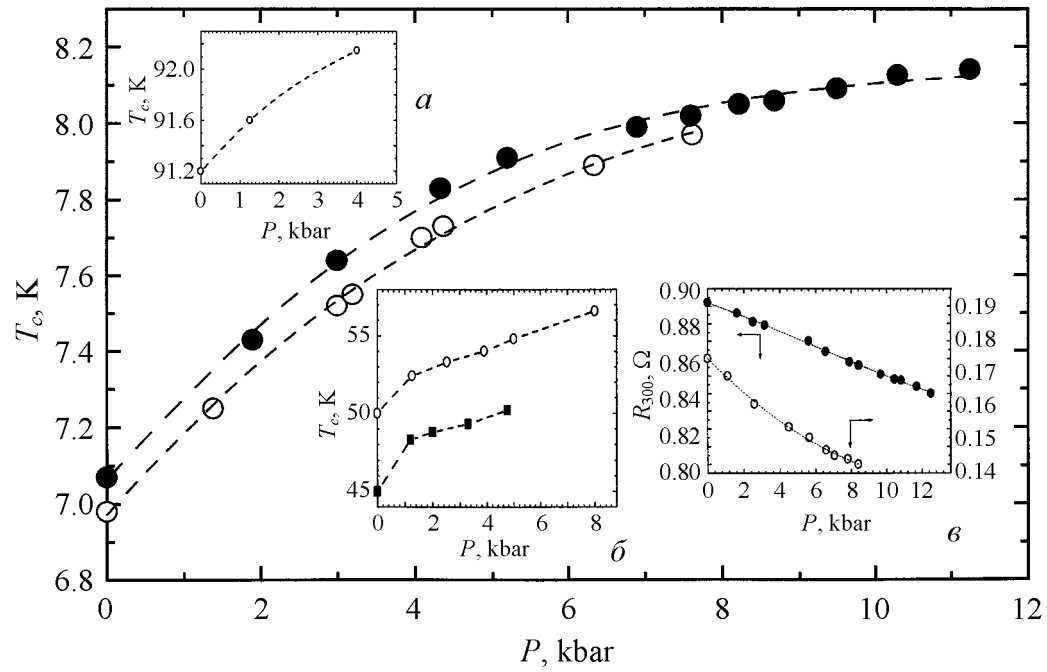


Рис. 2. Барические зависимости критической температуры монокристаллов $Nb_{1-x}Sn_xSe_2$ при $x = 0.1$ (•) и 0.15 (○). На вставке *а* представлена зависимость критической температуры от давления для кристалла $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с $\delta < 0.1$; на вставке *б* – зависимости критической температуры от давления для кристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с $\delta \approx 0.5$ (■) и $\delta \approx 0.45$ (○); на вставке *в* – зависимости $R_{300}(P)$ монокристаллов $Nb_{1-x}Sn_xSe_2$ при $x = 0.1$ (•) и 0.2 (○)

где θ_D – температура Дебая; μ^* – экранированный кулоновский псевдопотенциал, характеризующий отталкивание электронов; λ – константа электрон-фононного взаимодействия, которая, в свою очередь, зависит от параметров электронного и фононного спектров сверхпроводника:

$$\lambda = \frac{N(\varepsilon_F)\langle I^2(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\rangle}{M\theta_D^2}, \qquad (2)$$

где $N(\varepsilon_F)$ – плотность состояний на уровне Ферми, I – усредненный по поверхности Ферми матричный элемент электрон-фононного взаимодействия, M – масса иона.

Можно предположить, что введение тяжелой примеси олова приводит к понижению T_c, поскольку $\theta_D \sim M^{-1/2}$. Использование значений $\lambda = 0.81$ и $\mu^* = 0.1$ [6] дает оценочные величины $\theta_D = 175.5$ и $\theta_D = 177.8$ K для $x = 0.1$ и $x = 0.15$ соответственно. Однако следует отметить, что оценки величины изменения θ_D при относительно небольших давлениях 2–3 kbar дают значения, на порядок меньшие соответствующих значений dT_c/dP, полученных из эксперимента . Следовательно, изменение θ_D, по-видимому, не является решающим фактором, определяющим зависимость $T_c(P)$, и эволюция T_c в условиях гидростатического сжатия не может обусловливаться только «ужесточением»

фононного спектра, а, вероятно, в основном определяется изменением плотности состояний на уровне Ферми.

Принимая во внимание тот факт, что оба соединения имеют близкий параметр анизотропии и слоистую структуру, можно предположить, что изменение величины dT_c/dP является результатом наличия особенностей плотности состояний в спектре носителей заряда. Действительно, как известно из литературных данных, в низкоразмерных системах всегда существуют значительные плоские участки на ферми-поверхности, приводящие к появлению сингулярностей в функции состояний. В частности, для $NbSe_2$ в [1] было получено выражение для трехмерной плотности состояний

$$N(E) \sim 1/2\pi a\sqrt{4t^2 - (E - \varepsilon_0)^2}\ , \tag{3}$$

в котором учтено, что закон дисперсии электронов вдоль оси **c** в $NbSe_2$ соответствует взаимодействию лишь соседних слоев:

$$\varepsilon(p_z) = 2t\cos(ap_z)\,. \tag{4}$$

Из (3) видно, что в плотности состояний образуется «двуглавый» пик, ширина которого $4t$ определяется интегралом межслоевого перекрытия волновых функций t. В то же время численные расчеты электронной плотности состояний $N(E)$, проведенные в [7], показали, что уровень Ферми в $NbSe_2$ расположен вблизи острого пика. Следовательно, при увеличении интеграла перекрытия слоев, обусловленного давлением, плотность состояний на уровне Ферми может проходить через максимум.

Необходимо отметить, что при исследованиях высокотемпературных соединений важность роли сингулярностей в электронном спектре подчеркивалась еще на ранних этапах изучения [8] и в дальнейшем неоднократно подтверждалась экспериментально, в частности фотоэмиссионной спектроскопией и результатами измерения скачка теплоемкости [9]. Из теоретических работ следует отметить модель, рассмотренную в [10], где было показано, что для кристаллов с $T_c \approx 90$ K уровень Ферми лежит в долине между двумя пиками плотности состояний, которая на уровне Ферми $N(E_F)$ существенным образом зависит от анизотропии. Увеличение отношения $(a - b)/a$ вызывает рост расстояния между пиками плотности состояний и соответственно понижение $N(E_F)$ и T_c. Уменьшение же отношения $(a - b)/a$ приводит к сближению пиков плотности состояний, что вызывает рост $N(E_F)$ и T_c. Как отмечалось выше, такая закономерность изменения T_c наблюдалась экспериментально при исследовании влияния одноосного сжатия вдоль осей **a** и **b** на критическую температуру монокристаллов с $T_c \approx 90$ K [2]: при приложении нагрузки вдоль оси **a** критическая температура повышалась, а вдоль оси **b** она уменьшалась. При воздействии гидростатического давления величина отношения $(a - b)/a$ изменяется слабо, поскольку определяется только различием модулей сжатия вдоль осей **a** и **b**. Поэтому изменение критической

температуры стехиометрических образцов с $T_c \approx 90$ K при воздействии гидростатического давления относительно мало. Для кристаллов нестехиометрического состава с $T_c \approx 60$ K уровень Ферми сдвинут с середины зоны и расположен в стороне от сингулярности Ван Хова. Поэтому, если величина критической температуры в первую очередь определяется плотностью электронных состояний, то при воздействии гидростатического давления уровень Ферми должен смещаться в сторону пика плотности состояний.

В пользу последнего предположения свидетельствуют данные, показанные на рис. 3, на котором представлены диаграммы $T_c \sim \mathrm{dln}T_c/\mathrm{dln}V$ кристаллов с дефицитом кислорода $\delta \approx 0.5$ и $\delta \approx 0.45$ (соответственно *1*, *2*), а также образца состава, близкого к стехиометрическому $\delta \leq 0.1$ (*3*), рассчитанные с учетом объемных модулей (100 GPa при $\delta < 0.1$ и 115 GPa при $\delta > 0.1$ [11]). На зависимостях $\mathrm{dln}T_c/\mathrm{dln}V(T_c)$ для образцов нестехиометрического состава наблюдается излом, который может свидетельствовать о переходе из 60-градусной фазы в 90-градусную, различающиеся по величине $\mathrm{d}T_c/\mathrm{d}P$.

Таким образом, сопоставление результатов исследования влияния гидростатического давления на T_c слоистых соединений $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и $Nb_{1-x}Sn_xSe_2$ дает основание предположить, что особенности на зависимостях $T_c(P)$ являются следствием изменений в энергетическом спектре носителей. Это может быть обусловлено либо другой валентностью замещающего элемента, влияющего

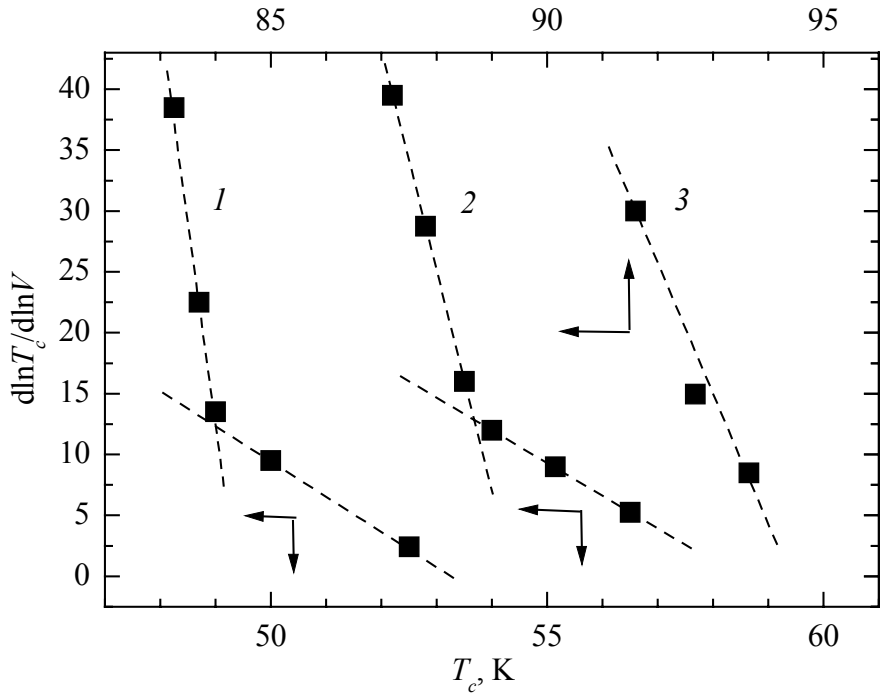


Рис. 3. Диаграммы $T_c \sim \mathrm{dln}T_c/\mathrm{dln}V$ кристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с дефицитом кислорода $\delta \approx 0.5$ (*1*) и $\delta \approx 0.45$ (*2*), а также образца состава, близкого к стехиометрическому $\delta \leq 0.1$ (*3*), рассчитанные с учетом объемных модулей (100 GPa при $x < 0.1$ и 115 GPa при $x > 0.1$ [11])

на плотность носителей, либо изменением параметров кристаллической решетки в результате понижения содержания кислорода, что, в свою очередь, влияет на электронный энергетический спектр.

Действительно, согласно рентгенографическим исследованиям, проведенным в [12], насыщение кислородом вызывает изменения параметров кристаллической решетки от a = 3.872 Å, b = 3.879 Å, c = 11.809 Å до a = 3.833 Å, b = 3.898 Å, c = 11.700 Å, т.е. увеличение орторомбического искажения. Это, в свою очередь, приводит к росту степени расщепления критической точки Ван Хова. Интересно отметить, что аналогичные особенности поведения барических производных $\mathrm{d}T_c/\mathrm{d}P$ в зависимости от изменения состава наблюдались в монокристаллах $NbSe_2$, интеркалированных дейтерием до 2 at.%, что приводило к росту $\mathrm{d}T_c/\mathrm{d}P$ в 2–3 раза по сравнению с чистым образцом [13].

Принимая во внимание указанные аналогии, а также учитывая результаты работ [1,10], в которых были рассмотрены модели, предполагающие наличие сингулярностей в электронном спектре двумерных решеток, можно предположить, что изменение состава в таких соединениях, по-видимому, может приводить к сдвигу уровня Ферми относительно особенностей плотности состояний.

Необходимо отметить, что все вышесказанное относится к так называемому «истинному» эффекту давления, обусловленному непосредственным сжатием образца. В работах [14,15] по исследованию влияния давления на транспортные свойства беспримесных образцов, а также в серии работ по изучению влияния давления на кислородное упорядочение в керамических соединениях с добавками Ca, Sr и различных редкоземельных элементов [16–20] было показано, что при определении $\mathrm{d}T_c/\mathrm{d}P$ следует различать два эффекта, связанных с уменьшением объема элементарной ячейки и перераспределением кислорода. С целью максимального уменьшения влияния перераспределения кислорода непосредственно после приложения давления нами проводилось быстрое (15–20 min) охлаждение камеры с образцом до температур, при которых отсутствуют релаксационные эффекты. Затем на отогреве производили измерение $R(T)$ до комнатных температур, после чего осуществляли измерения временных зависимостей. После этого производили повторные измерения $R(T)$ в цикле охлаждение–нагревание. Результаты измерений $T_c(P)$ и $\Delta T_c(P)$ для кристалла с дефицитом кислорода $\delta \approx 0.45$ приведены в таблице.

Величину T_c определяли по середине резистивного перехода в сверхпроводящее состояние на уровне $R = R_N/2$, где R_N – остаточное электросопротивление в нормальном состоянии. Ширину сверхпроводящих переходов ΔT_c получали как разность температур T_c^0 и T_c^f (начала и конца сверхпроводящего перехода), соответствующих значениям электросопротивления $0.95R_N$ и $0.05R_N$.

Таблица

Результаты измерений $T_c(P)$ и $\Delta T_c(P)$

P, kbar	До выдержки при $T = 300$ K		После выдержки при $T = 300$ K	
	T_c, K	ΔT_c, K	T_c, K	ΔT_c, K
0	50.6	2.4	50.6	2.4
1.26	52.4	2.4	52.5	2.7
2.53	53.0	2.8	53.0	2.9
3.90	54.0	2.9	54.1	3.2
5.00	54.8	3.2	54.8	3.4
8.00	56.6	3.5	56.7	4.1
После снятия давления	50.6	3.5	50.6	2.8
Трое суток после снятия давления	50.6	3.5	50.5	2.4

Как видно из результатов, представленных в таблице, критическая температура, определяемая по середине сверхпроводящего перехода, практически не зависит от времени выдержки образца при комнатной температуре, а определяется только величиной приложенного давления. В то же время ширина сверхпроводящего перехода возрастает при таких условиях и практически не меняется при измерениях, выполненных непосредственно после приложения–снятия давления, что, по-видимому, вызвано влиянием перераспределения кислорода. Это предположение подтверждается и результатами, полученными в [21,22], где было показано, что приложение гидростатического давления приводит к изменению ширины и формы (высоты ступенек) сверхпроводящего перехода кислороддефицитных образцов YBaCuO при фиксированной T_c, что может быть обусловлено перераспределением кислорода между фазами, характеризующимися различным содержанием кислорода и типом его упорядочения. Например, при увеличении давления часть кислорода из фазы с меньшей T_c мигрирует в фазу с большей критической температурой, а при уменьшении давления происходит обратное перераспределение. При этом оценка размеров кластеров $L_0 = (Dt)^{1/2}$ дает величину 30–300 Å, сопоставимую с расстоянием 50–400 Å, полученным из нейтронографических [23] и оптических [24] исследований, на котором реализуется упорядочение кислорода в монокристаллах с $\delta \approx 0.5$ при комнатной температуре.

В пользу данного предположения свидетельствуют и результаты измерений изотермической релаксации электросопротивления под действием гидростатического давления, из которых методом изменения наклона кривых и методом разрезов была определена энергия активации процесса, составившая величину $3 \cdot 10^3$ K. При этом следует отметить, что после выдержки образцов на протяжении 20 h при комнатной температуре величина энергии активации увеличилась до $12 \cdot 10^3$ K. Такая зависимость энергии активации от времени выдержки образца при фиксированной температуре свидетельствует о том, что энергия активации тоже является функцией распределения кислорода.

Выводы

В заключение необходимо еще раз отметить важность разделения эффекта непосредственного уменьшения объема элементарной ячейки и перераспределения кислорода в процессе приложения давления к образцам YBaCuO нестехиометрического состава. При этом барические зависимости критической температуры, определяемой по средине сверхпроводящего перехода, испытывают качественно схожее поведение с аналогичными зависимостями, полученными для монокристаллов диселенида ниобия с примесью олова. Учитывая слоистую структуру и близкий параметр анизотропии обоих соединений, а также принимая во внимание результаты работ по приложению одноосного давления [1,2] и теоретической модели [10], логично предположить, что характерные изломы в области малых давлений на зависимостях $T_c(P)$ обоих соединений могут быть обусловлены смещением уровня Ферми в сторону особенностей плотности состояний при воздействии гидростатического давления. Увеличение в несколько раз энергии активации процесса релаксации электросопротивления в случае отжига при комнатных температурах и выдержки под гидростатическим давлением может свидетельствовать о переходе к другому механизму упорядочения лабильной компоненты.

Работа поддержана ГФФИ Украины согласно договору ф7/394-2001.

1. *М.А. Оболенский, Х.Б. Чашка, В.И. Белецкий, В.М. Гвоздиков*, ФНТ **15**, 984 (1989).
2. *U. Welp, M. Grimsditch, S. Flesher, W. Nessler, J. Downey, G.W. Crabtree, J. Guimpel*, Phys. Rev. Lett. **69**, 2130 (1992).
3. *М.А. Оболенский, А.В. Бондаренко, М.О. Зубарева*, ФНТ **15**, 1152 (1989).
4. *Е.С. Ицкевич*, ПТЭ № 4, 148 (1963).
5. *W.L. McMillan*, Phys. Rev. **167**, 331 (1968).
6. *Х.Б. Чашка, В.И. Белецкий, М.А. Оболенский*, ФНТ **17**, 833 (1991).
7. *N.J. Dorant, B. Ricco, D.J. Titterton, G. Wexler*, J. Phys. **C11**, 685 (1978).
8. *P.A. Lee, N. Reed*, Phys. Rev. Lett. **58**, 2691 (1987).
9. *C.C. Tsuei, C.C. Chi, D.M. Newns, P.C. Pattnaik, M. Daumling*, Phys. Rev. Lett. **69**, 2134 (1992).
10. *V.M. Gvozdikov*, Physica **C235–240**, 2127 (1994).
11. *И.В. Александров, А.Ф. Гончаров, С.М. Стишов*, Письма в ЖЭТФ **47**, 357 (1988).
12. *А.В. Бондаренко, Б.И. Веркин, М.О. Зубарева, М.А. Оболенский*, Препринт ФТИНТ, Харьков (1988).
13. *Д.Д. Балла, А.В. Бондаренко, М.А. Оболенский, Х.Б. Чашка*, Тез. докл. II Всесоюзного симпозиума «Неоднородные электронные состояния», Новосибирск (1987), с. 68.
14. *J. Metzler, T. Weber, W.H. Fietz, K. Grube, H.A. Ludwig, T. Wolf, H. Wuhl*, Physica **C214**, 371 (1993).
15. *W.H. Fietz, R. Quenzel, K. Grube, J. Metzler, T. Weber, H.A. Ludwig*, Physica **C235**, 1786 (1994).

16. *В.И. Маркович, В.П. Дьяконов, Ф.А. Бойко, Г.Г. Левченко, И.М. Фита*, ФТТ **36**, 1672 (1994).
17. *В.П. Дьяконов, Г.Г. Левченко, В.И. Маркович, И.М. Фита, Н.А. Дорошенко*, ФТТ **37**, 2826 (1995).
18. *M. Baran, V.P. Dyakonov, L. Gladczuk, G.G. Levchenko, S. Piechota, H. Szymczak*, Physica **C241**, 383 (1995).
19. *М. Баран, Л. Гладчук, В.П. Дьяконов, В.И. Маркович, И.М. Фита, Г. Шимчак*, ФНТ **22**, 1360 (1996).
20. *В.П. Дьяконов, Л. Гладчук, Г.Г. Левченко, Г. Шимчак*, ФТТ **38**, 3283 (1996).
21. *M.A. Obolenskii, A.V. Bondarenko, R.V. Vovk, A.A. Prodan, D.D. Balla*, The materials of the second international conference «Materials science of high-temperature superconductivity», Kharkov (1995), p. 205.
22. *D.D. Balla, A.V. Bondarenko, R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Prodan*, Low Temp. Phys. **23**, 777 (1997).
23. *F. Heinmaa, H. Lütgemeier, S. Pecker, G. Krabbes, M. Buchgeister*, Appl. Magn. Reson. **3**, 689 (1992).
24. *K. Widder, A. Zibold, M. Merz, H.P. Geserich, A. Erb, G. Müller-Vogt*, Physica **C232**, 82 (1994).

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

SOME FEATURES OF COMPRESSION CHANGES IN SUPERCONDUCTING PROPERTIES OF QUASI-TWO-DIMENSIONAL COMPOUNDS BASED ON YTTRIUM AND NIOBIUM DISELENIDE OF DIFFERENT DEGREE OF DEVIATION FROM STOICHIOMETRY

The effect of high hydrostatic pressure up to 14 kbar on electrical resistance and critical temperature of stratified single crystals $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ and $Nb_{1-x}Sn_xSe_2$ with a different degree of deviation from stoichiometry has been investigated. Breaks on the dependences $T_c(P)$ come into question in terms of the presence of singularities in the electronic spectrum of two-dimensional lattice. Importance of differentiation between «veritable» effect of pressure and effect conditioned by the redistribution of oxygen is marked. It is shown that the activation energy of the relaxation process of electrical resistivity is the function of oxygen distribution.

Fig. 1. Temperature dependences of electrical resistivity of the crystal $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ with the deficit of oxygen $\delta \approx 0.5$ at pressures P, kbar: *1* – 0, *2* – 4.3, *3* – 6.4, *4* – at once after pressure relief. In the insert *a* superconducting transitions of single crystal are shown with $\delta < 0.1$, to the curves *1*, *2*, *3* pressures of 0, 1.25 and 4 kbar correspond. In the insert *б* superconducting transitions of single crystal are shown with $\delta \approx 0.45$, to the curves *1–6* pressures of 0; 1.26; 2.53; 3.9; 5 and 8 kbar correspond, the curve *7* is measured at once after pressure relief

Fig. 2. Baric dependences of critical temperature of single crystals $Nb_{1-x}Sn_xSe_2$ at $x = 0.1$ (•) and 0.15 (○). Insert *a*: dependence of critical temperature on pressure for the crystal $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ with $\delta < 0.1$; insert *б*: dependences of critical temperature on pressure for

the crystals $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ with $\delta \approx 0.5$ (■) and $\delta \approx 0.45$ (○); insert *в*: $R_{300}(P)$ dependences of single crystals $Nb_{1-x}Sn_xSe_2$ at $x = 0.1$ (•) and 0.2 (○)

Fig. 3. Diagrams of the $T_c \sim \mathrm{dln}T_c/\mathrm{dln}V$ for crystals $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ with the deficit of oxygen $\delta \approx 0.5$ and $\delta \approx 0.45$ (*1*, *2*), and for stoichiometric composition of $\delta \leq 0.1$ (*3*), calculated with bulk moduli taken into account (100 GPa at $x < 0.1$ and 115 GPa at $x > 0.1$ [11])

PACS: 73.61.–r, 78.30.Ly, 78.66.–w

В.Н. Варюхин, Т.А. Дьяченко, В.Д. Окунев, Н.Н. Пафомов,
А.Л. Плехов, Е.И. Шемченко

ВЛИЯНИЕ КЛАСТЕРОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ ПЛЕНОК *a*-C⟨N⟩

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

Статья поступила в редакцию 4 октября 2005 года

Изучены электрические и оптические свойства пленок аморфного углерода a-C⟨N⟩, полученных методом магнетронного распыления графита в атмосфере азота. Во всем исследуемом интервале температур T = 77–300 K электропроводность пленок имеет зависимость σ(T) вида lgσ ~ $T^{-1/2}$, что характерно для сред с гранулированной структурой. Показано, что металлическая проводимость может возникать в подобных системах без введения примесей металла. На основе данных по измерению термоэдс, проводимости и оптического поглощения сделан вывод о том, что гранулированная структура пленок обусловлена наличием в углеродной графитоподобной матрице кластеров с металлической проводимостью нанометрового размера, образующихся на основе γ-углерода, концентрация которых экспоненциально увеличивается с ростом температуры осаждения пленок.

Введение

В отличие от широко известных элементарных полупроводников в аморфном состоянии (*a*-Ge и *a*-Si) в аморфных углеродных пленках атомы углерода, относящиеся к той же четвертой группе периодической системы элементов, обладают уникальными возможностями образовывать различные аллотропные формы и структурные модификации. В зависимости от методов легирования и условий приготовления этих пленок возможно в широких пределах изменять в них относительное содержание 4, 3 и 2 координированных атомов углерода и соответственно физические свойства и области технического применения этих материалов. Отметим здесь и способность к кластеризации атомов углерода с одинаковым типом координации [1], в результате чего углеродные пленки нередко представляют собой неоднородные структуры, содержащие в аморфной среде кластеры с тетраэдрической структурой, формирующейся атомами углерода в sp^3-гибридизированных состояниях, или же кластеры из трехкоординированного углерода в sp^2-гибридных

состояниях (соответственно алмазоподобные или графитоподобные кластеры нанометровых размеров). Возможно также формирование фрагментов карбинов с углеродом в *sp*-состояниях, которые могут оказывать влияние на свойства пленок. Кроме этого, необходимо иметь в виду также возможность образования γ-углерода, обладающего металлической проводимостью [2].

При легировании пленок металлами возможно получение нанокомпозитных углеродных пленок, в которых система наноразмерных металлических кластеров встроена в углеродную матрицу [3]. Такие нанокомпозитные материалы представляют собой значительный интерес для физики и электроники наноструктур.

В последние годы все большее внимание уделяется изучению алмазоподобных пленок, легированных азотом. Здесь усилия исследователей сконцентрированы в основном в двух направлениях: получения сверхтвердого соединения β-C_3N_4, возможность синтеза которого была предсказана в [4], и синтеза тонкопленочных покрытий на основе аморфного нитрида углерода. Во втором случае осажденные в оптимальных условиях пленки имеют сравнительно высокую твердость и износоустойчивость [5,6]. Отметим также возможность изменения их электрических и оптических свойств в широких пределах в зависимости от концентрации вводимого в них азота [6]. В данной работе приведены результаты исследования электрических и оптических свойств аморфных пленок углерода, полученных в атмосфере азота при различных температурах подложки. Показано, что систему кластеров с металлической проводимостью в изолирующей матрице аморфного углерода можно создать без введения в его состав примесей металла.

Методика эксперимента

Алмазоподобные пленки *a*-C⟨N⟩ были получены методом ионно-плазменного распыления мишени из чистого графита в азотной плазме с помощью планарного магнетрона постоянного тока на модернизированной установке ВУП-5М. Температура роста, контролируемая термопарой хромель-алюмель, установленной непосредственно на подложке, изменялась от 20 до 450°C. Давление азота в рабочей камере было минимально необходимым для возникновения устойчивого и стабильного тлеющего разряда и составляло 75–100 mtorr. Известно, что при повышении концентрации азота (в нашем случае она составляла 100%) существенно увеличивается содержание sp^2-углеродных связей, и в атмосфере чистого азота растут преимущественно графитоподобные слои с низкой микротвердостью [7,8]. Расстояние от поверхности подложки до мишени (2.5–3 cm) не превышало длину свободного пробега ионов углерода для данного давления.

В качестве подложек использовали покровные стекла. Перед осаждением пленок каждая из них проходила многократную очистку в растворе синтетических моющих средств и в дистиллированной воде, а также в изопропиловом спирте и его парах. После установки подложек в рабочем объеме их

очищали в слабом тлеющем разряде не менее одного часа в атмосфере азота. Толщину пленок определяли оптическим методом с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4, она составляла 0.9–5.0 μm.

Измерения температурных зависимостей электропроводности и вольт-амперных характеристик (ВАХ) исследуемых пленок проводили с помощью головки, которая имела два прижимных зонда с расстоянием между ними ≈ 0.2 cm. Надежность контакта зондов с пленкой обеспечивали амортизирующие пружины. Зонды изготавливали из предварительно заточенной вольфрамовой проволоки. Измерительная головка, в свою очередь, являлась частью криостата, который охлаждался жидким азотом и позволял изменять температуру образцов в интервале 77–300 K.

Температуру образцов измеряли дифференциальной термопарой медь-константан, позволяющей определять температуру исследуемой пленки с большой точностью. Температурные зависимости проводимости измеряли при напряжениях, соответствующих линейным участкам ВАХ, и токах $I < 2$ μA, исключающих нагрев образцов. Малые токи, протекающие через исследуемый образец, в пределах 10^{-15}–10^{-7} A измеряли при помощи универсального вольтметра-электрометра В7-30. Измерения показали, что ВАХ образцов линейны во всем исследуемом диапазоне температур (рис. 1). Это свидетельствует об омических свойствах контактов между прижимными зондами и изучаемыми пленками независимо от величины удельного сопротивления и температуры.

Исследование спектров оптического пропускания (поглощения), содержащих важную информацию об электронной структуре образцов и их оптической однородности, проводили на спектрофотометре SP-700C.

Для определения типа носителей заряда измеряли термоэдс. Это позволило по электрической активности примесей и дефектов судить о конфигурации химических связей.

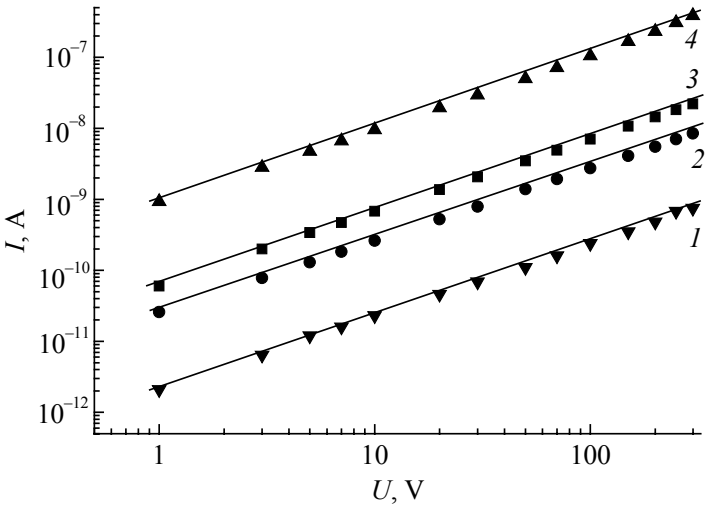


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики образцов при температурах роста пленок T_s, °C: *1* – 250, *2* – 350, *3* – 20, *4* – 450

Экспериментальные результаты и обсуждение

Электрические свойства. Как показали измерения, все образцы имели сильную зависимость сопротивления от температуры. Результаты обработки экспериментальных данных для исследуемых углеродных пленок в различных координатах, соответствующих наиболее распространенным механизмам электропроводности активационного типа, представлены на рис. 2. Увеличение номера образца соответствует повышению температуры роста. Из рисунка видно, что результаты измерений температурной зависимости удельной проводимости σ лучше всего (во всем исследуемом температурном интервале) описываются в координатах $\lg\sigma - T^{-1/2}$. С повышением температуры осаждения пленок при температурах измерений, близких к комнатной, наблюдаются рост проводимости на 4 порядка и уменьшение крутизны зависимостей $\sigma(T)$. Для всех образцов наблюдается линейная зависимость $\lg\sigma - T^{-1/2}$, которая соответствует так называемому закону $T^{-1/2}$, описывающемуся известной формулой

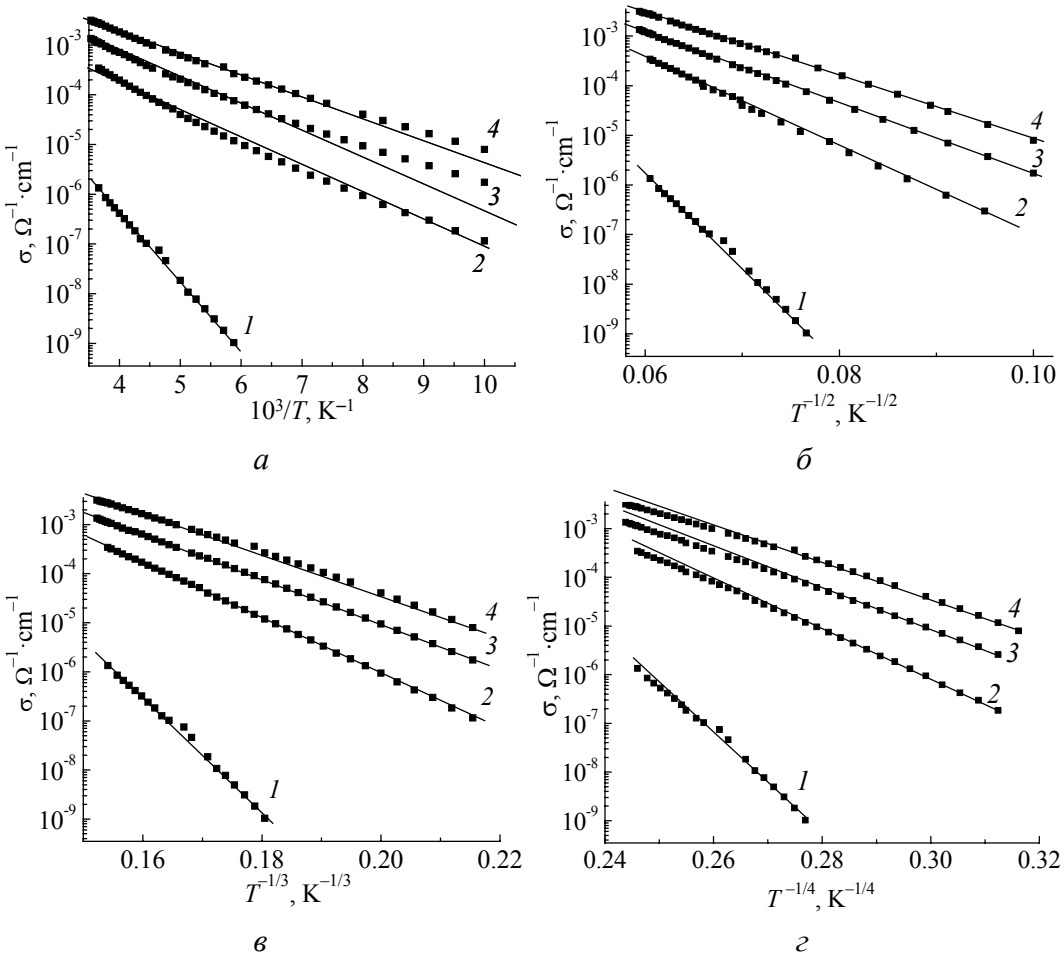


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности в координатах: *а* – $\lg\sigma \sim 10^3/T$, *б* – $\lg\sigma \sim T^{-1/2}$, *в* – $\lg\sigma \sim T^{-1/3}$, *г* – $\lg\sigma \sim T^{-1/4}$ при температурах роста пленок T_s, °C: *1* – 20, *2* – 250, *3* – 350, *4* – 450

$$\sigma \approx \exp\left[-\left(T_0 / T\right)^{1/2}\right]. \qquad (1)$$

Параметр T_0 вычисляется из наклона зависимости $\sigma(T)$ в координатах $\lg\sigma - T^{-1/2}$.

Наиболее известными механизмами, обусловливающими температурную зависимость $\sigma(T)$ в виде $\lg\sigma \sim T^{-1/2}$, являются: туннелирование электронов между малыми кластерами с металлической проводимостью в гранулированных средах [9]; механизм электропроводности, связанный с наличием кулоновской щели в спектре состояний систем с неупорядоченной структурой [10] и прыжковая проводимость в одномерных структурах [11,12]. Исследуемые пленки принадлежат к группе очень сложных в структурном плане систем, в которых одновременно возможна реализация различных типов атомного порядка: sp^1-, sp^2- и sp^3-электронных конфигураций. Фактически это приводит к сосуществованию в одних и тех же исследуемых объектах, наряду с двумерными графитообразными слоями с sp^2-связями и трехмерными образованиями с тетраэдрической (алмазоподобной) конфигурацией на основе sp^3-связей, одномерных цепочек, представляющих карбины. При наличии одномерных цепочек необходимо учитывать прыжковую проводимость в пространстве пониженной размерности. В общем случае [13] в режиме прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка в пространстве размерности v температурная зависимость сопротивления определяется известной формулой Мотта

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left[\left(T_0 / T\right)^{\xi}\right], \qquad (2)$$

где

$$\xi = 1/(v+1)\,. \qquad (3)$$

Из формулы (3) видно, что для одномерного случая (прыжковая проводимость с участием одномерных цепочек) $\xi = 1/2$. В двумерном случае $\xi = 1/3$, а в трехмерном $\xi = 1/4$. Однако условия синтеза исследуемых в данной работе образцов далеки (главным образом по температуре и давлению) от тех, которые необходимы для получения карбинов. Кроме этого, из литературы хорошо известно, что одномерная прыжковая проводимость в карбинах наблюдается при низких ($T < 40$ K) температурах [11,12] и не соответствует условиям наших экспериментов. Как видно из рис. 2, зависимость $\lg\sigma \sim T^{-1/2}$ наблюдается в интервале температур 77–300 K.

Температурная зависимость сопротивления вида (2), связанная с формированием кулоновской щели в плотности состояний (причем независимо от размерности пространства), может наблюдаться также лишь при весьма низких температурах. Численные оценки для случая чистого аморфного германия показали, что для него кулоновская щель может влиять на зависимость $\rho(T)$ при температурах ~ 1 K. Критические температуры порядка 20–30 K

для наблюдения этого эффекта считаются высокими и встречаются редко. Из известных экспериментальных работ, в которых обнаружено влияние кулоновской щели на низкотемпературную проводимость, можно выделить [14–16], где удалось реализовать высокую плотность глубоких примесных состояний. Это обстоятельство способствовало образованию необычайно большой кулоновской щели (до 25 meV), которая проявляется в низкотемпературных измерениях проводимости, вплоть до весьма высоких для данного механизма температур ~ 80 K. Поэтому ясно, что в нашей ситуации кулоновская щель, если она и существует, должна наблюдаться в области низких температур, при которых она не замывается тепловыми возбуждениями. При более высоких температурах кулоновская щель не влияет на характер температурной зависимости проводимости.

Наши измерения проведены от азотной температуры до комнатной, и в этом диапазоне для всех исследуемых пленок кривые $\sigma(T)$ соответствуют закону $T^{-1/2}$. Очевидно, что при столь высоких температурах кулоновская щель не может влиять на зависимость $\sigma(T)$. В связи с этим остается единственная возможность для интерпретации результатов, представленных на рис. 2. Известно, что для различных гранулированных систем, представляющих собой композитный материал, состоящий из системы проводящих гранул, внедренных в менее проводящую матрицу, закон $T^{-1/2}$ выполняется в широком диапазоне температур – от гелиевых и вплоть до комнатной [17]. Теоретические оценки, проведенные в [9], подтверждают такую возможность.

Термоэдс. Для неупорядоченных систем, а к материалам с аморфной структурой это относится в первую очередь, знак термоэдс является единственным надежным критерием при определении типа носителей заряда [13]. Измерения термоэдс показали, что исследуемые аморфные пленки имеют ярко выраженный дырочный тип проводимости. При этом величина термоэдс η существенно меняется с повышением температуры роста, определяющей и величину электропроводности образцов.

При анализе результатов всегда представляет интерес связь между η и σ, зависящая от механизма переноса носителей заряда. Для неоднородных систем типа материалов с гранулированной структурой решения задачи о связи между величиной электропроводности и величиной термоэдс пока нет. Однако известно, что для однородных полупроводников с совершенной кристаллической структурой величина термоэдс, определяющаяся длиной свободного пробега и действующими механизмами рассеяния носителей заряда, дается выражением [18]:

$$\eta = \frac{k}{e}\left(\varphi(\zeta) + \ln\frac{2(2\pi m^* kT)^{3/2}}{ph^3}\right), \tag{4}$$

где φ – сложная функция $\zeta = \left(6\rho_I / \rho_L\right)^{1/2}$, а ρ_I и ρ_L – удельные сопротивления, обусловленные рассеянием соответственно на примесях и на колебани-

ях решетки; p – концентрация дырок; m^* – эффективная масса; k – постоянная Больцмана; h – постоянная Планка. В упрощенном случае [19]:

$$\eta = \frac{k}{e}\left(2 + \ln\frac{2\left(2\pi m^* kT\right)^{3/2}}{ph^3}\right). \qquad (5)$$

Если считать, что подвижность носителей заряда не зависит от их концентрации, то величина термоэдс логарифмически уменьшается с ростом удельной электропроводности образцов. Экспериментальная зависимость η от σ согласуется с (5), как это видно на рис. 3, причем абсолютные значения η соответствуют величинам, свойственным классическим полупроводникам.

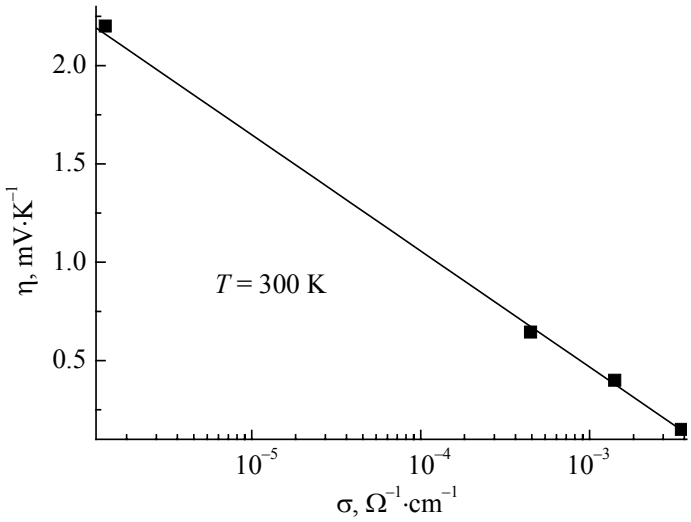


Рис. 3. Связь между термоэдс и электропроводностью

Поскольку технология выращивания пленок исключала появление в заметных количествах неконтролируемых примесей, наиболее вероятным источником дырочной проводимости был азот, растворимость которого в пленках повышается с ростом температуры осаждения. Если рассматривать все три возможные конфигурации связей, то, в принципе, дырочная проводимость возможна во всех случаях, однако необходимо учитывать, что она должна быть велика и превышать минимум металлической проводимости. В этом случае образование дырочного металла с участием одномерных цепочек с *sp*-связями, учитывая их высокую склонность к локализации носителей заряда, следует считать невероятным (карбины относятся к диэлектрикам с высоким сопротивлением материала [11,12]). Вхождение атомов трехвалентного азота в алмазоподобные кластеры с тетраэдрической (sp^3) конфигурацией связей представляет собой классическую схему образования дырок в полупроводниках с алмазоподобной структурой, однако металлическая проводимость при обычных условиях вряд ли может быть реализована. Учитывая накопленный опыт по изучению электропроводности графитоподобных материалов, вполне вероятной причиной дырочной проводимости исследуемых пленок можно было бы счи-

тать малые CN-кластеры с sp^2-гибридизацией химических связей. При этом не исключается формирование кластеров, по составу близких к C_3N_4. Фазовая диаграмма данного химического соединения неизвестна, однако Si_3N_4 с аналогичной структурой образуется при $T > 1300°C$, а для C_3N_4 эта температура должна быть еще выше. Ясно, что рост сплошной пленки при обычных условиях из-за сложностей в образовании указанного соединения невозможен, но это не исключает формирования малых кластеров данного состава. Следует иметь в виду, что образование химического соединения в процессе роста пленок может сильно зависеть от технологии их осаждения: наличие сильно ионизированных атомов при катодном, магнетронном или лазерном распылении мишеней облегчает образование ковалентных связей и может существенно понизить критическую температуру для формирования соответствующих химических соединений. Основная аморфная матрица с малой концентрацией азота и смесью структурных единиц с sp^1-, sp^2- и sp^3-конфигурациями связей при этом остается в диэлектрическом состоянии. Однако, наряду с описанной возможностью формирования малых CN_x-кластеров, которую можно оспорить, следует также иметь в виду, что химические соединения углерода с азотом с металлической проводимостью не известны.

Наиболее вероятной ее природой в исследуемых пленках мы считаем образование (под влиянием азота) малых кластеров на основе γ-углерода [2]. Возникновение металлической проводимости в аморфных веществах с алмазоподобной структурой под влиянием примесей хорошо изучено. Изменение локальной структуры при этом происходит с увеличением координационного числа от 4 до 12 [20,21]. Высокие концентрации азота в кластерах при этом не обязательны.

Определение концентрации металлической фазы. Наиболее сложной задачей являлось определение концентрации металлической фазы в исследуемых образцах при отсутствии не только эталона, но и надежных данных о структуре кластеров с металлической проводимостью и основной диэлектрической матрицы. Эту проблему удалось решить, используя концепцию Мотта о величине минимальной металлической проводимости для неупорядоченных систем, которая определяется известной формулой [13,22]:

$$\sigma_{\min} = \frac{\pi e^2}{4z\hbar a}\left[\frac{B}{V_0}\right]_{\mathrm{cr}}^2, \tag{6}$$

где z – координационное число, a – расстояние между примесными центрами, V_0 – амплитуда случайного потенциала, B – ширина зоны. Для наших пленок $\sigma_{\min}$ должно быть порядка 300 $\Omega^{-1}\cdot\mathrm{cm}^{-1}$. Средняя величина удельной электропроводности исследуемых пленок на 5–10 порядков меньше ожидаемого значения $\sigma_{\min}$.

Поскольку прыжковая проводимость, обусловленная туннелированием носителей заряда между отдельными локализованными состояниями с участием

фононов, и механизмы, связанные с инжекцией носителей заряда в диэлектрик (включая токи, ограниченные пространственным зарядом), для исследуемых пленок не наблюдались, в соответствии с представленными результатами наиболее вероятным механизмом электропроводности является туннелирование между кластерами с металлической проводимостью. Определяя величину сопротивления пленок, связанного с туннелированием носителей заряда между кластерами на основе простейшей модели строения пленок [23], в которой кластеры с одинаковым линейным размером D и толщиной γ формируют правильную решетку, для удельного сопротивления пленок можно записать

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{d}{d_0}\right), \tag{7}$$

где d – среднее расстояние между металлическими кластерами,

$$d = D\left[\left(\frac{1}{\gamma}C_m\right)^{-1/3} - 1\right], \tag{8}$$

в этом случае выражение для удельного сопротивления принимает вид

$$\rho = \rho_0 \exp\left\{\frac{D}{d_0}\left[\left(\frac{1}{\gamma}C_m\right)^{-1/3} - 1\right]\right\}. \tag{9}$$

Очевидно, что значения C_m существенно ниже порога протекания и металлическая проводимость в исследуемых образцах реализуется лишь в малых кластерах. Концентрацию металлической фазы можно определить, используя значения $\sigma_{\min}$, критической концентрации металлической фазы (порог протекания) для тонкопленочных систем и данные по электропроводности пленок. Величина σ, близкая к $\sigma_{\min}$, в этих системах возможна вблизи порога протекания $C_m^{\mathrm{cr}} = 0.5$. Сдвиг порога перколяции для напыленных гранулированных систем к значениям $C_m = 0.5$–0.6 хорошо известен и свойствен двумерным объектам [10,24].

Таким образом, для зависимости σ от среднего расстояния между кластерами d можно записать

$$\sigma_i = \sigma_0 \exp\left\{-\frac{D}{d_0}\left[\left(2C_m^i\right)^{-1/3} - 1\right]\right\}, \tag{10}$$

где $i = 1, 2, 3, 4$. Предполагая, что туннельный механизм является единственным механизмом электропроводности, описывающимся для каждого из образцов с различными T_s во всем исследуемом температурном интервале формулой (10), и используя экспериментальные значения σ при $T = 277$ K, мы получили систему уравнений

$$\left(C_m^i\right)^{-1/3} - \left(C_m^j\right)^{-1/3} = \ln\left(\sigma_j / \sigma_i\right) d_0 / Db^{-1/3}, \tag{11}$$

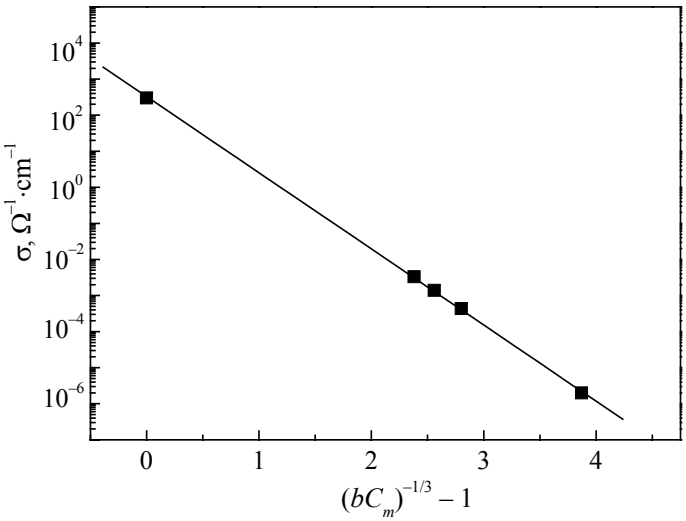


Рис. 4. Экспоненциальная зависимость электропроводности пленок от среднего расстояния между кластерами с металлической проводимостью

где $b = 1/\gamma$. После этого графически, с использованием рис. 4, на котором представлена зависимость электропроводности от среднего расстояния между кластерами, определяли значения концентрации металлической фазы $C_m^{i,j}$. Величина $1/\gamma = b = 2$ (фактически она означает, что рассматривается туннелирование между плоскими кластерами, у которых толщина вдвое меньше двух других линейных размеров) была выбрана из условия, что при $d = 0$ (на пороге протекания) для тонких пленок $C_m^{\mathrm{cr}} = 0.5$. В качестве значения σ при $d = 0$ была взята расчетная величина $\sigma_{\min} = 300\ \Omega^{-1}\cdot\mathrm{cm}^{-1}$. Фактически при построении прямой на рис. 4 в координатах $\lg\sigma$–$((bC_m)^{-1/3} - 1)$ были совмещены туннельное и перколяционное приближения в описании электропроводности. Наилучшее соответствие с экспериментальными данными получается, если допустить, что $D/d_0 = 6$. Значения концентраций металлической фазы приведены в таблице.

Таблица

Зависимость концентрации металлической фазы и электропроводности пленок от температуры роста

T_s, °C	σ, $\Omega^{-1}\cdot\mathrm{cm}^{-1}$	C_m, %	$C_{\mathrm{I}}(sp^2)$, %	$C_{\mathrm{II}}(sp^3)$, %
20	$2\cdot10^{-6}$	0.83	–	–
250	$4\cdot10^{-4}$	1.8	14	84.2
350	$1.4\cdot10^{-3}$	2.2	36	61.8
450	$3.3\cdot10^{-3}$	2.6	54	43.4

Оптические спектры. Об электронной структуре алмазоподобных пленок можно судить по оптическим спектрам. Первичная информация, связанная с изучением спектров оптического пропускания, представлена на рис. 5,*а*. Из него видно, что на данных кривых трудно выделить критические значения энергий кванта $\hbar\omega$, при которых качественно меняется зависимость $t = t(\hbar\omega)$,

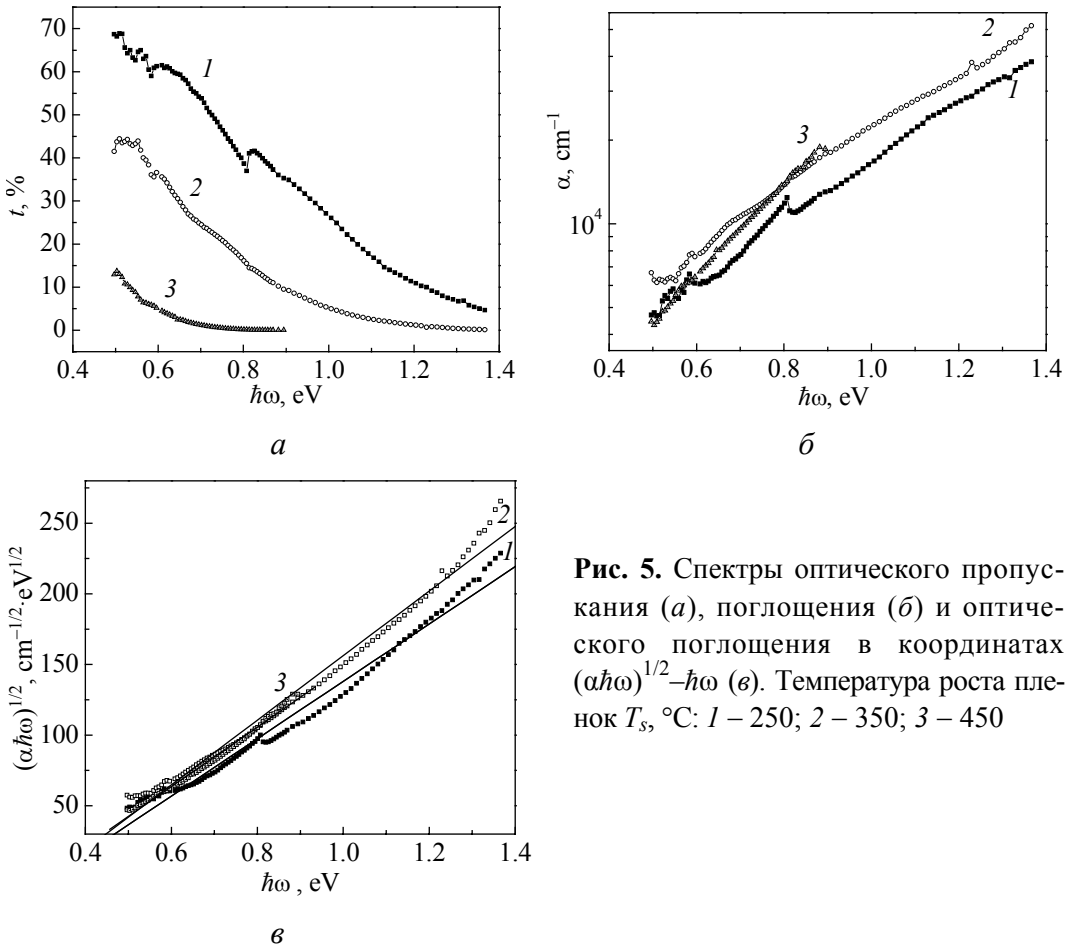


Рис. 5. Спектры оптического пропускания (*а*), поглощения (*б*) и оптического поглощения в координатах $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$–$\hbar\omega$ (*в*). Температура роста пленок T_s, °C: *1* – 250; *2* – 350; *3* – 450

т.е. край оптического поглощения является сильно размытым и это затрудняет определение оптической ширины запрещенной зоны. В спектрах (при $\hbar\omega$ = 0.5, 0.6 и 0.8 eV) имеются особенности, которые скорее всего связаны с возбуждением дипольной моды вынужденных плазменных колебаний в частицах с металлической проводимостью, т.е. с возбуждением поверхностных плазмонов и с поглощением электромагнитного излучения поверхностными плазменными колебаниями электронного газа в металлических кластерах с геометрическими размерами, много меньшими длины волны инициирующего поглощение излучения [3,25–28].

Анализ результатов показал, что наилучшим приближением для описания зависимости $t = t(\hbar\omega)$ в коротковолновой области, где решающую роль в оптическом поглощении играют межзонные оптические переходы, является экспоненциальное приближение

$$t = t_0 \exp\left(-\beta\hbar\omega\right). \tag{12}$$

Особенно это касается толстых пленок (кривая *3* на рис. 5,*а*). Наиболее вероятной причиной наблюдающейся зависимости t от $\hbar\omega$ мы считаем урбаховскую форму кривых оптического поглощения, обусловленных наличием неоднородностей [20,29–31]. Это подтверждается видом спектров пропуска-

ния, на которых отсутствуют периодические изменения t с изменением $\hbar\omega$ (интерференционная картина, характерная для оптически однородных сред). Даже сглаженная интерференционная картина в спектрах пропускания представляет собой надежное свидетельство пространственной геометрической неоднородности [3], а для углеродных пленок, как правило, связывается с металлическими нанокластерами, встроенными в диэлектрическую матрицу [3,27,28].

На рис. 5,*б* представлены спектры оптического поглощения для пленок, напыленных на стеклянные подложки при разной температуре: 250, 350, 450°C. Значения коэффициента поглощения изменялись в пределах от $4\cdot10^3$ до $5\cdot10^4$ cm^{-1} в интервале 0.5–1.4 eV. Форма края поглощения действительно близка к урбаховской: $\lg\sigma \sim \hbar\omega$, что свойственно оптически неоднородным средам, указывая в первую очередь на наличие кластеров с металлической проводимостью в диэлектрической матрице.

В спектрах образцов, осажденных при T_s = 250°C и T_s = 350°C, в интервале энергий 0.5–0.9 eV имеются особенности, соответствующие отклонению от монотонности в спектрах пропускания, где спектры отклоняются от урбаховских, что можно связать с поверхностными плазмонами в кластерах с металлической проводимостью. Судя по наличию на кривых нескольких максимумов поглощения, можно говорить о трех типах кластеров, различающихся концентрацией свободных дырок.

Для пленки, осажденной при T_s = 450°C, наблюдается более крутой спектр оптического поглощения, и спектральный вес смещается в сторону высоких энергий. Можно предположить, что здесь начинается изменение структуры основной матрицы, которая в первом приближении (с учетом малой концентрации кластеров) определяет вид оптических спектров.

Для сильно неоднородных систем природа урбаховской формы кривых $\alpha(\hbar\omega)$ (в частности, при наличии кластеров с металлической проводимостью в диэлектрической среде) обусловлена наличием встроенных электрических полей в объеме пленок, связанных с неоднородностями по составу или структуре [20,29–31]. В результате спектральная зависимость коэффициента поглощения приобретает урбаховскую форму:

$$\alpha(\hbar\omega) = \alpha_0 \exp(\Gamma\hbar\omega). \tag{13}$$

В этом случае, особенно для толстых пленок, в которых урбаховский край поглощения может наблюдаться при малых энергиях кванта $\hbar\omega$, когда $\Gamma\hbar\omega < 1$, спектры оптического поглощения можно представить в виде

$$\alpha(\hbar\omega) = \alpha_0 (1 + \Gamma\hbar\omega). \tag{14}$$

Таким образом, спектры оптического пропускания $t = t(\hbar\omega)$ можно аппроксимировать экспоненциальной зависимостью t от $\hbar\omega$:

$$t = I / I_0 = f(R)\exp(-\alpha l) = f(R)\exp[-\alpha_0 l(1 + \Gamma\hbar\omega)], \tag{15}$$

где $f(R)$ – функция, зависящая от коэффициента отражения, l – толщина пленки. Дальнейший анализ показал, что спектры оптического поглощения (рис. 5,*б*) действительно имеют форму, близкую к урбаховской. Коэффициент $\Gamma = d(\ln\alpha)/d(\hbar\omega)$ в формуле (13) составляет 2.4 ± 0.2 eV^{-1} для образцов с T_s = 250, 350°C, что близко к значениям параметра Γ для аморфных пленок $CdGeAs^2\langle Fe\rangle$ (2.9 и 1.6 eV^{-1} для разных концентраций Fe), которые содержали в диэлектрической матрице с алмазоподобной структурой кластеры с металлической проводимостью. Для пленки с T_s = 450°C величина Γ = 3.7 eV^{-1}. Для нелегированных аморфных полупроводников значение Γ существенно выше и находится в пределах 15–22 eV^{-1} [13]. При найденных значениях Γ приближенные формулы (14), (15) справедливы лишь для толстых пленок, в которых спектр пропускания сосредоточен в длинноволновой области (кривая *3* на рис. 5,*б*).

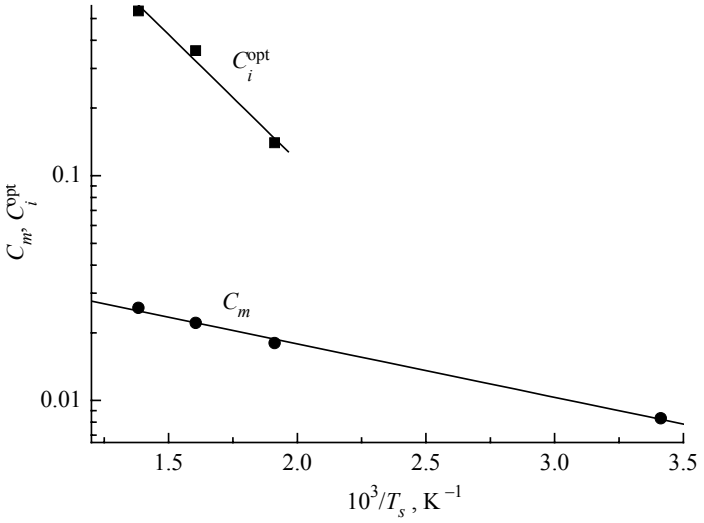


Рис. 6. Зависимость концентрации графитоподобной фазы C_i^{opt} и концентрации кластеров с металлической проводимостью C_m от температуры роста пленок T_s

Ценную информацию об углеродных пленках представляет величина оптической ширины запрещенной зоны [3], которая относится к числу важнейших характеристик аморфных полупроводников и диэлектриков. Известно, что в зависимости от структуры материала величина E_{opt} может лежать в пределах 0.5–5 eV, что соответствует двум предельным случаям – графиту и алмазу [32,33]. Чем больше в аморфном углероде графитоподобной фазы, тем у́же запрещенная зона E_{opt}.

Для определения оптической ширины запрещенной зоны образцов с неупорядоченной структурой нередко используют формулу Тауца

$$\alpha = G\frac{\left(\hbar\omega - E_{g0}\right)^2}{\hbar\omega}, \qquad (16)$$

где E_{g0} – оптическая ширина запрещенной зоны, G – постоянная. Построив кривые для разных температур подложек в координатах $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ от $\hbar\omega$ и ап-

проксимируя полученную зависимость к $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = 0$, получаем для всех кривых $E_{g0} \cong 0.3$ eV.

Между параметрами материала и постоянной G существует простая связь [13]:

$$G = \frac{4\pi\sigma_{\min}}{n_0 c \delta E}, \tag{17}$$

где $\sigma_{\min}$ – минимальная металлическая проводимость, n_0 – показатель преломления, δE – ширина зоны локализованных состояний, c – скорость света. Величина G является одной из фундаментальных характеристик веществ с неупорядоченной структурой и мало зависит от конкретного материала, составляя величину порядка $(4–8)\cdot10^5$ cm^{-1} [13]. В соответствии с зависимостью $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ от $\hbar\omega$, представленной на рис. 5,*в*, для исследуемых пленок $G = (5.3–6.8)\cdot10^4$ cm^{-1}, что на порядок меньше ожидаемых значений. Причина этого связана, очевидно, с влиянием кластеров с металлической проводимостью на пороговые значения $\hbar\omega$ для межзонных оптических переходов. И лишь в области предельных значений $\hbar\omega$ для наших образцов ($\hbar\omega > 1.3$ eV), где кластеры оказывают уже незначительное влияние на наклон зависимости $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ от $\hbar\omega$ и по отсечке можно с достаточно большой уверенностью определить ширину оптической щели, значения G превышают 10^5 cm^{-1}. Например, для пленки с $T_s = 350$°C величина $G = 3.5\cdot10^5$ cm^{-1}. Однако и при максимальном наклоне кривых E_{g0} не превышает 1 eV, изменяясь в пределах 0.72–0.96 eV, что оказывается существенно ниже возможных значений оптической ширины запрещенной зоны для алмазоподобных пленок. Это является прямым подтверждением того, что основная матрица, определяющая оптические свойства пленок, графитоподобна. Несмотря на относительно малую концентрацию кластеров с металлической проводимостью (< 3%), они не только играют определяющую роль в электрических свойствах при низких температурах, но и оказывают решающее влияние на форму спектров, делая ее урбаховской и существенно снижая пороговую энергию для межзонных оптических переходов.

Важным свидетельством оптической неоднородности является связь значений α с температурой роста пленок в различных интервалах $\hbar\omega$. Из данных по электропроводности было видно, что пленки являются сильно неоднородными и представляют собой гранулированную среду, т.е. систему металлических кластеров в диэлектрической матрице. Мы видим аналогичную тенденцию в увеличении коэффициента поглощения, а следовательно, и оптической проводимости σ_{opt} с повышением температуры роста. Однако отчетливо такая связь выявляется лишь в коротковолновой ($\hbar\omega > 0.8$ eV) области спектра. Нетрудно видеть, что изменения α (и σ_{opt}) с повышением T_s существенно меньше по сравнению с изменениями проводимости на постоянном токе. Отсюда ясно, что не весь объем пленки дает равный вклад в оп-

тическую проводимость, и в случае неоднородной среды можно говорить о разной активности ее составляющих при участии в оптических переходах.

Считая, что коэффициент поглощения α представляет собой сумму оптически активной компоненты $\alpha_i^{\mathrm{opt}}(T_s)$ и неактивной составляющей α_i^{nact}, можем записать

$$\alpha = \alpha_i^{\mathrm{nact}} + \alpha_i^{\mathrm{opt}}(T_s). \tag{18}$$

С учетом соотношения между величинами α и электропроводностью на постоянном токе для различных образцов были вычислены их значения $\alpha_i^{\mathrm{opt}}(T_s)$. При этом предполагалось, что справедлива формула

$$\alpha = 4\pi\sigma(\omega)/n_0 c \tag{19}$$

(где n_0 – показатель преломления, c – скорость света) и выполняется соотношение

$$\sigma_i/\sigma_j = \alpha_i/\alpha_j, \tag{20}$$

где индексы i, j относятся к разным структурным состояниям образцов, которые в данном случае изменяются с изменением температуры осаждения пленок. Оказалось, что значение $\alpha_i^{\mathrm{opt}}(T_s)$, измеренное при $\hbar\omega$ = 1.0 eV и пропорциональное доле объема, участвующей в оптических переходах C_i^{opt}, увеличивается с повышением температуры роста в интервале T_s = 250–450°C от 14 до 55%. В предположении, что величины C_i^{opt} и C_m экспоненциально растут с повышением T_s ($C_i^{\mathrm{opt}} = C_i^0 \exp(-T^*/T_s)$ и $C_m = C_m^0 \exp(-T^{**}/T_s)$), были построены соответствующие зависимости, приведенные на рис. 6. Из него видно (кривая *1*), что концентрация металлической фазы действительно экспоненциально увеличивается (от $8.8\cdot10^{-3}$ до $2.8\cdot10^{-2}$) с повышением температуры роста. Значения C_i^{opt} также соответствуют экспоненциальной зависимости.

Учитывая то, что оптические спектры получены при $\hbar\omega$ < 1.4 eV, т.е. в диапазоне, где отсутствует поглощение, связанное с алмазоподобной структурой, значения C_i^{opt} следует отнести к концентрации графитоподобной фазы с sp^2-конфигурацией связей. Необходимо отметить, что, несмотря на существенное увеличение концентрации последней с ростом T_s, доля объема с алмазоподобной структурой остается достаточно велика даже при высоких температурах роста. При T_s = 450°C она составляет около 43%, определяя величину удельного сопротивления матрицы.

Из данных, представленных на рис. 6, видно, что с повышением температуры осаждения концентрация графитообразной фазы в основной матрице увеличивается значительно быстрее по сравнению с концентрацией метал-

лических кластеров, образованных под воздействием вводимого в пленки азота. Однако концентрация образующихся кластеров малого размера остается низкой, и они занимают не более нескольких процентов объема пленок.

Авторы признательны З.А. Самойленко и Е.И. Пушенко за рентгеноструктурные исследования пленок.

1. *В.И. Иванов-Омский, А.В. Толмачев, С.Г. Ястребов*, ФТП **32**, 227 (2001).
2. *Л.С. Палатник, М.Б. Гусева, В.Г. Бабаев, Н.Ф. Савченко, И.И. Фалько*, ЖЭТФ **87**, 914 (1984).
3. *В.И. Иванов-Омский, И.Н. Криворотов, С.Г. Ястребов*, ЖТФ **65**, № 9, 121 (1995).
4. *A.Y. Liu, M.L. Cohen*, Science **245**, 841 (1989).
5. *H. Sjöström, S. Stafström, M. Boman, J.-E. Sundgren*, Phys. Rev. Lett. **75**, 1336 (1995).
6. *Е.И. Шемченко, Р.В. Шалаев, Е.Г. Пашинская*, ФТВД **11**, № 2, 83 (2001).
7. *S.E. Rodil, A.C. Ferrari, J. Robertson, W.I. Milne*, J. Appl. Phys. **89**, 5425 (2001).
8. *J. Hu, P.Yang, C.M. Lieber*, Phys. Rev. **B57**, 3185 (1998).
9. *Е.З. Мейлихов*, ЖЭТФ **115**, 1484 (1999).
10. *Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос*, Электронные свойства легированных полупроводников, Наука, Москва (1979).
11. *С.В. Демишев, А.А. Пронин, В.В. Глушков, Н.Е. Случанко, Н.А. Самарин, М.В. Кондрин, А.Г. Ляпин, В.В. Бражкин, Т.Д. Варфоломеева, С.В. Попова*, ЖЭТФ **122**, 140 (2002).
12. *С.В. Демишев, А.А. Пронин, В.В. Глушков, Н.Е. Случанко, Н.А. Самарин, М.В. Кондрин, А.Г. Ляпин, В.В. Бражкин, Т.Д. Варфоломеева, С.В. Попова*, Письма в ЖЭТФ **78**, 984 (2003).
13. *Н. Мотт, Э. Дэвис*, Электронные процессы в некристаллических веществах, Мир, Москва (1982).
14. *А.В. Двуреченский, И.А. Рязанцев, В.Н. Дравин, А.И. Якимов*, Письма в ЖЭТФ **43**, 46 (1986).
15. *А.В. Двуреченский, А.И. Якимов*, ЖЭТФ **95**, 159 (1989).
16. *В.Д. Окунев, Н.Н. Пафомов*, ФТП **24**, 2064 (1990).
17. *C.J. Adkins*, J. Phys.: Condens. Matter **1**, 1253 (1989).
18. *А.И. Ансельм, В.И. Клячкин*, ЖЭТФ **22**, 297 (1952).
19. *П.И. Баранский, В.П. Клочков, И.В. Потыкевич*, Полупроводниковая электроника, Наукова думка, Киев (1975).
20. *В.Д. Окунев*, ФТТ **34**, 1263 (1992).
21. *В.Д. Окунев, З.А. Самойленко*, Письма в ЖЭТФ **53**, 42 (1991).
22. *Н.Ф. Мотт*, Переходы металл–изолятор, Наука, Москва (1979).
23. *В.Д. Окунев, Н.Н. Пафомов, Б.И. Перекрестов, В.М. Свистунов*, ФНТ **22**, 659 (1996).
24. *А.Б. Ханикаев, А.Б. Грановский, Ж.-П. Клерк*, ФТТ **44**, 1537 (2002).
25. *Ю.И. Петров*, Физика малых частиц, Наука, Москва (1982).
26. *U. Kreibig*, J. Phys. **F4**, 999 (1974).

27. *Э.А. Сморгонская, Т.К. Звонарева, Е.И. Иванова, И.И. Новак, В.И. Иванов-Омский*, ФТТ **45**, 1579 (2003).
28. *H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig*, Phys. Rev. **B48**, 18178 (1993).
29. *В.Л. Бонч-Бруевич*, УФН **140**, 583 (1983).
30. *D. Redfield*, Solid State Commun. **44**, 1347 (1982).
31. *M. Silver, L. Pautmeier, H. Bässler*, Solid State Commun. **72**, 177 (1989).
32. *F.W. Smith*, J. Appl. Phys. **55**, 764 (1984).
33. *K. Muik, D.K. Basa, F.W. Smith, R. Goderman*, Phys. Rev. **B35**, 8089 (1987).

V.N. Varyukhin, T.A. Dyachenko, V.D. Okunev, N.N. Pafomov, A.L. Plekhov, E.I. Shemchenko

INFLUENCE OF CLUSTERS WITH METALLIC CONDUCTIVITY ON ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF AMORPHOUS *a*-C⟨N⟩ THIN FILMS

The electrical and optical properties of the amorphous *a*-C⟨N⟩ carbon films prepared by magnetron sputtering of graphite in nitrogen atmosphere have been investigated. The conductivity of these films is typical of granular structure media and has a functional dependence $\lg\sigma - T^{-1/2}$ in the temperature range T = 77–300 K. It has been shown that metallic conductivity may appear in these systems without doping of metallic impurities. On the basis of thermal electromotive force, conductivity and optical absorption measurements it has been concluded that film granular structure is caused by the existence of nanometer size clusters with metallic conductivity in carbon graphite-type matrix developed on γ-carbon base. The concentration of clusters exponentially is growing with temperature of film deposition.

Fig. 1. Current-voltage characteristics of samples for film growth temperature T_s, °C: *1* – 250, *2* –350, *3* – 20, *4* – 450

Fig. 2. Temperature dependences of conductivity within the coordinates: *а* – $\lg\sigma \sim 10^3/T$, *б* – $\lg\sigma \sim T^{-1/2}$, *в* – $\lg\sigma \sim T^{-1/3}$, *г* – $\lg\sigma \sim T^{-1/4}$ for film growth temperature T_s, °C: *1* – 20, *2* – 250, *3* – 350, *4* – 450

Fig. 3. Relation between thermo-EMF and conductivity

Fig. 4. Exponential dependence of conductivity of the films on the average distance between clusters with metallic conductivity

Fig. 5. Spectra of optical transmission (*а*), absorption (*б*) and optical absorption within the $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$–$\hbar\omega$ coordinates (*в*). Temperature of film growth T_s, °C: *1* – 250; *2* – 350; *3* – 450

Fig. 6. Dependence of graphite-like phase concentration C_i^{opt} and concentration of clusters with metallic conductivity C_m on film growth temperature T_s

PACS: 64.60.Cn, 64.60.My, 64.70.Kb, 81.30.Hd

Л.И. Стефанович, А.А. Субботин

НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Cu–Au ПРОИЗВОЛЬНОЙ СТЕХИОМЕТРИИ

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

Статья поступила в редакцию 24 ноября 2004 года

В приближении Горского–Брэгга–Вильямса (ГБВ) в рамках модели с четырьмя параметрами порядка проведено теоретическое исследование гистерезисного поведения сплавов системы Cu–Au произвольной стехиометрии, полученных в результате быстрой закалки. Построена неравновесная фазовая диаграмма вышеуказанных сплавов. Показано, что возникновение промежуточной фазы $L1_0$ не является необходимым для образования устойчивой фазы $L1_2$, однако играет существенную роль при формировании антифазных доменных границ между доменами типа $L1_2$.

Введение

Известно, что многие твердые растворы при понижении температуры ниже некоторой критической испытывают фазовый переход порядок–беспорядок. Этот переход вызывает целый ряд специфических явлений, таких как изменение электросопротивления, прочности, магнитных и многих других свойств материалов [1,2], что обусловливает широкое применение упорядочивающихся твердых растворов и соединений в науке и технике. Значительную долю таких материалов составляют металлические сплавы, имеющие в однородном неупорядоченном состоянии ГЦК-решетку, например сплавы системы Ni–Al. Широкое применение этих сплавов в технике обусловлено возрастанием их прочности при температуре выше 1073 K благодаря наличию в них включений упорядоченной фазы [3,4].

Наиболее изученными сплавами с ГЦК-решеткой являются сплавы системы Cu–Au. В зависимости от стехиометрии состава они могут упорядочиваться по типу либо $L1_2$, либо $L1_0$ [2].

Равновесная фазовая диаграмма сплавов Cu–Au с областями сосуществования фаз $L1_2$ и $L1_0$ впервые была получена в работе Шокли [5] на основе модели с четырьмя параметрами порядка. Авторы [6–8] в рамках равновесной термодинамики с учетом различных поправок пытались привести фазовую диаграмму в соответствие с экспериментом.

Однако в результате предварительной термической обработки образца сплава в нем могут реализоваться различные «долгоживущие» фазы, которые не являются термодинамически равновесными [9]. Подобные фазы наблюдались экспериментально в сплавах систем Ni–Mo [10] и Cu–Pt [11]. Имеются также определенные признаки упорядочения типа $L1_0$ в неравновесном сплаве $CuAu_3$ [12,13] и в напыленных полупроводниковых пленках $Al_{1-x}Ga_xAs$ [14], тогда как неравновесное упорядочение $CuAu_3$ и полупроводниковой пленки – это упорядочение типа $L1_2$.

Целью данной работы является определение возможных однородных долгоживущих состояний и построение неравновесной фазовой диаграммы сплавов системы Cu–Au, а также анализ условий устойчивости и возможности реализации этих состояний в процессе упорядочения.

Постановка задачи

Кинетика упорядочения сплава $CuAu_3$, основанная на модели с одним параметром порядка без учета возможности появления нескольких упорядоченных фаз, была исследована в [15]. Поскольку ГЦК-решетка вышеупомянутого сплава представима в виде четырех простых кубических подрешеток, сдвинутых друг относительно друга на половину диагонали грани [16, рис. 1], то для описания процесса упорядочения в подобного рода системе можно воспользоваться моделью Шокли [5], базирующейся на четырех параметрах порядка. Чтобы не усложнять рассмотрение, воспользуемся приближением ГБВ [1], когда корреляции в сплаве не учитываются. Так как для концентраций атомов сортов A (Au) и B (Cu) выполняется условие $c_A + c_B = 1$, можно положить $c_A = c$ (под концентрацией здесь и в дальнейшем понимается атомная концентрация), тогда концентрация атомов сорта B будет $c_B = 1 - c$. В качестве параметров, характеризующих дальний порядок, удобно взять априорные вероятности заполнения η_j узлов подрешетки j $\left(j = \overline{1,4}\right)$ атомами сорта A: $\eta_j = N_j/N$, где $N_j = \nu_j N$ – число узлов одной подрешетки, N – число узлов всей кристаллической решетки, $\nu_j = 1/4$ – доля узлов одной подрешетки. В однородном неупорядоченном состоянии $\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 = \eta_4 = c$. Тогда степень упорядочения сплава фактически определяется разностями $\delta_j = \eta_j - c$.

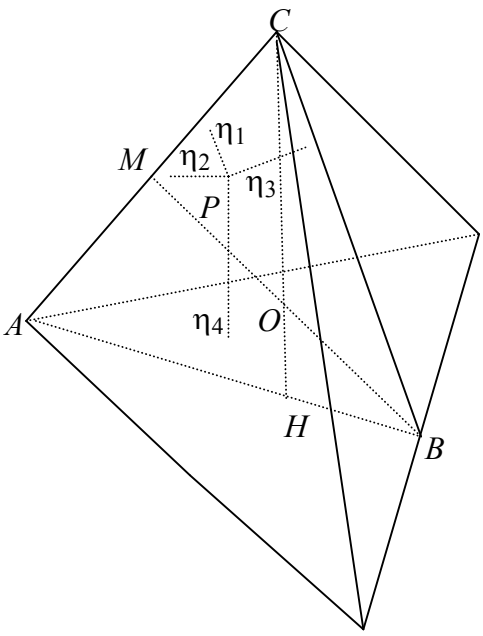


Рис. 1. Графическое представление условия (1)

Параметры порядка η_j не являются независимыми: их связывает закон сохранения компонента A (или компонента B) в сплаве:

$$\sum_{j=1}^{4} \nu_j \eta_j = c\,. \tag{1}$$

Выражение для конфигурационной части свободной энергии, зависящей от степени упорядочения, в приближении ГБВ имеет вид

$$F_{\text{conf}} = \frac{1}{3} \nu z N w \sum_{j=1}^{4} f_j(\eta_j)\,, \tag{2}$$

где z – координационное число ГЦК-решетки в приближении ближайших соседей, $z = 12$; w – энергия смешения сплава [1];

$$f_j = -\frac{\eta_j^2}{2} + \frac{\theta}{4}\left[\eta_j \ln \eta_j + \left(1-\eta_j\right)\ln\left(1-\eta_j\right)\right] \tag{3}$$

– приведенная свободная энергия j-й подрешетки, $\theta = T/w$ – безразмерная температура, T – температура сплава в энергетических единицах (т.е. полагается, что постоянная Больцмана $k_B = 1$).

Используя наглядную интерпретацию, равенство (1) удобно представить в следующем виде: вероятностям η_j можно сопоставить длины перпендикуляров, опущенных из произвольной внутренней точки тетраэдра (с высотой, равной $4c$) на его грани (рис. 1). Симметрия ГЦК-решетки относительно перестановки подрешеток соответствует симметрии тетраэдра.

Состояниям упорядочения сплава соответствуют стационарные точки свободной энергии (2): минимумам – метастабильные фазы, наиболее глубокому минимуму – равновесное состояние упорядочения, седлам – так называемые виртуальные фазы, которые могут оказаться существенными в кинетике упорядочения [9–11,15]. Задача, таким образом, сводится к нахождению условных экстремумов функции четырех переменных (2) при условии (1) и исследованию их устойчивости.

Определение долгоживущих состояний

Применение метода Лагранжа к задаче нахождения условных экстремумов функции (2) с условием (1) приводит к системе пяти уравнений:

$$\begin{cases} \sum_{j=1}^{4} \eta_j = 4c, \\ 4\eta_j + \lambda = \theta \ln \dfrac{\eta_j}{1-\eta_j} \end{cases}, \tag{4}$$

где λ – неопределенный множитель Лагранжа, $j = \overline{1,4}$.

Как показано в [5], графическое решение системы (4) дает три точки пересечения (или максимально возможное количество отличных друг от друга корней), что приводит к равенству, как минимум, двух из четырех вероятностей η_j. Это означает, что стационарные точки свободной энергии (2) должны лежать на шести плоскостях симметрии тетраэдра. Одна из этих плоскостей (*ABC*) изображена на рис. 1.

Решения системы (4) получаются путем приравнивания друг другу вероятностей η_j, исключения λ из (4) путем вычитания одного уравнения из другого и подстановки условия (1):

а) стационарная точка *O* – центр тетраэдра на рис. 1 – соответствует однородному неупорядоченному состоянию, для которого

$$\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 = \eta_4 = c; \tag{5}$$

б) стационарные точки с $\eta_i = \eta_j = \eta_k \neq \eta_l$, $i \neq j \neq k \neq l$ лежат на высотах тетраэдра (рис. 1) и соответствуют типу упорядочения $L1_2$. Поскольку все четыре высоты эквивалентны, то достаточно рассмотреть одну из них, например *CH*. Эта высота соответствует

$$\eta_1 = \eta_2 = \eta_3; \;\; \eta_4 = \eta_H, \tag{6}$$

где η_H в точках экстремума удовлетворяет условию

$$\eta_H - c = \frac{3}{16}\theta \ln \frac{(3 - 4c + \eta_H)\eta_H}{(4c - \eta_H)(1 - \eta_H)}, \tag{7}$$

которое следует из системы (4) с учетом (6);

в) стационарные точки $\eta_i = \eta_j \neq \eta_k = \eta_l$, $i \neq j \neq k \neq l$ отвечают состояниям упорядочения типа $L1_0$ и лежат на медианах тетраэдра (рис. 1). Из трех эквивалентных медиан достаточно рассмотреть одну, например *BM*:

$$\eta_1 = \eta_2 = \eta_M, \;\; \eta_3 = \eta_4 = 2c - \eta_M. \tag{8}$$

Условие равновесия для $L1_0$ следует из системы (4) с учетом (8) и имеет вид

$$\eta_M - c = \frac{1}{8}\theta \ln \frac{\eta_M (1 - 2c + \eta_M)}{(1 - \eta_M)(2c - \eta_M)}. \tag{9}$$

Поскольку выражение для энергии (2) и условие (1) симметричны относительно концентрации $c = 1/2$, то в дальнейшем будет рассматриваться только интервал концентраций $0 < c < 1/2$.

Из выражений (7), (9) следует, что при $\theta < \theta_{II}$ (где θ_{II} – критическая температура, определенная ниже) на высоте *CH* кроме точки *O* существуют еще две стационарные точки I, II, асимметричные относительно *O* при $c \neq 1/2$, а на медиане при $\theta < \theta_s$, где

$$\theta_s = c(1 - c)\frac{z}{3} \tag{10}$$

– две симметричные относительно O точки III, IV, причем $\theta_s < \theta_{II}$ при $c < 1/2$ и $\theta_s = \theta_{II}$ при $c = 1/2$.

Температуру T_{II} нельзя найти в аналитическом виде, но можно оценить приближенно из условия максимума $\theta(\eta_H)$ в выражении (7):

$$\frac{\partial\theta}{\partial\eta_H} = 0\,. \tag{11}$$

Из выражений (7), (11) в приближении $\delta_H = \eta_H - c << 1$ следует, что

$$\delta_H^{\min} = \frac{9(1-2c)c(1-c)}{14\left[1-3c(1-c)\right]} \tag{12}$$

– минимальное значение параметра порядка δ_H фазы $L1_2$, достигаемое при ее перегреве, а температура T_{II} максимально возможного перегрева фазы $L1_2$ определяется соотношением

$$\theta_{II} = \theta_s/(1-\gamma), \tag{13}$$

где

$$\gamma = \frac{3\left(2c-1\right)^2}{28\left[1-3c(1-c)\right]}\,.$$

Так как $\delta_H \to 0$ при $c = 1/2$, то (13) – это асимптотика θ_{II} при $c \to 1/2$.

Далее проанализируем устойчивость и физический смысл стационарных точек O, I, II, III, IV.

Устойчивость неупорядоченного состояния

Пусть система находится в полностью неупорядоченном состоянии, и в ней происходит малая флуктуация параметров δ_j, $j = \overline{1,4}$. Тогда изменение свободной энергии системы с точностью до квадратичных по δ_j членов равно

$$\Delta F_{\text{conf}} = \frac{1}{3}\nu Nzw\sum_{i=1}^{4}\frac{\partial^2 f_i}{\partial\eta_i^2}\delta_i^2 = \frac{1}{3}\nu Nzw\Delta\tau\sum_{i=1}^{4}\delta_i^2\,,$$

где $\Delta\tau = \left(\theta-\theta_s\right)/\theta_s$.

При $\theta > \theta_s$ оказывается, что $\Delta F_{\text{conf}} > 0$ для любых отклонений δ, так что точка O (рис. 1) является локальным минимумом, а соответствующая ей неупорядоченная фаза – метастабильной.

При $\theta < \theta_s$ для любых отклонений δ имеем $\Delta F_{\text{conf}} < 0$. Это значит, что при $\theta < \theta_s$ неупорядоченный сплав должен начать упорядочиваться по всему объему, причем тип упорядочения в данной макроскопической области сплава определяется малыми начальными флуктуациями параметров порядка δ_j в этой области.

Устойчивость состояния $L1_0$

Пусть система вначале упорядочена по типу $L1_0$, где $\eta_1 = \eta_2 = \eta_M$, $\eta_3 = \eta_4 = 2c - \eta_M$. Зависимость $\eta_M(\theta)$ задается неявно выражением (9), для точки III $0 < \eta_M < c_A$, а для точки IV $c_A < \eta_M < 2c_A$.

Из топологических соображений следует, что при $\theta < \theta_s$ по обе стороны от максимума O на BM (рис. 1) должны лежать два минимума III, IV вдоль направления медианы. Таким образом, фаза $L1_0$ устойчива относительно изменения степени упорядочения η_M без изменения типа упорядочения $L1_0$.

Предположим, что в процессе упорядочения небольшая часть атомов A перешла с первой подрешетки на вторую [16]. При этом параметры порядка η_3, η_4 не изменятся, а η_1, η_2 получат приращения $\Delta\eta_2 = -\Delta\eta_1 > 0$. В результате этого процесса изменение свободной энергии с точностью до квадратичных по $\Delta\eta_j$ ($j = 1, 2$) слагаемых равно

$$\Delta F = \frac{1}{3}\nu Nzw\sum_{i=1}^{4}\frac{\partial^2 f_i}{\partial\eta_i^2}\Delta\eta_i^2 = \frac{2}{3}\nu Nzw\frac{\partial^2 f_1}{\partial\eta_1^2}\Delta\eta_1^2,$$

где $\frac{\partial^2 f_1}{\partial\eta_1^2} = \frac{\partial^2 f_2}{\partial\eta_2^2}$, поскольку на медиане $\eta_1 = \eta_2 = \eta_M$. Для обратного перехода с подрешетки 2 на подрешетку 1 выражение для ΔF будет таким же. Следовательно, возможность протекания процессов $1 \to 2$ и $2 \to 1$ зависит от знака второй производной:

$$\frac{\partial^2 f_1}{\partial\eta_1^2} = \frac{\partial^2 f_2}{\partial\eta_2^2} = -1 + \frac{\theta}{4\eta_M(1-\eta_M)}. \tag{14}$$

Если $\frac{\partial^2 f_1}{\partial\eta_1^2} < 0$, то состояние $L1_0$ неустойчиво относительно перехода $1 \to 2$ и накопления атомов сорта A на подрешетке 2 или относительно перехода $2 \to 1$ и накопления атомов A на подрешетке 1.

Возможность перехода атомов с подрешетки 3 на 4 (или наоборот) определяется аналогично второй производной вида:

$$\frac{\partial^2 f_3}{\partial\eta_3^2} = \frac{\partial^2 f_4}{\partial\eta_4^2} = -1 + \frac{\theta}{4(2c-\eta_M)(1-2c+\eta_M)}. \tag{15}$$

В критических точках должно выполняться условие (9) и должны обращаться в нуль вторые производные:

$$\frac{\partial^2 f_1}{\partial\eta_1^2} = 0, \tag{16}$$

$$\frac{\partial^2 f_3}{\partial\eta_3^2} = 0. \tag{17}$$

Анализ знаков выражений (9), (14), (15) показывает, что при $0 < c < c_{cr}$ (где $c_{cr} \approx 0.41$) оба экстремума III, IV являются седлами. Состояние III, для которого $\eta_1 = \eta_2 < \eta_3 = \eta_4$, $\frac{\partial^2 f_3}{\partial \eta_3^2} < 0$ и $\frac{\partial^2 f_1}{\partial \eta_1^2} > 0$, неустойчиво относительно скопления атомов A на одной из подрешеток 3 и 4; аналогично состояние IV, для которого $\eta_1 = \eta_2 > \eta_3 = \eta_4$, $\frac{\partial^2 f_1}{\partial \eta_1^2} < 0$, $\frac{\partial^2 f_3}{\partial \eta_3^2} > 0$ оказывается неустойчивым относительно распределения атомов на подрешетках 1 и 2.

При $c_{cr} < c < 1/2$ существует промежуток температур $\theta_{M_2} < \theta < \theta_{M_1}$, внутри которого экстремумы на медианах являются минимумами. В этом промежутке фаза $L1_0$ оказывается метастабильной, а при стехиометрическом составе $c = 1/2$ она становится полностью термодинамически устойчивой.

Температура θ_{M_1} близка к θ_s, поэтому ее можно найти в приближении $\delta_M = \eta_M - c_A << 1$. Используя (9) и (16), (17), получаем:

$$\delta_M \approx \pm \frac{3c(1-3c+2c^2)}{2(1-3c+3c^2)} \tag{18}$$

– значение параметра порядка упорядоченной структуры $L1_0$ в критической точке, а также критическую температуру

$$\theta_{M_1} = \frac{4(1-3c+3c^2)}{7-24c(1-c)}\theta_s, \tag{19}$$

выше которой фаза $L1_0$ является нестабильной относительно бесконечно малых флуктуаций параметров порядка.

Для θ_{M_2} можно найти асимптотику при $c \to 1/2$. Так как при $c = 1/2$ имеем $\theta_{M_2} = 0$, то для этого достаточно подставить в (16) значение $\eta_M = 2c$ при $\theta = 0$ или $\eta_M = 0$ в выражение (17):

$$\theta_{M_2} = \frac{2}{3}c(1-2c)z\,. \tag{20}$$

При $1/2 < c < 1 - c_{cr}$ из симметрии свободной энергии относительно замены атомов $A \leftrightarrow B$ следует

$$\theta_{M_2} = \frac{2}{3}(1-c)(2c-1)z\,. \tag{21}$$

Таким образом, при $0 < \theta < \theta_s$ фаза $L1_0$ может возникать в процессе упорядочения неупорядоченного переохлажденного сплава даже за пределами областей стабильности $L1_0$ на равновесной фазовой диаграмме [5], но, не являясь при данной температуре и концентрации устойчивой, она должна затем превращаться в устойчивую фазу $L1_2$ ($AuCu_3$).

Устойчивость состояния $L1_2$

Предположим, что сплав находится в состоянии с упорядочением типа $L1_2$, когда $\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 = (4c - \eta_H)/3$, а $\eta_4 = \eta_H$. Зависимость η_H от приведенной температуры θ задается выражением (7). Как следует из (7), существуют две ветви $\eta_H(\theta)$: η_{H_I} и η_{H_II}, где $0 < \eta_{H_\mathrm{II}} < \eta_{\min}$ и $\eta_{\min} < \eta_{H_\mathrm{I}}$, $\eta_{H_\mathrm{I}} < 1$, $\eta_{H_\mathrm{I}} < 4c$, а $\eta_{\min}$ определяется условием (11). Каждая из ветвей соответствует точке экстремума на высоте тетраэдра (рис. 1): η_{H_II} – точке II, η_{H_I} – точке I, т.е. имеется три экстремума на высоте – I, II и точка O.

Изменение η_H соответствует сдвигу изображающей точки вдоль высоты CH на рис. 2,**II**. При $\theta_s < \theta < \theta_\mathrm{II}$ из топологических соображений следует, что по направлению от минимума O к точке C на рис. 2 должен лежать максимум II вдоль направления OC, а затем минимум I вдоль OC, поскольку в этом интервале температур $c < \eta_{H_\mathrm{II}} < \eta_{H_\mathrm{I}}$. Таким образом, в промежутке температур $\theta_s < \theta < \theta_\mathrm{II}$ точка II соответствует энергетическому барьеру для перехода из упорядоченного состояния I в неупорядоченное состояние O или наоборот. При $\theta < \theta_s$ точки I, II уже оказываются по разные стороны от центра O ($\eta_{H_\mathrm{II}} < c < \eta_{H_\mathrm{I}}$), а точка O становится максимумом, поэтому оба экстремума I, II должны быть минимумами вдоль направления высоты.

Устойчивость состояний I, II относительно сколь угодно малых изменений $\Delta\eta_1$, $\Delta\eta_2$, $\Delta\eta_3$ при условии $\Delta\eta_4 = 0$, т.е. перпендикулярно высоте CH (см. рис. 1), с точностью до квадратичных членов по $\Delta\eta_j$ (где $j = 1, 2, 3$) определяется изменением свободной энергии, равным

$$\Delta F = \frac{1}{3}\nu Nzw\sum_{i=1}^{3}\frac{\partial^2 f_i}{\partial\eta_i^2}\Delta\eta_i^2 = \frac{1}{3}\nu Nzw\frac{\partial^2 f_1}{\partial\eta_1^2}\sum_{i=1}^{3}\Delta\eta_i^2 ,$$

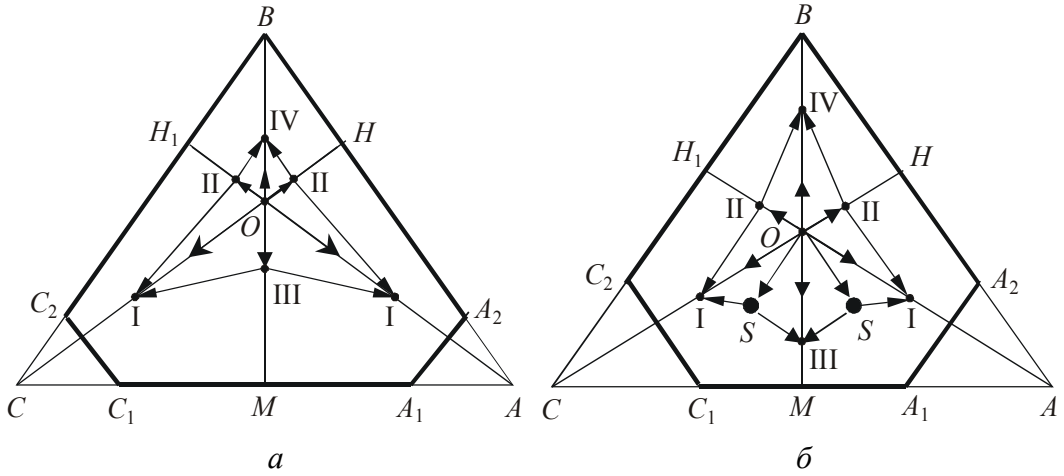
т.е. знаком второй производной

$$\frac{\partial^2 f_1}{\partial\eta_1^2} = \frac{\partial^2 f_2}{\partial\eta_2^2} = \frac{\partial^2 f_3}{\partial\eta_3^2} = -1 + \frac{9\theta}{4(4c-\eta_H)(3-4c+\eta_H)} . \qquad (22)$$

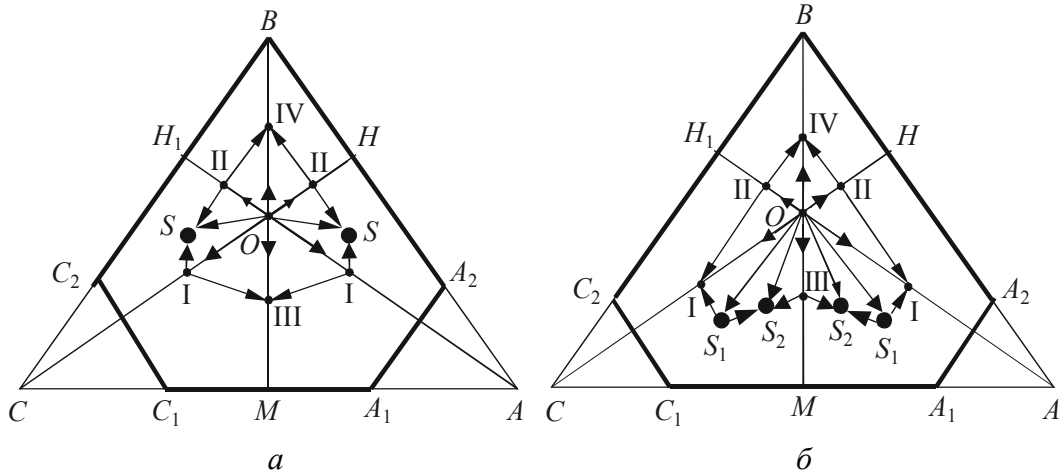
В критических точках θ_H должно выполняться условие (7) и обращаться в нуль вторая производная (22).

Анализ знаков выражений (7), (22) показывает, что при $c \le 1/4$ состояние I является стабильным относительно бесконечно малых флуктуаций η_j ($j = \overline{1,4}$) во всей области своего существования $0 < \theta < \theta_\mathrm{II}$ (фактически флуктуационное изменение свободной энергии не должно превышать величину энергетического барьера II). При $1/4 < c < 1/2$ состояние I становится нестабильным в направлениях, ортогональных высоте CH при температуре ниже некоторой критической $\theta_H < \theta_s$. Состояние II становится нестабильным в направлениях, ортогональных высоте CH при $\theta < \theta_s$. При $c = 1/2$ точки I, II симметричны друг другу относительно центра O и нестабильны ($\theta_H = \theta_s = \theta_\mathrm{II}$), что и следовало ожидать для стехиометрического состава конкурирующей

I



II



III

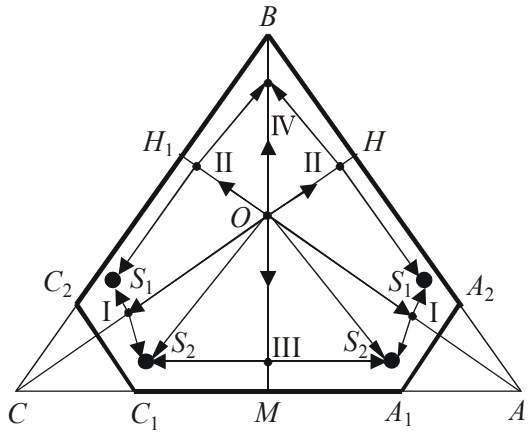


Рис. 2. Сечение тетраэдра *ABC*, представленного на рис. 1, для различных температур и концентраций. Точка *O* соответствует фазе *A*1, III, IV – $L1_0$, I – $L1_2$ (AB_3), II – $L1_2$ (A_3B). Стрелками схематически показаны возможные пути упорядочения: **I**: a – $c \le 1/4$, $\theta < \theta_s$, $1/4 < c < c_{cr}$, $\theta_{Sh} < \theta < \theta_s$, $c_{cr} < c < 1/2$, $\theta_{M_1} < \theta < \theta_s$; *б* – $c_{cr} < c < 1/2$, $\theta_H < \theta < \theta_{M_1}$; **II**: a – $c_{cr} < c < 1/2$, $\theta_{M_1} < \theta < < \theta_H$; *б* – $1/4 < c < c_{cr}$, $\theta_H < \theta < \theta_{Sh}$; **III** – $1/4 < c < 1/2$, $\theta < \theta_H$, $\theta < \theta_{M_2}$

фазы $L1_0$. Асимптотика для θ_H при $c \to 1/2$ получается из условия $\dfrac{\partial^2 f_1}{\partial \eta_1^2} = 0$ и выражений (7), (22) в предположении $\delta_H << 1$, поскольку при $c = 1/2$ $\theta_H = \theta_s$, где температура θ_H определяется выражением

$$\theta_H = \frac{\left[1 - 6c(1-c)\right]^2}{25 - 189c(1-c) + 360c^2(1-c)^2}\theta_S, \tag{23}$$

а величина

$$\delta_H = \frac{9c(1-c)(1-2c)}{6c(1-c)-1} \tag{24}$$

– критическое значение параметра порядка при $\theta = \theta_H$.

Асимптотика θ_H для $c = 1/4$ и $\theta \to 0$ получается из (22), если положить в нем $\eta_H = 1$ и $\theta \to 0$, а результат приравнять нулю:

$$\theta_H = \frac{4}{27}(4c-1)(1-c)z. \tag{25}$$

Выражение для θ_H при $c \to 3/4$ получается из симметрии свободной энергии относительно замены Au на Cu [5]:

$$\theta_H = \frac{4}{27}(3-4c)cz. \tag{26}$$

Заключение

В отличие от работы [5], где на основе модели ГЦК-решетки с четырьмя подрешетками в приближении ГБВ были найдены области равновесия двух фаз сплавов системы Cu–Au, в настоящей работе на основе той же модели теоретически исследовано гистерезисное поведение сплавов Cu–Au при фазовых переходах $A1 \leftrightarrow L1_2$ и $L1_0 \leftrightarrow L1_2$ и построена неравновесная фазовая диаграмма (рис. 3). Здесь была получена только левая часть диаграммы (при $0 < c < 1/2$), правая часть, отвечающая $1/2 < c < 1$, следует из симметрии свободной энергии относительно замены c на $(1 - c)$.

Гистерезис фазового перехода $L1_2 \leftrightarrow A1$ для фазы $L1_2$ в стехиометрии AB_3 имеет место в температурном интервале $\theta_s < \theta < \theta_{II}$ при $0 < c < 1/2$, а в стехиометрии A_3B при $1/2 < c < 1$. Таким образом, фазу $L1_2$ можно перегреть не выше температуры θ_{II}.

Вследствие квазистационарности однородного неупорядоченного состояния $A1$ и медленного протекания процессов релаксации при низких температурах (т.е. при $\theta << \theta_s$) это состояние можно получить путем быстрой закалки и при температурах ниже θ_s. Пути его дальнейшего упорядочения схематически показаны на рис. 2. При $1/4 < c < 1/2$ физический смысл имеют только точки в пятиугольнике $C_1C_2BA_2A_1$, для которых $\eta_3 < 1$, $\eta_4 < 1$.

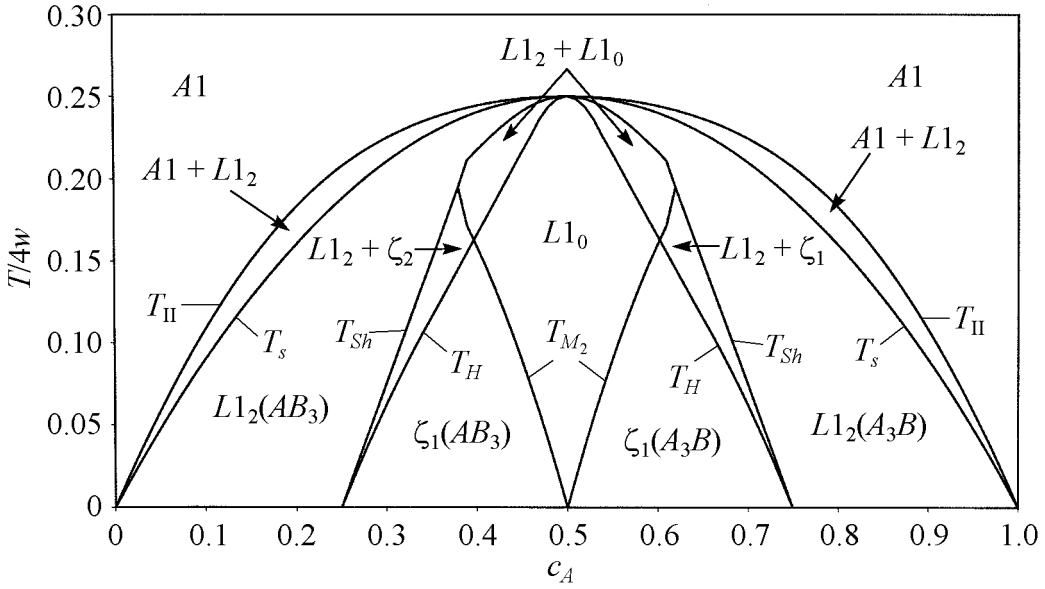


Рис. 3. Неравновесная фазовая диаграмма сплава Cu–Au, полученная из соображений устойчивости в рамках данной модели

Поскольку потенциальные барьеры между стационарной точкой O (фаза $A1$) и упорядоченными состояниями I ($L1_2$ (AB_3)), II ($L1_2$ (A_3B)), III, IV ($L1_0$ (AB)) отсутствуют, то на начальном этапе упорядоченное состояние должно характеризоваться малым значением параметра порядка по всему объему образца. Как было указано в [16] (см. также соображения устойчивости в п. 3 настоящей работы), поскольку предпочтительного направления упорядочения из точки O нет, то упорядоченное состояние на ранних и промежуточных стадиях упорядочения является неоднородным.

Так как состояние $A1$ при $\theta_s < \theta < \theta_{II}$ метастабильно, а при $\theta < \theta_s$ неустойчиво относительно любых сколь угодно малых флуктуаций параметров порядка η_j, $j = \overline{1,4}$, то при $\theta_s < \theta < \theta_{II}$ следует ожидать упорядочения в многодоменное состояние $L1_2$ с доменами, отделенными друг от друга слоем неупорядоченной фазы $A1$, а при $\theta < \theta_s$ и одновременно $\theta > \theta_{M_1}$ и $\theta < \theta_{Sh}$ (см. рис. 3) – в многодоменное состояние с доменами, отделенными друг от друга антифазными границами (АФГ) (подобные состояния наблюдались, например, в [17]). Здесь θ_{Sh} – некоторая критическая температура, физический смысл которой будет выяснен ниже. Упорядочение в многодоменное состояние $L1_2$ с АФГ ниже температуры спинодального упорядочения θ_s подтверждает экспериментальные результаты работы [18].

Согласно рис. 2,**I**,*a* нестабильное состояние $L1_0$ (точка III), возникшее в результате упорядочения после закалки неупорядоченного состояния $A1$ в область температур $\theta < \theta_s$ при $c \le 1/4$ или в области $\theta_{Sh} < \theta < \theta_s$, $\theta_{M_1} < \theta < \theta_s$ при $1/4 < c < 1/2$, должно в дальнейшем перейти в точку I, т.е. упорядочиться в структуру типа $L1_2$. Поскольку для одного из шести возможных антифаз-

ных доменов $L1_0$ (в данном случае III) существует два варианта упорядочения, то он может упорядочиться, как минимум, в два из четырех доменов $L1_2$, а оставшийся слой фазы $L1_0$ между ними соответственно перейдет в АФГ. Таким образом, существование нестабильного состояния $L1_0$ дает одно из возможных объяснений образованию АФГ.

В работе [15] состояние II считалось термодинамически стабильным, но не имеющим физического смысла. Нами было установлено, что оно соответствует не вполне упорядоченной фазе $L1_2$ стехиометрии A_3B, которая при $c < 1/2$ нестабильна, но может реализовываться как промежуточная фаза в процессе упорядочения (рис. 2).

На рис. 2,**I**,*б*; 2,**II** и 2,**III**, кроме точек I, II, III, IV, соответствующих фазам $L1_2$, $L1_0$ сплава Au–Cu, показаны также точки S, S_1, S_2. Точки S на рис. 2,**I**,*б* соответствуют энергетическим барьерам для перехода из минимумов I в минимум III. Точки S на рис. 2,**II**,*а* и S_1 на рис. 2,**III** – это минимумы в плоскости ABC, которые должны существовать между тремя максимумами I, II и O в той же плоскости. Точки S_2 на рис. 2,**III** – минимумы в сечении ABC между максимумами I, II и O. Существование точек S_1, S_2 на рис. 2,**II**,*б* не так очевидно. Их появление можно обнаружить, рассматривая устойчивость вдоль ребер C_1C_2 и A_1A_2. При $c_{\rm cr} < c < 1 - c_{\rm cr}$ ($c_{\rm cr} = 0.41$) они существуют для температур $\theta < \theta_{M_1}$, а для концентраций $1/4 < c < c_{\rm cr}$ и $1 - c_{\rm cr} < c < 3/4$ – ниже некоторой температуры θ_{Sh}, аналитическое выражение которой при $c \to 1/4$ имеет вид

$$\theta_{Sh} = \frac{1}{6}(4c-1)(1-c)z\,, \tag{27}$$

а при $c \to 3/4$

$$\theta_{Sh} = \frac{1}{6}(3-4c)cz\,. \tag{28}$$

Шокли считал эти состояния модификацией фазы $L1_0$ и обозначил ζ_1 [5]. Однако, например, на рис. 2,**I**,*б* они сосуществуют с состояниями III, IV фазы $L1_0$, а значит, их не следует полностью отождествлять с этой фазой.

При $c_{\rm cr} < c < 1/2$ и $\theta_H < \theta < \theta_{M_1}$ имеет место температурный гистерезис фазового перехода $L1_0 \to L1_2$ стехиометрии AB_3, а при $1/2 < c < 1 - c_{\rm cr}$ в той же области температур – перехода $L1_0 \to L1_2$ (для фазы A_3B). Однородный домен фазы $L1_2$ можно переохладить из области температур $\theta_{M_1} < \theta < \theta_s$ до температуры θ_H, ниже которой он переходит в состояние с тремя типами доменов $L1_0$ (см. рис. 1).

Аналогично однородный образец $L1_0$ можно перегреть из области температур $\theta_{M_2} < \theta < \theta_H$ до θ_{M_1}, после чего он переходит в двухдоменное состояние $L1_2$ (см. рис. 1, 2).

Выводы

1. На основе модели с четырьмя параметрами порядка в приближении ГБВ построена неравновесная фазовая диаграмма для сплавов с ГЦК-решеткой Cu–Au (см. рис. 3), качественно согласующаяся с равновесной фазовой диаграммой, полученной ранее Шокли [5].

2. В процессе упорядочения неупорядоченного сплава Cu–Au после его закалки установлена возможность реализации фаз, не являющихся устойчивыми в данной области концентрации. Например, фаза $L1_0$ может возникать при $c < 1/4$, когда устойчиво упорядоченное состояние $L1_2$ стехиометрии AB_3, а неустойчивая фаза $L1_2$ стехиометрии A_3B может формироваться при $c < 1/2$, когда устойчива либо фаза $L1_0$, либо $L1_2$ (AB_3).

3. Показано, что возникновение неустойчивой промежуточной фазы $L1_0$ не является необходимым для образования устойчивой фазы $L1_2$, но эта промежуточная фаза играет существенную роль в формировании антифазных границ между доменами упорядоченной фазы $L1_2$.

1. *М.А. Кривоглаз, А.А. Смирнов*, Теория упорядочивающихся сплавов, Физматгиз, Москва (1958).
2. *F. Ducastelle*, Cohesion and Structure, Vol. 3. Order and Phase Stability in Alloys, North-Holland, Amsterdam–Oxford–New-York–Tokyo (1991).
3. *S.M. Copley, B.H. Kear*, Trans. Met. Soc. AIME **239**, 977 (1967).
4. *M. Copley, B.H. Kear*, Trans. Met. Soc. AIME **239**, 984 (1967).
5. *W. Shockley*, J. Chem. Phys. **6**, 130 (1938).
6. *Н.С. Голосов, Л.Я. Пудан, Г.С. Голосова, Л.Е. Попов*, ФТТ **14**, 1494 (1972).
7. *J. Cahn, R. Kikuchi*, Acta metall. **27**, 1329 (1979).
8. *A. Zunger, S.-H. Wei, A.A. Mbaye L.G. Ferreira*, Acta metall. **36**, 2239 (1988).
9. *В.И. Иверонова, А.А. Кацнельсон*, Изв. вузов. Физика № 8, 40 (1976).
10. *J.-P. Chevalier, W.M. Stobbs*, Acta metall. **27**, 1197 (1979).
11. *В.И. Иверонова, А.А. Кацнельсон, М.Д. Кондратьева, Г.П. Ревкевич*, ФММ **31**, 661 (1971).
12. *B.W. Batterman*, J. Appl. Phys. **28**, 556 (1957).
13. *Ph. C .Clapp*, Phys. Rev. **B4**, 255 (1971).
14. *M. Ishimaru, S. Matsumura, N. Kuwano, K. Oki*, Phys. Rev. **B54**, 10814 (1996).
15. *Л.И. Стефанович, Э.П. Фельдман*, Металлофиз. новейшие технол. **19**, № 9, 3 (1997).
16. *Л.И. Стефанович, Э.П. Фельдман, А.А. Субботин, К. В. Гуменник*, Металлофиз. новейшие технол. **27**, 427 (2005).
17. *J.M. Sanchez, M.C. Cadeville, V. Pierron-Bohnes, G. Inden*, Phys. Rev. **B54**, 8958 (1996).
18. *M. Sakai, D.E. Mikkola*, Metal. Trans. **2**, 1635 (1971).

L.I. Stefanovich, A.A. Subbotin

NONEQUILIBRIUM THERMODYNAMICS OF THE Cu–Au SYSTEM ALLOYS OF ARBITRARY STOICHIOMETRY

Within the framework of the four order parameters model the hysteretic behavior of the rapidly-quenched Cu–Au alloys in the Gorsky–Bragg–Williams (GBW) approximation is theoretically investigated. The nonequilibrium phase diagram of these alloys is derived. The appearance of the intermediate phase $L1_0$ is shown to be not necessary for the formation of the stable phase $L1_2$, but playing an important role in the formation of antiphase domain boundaries between domains of the phase $L1_2$.

Fig. 1. The graphic representation of condition (1)

Fig. 2. The section of tetrahedron *ABC* of Fig. 1 for different temperatures and concentrations. Point *O* corresponds to phase $A1$, III, IV – to $L1_0$, I – to $L1_2$ (AB_3), II – to $L1_2$ (A_3B). Possible ordering paths are schematically shown by arrows: **I**: a – $c \le 1/4$, $\theta < \theta_s$, $1/4 < c < c_{cr}$, $\theta_{Sh} < \theta < \theta_s$, $c_{cr} < c < 1/2$, $\theta_{M_1} < \theta < \theta_s$; *б* – $c_{cr} < c < 1/2$, $\theta_H < \theta < \theta_{M_1}$; **II**: a – $c_{cr} < c < 1/2$, $\theta_{M_1} < \theta < \theta_H$; *б* – $1/4 < c < c_{cr}$, $\theta_H < \theta < \theta_{Sh}$; **III** – $1/4 < c < 1/2$, $\theta < \theta_H$, $\theta < \theta_{M_2}$

Fig. 3. The nonequilibrium phase diagram of the Cu–Au alloy derived from stability considerations within the framework of the present model

PACS: 74.76.–w, 74.60.–Ge, 61.10.Lx

А.И. Коссе[1], А.Ю. Прохоров[1], В.А. Хохлов[1], Г.Е. Шаталова[1], Н.Е. Письменова[1], А.В. Семенов[2], М.П. Черноморец[2], Д.Г. Ковальчук[2], Г.Г. Левченко[1]

ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНО-ПОЛЕВОЙ ЗАВИСИМОСТИ КРИТИЧЕСКОГО ТОКА СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ПЛЕНОК $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ НА ПОДЛОЖКАХ $SrTiO_3$

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

[2]Институт физики НАН Украины
пр. Науки, 46, г. Киев, 03028, Украина
E-mail: semenov@iop.kiev.ua

Статья поступила в редакцию 20 апреля 2005 года

Представлены результаты исследований магнитно-полевой зависимости плотности критического тока $j_c(H)$ YBCO-пленки и рентгеноструктурного анализа. Пленки были выращены методом лазерной абляции на подложке $SrTiO_3$. Полученные разными методами средние размеры кристаллитов, из которых состоят пленки, значительно превышают аналогичный размер, известный из литературы. Обсуждаются возможные причины этих различий.

Считается, что большое количество краевых и винтовых дислокаций ($\sim 10^{11}$ cm^{-2}), возникающих в YBCO-пленках в процессе роста, является причиной значительных ($\sim (1–4)\cdot 10^6$ A/cm^2 при 77 K) плотностей критического тока j_c, наблюдаемых в таких образцах [1–3]. Эпитаксиальные пленки YBCO растут в виде кристаллитов, которые при исследовании поверхности с помощью *atomic force microscope* визуально проявляются в виде «островков». Средний размер поверхностных островков, в зависимости от особенностей процесса напыления, составляет от 100 nm [4] до 2.5 μm (при спиральном росте островка с винтовой дислокацией в центре и несколькими краевыми ближе к периферии) [5]. Островки разделены малоугловыми границами (МУГ), представляющими собой относительно упорядоченные ряды краевых дислокаций [3,6]. Дислокации имеют несверхпроводящие ядра радиусом $r_c \sim 1$ nm, окруженные областью с подавленным параметром поряд-

ка, которые и являются сильными центрами пиннинга для вихрей. В то же время промежутки между ядрами дислокаций внутри МУГ «прозрачны» для сверхпроводящего тока с плотностью, меньшей или порядка критической плотности тока распаривания [7].

Магнитно-полевые зависимости плотности критического тока j_c в эпитаксиальных пленках YBCO, выращенных по различным методикам и на различных подложках, исследованы в ряде работ [4,5,8,9]. В них изучены зависимости j_c от величины внешнего магнитного поля, приложенного перпендикулярно пленке ($H||C$). Во всех работах отмечена независимость $j_c(H)/j_c(0)$ от поля при $H < H_m^*$ (так называемое «плато», или «полка»), где величина H_m^* при $T = 4.2$ K может достигать ~ 500 Oe и убывает с ростом температуры пропорционально $(1 - T/T_c)^{1/2}$.

Как показано в [8], в эпитаксиальных YBCO-пленках возможны два основных механизма, ограничивающих j_c. Это механизмы коллективного депиннинга вихрей со случайной сетки МУГ и распаривания сверхпроводящего тока (ограниченной прозрачности) в отдельных перколирующих среднеугловых границах. В работах [8,9] теоретически и экспериментально показано, что при малых полях должна существовать область с j_c = const, которая при увеличении H выше H_m^* переходит в зависимость $j_c(H,\tau)/j_c(0,\tau) \sim \ln(H^*/H)$, где H^* – характеристическое поле, а $\tau = (1 - T/T_c)$. Авторы [8] предположили, что резкий переход от плато к логарифмической зависимости на кривой $j_c(H)$ подтверждает существование контролируемого прозрачностью границ ограничения j_c в низкополевой области, переходящего в механизм коллективного депиннинга при увеличении поля. В случае, когда последний механизм ограничивает j_c во всем диапазоне полей, реальная структура кристаллитов может быть получена из измерений $j(H,T)$ путем определенной процедуры фитинга экспериментальных кривых [9].

В настоящей работе исследована YBCO-пленка толщиной 100 nm, полученная методом лазерного импульсного напыления на подложку $SrTiO_3$. Измерения плотности критического тока j_c и температуры сверхпроводящего перехода T_c проводили бесконтактным методом магнитной восприимчивости на частоте 937 Hz в диапазоне возбуждающих полей H_{ac} = 0–60 Oe. Применимость этой методики для определения j_c обоснована в [10,11] с использованием модели Бина [12]. Плотность критического тока определяли по формуле $j_c = 1.03H_m/d$, где H_m – амплитуда поля H_{ac}, при которой величина мнимой части восприимчивости $\chi''(T)$ достигает максимума, а d – толщина пленки. Величина внешнего постоянного магнитного поля H_{dc} изменялась в пределах 0–400 Oe. Целью настоящей работы было определение размеров кристаллитов в исследуемой пленке с помощью теории, предложенной в работах [8,9].

Зависимость критического тока, нормированного на величину $j_c(0)$, в функции внешнего магнитного поля H_{dc} при температуре 77 K представлена

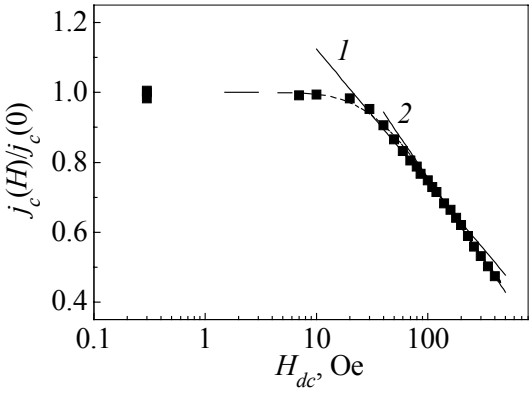


Рис. 1. Зависимость $j_c(H)/j_c(0)$ от H. Сплошные линии – результаты фитирования экспериментальной кривой по формуле $j_c(H)/j_c(0) = \alpha\ln(H^*/H)$; штриховая линия – фитинг по формуле (4): *1* – $\alpha = 0.17$, $H^* = 7068$; *2* – $\alpha = 0.2$, $H^* = 4080$

на рис. 1. Видно, что эта зависимость также имеет «полочку» примерно до 20 Oe, а затем достаточно резко начинает убывать с ростом H_{dc} по закону $j_c(H)/j_c(0) = \alpha\ln(H^*/H)$. Необходимо отметить, что приведенную на рис. 1 зависимость можно разделить на два участка (см. кривые *1*, *2*). Величина τ при 77 K равна 0.139. Значения α, найденные нами, несколько меньше, чем в [8,9] при такой же величине τ, а значение H^* по порядку величины совпадает с данными этих работ. Главной отличительной особенностью наших результатов от известных в литературе является малое значение поля перехода $H_m^* \sim 20$ Oe от «полочки» к логарифмической зависимости по сравнению с [4,5,9], где значения H_m^* при $T = 77$ K лежат в интервале 100–200 Oe. Согласно теоретическому анализу работ [8,9] это означает, что размеры кристаллитов, образующих пленку, должны быть значительно больше, чем в пленках, исследованных в [4,5,9]. Второй особенностью наших данных является заметное изменение параметров α и H^* логарифмической зависимости $j_c(H)$ вблизи поля $H = 200$ Oe.

Теория, представленная в работах [8,9], основана на двух предположениях: 1) вихри пиннингуются на расположенных в МУГ краевых дислокациях, окружающих кристаллиты; 2) магнитная индукция B в пленке совпадает с внешним полем H, поскольку размагничивающий фактор пленки практически равен 1. Критический ток в этой модели определяется из условия коллективного депиннинга вихрей из комплекса краевых дислокаций в МУГ:

$$\frac{n_p}{n}F_p - F_L(j_c) = 0\,, \tag{1}$$

где n_p – число вихрей, запиннингованных на дислокациях, n – общее число вихрей в пленке, F_p – сила пиннинга, $F_L(j_c)$ – сила Лоренца, равная $\Phi_0 j_c/C$. Авторами [8,9] было получено следующее выражение для нормированной зависимости плотности критического тока в функции внешнего магнитного поля:

$$\frac{j_c(H,\tau)}{j_c(0,\tau)} = \frac{n_p(H)}{n(H)}\,. \tag{2}$$

Таким образом, зависимость плотности критического тока от поля пропорциональна $n_p(H)/n(H)$. Смысл этого выражения заключается в том, что,

когда число вихрей в пленке достигнет определенного значения (при отсутствии центров пиннинга), они образуют гексагональную решетку с параметром $a = (\Phi_0/H)^{1/2}$. При наличии центров пиннинга решетка искажается таким образом, что часть вихрей размещается в центрах пиннинга при наименьшем отклонении от положений, соответствующих узлам правильной решетки, а некоторые вихри вынуждены занимать положение вне центров пиннинга. Количество незапиннингованных вихрей определяется конфигурацией распределения центров пиннинга в образце и параметром a, зависящим от поля. В результате отношение n_p/n становится зависящим от поля. Таким образом, отношение n_p/n, а следовательно, и $j_c(H,\tau)/j_c(0,\tau)$ будет определяться размерами и формой кристаллитов, образующих пленку, их взаимной ориентацией и величиной a, напрямую связанной с величиной внешнего поля.

Вероятность распределения размеров кристаллитов L в пленке была взята авторами [8,9] в виде

$$P(L) = \frac{\mu^{\nu-1}}{\Gamma(\nu)} L^{\nu-1} e^{-\mu L}, \tag{3}$$

где L – размер кристаллитов; $\mu = \langle L\rangle/\sigma^2$ (σ – ширина функции распределения); $\Gamma(\nu)$ – полная гамма-функция; $\nu = \mu\langle L\rangle$. Окончательное выражение для отношения n_p/n принимает вид

$$\frac{n_p}{n} = 1 - \left\{1 - f(d^* x^{1/2})\left[\frac{\Gamma(\nu, \nu x^{-1/2})}{\Gamma(\nu)}\right]^2 - \right.$$

$$\left. - f(d^* x^{1/2})\left[\frac{\Gamma(\nu, \nu x^{-1/2}) - \nu x^{-1/2}\Gamma(\nu - 1, \nu x^{-1/2})}{\Gamma(\nu)}\right]^2\right\}. \tag{4}$$

Здесь $d^* = d/\langle L\rangle$ (d – расстояние между дислокациями); $x = H/H_0\tau$ ($H_0 = 8 r_c^2 \Phi_0/(\xi_0^2\langle L\rangle)$, r_c – радиус кора дислокации ~ 1 nm); $\Gamma(\nu, \nu x^{-1/2})$ – неполная гамма-функция.

В результате фитирования экспериментальной кривой функцией (4) (см. штриховую линию на рис. 1) мы получили значения параметров: $H_0 = 111$ Oe, $\nu = 3$; $d^* = 2.1\cdot10^{-2}$. Отсюда следуют физические параметры: $\langle L\rangle = 600$ nm; $d = 13$ nm. Размер кристаллитов $\langle L\rangle$ существенно превышает полученное в [6] значение $\langle L\rangle = 280$ nm.

Из полученных измерений можно также оценить число дислокаций в пленке и угол разориентации между кристаллитами. Предположим, что пленка состоит из кристаллитов квадратной формы со стороной $\langle L\rangle$ и площадью $\langle L\rangle^2$. Тогда на каждой стороне квадрата находится $\langle L\rangle/(d/2)$ дислокаций, принадлежащих двум граничащим друг с другом кристаллитам. Общее количество дислокаций в пленке будет $n_{\mathrm{disl}} = 2/(d\langle L\rangle)$. В нашем случае $n_{\mathrm{disl}} =$

$= [2/(13\cdot600)]\cdot10^{14} = 2.5\cdot10^{10}$ cm^{-2}. Эта величина примерно на порядок меньше количества краевых дислокаций, обычно определяемых с помощью электронной микроскопии высокого разрешения (~ 10^{11}–10^{12} cm^{-2} [3,6]). Зная величину d, можно определить угол разориентации таких блоков, используя соотношение Франка $d = b/\sin\theta$. Здесь b – вектор Бюргерса, примерно равный параметру решетки пленки вдоль осей a и b (~ 0.4 nm); $\theta = 1.75°$.

Естественным желанием было определить размеры кристаллитов нашей пленки непосредственно из рентгеноструктурных измерений и сравнить их со значениями, полученными из магнитных измерений. Однако существуют очень большие сложности для рентгеновских исследований столь тонких пленок. Так, при толщине пленки $d = 100$ nm количество YBCO слишком мало, а пленка напылена на подложку $SrTiO_3$, параметры ячейки которой очень близки к параметрам YBCO. В результате рефлексы от пленки и подложки практически накладываются друг на друга и имеют почти одинаковую амплитуду. Поэтому для оценки величины кристаллитов мы взяли пленку толщиной $d = 200$ nm, изготовленную по той же технологии, что и исследованная нами пленка. Такой толщины пленки оказалось достаточно для оценки размера кристаллитов в ней.

Как известно, дислокации относятся к дефектам кристаллического строения, которые характеризуются дальнодействующими полями смещения атомов из узлов кристаллической решетки. Поля смещений вызывают вариацию межплоскостного расстояния совокупности плоскостей $\{hkl\}$ по сравнению с идеальным значением $d = d_0 \pm \Delta d$, что приводит к так называемому физическому уширению линий рентгенограммы исследуемого вещества. Кроме физических факторов, на ширину линии оказывает влияние геометрия съемки. Таким образом, профиль рентгеновского дифракционного максимума $h(2\theta)$ представляет собой свертку функций физического $f(2\theta)$ и инструментального $g(2\theta)$ профилей. Аппроксимация известными функциями экспериментально полученных профилей дифракционных максимумов образца и эталона позволяет определить величину физического уширения β и в результате количественно оценить параметры тонкой структуры. Используя формулу Селякова $D = 0.94\lambda/\beta\cos\theta$, можно найти величину областей когерентного рассеяния, которые в нашем случае являются кристаллитами, связанными между собой МУГ дислокаций.

Рентгеновские исследования пленок были проведены на дифрактометре ДРОН-3 с использованием фильтрованного излучения Cu K_α. Присутствие на рентгенограмме рефлексов двух типов (00l) и (h0l) позволило определить размеры областей когерентного рассеяния как в направлении, перпендикулярном поверхности пленки, так и в ее плоскости. В качестве эталона был взят монокристалл кварца. При обработке профилей дифракционных максимумов эталона и пленки наилучшая аппроксимация достигалась при использовании функции Лоренца. В этом случае, как известно [13], величина физического уширения находится как разность между экспериментальной и инструментальной ширинами.

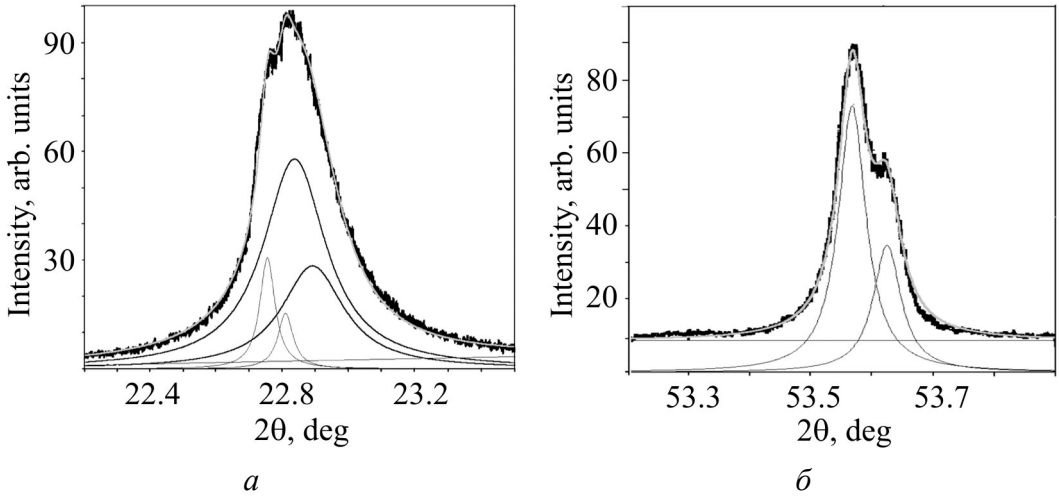


Рис. 2. Аппроксимация профилей дифракционных максимумов 003 (*а*) и 203 (*б*)

Эксперимент показал, что отражения от системы плоскостей (00l) имеют большую ширину. Это свидетельствует о малой толщине регулярного кристаллического слоя пленки. Результат обработки профиля рефлекса (003) приведен на рис. 2,*а*. Сложная форма линии является следствием наложения отражений от пленки и подложки. Расчеты показали, что толщина ненарушенного слоя (при общей толщине пленки ~ 100 nm) составляет порядка 50 nm (большая шероховатость поверхности).

Анализ профиля отражения (203) со смешанными индексами позволяет оценить средние размеры блоков в плоскости пленки. Как видно из рис. 2,*б*, соответствующий пик имеет существенно меньшую ширину, что свидетельствует о больших размерах областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей в этом направлении. Количественные оценки дают величину блоков, равную 360 ± 30 nm. Нужно отметить, что указанный размер блоков минимальный. Если бы можно было учесть напряжения второго и третьего рода, возникающие в этих кристаллитах во время их роста, то ширина линии была бы еще меньше [14]. Отсюда следует, что истинный размер кристаллитов на самом деле больше, чем 360 ± 30 nm, и может приблизиться к величине $\langle L \rangle$, оцененной из магнитных измерений.

Таким образом, несмотря на то, что в результате магнитных и рентгеноструктурных исследований на наших пленках мы получили различные значения для среднего размера кристаллитов пленки $\langle L \rangle$, оба они намного превосходят величины (50–200 nm), известные из литературы [6,7]. Критический ток наших пленок обычно составляет $j_c(77\ \mathrm{K}) \cong 2\text{–}3\cdot10^6\ \mathrm{A/cm^2}$, т.е. совпадает с литературными данными. В то же время спадание $j_c(T)$ с увеличением внешнего поля в нашей пленке начинается раньше, чем наблюдалось в других исследованиях. Это указывает на меньшее количество сильных центров пиннинга в нашей пленке, что подтверждается большим расстоянием между дислокациями.

1. *Ch. Gerber, D. Anselmetti, J.G. Bernorz, J. Mannhart, D.J. Schlomm*, Nature **350**, 279 (1991).
2. *J.M. Huijbregtse, B. Dam, R.C.F. van der Geest, F.C. Klaassen, R. Elberse, J.H. Rector, R. Griessen*, Phys. Rev. **B62**, 1338 (2000).
3. *В.М. Пан*, Успехи физ. мет. **1**, 49 (2000).
4. *E. Mezzetti, R. Gerbaldo, G. Ghigo, L. Gozzelino, B. Minetti, C. Camerlingo, A. Monaco, G. Cuttone, A. Rovelli*, Phys. Rev. **B60**, 7623 (1999).
5. *B. Dam, J.M. Huijbregtse, F.C. Klaassen, R.C.F. van der Geest, G. Doornbos, J.H. Rector, A.M. Testa, S. Freisem, J.C. Martinez, B. Stäuble-Pűmpin, R. Griessen*, Nature **399**, 439 (1999).
6. *V.L. Svechnikov, V.M. Pan, Ch. Traeholt, H. Zandbergen*, IEEE Trans. Appl. Supercond. **7**, 1396 (1997).
7. *Э.А. Пашицкий, В.И. Вакарюк, С.М. Рябченко, Ю.В. Федотов*, ФНТ **27**, 131 (2001).
8. *Ю.В. Федотов, С.М. Рябченко, Э.А. Пашицкий, А.В. Семенов, В.И. Вакарюк, В.М. Пан, В.С. Флис*, ФНТ **28**, 245 (2002).
9. *V.M. Pan, E.A. Pashitskii, S.M. Ryabchenko, V.A. Komashko, A.V. Pan, S.X. Dou, A.V. Semenov, K.G. Tretiachenko, Yu.V. Fedotov*, IEEE Trans. Appl. Supercond. **13**, 3714 (2003).
10. *J.R. Clem, A. Sanchez*, Phys. Rev. **B50**, 9355 (1994).
11. *M. Wurlitzer, M. Lorenz, K. Zimmer, P. Esquinazi*, Phys. Rev. **B55**, 11816 (1995).
12. *C.P. Bean*, Rev. Mod. Phys. **36**, 31 (1964).
13. *С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев*, Рентгенографический и электронно-оптический анализ, МИСИС, Москва (1994).
14. *А.И. Китайгородский*, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, Гостехтеоретиздат, Москва (1952).

A.I. Kosse, A.Yu. Prokhorov, V.A. Khokhlov, G.Ye. Shatalova, N.Ye. Pis'menova, A.V. Semenov, M.P. Chernomorets, D.G. Kovalchuk, G.G. Levchenko

PECULIARITIES OF THE MAGNETIC-FIELD DEPENDENCE OF CRITICAL CURRENT OF THE $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ FILMS PREPARED BY LASER ABLATION ON $SrTiO_3$ SUBSTRATES

For the YBCO film the results of X-ray diffraction analysis and investigations of magnetic-field dependence of critical-current density $J_c(H)$ are represented. The films were grown by the method of laser ablation on $SrTiO_3$ substrate. The resulted average size of crystallites constituents of the films is much larger than the known from literature. Possible reasons of the differences are discussed.

Fig. 1. Dependence of $j_c(H)/j_c(0)$ on H. Solid lines – results of experimental line fitting by the formula $j_c(H)/j_c(0) = \alpha\ln(H^*/H)$; dotted line – fitting by formula (4): *1* – $\alpha = 0.17$, $H^* = 7068$; *2* – $\alpha = 0.2$, $H^* = 4080$

Fig. 2. Approximation of profiles of diffraction maxima 003 (*а*) and 203 (*б*)

PACS: 81.40.Np

Е.Н. Высоцкий

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРАТОРА НАПРЯЖЕНИЙ, ПОЛУЧЕННОГО РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ, ПРИ ЛОМКЕ ПРОКАТА ИЗГИБОМ

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

Статья поступила в редакцию 17 февраля 2005 года

Изучено влияние концентратора напряжений, полученного различными способами (вдавливанием в прокат ножа треугольной формы, проточкой сегментных и круговых надрезов, местным электроконтактным оплавлением поверхности проката и электроэрозионным прожиганием узких щелей) на усилие разделения проката изгибом и стабилизацию траектории трещины. Проведенные исследования и анализ полученных данных показали, что наиболее эффективный концентратор образуется в результате электроконтактного оплавления при силе тока 200–300 А и электроэрозионном прожигании при ширине прорези 0.1 mm. Способ внедрения ножа и резания с оптимальными параметрами надреза обеспечивает также минимальное отклонение траектории трещины. Для практической реализации способ внедрения ножа представляет больший интерес, поскольку он хорошо компонуется в установках для разделения проката изгибом.

Введение

Задача качественного разделения проката изгибом сводится к созданию такого напряженного состояния относительно заданной плоскости разделения, которое бы однозначно определяло траекторию трещины на всей трассе ее следования. Причины, дестабилизирующие траекторию трещины при разделении проката изгибом без наложения дополнительного поля сжимающих напряжений, до настоящего времени не установлены. С целью вскрытия этих причин в работе [1] проведен анализ различных схем разделения проката изгибом при симметричном и асимметричном нагружении. В результате автор недостаточно обоснованно утверждает, что в момент старта трещины внешние изгибающие нагрузки автоматически снимаются и дальнейшее продвижение трещины определяется условиями энергообмена между разрушаемыми и деформируемыми зонами. При этом прилегающие к поверхности трещины зоны нагружаются дополнительными касательными напряжениями, величина которых зависит от условий нагружения и скорости разгрузки деформируемых слоев металла.

Дополнительные касательные напряжения, возникающие от волн разгрузки, по мнению автора [1], и определяют характер траектории трещины. Такое представление механики процесса разрушения находится в глубоком противоречии с известными работами [2,3], в которых показано, что при достижении трещиной большей скорости происходит ветвление, в результате чего трещина меняет свое направление.

Материал и методика эксперимента

Поиск наиболее рациональных способов получения концентратора напряжений и оптимизации его параметров осуществляли путем исследования ряда технологически приемлемых методов обработки металлов, таких как: вдавливание в прокат ножа треугольной формы, проточка сегментных и круговых надрезов, местное электроконтактное оплавление поверхности проката и электроэрозионное прожигание узких щелей. Для устранения влияния инерционных нагрузок производили ломку образцов на равные части.

Экспериментальную проверку по работе разрушения реальных материалов осуществляли на гидравлическом прессе модели Д 2430В усилием 1.0 MN. В качестве исследуемого материала применяли стали 45 и ШХ15 диаметром 33 mm. При выборе способа нанесения концентратора напряжений и оптимальных его параметров руководствовались причиной изменения характера разрушения образцов, вызванной резкой локализацией пластической деформации за счет повышения объемности напряженного состояния [4].

Результаты эксперимента и их обсуждение

На первом этапе исследовали влияние концентратора, полученного вдавливанием клиновидного ножа, и его параметров (глубина внедрения ножа, угол и радиус при вершине), а также твердости материала на усилие ломки и отклонение траектории трещины. Для этого мерные заготовки диаметром 33 mm, длиной 100 mm из стали 45 твердостью HB250 и стали ЩХ15 твердостью HB370 и HB230 предварительно надрезали призматическим ножом. Угол профиля надреза 30 и 60°, глубина внедрения ножа для стали 45 – 1.5; 3.0; 6.0 mm, для стали ШХ15 – 1.5; 2.5; 4.0 mm, радиус при вершине – 0.1; 0.25; 0.5 mm (рис. 1).

В результате обработки экспериментальных данных выведена эмпирическая зависимость усилия внедрения ножа от исследуемых параметров

$$P_{\text{ins}} = \Delta H \sqrt[6]{r}(0.0004\alpha + 0.013)\text{HB}, \qquad (1)$$

где ΔH, α и r – соответственно глубина, угол раскрытия и радиус надреза.

Из эмпирической зависимости видно, что на усилие внедрения оказывают влияние все исследуемые параметры. Определяющими являются глубина и угол раскрытия надреза. Изучение прочности и стойкости ножей, изготовленных из стали ЭП761 с твердостью HRC60 показало, что для сталей 45 и ШХ15 с твердостью HB250 наиболее оптимальными по стойкости являются

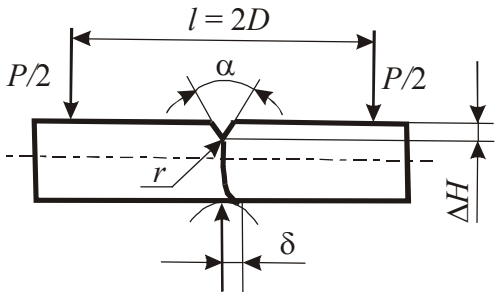


Рис. 1. Схема получения концентратора напряжений вдавливанием ножа

параметры ножа: угол 60–90° и радиус при вершине 0.1 mm при 2060 циклах; для стали ШХ15 твердостью HB370 – угол 90° и радиус при вершине 0.1 mm при 320–350 циклах. Ножи с углами 30 и 60° при нанесении надрезов на стали ШХ15 с твердостью HB370 имеют низкие прочностные характеристики. Нож с углом 30° разрушался при одном нагружении, а на ноже с углом 60° наблюдался скол при 40–60 циклах. Для ножа с углом 120° наблюдался износ по радиусу до 0.3 mm при 120–130 циклах.

Таким образом, результаты исследования показали, что для материалов, подвергающихся разделению, с твердостью HB250 можно рекомендовать клиновидный нож с углами 60–90°, для материалов с твердостью HB370 – нож с углом 90°.

Исходя из экспериментальных данных, величины отклонения траектории трещины δ и усилия ломки P зависят от глубины ΔH (рис. 2) и угла надреза α (рис. 3). Наибольшее отклонение траектории трещины δ характерно для надреза с параметрами r = 0.5 mm; α = 60–90°; ΔH = 1.0–6.0 mm. Увеличение глубины надреза незначительно повышает качество поверхности разрушения, так как минимальное отклонение трещины для ΔH = 6 mm составляет 1.3 mm. Усилие ломки для указанных параметров $P \approx 0.32$ MN, поверхность излома характеризуется наличием глубоких рубцов и ступенек со стороны опоры (рис. 4,*а*).

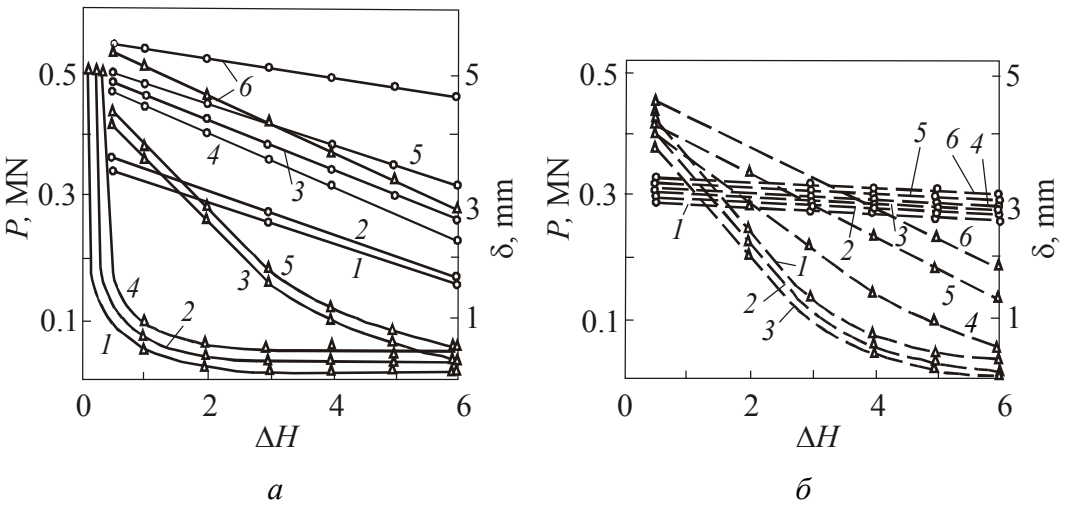


Рис. 2. Зависимость усилия ломки P (–○–) и величины отклонения траектории трещины δ (–△–) от глубины надреза: *а* – сталь ШХ15: при r = 0.1 mm *1* – α = 60°, *2* – 90°, *3* – 120°; при r = 0.5 mm *4* – α = 60°, *5* – 90°, *6* – 120°; *б* – сталь 45: при r = 0.1 mm *1* – α = 30°, *2* – 60°, *3* – 90°; при r = 0.5 mm *4* – α = 30°, *5* – 60°, *6* – 90°

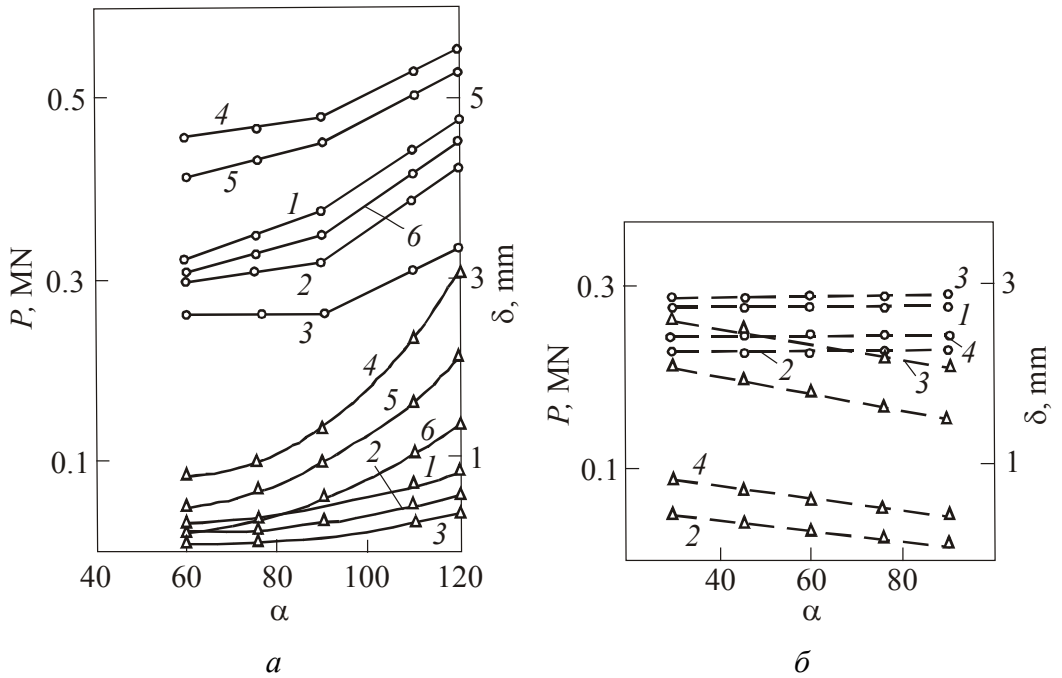
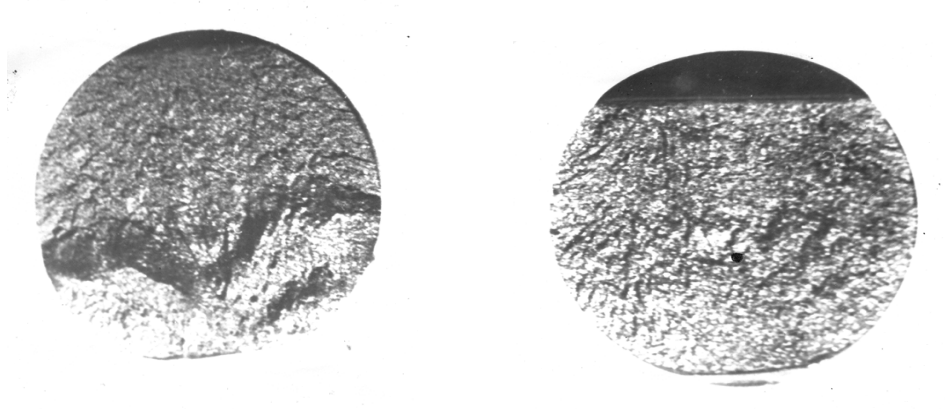


Рис. 3. Зависимость усилия ломки P (–○–) и величины отклонения траектории трещины δ (–△–) от угла концентратора: *а* – сталь ШХ15: при r = 0.1 mm *1* – ΔH = 1.3 mm, *2* – 2.3 mm, *3* – 4.4 mm; при r = 0.5 mm *4* – ΔH = 1.3 mm, *5* – 2.3 mm, *6* – 4.4 mm; *б* – сталь 45: при r = 0.1 mm *1* – ΔH = 3.0 mm, *2* – 6.0 mm; при r = 0.5 mm *3* – 3.0 mm, *4* – 6.0 mm

Оптимальными параметрами концентратора напряжений для стали 45, как видно из графиков, являются r = 0.1–0.25 mm, α = 60–90°, ΔH = 4–6 mm. При уменьшении глубины надреза, начиная с ΔH = 4 mm, наблюдается резкое снижение качества поверхности разделения, которое выражается в увеличении δ до большого значения, в десятки раз превышающего допустимое. Поверхность излома при малых глубинах концентратора от 1 до 4 mm подобна поверхности излома, полученной при больших радиусах (r = 0.5 mm). Излом при оптимальных параметрах (рис. 4,*б*) характеризуется наличием мелких рубцов и ступенек, не превышающих по величине 0.3 mm.

Таким образом, для стали 45 увеличение радиуса надреза более 0.25 mm и уменьшение глубины надреза от 4 mm характеризуются низким качеством поверхности разделения. Углы оказывают меньшее влияние на величину отклонения трещины от плоскости разделения, чем глубина концентратора и радиус. Усилие ломки при определенных параметрах концентратора напряжений составляет минимальное значение.

Для стали ШХ15 наибольшее отклонение трещины наблюдалось для концентратора, имеющего параметры: r = 0.5 mm, α = 120°, ΔH = 1–5 mm, причем угол надреза 120° дает положительный эффект только при относительно большой глубине концентратора напряжений и радиусе при вершине 0.1 mm. Усилие ломки для указанных параметров составляет максимальную величину. Наиболее оптимальными для ломки параметрами концентратора напряжений



а *б*

Рис. 4. Поверхность излома стали 45: *а* – r = 0.5 mm, α = 60°, ΔH = 1.7 mm; *б* – r = = 0.1 mm, α = 60°, ΔH = 6.0 mm

для стали ШХ15 являются: r = 0.1–0.25 mm, α = 60–90°, ΔH = 2–5 mm. Причем с ростом глубины концентратора напряжений, начиная с 2 mm, величина отклонения траектории трещины от плоскости разрушения остается практически постоянной и колеблется в пределах $\delta = \pm 0.3$ mm. Поверхность излома при оптимальных параметрах характеризуется наличием малых по величине и площади рубцов и ступенек. Анализ исследуемых параметров показал, что величина отклонения траектории трещины при разрушении с концентратором, образованным клиновидным ножом, связана с радиусом, глубиной и углом надреза следующей эмпирической зависимостью:

$$\delta_c = \left(\frac{\sqrt[4]{r}}{\Delta H} + 0.001\alpha^2 - 0.13\alpha + 4 \right) K_m, \qquad (2)$$

где K_m – коэффициент концентрации исследуемого материала, зависящий от пластичности сталей (для хрупких сталей имеет меньшие значения). Для стали ШХ15 K_m = 0.65–0.85, для стали 45 K_m = 1.25–1.35. Большие значения коэффициента используются для больших сечений, меньшие – для малых. Значения вычисленных коэффициентов определяли из условий реальных величин усилий ломки, полученных для исследуемых параметров надреза вдавливанием клиновидного ножа.

Таким образом, для симметрично нагруженного образца с равными разделяемыми длинами качество поверхности разрушения зависит от глубины концентратора и радиуса при вершине. Угол надреза на качество поверхности разделения большого влияния не оказывает.

Экспериментальные данные позволяют построить графическую зависимость коэффициента концентрации напряжений при различных отношениях глубины надреза к радиусу на дне надреза при исследуемых углах раскрытия последнего. При построении графической зависимости коэффициент концентрации определяли из отношения величины максимальной нагрузки

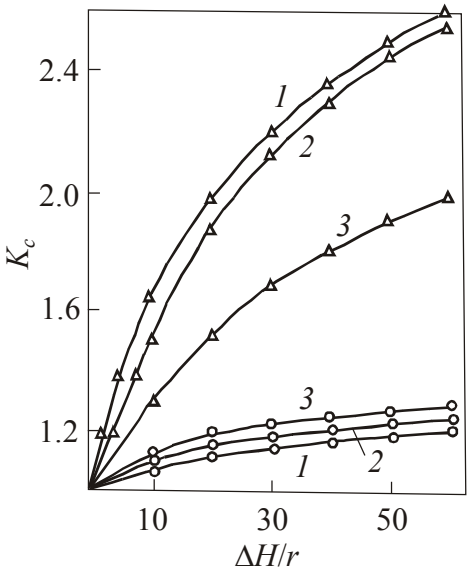


Рис. 5. Зависимость коэффициента концентрации напряжений K_c от отношения глубины надреза к радиусу $\Delta H/r$ для стали 45 (–o–) с углами $\alpha = 30°$ (*1*), 60° (*2*), 90° (*3*) и стали ШХ15 (–△–) с углами $\alpha = 60°$ (*1*), 90° (*2*), 120° (*3*)

для образцов без надреза к величине максимальной нагрузки для образцов с надрезами. Из графика (рис. 5) видно, что коэффициент концентрации напряжений для стали ШХ15 выше, чем для стали 45. Причем при больших отношениях и углах раскрытия надреза от 60 и 90° (кривые *1* и *2*) наблюдается высокая концентрация напряжений, при угле 120° (кривая *3*) концентрация напряжений резко падает.

Для стали 45 значение коэффициента концентрации напряжений гораздо меньше по сравнению со сталью ШХ15. Причем с ростом отношения $\Delta H/r$ коэффициент концентрации для исследуемых параметров надреза растет очень медленно, уменьшение угла раскрытия надреза еще в большей степени снижает коэффициент концентрации. При угле 30° (кривая *1*) коэффициент концентрации имеет самый низкий уровень, с ростом угла от 30 до 90° (кривые *2* и *3*) наблюдается незначительное повышение этого коэффициента. Последнее, по-видимому, связано с более высоким упрочнением зоны концентратора.

Анализ исследуемых параметров надреза, получаемого методом внедрения клиновидного ножа, показал, что коэффициент концентрации напряжений связан с радиусом, глубиной, углом надреза и твердостью разделяемых материалов следующей эмпирической зависимостью:

$$K_c = \sqrt[n]{\frac{\Delta H}{r}}, \tag{3}$$

где n – показатель степени (4–15), зависящий от твердости и угла раскрытия надреза (для хрупких сталей n имеет меньшие значения).

Формула усилия ломки с учетом коэффициента концентрации примет вид

$$P = 0.4\frac{\sigma_b D_0^3}{l_0}\frac{1}{K_c}. \tag{4}$$

Проведенные исследования и анализ полученных результатов показали, что способ внедрения ножа при параметрах надреза: угле 60–90°, радиусе 0.1–0.25 mm и глубине, равной 6–15% сечения проката, обеспечивает стабильную поверхность разрушения, где отклонение траектории трещины не превышает 0.3–0.5 mm.

Для исследования концентратора, образованного резанием, на мерных заготовках резцом наносили круговой и сегментный надрезы с углом профиля 60 и 90°, радиусом на дне надреза r = 0.1–0.5 mm и глубиной ΔH = 1–6 mm.

Ломку заготовок производили в несколько этапов. Сначала разрушали образцы с сегментными и круговыми надрезами с радиусом при вершине r = = 0.1 mm, углом раскрытия надреза α = 60 и 90° при глубине ΔH = 1; 1.5; 2; 2.5; 3; 4; 5; 6 mm. Те же исследования были проведены для радиуса на дне надреза r = 0.25 и 0.5 mm.

Анализ и обработка экспериментальных данных по влиянию кругового и сегментного надрезов на характер разрушения и сравнение этих результатов с результатами, полученными при ломке заготовок с концентратором, образованным вдавливанием ножа, показали, что данные концентраторы имеют примерно одни и те же значения по усилию ломки и качеству поверхности разрушения. Для стали ШХ15 с твердостью HB370 усилие ломки для кругового концентратора уменьшается на 3–8% по отношению к сегментному концентратору и концентратору, образованному вдавливанием ножа. Качество поверхности разрушения с круговым концентратором также повышается незначительно.

Исследования концентратора, полученного электроконтактным методом, проводили в зоне концентратора с помощью металлографии. С этой целью на образцах из стали ШХ15 в месте предполагаемого разрушения электродом производили электроконтактное оплавление при силе тока до 500 А. В зоне образования электрической дуги в поперечном направлении вырезали шлиф, на котором исследовали изменение структурного состояния под воздействием электрической дуги. Изучение зоны термического влияния проводили на металлографическом микроскопе при 120-кратном увеличении. Микроструктура зоны термического влияния неоднородна (рис. 6). Непосредственно в месте контакта электрической дуги с металлом проката структура характеризуется трещинами и раковинами. По структурному состоянию это крупноигольчатый мартенсит. За этой зоной следует зона белого слоя, т.е. бесструктурный мартенсит с высокой твердостью, затем – зона отпуска и дальше – структура основного материала. Различное

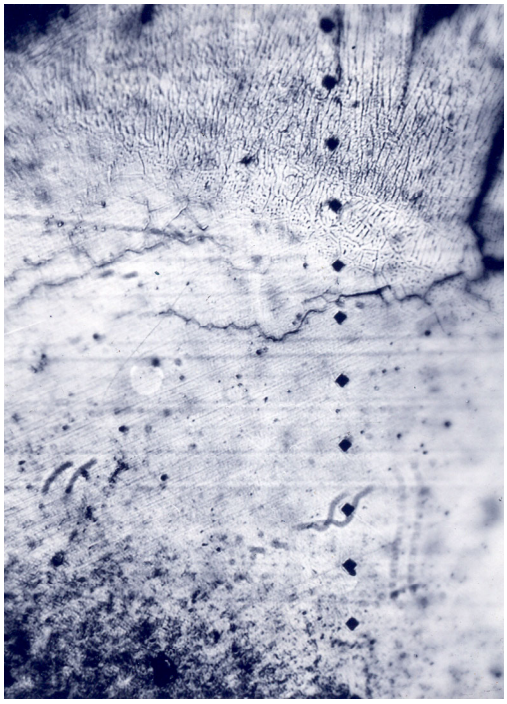


Рис. 6. Микроструктура зоны концентратора при электроконтактном оплавлении, ×120

структурное состояние в зоне воздействия электрической дуги подтверждается и различной микротвердостью, измерение которой проводили на микротвердомере при нагрузке 1 N. Таким образом, термический концентратор создает различное структурное состояние, макро- и микротрещины, которые и обеспечивают высокую концентрацию напряжений в процессе разрушения.

Ломка образца с концентратором, полученным электроконтактным оплавлением при различных значениях импульсов тока, показала, что основным фактором, определяющим качество поверхности разрушения, является мощность импульса тока, который определяет локальную зону изменения структуры металла, обусловливая резкую концентрацию напряжений. Поверхности изломов при концентраторе напряжений, полученном электроконтактным способом, отличаются от поверхности изломов при концентраторах, полученных вдавливанием ножа, более гладким рельефом. Практически отсутствуют рубцы и ступеньки. Коэффициент концентратора напряжений для электроконтактного способа имеет более высокие значения по отношению к способу внедрения ножа (K_c = 1.5–3.4). Для хрупких сталей K_c имеет большие значения.

Таким образом, электроконтактный способ получения концентратора напряжений по отношению к способу внедрением ножа характеризуется повышенной концентрацией напряжения и более высоким качеством поверхности разрушения (δ = 0.2 mm).

Исследовали также концентратор, изготовленный электроэрозионным методом, который выполняли в виде узких щелей шириной 0.1 mm, глубиной 1–5 mm. Надрез наносили электроэрозионным способом с помощью тонкой медной пластинки толщиной 0.1 mm. Ломка заготовок с концентратором, полученным таким способом, значительно снизила усилие ломки при меньшей глубине надреза в сравнении со способом внедрения ножа. Коэффициент концентрации напряжений при электроэрозионном способе имеет более высокие значения: K_c = 1.2–4.0 (большие значения соответствуют хрупким сталям).

Таким образом, очевидно, что электроэрозионный способ получения концентратора напряжений обеспечивает минимальное отклонение траектории трещины по сравнению со способом внедрения ножа и резанием. Усилие ломки по сравнению со способом внедрения ножа падает на 20–30%.

Выводы

Анализ способа получения концентратора напряжений показал, что способы внедрения ножа и резания обеспечивают примерно одинаковое качество поверхности разделения, усилия ломки для данных способов также практически не имеют различий. Электроконтактный способ получения концентратора напряжений отличается от способа внедрения ножа, резания и электроэрозионного прожигания своими параметрами. Если для способа получения концентратора методом внедрения ножа или резания основными пара-

метрами являются радиус и глубина надреза, то электроконтактный способ, практически не изменяя форму надреза, изменяет структуру металла, образуя при этом большое количество макро- и микротрещин, которые определяют высокую концентрацию напряжений. Это меняет характер поверхности разрушения в сторону повышения качества поверхности и снижения усилия ломки. Электроэрозионный концентратор имеет форму узкой щели, приближающейся к трещине, поэтому концентрация напряжений достигает наибольших значений.

Проведенные исследования и анализ полученных данных показали, что наиболее эффективный концентратор образуется в результате электроконтактного оплавления при силе тока 200–300 А и электроэрозионном прожигании при ширине прорези 0.1 mm. Способ внедрения ножа и резания с параметрами надреза: углом 60–90°, радиусом 0.1–0.25 mm и глубиной, равной 6–15% сечения проката, обеспечивает минимальное отклонение траектории трещины.

Металлографические исследования зоны концентратора показали, что при электроконтактном оплавлении образуется много макро- и микротрещин, которые обусловливают рост коэффициента концентрации напряжений перед разрушением. При выполнении надреза вдавливанием ножа и резанием трещин не образуется, что снижает величину коэффициента концентрации напряжений. Но для практической реализации способ внедрения ножа представляет больший интерес, так как он хорошо компонуется в установках для разделения проката изгибом.

1. *В.И. Косяк*, Проблемы прочности № 2, 100 (1981).
2. *П. Кросли, Э. Риплинг*, в сб.: Механика разрушения. (Быстрое разрушение, остановка трещин), Мир, Москва (1981), № 25, с. 74–100.
3. *В.М, Финкель*, Физические основы торможения разрушения, Металлургия, Москва (1977).
4. *Е.Н. Высоцкий, В.И. Косяк*, КШП № 11, 45 (1977).

E.N. Vysotsky

RESEARCH OF STRESS CONCENTRATOR, GOT BY DIFFERENT WAYS, AT BREAKING OF ROLLED METAL BY BENDING

Influence of the stress concentrator on separation force of the rolled metal bending and crack path was investigated using the concentrators prepared by the different methods: indentation of the triangular blade into rolled metal; turning of the segmented and circular notches; local electrocontact melting of the rolled metal surface; electroerosion burning of narrow slots. The analysis of the investigation data showed that the most effective concentrator forms as a result of the electrocontact flash at 200–300 A current strength, as well as electroerosion burning with 0.1 mm slot width. The method of blade insertion and cutting with notch optimal parameters ensures the minimal crack path deflection. The

method of the blade indentation is of a great interest since it is arranged well enough into the facility for the rolled metal separation.

Fig. 1. A scheme of stress concentrator initiation by pressing a knife

Fig. 2. Dependence of crushing force P (–○–) and value of crack trajectory deviation δ (–△–) on cut depth: *а* – steel ШХ15: for r = 0.1 mm *1* – α = 60°, *2* – 90°, *3* – 120°; for r = = 0.5 mm *4* – α = 60°, *5* – 90°, *6* – 120°; *б* – steel 45: for r = 0.1 mm *1* – α = 30°, *2* – 60°, *3* – 90°; for r = 0.5 mm *4* – α = 30°, *5* – 60°, *6* – 90°

Fig. 3. Dependence of crushing force P (–○–) and value of crack trajectory deviation δ (–△–) on concentrator angle: *а* – steel ШХ15: for r = 0.1 mm *1* – ΔH = 1.3 mm, *2* – 2.3 mm, *3* – 4.4 mm; for r = 0.5 mm *4* – ΔH = 1.3 mm, *5* – 2.3 mm, *6* – 4.4 mm; *б* – steel 45: for r = 0.1 mm *1* – ΔH = 3.0 mm, *2* – 6.0 mm; for r = 0.5 mm *3* – ΔH = 3.0 mm, *4* – 6.0 mm

Fig. 4. Surface of steel 45 fracture: *а* – r = 0.5 mm, α = 60°, ΔH = 1.7 mm; *б* – r = 0.1 mm, α = 60°, ΔH = 6.0 mm

Fig. 5. Dependence of stress concentration factor K_c on the ratio of cut depth and radius $\Delta H/r$ for steel 45 (–o–) with angles α = 30° (*1*), 60° (*2*), 90° (*3*) and steel ШХ15 (–△–) with angles α = 60° (*1*), 90° (*2*), 120° (*3*)

Fig. 6. Microstructure of concentrator zone under electric-contact fusion, ×120

Академик В.Г. Барьяхтар – основатель школы теории магнетизма в ДонФТИ им. А.А. Галкина НАН Украины

Академик Виктор Григорьевич Барьяхтар – один из ярких представителей знаменитой харьковской школы физиков-теоретиков Ильи Александровича Ахиезера.

В 1972 г. после избрания членом-корреспондентом АН Украины Виктор Григорьевич начал работать в ДонФТИ. В этом же году он организовал здесь отдел теории магнетизма и сверхпроводимости, на базе которого в институте начала формироваться школа теории магнетизма.

Появление В.Г. Барьяхтара в ДонФТИ было вполне логичным. Тогдашний директор института академик А.А. Галкин понимал, что обширные экспериментальные исследования по магнетизму, сверхпроводимости, физике прочности и пластичности, гидроэкструзии, развернувшиеся к тому времени в Донецке, требовали высококвалифицированной теоретической поддержки. Виктор Григорьевич как раз относился к тому типу теоретиков, которые с удовольствием общались с экспериментаторами и успешно с ними сотруд-

ничали. Еще будучи в Харькове, В.Г. Барьяхтар и А.А. Галкин интенсивно обсуждали вопросы, связанные со свойствами антиферромагнетиков (АФМ) в окрестности спин-переориентационных фазовых переходов. Полученные к тому времени (1968 г.) в ДонФТИ результаты не укладывались в стандартные представления о фазовых переходах. В работе В.Г. Барьяхтара, А.Е. Боровика, В.А. Попова (1969 г.) была выдвинута общая идея о неоднородном (промежуточном) состоянии в магнитополяризованных телах конечных размеров в окрестности фазового перехода 1-го рода. За цикл работ «Открытие, теоретическое и экспериментальное исследование промежуточного состояния антиферромагнетиков» А.А. Галкину, В.Г. Барьяхтару и др. была присуждена Государственная премия Украины в области науки и техники (1972 г.).

Среди наиболее важных достижений школы В.Г. Барьяхтара в физике магнитных явлений следует отметить такие, как цикл работ, посвященный исследованию термодинамических и высокочастотных свойств магнетиков с доменной структурой обычной и цилиндрической форм (ЦМД). Исследования по ЦМД были инициированы А.А. Галкиным. В это время в институте стал разворачиваться комплекс работ по изучению ЦМД, а СКТБ под руководством В.И. Курочкина и Г.Ф. Темерти проводило внедрение ЦМД в промышленность.

К исследованиям по магнитным доменам непосредственно примыкают работы В.Г. Барьяхтара и его учеников по изучению магнитных солитонов. Здесь Виктору Григорьевичу принадлежит идея анализа газа доменных стенок на основе обычной неравновесной термодинамики. Это позволило ему совместно с И.В. Барьяхтаром, Б.А. Ивановым и А.Л. Сукстанским (1981–1983 гг.) решить задачу о диффузии и вязкости газа солитонов типа кинков, актуальную для описания нейтронных экспериментов в квазиодномерных магнетиках.

В.Г. Барьяхтар и Е.П. Стефановский разработали феноменологическую теорию образования длиннопериодических магнитных спиралей. Для описания таких спиралей авторы ввели новый обменно-релятивистский инвариант для кристаллов без центра инверсии. Развитием этого направления исследований стали дальнейшие работы А.Н. Богданова, выполненные в соавторстве с проф. А. Хубертом (Германия).

На протяжении многих лет Виктор Григорьевич неоднократно возвращался к общей теории спиновых волн, и здесь его школе принадлежит решение принципиального вопроса о возможности конструктивного представления спиновых операторов, динамики и термодинамики спиновых систем на языке бозевских и фермиевских операторов, динамики и термодинамики этих частиц. Фактически был развит новый метод в теории спиновых волн. Результаты исследований систематизированы в монографии: В.Г. Барьяхтар, В.Н. Криворучко, Д.А. Яблонский. «Функции Грина в теории магнетизма» (Киев, Наукова думка, 1984).

К числу наиболее важных результатов следует отнести и разработку теории расчета спектров многоподрешеточных магнетиков на основе неприводимых спиновых операторов, соответствующих точечной парамагнитной группе симметрии решетки. Преимущества данного метода наиболее заметны при рассмотрении сложных неколлинеарных магнитных структур. Дальнейшее развитие этот метод получил в многочисленных работах учеников В.Г. Барьяхтара, например при исследовании особенностей динамики многоподрешеточных низкоразмерных АФМ с существенно неколлинеарной магнитной структурой (В.Н. Криворучко, Д.А. Яблонский 1985–1987 гг.). Этот цикл работ выполнен в тесном сотрудничестве с экспериментаторами из ФТИНТ им. Б.И. Веркина и Института физики НАН Украины и отмечен Государственной премией Украины в области науки и техники 1991 г. В исследованиях других сотрудников отдела (В.Л. Соболев, И.М. Витебский, Г.Ю. Пашкевич, И.Л. Любчанский, Н.М. Лавриненко, С.В. Тарасенко и др.) симметрийный метод позволил простым способом рассчитать активации магнонов в многоподрешеточных АФМ, предложить классификацию экспериментальных результатов при изучении оптических свойств магнетиков, исследовать магнитоупругие взаимодействия, неоднородные магнитные образования вихревой структуры и т.д. Так, в 1984 г. В.Г. Барьяхтаром, И.М. Витебским, Ю.Г. Пашкевичем, В.Л. Соболевым и В.В. Тарасенко (ИРЭ, Москва) была сформулирована общая теория связанных магнитоупругих колебаний в окрестности магнитных спин-переориентационных фазовых переходов. Ее развитием явилась модель блокировки зародышей новой фазы в магнетиках, обусловленная возникновением внутренних напряжений при фазовом переходе за счет магнитострикции.

Понятие научной школы предполагает продолжение и развитие учениками идей учителя. В 1972–1973 гг. отдел состоял из 3 человек: самого В.Г. Барьяхтара и двух кандидатов наук – Е.В. Зароченцева и Г.К. Чепурных. В 1974 г. в институте уже работали В.Л. Соболев, Е.П. Стефановский, Д.А. Яблонский, В.П. Семиноженко, а в ДонГУ – Ю.И. Горобец. Это «харьковские ученики», кандидаты наук, последовавшие за своим учителем. Через год в отделе появляются первые аспиранты «донецкого происхождения» И.М. Витебский, В.Н. Криворучко, Ю.В. Мелихов, С.В. Теплов. Через 10 лет, когда Виктор Григорьевич уезжал в Киев, в отделе оставалось 6 докторов и 17 кандидатов наук, а в ДонГУ работала группа под руководством его ученика доктора Ю.И. Горобца.

В настоящее время ученики Виктора Григорьевича являются ведущими учеными института, формируют основные направления исследований по физике магнитных явлений, сверхпроводимости и гидроэкструзии. Достаточно отметить, что при активной поддержке его бывшего «киевского» докторанта и нынешнего директора ДонФТИ В.Н. Варюхина в институте раз-

вернут комплекс новых фундаментальных исследований в таких перспективных направлениях, как изучение природы гигантского магнитосопротивления манганитов, явления молекулярного магнетизма, закономерностей формирования свойств магнитных нанокристаллических материалов и композитов и многое другое. Можно с уверенностью сказать, что в результате пребывания В.Г. Барьяхтара в Донецке авторитет ДонФТИ как крупного центра по физике магнитных явлений, сверхпроводимости и гидроэкструзии вырос и укрепился.

Научная общественность ДонФТИ, ученики и друзья сердечно поздравляют Виктора Григорьевича с 75-летием со дня рождения, выражают свою признательность и благодарность за ту роль, которую он сыграл для института и желают ему крепкого здоровья и долгих лет активной творческой жизни во имя развития науки.

Директор ДонФТИ,
главный редактор журнала,
д.ф.-м.н., проф.
В.Н. Варюхин

Главный научный
сотрудник ДонФТИ,
д.ф.-м.н., проф.
В.Н. Криворучко

ВОЗРАСТ ЗРЕЛОСТИ

К 40-летию Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина НАН Украины

В 60-е годы прошлого века Донбасс, важнейший промышленный регион Украины, бурно развивался. Ощущалась острая необходимость в организации фундаментальных и вместе с ними прикладных научных исследований, максимально ориентированных на удовлетворение потребностей региона. Для решения этой задачи в 1965 г. и был создан Донецкий научный центр Академии наук УССР, одним из системообразующих учреждений которого стал Донецкий физико-технический институт АН УССР. В разные годы институт возглавляли академик АН УССР А.А. Галкин, д.ф.-м.н. Н.М. Ковтун, чл.-кор. Э.А. Завадский. В настоящее время директором института является д.ф.-м.н., проф. В.Н. Варюхин.

С 1994 г. институт носит имя академика АН УССР Александра Александровича Галкина – основателя и первого директора, чей вклад в развитие физической науки в Донбассе невозможно переоценить. Им же была выдвинута идея: осуществлять подготовку научных кадров для ДонФТИ, направляя его ведущих ученых на преподавательскую работу – на физический факультет Донецкого госуниверситета.

С 1966 г. в разное время студентам-физикам читали общие и специальные курсы академики А.А. Галкин, В.И. Архаров, В.Г. Барьяхтар, члены-корреспонденты АН УССР К.Б. Толпыго и Э.А. Завадский, доктора физико-математических наук Ю.А. Браташевский, Н.М. Ковтун, В.П. Набережных и др. Такое сотрудничество оказалось весьма плодотворным: сегодня лидирующие позиции в ДонФТИ им. А.А. Галкина НАНУ занимают выпускники физфака ДонГУ 70-х годов: директор института, д.ф.-м.н., проф. В.Н. Варюхин, зам. директора, д.ф.-м.н. В.И. Каменев, ученый секретарь института, к.ф.-м.н. И.Ю. Решидова, председатель профсоюзного комитета института и Донецкой региональной организации профсоюза работников НАН Украины, к.ф.-м.н. В.Ф. Дроботько, заведующие научно-исследовательскими отделами, доктора физико-математических наук В.И. Вальков, Т.Е. Константинова, Г.Г. Левченко, Ю.Г. Пашкевич, С.В. Тарасенко, В.В. Чабаненко, В.М. Юрченко.

В историю института навсегда внесены имена крупных ученых, работавших в нем. Кроме уже упомянутых, это д.т.н., чл.-кор. НАНУ Б.И. Береснев, доктора физико-математических наук А.А. Боргардт, С.Д. Вангенгейм, Е.В. Зароченцев, Е.П. Стефановский, Б.Я. Сухаревский, В.А. Тележкин, Е.Ф. Ходосов, Г.А. Цинцадзе, доктора технических наук В.П. Буряк, В.И. Курочкин, Ю.Ф. Черный и др.

За период деятельности института в нем организовались, окрепли и успешно продолжают работать научные школы, известные в Украине и за рубежом: школа физики высоких давлений и спектроскопии твердых тел (основатель – А.А. Галкин); школа теории магнетизма (В.Г. Барьяхтар); школа мезоскопических явлений в твердых телах (В.И. Архаров); школа теории динамики, дефектов решетки и биофизики (К.Б. Толпыго); школа физики фазовых превращений в экстремальных условиях (Э.А. Завадский).

Исследования, начатые основателями этих научных школ, продолжаются и развиваются их учениками. В области физики высоких давлений и спектроскопии твердых тел известны работы д.ф.-м.н., чл.-кор. НАНУ Л.Т. Цымбал, докторов физико-математических наук В.Н. Варюхина, В.П. Дьяконова, Г.Г. Левченко, А.Д. Прохорова, докторов технических наук В.А. Белошенко, В.З. Спусканюка.

В области магнетизма успешно работают доктора физико-математических наук А.М. Богданов, В.Н. Криворучко, И.Л. Любчанский, Ю.Г. Пашкевич, С.В. Тарасенко.

Исследование мезоскопических явлений в твердых телах проводят д.ф.-м.н. Т.Е. Константинова, д.т.н. В.П. Пащенко, д.ф.-м.н. З.А. Самойленко.

В области теории динамики, дефектов решетки и биофизики продолжают работать доктора физико-математических наук С.В. Беспалова, Е.В. Троицкая, В.М. Шаталов.

Изучают фазовые превращения в различных материалах, находящихся в экстремальных условиях, доктора физико-математических наук В.И. Вальков, Ю.Д. Заворотнев, В.И. Каменев.

Динамично развиваются и новые направления исследовательской деятельности: физика твердого тела в экстремальных условиях; физика и технология перспективных конструкционных и функциональных материалов; физика наноструктурных систем и наноматериалов.

Результаты исследований сотрудников института, как фундаментальные, так и прикладные, получили признание научной общественности Украины и многих зарубежных ученых. Они отмечены семью Государственными премиями Украины в области науки и техники, тремя премиями НАН Украины им. К.Д. Синельникова, премиями им. Б.И. Веркина, Г.В. Курдюмова и др.

По результатам исследований сотрудников института только за последние 15 лет написаны 25 монографий. Ежегодно публикуется свыше 200 научных статей в ведущих отечественных и зарубежных научных периодических изданиях.

ДонФТИ НАН Украины поддерживает обширные внешнеэкономические и научно-производственные связи с десятками зарубежных институтов и фирм, промышленных предприятий, в частности с Молдовой – в области привалковой арматуры для прокатных станов; Швейцарией – по пленочным

датчикам магнитного поля; США – в области технологии наноматериалов; Германией – по криогенному оборудованию; Испанией – по устройствам высокого давления.

В последние годы проводятся работы по грантам INTAS, NATO, CRDF, проектам, финансируемым НТЦУ. Развитие нового подхода в формировании наноструктурного состояния материалов с помощью высоких давлений получило поддержку в виде контрактов с такими известными в мире организациями, как Лос-Аламосская национальная лаборатория (США), фирма «General Electric» (США) и др.

Вследствие расширения тематики исследований от института отделились и стали самостоятельными организациями ряд подразделений. Так, в 1966 г. на базе химического сектора был основан Институт физико-органической химии и углехимии НАН Украины. В 1973 г. Особое конструкторское бюро института было реорганизовано в Научно-исследовательский институт комплексной автоматизации Министерства промышленности и средств связи СССР. В 1987 г. из Специального конструкторского бюро института отделились в ОКБ «Луч» Министерства общего машиностроения СССР подразделения, которые занимались космическими проблемами. В 2002 г. отделение физико-технических горных проблем было реорганизовано в Институт физики горных процессов НАН Украины.

Для повышения уровня и эффективности проводимых исследований в институте осуществлялась оптимизация управленческой структуры и численности сотрудников. В 15 научных отделах, специальном научно-техническом отделении и во вспомогательных подразделениях сейчас работает более 500 человек, из которых около 40 докторов и свыше 100 кандидатов наук.

Институт на протяжении последних пяти лет проводит активную деятельность, направленную на дальнейшее укрепление научно-кадрового потенциала и обеспечение систематического пополнения кадров молодыми специалистами. В первую очередь это осуществляется за счет студентов вузов, в которых ведущие ученые института преподают и выполняют научно-исследовательские работы.

Кроме того, институт имеет совместные научные подразделения с университетами Донбасса: филиал на правах совместной лаборатории с Луганским национальным педагогическим университетом им. Тараса Шевченко; физико-технологическое отделение на правах филиала физического факультета Донецкого национального университета; филиал кафедры «Обработка металлов давлением» Донецкого национального технического университета.

При институте действуют докторантура и аспирантура, а также специализированный ученый совет по защите докторских и кандидатских диссерта-

ций. Издается научный журнал «Физика и техника высоких давлений», распространяющийся в Украине и за рубежом.

40 лет – это возраст зрелости как для человека, так и для организации. К своему юбилею Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины приходит во всеоружии накопленного опыта, но не утратив молодого задора и оптимизма. В нем сформировались известные научные школы и рождаются новые, есть идеи и те, кому их реализовывать. В последние годы наблюдается приток научной молодежи – залог будущего института. Дело, начатое 40 лет назад академиком А.А. Галкиным, продолжается.

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 десятыми 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 «exp», а не как «e» в степени.

4. Иллюстрации должны быть изготовлены аккуратно на белой бумаге или кальке. Фотоснимки принимаются только четкие и контрастные. На обороте рисунка следует указать (мягким карандашом) его номер, фамилии авторов и название статьи, при необходимости пометить «верх» и «низ». В электронной версии все рисунки требуется предоставить в черно-белом варианте, отдельными файлами в следующих форматах: BMP, PCX, TIF, JPG, Origin, Corel Draw, Corel PhotoPaint, Adobe PhotoShop. Рисунок, помещаемый на всю ширину страницы, должен иметь размер по горизонтали 14 см, на ½ страницы – 7 см. Для рисунков в растровых (bitmap) форматах, т.е. BMP, PCX, TIF, JPG, Corel PhotoPaint, Adobe PhotoShop, допустимое разрешение – не менее 300 dpi. При этом в файле размер изображения по горизонтали, включая подписи по осям, должен быть не менее 800 пикселей для рисунка на ½ ширины страницы и 1600 пикселей – на всю ширину.

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 2005 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 (0622) 55–42–02.

Индекс 74528

Научный редактор *Я.Е. Бейгельзимер*
Редакторы: *С.С. Фомина, Т.Н. Алехова*
Компьютерный набор *В.И. Колывайло*
Компьютерная верстка *В.А. Василенко*
Корректор *Е.И. Сапего*

Отпечатано в ООО «НОРД компьютер»
г. Донецк, ул. Университетская, 112

Подп. в печать 14.09.2005 г. Формат 70х108/16. Бумага офс. Офсетная печать. Усл. печ. л. 10.17
Уч.-изд. л. 11.58. Тираж 100 экз.