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

Физика и Техника Высоких Давлений

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

том 22
2 2012

Содержание

МЕТЛОВ Л.С., ВАРЮХИН В.Н. Моделирование законов упрочнения при ИПД объемных твердых тел методами неравновесной эволюционной термодинамики. I. Зависимости от параметров задачи 7

ТЕРЕХОВ С.В. Универсальность синергетических законов. II. Поверхность раздела фаз 22

ТРОИЦКАЯ Е.П., ЧАБАНЕНКО В.В., ЖИХАРЕВ И.В., ГОРБЕНКО Е.Е., ПИЛИПЕНКО Е.А. Квадрупольное взаимодействие в динамике решетки сжатых кристаллов инертных газов в модели деформируемых атомов. 2. Упругие свойства и соотношение Коши в сжатом неоне 37

БОЙЧЕНКО В.А., ДЬЯЧЕНКО А.И., ТАРЕНКОВ В.Ю. Спектроскопия минорных состояний в наноконтактах с манганитами 54

ВЕЛИКОДНЫЙ А.Н. Особенности изменения температуры сверхпроводящего перехода и остаточного сопротивления под давлением в сплавах на основе Mo 61

© Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, 2012

МЕЛЬНИК Т.Н., КРАСНЮК И.Б., ТАРАНЕЦ Р.М., ЮРЧЕНКО В.М. Поверхностно-индуцированные самоподобные пространственно-временные структуры в высокотемпературных сверхпроводниках II рода 70

ВОВК Р.В., НАЗИРОВ З.Ф., ПЕТРЕНКО А.Г., KHOTKEVICH V.V., ROSHKO S. Влияние структурной релаксации на температурную зависимость псевдощели в монокристаллах $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с различным содержанием кислорода 88

ДЕМЧУК В.Б., КОЛУПАЕВ Б.Б., КЛЕПКО В.В., ЛЕБЕДЕВ Е.В. Влияние внешнего магнитного поля на внутреннее давление системы ПВХ–магнетит 95

ЭФРОС Н.Б., КОРШУНОВ Л.Г., ЭФРОС Б.М., ДАВИДЕНКО А.А., ВАРЮХИН В.Н. Контактная прочность нанокристаллических структур поверхностей трения высокоазотистых аустенитных сплавов 110

ВОЗНЯК Ю.В. Влияние маршрута деформирования на свойства политетрафторэтилена после равноканальной угловой экструзии 118

НАДУТОВ В.М., ВАЩУК Д.Л., ВОЛОСЕВИЧ П.Ю., БЕЛОШЕНКО В.А., СПУСКАНЮК В.З., ДАВИДЕНКО А.А. Структура и свойства инварного ГЦК-сплава Fe–35% Ni после комбинированной пластической деформации гидроэкструзией и волочением 125

Contents

METLOV L.S., VARYUKHIN V.N. Modelling of strengthening laws in the course of SPD of solids by non-equilibrium evolution thermodynamics. I. Parameter dependences 7

TEREKHOV S.V. Universality of synergetic laws. II. Interphase 22

TROITSKAYA E.P., CHABANENKO V.V., ZHIKHAREV I.V., GORBENKO Ie.Ie., PILIPENKO E.A. Quadrupole interaction in lattice dynamics of compressed rare-gas crystals in the model of deformable atoms. 2. Elastic properties and Cauchy relation of compressed neon crystal 37

BOICHENKO V.A., D'YACHENKO A.I., TARENKOV V.Yu. Spectroscopy of minor states in nanojunctions with manganites 54

VELIKODNYI A.N. Features of changes of superconducting transition temperature and residual resistance of the Mo-based alloys under pressure 61

MELNIK T.N., KRASNYUK I.B., TARANETS R.M., YURCHENKO V.M. Surface-induced self-similar space-time structures in high-temperature type-II superconductors 70

VOVK R.V., NAZIROV Z.F., PETRENKO A.G., KHOTKEVICH V.V., ROSHKO S. Effect of structure relaxation on the temperature dependence of a pseudogap in the $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals with varied oxygen content 88

DEMCHUK V.B., KOLUPAEV B.B., KLEPKO V.V., LEBEDEV E.V. Effect of external magnetic field on intrinsic pressure of PVC magnetite system 95

EFROS N.B., KORSHUNOV L.G., EFROS B.M., DAVIDENKO A.A., VARYUKHIN V.N. Local strength of nanocrystal structures of friction surfaces of high-nitrogenous austenitic alloys 110

VOZNYAK Yu.V. Effect of the deformation route on the properties of polytetrafluoroethylene after equal channel angular extrusion 118

NADUTOV V.M., VASCHUK D.L., VOLOSEVICH P.Yu., BELOSHENKO V.A., SPUSKANYUK V.Z., DAVIDENKO A.A. Structure and properties of the invar fcc alloy of Fe–35% Ni after combined plastic deformation by hydroextrusion and drawing 125

Зміст

МЕТЛОВ Л.С., ВАРЮХІН В.М. Моделювання законів зміцнення під час ІПД об'ємних твердих тіл методами нерівноважної еволюційної термодинаміки. І. Залежності від параметрів задачі 7

ТЕРЕХОВ С.В. Універсальність синергетичних законів. ІІ. Поверхня розділу фаз 22

ТРОЇЦЬКА О.П., ЧАБАНЕНКО В.В., ЖИХАРЄВ І.В., ГОРБЕНКО Є.Є., ПИЛИПЕНКО К.О. Квадрупольна взаємодія в динаміці ґратки стиснених кристалів інертних газів у моделі атомів, що можуть деформуватися. 2. Пружні властивості та відношення Коші у стисломy неоні 37

БОЙЧЕНКО В.О., ДЬЯЧЕНКО О.І., ТАРЕНКОВ В.Ю. Спектроскопія мінорних станів у наноконтактах із манганітами 54

ВЕЛИКОДНИЙ О.М. Особливості зміни температури надпровідного переходу та залишкового опору під тиском у сплавах на основі Mo 61

МЕЛЬНИК Т.М., КРАСНЮК І.Б., ТАРАНЕЦЬ Р.М., ЮРЧЕНКО В.М. Поверхнево-індуковані самоподібні просторово-часові структури в високотемпературних надпровідниках II роду 70

ВОВК Р.В., НАЗИРОВ З.Ф., ПЕТРЕНКО О.Г., KHOTKEVICH V.V., ROSHKO S. Вплив відпалювання на температурну залежність псевдощилини в монокристалах $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ з різним вмістом кисню 88

ДЕМЧУК В.Б., КОЛУПАЄВ Б.Б., КЛЕПКО В.В., ЛЄБЄДЄВ Є.В. Вплив зовнішнього магнітного поля на внутрішній тиск системи ПВХ–магнетит 95

ЕФРОС Н.Б., КОРШУНОВ Л.Г., ЕФРОС Б.М., ДАВИДЕНКО О.А., ВАРЮХІН В.М. Контактна міцність нанокристалічних структур поверхонь тертя високоазотистих аустенітних сплавів 110

ВОЗНЯК Ю.В. Влив маршрута деформування на властивості політетрафторетилену після рівноканальної кутової екструзії 118

НАДУТОВ В.М., ВАЩУК Д.Л., ВОЛОСЕВИЧ П.Ю., БЕЛОШЕНКО В.О., СПУСКАНЮК В.З., ДАВИДЕНКО О.А. Структура й властивості інварного ГЦК-сплаву FE–35% Ni після комбінованої пластичної деформації гідроекструзією та волочінням 125

PACS: 05.70.Ln, 61.72.Bb, 61.72.Cc, 62.20.Fe

Л.С. Метлов, В.Н. Варюхин

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАКОНОВ УПРОЧНЕНИЯ ПРИ ИПД ОБЪЕМНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ МЕТОДАМИ НЕРАВНОВЕСНОЙ ЭВОЛЮЦИОННОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ. I. ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПАРАМЕТРОВ ЗАДАЧИ

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

Статья поступила в редакцию 20 марта 2012 года

В рамках неравновесной эволюционной термодинамики рассмотрена взаимная кинетика таких дефектов, как дислокации и границы зерен в металлах при обработке их методами интенсивной пластической деформации (ИПД), и рассмотрено влияние этой кинетики на законы упрочнения. Задача исследована при различных вариациях параметров модели. Установленные закономерности позволяют лучше понять роль влияния гидростатического давления (противодавления) на производство изученных типов дефектов. Показано, что в пренебрежении квадратичными вкладами по гидростатическому давлению рост последнего приводит к подавлению генерации всех типов дефектов. Наоборот, негидростатические компоненты напряжений (упругих деформаций) являются главной причиной генерации дефектов. Установлено, что между производством одного типа дефектов (например, дислокаций) и другого (например, границ зерен) существует положительная обратная связь, способствующая взаимному усилению их производства.

Ключевые слова: интенсивная пластическая деформация, неравновесная термодинамика, кинетика, законы упрочнения, дефекты, дислокации, границы зерен, давление

Обработка металлов методами ИПД является одним из наиболее перспективных методов получения материалов с высокими физическими и механическими свойствами [1,2]. При такой обработке особое внимание уделяется вопросам формирования прочностных свойств, изучению механизмов пластической деформации, приводящих к таким свойствам, и влияния на эти процессы различных факторов, в том числе размера зерна [3–8]. В Донецком физико-техническом институте для описания таких процессов развивается новый теоретический подход – неравновесная эволюционная термодинамика (НЭТ) [9–18]. Его основу составляют 1-й и 2-й законы термодинамики в сочетании с эволюционными уравнениями Ландау. Основная задача подхода заключается в исследовании кинетики дефектообразо-

© Л.С. Метлов, В.Н. Варюхин, 2012

вания в многоуровневых системах с несколькими типами дефектов с учетом их взаимовлияния, что позволяет моделировать законы упрочнения объемных твердых тел при ИПД.

Статья состоит из двух частей. В первой кинетика дефектообразования и законы упрочнения исследуются при различных значениях параметров модели, во второй – дополнительно учитывается зависимость их от температуры и вида напряженного состояния. Во второй части будет также обсуждена идея, основанная на понимании в рамках НЭТ роли гидростатического давления (противодавления), которая может быть положена в основу разработки новых методов обработки металлов или, по крайней мере, использована для оптимизации режимов обработки уже существующих методов ИПД.

В качестве базового термодинамического потенциала в НЭТ используется внутренняя энергия [9–18] или эффективная внутренняя энергия [16,18]. Задавая аналитическую зависимость их от плотностей дефектов, мы определяем конкретную модель материала. Наиболее простая модель соответствует полиноминальному представлению эффективной внутренней энергии в виде

$$u\left(h_g, h_D\right) = u_0 + \sum_{m=g,D}\left(\varphi_{0m}h_m - \frac{1}{2}\varphi_{1m}h_m^2 + \frac{1}{3}\varphi_{2m}h_m^3 - \frac{1}{4}\varphi_{3m}h_m^4\right) + \varphi_{gD}h_g h_D, \quad (1)$$

где u_0, φ_{km}, φ_{gD} – некоторые коэффициенты, зависящие от переменных s (равновесной части энтропии) и ε_{ij}^e (упругой деформации) как от управляющих параметров:

$$u_0 = \frac{1}{2}\lambda\left(\varepsilon_{ii}^e\right)^2 + \mu\left(\varepsilon_{ij}^e\right)^2 + \beta s^2, \quad (2)$$

$$\varphi_{0m} = \varphi_{0m}^* + g_m\varepsilon_{ii}^e + \left(\frac{1}{2}\bar{\lambda}_m\left(\varepsilon_{ii}^e\right)^2 + \bar{\mu}_m\left(\varepsilon_{ij}^e\right)^2\right) - \beta_m s + \beta_{gm}s\varepsilon_{ij}^e, \quad (3)$$

$$\varphi_{1m} = \varphi_{1m}^* - 2e_m\varepsilon_{ii}^e, \quad (4)$$

где ε_{ii}^e – первый инвариант тензора упругих деформаций, $\left(\varepsilon_{ij}^e\right)^2 = \varepsilon_{ij}^e\varepsilon_{ji}^e$.

Слагаемые в круглых скобках в (1) описывают вклады от каждой отдельной дефектной подсистемы – дислокаций (индекс D) и границ зерен (индекс g), последнее слагаемое описывает взаимодействие дефектных подсистем.

Несмотря на простоту, модель, задаваемая соотношениями (1)–(4), является достаточно общей. Примем, что модель является одно- или двухуровневой, если она описывает соответственно один или два вида структурных дефектов. Примем также, что модель является одно- или двухмодовой, если максимальная степень полинома n равна двум или четырем. Может быть

также полумодовое приближение. Количество мод определяется количеством устойчивых стационарных решений или максимумов эффективной внутренней энергии: одна – в приближении квадратичного полинома, и две – в приближении полинома четвертой степени.

Полином четвертой степени в круглых скобках (1) при положительных значениях коэффициентов φ_{km} может иметь два максимума (две моды). В случае дислокаций мода, которая отвечает меньшему значению дефектности, может описывать случайное распределение дислокаций. Мода, которая отвечает большему значению дефектности, может описывать дислокации, организованные в ячеистую структуру. Мы будем ограничиваться случаем однородного распределения дислокаций, и поэтому будем пренебрегать старшими степенями при описании эволюции дислокаций $\varphi_{3D} = 0$ и $\varphi_{4D} = 0$.

Эволюционные уравнения в этом конкретном случае можно записать в явном виде

$$\frac{\partial h_D}{\partial t} = \gamma_{h_D}\left(\varphi_{0D} - \varphi_{1D}h_D + \varphi_{gD}h_g\right). \tag{5}$$

$$\frac{\partial h_g}{\partial t} = \gamma_{h_g}\left(\varphi_{0g} - \varphi_{1g}h_g + \varphi_{2g}h_g^2 - \varphi_{3g}h_g^3 + \varphi_{gD}h_g\right). \tag{6}$$

Рассмотрим следующий набор параметров модели и коэффициентов для расчетов:

$$\lambda = \mu = 2.08\cdot 10^{10}\ \text{Pa},\ \varphi_{0D}^* = 5\cdot 10^{-9}\ \text{J}\cdot\text{m}^{-1},\ \varphi_{1D}^* = 10^{-24}\ \text{J}\cdot\text{m},\ g_D = 2\cdot 10^{-8}\ \text{J}\cdot\text{m}^{-1},$$

$$\overline{\mu}_D = 3.3\cdot 10^{-4}\ \text{J}\cdot\text{m}^{-1},\ e_D = 6\cdot 10^{-23}\ \text{J}\cdot\text{m},\ \varphi_{0g}^* = 0.4\ \text{J}\cdot\text{m}^{-2},\ \varphi_{1g}^* = 3\cdot 10^{-6}\ \text{J}\cdot\text{m}^{-1},$$

$$\varphi_{2g} = 5.6\cdot 10^{-13}\ \text{J},\ \varphi_{3g} = 3\cdot 10^{-20}\,\text{J}\cdot\text{m},\ g_g = 12\ \text{J}\cdot\text{m}^{-2},\ \overline{\lambda}_g = 2.5\cdot 10^{5}\ \text{J}\cdot\text{m}^{-2},$$

$$\overline{\mu}_g = 6\cdot 10^{5}\ \text{J}\cdot\text{m}^{-2},\ e_g = 3.6\cdot 10^{-4}\ \text{J}\cdot\text{m}^{-1},\ \varphi_{gD} = 10^{-16}\ \text{J}.$$

Расчет кинетики системы при этих параметрах и коэффициентах приведен на рис. 1,I. Из рисунка видно, что в процессе структурно-фазового перехода кинетика границ зерен и кинетика дислокаций тесно связаны между собой. Сначала рост количества дислокаций инициирует рост границ зерен и провоцирует начало структурно-фазового перехода, а потом рост плотности границ зерен именно в процессе такого перехода провоцирует рост плотности дислокаций. Вследствие этого кинетическая кривая для дислокаций в какой-то степени повторяет форму кинетической кривой для границ зерен.

Известно, что на дислокационном уровне закон упрочнения описывается соотношением Тейлора [19,20]:

$$\tau = \alpha\mu b\sqrt{h_D} \tag{7}$$

(где τ – напряжение сдвига; α – коэффициент, который меньше единицы; μ – модуль сдвига; b – вектор Бюргерса; h_D – плотность дислокаций) или в терминах НЭТ

$$\varepsilon^e = \alpha b\sqrt{h_D}\,, \tag{8}$$

где $\varepsilon^e = \tau/\mu$.

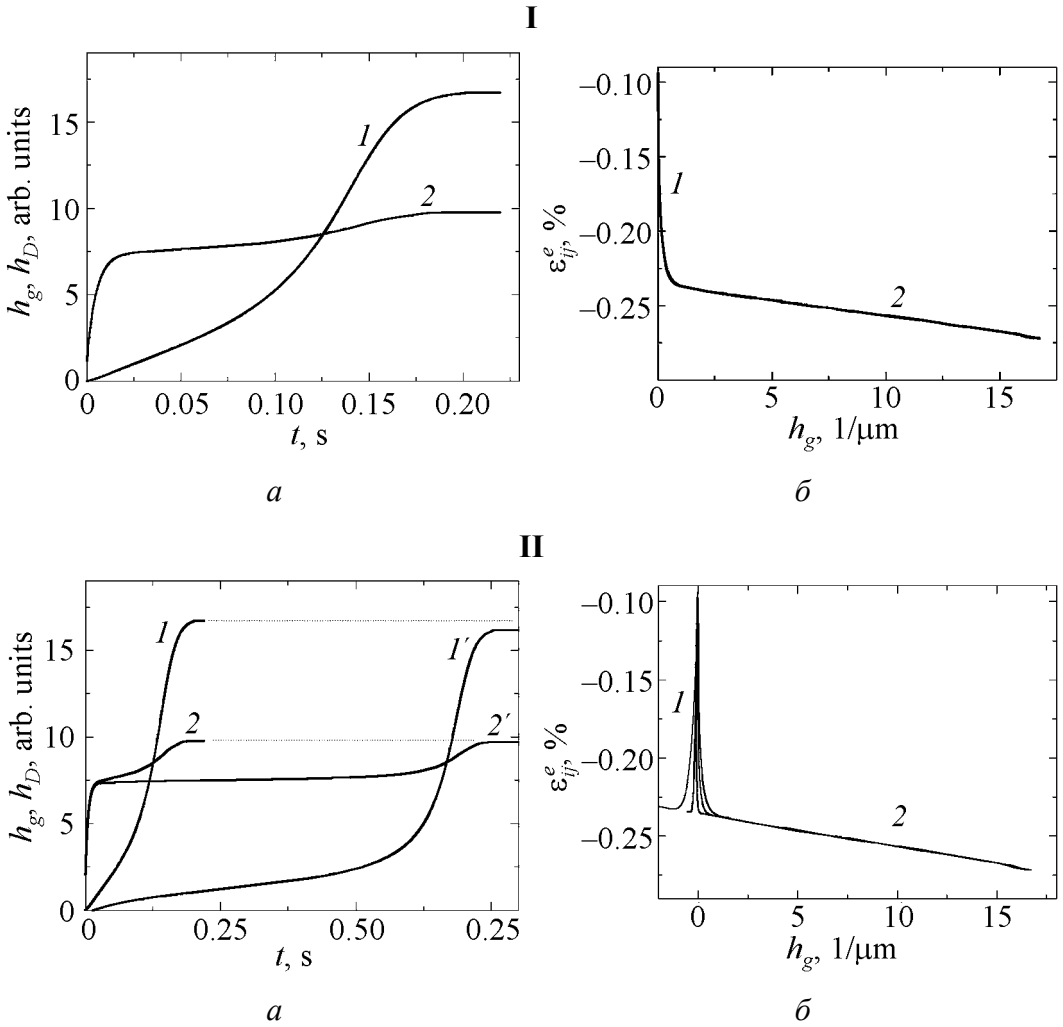
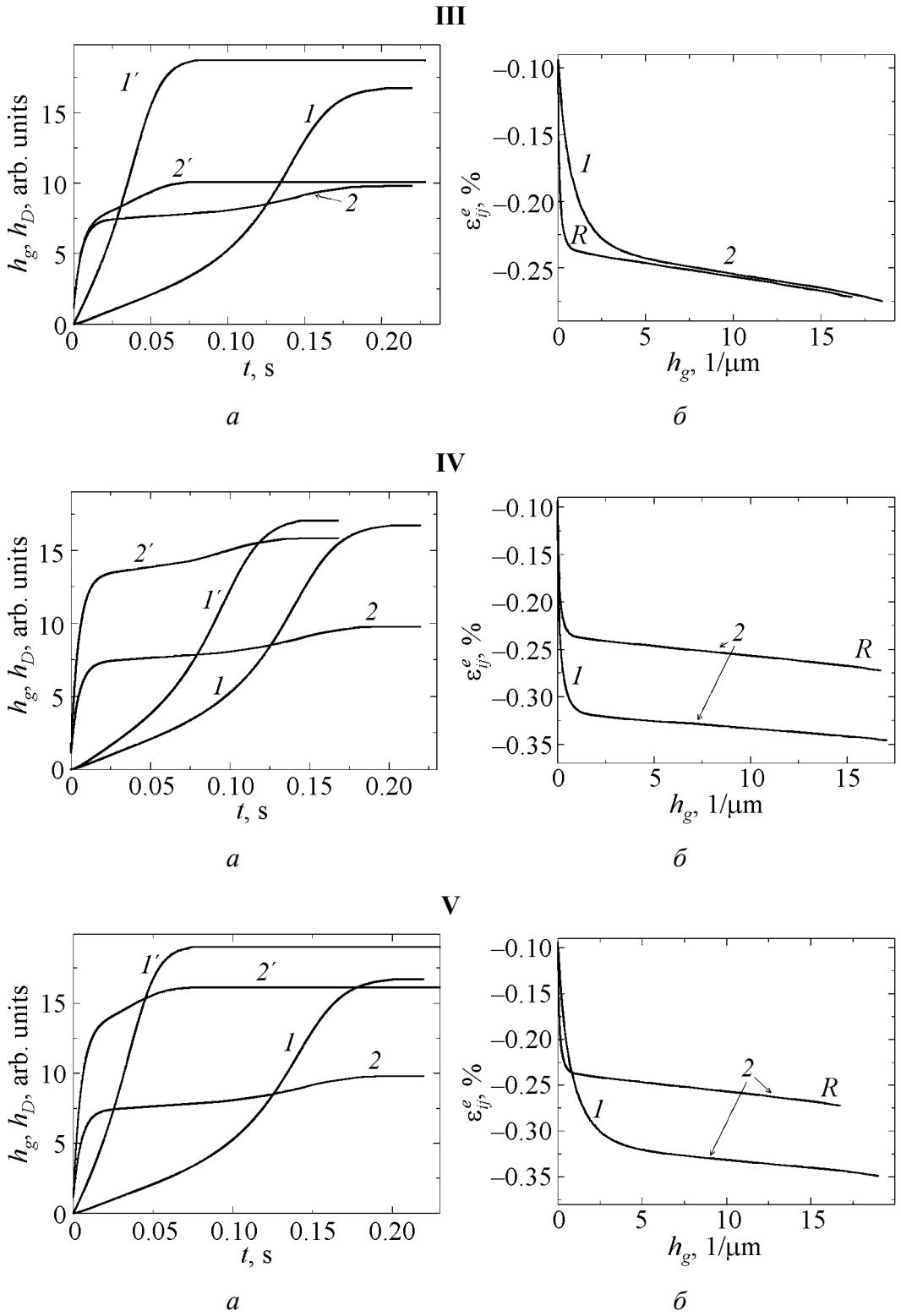
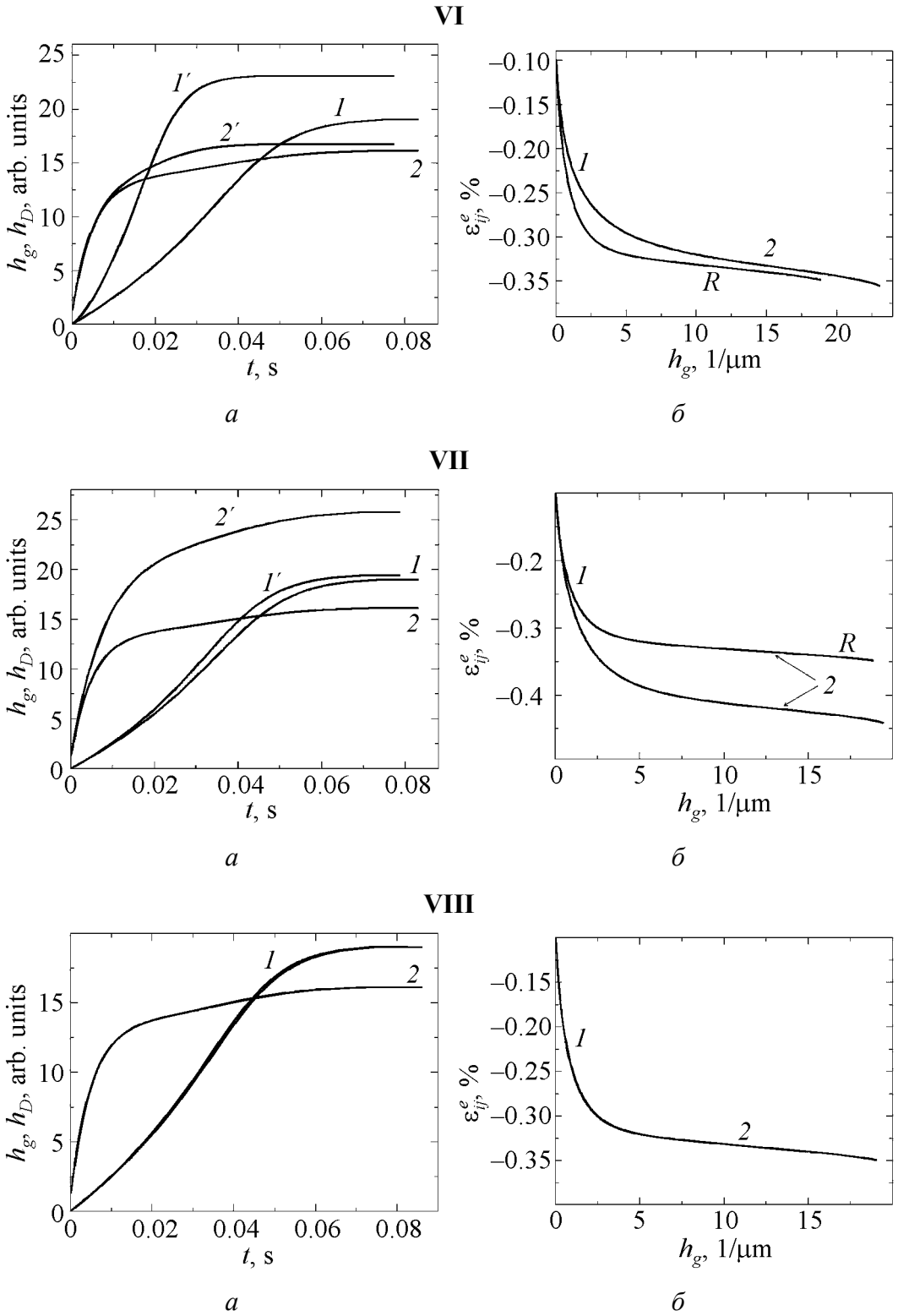


Рис. 1. Закономерности дефектообразования в процессе фрагментации: *а* – кинетика дефектов: *1* – плотность границ зерен; *2* – плотность дислокаций (без штриха относится к референтному случаю, со штрихом – текущие значения параметров); *б* – закон упрочнения: *1* – участок закона Холла–Петча; *2* – участок линейного закона упрочнения, символом *R* помечен референтный случай. I – референтный случай; II – при вариации параметра $g_g = 2000$; III – при $g_g = 10^4$; IV – при вариации параметра $g_D = -2\cdot10^{-6}$; V – для отрицательных параметров $g_g = 10^4$ и $g_D = 2\cdot10^{-6}$ (далее – новая референтная модель); VI – при вариации параметра $\bar{\mu}_g$; VII – параметра $\bar{\mu}_D$; VIII – параметра $\bar{\lambda}_g$; XI – параметра $\bar{\lambda}_D$; X – параметра e_g; XI – параметра e_D; XII – параметра φ_{2g}; XIII – параметра φ_{3g}; XIV – параметра φ_{gD}

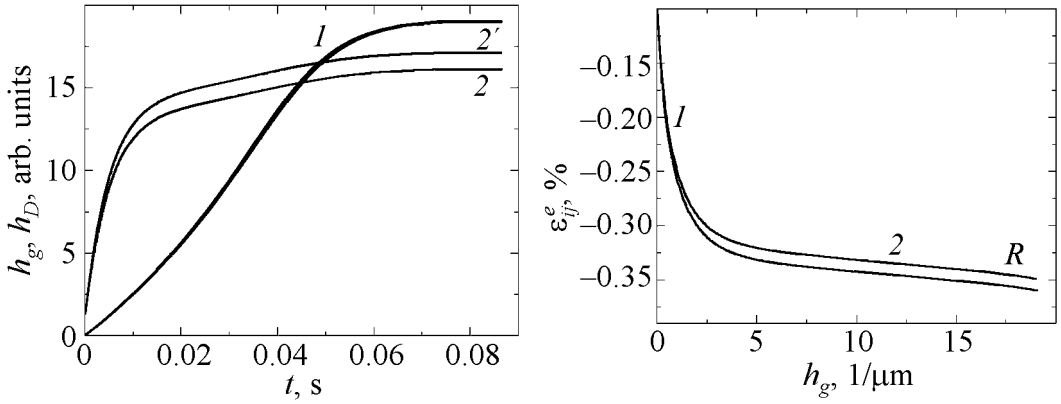


Продолжение рис. 1



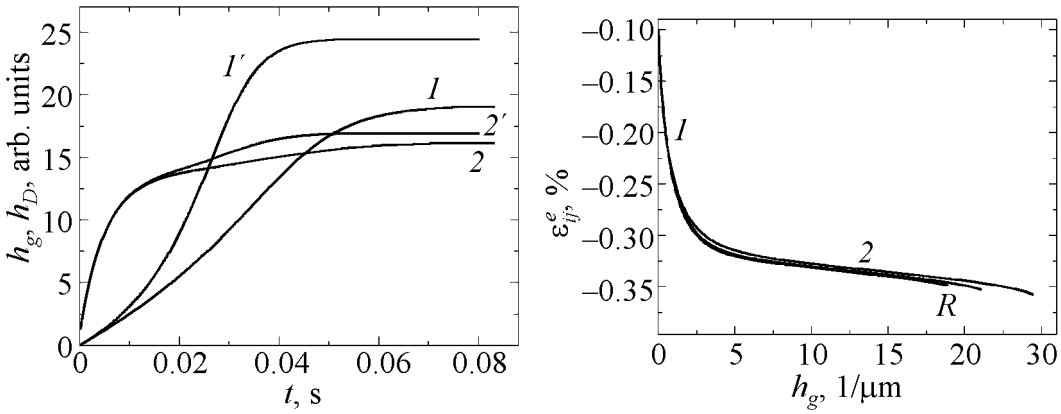
Продолжение рис. 1

IX



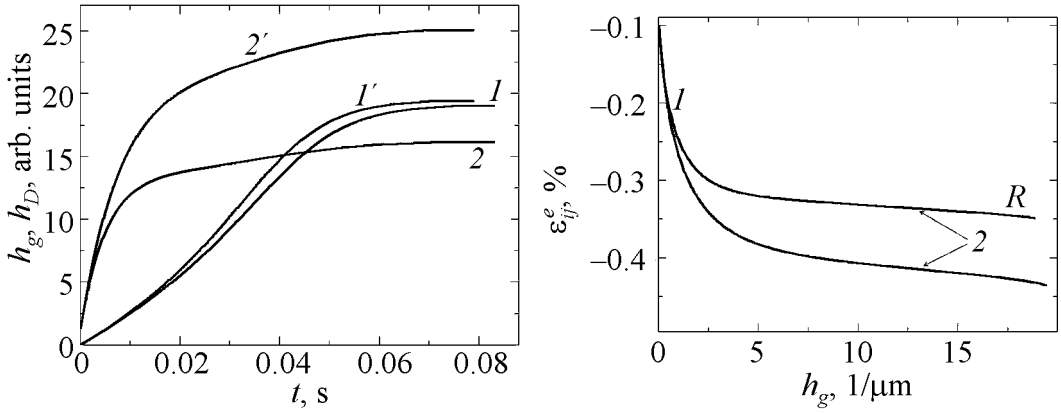
а *б*

X



а *б*

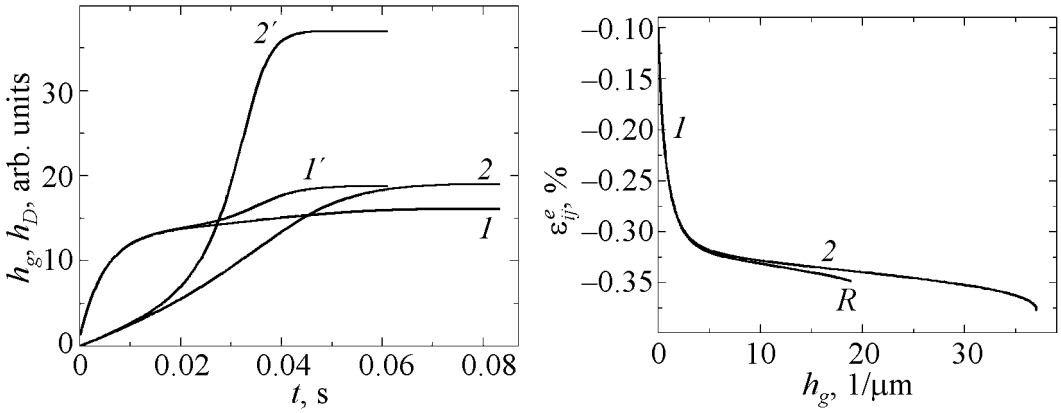
XI



а *б*

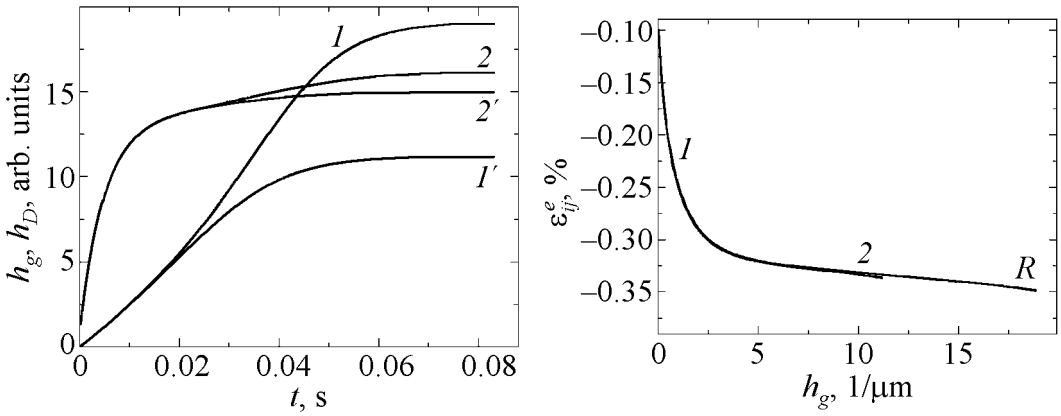
Продолжение рис. 1

XII



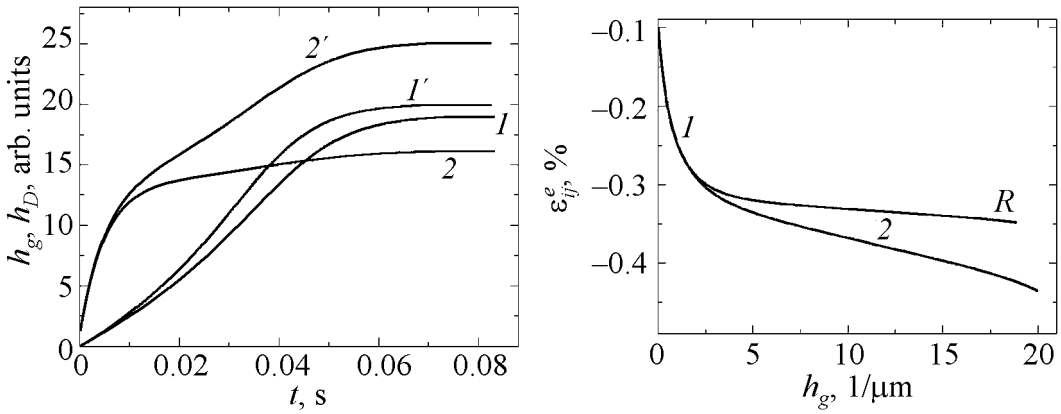
а *б*

XIII



а *б*

XIV



а *б*

Окончание рис. 1

На уровне зерен на начальной стадии (участок *1* на рис. 1,I,*б*) кривая упрочнения может быть аппроксимирована корнеквадратичной зависимостью типа Холла–Петча:

$$\varepsilon_{ij}^{e} = \varepsilon_{ij}^{e0} - A\sqrt{h_g}\,, \tag{9}$$

а на стадии ИПД (участок *2* на рис. 1,I,*б*, который соответствует наиболее быстрому изменению плотностей дефектов на рис. 1,I,*а*) – линейной зависимостью

$$\varepsilon_{ij}^{e} = \varepsilon_{ij}^{e1} - Bh_g\,. \tag{10}$$

Именно такой характер зависимости отмечался в работе [19].

Теперь рассмотрим характер изменения кинетических кривых (рис. 1,I,*а*) и кривых упрочнения (рис. 1,I,*б*) в зависимости от значений параметров модели, т.е. коэффициентов разложения внутренней энергии (1). Первое слагаемое u_0 представляет собой внутреннюю энергию идеального упругого тела без дефектов. В него входят упругая энергия деформированного тела с упругими модулями и тепловая энергия за счет теплопереноса без учета внутренних источников тепла (2). Эта энергия не влияет на кинетические процессы напрямую, и поэтому она отдельно рассматриваться не будет. Коэффициенты φ_{0g} и φ_{0D} при наименьшей степени в разложении внутренней энергии по плотности дефектов h_g и h_D оказывают наиболее существенное влияние на кинетику системы. Эти коэффициенты, в свою очередь, имеют сложное строение в зависимости от управляющих параметров s и ε_{ij}^{e}.

Прежде всего исследуем влияние на кинетику системы параметра g_g, отвечающего за влияние на кинетику дефектов гидростатического давления (через упругую деформацию). С ростом параметра на интервале 12, 1000, 2000, 3000, 5000 (кривые на рис. 1,II,*б* справа налево) эволюция системы замедляется. При значениях 3000 и выше кривая упрочнения загибается даже в противоположную сторону и выходит в отрицательную область значений плотности границ зерен, которые не имеют физического смысла. Существование точки, где кривые упрочнения загибаются в противоположную сторону, свидетельствует об эффекте насыщения, когда давление больше некоторого критического значения полностью подавляет дефектообразование и даже приводит к росту среднего размера зерна, т.е. к рекристаллизации.

Замедление эволюции можно наблюдать непосредственно по кинетическим кривым (рис. 1,II,*а*) для случая g_g = 2000 (стадии быстрого производства дефектов смещаются в область больших времен). Этот результат вполне ожидаемый, ибо при сдавливающих напряжениях условия для формирования дефектов ухудшаются, а рост параметра g_g усиливает влияние гидростатического давления. Некоторой неожиданностью является то, что конечный уровень плотности и границ зерен, и дислокаций

почти такой же, как для референтного случая, хотя и достигается с некоторой задержкой.

При положительных значениях g_g и при растяжении ($\varepsilon_{ii}^e > 0$) коэффициент φ_{0g} растет при увеличении как g_g, так и ε_{ij}^e. Совершенно ясно, что растяжение должно облегчать формирование границ зерен, поскольку способствует формированию избыточного объема, связанного с существованием границы, и таким способом повышает энергию границы. Теперь можно поставить вопрос, можно ли всестороннее растяжение использовать для формирования более мелкозеренной структуры. Рассмотрим кинетику дефектообразования при положительном значении упругой деформации $\varepsilon_{ij}^e = 2 \cdot 10^{-3}$ (рис. 1,III).

С ростом параметра g_g по абсолютной величине на интервале $12–10^4$ (кривые на рис. 1,III,*б* слева направо) эволюция системы ускоряется. Кроме того, предельные значения плотности границ зерен и дислокаций принимают большие значения (рис. 1,III,*а*), что и ожидалось. Если мы будем прикладывать гидростатическое давление ($\varepsilon_{ij}^e < 0$), то это будет замедлять эволюцию системы и уменьшать предельные значения плотности дефектов (будет труднее достигнуть меньшего размера зерна). Однако это является необходимым условием для того, чтобы не допустить перехода дефектообразования на более высокий уровень – на уровень генерации трещин, и избежать макроскопического разрушения вещества. Чтобы более обоснованно определить оптимальный критерий выбора необходимого уровня гидростатического давления, рассмотренной двухуровневой модели недостаточно, и необходимо рассматривать трехуровневую модель, куда следует включить еще такой дефект, как микротрещины.

Теперь исследуем влияние на кинетику системы параметра g_D при положительных упругих деформациях $\varepsilon_{ij}^e = 2 \cdot 10^{-3}$. Следует ожидать, что характер влияния будет таким же, как и в случае с границами зерен. На рис. 1,IV,*б* приведены кривые, которые отвечают изменению параметра g_D при значениях $2 \cdot 10^{-8}$ и $2 \cdot 10^{-6}$ (в порядке следования на рисунке сверху вниз). Мы видим, что, как и в случае с границами зерен, их эволюция осуществляется быстрее при большем значении параметра g_D. Особенностью является то, что предельные значения плотности дислокаций существенно выше, чем в референтной модели. Кроме того, существенно ниже расположена кривая упрочнения, т.е. материал упрочняется сильнее. При этом более высокая плотность дислокаций напрямую в соответствии с соотношением Тейлора повышает предел пластического течения.

Представляет некоторый интерес привести графики для положительных упругих деформаций для больших значений параметров $g_g = 10^4$ и $g_D = 2 \cdot 10^{-6}$ (рис. 1,V). Далее именно эту модель мы будем рассматривать как референтную.

Рассмотрим теперь влияние на кинетику системы параметра $\bar{\mu}_g$ (рис. 1,VI). Параметр $\bar{\mu}_g$, также как и параметр $\bar{\mu}_D$, который будет рассмотрен позже (рис. 1,VII), играет двоякую роль. С одной стороны, он таким же образом указывает на зависимость внутренней энергии от сдвиговой упругой деформации, как и сдвиговый модуль μ (2), с другой стороны, указывает на зависимость внутренней энергии от плотности дефектов соответствующего типа. Параметры $\bar{\mu}_g$ и $\bar{\mu}_D$ можно рассматривать как зависимость сдвигового модуля μ от дефектного структурного строения твердого тела или как зависимость энергии соответствующего типа дефекта от второго инварианта тензора упругой деформации.

Увеличение сдвигового параметра $\bar{\mu}_g$ в 10 раз активизирует в первую очередь генерацию границ зерен и через перекрестные влияния увеличивает также генерацию дислокаций, однако в меньшей степени (рис. 1,VI,*а*). В то же время материал упрочняется слабее (кривая упрочнения расположена выше референтной кривой, рис. 1,VI,*б*). Подобные кривые в случае вариации параметра $\bar{\mu}_D$ приведены на рис. 1,VII. В этом случае, наоборот, по сравнению с предыдущим случаем более активизируются дислокации, а именно плотность дислокаций растет быстрее в сравнении с новым референтным случаем, в то время как границы зерен активизируются едва заметно по сравнению с тем же референтным случаем (рис. 1,VII,*а*). Существенно большее размножение дислокаций приводит к большему упрочнению материала (нижняя кривая на рис. 1,VII,*б*), что объясняется торможением на лесе дислокаций при их более высокой плотности.

Рассмотрим теперь влияние на кинетику системы параметра $\bar{\lambda}_g$ (рис. 1,VIII). Этот параметр, как и параметр $\bar{\lambda}_D$ (рис. 1,IX), не является основным по сравнению с параметрами $\bar{\mu}_g$ и $\bar{\mu}_D$, ибо в соответствии с принципами НЭТ эволюция структурных дефектов осуществляется именно благодаря сдвиговым деформациям и напряжениям. Это подтверждается при вариации данных параметров. Увеличение параметра $\bar{\lambda}_g$ вдвое почти не влияет ни на кинетические кривые (рис. 1,VIII,*а*), ни на кривую упрочнения (рис. 1,VIII,*б*), они практически сливаются с референтными кривыми. То же самое можно сказать и относительно вариации параметра $\bar{\lambda}_D$ на интервале $0.166\cdot10^{-3}$, $0.333\cdot10^{-3}$ (рис. 1,IX). В последнем случае вариация кинетических кривых и кривых упрочнения немного больше, однако остается достаточно малой.

Далее наступает очередь изучить влияние параметров, которые характеризуют релаксационные вклады через коэффициенты φ_{1m}, а именно параметров e_m (4).

Увеличение параметра e_g в четыре раза по сравнению с его референтным значением показывает заметное ускорение процесса фрагментации и увели-

чение предельного значения плотности границ зерен, а также некоторое увеличение предельного значения плотности дислокаций (рис. 1,X,*а*). Упрочнение материала достигает несколько меньшего уровня (кривые смещаются немного выше референтной кривой, рис. 1,X,*б*). Иными словами, в этом случае материал упрочняется слабее, несмотря на то, что плотность дислокаций увеличивается, но этот достаточно слабый эффект возможно как-то связан со сложными взаимосвязями между дефектными подсистемами.

Увеличение коэффициента e_D вдвое также ускоряет процесс дефектообразования и увеличивает предельные значения плотности обоих типов дефектов (рис. 1,XI,*а*). Однако в отличие от предыдущего случая, более существенный рост в предельном состоянии имеют дислокации, в то время как границы зерен растут незначительно. Упрочнение материала в этом случае также существенное (кривая лежит намного ниже референтной кривой, рис. 1,XI,*б*) в соответствии с более высоким значением плотности дислокаций.

Далее рассмотрим влияние на взаимную кинетику производства дислокаций и границ зерен коэффициентов разложения внутренней энергии (1) при более высоких степенях плотности дефектов, т.е. учтем двухмодовый характер распределения границ зерен. Увеличение параметра φ_{2g} вдвое приводит к более существенному (почти вдвое) повышению производства границ зерен. Предельная плотность дислокаций также растет, однако не так существенно, как для границ зерен. Здесь наблюдается такой же эффект, как и в случае вариации параметра φ_{2g}, а именно, несмотря на некоторый рост плотности дислокаций, прочность материала несколько падает (кривая лежит немного выше референтной кривой, рис. 1,XII,*б*). Выяснить детально причину такого поведения пока еще не удалось. Необходимо отметить, что поскольку коэффициент φ_{2g} имеет положительный знак, то его рост будет приводить к повышению генерации дефектов. Однако расчеты дают возможность увидеть, насколько на этот процесс влияют другие факторы, которые могут существенно изменить детальную кинетику генерации дефектов, особенно за счет перекрестных эффектов между разными типами дефектов.

Как и ожидалось, увеличение параметра φ_{3g} вдвое привело к снижению дефектообразования по обоим типам дефектов (кинетические кривые расположены ниже соответствующих референтных кривых, рис. 1,XIII,*а*), что вполне естественно для отрицательных вкладов в разложении внутренней энергии (1) и соответствующих кинетических уравнений (5), (6). При этом кривая упрочнения почти не меняется (рис. 1,XIII,*б*), что свидетельствует о том, что на характер упрочнения больше влияют другие факторы.

Наконец, наиболее интересный параметр, который задает взаимодействие дефектов разных типов или описывает перекрестные эффекты данного взаимодействия, это φ_{gD} (рис. 1,XIV). Такие эффекты достаточно хорошо уже отразились на предыдущих графиках. Там было отмечено, что изменение параметра, который описывает один вид дефекта, в той или иной степени влияет на кинетику и предельные значения другого типа дефекта

(рис. 1,XIII). В то же время имеет смысл исследовать эти закономерности при непосредственном изменении данного параметра по сравнению с референтным случаем.

Увеличение параметра взаимодействия φ_{gD} на интервале 10^{-16}, $2\cdot10^{-16}$, $4\cdot10^{-16}$ вызывает эффект усиления производства обоих типов дефектов (рис. 1,XIV,*a*). Иными словами, между производством одного типа дефекта и другого существует положительная обратная связь, когда наличие большего количества дислокаций приводит к усилению роста количества границ зерен, и, наоборот, наличие большего количества границ зерен приводит к усилению роста количества дислокаций. Это несколько отличается от упрощенных представлений о формировании границ зерен за счет только дислокаций, в соответствии с которыми увеличение плотности границ зерен должно привести к уменьшению плотности дислокаций, которые пошли на формирование границ зерен. Не отбрасывая такой механизм как побочный (он может проявиться при учете более высоких степеней в разложении внутренней энергии по взаимодействию), необходимо отметить, что главным источником генерации обоих типов дефектов является работа внешних сил, которая перекрывает некоторые кинетические обратные процессы. Следствием такого характера обратной связи есть рост упрочнения материала с увеличением параметра φ_{gD}.

Выводы

Таким образом, проанализирована зависимость кинетики и характера закона упрочнения при больших деформациях от основных параметров модели, т.е. от основных коэффициентов в разложении внутренней энергии. Все найденные закономерности совпадают качественно с поведением реальных систем, а именно на примере таких дефектов, как границы зерен и дислокаций, показано, что рост гидростатического давления приводит к подавлению генерации всех типов дефектов. Наоборот, негидростатические компоненты напряжений (упругих деформаций) являются главной причиной генерации дефектов. Установлено, что между производством одного типа дефектов (например, дислокаций) и другого (например, границ зерен) существует положительная обратная связь, когда наличие большего количества дислокаций приводит к интенсификации роста количества границ зерен, и, наоборот, наличие большего количества границ зерен приводит к интенсификации роста количества дислокаций.

Автор выражает благодарность д.т.н. Е.Г. Пашинской за полезные обсуждения, которые способствовали существенному улучшению изложения материала.

1. *Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков*, Винтовая экструзия – процесс накопления деформации, ТЕАН, Донецк (2003).
2. *R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov*, Prog. Mater. Sci. **45**, 103 (2000).
3. *С.А. Фирстов, Ю.Н. Подрезов, Н.И. Даниленко, Е.М. Борисовская, Н.В. Минаков*, ФТВД **13**, № 3, 36 (2003).
4. *В.Н. Варюхин, Н.Н. Белоусов*, ФТВД **14**, № 2, 7 (2004).
5. *Ю.Н. Подрезов*, ФТВД **14**, № 4, 42 (2004).
6. *Yu.N. Podrezov*, ФТВД **15**, № 1, 11 (2005).
7. *Ю.Н. Подрезов*, ФТВД **19**, № 1, 31 (2009).
8. *Ю.Н. Подрезов*, ФТВД **20**, № 4, 21 (2010).
9. *Л.С. Метлов*, Вісник Донецького університету. Сер. А: Природничі науки **B1**, 269 (2006).
10. *Л.С. Метлов*, Металлофиз. новейшие технол. **29**, 335 (2007).
11. *Л.С. Метлов*, Изв. РАН. Сер. физ. **72**, 1353 (2008).
12. *Л.С. Метлов*, ФТВД **18**, № 3, 53 (2008).
13. *Л.С. Метлов*, Вісник Донецького університету. Сер. А: Природничі науки **B2**, 209 (2008).
14. *Л.С. Метлов, М.М. Мышляев*, ФТВД **19**, № 4, 57 (2009).
15. *Л.С. Метлов*, Вісник Донецького університету. Сер. А: Природничі науки **B2**, 114 (2009).
16. *L.S. Metlov*, Phys. Rev. **E81**, 051121 (2010).
17. *Л.С. Метлов, А.М. Глезер*, ФТТ **52**, 1090 (2010).
18. *L.S. Metlov*, Phys. Rev. Lett. **106**, 165506 (2011).
19. *Ю.Н. Подрезов, С.А. Фирстов*, ФТВД **16**, № 4, 37 (2006).
20. *В.Ф. Моисеев,* Металлофиз. новейшие технол. **23**, 387 (2001).

Л.С. Метлов, В.М. Варюхін

МОДЕЛЮВАННЯ ЗАКОНІВ ЗМІЦНЕННЯ ПІД ЧАС ІПД ОБ'ЄМНИХ ТВЕРДИХ ТІЛ МЕТОДАМИ НЕРІВНОВАЖНОЇ ЕВОЛЮЦІЙНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ.
І. ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД ПАРАМЕТРІВ ЗАДАЧІ

У рамках нерівноважної еволюційної термодинаміки розглянуто взаємну кінетику таких дефектів, як дислокації і границі зерен у металах при обробці їх методами інтенсивної пластичної деформації (ІПД), і розглянуто вплив цієї кінетики на закони зміцнення. Завдання досліджено за різних варіацій параметрів моделі. Встановлені закономірності дозволяють краще зрозуміти роль впливу гідростатичного тиску (протитиску) на виробництво вивчених типів дефектів. Показано, що при нехтуванні квадратичними внесками з гідростатичного тиску зростання останнього призводе до пригнічення генерації усіх типів дефектів. Навпаки, негідростатичні компоненти напружень (пружних деформацій) є головною причиною генерації дефектів. Встановлено, що між виробництвом одного типу дефектів (наприклад, дислокацій) та іншого (наприклад, границь зерен) існує позитивний зворотний зв'язок, який сприяє взаємному підсиленню їх виробництва.

Ключові слова: інтенсивна пластична деформація, нерівноважна деформація, кінетика, закони зміцнення, дефекти, дислокації, границі зерен, тиск

L.S. Metlov, V.N. Varyukhin

MODELLING OF STRENGTHENING LAWS IN THE COURSE OF SPD OF SOLIDS BY NON-EQUILIBRIUM EVOLUTION THERMODYNAMICS. I. PARAMETER DEPENDENCES

In the framework of nonequilibrium evolution thermodynamics, the mutual kinetics of such defects as dislocations and grain boundaries in metals during severe plastic deformation treatment (SPD) is considered, and influence of that kinetics on strengthening laws is considered too. The problem is investigated at varied model parameters. The established regularities permit better understanding of the role of hydrostatic pressure (antipressure) in producing of studied defect types. It is shown that with neglecting quadratic contribution on hydrostatic pressure, the growth of the pressure results in suppressing of all types of defects. To the contrary, non-hydrostatic component of stresses (elastic deformations) is the main cause of defect generation. The existence of the positive feedback between production of one type of defects (dislocations, for example) and another one (grain boundaries, for example) was established which aids to mutual intensification of them production.

Keywords: severe plastic deformation, nonequilibrium thermodynamics, kinetics, strengthening laws, defects, dislocations, grain boundaries, pressure

Fig. 1. Regularities of defect generation in the course of fragmentation: *a* – defect kinetics: *1* – grain boundary density; *2* – dislocation density (the numbers without the stroke are associated with the reference case, the numbers with the stroke mark the current parameter values); *б* – strengthening law: *1* – Hall–Petch law area; *2* – the area of linear strengthening law, *R* symbol marks the reference case. I – the reference case; II – at varied parameter $g_g = 2000$; III – at $g_g = 10^4$; IV – at varied parameter $g_D = -2\cdot10^{-6}$; V – at negative parameters $g_g = 10^4$ and $g_D = 2\cdot10^{-6}$ (new reference model is presented below); VI – at varied parameter $\bar{\mu}_g$; VII – $\bar{\mu}_D$; VIII – $\bar{\lambda}_g$; XI – $\bar{\lambda}_D$; X – e_g; XI – e_D; XII – φ_{2g}; XIII – φ_{3g}; XIV – φ_{gD}

PACS: 05.70.Ln, 05.70.Np, 47.53.+n, 81.05.Tp

С.В. Терехов

УНИВЕРСАЛЬНОСТЬ СИНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОВ. II. ПОВЕРХНОСТЬ РАЗДЕЛА ФАЗ

Донецкий национальный технический университет
ул. Артема, 58, г. Донецк, 83001, Украина
E-mail: svlter@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 17 января 2012 года

Показано, что динамически равновесное состояние поверхностного межфазного слоя конечной толщины формируется расклинивающим давлением, изменяющейся структурой границы и протекающими на поверхности раздела фаз физико-химическими реакциями. Для систем малых размеров эти характеристики вызывают изменение условий фазового равновесия, определяющих скачки давления, температуры и химического потенциала частиц. Установлено, что учет конечной толщины межфазной границы приводит к изменению формулы Лапласа для расклинивающего давления в случае сферической границы. Нетривиальность скачков вышеперечисленных интенсивных характеристик приводит к изменению свойств систем малых размеров по сравнению с протяженными макроскопическими объектами.

Ключевые слова: фаза, поверхность раздела, фрактальный кластер, толщина границы, расклинивающее давление, структура, физико-химические реакции, условия равновесия, фазовый переход

1. Введение

Классическое описание поверхности раздела фаз, например границы между газовой и жидкой (твердой) фазами, [1–4] сводится к рассмотрению явлений поверхностного натяжения, когезии (адгезии), капиллярности, адсорбции (осаждение частиц на поверхности раздела фаз) и абсорбции (переход частиц через границу и растворение в объеме фазы). При этом реальная поверхность (пленка с площадью Π_0, переменной толщиной h_0 и изменяющимися вдоль нее физико-химическими свойствами) обладает случайной волнистостью или шероховатостью [5] (рис. 1, [6]), находится в динамическом равновесии с фазами и представляется в виде плоского монослоя частиц (модель Гиббса [7]) или части сферы (модель Лапласа [1,3]). Такой подход приводит к игнорированию:

– скачков потенциалов теплового и физико-химического полей на границе раздела фаз (учитывается только скачок потенциала механического поля в модели Лапласа);

© С.В. Терехов, 2012

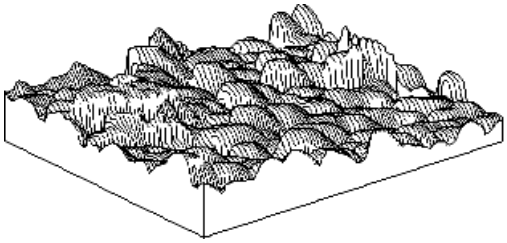


Рис. 1. Поверхность кремния [6]

– существования расклинивающего давления Дерягина (обусловлено приложенными к поверхности раздела фаз составляющими сил межмолекулярного сцепления, см., напр., [8,9]) и его вклада в скачок давления при переходе от одной фазы к другой;

– вкладов в поверхностную внутреннюю энергию физико-химических реакций и упорядочения.

Поверхностный межфазный слой находится в особом состоянии:

– электронная структура поверхности отличается от ее вида в объеме материала;

– на поверхности присутствует широкий спектр атомных конфигураций, в том числе не свойственных структуре основного тела;

– возникает большое число разорванных и ненасыщенных связей;

– отмечается аномально-высокая концентрация структурных вакансий;

– в случае твердого тела образуется террасно-ступенчатое строение границы;

– на границе раздела фаз (внутренней поверхности двухфазной системы) происходит спинодально-бинодальный распад [10] системы на две фазы, поэтому поверхности раздела фаз соответствует область максимума двухъямного термодинамического потенциала (например, свободной энергии). Другими словами, «ямам» термодинамического потенциала отвечают *устойчивые* структуры из атомов – фазы, а области максимума термодинамического потенциала – термодинамически *неустойчивые* (например, фрактальные кластеры), но динамически равновесные объединения частиц.

Граница раздела фаз находится в динамическом равновесии с фазами и постоянно видоизменяется за счет потоков частиц из фазы в фазу (разница в плотностях фаз), подвижности и энергии атомов (разница в вязкости сред, их теплопроводности и других физико-химических свойствах, определяющих различные степени упорядоченности). В *изолированной* системе (не обменивается с термостатом частицами и энергией) протекают обратимые физико-химические процессы, которые характеризуются нулевым изменением энтропии системы. Если границы двухфазной системы с термостатом непроницаемы для частиц и неподвижны, то число частиц и объем системы остаются постоянными, а нулевое изменение энтропии задает постоянство внутренней энергии системы.

Динамическое равновесие межфазной поверхности поддерживается ее сложными автоколебаниями (рис. 1), которые вызываются равными между собой оттоком и притоком частиц, а также стремлением границы к поддержанию постоянства ее внутренней энергии (температуры) и структуры (энтропии). Таким образом, хаотические движения частиц и межатомные взаи-

модействия порождают образование фрактальных конфигураций атомов глобулярной, дендритной или вихревой формы, а также ячеистые и террасно-ступенчатые структуры. В частности, устойчивость глобулярных объединений атомов зависит от того, в какой из фаз они образуются. Например, в газовой фазе наиболее устойчивы малые глобулы, а большие глобулы распадаются на более мелкие; в жидкой фазе наблюдается обратный процесс: малые объединения характеризуются слабой устойчивостью, поэтому они рассеиваются или поглощаются глобулами бóльших размеров. Объединения поверхностных атомов могут представлять собой дендритные структуры (рис. 2) или другие фрактальные кластеры. В термодинамическом равновесии динамические образования атомов имеют определенное строение и структуру, которые обусловлены процессами, протекающими в сосуществующих фазах. Отсюда вытекает *универсальное* свойство межфазной границы: при достижении термодинамического равновесия она сохраняет *информацию* о состоянии сосуществующих фаз.

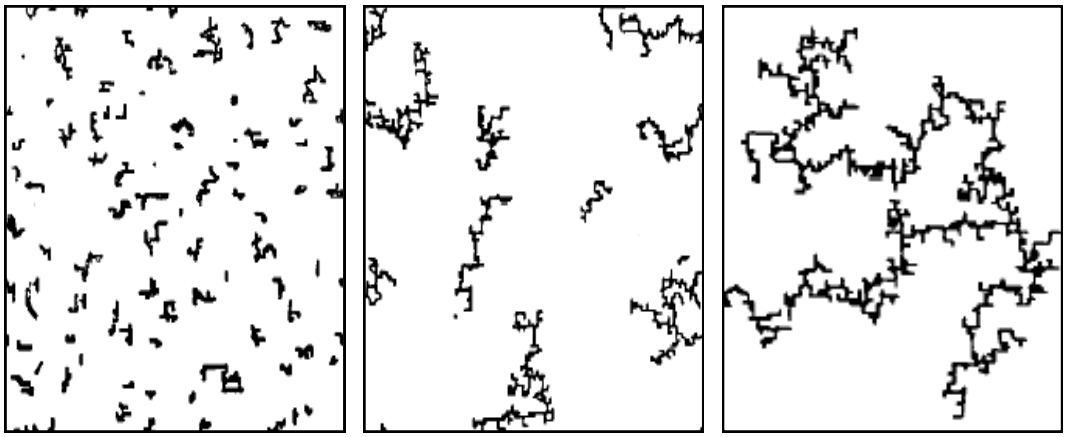


Рис. 2. Различные стадии формирования самоподобного кластера [11]

Появление и рост фрактальных кластеров связаны с подавлением шумами дальнодействующей части потенциала взаимодействия частиц (разрушение дальнего порядка) и компенсацией влияния его короткодействующей части (дестабилизация ближнего порядка). Например, при выращивании тонких пленок [12–14] фрактальные кластеры достаточно хорошо визуализируются, их размеры коррелируют с толщиной пленки, они имеют сфероидальную форму без поверхностной огранки, но при достижении термодинамического равновесия могут принимать форму полиэдров, спорадически размещенных по поверхности пленки. При достижении определенных размеров фрактальный кластер перестает расти, и его размер не зависит от толщины пленки. Фрактальный кластер является неупорядоченной структурой, которая определяется параметром внутреннего порядка (фрактальная размерность по Хаусдорфу–Безиковичу или Реньи (см., напр., [15]), графами сопряжения и разветвленностью [11,16].

Фрактальный кластер используется при построении модельных объектов, имитирующих нестационарные, неустойчивые, неравновесные и диссипативные системы. Компьютерное моделирование процесса роста фрактального кластера [17] позволило сделать следующие выводы: при низких концентрациях частиц образующиеся ветви дендрита имеют малую толщину при их слабой разветвленности. Возрастание концентрации частиц сопровождается утолщением ветвей и увеличением их разветвленности. Следует отметить, что при достижении критической температуры фазового перехода происходит фрактализация всей системы. Переход во фрактальное состояние (идентичность фаз и разделяющей их межфазной границы) сопровождается исчезновением границы раздела фаз, заторможенной диффузией частиц, возникновением критической опалесценции (оптическое помутнение) и другими физическими явлениями.

Исследование нанообъектов также ставит вопрос о термодинамическом описании состояний поверхностного слоя, оказывающего существенное влияние на состояние нанокластеров. В этой связи возникает потребность в выработке наиболее общего подхода при описании термодинамических характеристик гетерофазных систем с малыми геометрическими размерами, который учитывал бы роль границы раздела фаз в формировании как условий равновесия сосуществующих сред, так и объемных свойств фаз. Этот подход должен учитывать зависимость поверхностных характеристик (например, коэффициента поверхностного натяжения) от размера малой системы. Под *системами малых размеров* будем понимать устойчивые (наночастицы) и неустойчивые (фрактальные кластеры) объединения частиц с радиусом не менее 30 nm, но не более 100 nm, которые имеют сфероидальную форму, причем число частиц в поверхностном слое должно быть малым по сравнению с их числом в объемах сосуществующих фаз. Для выявления потенциалов, обеспечивающих равновесное состояние границы и ее перестройку при значительном удалении от равновесия, проанализируем динамическое равновесие поверхности раздела фаз.

2. Изменение внутренней энергии границы раздела фаз

Отличие фаз друг от друга плотностью, физико-химическими свойствами, структурой, степенью упорядоченности и другими факторами [4] формирует специфические механические, тепловые и химические особенности пограничного слоя, выступающего в роли термодинамического барьера. Динамическое равновесие межфазной границы поддерживается процессами, обеспечивающими физико-химическое (сохраняется общее число частиц N_Σ), механическое (сохраняется объем системы V_Σ) и тепловое (сохраняется энтропия S_Σ) равновесие фаз (см. также подраздел 3).

Физико-химическое равновесие. Любые (в частности, флуктуационные) возмущения равновесного состояния фазы либо релаксируют внутри фазы, либо вытесняются на ее границу. К таким возмущениям относятся:

– частицы, отличающиеся своим строением (например, ионы в фазе нейтральных частиц, частицы с различным направлением спина и т.п.);

– частицы, обладающие подвижностью, значительно отличающейся от подвижности частиц, образующих фазу;

– чужеродные атомы (примеси) и квазичастицы (например, вакансии);

– структурные неоднородности (области с нарушенной симметрией фазы).

В силу неустойчивости границы эти возмущения вызывают физические (испарение, конденсация и т.п.) или (электро-) химические (образование двойного электрического слоя, молекул и т.п.) реакции. Так, процесс испарения–конденсации атомов можно описать как равновесную и обратимую «химическую» реакцию перехода частиц из одной фазы в другую. Реакции на границе сопровождаются возникновением на поверхности раздела фаз различного рода напряжений, выделением (экзотермия) и поглощением (эндотермия) тепла, изменением геометрических размеров границы и рядом других явлений, которые классическая термодинамика игнорирует ввиду малости этих эффектов для протяженных фаз. Однако для фаз малых размеров эти феномены могут оказаться существенными, поэтому вклад физико-химических реакций в поверхностную внутреннюю энергию системы будем учитывать с помощью работы, производимой химическим сродством A_0 всех реакций, протекающих на границе, при изменении полноты суммарной реакции $\mathrm{d}\xi_0$ [18]:

$$\mathrm{d}A_r = -A_0 \mathrm{d}\xi_0 , \tag{1}$$

где знак «–» указывает на то, что протекание физико-химических реакций понижает внутреннюю энергию границы раздела фаз.

Механическое равновесие. Вариации вязких, упругих или пластических напряжений изменяют механическое поле, выступающее в качестве одного из релаксационных каналов при изменении состояний фаз. Если объем поверхностного слоя изменяется за счет растяжения (сжатия) его поверхности Π_0 или толщины h_0, т.е.

$$\mathrm{d}V_0 = h_0 \mathrm{d}\Pi_0 + \Pi_0 \mathrm{d}h_0 , \tag{2}$$

то давление в границе P_0 производит работу

$$\mathrm{d}A_m = P_0 \mathrm{d}V_0 = P_0 (h_0 \mathrm{d}\Pi_0 + \Pi_0 \mathrm{d}h_0) = \sigma_0 (1+g) \mathrm{d}\Pi_0 = \sigma \mathrm{d}\Pi_0 , \tag{3}$$

где $\sigma_0 = P_0 h_0$ – коэффициент поверхностного натяжения; $\sigma = \sigma_0(1 + g)$ – эффективный коэффициент поверхностного натяжения границы с конечной толщиной; $g = \dfrac{\Pi_0}{h_0} \dfrac{\mathrm{d}h_0}{\mathrm{d}\Pi_0}$ – геометрический фактор поверхностного слоя. Для протяженных фаз изменение объема поверхностного слоя происходит в основном за счет увеличения (уменьшения) площади границы, следовательно, геометрический фактор g будет значительно меньше единицы ($g \ll 1$), и его величиной можно пренебречь по сравнению с единицей. Уменьшение раз-

меров фазы до наноуровня сопровождается увеличением количества частиц на границе и уменьшением их числа в объеме кластера (радиус 1–10 nm, рис. 3), который принимает форму глобулы или сферы радиуса r. В последнем случае площадь поверхности кластера и ее изменение определяются формулами [3,4]:

$$\Pi_0 = 4\pi r^2, \quad d\Pi_0 = 8\pi r dr, \tag{4}$$

а толщина монослоя частиц h порядка r. Таким образом, g-фактор для сферического кластера приближается к значению 1/2, т.е.

$$0 \le g \le 1/2. \tag{5}$$

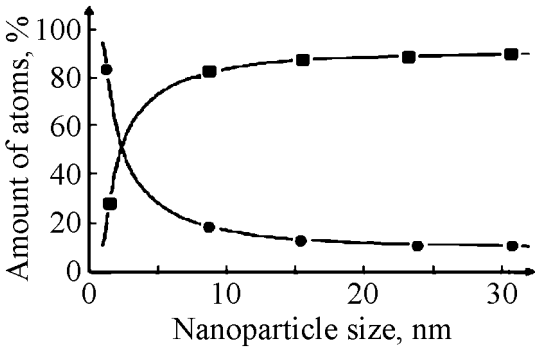


Рис. 3. Количество атомов на поверхности (●) и в объеме (■) наночастицы в зависимости от ее размера (по данным [19])

Тепловое равновесие. Перенос энергии через границу раздела фаз изменяет как ее проницаемость (тепловую, диффузионную и др.) и механическую устойчивость, так и степень упорядоченности частиц на границе. Этот эффект обусловлен законом возрастания энтропии в фазах, компенсацией которого выступает упорядочение частиц в поверхностном слое с образованием фрактальных структур (см., напр., [20]). Фрактализация границы способствует устойчивости двухфазной системы: нарастание хаотичности движения частиц в объеме системы сдерживается возрастанием упорядоченности в расположении атомов на поверхности раздела фаз. Отличие размерности образующихся конфигураций частиц от топологической размерности поверхности раздела фаз определяет их жизнеспособность и устойчивость по отношению к внешним воздействиям, позволяя им избежать «ловушек» структур классической кристаллографии.

Возмущения параметра порядка вызывают изменения в симметрии расположения частиц (нарушение ближнего и дальнего порядков) на границе. В качестве параметра порядка в динамически равновесной системе лучше выбирать фрактальную размерность (см., напр., [21]), отличие которой от топологической размерности границы является мерой упорядоченности поверхности раздела фаз. Для количественного описания степени хаотизации в фазах Больцманом было введено понятие энтропии S (см., напр., [21], с. 95), аналогично для фрактальной (*хаотической*) фазы в качестве численной ме-

ры *упорядоченности* можно ввести понятие информации I, например, по Шеннону [22–26]:

$$I = \log_2 N_I , \tag{6}$$

где N_I – число различимых состояний в равновесии. Различимые состояния фрактального кластера можно определить по числу образующих его частиц, фрактальной размерности, графам сопряжения, разветвленности и другим характеристикам [22].

Для хаотической системы должен действовать принцип убывания энтропии ($-\mathrm{d}S \le 0$) и возрастания термодинамической информации (или негэнтропии по модели Пригожина [27]), т.е. $\mathrm{d}I \ge 0$, причем равенство нулю изменения термодинамической информации I наблюдается в случае достижения фрактальным кластером динамического равновесия. Если граница имеет температуру T_0, то количество тепла, которое выделяется на поверхности раздела фаз в результате преобразований других видов энергии, равно

$$\mathrm{d}Q_s = T_0 \mathrm{d}I . \tag{7}$$

Формулы (1), (3) и (7) определяют изменение внутренней энергии поверхностного слоя:

$$\mathrm{d}U_0 = \sigma \mathrm{d}\Pi_0 + T_0 \mathrm{d}I - A_0 \mathrm{d}\xi_0 . \tag{8}$$

В термодинамическом равновесии должно выполняться равенство Дюгема–Гиббса [2] для границы, которое позволяет определить термодинамическую информацию

$$\Pi_0 \mathrm{d}\sigma + I \mathrm{d}T_0 - \xi_0 \mathrm{d}A_0 = 0 \;\; \Rightarrow I = \xi_0 \frac{\mathrm{d}A_0}{\mathrm{d}T_0} - \Pi_0 \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}T_0} . \tag{9}$$

При протекании адиабатического процесса ($\Pi_0 \dfrac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}T_0} = \mathrm{const}$, [28]) и достижении реакциями на границе равновесия ($A_0 = 0$) информация постоянна. Поверхностное натяжение с ростом температуры уменьшается [2], следовательно, повышение температуры приводит к возрастанию информации, т.е. увеличивается упорядоченность фрактального кластера.

3. Условия равновесия фаз при учете поверхностных явлений

Исследуем влияние учета изменения внутренней энергии поверхностного слоя на условия равновесия изолированной двухфазной системы с малыми размерами. В равновесии непроницаемость границ изолированной системы с термостатом обеспечивает постоянство числа частиц N_Σ в системе, а поддержание термостатом постоянной температуры и отсутствие процессов сжатия–расширения (неизменность внешних границ) – постоянство объема двухфазной системы V_Σ. При отсутствии внешних сил изменение энтропии системы определяется формулой [28, с. 82]:

$$T\mathrm{d}S_\Sigma = \mathrm{d}U_\Sigma + P\mathrm{d}V_\Sigma - \mu\mathrm{d}N_\Sigma,$$

где T – температура, P – давление, μ – химический потенциал частиц. Обратимость протекающих в системе процессов ($\mathrm{d}S_\Sigma = 0$) приводит к сохранению внутренней энергии системы в термодинамическом равновесии, т.е. равновесное состояние изолированной двухфазной системы малых размеров характеризуется постоянными значениями экстенсивных величин:

$$N_1 + N_2 + N_0 = N_\Sigma = \mathrm{const}, \quad N_0 << N_{1,\,2}, \quad \mathrm{d}N_1 = -\mathrm{d}N_2 = -\mathrm{d}N; \qquad (10)$$

$$V_1 + V_2 + V_0 = V_\Sigma = \mathrm{const}, \quad V_0 << V_{1,\,2}, \quad \mathrm{d}V_1 = -\mathrm{d}V_2 = -\mathrm{d}V; \qquad (11)$$

$$S_1 + S_2 + S_0 = S_\Sigma = \mathrm{const}, \quad S_0 << S_{1,\,2}, \quad \mathrm{d}S_1 = -\mathrm{d}S_2 = -\mathrm{d}S, \qquad (12)$$

где N_α, V_α и S_α – соответственно число частиц в фазе α (α = 1, 2), объем и энтропия фазы α.

Термодинамические силы (см., напр., [29]), обеспечивающие пребывание системы в равновесии, определяются интенсивными величинами: давлением P_α, температурой T_α и химическим потенциалом частиц μ_α. Изменение внутренней энергии системы при бесконечно малом отклонении от состояния термодинамического равновесия с учетом формул (8) и (10)–(12) запишем в виде

$$\mathrm{d}U_\Sigma = \mathrm{d}U_1 + \mathrm{d}U_2 + \mathrm{d}U_0 = -\left[\Delta P - \sigma\frac{\mathrm{d}\Pi_0}{\mathrm{d}V}\right]\mathrm{d}V + \left[\Delta T + T_0\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}S}\right]\mathrm{d}S + \left[\Delta\mu - A_0\frac{\mathrm{d}\xi_0}{\mathrm{d}N}\right]\mathrm{d}N, \qquad (13)$$

где скачки интенсивных величин на границе равны:

$$\Delta P = P_2 - P_1, \quad \Delta T = T_2 - T_1 \text{ и } \Delta\mu = \mu_2 - \mu_1. \qquad (14)$$

Так как внутренняя энергия изолированной системы постоянна ($\mathrm{d}U_\Sigma = 0$), а ее аргументы V, S, N линейно-независимы, то выполняются следующие условия равновесия:

$$\Delta P = \sigma\frac{\mathrm{d}\Pi_0}{\mathrm{d}V}, \quad \Delta T = -T_0\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}S}, \quad \Delta\mu = A_0\frac{\mathrm{d}\xi_0}{\mathrm{d}N}. \qquad (15)$$

Величина $K = \mathrm{d}\Pi_0/\mathrm{d}V$ определяет среднюю кривизну поверхности раздела фаз, которая, например, для сферической границы ($\mathrm{d}V = 4\pi r^2\mathrm{d}r$) равна

$$K = 2/r. \qquad (16)$$

Скачок давления на границе объемной капли (g = 0) вычисляется по формуле Лапласа $\Delta P = 2\sigma/r$ (см., напр., [3]), а на границе сферического нанокластера (g = = 1/2) – по формуле

$$\Delta P = 3\sigma / r. \qquad (17)$$

Для протяженных фаз средняя кривизна поверхностного слоя K = 0, что соответствует плоской границе и равенству давлений в фазах ($\Delta P = 0 \Rightarrow P_2 = P_1$). Коэффициент

$$\kappa_P = h_0(1+g)\frac{\mathrm{d}\Pi_0}{\mathrm{d}V} \tag{18}$$

определяет механическую устойчивость границы, причем скачок давления между фазами равен

$$\Delta P = \kappa_P P_0 . \tag{19}$$

Формула $\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}S} = -\frac{1}{\kappa_T}$ определяет безразмерное среднее значение отношения степени упорядоченности поверхностного слоя к степени хаотизации фаз (κ_T – коэффициент тепловой проницаемости границы). Отсюда следует, что температура границы T_0 определяется скачком температуры на поверхности раздела фаз

$$T_0 = \kappa_T \Delta T . \tag{20}$$

Согласно формуле (15) бесконечно малое изменение термодинамической информации равно

$$\mathrm{d}I = -\frac{\Delta T}{T_0}\mathrm{d}S . \tag{21}$$

Совпадение скачка температуры на поверхности раздела фаз с температурой границы ($\Delta T = T_0$ или $\kappa_T = 1$) приводит к выполнению равенства Пригожина

$$\mathrm{d}(I+S) = 0 , \tag{22}$$

которое указывает на существование адиабатического инварианта ($I + S = \mathrm{const}$, см. [21, с. 103]) в двухфазной системе малых размеров. Необратимые процессы вызывают в синергетической системе диссипацию энергии, хаотизацию фаз и упорядочение границы, т.е. синергетическая система покидает поверхность постоянной энергии и отыскивает новое устойчивое состояние на структурной поверхности, определяемой уравнением (22), что приводит к возникновению новых динамических структур. При отсутствии структурных превращений границы термодинамическая информация постоянна ($\mathrm{d}I = 0$), а скачок температуры обращается в нуль ($\Delta T = 0 \Rightarrow T_2 = T_1$).

Производная $\frac{\mathrm{d}\xi_0}{\mathrm{d}N} = \frac{1}{\nu}$ определяет средний стехиометрический коэффициент реакций, протекающих на межфазной границе. Из последнего равенства (14) следует, что химическое сродство поверхностных реакций можно вычислить по формуле де Донде [18]:

$$A_0 = \nu\Delta\mu . \tag{23}$$

Если суммарная реакция на границе достигает равновесия ($A_0 = 0$), то выполняется аналог закона действующих масс Гульдберга–Вааге (см., напр., [29, с. 87]), который в рассматриваемом случае отображает обращение в нуль скачка химического потенциала частиц ($\Delta\mu = 0 \Rightarrow \mu_2 = \mu_1$).

Таким образом, фрактализация границы способствует устойчивости двухфазной системы с малыми геометрическими размерами: нарастание хаотичности движения частиц в объеме системы сдерживается ростом величины расклинивающего давления, возрастанием упорядоченности расположения поверхностных атомов и протеканием поверхностных физико-химических реакций.

4. Фазовый переход в нанокластерах

Нетривиальность скачков интенсивных характеристик на межфазной границе изменяет свойства наночастиц и фрактальных кластеров по сравнению с аналогичными параметрами макроскопических объектов. Согласно второму закону термодинамики [2] изменение энтропии в фазах всегда неотрицательно, поэтому энергетические процессы протекают в сторону уменьшения и рассеивания энергии, а синергетическая система осуществляет поиск нового устойчивого состояния на структурной поверхности. В равновесии производство энтропии равно нулю (структурная стабильность фаз), т.е. изолированная система эволюционирует до тех пор, пока происходят изменения структуры фаз.

Протекающие в системе процессы блокируют любую стохастическую попытку (флуктуации управляющих параметров) системы выйти из состояния равновесия. Случайный шум, возникающий из-за взаимодействия фаз с термостатом, стремится перевести их в состояние максимальной неупорядоченности, чему препятствует поиск фазами своих минимальных энергетических состояний. Это противоречие порождает такую плотность вероятности микросостояний, которая при заданной температуре максимизирует энтропию и минимизирует энергию. Таким образом, термодинамическая фаза совершает под действием случайного шума сложные автоколебательные движения между двумя уровнями.

Один из этих уровней отвечает зоне микросостояний, которые минимизируют внутреннюю энергию и определяют агрегатное состояние фазы, а другой – зоне микросостояний, определяющих возрастание энтропии и хаотизации движений частиц (структура фазы). Следовательно, когерентное поведение ансамблей частиц приводит к зонной структуре синергетической системы. Каждая зона должна состоять из подзон, которые определяют структурные и агрегатные превращения, причем расстояние между энергетическими уровнями должно определяться квантом теплового поля (произведением постоянной Больцмана на абсолютную температуру). Если фазовый переход происходит внутри какой-либо подзоны, то наблюдается изменение конфигурации расположения частиц в элементах структуры или структуры в целом без смены агрегатного состояния. Переход системы из одной подзоны в другую сопровождается сменой агрегатного и структурного состояний.

Например, отличительной чертой диэлектрических кластеров (кластеры с заполненными электронными оболочками) является их способность осцил-

лировать между твердым и жидким агрегатными состояниями с достаточно большой частотой, но все-таки значительно меньшей, чем дебаевская частота атомных осцилляций. Сосуществование фаз в окрестности точки фазового перехода – *универсальное* свойство систем с малыми размерами [30,31]. Свободные энергии сосуществующих фаз оказываются близкими по значениям, причем ямы термодинамического потенциала разделяются невысоким барьером, для преодоления которого достаточно энергии тепловых флуктуаций. При анализе атомных систем обычно выделяют два типа возбуждений: тепловые и конфигурационные (рис. 4) (в металлических нанокластерах добавляется возбуждение электронной подсистемы).

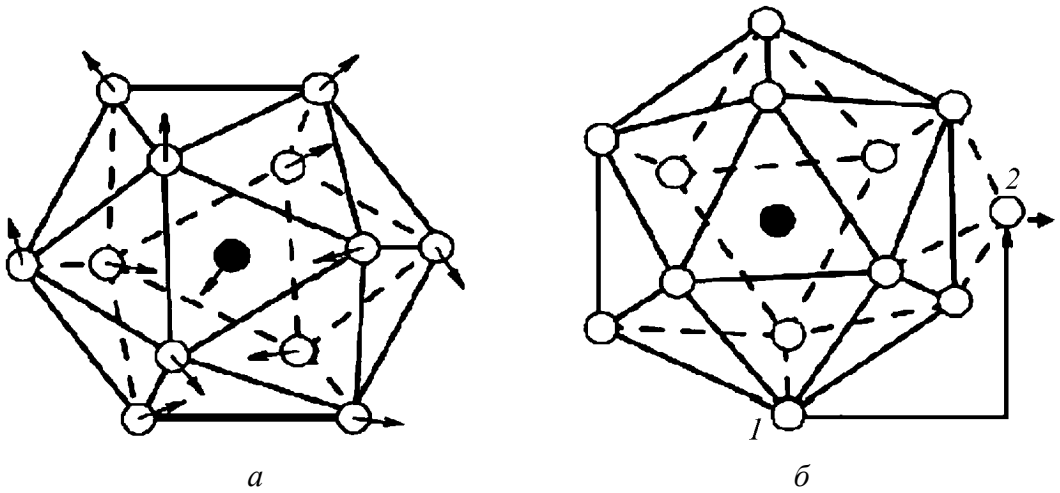


Рис. 4. Тепловые (*а*) и конфигурационные (*б*) возбуждения в кластерах неметаллического типа [30]

Возбуждения способствуют тепловому «перебросу» синергетической системы из одной ямы (например, жидкая фаза) в другую яму (например, кристаллическая фаза) термодинамического потенциала. Различие между глубинами ям δF должно быть гораздо меньше, чем глубина ямы F_0 ($\delta F << F_0$), только в этом случае возбуждения создадут «качели» между агрегатными состояниями. Если в макросистемах смена агрегатного состояния происходит скачком, то в нанокластерах фазовый переход осуществляется в некоторой области значений параметра возбуждения (в адиабатических условиях таким параметром является энергия возбуждения, а в изотермических – температура), причем исчезает различие между фазовыми переходами первого и второго родов [30]. Это означает, что происходит изменение не только конфигурации распределения атомов, но и агрегатного состояния, а сам переход происходит непрерывным образом. Конфигурационные возбуждения требуют меньших энергетических затрат, чем обмен двух атомов в оболочке кластера. Выходы атомов за пределы кластерной оболочки сопровождаются образованием на их местах вакансий и понижением плотности оболочечных частиц. Следовательно, конфигурационные возбуждения

атомов переводят твердотельный кластер в жидкое состояние, а их возврат в оболочку снимает это возбуждение и возвращает кластер в исходное кристаллическое состояние.

Полученные формулы (15) показывают, что изменение состояния границы может спровоцировать в системах с малыми размерами фазовый переход при температуре ниже критической температуры T_c для макроскопического объекта. Зарождение зародышей новой фазы возможно при выполнении неравенств

$$P_2 = P_1 + \sigma \frac{\mathrm{d}\Pi_0}{\mathrm{d}V} \le P_c, \quad T_2 = T_1 - T_0 \frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}S} \le T_c. \tag{24}$$

Осциллирующий характер ухода и возврата частиц на границу порождается потоками циклических переменных (например, различия в плотностях фаз и подвижностях частиц в средах), не определяющих существование состояния термодинамического равновесия. Кроме того, стационарность этого состояния порождает вырождение уравнений диффузии, теплопроводности и волнового уравнения при постоянстве кинетических коэффициентов в соответствующие уравнения Лапласа [32]. Решения этих уравнений описываются функциями Бесселя, которые для каждого из уравнений порождают свой профиль. Взаимное влияние этих факторов приводит к образованию случайного профиля граничной поверхности (см. рис. 1), формируемого стоячими волнами концентрации, температуры и перераспределения подвижности частиц между фазами.

Используя формулы (15), можно записать уравнение Клаузиуса–Клапейрона [2] в виде

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = -\frac{\sigma}{T_0}\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}I}\frac{\mathrm{d}\Pi_0}{\mathrm{d}V} = \frac{\mathrm{d}q}{T_0 \mathrm{d}V}, \tag{25}$$

где бесконечно малое изменение скрытой теплоты фазового перехода $\mathrm{d}q$ определяется выражением

$$\mathrm{d}q = -\sigma \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}I}\mathrm{d}\Pi_0. \tag{26}$$

Для фазовых равновесий скрытая теплота фазового перехода положительна ($\mathrm{d}q > 0$), а изменение объема фазы $\mathrm{d}V$ может принимать как положительные, так и отрицательные значения [2]. В первом случае происходит повышение температуры фазового перехода с ростом давления (при этом $\Delta P/\Delta T > 0$), а во втором – ее понижение ($\Delta P/\Delta T < 0$). Отношения

$$\frac{\Delta\mu}{\Delta P} = \frac{A_0}{\sigma}\frac{\mathrm{d}\xi_0}{\mathrm{d}N}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}\Pi_0} = \Omega \text{ и } \frac{\Delta\mu}{\Delta T} = -\frac{A_0}{T_0}\frac{\mathrm{d}\xi_0}{\mathrm{d}N}\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}I} = -s_0 \tag{27}$$

определяют парциальные значения объема и энтропии, приходящиеся на одну частицу поверхностного слоя.

5. Заключение

Развитие термодинамической теории систем с малыми геометрическими размерами является одной из актуальных задач нанофизики. Вышеизложенный материал подчеркивает особый статус поверхности раздела фаз при формировании наночастиц и фрактальных кластеров, слияние которых порождает сфероидальные зародыши новых фаз. Образование зародышей критического и надкритического размеров связано с формированием общей границы путем вытеснения неоднородностей образующейся структуры на границу зародыша. Этому процессу могут препятствовать механические, тепловые и другие физико-химические поля, консенсус между которыми может приводить к формированию неравновесной блочно-агрегатной (зернистой) структуры материала. Последняя определяет механические, электрические, магнитные и другие характеристики макроматериала, поэтому понимание процессов, формирующих нанокластеры, позволит управлять физико-химическими свойствами макроскопических фаз и получать материалы с требуемыми для практических целей параметрами.

1. *С.Э. Фриш, А.В. Тиморева*, Курс общей физики, Физматгиз, Ленинград (1962).
2. *В.Ф. Ноздрев*, Курс термодинамики, Просвещение, Москва (1967).
3. *А.К. Кикоин, И.К. Кикоин*, Молекулярная физика, Наука, Москва (1976).
4. *В.Ф. Яковлев*, Курс физики. Теплота и молекулярная физика, Просвещение, Москва (1976).
5. *В.М. Попов*, Теплообмен в зоне контакта разъемных и неразъемных соединений, Энергия, Москва (1971).
6. *Б.М. Балоян, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, А.М. Кротов*, Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения, Учебн. пособ., Международный университет природы, общества и человека «Дубна», филиал «Угреша», Москва (2007).
7. *Дж. Хейнс*, в кн.: Задачи по термодинамике и статистической физике, П. Ландсберг (ред.), Мир, Москва (1974).
8. *Г.А. Зисман, О.М. Тодес*, Курс общей физики, Т.1. Механика, молекулярная физика, колебания и волны, Наука, Москва (1974).
9. *Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер*, Поверхностные силы, Наука, Москва (1985).
10. *А.И. Олемской, И.В. Коплык*, УФН **165**, 1105 (1995).
11. *Б.М. Смирнов*, УФН **149**, 177 (1986).
12. *Д.В. Штанский, С.А. Кулинич, Е.А. Левашов, J.J. Moore*, ФТТ **45**, 1122 (2003).
13. *И.В. Антонец, Л.Н. Котов, С.В. Некипелов, Е.А. Голубев*, ЖТФ **74**, № 3, 24 (2004).
14. *Ж.Д. Чапланова, М.А. Ярмоленко, Ю.К. Михайловский и др.*, Материалы. Технологии. Инструменты **13**, № 3, 61 (2008).
15. *Е. Федер*, Фракталы, Мир, Москва (1991).
16. *В.В. Зосимов, Л.М. Лямшев*, УФН **165**, 361 (1995).

17. *С.А. Безсонюк, Я.В. Лерх, Т.М. Жуковская*, Ползуновский вестник № 4-1, 143 (2005).
18. *Т. де Донде, П. Риссельберг*, Термодинамическая теория сродства (книга принципов), Металлургия, Москва (1984).
19. *В.В. Еремин*, http://www.vidicor.ru.
20. *С.В. Терехов*, Фракталы и физика подобия, Цифровая типография, Донецк (2011).
21. *С.В. Терехов*, Введение в синергетику, Цифровая типография, Донецк (2009).
22. *Г. Хакен*, Информация и самоорганизация. Макроскопический подход к сложным системам, Мир, Москва (1991).
23. *Х. Хармут*, Применение методов теории информации в физике, Мир, Москва (1989).
24. *А.М. Хазен*, Введение меры информации в аксиоматическую базу механики, «РАУБ», Раменское (1998).
25. *С.Я. Килин*, УФН **169**, 507 (1999).
26. *В.Г. Усыченко*, ЖТФ **76**, № 4, 17 (2006).
27. *Г. Николис, И. Пригожин*, Самоорганизация в неравновесных системах, Мир, Москва (1979).
28. *Р. Кубо*, Термодинамика, Мир, Москва (1970).
29. *С.В. Терехов*, Моделирование тепловых и кинетических свойств реальных систем, Вебер, Донецк (2007).
30. *Б.М. Смирнов*, УФН **177**, 369 (2007).
31. *Р.С. Берри, Б.М. Смирнов*, УФН **179**, 147 (2009).
32. *С.В. Терехов*, ФТВД **22**, № 1, 33 (2012).

С.В. Терехов

УНІВЕРСАЛЬНІСТЬ СИНЕРГЕТИЧНИХ ЗАКОНІВ. II. ПОВЕРХНЯ РОЗДІЛУ ФАЗ

Показано, що динамічно рівноважний стан поверхневого міжфазного шару кінцевої товщини формується розклинюючим тиском, структурою границі, що змінюється, і протікаючими на поверхні розділу фаз фізико-хімічними реакціями. Для систем малих розмірів ці характеристики викликають зміни умов фазової рівноваги, що визначають скачки тиску, температури й хімічного потенціалу часток. Облік кінцевої товщини міжфазної границі призводить до того, що розклинюючий тиск визначається формулою, відмінною від формули Лапласа для сферичної границі. Нетривіальність стрибків вищеперелічених екстенсивних характеристик призводить до зміни властивостей систем малих розмірів у порівнянні з протяжними макроскопічними об’єктами.

Ключові слова: фаза, поверхня розділу, фрактальний кластер, товщина границі, розклинюючий тиск, структура, фізико-хімічні реакції, умови рівноваги, фазовий перехід

S.V. Terekhov

UNIVERSALITY OF SYNERGETIC LAWS. II. INTERPHASE

It has been shown that dynamically equilibrium state of a surface interphase layer of finite thickness is formed by splitter pressure, varying structure of the boundary and physical and chemical reactions taking place on the interface. In small-size systems, these characteristics cause modification of phase equilibrium terms that determine jumps of pressure, temperature, and chemical potential of the particles. It was established that account of the finite thickness of interphase boundary results in modification of Laplace formula for splitter pressure in the case of a spherical boundary. Nontriviality of the jumps of above-listed intensive characteristics cause the change of properties of small-size systems compared to extensive macroscopic subjects.

Keywords: phase, interface, fractal cluster, boundary thickness, splitter pressure, structure, physical and chemical reactions, terms of equilibrium, phase transition

Fig. 1. Surface of silicon [6]

Fig. 2. Different stages of formation of a self-similar cluster [11]

Fig. 3. Nanoparticle size dependence of the amount of atoms on the surface (●) and in the volume (■) of the nanoparticle (according to data of [19])

Fig. 4. Thermal (*a*) of and configuration (*б*) excitations in the clusters of non-metal type [30]

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

Е.П. Троицкая[1], В.В. Чабаненко[1], И.В. Жихарев[1,2], Е.Е. Горбенко[2], Е.А. Пилипенко[1]

КВАДРУПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ДИНАМИКЕ РЕШЕТКИ СЖАТЫХ КРИСТАЛЛОВ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ В МОДЕЛИ ДЕФОРМИРУЕМЫХ АТОМОВ. 2. УПРУГИЕ СВОЙСТВА И СООТНОШЕНИЕ КОШИ В СЖАТОМ НЕОНЕ

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

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

Статья поступила в редакцию 28 декабря 2011 года

Построена неэмпирическая версия модели с деформируемыми атомами для исследования упругих свойств сжатого кристаллического неона. Дано обоснование модели и приближения для расчета параметров квадрупольной деформации электронных оболочек атомов. Установлено, что зависимость отклонения от соотношения Коши (СК) δ от давления есть результат двух конкурирующих взаимодействий – многочастичного и квадрупольного, проявляющегося в деформации электронных оболочек атомов при смещениях ядер. Вклад в δ каждого из этих взаимодействий имеет сильную барическую зависимость. В случае Ne вклады от указанных взаимодействий компенсируются, что обеспечивает для δ положительную постоянную величину, не зависящую от давления. Согласие с экспериментом рассчитанных модулей упругости и отклонения от соотношения Коши для Ne хорошее.

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

1. Введение

Метод бриллюэновской спектроскопии, примененный для кристаллов инертных газов (КИГ), выращенных в ячейках алмазных наковален (DAC), открыл новые возможности для интенсивного исследования упругих свойств КИГ в широком интервале давлений [1–4]. В последней статье из этой серии особо точных измерений упругих свойств подводятся итоги и обсуждается, в частности, насколько хорошо теория, существующая на сегодняшний момент, описывает эксперимент по отклонению от соотношения Коши. Авторы [4] отмечают, что *ab initio* расчеты в теории функционала плотности (DFT – density

© Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко, 2012

functional theory) [5] даже качественно не воспроизводят отклонение от соотношения Коши δ. Эти расчеты демонстрируют отрицательную величину δ, зависящую от давления, для всего ряда Ne, Ar, Kr, Xe с коэффициентом, прямо пропорциональным атомному весу. В эксперименте последовательность $\delta_{Ne} > \delta_{Ar} > \delta_{Kr} > \delta_{Xe}$ наблюдается только при нулевом давлении. С ростом давления, как показал эксперимент [4], наблюдается индивидуальная зависимость δ от давления, при $p \geq 10$ GPa тяжелые кристаллы Kr и Xe имеют |δ| меньше, чем для Ar. Расчеты уравнения состояния (EOS) и модулей упругости с эмпирическими потенциалами в рамках многочастичных моделей демонстрируют погрешность менее 1% при описании каждой величины в отдельности и даже успешно воспроизводят экспериментально наблюдаемое отрицательное СК, но |δ| для Xe также больше, чем для Ar (см. [6] и ссылки там).

Такое несоответствие может быть связано с тем фактом, что, помимо многочастичных взаимодействий, к нарушению соотношения Коши приводят и взаимодействия, связанные с деформацией электронных оболочек атомов. В данном цикле работ «Квадрупольное взаимодействие в динамике решетки сжатых кристаллов инертных газов в модели деформируемых атомов» для исследования всех взаимодействий, приводящих к нарушению СК, используется модель динамики решетки с деформируемыми атомами, развитая К.Б. Толпыго [7–9]. В первой работе цикла [10] было показано, что в этой модели в рамках единого подхода получаются и трехчастичное короткодействие, и квадрупольное взаимодействие, связанное с квадрупольной деформацией электронных оболочек атомов при смещении ядер.

На примере Xe было показано, что наши рассчитанные барические зависимости модулей упругости Бирча и отклонения от соотношения Коши хорошо согласуются с указанным выше недавним экспериментом [4] во всей области давлений в отличие от других теорий.

Цель данной работы – построить количественную теорию упругих свойств сжатых КИГ с учетом многочастичного взаимодействия и квадрупольной деформации электронных оболочек атомов. Для этого необходимо обосновать предложенную [10,11] модель расчета и сделанные приближения для определения вида функциональной зависимости и величин параметров квадрупольного взаимодействия. В качестве объекта исследования выбран сжатый кристаллический Ne.

2. Короткодействующий многочастичный потенциал отталкивания в модели «жестких» атомов

Ряд наших работ [12–17] был посвящен теории упругих свойств КИГ под давлением на основе неэмпирического расчета короткодействующего потенциала отталкивания U_{sr} – парного (с учетом первых и вторых соседей), а также трехчастичного.

В работах [15,11] предложен оригинальный метод представления короткодействующего потенциала отталкивания U_{sr} в виде разложения по степе-

ням малого параметра – интеграла перекрытия волновых функций электронов соседних атомов S:

$$U_{sr} = E^{(0)} + W_2 + W_3 + W_4 + W_5 + W_6 . \qquad (1)$$

Здесь

$$E^{(0)} = \sum_{l} E_{\mathbf{a}}^{\mathbf{l}} + \sum_{l,m}{}' \left\langle \mathbf{l}s \,|\, V_{en}^{\mathbf{m}} + V_0^{\mathbf{m}} + V_{ex}^{\mathbf{m}} \,|\, \mathbf{l}s \right\rangle , \qquad (2)$$

где $\varphi_s(\mathbf{r}-\mathbf{l}) = \left|\mathbf{l}s\right\rangle$ – волновая функция электрона изолированного атома (атомная орбиталь), центрированная на узле $\mathbf{l}$ решетки кристалла в состоянии с номером s ($\mathbf{l}$ и $\mathbf{m}$ пробегают все N узлов). Здесь и далее по тексту штрих у знака суммы означает $\mathbf{m} \neq \mathbf{l}$.

Первое слагаемое в (2) представляет сумму энергий изолированных атомов, не зависящую от межатомных расстояний в кристалле. Ее можно включить в начало отсчета энергии. Второе слагаемое в (2) состоит из двухцентровых интегралов – матричных элементов от потенциала электрон-ионного взаимодействия $V_{en}^{\mathbf{m}}$, потенциала нейтрального изолированного атома $V_0^{\mathbf{m}}$ и потенциала обменного межатомного взаимодействия $V_{ex}^{\mathbf{m}}$, построенных на атомных орбиталях $\left|\mathbf{l}s\right\rangle$.

Ортогонализационная поправка W_2 квадратична по S:

$$W_2 = -2\sum_{\mathbf{ll}'}\sum_{ss'}{}' P_{ss'}^{\mathbf{ll}'} \left\langle \mathbf{l}'s' \left| V_0^{\mathbf{l}'} + V_{ex}^{\mathbf{l}'} \right| \mathbf{l}s \right\rangle - \sum_{\mathbf{ll}'\mathbf{m}}\sum_{ss'tt'}{}' P_{ss'}^{\mathbf{ll}'} \left\langle \mathbf{l}s'\mathbf{m}t' \left| v_C \right| \mathbf{m}s\mathbf{l}t \right\rangle , \qquad (3)$$

где

$$\left\langle \mathbf{l}s\mathbf{m}t \,|\, v_C \,|\, \mathbf{m}s\mathbf{l}t \right\rangle = \int \varphi_{s'}^{*}(\mathbf{r}-\mathbf{l})\varphi_{t'}^{*}(\mathbf{r}'-\mathbf{m}) v_C(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\varphi_s(\mathbf{r}'-\mathbf{m})\varphi_t(\mathbf{r}-\mathbf{l})\mathrm{d}\mathbf{r}\mathrm{d}\mathbf{r}' ,$$

$$v_C(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} .$$

Разложение элементов матрицы $\mathbf{P} = \mathbf{I} - (\mathbf{I} + \mathbf{S})^{-1}$ по степеням матрицы интегралов перекрытия S имеет вид

$$P_{ss'}^{\mathbf{ll}'} = S_{ss'}^{\mathbf{ll}'} + O(S^2) , \quad P_{ss'}^{\mathbf{ll}} = -(S^2)_{ss'}^{\mathbf{ll}} + O(S^3) . \qquad (4)$$

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

$$W_3 = -2\sum_{\mathbf{ll}'}\sum_{ss'} P_{ss'}^{\mathbf{ll}'} \left(I - S\right)_{s's}^{\mathbf{l}'\mathbf{l}} \varepsilon_{\mathbf{l}s} - 2\sum_{\mathbf{ll}'}{}'\sum_{ss'} P_{ss'}^{\mathbf{ll}'} \left\langle \mathbf{l}'s' \left| \sum_{\mathbf{m}\neq\mathbf{l},\mathbf{m}\neq\mathbf{l}'} (V_0^{\mathbf{m}} + V_{ex}^{\mathbf{m}}) \right| \mathbf{l}s \right\rangle -$$

$$- 2\sum_{\mathbf{ll}'\mathbf{m}}\sum_{ss'tt'} P_{ss'}^{\mathbf{ll}'} P_{tt'}^{\mathbf{l}'\mathbf{m}} \left\langle \mathbf{l}'s'\mathbf{m}t' \left| v_C \right| \mathbf{l}s\mathbf{l}'t \right\rangle . \qquad (5)$$

Аналогично для W_4, W_5, W_6 (см. подробнее [15,11]).

Получим приближенную форму трехчастичного взаимодействия в случае, когда атомы l, l', l'' образуют равносторонний треугольник. Используя рассчитанные на основе таблиц [18] двухчастичные интегралы (в выражении (5) учитываются только $2p$-электроны, $\alpha = \beta = \gamma = z$, ось Oz направлена на ближайший атом [19]) и трехчастичный по приближенной формуле [15], мы можем получить простую форму неэмпирического трехчастичного короткодействия межатомного потенциала:

$$W_3 = -\sum_{ll'l''}\left(S\left(r^{ll''}\right)\right)^2 f\left(\left|\mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2}\mathbf{r}^{ll''}\right|\right), \quad f\left(\left|\mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2}\mathbf{r}^{ll''}\right|\right) = \frac{S\left(\left|\mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2}\mathbf{r}^{ll''}\right|\right)}{\left|\mathbf{r}^{l'} - \frac{1}{2}\mathbf{r}^{ll''}\right|}, \quad (6)$$

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

В работе [15] показано, что наши *ab initio* короткодействующие двух- и трехчастичный ($E^0 + W_2 + W_3$) потенциалы, а также лучшие эмпирические потенциалы [20–23] хорошо согласуются между собой в широком интервале давлений.

3. Модули упругости Бирча и соотношение Коши в модели деформируемых атомов

Используя метод длинных волн [24], из уравнений колебаний (см. (21)–(24) в [9]) можно найти выражения для модулей упругости Бирча B_{ij}, справедливые при любых давлениях [25,26,14] с учетом трехчастичных сил и деформации электронных оболочек. Дальнодействующие трехчастичные силы [27] и вклад квадрупольного взаимодействия в силы Ван-дер-Ваальса в сжатых кристаллах при больших давлениях менее важны, поэтому они в дальнейших выражениях не приведены.

Тогда модули B_{ij} можно записать в виде

$$\begin{aligned} B_{11} &= \frac{e^2}{2a^4}\left[G + H + 2F + 2E - \frac{2}{3}V_q - 1.2431B\right], \\ B_{12} &= \frac{e^2}{2a^4}\left[\frac{1}{2}G - H - 2F + \frac{1}{3}V_q - \frac{1}{2}V_t - 1.0699B\right], \\ B_{44} &= \frac{e^2}{2a^4}\left[\frac{1}{2}G + H + 2F - \frac{1}{2}T + \frac{1}{2}V_t - 0.3477B\right], \end{aligned} \quad (7)$$

где

$$\begin{aligned} H &= H_0 + \delta H = \frac{4a^3}{e^2}\frac{1}{r_0}\left.\frac{\mathrm{d}U_{sr}}{\mathrm{d}r}\right|_{r_0} + \delta H, \\ G &= G_0 + \delta G = \frac{2a^3}{e^2}\left[\left.\frac{\mathrm{d}^2U_{sr}}{\mathrm{d}r^2}\right|_{r_0} - \frac{1}{r_0}\left.\frac{\mathrm{d}U_{sr}}{\mathrm{d}r}\right|_{r_0}\right] + \delta G. \end{aligned} \quad (8)$$

Короткодействующие силы между вторыми соседями F, E и параметр Ван-дер-Ваальса B соответственно равны

$$F = H_0(2a), \quad E = G_0(2a), \quad B = \frac{6C}{a^5 e^2}. \tag{9}$$

Трехчастичные поправки δH и δG, приводящие к нецентральности парного взаимодействия, имеют вид

$$\delta H = -64\frac{a^3}{e^2} S(r_0)\left[2S_2(r_0)f(r_1) + 3S(r_0)f_2(r_1) - 2S_1(r_0)f_1(r_1)\right], \tag{10}$$

$$\delta G = -64\frac{a^3}{e^2}\left[2S(r_0)S_3(r_0)f(r_1) + S_1^2(r_0)f(r_1) + 4S(r_0)S_1(r_0)f_1(r_1) + 9S^2(r_0)f_3(r_1)\right], \tag{11}$$

где $r_0 = a\sqrt{2}$ – расстояние между ближайшими соседями; $r_1 = a\sqrt{6}/2$, a – половина ребра куба; e – заряд электрона; S_1, S_2, S_3 выражаются через первые и вторые производные от интеграла перекрытия $S\left(r^{ll''}\right)$ по модулю аргумента. Выражения для этих функций имеют следующий вид:

$$S_1(r) = \frac{a}{r}\frac{\mathrm{d}S(r)}{\mathrm{d}r}, \quad S_2(r) = \frac{1}{2r}\frac{\mathrm{d}S(r)}{\mathrm{d}r}, \quad S_3(r) = \frac{1}{2r}\left(\frac{\mathrm{d}S^2(r)}{\mathrm{d}r^2} - \frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}S(r)}{\mathrm{d}r}\right).$$

Аналогично для f_1, f_2, f_3.

Параметр трехчастичного взаимодействия

$$V_t = 128\frac{a^3}{e^2}\left[S(r)\frac{a}{r_0}\frac{\mathrm{d}S(r_0)}{\mathrm{d}r_0}\right]_{r_0=a\sqrt{2}}\left[\frac{a}{R}\frac{\mathrm{d}f(r_1)}{\mathrm{d}R}\right]_{R=a\sqrt{6}}. \tag{12}$$

Параметры квадрупольного взаимодействия

$$V_q = \frac{b(2W-U)^2}{1+0.32673b}, \quad T = \frac{8bW^2}{1-0.0661b}, \tag{13}$$

где

$$U = \frac{1}{e}\left[\frac{a}{\sqrt{2}}\frac{\mathrm{d}D_{xx}(r)}{\mathrm{d}r}\bigg|_{r_0} - D_{xx}(r_0)\right], \quad W = \frac{1}{e}\left[\frac{a}{\sqrt{2}}\frac{\mathrm{d}D_{xx}(r)}{\mathrm{d}r}\bigg|_{r_0} + D_{xx}(r_0)\right], \tag{14}$$

$$D^l_{\alpha\beta} = \frac{1}{\beta_{44}}\sum_i\sum_{l'}^{n.n.}\frac{\left\langle\psi_0^l\left|\hat{Q}^l_{\alpha\beta}\right|\psi_i^l\right\rangle\left\langle\psi_i^l\psi_0^{l'}\left|\hat{H}^{ll'}_{sr}\right|\psi_0^l\psi_0^{l'}\right\rangle + c.c.}{E_i - E_0}, \quad b = \frac{2\beta_{44}}{a^5}. \tag{15}$$

Матричный элемент от короткодействующей части гамильтониана взаимодействия атомов l и l' $\hat{H}^{ll'}_{sr}$ имеет вид

$$\left\langle\psi_i^l\psi_0^{l'}\left|\hat{H}^{ll'}_{sr}\right|\psi_0^l\psi_0^{l'}\right\rangle = \int\psi_i^l(r...)\psi_0^{l'}(r'...)\hat{H}^{ll'}_{sr}(r,r')\left(1-\frac{1}{2}\hat{P}_{12}\right)\psi_0^l(r...)\psi_0^{l'}(r'...)\mathrm{d}\tau\mathrm{d}\tau', \tag{16}$$

где $\hat{P}_{12}$ – оператор перестановки электронов r, r'.

Тогда отклонение от СК, записанное через модули Бирча, примет вид

$$\delta = B_{12} - B_{44} - 2p = \frac{e^2}{2a^4}\left[2\delta H - V_t + \frac{1}{2}T + \frac{1}{3}V_q - 4R_t\right],$$
$$\delta_t = \frac{e^2}{2a^4}\left[2\delta H - V_t - 4R_t\right], \quad R_t = -\frac{a^2}{6e^2}\frac{\mathrm{d}W_3(a)}{\mathrm{d}a} > 0, \tag{17}$$

где δ_t – отклонение от СК только за счет трехчастичного взаимодействия.

4. Построение количественной теории упругих свойств сжатого Ne. Используемые приближения

Как видно из (13)–(15), зависимость V_q, T от сжатия определятся матричным элементом $\left\langle \psi_i^l \psi_0^{l'} \middle| \hat{H}_{sr}^{ll'} \middle| \psi_0^l \psi_0^{l'} \right\rangle$, который можно выразить через матричные элементы на одноэлектронных волновых функциях:

$$D_{\alpha\beta} \sim \left\langle \psi_i^l \psi_0^{l'} \middle| \hat{H}_{sr}^{ll'} \middle| \psi_0^l \psi_0^{l'} \right\rangle \sim \left\langle i0 \middle| H_{sr}^{ll'} \middle| 00 \right\rangle.$$

Положим [19]

$$\left\langle i0 \middle| H_{sr}^{ll'} \middle| 00 \right\rangle \approx \left\langle 00 \middle| H_{sr}^{ll'} \middle| 00 \right\rangle = V_{sr}^{ll'} \approx A\frac{S^2(r^{ll'})}{\left|r^{ll'}\right|}, \tag{18}$$

где $\left|r^{ll'}\right|$ – расстояние между атомами l и l' (для ближайших соседей $\left|r^{ll'}\right| = a\sqrt{2}$); A – некоторая константа.

Для того чтобы обосновать приближение (18), проведем расчеты, используя волновые функции $2p$- и $3s$-электронов изолированного атома Ne [18] подобно работам [19,28].

Короткодействующий парный потенциал $V_{sr}^{ll'} = E^{(0)} + W_2$ рассчитывался на точно ортогонализованных волновых функциях $V_{sr}(S^n)$ и приближенно – $V_{sr}(S^2)$ (см. формулы (1)–(4)).

В табл. 1 представлены парный потенциал, интегралы перекрытия $2p$- и $3s$-орбиталей и коэффициенты аппроксимации A_i потенциала через эти интегралы перекрытия. Последнему равенству (18) лучше всего соответствует $A_1 = 3.8 \pm 0.2$ и $|A_4| = 0.67 \pm 0.05$ для сжатий $0.0 \le u \le 0.7$, поскольку коэффициенты A_1 и A_4 с указанной точностью являются константами в выбранном интервале сжатия, а A_2 и A_3 в этом интервале сжатий константами не являются. Найдем параметры V_q и T по формулам (13), (15), используя функциональную зависимость (18):

Таблица 1

Зависимость парного потенциала V_{sr}, интегралов перекрытия 2*p*- и 3*s*-электронов и коэффициента аппроксимации A_i потенциала V_{sr} через эти интегралы перекрытия от сжатия $u = \Delta V/V_0$

u	p, GPa	R	$V_{sr}(\sim S^2)\cdot 10^4$	$V_{sr}(\sim S^n)\cdot 10^4$	$\frac{S^2}{R}\cdot 10^4$	$S\cdot 10^2$	σ	$\sigma\frac{S}{R}$	$\tilde{\sigma}$	$\tilde{\sigma}\frac{S}{R}$	A_1	A_2	A_3	A_4
0.00	0.145	5.952	0.440	0.500	0.140	–0.914	0.396	–0.061	0.047	–0.007	3.564	3.136	–0.082	–0.696
0.10	0.402	5.747	0.699	0.772	0.221	–1.127	0.425	–0.083	0.059	–0.012	3.492	3.162	–0.093	–0.669
0.20	0.942	5.525	1.184	1.241	0.360	–1.410	0.458	–0.117	0.075	–0.019	3.451	3.292	–0.106	–0.648
0.30	2.120	5.285	2.155	2.086	0.609	–1.794	0.494	–0.168	0.097	–0.033	3.425	3.539	–0.124	–0.631
0.40	4.886	5.020	4.268	3.701	1.083	–2.332	0.535	–0.248	0.129	–0.060	3.417	3.940	–0.149	–0.619
0.50	12.15	4.724	9.359	7.068	2.052	–3.114	0.580	–0.383	0.174	–0.115	3.444	4.560	–0.185	–0.615
0.55	20.03	4.561	14.51	10.10	2.910	–3.643	0.605	–0.483	0.205	–0.164	3.472	4.987	–0.209	–0.617
0.60	34.82	4.385	23.35	15.14	4.227	–4.306	0.631	–0.620	0.243	–0.238	3.581	5.523	–0.244	–0.635
0.65	63.99	4.195	39.24	23.57	6.322	–5.150	0.659	–0.809	0.291	–0.357	3.727	6.207	–0.291	–0.661
0.70	128.5	3.984	69.56	39.84	9.796	–6.248	0.686	–1.076	0.351	–0.550	4.067	7.101	–0.370	–0.724
0.74	241.5	3.799	115.32	64.2	14.35	–7.383	0.708	–1.376	0.412	–0.800	4.478	8.038	–0.467	–0.803
0.75	286.8	3.750	131.82	73.40	15.90	–7.712	0.713	–1.467	0.429	–0.882	4.616	8.289	–0.500	–0.832
0.76	342.8	3.699	151.36	84.35	17.58	–8.064	0.719	–1.566	0.447	–0.975	4.799	8.610	–0.539	–0.866

Примечание. S – интеграл перекрытия 2*p*-электронов; σ – интеграл перекрытия 2*p*- и 3*s*-электронов изолированного атома; $\tilde{\sigma}$ – интеграл перекрытия 2*p*- и 3*s*-электронов атома в кристалле [28]: $A_1 = V_{sr}\left(S^n\right)/\left(S^2/R\right)$, $A_2 = V_{sr}\left(S^2\right)/\left(S^2/R\right)$, $A_3 = V_{sr}\left(S^n\right)/\left(\sigma S/R\right)$, $A_4 = V_{sr}\left(S^n\right)/\left(\tilde{\sigma} S/R\right)$. Уравнение состояния рассчитано в модели M5.

$$V_q = L_1\left(S\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}R}+\frac{5}{2}\frac{S^2}{R}\right)^2, \tag{19}$$

$$T = 8L_2\left(S\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}R}+\frac{1}{2}\frac{S^2}{R}\right)^2, \tag{20}$$

где L_1, L_2 – некоторые коэффициенты, содержащие безразмерную квадрупольную поляризуемость b, слабо зависящую от сжатия.

Тогда вклад квадрупольного взаимодействия в δ будет

$$\delta_q = \frac{e^2}{2a^4}\left(\frac{1}{2}T+\frac{1}{3}V_q\right) = L\frac{e^2}{2a^4}\frac{S^2}{R}\left(\frac{13}{3}R\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}R}+\frac{37}{12}\frac{S^2}{R}+\frac{17}{3}S\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}R}\right). \tag{21}$$

До сих пор теория не содержала подгоночных параметров, так как все параметры двух- и трехчастичного взаимодействия (H_0, G_0, F, E, δH, δG, V_t, R_t) мы могли рассчитать с достаточной точностью индивидуально для каждого кристалла ряда Ne–Xe. Для квадрупольного параметра V_q мы нашли функциональную зависимость, но определить абсолютную величину (т.е. коэффициенты L, L_1 и L_2) на основании формул (13)–(15) в настоящее время не представляется возможным. Поэтому предлагаем взять за основу начальное значение параметра $V_q^{\exp}$ ($p \approx 0$) из экспериментального $\delta_{\exp}^0$ в первой экспериментальной точке давления:

$$V_q^{\exp} = \frac{3}{13}\frac{2a^4}{e^2}\left(\delta_{\exp}^0 - \delta_t\right). \tag{22}$$

Для Ne $V_q^{\exp}$ = 0.0147 (p = 4.695 GPa).

В табл. 2 представлены основные слагаемые из формулы (21):

$$F_1 = \frac{13}{3}R\left(\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}R}\right)^2, \quad F_2 = \frac{37}{12}\frac{S^2}{R}, \quad F_3 = \frac{17}{3}S\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}R}. \tag{23}$$

Как видно из таблицы, $|F_2|$ и $|F_3|$ малы по сравнению с F_1 (пренебрегая ими, мы вносим ошибки ~ 20%). С другой стороны, F_1 можно считать медленно меняющейся функцией сжатия по сравнению с S^2/R. Таким образом, на основании расчетов оцениваемых величин F_1, F_2, F_3 мы оставляем наибольшее слагаемое F_1 в выражении для δ_q (21), поскольку из всего ряда многочастичного взаимодействия мы также рассматриваем только наибольшее $W_3 \sim S^3$. При учете следующего порядка $W_4 \sim S^4$ необходимо учитывать, по крайней мере, слагаемые F_1, F_3 (23). Проведенный анализ обосновывает применение приближенного выражения [10,11].

Таблица 2

Параметры квадрупольного взаимодействия и отклонения от соотношения Коши при различных вариациях *A* в зависимости от сжатия *u*

u	p, GPa	$\frac{dS}{dR}\cdot 10^2$	$F_1\cdot 10^3$	$F_2\cdot 10^3$	$F_3\cdot 10^3$	$V_q\cdot 10^2$, a. u.		δ_q, GPa	
						$A = 0.9$	$A = 0.7$	$A = 0.9$	$A = 0.7$
0	0.126	0.926	2.213	0.043	–0.480	0.199	0.155	0.404	0.314
0.1	0.396	1.134	3.203	0.068	–0.724	0.313	0.244	0.733	0.570
0.2	0.998	1.407	4.739	0.111	–1.124	0.510	0.397	1.395	1.085
0.3	2.406	1.774	7.203	0.188	–1.803	0.864	0.672	2.823	2.196
0.4	5.911	2.278	11.28	0.334	–3.010	1.536	1.195	6.168	4.797
0.5	15.64	2.992	18.33	0.633	–5.280	2.911	2.264	14.901	11.589
0.55	26.59	3.489	24.07	0.897	–7.203	4.127	3.210	24.313	18.910
0.6	47.05	4.043	31.07	1.304	–9.866	5.995	4.663	41.328	32.144
0.65	87.68	4.788	41.66	1.950	–13.97	8.966	6.974	73.857	57.444
0.7	174.86	5.655	55.22	3.021	–20.02	13.89	10.81	140.548	109.315
0.74	324.01	6.559	70.83	4.423	–27.44	20.35	15.83	249.104	193.748
0.75	286.80	6.804	75.23	4.891	–29.74	22.50	17.50	290.213	225.722
0.76	453.33	7.061	79.91	5.419	–32.26	24.93	19.39	339.591	264.126

Примечание. Уравнение состояния рассчитано в модели М3.

Если $T = 8V_q$, то

$$\delta_q = \frac{13}{3}\frac{e^2}{2a^4}\frac{AV_q^0 S^2/R}{S_0^2/R_0}, \quad V_q^0 = V_q^{\exp}. \tag{24}$$

На рис. 1 (см. также табл. 3) показан трехчастичный параметр V_t и параметр V_q при вариации A. В зависимости от сжатия $u = \Delta V/V_0$ ($\Delta V = V_0 - V(p)$, V_0 – объем при $p = 0$). Наилучшее согласие с $V_q^{\exp}$ получается при $A = 0.8$. Кроме того, приведен случай $V_q^0 = \left|V_t^0\right|$.

На рис. 2 отклонение от соотношения Коши $\delta_{\text{theot}} = \delta_t + \delta_q$ рассматривалось также при различных A. Видно, что вклад квадрупольного взаимодействия улучшает согласие теории и эксперимента при любых A.

Модули упругости Бирча B_{ij} (7) можно представить как

$$\begin{aligned}
&B_{ij} = B_{ij}^0 + B_{ij}^t + B_{ij}^q,\\
&B_{11}^t = K(p)\left(\delta G + \delta H\right),\ B_{11}^q = K(p)\left(-\frac{2}{3}V_q\right),\ K(p) = \frac{e^2}{2a^4},\\
&B_{12}^t = K(p)\left[\frac{\delta G}{2} - \frac{V_t}{2} - \delta H\right],\ B_{12}^q = K(p)\left(\frac{1}{3}V_q\right),\\
&B_{44}^t = K(p)\left[\frac{\delta G}{2} + \frac{V_t}{2} + \delta H\right],\ B_{44}^q = -K(p)4V_q,
\end{aligned} \tag{25}$$

где B_{ij}^0 – рассчитанные нами ранее модули Бирча с парным потенциалом в приближении вторых соседей [14].

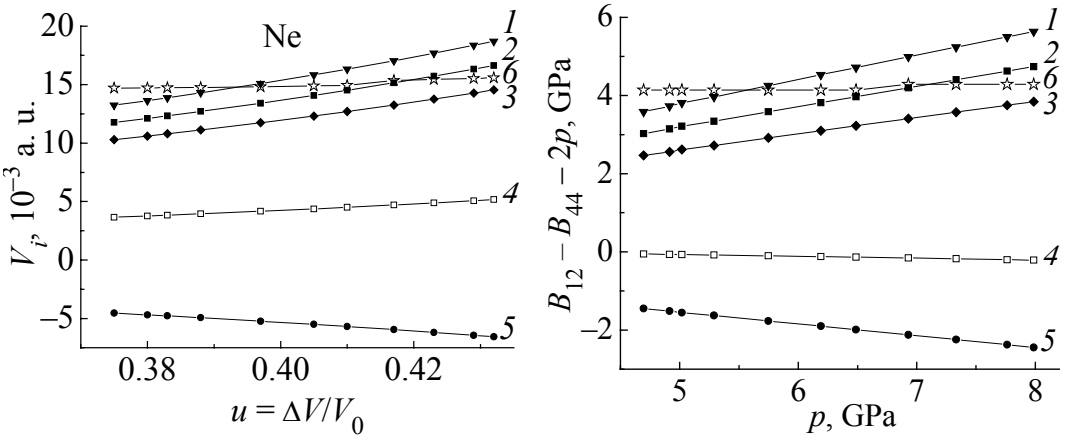


Рис. 1. Зависимость квадрупольного параметра V_q для Ne от сжатия: *1–3* – коэффициенты A = 0.9, 0.8, 0.7 соответственно (см. формулу (24)); *4* – $V_q^0 = \left|V_t^0\right|$; *5* – зависимость трехчастичного параметра V_t от сжатия; *6* – расчет V_q по формуле (16) при $\delta = \delta_{\exp}$ [4]

Рис. 2. Зависимость отклонения от соотношения Коши δ (17) для Ne от давления: *1–3* – наш расчет $\delta_{\text{theor}} = \delta_t + \delta_q$ с соответствующими коэффициентам A = 0.9, 0.8, 0.7 (см. формулу (24))(соответствуют кривым *1–3* на рис. 1); *4* – наш расчет с параметром $V_q(u)$ (соответствует линии *4* на рис. 1); *5* – наш расчет с учетом только трехчастичного взаимодействия δ_t ($V_q = T = 0$); *6* – эксперимент

Вклады трехчастичного взаимодействия B_{ij}^t и квадрупольного B_{ij}^q рассчитаны по параметрам, приведенным в табл. 3. В табл. 4 представлены модули B_{ij}^0, рассчитанные в модели M5 [14], $\Sigma B_{ij} = B_{ij} = B_{ij}^0 + B_{ij}^t + B_{ij}^q$ (25).

На рис. 3,*а* (см. табл. 4) и 3,*б* показаны модули упругости Бирча для Ne. Согласие теории и эксперимента хорошее и зависит от модели расчета B_{ij}^0. Для сдвиговых модулей B_{44}^0 (M5) и B_{44}^0 (M3) учет B_{44}^t и B_{44}^q немного ухудшает, а для B_{12}^0 – улучшает результат. Для модулей B_{11}^0 этот вклад практически не заметен.

Заключение

Проведенное *ab initio* исследование упругих свойств и соотношения Коши ГЦК-Ne для широкого интервала сжатия вплоть до области металлизации (u = 0.77, см., напр., [29]) позволило обосновать применение приближений для расчета параметров квадрупольной деформации электронных оболочек атомов. При этом после определения функциональной зависимости $V_q(R)$ предлагается начальное значение взять из эксперимента $V_q^0 = V_q^{\exp}$. На самом деле это делать не обязательно, можно воспользоваться точно рассчитанным параметром V_t и положить $V_q^0 = \left|V_t^0\right|$ (p = 0) (см. кривые *4* на рис. 1, 2). В этом случае δ_{theor} хуже согласуется с $\delta_{\exp}$ по величине, но лучше представлена функциональная зависимость от p.

Таблица 3

Параметры парного потенциала в модели M5 H_0, G_0, F, E, B, трехчастичного δH, δG, V_t, R_t и квадрупольного V_q взаимодействий и отклонения от соотношения Коши δ в зависимости от сжатия u

u	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.55	0.6	0.65	0.7	0.74	0.75	0.76
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
p, GPa	0.145	0.402	0.942	2.120	4.886	12.15	20.03	34.82	63.99	128.5	241.5	286.8	342.8
$K(p)$, GPa	46.89	53.957	63.132	75.44	92.65	118.1	136.0	159.1	190.1	233.5	282.5	297.7	314.4
$H_0 \cdot 10^2$, a.u.	–1.32	–1.875	–2.741	–4.154	–6.599	–11.22	–15.13	–21.23	–30.95	–48.20	–72.22	–80.74	–90.66
$G_0 \cdot 10^2$, a.u.	9.064	12.587	17.941	26.47	41.00	68.42	91.71	128.4	187.1	297.3	435.1	485.7	544.1
$F \cdot 10^2$, a.u.	–0.133	–0.197	–0.308	–0.486	–0.834	–1.558	–2.219	–3.272	–5.033	–8.171	–12.65	–14.24	–16.08
$E \cdot 10^2$, a.u.	1.007	1.468	2.225	3.539	5.987	10.98	15.44	22.45	33.93	53.98	82.06	91.88	103.3
$B \cdot 10^2$, a.u.	4.244	5.058	6.156	7.690	9.943	13.47	16.06	19.54	24.41	31.57	40.07	42.78	45.79
$\delta H \cdot 10^2$, a.u.	–0.096	–0.163	–0.288	–0.526	–1.003	–2.041	–2.978	–4.429	–6.727	–10.45	–15.12	–16.62	–18.28
$\delta G \cdot 10^2$, a.u.	0.201	0.337	0.583	1.043	1.940	3.828	5.484	7.982	11.82	17.79	24.95	27.17	29.61
$V_t \cdot 10^2$, a.u.	–0.055	–0.093	–0.160	–0.286	–0.529	–1.043	–1.490	–2.163	–3.191	–4.783	–6.678	–7.265	–7.905
$R_t \cdot 10^2$, a.u.	0.010	0.018	0.032	0.060	0.118	0.250	0.372	0.567	0.884	1.417	2.11	2.338	2.594
δ_t,·GPa	–0.083	–0.165	–0.343	–0.759	–1.807	–4.770	–8.096	–14.26	–26.23	–50.86	–90.42	–105.2	–122.7

Продолжение табл. 3

1		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$V_q \cdot 10^2$, a.u.	$A = 0.8$, $V_q^0 = V_{\exp}^0$	0.177	0.279	0.453	0.768	1.365	2.587	3.668	5.329	7.970	12.35	18.09	12.00	22.16
	$A = 0.6$, $V_q^0 = V_{\exp}^0$	0.133	0.209	0.340	0.576	1.024	1.940	2.751	3.997	5.978	9.262	13.56	15.00	16.62
	$A = 1$, $V_q^0 = V_t^0$	0.055	0.087	0.142	0.240	0.427	0.809	1.146	1.666	2.491	3.860	5.653	6.250	6.926
δ_q, GPa	$A = 0.8$, $V_q^0 = V_{\exp}^0$	0.359	0.651	1.240	2.331	5.483	13.25	21.61	36.74	65.65	125.0	221.4	258.0	301.9
	$A = 0.6$, $V_q^0 = V_{\exp}^0$	0.269	0.488	0.930	1.882	4.112	9.934	16.21	27.55	49.24	93.70	166.1	193.5	226.4
	$A = 1$, $V_q^0 = V_t^0$	0.112	0.204	0.387	0.784	1.714	4.140	6.755	11.48	20.52	39.05	69.21	80.63	94.34
δ_{theor}, GPa	$A = 0.8$, $V_q^0 = V_{\exp}^0$	0.276	0.486	0.897	1.632	3.676	8.475	13.51	22.48	39.42	74.08	131.0	152.8	179.1
	$A = 0.6$, $V_q^0 = V_{\exp}^0$	0.186	0.324	0.587	1.123	2.305	5.163	8.112	13.30	23.01	42.84	75.66	88.31	103.7
	$A = 1$, $V_q^0 = V_t^0$	0.029	0.039	0.045	0.025	–0.094	–0.631	–1.342	–2.775	–5.710	–11.81	–21.21	–24.54	–28.37

Таблица 4

Барическая зависимость модулей упругости Бирча B_{ij} (GPa) в модели M5 для Ne с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий $\Sigma B_{ij} = B^0_{ij} + B^t_{ij} + B^q_{ij}$

u	p, GPa	B^0_{11}	B^t_{11}	B^q_{11}	$\sum B_{11}$	B^0_{12}	B^t_{12}	B^q_{12}	$\sum B_{12}$	B^0_{44}	B^t_{44}	B^q_{44}	$\sum B_{44}$
0	0.145	2.499	0.049	–0.041	2.506	1.149	0.105	0.021	1.275	0.858	–0.011	–0.249	0.599
0.1	0.402	4.475	0.094	–0.075	4.494	2.260	0.204	0.038	2.502	1.455	–0.022	–0.451	0.982
0.2	0.942	8.213	0.186	–0.143	8.256	4.415	0.416	0.072	4.902	2.531	–0.048	–0.859	1.625
0.3	2.123	15.75	0.390	–0.290	15.849	8.833	0.898	0.145	9.876	4.593	–0.111	–1.737	2.745
0.4	4.886	32.39	0.869	–0.633	32.625	18.688	2.073	0.316	21.077	8.917	–0.275	–3.796	4.846
0.5	12.15	74.22	2.111	–1.528	74.798	43.588	5.288	0.764	49.640	19.298	–0.766	–9.170	9.362
0.55	20.03	118.7	3.406	–2.494	119.578	70.069	8.791	1.247	80.107	30.007	–1.335	–14.962	13.710
0.6	34.82	201.0	5.652	–2.763	132.183	77.547	9.769	1.382	88.697	33.013	–1.498	–16.578	14.937
0.65	63.99	361.2	9.677	–3.067	146.427	86.006	10.873	1.533	98.412	36.404	–1.685	–18.400	16.319
0.7	128.5	709.1	17.14	–3.410	162.568	95.602	12.115	1.705	109.422	40.240	–1.897	–20.461	17.882
0.74	241.5	1306.5	27.76	–3.798	180.913	106.518	13.523	1.899	121.940	44.592	–2.139	–22.788	19.665
0.75	286.8	1542.8	31.42	–4.239	202.426	119.437	15.116	2.119	136.673	49.789	–2.418	–25.433	21.939
0.76	342.8	1832.6	35.61	–5.312	253.124	149.611	21.281	2.656	173.547	61.682	–5.405	–31.870	24.407

Примечание. В формуле (24) выбран коэффициент $A = 0.6$.

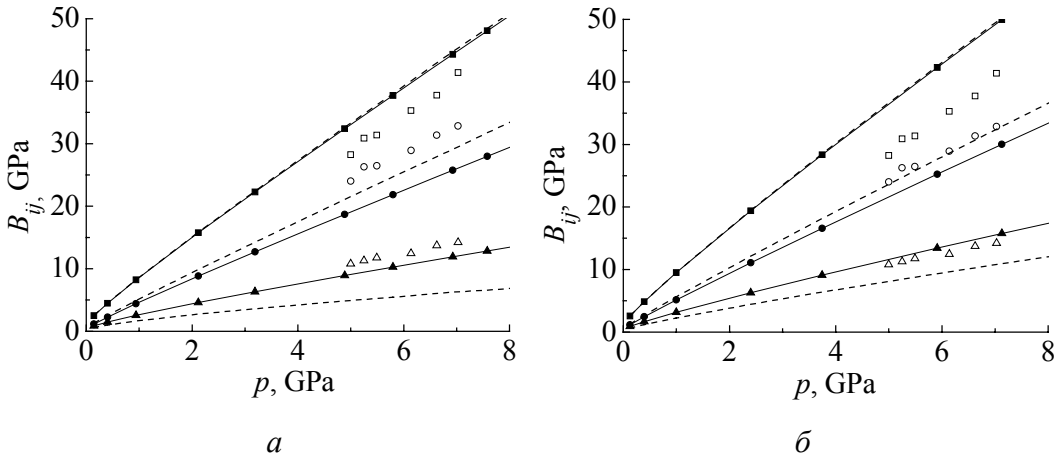


Рис. 3. Зависимость модулей упругости Бирча B_{ij} для Ne от давления: *а* – расчет B_{ij}^0 в модели M5 (см. табл. 4); *б* – расчет B_{ij}^0 в модели M3 [14]; ■□, ●○, ▲△ – расчет (зачерненные символы) и эксперимент (светлые) соответственно B_{11}, B_{12} и B_{44}; штриховая линия – расчет B_{ij} с учетом трехчастичного и квадрупольного взаимодействий $\sum B_{ij} = B_{ij}^0 + B_{ij}^t + B_{ij}^q$

Из рис. 3 следует, что учет деформации электронных оболочек атомов и трехчастичного взаимодействия не слишком изменяет модули упругости, кроме сдвигового B_{44}. Вероятно, это объясняет, почему расчеты с эмпирическими потенциалами (см., напр., [6]) очень хорошо согласуются с $B_{12}^{\exp}$ и $B_{44}^{\exp}$ по отдельности, но не воспроизводят адекватно их разность δ.

На рис. 4 представлены для сравнения наши результаты и результаты других авторов – *ab initio* расчеты в DFT [5] и на основе эмпирических потенциалов [6]. Как видно, настоящие расчеты согласуются с экспериментом наилучшим образом.

По нашему мнению, метод модельных потенциалов с подгоночными параметрами нужно применять очень осмотрительно. Усложнение формул и увеличение числа параметров не достигают цели, если форма адиабатического

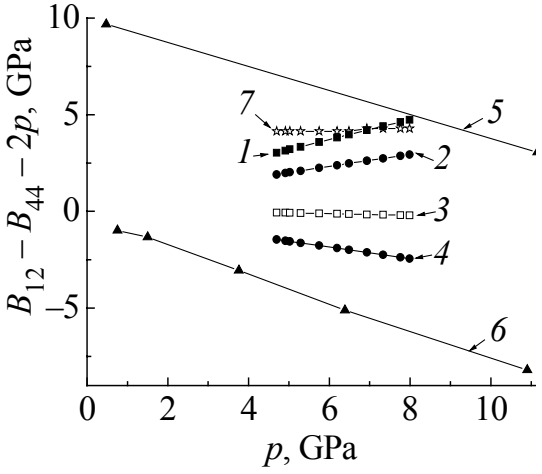


Рис. 4. Зависимость отклонения от соотношения Коши δ (17) для Ne от давления: *1*, *2* – настоящий расчет $\delta_{\text{theor}} = \delta_t + \delta_q$ при $V_q^0 = V_q^{\exp}$, $A = 0.8$ и $A = 0.6$ соответственно; *3* – при $V_q^0 = |V_t|$, $A = 1$; *4* – настоящий расчет с учетом только трехчастичного взаимодействия δ_t ($V_q = T = 0$); 5 – расчет в DFT [5]; *6* – расчет в многочастичной модели EAM (embedded atom method) с эмпирическими потенциалами [6]; *7* – эксперимент [4]

потенциала не будет обоснована с помощью общих принципов, т.е. получена в том или ином приближении из рассмотрения энергии электронной подсистемы.

1. *H. Shimizu, N. Saitoh, and S. Sasaki*, Phys. Rev. **B57**, 230 (1998).
2. *H. Shimizu, H. Tashiro, T. Kume, and S. Sasaki*, Phys. Rev. Lett. **86**, 4568 (2001).
3. *H. Shimizu, H. Imaeda, T. Kume, and S. Sasaki*, Phys. Rev. **B71**, 014108 (2005).
4. *S. Sasaki, N. Wada, T. Kumi, and H. Shimizu*, J. Raman Spectroscopy **40**, 121 (2009).
5. *N. Tsuchiya and K. Kawamura*, J. Chem. Phys. **117**, 5859 (2002).
6. *E. Pechenic, I. Kelson*, Phys. Rev. **B78**, 134109 (2008).
7. *К.Б. Толпыго*, ЖЭТФ **20**, 497 (1950).
8. *К.Б. Толпыго*, УФЖ **4**, 72 (1959).
9. *K.B. Tolpygo*, Phys. Status Solidi **B56**, 591 (1973).
10. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко*, ФТВД **21**, № 4, 7 (2011).
11. *Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко*, ФТТ **53**, 1555 (2011).
12. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко*, ФТВД **11**, № 4, 7 (2001).
13. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко*, ФТТ **46**, 245 (2004).
14. *E.V. Zarochentsev, V.N. Varyukhin, E.P. Troitskaya, Val.V. Chabanenko, E.E. Horbenko*, Phys. Status Solidi **B243**, 2672 (2006).
15. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко*, ФТВД **20**, № 2, 15 (2010).
16. *Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Н.В. Кузовой*, ФТВД **20**, № 3, 19 (2010).
17. *Е.Е. Горбенко, И.В. Жихарев, Е.П. Троицкая, Вал.В. Чабаненко, Н.В. Кузовой*, ФНТ **37**, 558 (2011).
18. *E. Clementi, C. Roetti*, At. Data Nucl. Data Tables **14**, №3–4, 177 (1974).
19. *К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая*, ФТТ **17**, 102 (1975).
20. *Yu.A. Freiman and S.M. Tretyak*, Fiz. Nizk. Temp. **33**, 719 (2007) [Low Temp. Phys. **33**, 545 (2007)].
21. *R.A. Aziz and M.J. Slaman*, Chem. Phys. **130**, 187 (1889).
22. *M.M. Neuman and M. Zoppi*, Phys. Rev. **62**, 41 (2000).
23. *L.F. Silvera and V.V. Goldman*, J. Chem. Phys. **69**, 4209 (1978).
24. *M. Born, K. Huang*, Dynamical theory of crystal lattices, Claredon, Oxford (1954).
25. *D. Wallace*, Solid State Phys. **25**, 301 (1970).
26. *F. Birch*, Phys. Rev. **71**, 809 (1974).
27. *B.M. Axilrod, E. Teller*, J. Chem. Phys. **11**, 299 (1943).
28. *В.К. Срибная, К.Б. Толпыго, Е.П. Троицкая*, ФТТ **20**, 1688 (1978).
29. *Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая*, ФТТ **43**, 1292 (2002).

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

КВАДРУПОЛЬНА ВЗАЄМОДІЯ В ДИНАМІЦІ ҐРАТКИ СТИСНЕНИХ КРИСТАЛІВ ІНЕРТНИХ ГАЗІВ У МОДЕЛІ АТОМІВ, ЩО МОЖУТЬ ДЕФОРМУВАТИСЯ. 2. ПРУЖНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ВІДНОШЕННЯ КОШІ У СТИСЛОМУ НЕОНІ

Збудовано неемпіричну версію моделі з атомами, що деформуються, для дослідження пружних властивостей стисненого кристалічного неону. Обґрунтовується модель та наближення для обчислення параметрів квадрупольної деформації електронних оболонок атомів. Встановлено, що залежність відхилення від співвідношення Коші (СК) δ є результатом двох конкуруючих взаємодій – багаточасткової та квадрупольної, що проявляється у деформації електронних оболонок атомів під час зсувів ядер. Внесок у δ кожної з цих взаємодій має сильну баричну залежність. У випадку Ne ці внески компенсуються, що забезпечує для δ постійну додатну величину, яка не залежить від тиску. Узгодження з експериментом розрахованих модулів пружності й відхилення від співвідношення Коші для Ne добре.

Ключові слова: кристали інертних газів, деформація електронних оболонок, квадрупольна взаємодія, багаточасткова взаємодія, високий тиск, енергія кристала, короткодіюче відштовхування, співвідношення Коші

E.P. Troitskaya, V.V. Chabanenko, I.V. Zhikharev, Ie.Ie. Gorbenko, E.A. Pilipenko

QUADRUPOLE INTERACTION IN LATTICE DYNAMICS OF COMPRESSED RARE-GAS CRYSTALS IN THE MODEL OF DEFORMABLE ATOMS. 2. ELASTIC PROPERTIES AND CAUCHY RELATION OF COMPRESSED NEON CRYSTAL

A non-empirical model of deformed atoms is built to investigate elastic properties of Ne crystal under high pressure. The description of the model and the approximation for calculation of parameters of quadrupole deformation of electron shells of atoms is presented. It was established that pressure dependence of deviation from Cauchy relation (CR) δ is a result of competition of many-body interaction and quadrupole interaction realized as deformation of atomic electron shells at nucleus displacements. Each kind of interaction makes a strongly pressure dependent contribution to δ. In the case of Ne, contributions of these interactions are compensated, providing δ being almost constant against pressure. The calculated elastic moduli and deviations from Cauchy relation for Ne are in good agreement with the experiment.

Keywords: rare-gas crystals, deformation of electron shells, quadrupole interaction, many-body interactions, high pressure, crystal energy, short-range repulsion, Cauchy relation

Fig. 1. Compression dependence of quadrupole parameter V_q of Ne: *1–3* – coefficients A = 0.9, 0.8, 0.7, correspondingly (see eq. (24)); *4* – $V_q^0 = |V_t|$; *5* – compression dependence of three-particle parameter V_t; *6* – V_q calculated by eq. (16) at $\delta = \delta_{exp}$ [4]

Fig. 2. Pressure dependence of deviation from Cauchy relation δ (17) of Ne: *1–3* – our calculation of $\delta_{theor} = \delta_t + \delta_q$ with corresponding coefficients A = 0.9, 0.8, 0.7 (see eq. (24)) (related to curves *1–3* in Fig. 1); *4* – calculation using $V_q(u)$ parameter (related to curve *4* in Fig. 1); *5* – calculation using only three-particle interaction δ_t ($V_q = T = 0$); *6* – experiment

Fig. 3. Pressure dependence of Birtch moduli B_{ij} of Ne: *a* – calculation of B_{ij}^0 using M5 model (see table 4); *б* – calculation of B_{ij}^0 using M3 model [14]; ■□, ●○, ▲△ – calculation (dark symbols) and experiment measurements (white symbols) of B_{11}, B_{12} and B_{44}, correspondingly; dashed line – calculation of B_{ij} accounting of three-particle and quadrupole interactions $\sum B_{ij} = B_{ij}^0 + B_{ij}^t + B_{ij}^q$

Fig. 4. Pressure dependence of deviation from Cauchy relation δ (17) of Ne: *1*, *2* – real calculation of $\delta_{theor} = \delta_t + \delta_q$ at $V_q^0 = V_q^{exp}$, A = 0.8 and A = 0.6, correspondingly; *3* – at $V_q^0 = |V_t|$, A = 1; *4* – real calculation accounting of three-particle interaction only, δ_t ($V_q = T =$ = 0); 5 – calculation using DFT [5]; *6* – calculation using EAM (embedded atom method) with empirical potentials [6]; *7* – experiment [4]

PACS: 71.27.+a, 71.38.+I, 75.50.Ce

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

СПЕКТРОСКОПИЯ МИНОРНЫХ СОСТОЯНИЙ В НАНОКОНТАКТАХ С МАНГАНИТАМИ

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

Статья поступила в редакцию 26 декабря 2011 года

На примере манганита $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ (LCMO) показана возможность спектроскопии краев энергетических зон металлов в туннельных контактах с экстремально малой толщиной потенциального барьера $d < 8$ Å. Методом высоких гидростатических давлений доказано, что такие барьеры возникают на границе благородный металл (серебро)–манганит. Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) туннельных контактов с экстремально малой толщиной барьера показали, что край «минорной» энергетической зоны $t_{2g\downarrow}$ расположен на 350 meV выше уровня Ферми. Поэтому в объеме кристалла манганиты являются половинными металлами со 100%-ной поляризацией. Кислородная $O_{2p}^{\downarrow\uparrow}$ зона в манганите LCMO не выходит на уровень Ферми и отстоит от него на 0.3–0.4 eV.

Ключевые слова: сильно коррелированные системы, зонная структура, микроконтактная спектроскопия, высокие давления

В манганитах типа $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ при температуре $T << T_C \approx 260$ K подавляющая часть носителей имеет одно направление спинов, но возможны также «минорные» состояния, направление спинов которых противоположное [1]. Чем меньше доля минорных состояний, тем выше степень поляризации спинов электронов на уровне Ферми, которая необходима для реализации элементов спинтроники (устройств, функциональные свойства которых зависят от спинов электронов) [2]. В манганите LCMO минорные состояния возникают, если за уровень Ферми проникают $t_{2g\downarrow}$ состояния, что предсказывали ранние расчеты зонной структуры [3]. Однако эти вычисления не учитывали эффекты сильных корреляций между электронами, способные существенно реконструировать структуру энергетических зон [4] и, в частности, сместить минорные $t_{2g\downarrow}$ состояния от уровня Ферми. Для определения положения края минорной зоны $t_{2g\downarrow}$ в настоящей работе используются контакты Ag/LCMO, сопротивление которых практически не менялось при давлениях $P < 10$ kbar, что возможно только для переходов с экстремально тонким потенциальным барьером $d < 8$ Å [5].

© В.А. Бойченко, А.И. Дьяченко, В.Ю. Таренков, 2012

Хорошо известно [6], что обращение в нуль групповой скорости квазичастиц на краю энергетической зоны непосредственно не приводит к особенности в туннельной проводимости. Однако если в металле на краю зоны имеются плоские участки, то при энергии электронов, близких к энергии края зоны, происходит резкое уменьшение доступного фазового пространства, что может привести к сильному изменению туннельной проводимости [7]. Края энергетических зон манганита удалены от уровня Ферми, поэтому для анализа такого эффекта необходимо учитывать характер туннельного барьера. Ограничимся приближением ферми-жидкости, низкими температурами, зеркальным прохождением электрона через туннельный барьер и пределом параболической зоны для серебра и манганита. При положительном напряжении V на серебре (металл 2) электрон туннелирует из манганита (металл 1). За начало отсчета энергии удобно взять дно зоны проводимости манганита с энергией Ферми E_{F_1}. Полная кинетическая энергия туннелирующего электрона $E = E_{\|} + E_z$, где $E_{\|}$ и E_z соответствуют его движению параллельно и перпендикулярно плоскости барьера. Коэффициент прохождения через барьер P зависит только от E_z и напряжения смещения V, а ток дается формулой

$$I(V)_{1\to 2} \propto \int\limits_{\alpha(E_{F_1}-eV)}^{E_{F_1}} \left(E_{F_1}-E_z\right) P_{1\to 2}(E_z,V)\mathrm{d}E_z + eV \int\limits_{0}^{\alpha(E_{F_1}-eV)} P_{1\to 2}(E_z,V)\mathrm{d}E_z\,, \quad (1)$$

$$P_{1\to 2}(E_z,V) = \exp\left[-\frac{2}{\hbar}\int\limits_0^d \mathrm{d}x\sqrt{2m\alpha\left(U_{1\to 2}(x,V)-E_z\right)}\right],$$

$$U_{1\to 2}(x,V) = \left[U_{1p} + \left(U_{2p}-U_{1p}-eV\right)\frac{x}{d}\right]\theta(x)\theta(d-x)\,,$$

$$U_{1p} = U_1 + E_{F_1}\,,\quad U_{2p} = U_2 + E_{F_2}\,,\quad \alpha(x) \equiv x\theta(x)\,,\quad \theta(x>0)=1\,,\quad \theta(x\le 0)=0\,,$$

где U_1, U_2 – высота потенциального барьера (для электронов на уровне Ферми) на границе с металлами 1 и 2. При отрицательном потенциале на серебре (энергия Ферми E_{F_2}) электроны туннелируют из серебра в манганит, начало отсчета энергии – дно зоны проводимости серебра, ток определяется формулой

$$I(V)_{2\to 1} \propto \int\limits_{\alpha(E_{F_2}-eV)}^{E_{F_2}} \left(E_{F_2}-E_z\right) P_{2\to 1}(E_z,V)\mathrm{d}E_z + eV \int\limits_{\alpha(E_{F_2}-E_{F_1}-eV)}^{\alpha(E_{F_2}-eV)} P_{2\to 1}(E_z,V)\mathrm{d}E_z\,, \quad (2)$$

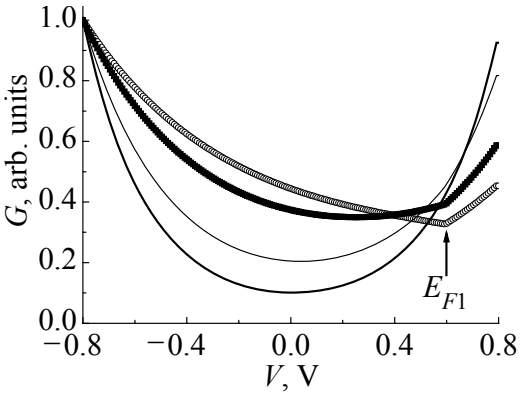
$$P_{2\to 1}(E_z,V) = \exp\left[-\frac{2}{\hbar}\int\limits_0^d \mathrm{d}x\sqrt{2m\alpha\left(U_{2\to 1}(x,V)-E_z\right)}\right],$$

$$U_{2\to 1}(x,V) = \left[U_{2m} + \left(U_{1m}-U_{2m}-eV\right)\frac{x}{d}\right]\theta(x)\theta(d-x)\,,$$

$U_{1m} = U_1 + E_{F_1}$, $U_{2m} = U_2 + E_{F_2}$. Высота потенциального барьера задана в энергетических единицах. Если U и d выразить соответственно в электрон-

вольтах ($1.6019\cdot10^{-19}$ J = 1 eV) и ангстремах (1 Å = 10^{-10} m), массу m взять равной массе свободного электрона ($m = 9.1095\cdot10^{-31}$ kg) и учесть, что постоянная Планка $\hbar = 1.05459\cdot10^{-34}$ J·s, то константа $(2d/\hbar)(2mU)^{1/2} = 1.025$. В формулах (1), (2) коэффициент пропорциональности $K = 4\pi me/h^3$.

На рис. 1 приведен расчет проводимости туннельного контакта при параметрах $E_{F_1} = 0.65$ eV, $E_{F_2} = 4$ eV, $U_1 = U_2 = 2$ eV. Как видим, даже при прямоугольном барьере ($U_1 = U_2$) большая разница энергий Ферми $E_{F_1} << E_{F_2}$ приводит к резкой асимметрии проводимости. Излом в проводимости контакта при $eV = E_{F_1}$ (край энергетической зоны манганита) проявляется только для барьеров малой толщины $d \le 10$ Å, при $d \ge 15$ Å туннельная проводимость приобретает стандартную параболическую форму [6]. Иными словами, для спектроскопии краев энергетических зон металлов контакты с относительно большой толщиной барьера заведомо непригодны. Отличительной чертой этих контактов является также сильная зависимость их сопротивления от приложенного гидростатического давления [5]. Сопротивление туннельного контакта $R \propto \exp(-\zeta)$, $\zeta = 1.025d(\phi)^{1/2}$, d – толщина барьера (в ангстремах), ϕ – его высота (в eV). Если $\varepsilon = d\ln\zeta/dP$ – относительная сжимаемость фактора ζ, то при давлении P относительное изменение сопротивления контакта $R(0)/R(P) = \exp(\zeta\varepsilon P)$. Для $\phi = 1$ eV, $d = 25$ Å и $P \sim 10$ kbar $R(0)/R(P) \approx 1.5$, т.е. сопротивление контакта уменьшится на 50% [5]. Иная ситуация реализуется для барьера малой толщины – при $d = 8$ Å отношение $R(0)/R(P) = 1.17$. Эксперимент, проведенный по методике, изложенной в работе [5], показал, что сопротивление $R(V = 0)$ контакта при давлении $P = 10$ kbar ($T = 77$ K) меняется на ~ 5% (рис. 2). То есть соответствующая толщина потенциального барьера контакта Ag/LCMO экстремально мала: $d < 8$ Å, что доказывает возможность его применения для спектроскопии энергетических зон в манганитах.



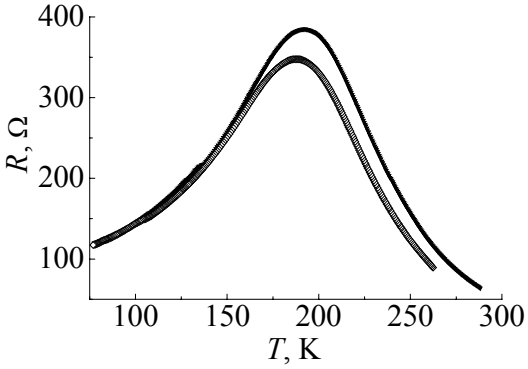


Рис. 1. Отражение края параболической энергетической зоны при $eV = E_{F_1}$ в туннельной проводимости контакта Ag/LCMO при разной толщине потенциального барьера d, Å (расчет): –○– – 8, –■– – 10, —— – 15, ▬ – 20

Рис. 2. Влияние гидростатического давления на сопротивление контакта Ag/LCMO (эксперимент): –▼– – $P = 0$, –◇– – $P = 10$ kbar

Для выделения краев минорных (спин «вниз» ↓) и мажорных (спин «вверх» ↑) зон манганитов мы использовали изменение ВАХ контакта в магнитном поле (дифференциальная методика) (рис. 3). Метод основан на возможности влияния полей ~ 5 T на упорядочение спинов ионов Mn при температуре $T = 4.2$ K ($\mu_B = 0.67$ K/T, $k_B = 0.086$ meV/K, средний спин ионов Mn, умноженный на g-фактор, $Sg \approx 3.5$, в результате в поле $H = 5$ T усредненное значение спина иона $\langle S\rangle = S\mathrm{th}(\mu_B SgH/T) \approx S$. ВАХ контакта Ag/LCMO записывали при температуре $T = 4.2$ K в большом ($H = 5$ T) и малом ($H \approx 0$) магнитных полях (рис. 3). Наблюдаемое поведение тока I через контакт в магнитном поле, по всей видимости, обусловлено тем, что в отличие от объемных измерений контактные измерения зондируют состояния поверхностного слоя образца. Инжектируемые в манганит электроны релаксируют на длине свободного пробега, не превышающей несколько десятков ангстрем. Поэтому изменение знака $\mathrm{d}I = |I(H = 5\ \mathrm{T}| - |I(H = 0)|$, по-видимому, можно связать с неупорядоченностью спинов ионов марганца в тонком приповерхностном слое, который при объемных измерениях монокристалла вносит пренебрежимо малый вклад в его проводимость.

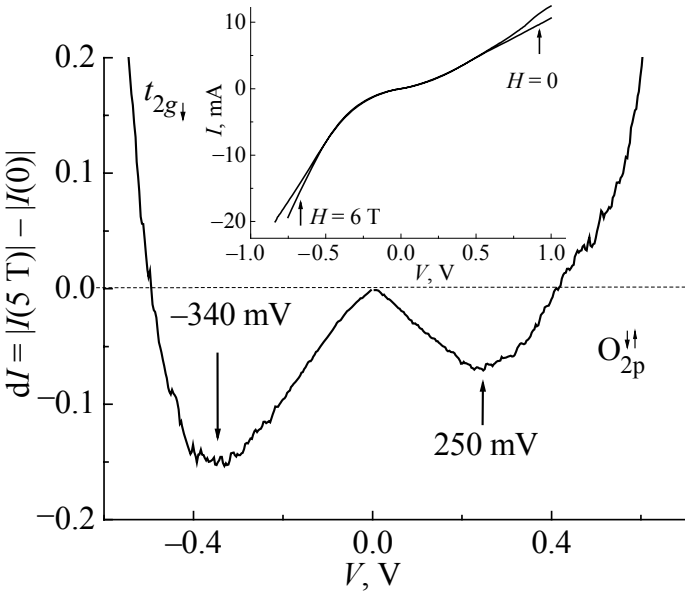


Рис. 3. Изменение тока dI в магнитном поле $H = 5$ T контакта Ag/LCMO. На вставке – ВАХ контакта

На рис. 4 схематически показано распределение спинов ионов Mn в окрестности туннельного барьера, качественно поясняющее наблюдаемый эффект. Инжектор – парамагнитный металл, из которого могут туннелировать электроны как со спином ↑, так и со спином ↓. Если бы на поверхности контакта спины ионов Mn были выстроены, как в объеме, то в «мажорную» $e_{g\uparrow}$ зону туннелировали бы только электроны со спином ↑. Но на поверхности контакта при $H = 0$ часть спинов манганита «разболтана», что соответствует неполной поляризации $e_{g\uparrow}$ состояний. В результате при $H = 0$ и до напряжений, соответствующих минорным $t_{2g\downarrow}$, $O_{2p}^{\downarrow\uparrow}$ зонам, в туннельный ток могут давать вклад электроны как со спином ↑, так и со спином ↓ (ситуации *а*, *б*),

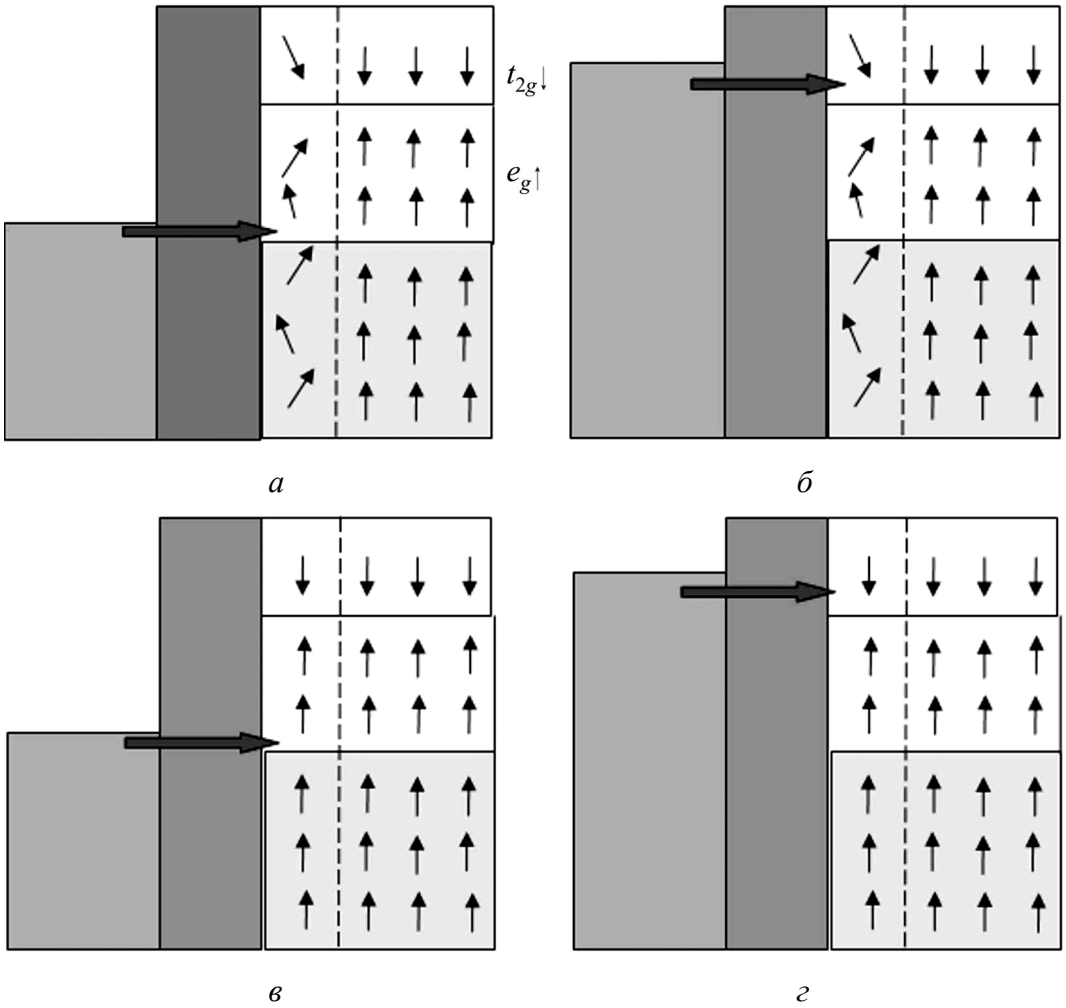


Рис. 4. Ориентация спинов ионов Mn в окрестности контакта (схематически)

что приводит к небольшому увеличению тока. Ситуации *в*, *г* соответствуют большому магнитному полю, при котором на поверхности контакта спины ионов марганца выстроены почти так же, как в объеме манганита (полная поляризация $e_{g\uparrow}$ состояний). Поэтому в зону $e_{g\uparrow}$ могут туннелировать из инжектора только электроны со спином ↑, что приводит к уменьшению тока.

Как видим из рис. 3, при достижении $e|V| > E_{t2g}$ (где E_{t2g} – энергия края минорной $t_{2g\downarrow}$ зоны) открывается дополнительный канал туннелирования для электронов со спином ↓, что приводит к резкому росту разности dI. Аналогичная картина реализуется и при туннелировании электронов из кислородных состояний $O_{2p}^{\downarrow\uparrow}$ (положительные смещения V).

Таким образом, измерения ВАХ туннельных контактов с экстремально малой толщиной барьера, выполненные в сильных магнитных полях (см. рис. 3), показывают, что край «минорной» энергетической зоны $t_{2g\downarrow}$ расположен на 340 meV выше уровня Ферми. Поэтому в объеме кристалла манганиты являются половинными металлами со 100%-ной поляризацией. Это не

согласуется с расчетом [3], не учитывающим эффекты сильных электронных корреляций, и существенно для применений в устройствах спиновой электроники [2]. Кислородная $O_{2p}^{\downarrow\uparrow}$ зона в манганите LCMO не выходит на уровень Ферми и отстоит от него на 0.2–0.3 eV.

1. *В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов*, ФНТ **26**, 231 (2000).
2. *I. Žutić, J. Fabian, S. Das Sarma*, Rev. Mod. Phys. **76**, 323 (2004).
3. *W.E. Pockett, D.J. Singh*, Phys. Rev. **B53**, 1146 (1996).
4. *Ю.А. Изюмов, В.И. Анисимов*, Электронная структура соединений с сильными корреляциями, Научно-издательский центр «Регулярная и хаотическая динамика», Москва–Ижевск (2008).
5. *В.Г. Барьяхтар, О.В. Григуть, А.В. Василенко, А.И. Дьяченко, В.М. Свистунов, В.Ю. Таренков, О.И. Черняк*, Письма в ЖЭТФ **47**, 457 (1988).
6. *Е.Л. Вольф*, Принципы электронной туннельной спектроскопии, Наукова думка, Киев (1990).
7. *L. Brey*, Phys. Rev. **B75**, 104423 (2007).
8. *В.А. Бойченко, А.И. Дьяченко, В.Н. Криворучко, Ю.М. Николаенко, В.Ю. Таренков*, Металлофиз. новейшие технол. **30**, 59 (2008).

В.О. Бойченко, О.І. Дьяченко, В.Ю. Таренков

СПЕКТРОСКОПІЯ МІНОРНИХ СТАНІВ У НАНОКОНТАКТАХ ІЗ МАНГАНІТАМИ

На прикладі манганіту $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ (LCMO) показано можливість спектроскопії країв енергетичних зон металів у тунельних контактах з екстремально малою товщиною потенційного бар'єру $d < 8$ Å. Методом високих гідростатичних тисків доведено, що такі бар'єри виникають на кордоні благородний метал (срібло) – манганіт. Вимірювання вольт-амперних характеристик (ВАХ) тунельних контактів з екстремально малою товщиною бар'єру показали, що край «мінорної» енергетичної зони $t_{2g\downarrow}$ розташований на 350 meV вище рівня Фермі. Тому в об'ємі кристалу манганіти є половинними металами з 100%-ною поляризацією. Киснева $O_{2p}^{\downarrow\uparrow}$ зона в манганіті LCMO не виходить на рівень Фермі й відстоїть від нього на 0.3–0.4 eV.

Ключові слова: сильно корельовані системи, зонна структура, мікроконтактна спектроскопія, високий тиск

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

SPECTROSCOPY OF MINOR STATES IN NANOJUNCTIONS WITH MANGANITES

On the example of the $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ (LCMO) manganite, tunnel spectroscopy demonstrated the possibility of the energy band edge determination in the tunnel junctions with

extremely small thickness of the potential barrier $d < 8$ Å. The method of high hydrostatic pressure proved that such barriers occur at the boundary of noble metal (silver) with manganite. Measurements of current-voltage characteristics (CVC) of the tunnel junctions with extremely small thickness of the barrier have shown that the edge of the «minor» energy band $t_{2g\downarrow}$ is located at ~ 350 meV above the Fermi level. Therefore, the bulk manganite crystals are half metal with 100% polarization. The oxygen $O_{2p}^{\downarrow\uparrow}$ zone in the LCMO manganite does not achieve the Fermi level, being separated from it by 0.3–0.4 eV.

Keywords: strongly correlated systems, band structure, point-contact spectroscopy, high pressures

Fig. 1. The reflection of the parabolic energy band edge at $eV = E_{F_1}$ in the tunneling conductance of Ag/LCMO junction with varied thickness d (Å) of the potential barrier (calculated): –○– – 8, –■– – 10, —– 15, ▬ – 20

Fig. 2. The influence of hydrostatic pressure on the resistance of the Ag/LCMO junction (experiment): –▼– – $P = 0$, –◇– – $P =$ 10 kbar

Fig. 3. Change in the current dI through Ag/LCMO junction in the magnetic field of 5 T. The inset illustrates CVC of the junction

Fig. 4. Spin orientation of the Mn ions in the vicinity of the junction (schematically)

PACS: 71.20.Be, 72.15.Eb, 74.62.Fj, 61.50.–f

А.Н. Великодный

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО ПЕРЕХОДА И ОСТАТОЧНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ Mo

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина
E-mail: velikodnyi@kipt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 9 декабря 2011 года

Изучено влияние гидростатического давления на температуру сверхпроводящего перехода и остаточное сопротивление сплавов Mo–Re, Mo–Re–Nb. Барические зависимости температуры сверхпроводящего перехода и остаточного сопротивления сплавов Mo–Re определяются перестройкой электронного спектра. Обнаруженные особенности сверхпроводящих и транспортных свойств под давлением в тройных сплавах Mo–Re–Nb связываются с развитием дефектной структуры, а также с формированием областей локального упорядочения.

Ключевые слова: давление, температура сверхпроводящего перехода, остаточное электросопротивление, электронный спектр, структурные дефекты, локальное упорядочение

Введение

Известно, что такой параметр, как межатомное расстояние, является определяющим в физике металлов. Изменить параметры решетки, сохранив ее симметрию, можно при помощи внешнего давления. Высокие давления оказывают сильное, а иногда определяющее воздействие на сверхпроводимость и кинетические свойства металлов и сплавов. С одной стороны, под влиянием давления металлы, не обладающие сверхпроводимостью, становятся таковыми, а с другой – температура сверхпроводящего перехода T_c под давлением может увеличиваться (La, Ti, Zr, V) либо уменьшаться (Ta, Re, Al, In, Pb, Sn). Наряду с плавным изменением T_c может иметь место и более сложная, немонотонная зависимость $T_c(P)$. В частности, на этой зависимости наблюдаются корневые особенности, которым соответствуют экстремумы в производной $\frac{1}{T_c}\frac{\mathrm{d}T_c}{\mathrm{d}P}(P)$, обусловленные электронными топологическими переходами (ЭТП) [1].

© А.Н. Великодный, 2012

Наилучшим образом ЭТП проявляются в совершенных монокристаллах чистых металлов при низких температурах. Примесное или температурное размытие электронного спектра может значительно снизить масштаб наблюдаемых аномалий. Однако, как было показано ранее, аномалии кинетических свойств в концентрированных сплавах переходных металлов наблюдаются при азотных и даже при комнатных температурах.

Давление также оказывает влияние на остаточное электросопротивление (ОЭС) R_0 металлов и сплавов. Изучение влияния давления на ОЭС чаще всего проводится на чистых металлах. Экспериментальные исследования ОЭС концентрированных сплавов при низких температурах, когда главным источником сопротивления является рассеяние на примесях, границах зерен, неоднородностях и других дефектах решетки, все еще ограничены. Поскольку электропроводность связана с электронной структурой, поведение ОЭС в зависимости от давления определяется также изменениями плотности состояний.

Интерес для исследований при высоких давлениях представляют объекты, в которых при сравнительно невысоких давлениях могут реализоваться структурные, магнитные или электронные переходы, т.е. системы, близкие к потере устойчивости. В настоящей работе проведены исследования влияния высоких давлений на температуру сверхпроводящего перехода и остаточное электросопротивление в сплавах Mo–Re, Mo–Re–Nb.

Материалы и методики исследования

Монокристаллы сплавов Mo–Re и Mo–Re–Nb выращивали методом электронно-лучевой плавки [2]. В качестве объектов исследования использовали образцы, вырезанные из центральной, однородной по составу части монокристаллов. Степень совершенства и однородности образцов оценивали по ширине сверхпроводящего перехода. Состав определяли активационным анализом, а также используя метод характеристического рентгеновского излучения.

Исследования величин T_c и R_0 в интервале давлений до ~ 1 GPa проводили с использованием мультипликатора давления. Давление измеряли манометром из манганиновой проволоки. Зависимость сопротивления манометра от давления практически линейна с коэффициентами $d(\ln r)/dP = 2.48\cdot10^{-11}$ Pa^{-1} при комнатной температуре и $d(\ln r)/dP = 2.6\cdot10^{-11}$ Pa^{-1} – при гелиевой температуре (здесь r – сопротивление используемой манганиновой проволоки, а P – измеряемое давление). Значения давления определяли с точностью ±5 MPa.

Изменение температуры сверхпроводящего перехода T_c под давлением отсчитывали относительно образца того же состава (свидетеля), который находился вне камеры высокого давления. Дифференциальный метод измерения температуры позволил исключить ошибку, связанную с различиями в условиях проведения экспериментов. Температуру перехода в сверхпроводящее состояние измеряли угольным термометром сопротивления с точно-

стью не хуже $5\cdot10^{-3}$ K. Измерения остаточного сопротивления проводили стандартным четырехточечным потенциометрическим методом.

Результаты исследований и их обсуждение

Температура сверхпроводящего перехода под давлением для образцов двойных и большей части тройных сплавов различного состава изменялась практически линейно. Это позволило определить производные $\frac{1}{T_c}\frac{\mathrm{d}T_c}{\mathrm{d}P}(n)$ и построить соответствующие зависимости в единой шкале эффективных электронных концентраций n. Электронные концентрации рассчитывали в предположении, что валентности Re и Nb отличаются от валентности Mo, равной 6, на +1 и –1 соответственно, и определяли следующим образом: $n = 6 + x - y$, где переменные x и y соответствуют атомному содержанию в сплавах Re и Nb. Было установлено [2], что наблюдаемое изменение T_c и максимумы на зависимостях $\frac{1}{T_c}\frac{\mathrm{d}T_c}{\mathrm{d}P}(n)$ при критической электронной концентрации $n \approx 6.1$ в сплавах Mo имеют электронную природу и обусловлены топологической добавкой к плотности состояний при ЭТП. В двойных сплавах электронная концентрация $n \approx 6.1$ соответствует содержанию 10 at.% примеси рения.

Поскольку фазовые превращения в изучаемых двойных сплавах Mo–Re в интервале давлений до 1 GPa отсутствуют [3], можно ожидать, что изменение ОЭС под давлением, связанное с уменьшением параметра решетки и перестройкой электронного спектра, будет линейным. На рис. 1 приведен ряд зависимостей ОЭС от давления для сплавов Mo–Re, Mo–Re–Nb.

В двойных сплавах характер зависимостей $R_0(P)$ отличается тем, что с повышением давления уменьшается отклонение экспериментальных точек от некоторой линейной зависимости, а общей тенденцией является уменьшение ОЭС. Представленная на рис. 2 зависимость производной $\mathrm{d}\ln R_0/\mathrm{d}P$ от содержания примеси C имеет убывающий характер с точкой перегиба вблизи критической концентрации рения. Ранее было установлено [2], что в сплавах Mo–Re происходит ЭТП. Отсюда наблюдаемую немонотонность можно связать с изменениями электронного спектра. Необходимо отметить экспериментальную точку при $C = 9.8$ at.%, которая является ближайшей к критической концентрации. Такое аномальное поведение зависимости $\mathrm{d}\ln R_0/\mathrm{d}P(C)$ требует отдельного объяснения.

В тройных сплавах зависимости $R_0(P)$ имеют более сложный характер. Отклонение экспериментальных точек от линейной зависимости возрастает с повышением давления для ряда сплавов $Mo_{0.83-y}$–$Re_{0.17}$–Nb_y, а при содержании 12.5 at.% Nb наблюдается резкое падение сопротивления при $P > 0.5$ GPa. Для сплавов $Mo_{0.71-y}$–$Re_{0.29}$–Nb_y с содержанием Re, близким к пределу растворимости, зависимости $R_0(P)$ оказались более сложными.

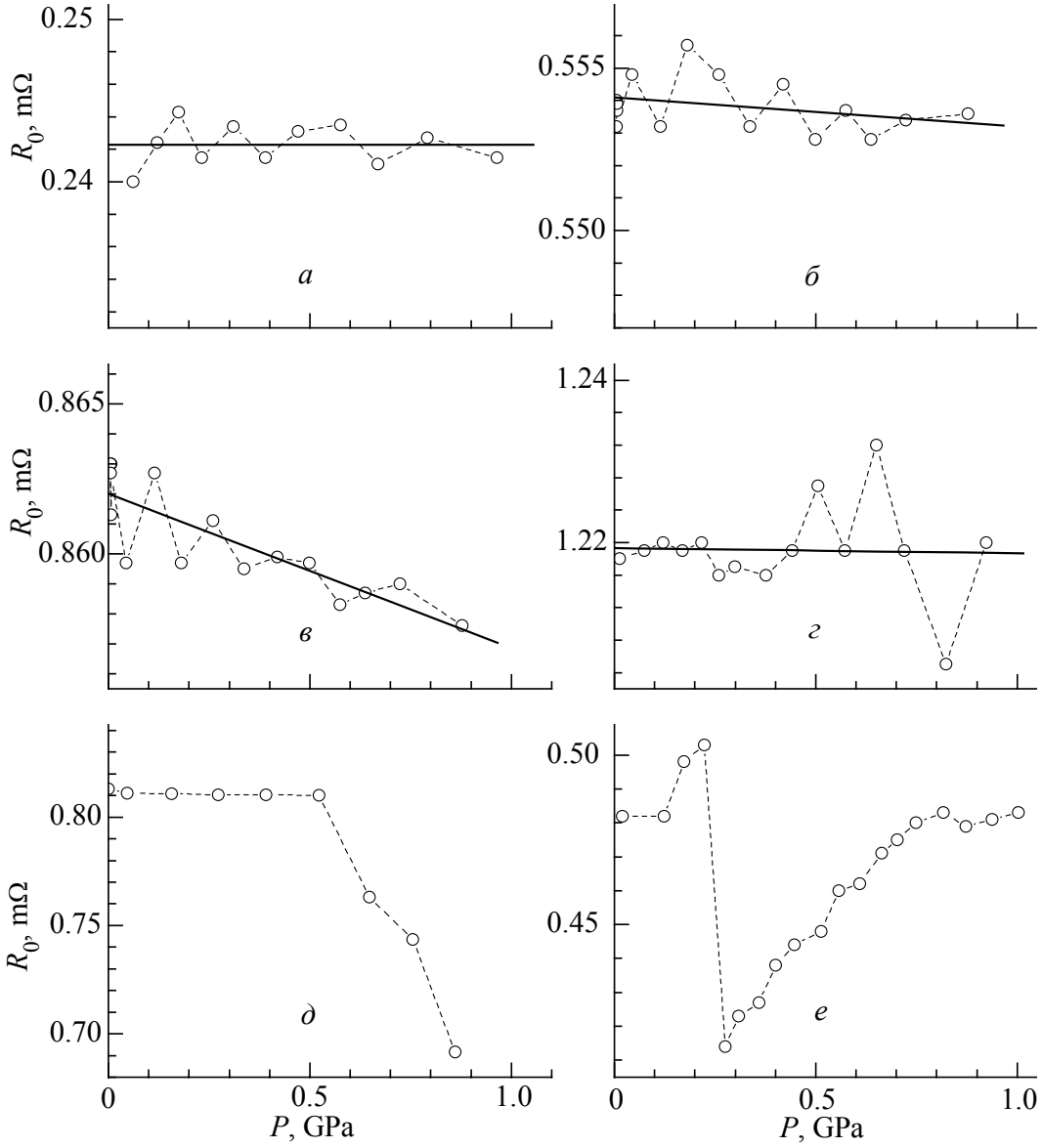


Рис. 1. Барические зависимости электросопротивления для сплавов: *а* – $Mo_{0.94}$–$Re_{0.06}$, *б* – $Mo_{0.863}$–$Re_{0.137}$, *в* – $Mo_{0.74}$–$Re_{0.26}$, *г* – $Mo_{0.755}$–$Re_{0.17}$–$Nb_{0.075}$, *д* – $Mo_{0.705}$–$Re_{0.17}$–$Nb_{0.125}$, *е* – $Mo_{0.635}$–$Re_{0.29}$–$Nb_{0.075}$

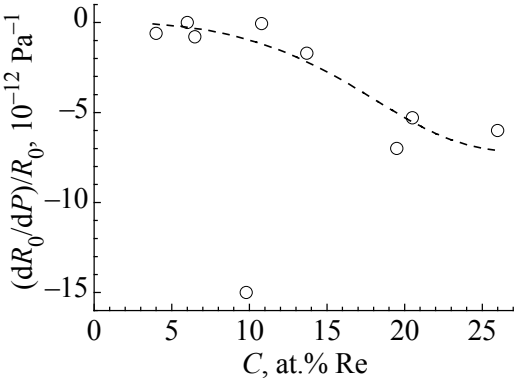
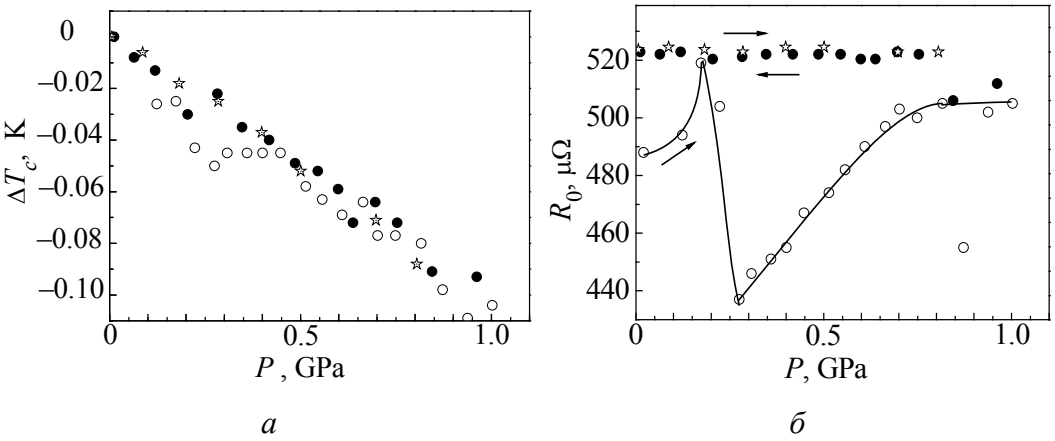


Рис. 2. Зависимость производной $d\ln R_0/dP$ от содержания рения C в сплавах Mo_{1-x}–Re_x

Поэтому были проведены подробные измерения ОЭС и температуры сверхпроводящего перехода сплава $Mo_{0.66}$–$Re_{0.29}$–$Nb_{0.05}$ как при повышении давления (прямой ход), так и при его понижении до нулевого значения (обратный ход) (рис. 3).



а *б*

Рис. 3. Барические зависимости температуры сверхпроводящего перехода (*а*) и сопротивления (*б*) для образца $Mo_{0.66}$–$Re_{0.29}$–$Nb_{0.05}$: ○ – прямой ход, ● – обратный ход, ☆ – повторные измерения

Зависимость $T_c(P)$ имеет немонотонный характер, который изменяется при снятии давления. С ростом давления выше 0.2 GPa наблюдается отчетливая ступень на убывающей зависимости $T_c(P)$. В районе давлений 0.7–0.8 GPa на зависимости $T_c(P)$ также имеется слабо выраженный перегиб. Рост сопротивления на начальном участке повышения давления сменился резким его падением после 0.2 GPa. Далее продолжился монотонный рост ОЭС с выходом на насыщение при $P \geq 0.7$ GPa. При понижении давления после $P \approx 0.8$ GPa наблюдается некоторый подъем ОЭС, после чего сопротивление слабо изменялось вплоть до полного снятия давления. Сравнивая зависимости $T_c(P)$ и $R_0(P)$, можно обнаружить корреляции. С повышением давления смена резкого снижения сопротивления его подъемом соответствует отклонению от монотонного уменьшения T_c. При понижении давления эти особенности не наблюдались.

Экспериментальные результаты повторных измерений температуры T_c и ОЭС под давлением, проведенных на том же образце спустя год, также представлены на рис. 3. Оказалось, что эти результаты практически совпали с полученными ранее на обратном ходе. Такое совпадение может свидетельствовать о том, что сложный характер кривой $R_0(P)$ обусловлен скорее всего структурными изменениями, имевшими место в исследуемом образце под давлением.

Ввиду необычного поведения образца $Mo_{0.66}$–$Re_{0.29}$–$Nb_{0.05}$ под давлением были проведены исследования его микроструктуры. Как видно (рис. 4), образец состоит из нескольких зерен, причем зерна содержат структурные

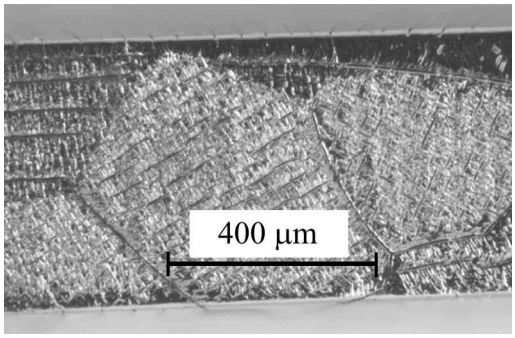


Рис. 4. Структура образца тройного сплава $Mo_{0.66}$–$Re_{0.29}$–$Nb_{0.05}$

дефекты, образовавшиеся в процессе кристаллизации. Наблюдаемая ячеисто-дендритная структура является, по-видимому, результатом концентрационного переохлаждения при росте кристалла. При этом границы ячеек характеризуются локальным изменением содержания примесей. Различие в составе границ ячеек и прилегающих к ним областей может приводить к разнице коэффициентов сжимаемости. Это, в свою очередь, вызывает локальное нарушение гидростатичности при повышении давления и появление неоднородностей упругих напряжений. При высоких гидростатических давлениях на таких неоднородностях могут рождаться дислокации [4,5] и другие структурные дефекты. Согласно данным, приведенным в [5], критическое давление зарождения дислокаций в Mo при размерах неоднородностей 10 μm составляет около 0.2 GPa. Чем больше размер неоднородности, тем меньше критические давления, необходимые для образования структурных дефектов. Такой механизм дефектообразования может объяснить рост остаточного сопротивления под давлением в исследуемом сплаве $Mo_{0.66}$–$Re_{0.29}$–$Nb_{0.05}$ (см. рис. 3). Насыщение зависимости $R_0(P)$ при подъеме давления и практически постоянство ОЭС при понижении давления и при повторных измерениях могут быть обусловлены формированием равновесной структуры, когда «замороженные» при выращивании кристалла неоднородности исчерпали себя как источники структурных дефектов.

Отметим другие структурные особенности исследуемых сплавов, которые необходимо учитывать при рассмотрении полученных экспериментальных результатов. Это прежде всего возможность нарушения трансляционной симметрии. Такие нарушения могут быть обусловлены отклонением атомов твердого раствора от своих равновесных положений в ОЦК-решетке, а также наличием в структуре твердого раствора областей упорядочения или фазовых выделений. В работе [6] при исследовании диффузного рассеяния электронов и рентгеновских лучей в твердых растворах Mo–Re авторы делают вывод о наличии ближнего порядка смещений, искажающих ОЦК-решетку. По мнению авторов, при этом образуются локальные атомные конфигурации со структурой, близкой к структуре σ-фазы. На образование сверхструктуры в сплавах Mo–Re также указывалось в работе [7], где кристаллическая структура исследовалась методом каналирования ионов гелия. Причем авторы связывают образование сверхструктуры с ЭТП, имеющим место в сплавах Mo–Re.

Подобные искажения ОЦК-решетки можно ожидать и в тройных сплавах Mo–Re–Nb. Атомы Nb, имеющие больший атомный объем, приводят к рас-

тяжению решетки, поэтому естественно ожидать, что рядом в сжатой области окажутся атомы Re с меньшим атомным объемом. Одновременно с флуктуациями в распределении примесей это может служить предпосылкой к образованию под действием давления локального упорядочения в твердом растворе тройных сплавов, которое и вызвало падение ОЭС.

Как было показано в [8], наличие дислокаций может заметно проявиться в аномальной добавке термодинамических величин, связанной с ЭТП. В присутствии дислокаций плотность состояний приобретает дислокационную добавку, значение которой на уровне Ферми $\nu_d(\varepsilon_F)$ является осциллирующей функцией $Z = \varepsilon_k - \varepsilon_F$ (ε_k – критическая точка в энергетическом спектре, ε_F – энергия Ферми) [8]. Поскольку T_c экспоненциально чувствительна к плотности электронных состояний, добавка $\nu_d(\varepsilon_F)$ к плотности состояний приведет к осцилляциям $T_c(P)$. Период осцилляций, соответствующий интервалу между дискретными уровнями, составляет $\Delta Z \approx Z^2/\varepsilon_F$. С учетом данных, полученных в [2], $\mathrm{d}Z/\mathrm{d}P \approx 5\cdot10^{-13}$ eV/Pa, $\varepsilon_k - \varepsilon_F = 0.01$ eV, при $\varepsilon_F \approx 7$ eV величина ΔZ составляет $\sim 4\cdot10^{-5}$ eV или ≈ 0.1 GPa по шкале давлений. Однако на зависимостях $T_c(P)$ подобные осцилляции не наблюдались. Возможно, это связано с большим содержанием легирующих добавок и, как следствие, с размытием электронного спектра и его особенностей. С учетом данного обстоятельства подобные эксперименты следовало бы провести на чистых металлах или сплавах с малым содержанием примесей, подвергнутых закалке или деформационной обработке.

Параметры ЭТП в изучаемых сплавах определяли из сопоставления теории с экспериментальными данными $\frac{1}{T_c}\frac{\mathrm{d}T_c}{\mathrm{d}P}(n)$ [2]. Как показали проведенные исследования, различия производных $\frac{1}{T_c}\frac{\mathrm{d}T_c}{\mathrm{d}P}$ в сплаве $Mo_{0.66}$–$Re_{0.29}$–$Nb_{0.05}$, определенных при подъеме давления, когда происходили структурные изменения, и при его понижении, когда структура оставалась стабильной, составили менее 5%. Такое различие не может заметно повлиять на значения параметров ЭТП. Это не вызывает сомнений, когда ЭТП наблюдаются в достаточно концентрированных сплавах, где длина свободного пробега электронов уже в значительной мере ограничена большим содержанием примесей, а возможные структурные изменения лишь несущественно меняют время жизни электронов. Если же ЭТП изучается в чистых металлах или сплавах с малым содержанием примесей, для корректного определения параметров ЭТП необходимо использовать совершенные монокристаллы.

Выводы

1. Под действием гидростатического давления в диапазоне до 1 GPa температура сверхпроводящего перехода и ОЭС сплавов Mo–Re изменяются линейно. Немонотонность в зависимости $\mathrm{d}\ln R_0/\mathrm{d}P(C)$ обусловлена измене-

нием топологии поверхности Ферми молибдена при добавлении примеси рения.

2. Наблюдаемые под давлением особенности на зависимостях $T_c(P)$ и $R_0(P)$ в тройных сплавах Mo–Re–Nb могут быть связаны с развитием дефектной структуры и образованием областей локального упорядочения. Однако эти структурные изменения не оказали заметного влияния при описании электронно-топологического перехода в концентрированных тройных сплавах.

1. *В.И. Макаров, В.Г. Барьяхтар*, ЖЭТФ **48**, 1717 (1965).
2. *Т.А. Игнатьева, В.В. Ганн, А.Н. Великодный*, ФНТ **20**, 1133 (1994).
3. *Guoliang Gu and Yogesh K. Vohra*, Phys. Rev. **B47**, 11559 (1993).
4. *Т.Е. Константинова*, ФТВД **19**, № 1, 7 (2009).
5. *В.В. Токий, Б.И. Береснев*, в кн.: Влияние высоких давлений на вещество, Т. 2, Наукова думка, Киев (1987).
6. *Н.Н. Апаров, И.В. Лясоцкий, Ю.Д. Тяпкин, В.Е. Панов*, ФММ **40**, 354 (1975).
7. *Н.П. Дикий, Т.А. Игнатьева*, ФТТ **48**, 25 (2006).
8. *В.Д. Нацик, Л.Г. Потемина*, ФНТ **4**, 173 (1978).

О.М. Великодний

ОСОБЛИВОСТІ ЗМІНИ ТЕМПЕРАТУРИ НАДПРОВІДНОГО ПЕРЕХОДУ ТА ЗАЛИШКОВОГО ОПОРУ ПІД ТИСКОМ У СПЛАВАХ НА ОСНОВІ Mo

Вивчено вплив гідростатичного тиску на температуру надпровідного переходу й залишковий опір сплавів Mo–Re, Mo–Re–Nb. Баричні залежності температури надпровідного переходу й залишкового опору сплавів Mo–Re визначаються перебудовою електронного спектра. Виявлені особливості надпровідних і транспортних властивостей під тиском у потрійних сплавах Mo–Re–Nb пов’язуються з розвитком дефектної структури, а також із формуванням областей локального впорядкування.

Ключові слова: тиск, температура надпровідного переходу, залишковий електроопір, електронний спектр, структурні дефекти, локальне впорядкування

A.N. Velikodnyi

FEATURES OF CHANGES OF SUPERCONDUCTING TRANSITION TEMPERATURE AND RESIDUAL RESISTANCE OF THE Mo-BASED ALLOYS UNDER PRESSURE

The effect of hydrostatic pressure on the superconducting transition temperature and the residual resistivity of the Mo–Re, Mo–Re–Nb alloys is studied. The pressure dependences of the superconducting transition temperature and the residual resistance of

the Mo–Re alloys are determined by rearrangement of the electronic spectrum. The observed features of the superconducting and transport properties under pressure in the ternary Mo–Re–Nb alloys are associated with the development of defect structure and the formation of regions of local ordering.

Keywords: pressure, superconducting transition temperature, residual resistivity, electron spectrum, structural defects, local ordering

Fig. 1. Pressure dependences of the resistance for alloys: *а* – $Mo_{0.94}$–$Re_{0.06}$, *б* – $Mo_{0.863}$–$Re_{0.137}$, *в* – $Mo_{0.74}$–$Re_{0.26}$, *г* – $Mo_{0.755}$–$Re_{0.17}$–$Nb_{0.075}$, *д* – $Mo_{0.705}$–$Re_{0.17}$–$Nb_{0.125}$, *е* – $Mo_{0.635}$–$Re_{0.29}$–$Nb_{0.075}$

Fig. 2. The rhenium content C dependence of the derivative $d\ln R_0/dP$ in the Mo_{1-x}–Re_x alloys

Fig. 3. The pressure dependences of the superconducting transition temperature (*а*) and resistance (*б*) for the $Mo_{0.66}$–$Re_{0.29}$–$Nb_{0.05}$ sample: ○ – forward trace, ● – return trace, ☆ – repeated measurements

Fig. 4. The structure of the ternary alloy sample of $Mo_{0.66}$–$Re_{0.29}$–$Nb_{0.05}$

PACS: 82.35.–x

Т.Н. Мельник[1], И.Б. Краснюк[1], Р.М. Таранец[2], В.М. Юрченко[1]

ПОВЕРХНОСТНО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ САМОПОДОБНЫЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННЫЕ СТРУКТУРЫ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ II РОДА

[1]Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 74, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: kras@kinetic.ac.donetsk.ua

[2]School of Mathematical Sciences, University of Nottingham
University Park, Nottingham NG7 2RD, UK
E-mail: taranets_r@yahoo.com

Статья поступила в редакцию 27 сентября 2011 года

Проведен теоретический анализ процессов проникновения магнитного поля в высокотемпературные сверхпроводники второго рода в зависимости от состояния, в котором находится сверхпроводник: в фазе вязкого течения магнитного потока, в режиме классического термоактивационного крипа потока, в режиме «гигантского» крипа потока либо в фазах вихревой жидкости или вихревого стекла. Исследование фазы вихревого стекла выполнено в окрестности линии плавления, а фазы вихревой жидкости – в окрестности линии плавления в режиме крипа (TAFF-режим). При этом вихревая жидкость при крипе потока может быть δT_c-запиннингована в сильном или слабом пиннинге. Отдельно рассмотрены случаи сильного и слабого пиннинга в случайном гауссовом потенциале пиннинга с учетом случайно распределенных точечных дефектов.

Ключевые слова: магнитный поток, крип потока, вихревое стекло, вихревая жидкость

Введение

Процессы проникновения магнитного поля в высокотемпературные сверхпроводники второго рода зависят от состояния, в котором находится сверхпроводник: в фазе вязкого течения магнитного потока, в режиме классического термоактивационного крипа потока, в режиме «гигантского» крипа потока либо в фазах вихревой жидкости или вихревого стекла. В первом случае вольт-амперная характеристика (ВАХ) линейна. Второй и третий случаи различаются высотой активационного барьера, который на несколько порядков ниже для высокотемпературных сверхпроводников по сравнению с обычными жесткими сверхпроводниками. Это объясняется малой длиной

© Т.Н. Мельник, И.Б. Краснюк, Р.М. Таранец, В.М. Юрченко, 2012

когерентности и, следовательно, малым пиннингом, что приводит к большим скоростям проникновения вихрей (согласно формуле Аррениуса). Крип потока может происходить в пределе малых плотностей тока: $U(j \to 0) = U < \infty$. Такое поведение крип-барьера ожидается в фазе вихревой жидкости при высоких температурах $T > T_m$.

В режиме вихревого стекла при температурах вблизи линии плавления $T_m(H)$ отклик системы является сильно нелинейным. В этой фазе барьер расходится алгебраически, т.е. $U(j) \to \infty$ при $j \to 0$. Переход от фазы вихревого стекла к фазе вихревой жидкости является фазовым переходом первого рода. При этом, как показывает эксперимент, ВАХ $E(j)$ ниже и выше линии плавления является монотонно возрастающей функцией, выпуклой соответственно вверх и вниз, которая ограничена некоторой линейной функцией снизу. Жидкость может находиться и в режиме вязкого течения потока (FF-режим), однако такая ситуация ниже не рассматривается.

Проанализируем отклик сверхпроводника на внешние возмущения по магнитному полю в различных фазах. При этом предполагаем, что сверхпроводник занимает полупространство и находится в параллельном магнитном поле. Амплитуда внешнего магнитного поля возрастает со временем по степенному, экспоненциальному или так называемому импульсному режиму с обострением, когда амплитуда магнитного поля возрастает за некоторый достаточно малый промежуток времени до «бесконечности». Типичными являются следующие ситуации. В режиме вязкого течения вихрей профиль магнитного поля (рис. 1, 2) существует при определенных соотношениях, которые характеризуют скорость накачки внешним магнитным полем и характер сопротивления среды. При крипе потока типичным является график, представленный на рис. 1,*б*. При этом возможны две ситуации, когда магнитное поле проникает: а) на бесконечную глубину; б) на конечную глубину

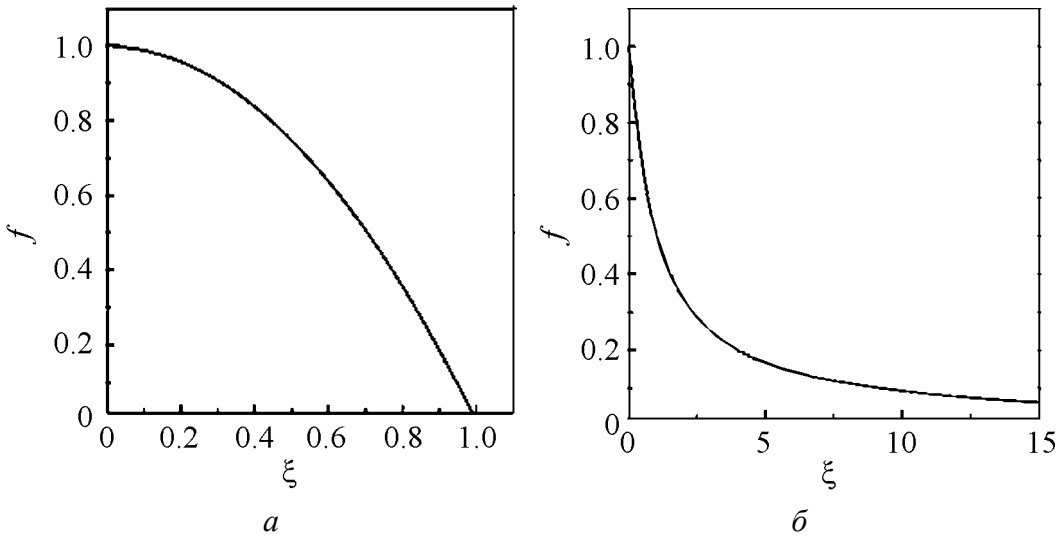


Рис. 1. Эволюция фронта магнитной волны при $1 + m\sigma > 0$ (*а*) и $1 + m\sigma < 0$ (*б*)

(возможна также эффективная локализация магнитного потока). Определены глубина и скорость проникновения магнитного поля в полупространство при возмущениях магнитного поля в различных фазах. Например, глубина и скорость проникновения магнитного потока при одних и тех же граничных возмущениях магнитного поля в режиме вихревого стекла всегда меньше, чем в режиме сильно или слабо запиннингованной вихревой жидкости.

Режим вязкого течения потока

Простейшая ситуация возникает в режиме вязкого течения вихрей. В этом случае барьером U, препятствующим движению вихрей, можно пренебречь. Соответствующее уравнение будет иметь вид

$$b_t = \left(\rho b_x\right)_x, \tag{1}$$

где $\rho = \rho(b)$ – сопротивление движению вихрей в сверхпроводнике. Характер проникновения магнитного поля в сверхпроводник зависит от формы функции $\rho(b)$ и формы накачки внешним магнитным полем.

В режиме вязкого течения вихрей функция $\rho(b)$ имеет вид $\rho_{\text{flow}}(b) = \rho_n B / H_{c_2}$, где ρ_n – сопротивление в нормальном состоянии сверхпроводника, H_{c_2} – второе критическое поле. ВАХ сверхпроводника имеет вид $E = \rho_{\text{flow}}(B)j$.

Очевидно, что линейный закон повышения сопротивления при возрастании индукции магнитного поля (формула Бардина–Стефана) имеет ограниченную область применения. Простейшее обобщение этой формулы можно представить в виде $\rho = \rho_n b^{\sigma}$, где $b = B / H_{c_2}$. В результате мы получаем уравнение

$$b_t = \left(b^{\sigma} b_x\right)_x. \tag{2}$$

В реальных экспериментах граничные условия имеют вид

$$b(0,t) = b_0(1+t)^m,\ m > 0. \tag{3}$$

Решение краевой задачи (2), (3) может быть представлено как

$$b(x,t) = b_0(1+t)^m f(\xi), \tag{4}$$

где

$$\xi = x/(1+t)^{(1+m\sigma)/2}. \tag{4'}$$

На рис. 1,*а* показано изменение функции $f(\xi)$ при $1 + m\sigma > 0$, а на рис. 1,*б* – при $1 + m\sigma < 0$. Эволюция автомодельного решения краевой задачи (2), (3) при $m > 0$ и $\sigma > 0$ представлена на рис. 2. Как видим, пространственный профиль магнитной волны движется в полупространстве со скоростью

$$v = \xi_{\text{eff}} b_0^{1/2} \frac{1+m\sigma}{2}(1+t)^{(m\sigma-1)/2}, \tag{5}$$

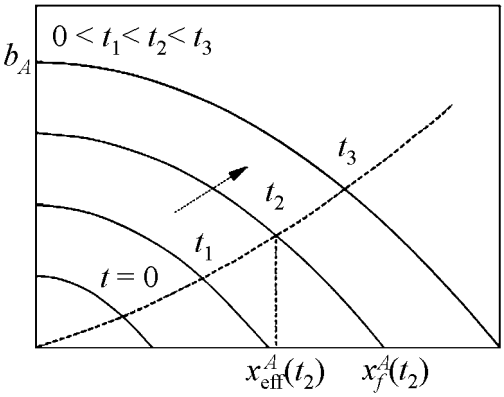


Рис. 2. Динамика фронта магнитной волны в режиме вязкого течения вихрей

Потребуем выполнения неравенства $m\sigma < 1$, поскольку в этом случае скорость проникновения вихрей стремится к нулю при больших временах. В результате получаем, что амплитуда магнитной волны при вязком течении потока моделируется графиком на рис. 1,*а*. Такое поведение имеет место в области параметров $-1 < m\sigma < 1$. Аналогично для графика на рис. 1,*б* должно выполняться неравенство $m\sigma < -1$.

Следует заметить, что

$$j(x,t) = -kb_0(1+t)^{(1+m\sigma)/2} f'(\xi)\,. \tag{6}$$

Отсюда при $1 + m\sigma > 0$

$$j(x,t) \sim -kb_0(1+t)^{(1+m\sigma)/2} f'(0)\,, \tag{7}$$

а при $1 + m\sigma < 0$

$$j(x,t) \sim -kb_0(1+t)^{(1+m\sigma)/2} f'(\infty)\,. \tag{8}$$

В первом случае при больших временах выполняется неравенство $j > 1$, а во втором – $j < 1$. Тем самым при достаточно больших положительных m мы всегда остаемся в режиме вязкого течения потока, а при достаточно слабом возрастании внешнего магнитного поля переходим в режим крипа потока. Аналогично можно исследовать различные возможности не для степенного граничного режима, а для режима с обострением.

Такое поведение магнитного потока представимо в виде $\rho = \rho_n b^{\sigma}$, где $b = B / H_{c_2}$ в режиме вязкого течения вихрей при степенном граничном условии.

Исследование в фазе запиннингованной вихревой жидкости в случайном δT_c-потенциале пиннинга

Тепловые флуктуации влияют на свойства запиннингованной вихревой нити и вихревой решетки. К примеру, они приводят к сглаживанию случайного потенциала пиннинга и, следовательно, к уменьшению критической плотности тока. Взаимодействие тепловых флуктуаций, порождающих смещение вихревых нитей, со случайной силой пиннинга происходит по разным сценариям для сверхпроводников, которые находятся в различных фазах. Остановимся на фазах вихревого стекла и вихревой жидкости. Тогда случайные возмущения вихревой решетки, порождаемые тепловыми флуктуациями, приводят к ее смещению, которому препятствует пиннинг вихревых нитей. В частности, случайные (тепловые) флуктуации могут деформиро-

вать вихревую решетку Абрикосова в вихревое стекло. В то же время вихревая жидкость, также образующая решетку, под действием тепловых флуктуаций остается вихревой жидкостью.

Случайные возмущения (смещения) вихревых нитей, порождаемые пиннингом в фазе вихревой жидкости, можно отобразить в виде последовательности: вихревая решетка → вихревое стекло (вихревая жидкость) → вихревая жидкость. Это означает, что отклик сверхпроводника на малые возмущения плотности транспортного тока ($j \to 0$) оказывается различным для фазы вихревого стекла и фазы вихревой жидкости. Фаза вихревого стекла характеризуется расходимостью барьера пиннинга $U(j)$, т.е. $U(j) \to 0$ при $j \to 0$. Это свойство активационного барьера сохраняется в присутствии тепловых флуктуаций. Таким образом, соответствующая ВАХ остается сильно нелинейной в фазе вихревого стекла при достаточно малых плотностях транспортного тока.

Рассмотрим отклик сверхпроводника на внешние возмущения, которые воздействуют на вихревую структуру, представляющую ту или иную фазу. Для фазы вихревой жидкости присутствие случайного потенциала пиннинга приводит к существенному уменьшению линейного сопротивления $\rho_{\text{lin}} = \mathrm{d}E/\mathrm{d}j|\, j \to 0$ по сравнению с его значением в режиме вязкого течения потока, где $\rho_{\text{lin}} > 0$. Пиннинг является следствием неоднородности вихревой структуры.

Несмотря на то, что тепловые флуктуации приводят к сглаживанию кора вихрей, вихревая решетка сохраняет свойство неоднородности, и взаимодействие такой периодической неоднородной структуры со случайным потенциалом пиннинга сохраняет пиннинг при всех температурах $T > T_m(B)$, где T_m – температура плавления вихревой решетки (рис. 3). Из рисунка видно, что вблизи линии плавления имеет место неравенство $T << U_0 < \infty$, где U_0 – высота барьера пластической деформации. Вблизи T_c выполняется неравенство $U_0 << T$ в фазе entangled vortex liquid (EVL).

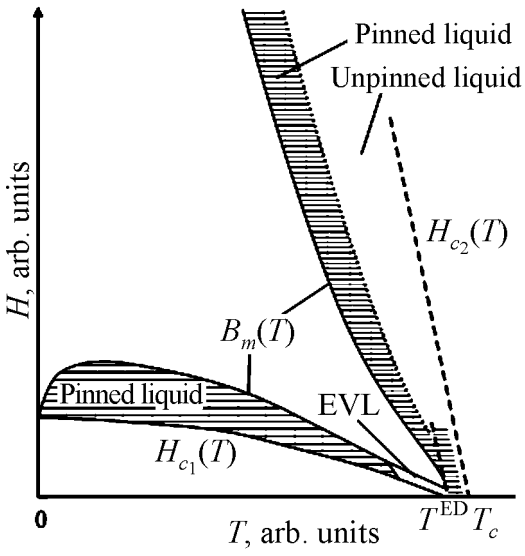


Рис. 3. Фазовая диаграмма в плоскости напряженность магнитного поля–температура. $B_m(T)$ – линия плавления вихревой решетки; $H_{c_1}(T)$ – первое критическое поле; $H_{c_2}(T)$ – второе критическое поле; T^{ED} – температура фазового перехода entangled liquid → disentangled liquid

В качестве внешнего воздействия можно использовать возрастающее по амплитуде с течением времени магнитное поле, которое изменяется на границе сверхпроводника по закону

$$b(0,t) = b_0\left(1 + t/t_{\rm sc}\right),\ m > 0, \tag{9}$$

где $t_{\rm sc}$ – время выхода распределения индукции магнитного поля на скейлинговое поведение.

При исследовании влияния случайного потенциала пиннинга на динамические свойства неупорядоченного состояния вихревой жидкости используем общий динамический метод, который позволяет определить аналитическую форму сопротивления $\rho(b)$ в двух случаях: 1) в режиме термоактивационного движения потока, т.е. при $j < j_{\rm cr}$ (где $j_{\rm cr}$ – критическая плотность тока); 2) в режиме вязкого течения жидкости при $j > j_{\rm cr}$. Таким образом, мы исследуем области на фазовой диаграмме (рис. 3), которые соответствуют незапиннингованной и запиннингованной жидкости.

Пусть высокотемпературный сверхпроводник второго рода занимает полупространство $x \geq 0$, причем в параллельной геометрии $B \parallel e_z$, $E, j \parallel e_y$ и $v \parallel e_x$ (где e – единичный орт, направленный вдоль соответствующей оси; $E = E_y$ – электрическое поле; $j = j_y$ – плотность транспортного тока; $v = v_y$ – скорость движения вихрей).

Пусть сверхпроводник находится в фазе вихревой жидкости. Тогда возможно существование двух диссипативных режимов: 1) режима вязкого течения потока при $T > T_p$, когда жидкость незапиннингована; 2) режима термоактивационного движения потока при $T_m < T < T_p$, когда вихревая жидкость является запиннингованной.

Если пиннинг отсутствует, то вихревая жидкость движется под действием приложенного тока, что приводит к линейному сопротивлению $\rho_{\rm flow}(b)$, определяемому формулой Бардина–Стефана.

Рассмотрим движение вихревой структуры под действием силы Лоренца с учетом случайного потенциала пиннинга $U_{\rm pin}$. Скорость v определяется по формуле $v = v_0 + \delta v$, где $v_0 = jB/\eta c$ (c – скорость света). Величина δv есть малое возмущение скорости v_0, которое порождается случайной силой пиннинга. Пиннинг становится существенным, когда выполняется соотношение $\delta v \simeq v$. Тогда условие $\delta v_{\rm cr} \simeq v_{\rm cr}$ определяет критическую плотность тока $j_{\rm cr} = c\eta v_{\rm cr}/B$. Слабый пиннинг определяется из требования $j_{\rm cr} << j_0$, где j_0 – ток распаривания. Тогда дифференциальное сопротивление $\rho = E/j$ в случае движения запиннингованной вихревой жидкости можно записать в форме

$$\rho = \frac{\rho_{\rm flow}}{1 + \delta v / v}. \tag{10}$$

Нетрудно показать, что существует предел

$$\frac{\delta v}{v} = \frac{v\xi^4}{\eta a_0^2}\frac{K_0^6}{4\pi}\frac{\left\langle u^2\left(t_{\rm pl}\right)\right\rangle_{\rm th}}{T}t_{\rm pl}\,. \tag{11}$$

Здесь ξ – корреляционная длина, a_0 – шаг решетки Абрикосова. Среднее по тепловым флуктуациям $\left\langle u^2\left(t_{\rm pl}\right)\right\rangle_{\rm th} \simeq a_0^2$, причем $K_0 = 2\pi/a_0$.

Тогда соотношение (11) можно записать в виде

$$\frac{\delta v}{v} = \frac{\gamma\xi^4}{4T}\frac{K_0^6}{4\pi}t_{\rm pl}\,. \tag{12}$$

Типичное время, которое контролирует вихревое движение в жидкой фазе, – это время пластической деформации $t_{\rm pl} = t_{\rm th}e^{U_{\rm pl}/T}$. Тогда сопротивление в режиме термоактивационного движения магнитного потока (TAFF-режим) может быть записано в виде

$$\rho = \rho_{\rm flow}\left[1 + \frac{\gamma_u\xi^4}{4T}\frac{K_0^6}{4\pi}t_{\rm pl}\right], \tag{13}$$

где γ_u определяет амплитуду корреляционной связи

$$\left\langle U_{\rm pin}(x), U_{\rm pin}(x)\right\rangle = \gamma_u\delta(x - x')\,, \tag{14}$$

а усреднение проводится по всем случайным флуктуациям потенциала пиннинга. Отсюда вытекает, что TAFF-режим действительно может существовать при слабых плотностях тока j, если выполняется следующее условие:

$$A\frac{t_{\rm pl}}{t_{\rm th}} >> 1, \tag{15}$$

где $t_{\rm pl}$, $t_{\rm th}$ – среднее время соответственно пластической деформации и тепловых флуктуаций. Очевидно, что при $t_{\rm pl} >> t_{\rm th}$ отсюда вытекает интерполяционная формула

$$\rho = \rho_{\rm flow}\left(1 + Ae^{U_{\rm pl}/T}\right), \tag{16}$$

где

$$A = \sqrt{2\pi}{\rm Gi}\left[\frac{j_c(0)}{j_0(0){\rm Gi}}\right]^{3/2}\frac{B}{H_{c_2}(T)}\,. \tag{17}$$

Здесь Gi – постоянная Гинзбурга, $j_0(0)$ – ток распаривания при нулевой температуре.

В частности, при $t_{\rm pl} >> t_{\rm th}$ мы получаем однородную вихревую структуру, которая не может быть запиннингована. Однако это условие не выполняется для очень вязкой жидкости, которая характеризуется двумя временными масштабами: $t_{\rm pl}$ и $t_{\rm pl} >> t_{\rm th}$. В этом случае вихревая структура сохраняется на

масштабах $t < t_{\mathrm{pl}}$. Если $t_{\mathrm{pl}} >> t_{\mathrm{pin}}$, усреднение на масштабах t_{pin} не является полным, поэтому вихревая жидкость сохраняет однородную структуру, которая может быть запиннингована.

В результате в зависимости от величины времени пластической деформации t_{pl} и характерного времени пиннинга t_{pin} вихревая жидкость может быть запиннингована или незапиннингована (рис. 4). Функция $b_A(x,t) = A_0R_0(t_0 - t)^n w_a(\xi)$ вычислена при следующих значениях параметров: $n = -1$; $k_0 = 1$; $A_0 = R_0 = 1$. Следовательно, при $t_{\mathrm{pl}} >> t_{\mathrm{pin}}$ (очень вязкая жидкость) мы имеем запиннингованную жидкость, которая может существовать в двух омических режимах соответственно при малых и больших плотностях тока так, что

$$\rho(j \to 0) = \rho_0 e^{-U_{\mathrm{pl}}/T} \propto 1/t_{\mathrm{pl}} \tag{18}$$

и

$$\rho(j > j_{\mathrm{cr}}) = \rho_{\mathrm{flow}}\,. \tag{19}$$

Барьер пластической деформации можно записать в виде

$$U_{\mathrm{pl}} = \varepsilon\varepsilon_0 a_0 \propto \frac{T_c - T}{\sqrt{\pi}}, \tag{20}$$

где ε – параметр анизотропии, ε_0 – характерный энергетический масштаб, который определяется по формуле $\varepsilon_0 = (\Phi_0/4\pi\lambda)^2$ (Φ_0 – квант магнитного потока, λ – лондоновская глубина проникновения магнитного поля).

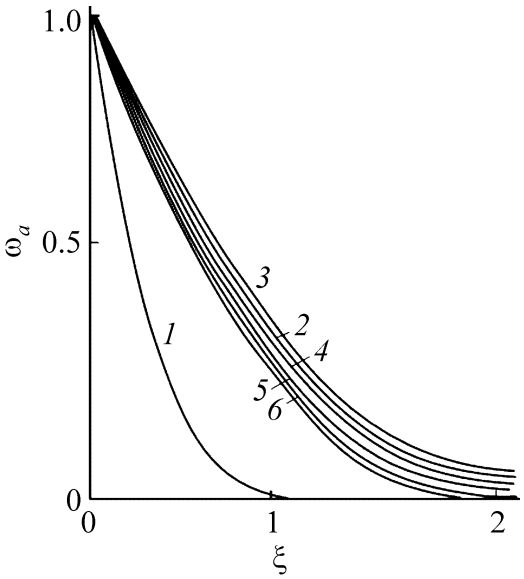


Рис. 4. Распределение автомодельной компоненты $w_a(\xi)$ решения краевой задачи в фазе сильно δT_c-запиннингованной вихревой жидкости в случайном потенциале пиннинга с экспоненциальным граничным режимом с обострением в различные моменты времени: *1* – $t_0 = 0.95$, *2* – 0.47, *3* – 0.9, *4* – $5\cdot10^{-2}$, *5* – $2.5\cdot10^{-2}$, *6* – $1.2\cdot10^{-2}$

Таким образом, мы определили функцию $\rho(b)$ в диффузионном уравнении (5) для TAFF-режима очень вязкой вихревой жидкости в случайном потенциале пиннинга.

Существуют экспоненциальные краевые условия в режиме с обострением $b(0.t) = b_0(t_0 - t)^n$, $n < 0$, $0 < t < t_0$, где $b_0 = B_0/B_m$, причем $T(B_m) = T_m$ и

$B_0 > H_{c_1}$ такие, что для запиннингованной вихревой жидкости магнитное поле проникает в полупространство так, как это показано на рис. 4.

Действительно, уравнение имеет вид

$$b_t = \rho(b) b_{xx} + \rho'(b) b_x^2 . \tag{21}$$

Согласно диаграмме на рис. 3 мы должны ограничиться областью магнитных полей $H_{c_1} < B < B_m$. Оказывается, что при $t \to t_0$ диффузией в уравнении (21) можно пренебречь. В самом деле, если отбросить в уравнении (21) член со старшей производной, то придем к вырожденной задаче

$$b_t^A = k_0 A_0 \left(b_x^A \right)^2 \tag{22}$$

с граничными условиями

$$b^A(x,0) = A_0 R_0 (t_0 - t)^n , \; n < 0, \tag{23}$$

где k_0, A_0, R_0 – параметры задачи [1]. Краевая задача имеет автомодельное решение

$$b^A(x,t) = A_0 R_0 \left(t_0 - t \right)^n w_a(\xi) , \tag{24}$$

где

$$\xi = \frac{x}{(k_0 R_0)^{1/2} (t_0 - t)^{(1+n)/2}} , \tag{25}$$

и функция $w_a(\xi)$ изображена на рис. 4. Свойства монотонно убывающей функции $w_a(\xi)$ зависят от параметра n:

а) если $-1 < n < 0$, то при всех $\xi > 0$

$$w_a(\xi) = C(n) \xi^{2n/(1+n)} + \ldots + \ldots \tag{26}$$

при $\xi \to \infty$, где

$$C(n) = -\frac{1+n}{2} 2^{-2n/(1+n)} (-n)^{1/(1+n)} ; \tag{27}$$

б) при $n = -1$ решение имеет вид

$$w_a(\xi) = (1 - \xi/2)^2 \text{ при } 0 < \xi < 2 \text{ и } w_a(\xi) = 0 \text{ при } \xi > 2; \tag{28}$$

в) при $n < -1$ функция $w_a(\xi)$ является финитной, т.е. $w_a(\xi) > 0$ при $0 \le \xi \le \xi_f$, где $\xi_f = 2(-n)^{n/2} \left(-1 - n \right)^{-(1+n)/2}$ и $w_a(\xi) = 0$ при $\xi > \xi_f$, причем

$$w_a(\xi) = -\frac{1+n}{2} \xi_f (\xi_f - \xi) + o(\xi_f - \xi) \tag{29}$$

при $\xi \to \xi_f$. Во всех случаях $w_a'(0) = -(-n)^{1/2}$, $w_a''(\xi) > 0$ всюду, где $w_a(\xi) > 0$, причем $w_0''(\xi) \ge w_0(0) = (1-n)/4$ при $0 < \xi < \xi_f$.

При этом свойства решений $b^A(x,t)$ вырожденного уравнения близки к свойствам решений общего уравнения, т.е. на интервале $0 < \xi < \xi_f$

$$-A_0R_0t_0 \le \left|b(x,t)-b^A(x,t)\right| \le A_0\left|w_a''(\xi)\right|\ln\left(\frac{t_0}{t_0-t}\right). \qquad (30)$$

Для автомодельного представления решения

$$w(\xi,t)=(A_0R_0)^{-1}(t_0-t)^{-n}b\left(\xi(k_0R_0)^{1/2}(t_0-t)^{(1+n)/2}\right). \qquad (31)$$

Из автомодельного представления переменной ξ следует, что координата фронта магнитной волны, т.е. точка, в которой амплитуда магнитного поля обращается в нуль, определяется из равенства

$$x_{\text{eff}}(t)=\xi_{\text{eff}}(k_2{}^{-1}b_0)^{1/2}(t_0-t)^{(1+n)/2}, \qquad (32)$$

где k_2 – некоторая постоянная [2]. В результате из (25) мы можем определить скорость проникновения магнитного поля в сверхпроводящее полупространство:

$$v_{\text{eff}}=-\frac{1+n}{2}\xi_{\text{eff}}(k_2^{-1}b_0)^{1/2}(t_0-t)^{(n-1)/2}, \qquad (33)$$

где ξ_{eff} определяется из требования $b_A(\xi_{\text{eff}})=1/2$.

Итак, мы получили распределение магнитного поля в фазе очень вязкой вихревой жидкости для так называемого δT_c-пиннинга. Это означает, что для корреляционной функции

$$K(x,u)=v\xi^4\delta(z)k(u), \qquad (34)$$

где u – смещение решетки, мы должны положить

$$v=2\pi\frac{v_a}{\alpha^2}\left|\frac{H_c^2}{4\pi}\right|^2, \qquad (35)$$

$\alpha = -\alpha(0)(1 - T/T_c)$ изменяет знак при критической температуре и является параметром в функционале Гинзбурга–Ландау для параметра порядка, H_c – критическое термодинамическое поле.

Таким образом, случайный потенциал пиннинга определяется случайным гауссовым шумом при $T = T_c$ так, что $\alpha(x) = \alpha_0 + \delta\alpha(x)$, где $\langle\delta\alpha\rangle = 0$ и $\langle\delta\alpha(x), \delta\alpha(x')\rangle = \gamma_a\delta(x - x')$. Это первая из возможных альтернатив определения δT_c-пиннинга через коэффициент Гинзбурга–Ландау α.

Следующая возможность состоит в характеристике случайного потенциала пиннинга с помощью моделирования плотности дефектов n_j и индивидуальных сил пиннинга f_{pin}, которые действуют как дефекты на расстоянии L в окрестности кора вихря (и, следовательно, только на этом расстоянии вносят вклад в энергию пиннинга).

Тогда в силу взаимодействия между точечными дефектами и индивидуальными силами пиннинга, которые случайно распределены в некотором объеме $V = \xi^2 L$ (где L есть длина некоторого сегмента вихревой решетки), флуктуации энергии пиннинга могут быть записаны в виде

$$\left\langle E_{\text{pin}}^2(L)\right\rangle^{1/2} = \left(f_{\text{pin}}^2 n_i \xi^2 L\right)^{1/2} \xi, \tag{36}$$

где E – энергия пиннинга. Следовательно, мы получаем $\gamma = f_{\text{pin}}^2 n_i \xi^2$. Очевидно, что δT_c-пиннинг является формально результатом нулевого приближения по возмущениям скорости $\delta v/v << 1$. В этом случае сопротивление $\rho(B, A)$ определяется формулой (15), причем параметр пиннинга A не зависит для слабого δT_c-пиннинга от индукции магнитного поля B.

Сильный δT_c-пиннинг

Далее мы рассмотрим ситуацию, когда пиннинг все еще мал, но не настолько, чтобы можно было использовать приближение независимости параметра пиннига A от индукции магнитного поля. Параметр A отвечает за величину δT_c-пиннинга и определяется при слабом пиннинге по формуле

$$A = 4(2\pi)^6 \frac{\gamma \xi^4}{\Phi_0^2 T} \frac{\lambda}{a_0^2}, \tag{37}$$

а при сильном пиннинге – по формуле

$$A = \sqrt{2}\text{Gi}\left(\frac{j_{\text{cr}}(0)}{j_0(0)\text{Gi}}\right)^{3/2} \frac{B}{H_{c_2}(T)}. \tag{38}$$

Предположим, что при сильном δT_c-пиннинге выполняется неравенство

$$\mu = \sqrt{2}\text{Gi}\left(\frac{j_{\text{cr}}(0)}{j_0(0)\text{Gi}}\right)^{3/2} \frac{B}{H_{c_2}(T)} << 1. \tag{39}$$

Для ВТСП типично значение $\text{Gi} = 10^{-2}$, что отвечает неравенству

$$\frac{j_{\text{cr}}(0)}{j_0(0)} << 10^{-4/3}. \tag{40}$$

Для $YBa_2Cu_3O_{1-y}$ пиннинг является слабым, т.е. $j_{\text{cr}}/j_0 = 10^{-3}$–$10^{-2}$. В то же время для ВТСП тепловые возмущения являются большими, т.е. $\text{Gi} = 10^{-2}$.

Итак, условие (26) выполняется и, следовательно, можно повторить, как и выше, процедуру разложения сопротивления $\rho = \rho(b, \mu)$ по малому параметру μ в окрестности критической температуры, когда барьер пластической деформации мал, что приводит к следующему представлению:

$$\rho(b) = \rho_{\text{flow}}\left[1 - A\left(1 + \frac{1}{2c_L^2}\frac{T_m}{T}\frac{\theta^{-1} - 1}{\sqrt{b}}\right)\right]. \tag{41}$$

Здесь $A = \mu b$, где μ определяется по формуле (26) при $T > T_m$. В результате аналогично предыдущему получаем уравнение диффузии при сильном пиннинге:

$$b_t = \rho(b,\mu) b_x, \tag{42}$$

где $\rho(b,\mu)$ определяется как

$$\rho(b,\mu) = 2^{-1} c_L^2 T_m(T)(T_c / T - 1), \tag{43}$$

c_L – постоянная Линдеманна. Предположим, что функция $\rho(b,\mu)$ является монотонной, т.е. выполняется неравенство $\rho'(b,\mu) > 0$. Исследование решений уравнения (27), записанных в виде

$$b_t = \rho'(b,\mu) b_x^2 + \rho(b,\mu) b_{xx}, \tag{44}$$

проводится по той же схеме, что и выше. Действительно, для функции $b = B/B_m$ введем обозначения

$$k_1^- = \rho'(b^-,\mu), \; k_2^- = \rho(b^-,\mu) \tag{45}$$

и

$$k_2^+ = \rho'(1,\mu), \; k_2^+ = \rho(1,\mu), \tag{46}$$

где $b^- = H_{c_1} / B_m$. Тогда субрешение (т.е. наименьшее из всех возможных решений) определяется из уравнения

$$b_t = k_1^- b_x^2 + k_2^- b_{xx}, \tag{47}$$

а суперрешение (т.е. наибольшее из всех возможных решений) – из уравнения

$$b_t = k_1^+ b_x^2 + k_2^+ b_{xx}. \tag{48}$$

Положим $k_0 = k_1^-$ и $k_2^- = k_0 / A_0$, т.е. $A = k_1^- / k_2^-$. Тогда уравнение можно записать в виде

$$b_t = k_0 b_x^2 + \frac{k_0}{A_0} b_{xx}. \tag{49}$$

Рассмотрим для решений этого уравнения тот же экспоненциальный граничный режим с обострением, что и в случае слабого пиннинга. Тогда аналогично предыдущему можно показать, что при $t \to t_0$ диффузионным слагаемым в данном уравнении можно пренебречь и ограничиться исследованием уравнения Гамильтона–Якоби

$$b_t = k_0 b_x^2. \tag{50}$$

Проникновение магнитного потока в фазе термоактивационного крипа и в фазе «гигантского» крипа потока с граничными режимами с обострением

Теперь рассмотрим краевую задачу о проникновении магнитного потока в ВТСП при термоактивационном крипе магнитного потока. Скорость движения вихрей при крипе потока определяется по формуле

$$v = v_0 e^{-\left(cU_0 - BJV_c d_p\right)} \Big/ cT, \tag{51}$$

где v_0 – микроскопическая скорость вихрей, c – скорость света, d_p – среднее расстояние активации связок вихревых нитей, U_0 – барьер пиннинга, V_c – активационный объем, в котором происходит деформация вихревой решетки под действием потенциала U_0. Согласно (1) скорость вихрей зависит от параметра $\mu = U_0/T$, причем $\mu >> 1$ для обычных жестких сверхпроводников, и этот параметр на несколько порядков меньше для ВТСП, что объясняется малой длиной когерентности, которая приводит к малому барьеру пиннинга и высоким температурам ВТСП. Соотношения (1) можно записать в безразмерном виде

$$v = v_0 e^{-\mu\left(1 + kbb_x\right)}, \tag{52}$$

где

$$k = \frac{1}{\beta}\frac{B_{c_2}^2}{H_{c_2}}\frac{V_c d_p}{\lambda \xi_{||} a_0^2}, \tag{53}$$

при этом постоянная $\beta > 0$ пропорциональна числу вихревых нитей в связке, $\xi_{||}$ – длина когерентности, параллельная вихревой нити.

Пусть выполняется неравенство $k\mu << 1$. Тогда из уравнений

$$E = Bv/c, \;\; c^{-1}B_t = E_x \tag{54}$$

нетрудно получить уравнение (см. [2]):

$$b_{t''} + \sigma^{-1} b_{x'} = \left(b^2 b_{x'}\right)_{x'}, \tag{55}$$

где $\sigma^{-1} = \dfrac{D}{k\mu}$, $D = e^{-\mu}\dfrac{\tau_b}{\lambda}v_0$, $t' = t/\tau_b$ (τ_b – время релаксации магнитного поля), $t'' = k\mu t'$, $x' = x/\lambda$.

Рассмотрим для решений уравнения (2) граничное условие

$$b(0, t'') = b_0(1 + t'')^m \tag{56}$$

(в дальнейшем штрихи в обозначениях будем опускать). Решения задачи (2), (3) будем искать в виде $b(x,t) = b_0(1+t)^{\alpha}\varphi(\eta, t)$, где $\eta = x(1+t)^{-\delta}$, причем α, $\delta > 0$. При $\alpha = \delta$ задача допускает редукцию к уравнению пористой среды:

$$\varphi_t = (\varphi^2 \varphi_\eta)_\eta, \tag{57}$$

где $t \to b_0^2 t$, с граничным условием

$$\varphi(0,t) = (1+t)^p, \; p \geq 0. \tag{58}$$

Решение задачи (3), (4) имеет вид

$$\varphi_A(\eta,t) = (1+t)^p \, \vartheta(\xi), \tag{59}$$

где $\xi = \eta/(1+t)^{(1+2p)/2}$, причем функция $\vartheta(\xi)$ ведет себя так, как показано на рис. 1,*a*. В частности, при $p = 1/2$ получаем

$$\vartheta(\xi) = \left(1-\sqrt{2}\right)_+^{1/2}. \tag{60}$$

В результате при $p = 1/2$ решение представимо в виде

$$b(x,t) = b_0 (1+t)^{\alpha+1/2} \left(1-\sqrt{2}x/(1+t)^{\alpha+1}\right)_+^{1/2}. \tag{61}$$

При $p \neq 1/2$ получаем, что

$$m + \frac{1}{2} b(x,t) = b_0 (1+t)^m \, \vartheta(\xi(x,t,m)), \tag{62}$$

где $m = \alpha + p$.

Выберем $\xi_{\text{eff}} = \vartheta^{-1}(1/2)$. Тогда эффективная глубина проникновения магнитного поля равна

$$x_{\text{eff}}(t) = \xi_{\text{eff}} (1+t)^{m+1/2}, \tag{63}$$

а скорость движения вихрей

$$v_{\text{eff}}(t) = \xi_{\text{eff}} (m+1/2)(1+t)^{m-1/2}. \tag{64}$$

Полученные соотношения можно записать в размерном виде. Тогда при $\lambda = 10^{-5}$ cm, $\tau_b = 10^{-1}$–10^{-4} s (экспериментальные значения для YBaCuO [3]) получим оценку для скорости движения вихрей при «гигантском» крипе магнитного потока:

$$10^{-4} \text{ cm/s} < v_0 < 10^{-1} \text{ cm/s}, \tag{65}$$

что сравнимо со скоростью проникновения магнитного потока при классическом крипе. Заметим, что для физически корректной постановки задачи необходимо потребовать выполнения неравенства $m < 1/2$ (см. (22)). Отсюда вытекает, что магнитный поток при крипе проникает в сверхпроводник сублинейно. Можно показать, что при $1 + 2p > 0$ мы переходим в режим вязкого течения вихрей. Условием устойчивости крип-фазы является выполнение неравенства $1 + 2p < 0$. В этом случае распределение магнитного поля является монотонно убывающей функцией по автомодельной переменной, как на

рис. 2. В этом случае выполняется неравенство $j < j_c$. Таким образом, мы показали, что для степенного граничного режима график распределения индукции магнитного поля является выпуклым вверх в фазе вязкого течения вихрей и выпуклым вниз – в фазе крипа вихревой решетки.

Фазовый переход вихревое стекло → вихревая жидкость

В 1985 г. Брандт построил модель фазового перехода первого рода вихревое стекло → вихревая жидкость. При $B < B_m(T)$ (где $B_m(T)$ – линия плавления вихревой решетки) сверхпроводник находится в фазе вихревого стекла с бесконечно большим барьером активации при стремлении плотности тока к нулю. При $B > B_m(T)$ сверхпроводник находится в фазе вихревой жидкости. При этом (как показывает эксперимент) на линии плавления ВАХ имеет вид: $E \sim j/j_c$ ($j < j_c$). Ниже линии плавления ВАХ является монотонно возрастающей по току выпуклой вниз (вторая производная по току отрицательна) функцией. Выше линии плавления ВАХ является монотонно убывающей выпуклой вниз функцией.

Нетрудно показать, что соответствующее модельное уравнение можно записать в виде

$$b_t = D_b \left(b \left| b_x \right|^{m-1} b_x \right)_x , \tag{66}$$

где $D_b = \dfrac{\tau_b}{\lambda_b} v_0 k^m$. Здесь можно выбрать $m = U_0/T$ в режиме вихревого стекла. В этом случае уравнение (66) для фазы вихревого стекла, полученное из уравнения $B_t = c^{-1} E_x$, совпадает с уравнением для фазы вихревого стекла, которое можно получить из уравнения непрерывности вихревой нити

$$B_t + (vB)_x = 0 , \tag{67}$$

если выбрать $v = v_0 e^{U(j)/T}$, где $U(j) = \ln(j_c/j)$ (см. [4]). В этом случае для фазы вихревой жидкости следует выбрать аналогичную величину с соответствующим барьером пластической деформации очень вязкой жидкости (см. [2]).

В низкотемпературном пределе и в окрестности линии плавления достаточно вместо уравнения (66) рассматривать уравнение

$$b_t = D_b \left(b \left| b_x \right|^{m-1} b_x \right)_x . \tag{68}$$

Поставим следующее граничное условие в режиме с обострением:

$$b(0,t) = 1 + (t_0 - t)^n , \; 0 < t < t_0, \; n < 0. \tag{69}$$

Это граничное условие описывает отклик сверхпроводника на внешние возмущения в окрестности линии плавления $B = B_m(T)$. Оказывается, что в низкотемпературном пределе в окрестности температуры плавления фазы вих-

ревого стекла и вихревой жидкости ведут себя идентичным образом. Действительно, соответствующее автомодельное решение имеет вид

$$b_A(x,t) = 1 + (t_0 - t)\theta_A(\xi), \tag{70}$$

где $\xi = x/(t_0 - t)^{(1+n\sigma)/(\sigma+2)}$, $\sigma = m - 1$.

В частном случае $n = -1/\sigma$ соответствующее автомодельное решение имеет вид

$$b_A(x,t) = 1 + (t_0 - t)^{-1/\sigma}\left[(1 - x/x_0)_+\right]^{(\sigma+2)/\sigma}, \tag{71}$$

где

$$x_0 = \frac{\sigma+2}{\sigma}\left[\frac{2\sigma(\sigma+1)}{\sigma+2}\right]^{1/(\sigma+2)}, \tag{72}$$

и представляет собой магнитную волну с неподвижной точкой фронта в области $0 < x < x_0$ в течение всего времени действия граничного режима с обострением.

Пространственно-временная структура автомодельного решения указывает на то, что при $n < -1/\sigma$ действие граничного режима с обострением не будет локализовано. При этом, по определению, $x_f(t) \sim (t_0 - t)^{(1+n\sigma)/(\sigma+2)} \to \infty$ при $t \to t_0^-$. В случае $-1/\sigma < n < 0$ есть локализация магнитного поля, причем магнитное поле растет до бесконечности в точке $x = 0$ (рис. 5). В результате

$$v_f(t) \sim -\frac{1+n\sigma}{\sigma+2}(t_0 - t)^{(1+n\sigma)/(\sigma+2)} - 1. \tag{73}$$

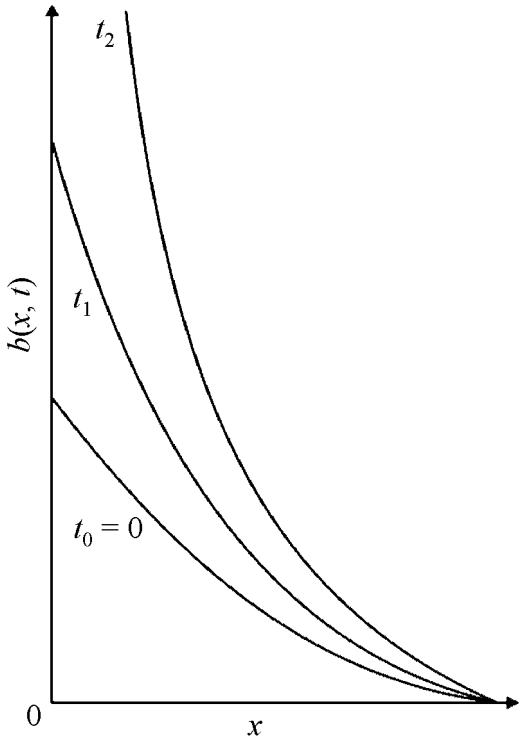


Рис. 5. Проникновение магнитного поля в фазе вихревого стекла и вихревой жидкости в окрестности линии плавления в случае большого барьера пластической деформации выше линии плавления

Следовательно, задача корректно поставлена лишь при выполнении неравенства $1 + n\sigma < 0$, т.е. при достаточно большой скорости накачки внешним магнитным полем. Из (73) следует, что скорость проникновения магнитного поля в режиме вихревой жидкости больше, чем скорость проникновения в режиме вихревого стекла. Это связано с тем, что $U(j) \to \infty$ при $j \to 0$ в режиме вихревого стекла и $U(j) \to 0$ при $j \to 0$ в режиме вихревой жидкости. Аналогичные утверждения имеют место и для глубины проникновения магнитного потока в соответствующих фазах.

Что касается решения задачи вне линии плавления вихревой решетки, то в режиме крипа потока в фазе вихревой жидкости задача исследована выше. При переходе к вязкому течению потока в жидкой (аморфной) фазе форма ВАХ настолько сложна, что решение математической проблемы вызывает технические трудности. Для характеристики отклика сверхпроводника вне линии плавления в фазе вихревого стекла необходимо решить уравнение (68) при $m < 1$. В настоящее время автомодельное решение этого уравнения при заданном значении параметра неизвестно. Таким образом, мы охарактеризовали отклик ВТСП на внешние возмущения магнитного поля в различных фазах, что проясняет наше понимание структуры связок вихревых сверхпроводящих трубок (квазивихрей) и их роли в понимании физики высокотемпературной сверхпроводимости с учетом случайного коллективного пиннинга вихревой решетки.

1. *И.Б. Краснюк, Р.М. Таранец*, ЖТФ **77**, № 10, 1 (2007).
2. *И.Б. Краснюк*, ЖТФ **77**, № 5, 30 (2007).
3. *И.Б. Краснюк, М.В. Залуцкий*, ФНТ **33**, 416 (2007).
4. *И.Б. Краснюк, Р.М. Таранец*, ЖТФ **78**, № 8, 83 (2008).
5. *Y. Yeshurun, A.P. Malozemoff*, Phys. Rev. **60**, 2202 (1988).
6. *В.Р. Романовский*, Письма в ЖТФ **23**, № 3, 15 (1997).
7. *В.Р. Романовский*, ЖТФ **79**, № 11, 20 (2009).

Т.М. Мельник, І.Б. Краснюк, Р.М. Таранець, В.М. Юрченко

ПОВЕРХНЕВО-ІНДУКОВАНІ САМОПОДІБНІ ПРОСТОРОВО-ЧАСОВІ СТРУКТУРИ В ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ НАДПРОВІДНИКАХ ІІ РОДУ

Проведено теоретичний аналіз процесів проникнення магнітного поля до високотемпературних надпровідників другого роду в залежності від стану, у якому знаходиться надпровідник: у фазі в’язкої течії магнітного потоку, в режимі класичного термоактиваційного крипу потоку, в режимі гігантського крипу потоку або у фазах вихрової рідини чи вихрового скла. Дослідження фази вихрового скла виконувалось поблизу лінії плавлення, а фази вихрової рідини – поблизу лінії плавлення в режимі крипу (TAFF-режим). При цьому вихрова рідина під час крипу потоку може бути δT_c-запінінгованою в сильному або слабкому пінінгу. Окремо розглянуто ви-

падки сильного та слабкого пінінгу у випадковому гауссовому потенціалі пінінгу з урахуванням випадково розподілених точкових дефектів.

Ключові слова: магнітний потік, крип потоку, вихрове скло, вихрова рідина

T.N. Melnik, I.B. Krasnyuk, R.M. Taranets, V.M. Yurchenko

SURFACE-INDUCED SELF-SIMILAR SPACE-TIME STRUCTURES IN HIGH-TEMPERATURE TYPE-II SUPERCONDUCTORS

Theoretical analysis of the processes of magnetic field penetration into high-temperature superconductors of the second type has been carried out depending on the state of a superconductor: the phase of viscous flow of the magnetic flux, classic thermo-activated creep of the flux, giant flux creep, the phase of vortex liquid or vortex glass. The study of the phase of vortex glass was done near the melting line, the phase of vortex liquid was studied near the melting line at creep (TAFF mode). At the same time, vortex liquid at flux creep can be δT_c-pinned in the case of weak and strong pinning. Separately, the cases of weak and strong pinning were analyzed in random Gauss potential with random point defects.

Keywords: magnetic flux, flux creep, vortex glass, vortex liquid

Fig. 1. Evolution of magnetic wave front at $1 + m\sigma > 0$ (*a*) and $1 + m\sigma < 0$ (*б*)

Fig. 2. Dynamics of magnetic wave front at viscous flow of vortexes

Fig. 3. Phase diagram in the plane of magnetic field strength vs temperature. $B_m(T)$ is the melting line of vortex lattice; $H_{c_1}(T)$ is the first critical field; $H_{c_2}(T)$ is the second critical field; T^{ED} is the temperature of the phase transition from entangled liquid to disentangled liquid

Fig. 4. Distribution of automodel component $w_a(\xi)$ of the boundary problem solution in the phase of strongly δT_c-pinned vortex liquid in random pinning potential with exponential boundary condition intensified at different time moments: *1* – $t_0 = 0.95$, *2* – 0.47, *3* – 0.9, *4* – $5\cdot10^{-2}$, *5* – $2.5\cdot10^{-2}$, *6* – $1.2\cdot10^{-2}$

Fig. 5. Magnetic field penetration in the phase of vortex glass and vortex liquid near the melting line in the case of high plastic deformation barrier above the melting line

PACS: 74.72.–h

Р.В. Вовк[1], З.Ф. Назиров[1], А.Г. Петренко[2], V.V. Khotkevich[3], S. Roshko[4]

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ПСЕВДОЩЕЛИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КИСЛОРОДА

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

[2]Донецкий национальный университет
ул. Университетская, 24, г. Донецк, 83055, Украина

[3]School of Physics and Astronomy, University of St Andrews, Nort Haugh
St Andrews, 16KY 9SS, Scotland, UK

[4]London Centre for Nanotechnology, University College London
17–19 Gordon Street London WC1H 0AH, UK

Статья поступила в редакцию 8 декабря 2012 года

Исследовано влияние отжига при комнатных температурах на избыточную проводимость монокристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с различным отклонением от стехиометрии по кислороду. Обнаружено, что в процессе отжига при комнатных температурах в течение около четырех суток происходит общее относительное расширение линейного участка температурной зависимости $\rho_{ab}(T)$. При этом избыточная проводимость подчиняется экспоненциальной температурной зависимости в широком интервале температур, а температурная зависимость псевдощели (ПЩ) удовлетворительно описывается в рамках теории кроссовера от механизма Бардина–Купера–Шриффера (БКШ) к механизму бозе-эйнштейновской конденсации (БЭК).

Ключевые слова: отжиг, лабильный кислород, перераспределение, монокристаллы $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, псевдощелевое состояние

Изучение псевдощелевой аномалии продолжает оставаться одним из наиболее актуальных направлений физики высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) [1]. В настоящее время в литературе интенсивно дискутируются два основных сценария возникновения ПЩ в ВТСП-системах. Согласно первому возникновение ПЩ связано с флуктуациями ближнего порядка «диэлектрического» типа, имеющими место у недодопированных составов (см., напр., обзор [2]). Второй сценарий предполагает формирование куперовских пар уже при температурах существенно выше критической $T^* >> T_c$ с последующим установлением их фазовой когерентности при $T < T_c$

© Р.В. Вовк, З.Ф. Назиров, А.Г. Петренко, V.V. Khotkevich, S. Roshko, 2012

[3–5]. При измерениях электросопротивления переход к ПЩ-режиму проявляется в более быстром (чем линейное) падении величины электросопротивления в базисной плоскости $\rho_{ab}(T)$ (появление так называемой избыточной проводимости) при понижении температуры ниже характерного значения T^* (температуры открытия ПЩ), которое, как правило, наблюдается в образцах нестехиометрического состава [1–5].

Среди теоретических работ, отстаивающих вторую точку зрения, следует отметить теорию кроссовера от механизма БКШ к механизму БЭК [3], в которой были получены температурные зависимости псевдощели для случая слабого и сильного спаривания. В общем виде эти зависимости описываются уравнением

$$\Delta(T) = \Delta(0) - \Delta(0)\sqrt{\frac{\pi}{2}}\sqrt{\frac{T}{\Delta(0)}}\exp\left[-\frac{\Delta(0)}{T}\right]\left[1+\mathrm{erf}\left(\sqrt{\frac{\sqrt{x_0^2+1}-1}{T/\Delta(0)}}\right)\right], \qquad (1)$$

где $x_0 = \mu/\Delta(0)$ (μ – химпотенциал системы носителей; $\Delta(0)$ – величина энергетической щели при $T = 0$), а $\mathrm{erf}(x)$ – функция ошибок.

В предельном случае $x_0 \to \infty$ (слабого спаривания) аналитическое выражение (1) принимает вид

$$\Delta(T) = \Delta(0) - \Delta(0)\sqrt{2\pi\Delta(0)T}\exp\left[-\frac{\Delta(0)}{T}\right], \qquad (2)$$

хорошо известный в теории БКШ. В то же время для предела сильных взаимодействий в 3-мерном случае ($x_0 < -1$) формула (1) преобразуется к виду

$$\Delta(T) = \Delta(0) - \frac{8}{\sqrt{\pi}}\sqrt{-x_0}\left[\frac{\Delta(0)}{T}\right]^{3/2}\exp\left[-\frac{\sqrt{\mu^2+\Delta^2(0)}}{T}\right]. \qquad (3)$$

При этом, как было показано в работе [3], при достаточно высокой точности измерений значения ПЩ в широком интервале температур можно определить из зависимостей $\rho_{ab}(T)$ (электросопротивления в базисной плоскости).

Одним из представителей ВТСП является соединение $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (система 1–2–3), отличительной особенностью которого есть сильная зависимость его физических свойств, в частности электропроводности, от содержания кислорода [1,3,5]. При этом совокупность исследований различных физических свойств этих соединений [1,5] свидетельствует о наличии в них неравновесного состояния при некоторой степени недостатка кислорода. Так, например, оптические исследования показали [6], что в процессе отжига при комнатной температуре наблюдается увеличение отражательной способности кристаллов, которое авторы объясняли ростом концентрации носителей тока. Это, в свою очередь, должно отражаться на температурных зависимостях электросопротивления.

Насколько нам известно, до настоящего времени в литературе не публиковались результаты экспериментальных исследований влияния перераспределения лабильного кислорода в неравновесном состоянии (при фиксированной концентрации кислорода в образце) на ПЩ-аномалию в системе 1–2–3. Учитывая вышесказанное, в настоящей работе было проведено изучение влияния отжига при комнатных температурах на избыточную проводимость монокристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с различным отклонением от кислородной стехиометрии.

Экспериментальные методики

Монокристаллы $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ выращивали по раствор-расплавной технологии в золотом тигле согласно методике [1,5]. Для проведения резистивных измерений были отобраны три кристалла К1, К2 и К3 размерами 1.5 × 2.3 × 0.05, 1.2 × 1.8 × 0.04 и 1.1 × 1.6 × 0.03 mm соответственно. Электрические контакты создавали по стандартной 4-контактной схеме путем нанесения серебряной пасты на поверхность кристалла с последующим подсоединением серебряных проводников диаметром 0.05 mm и трехчасовым отжигом при температуре 200°C в атмосфере кислорода. Такая процедура позволяла получать переходное сопротивление контактов менее 1 Ω и осуществлять резистивные измерения при транспортных токах до 10 mA в *ab*-плоскости. Измерения проводили в режиме дрейфа температуры при двух противоположных направлениях транспортного тока для исключения влияния паразитного сигнала. Температуру измеряли платиновым терморезистором, напряжение на образце и образцовом сопротивлении – нановольтметрами В2-38. Данные с вольтметров через интерфейс автоматически передавали на компьютер. Критическую температуру определяли в точке максимума на зависимостях $d\rho_{ab}(T)/dT$ в области сверхпроводящего перехода.

Для уменьшения содержания кислорода образец К1 отжигали в течение двух суток в потоке кислорода при температуре 620°C, а образцы К2 и К3 отжигали в атмосфере воздуха в течение суток при температуре 680 и 690°C соответственно. После отжига кристаллы охлаждали до комнатной температуры в течение 2–3 min, монтировали в измерительной ячейке и охлаждали до температуры жидкого азота в течение 10–15 min. Все измерения проводили на отогреве образцов. Для исследования влияния отжига при комнатной температуре образцы после первого измерения $\rho(T)$ выдерживали в течение 20 h при комнатной температуре и проводили повторные измерения. Следующая серия измерений была проведена после дополнительной выдержки образцов при комнатной температуре в течение 3–5 d.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Температурные зависимости удельного сопротивления для монокристалла К1 сохраняли квазиметаллическое поведение и высокую критическую температуру $T_c \approx 90$ K, а для монокристаллов К1 и К2 – имели *S*-

образную форму с характерным термоактивационным прогибом и с $T_c \approx 40$ и 45 K соответственно, что согласно [1,3,5,6] соответствует содержанию кислорода $\delta \le 0.15$ (К1) и $\delta \approx 0.5$ (К2 и К3). Более детально результаты исследования влияния отжига на структурную релаксацию и резистивные характеристики таких образцов описаны нами в работах [1,5]. Как отмечалось в [1,5], характерной особенностью зависимостей $\rho_{ab}(T)$ таких образцов является наличие достаточно протяженного линейного участка (при $T > 171$ K у монокристалла К1 и $T > 234$ K – у К2 и К3), отвечающего нормальному состоянию системы [1]. Ниже характеристической температуры T^* измеряемая зависимость $\rho_{ab}(T)$ отклоняется от линейной зависимости в сторону меньших значений, что приводит к возникновению избыточной проводимости:

$$\Delta\sigma = \frac{\rho(T) - \rho_N(T)}{\rho(T)\rho_N(T)}, \tag{4}$$

где $\rho_N(T) = \alpha T + b$ – сопротивление образца в нормальном состоянии, экстраполированное в область низких температур.

Как было показано в [3], аппроксимация экспериментальных зависимостей $\Delta\sigma(T)$ может быть осуществлена посредством соотношения

$$\Delta\sigma \sim \left(1 - T/T^*\right)\exp\left(\Delta^*_{ab}/T\right), \tag{5}$$

где Δ^*_{ab} – величина, определяющая некоторый термоактивационный процесс через энергетическую щель – «псевдощель». В этом случае избыточная проводимость оказывается пропорциональной плотности сверхпроводящих носителей $n_s \sim (1 - T/T^*)$ и обратно пропорциональной – числу пар $\sim \exp(-\Delta^*/kT)$, разрушенных тепловым движением.

На рис. 1 показаны температурные зависимости ПЩ в приведенных координатах $\Delta^*(T)/\Delta^*_{\text{lin}} - T/T^*$ (Δ^*_{lin} – значения Δ^* на плато вдали от T^* [3]), полученные непосредственно после понижения содержания кислорода (кривая *1*), а также после поэтапного отжига экспериментальных образцов при комнатных температурах без изменения содержания кислорода в объеме кристалла (кривые *2*, *3*).

Видно, что в случае монокристалла К1 с минимальным дефицитом кислорода температурные зависимости ПЩ показывают некоторое расхождение с теорией [4], как это уже наблюдалось ранее для пленочных образцов YBaCuO с малым уровнем отклонения от кислородной стехиометрии [4]. В то же время для монокристаллов К2 и К3 достаточно значительное расхождение экспериментальных зависимостей с теорией [4] наблюдается только непосредственно после понижения содержания кислорода (кривые *1*). При этом характерный максимум, который обнаружен для этих двух образцов, может быть обусловлен переходом к так называемому SDW-режиму, как это уже наблюдалось в [7] для недодопированных образцов новых ВТСП-соединений системы SmFeAsO. Согласно [7] все вышеперечисленные особенности

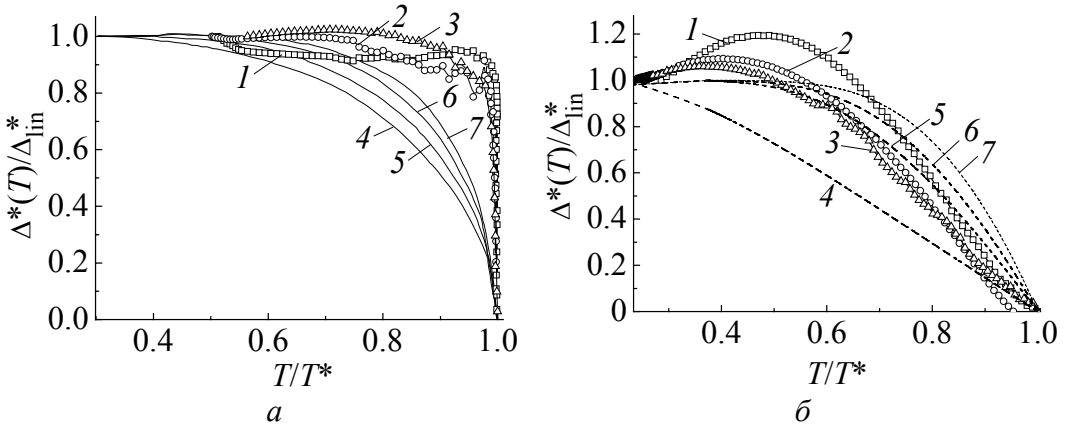


Рис. 1. Температурные зависимости псевдощели монокристаллов К1 (*а*) и К2 (*б*) в приведенных координатах $\Delta^*(T)/\Delta^*_{\rm lin} - T/T^*$. Кривые *1* (–□–) измерены непосредственно после понижения температуры, а кривые *2* (–○–) и *3* (–△–) – после поэтапного отжига при комнатных температурах в течение 20 h и 5 d соответственно

могут быть обусловлены общим смещением проводящей подсистемы в область фазовой диаграммы, в которой свойства нормального состояния определяются антиферромагнитными корреляциями, а также усилением роли других специфических механизмов квазичастичного взаимодействия (см., напр., [8]). Здесь следует отметить, что использованная нами в настоящей работе экспериментальная методика, связанная с измерением такой интегральной характеристики, как электросопротивление, не позволяет с достаточной степенью достоверности напрямую определять степень влияния антиферромагнитных корреляций на избыточную проводимость и ПЩ. С другой стороны, как отмечалось выше, согласно современным представлениям антиферромагнитные переходы спинов обычно приводят к появлению отчетливо выраженных максимумов на зависимостях $\Delta^*_{ab}(T)$ [7], что наблюдается на наших экспериментальных кривых, полученных непосредственно после понижения содержания кислорода.

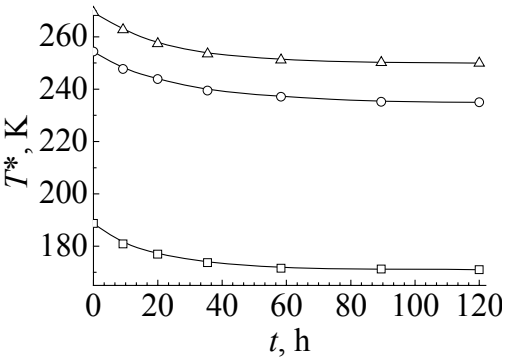


Рис. 2. Временные зависимости температуры открытия псевдощели T^*, измеренные в процессе поэтапного отжига при комнатных температурах для монокристаллов К1 (–□–), К2 (–△–) и К3 (–○–)

Видно, что по мере возрастания времени отжига при комнатной температуре для всех образцов происходит смещение экспериментальных кривых от зависимостей вида (2) к (3). При этом следует отметить, что температура открытия ПЩ T^* существенно смещается в сторону низких температур (рис. 2), что соответствует расширению линейного участка зависимости $\rho_{ab}(T)$. Такое поведение оказывается качественно подобным эффекту трансформации температурных зависимостей ПЩ образцов YBaCuO, наблюдаемому в

случае приложения высокого гидростатического давления [5,9]. Очевидно, что упомянутые корреляции в поведении кривых $\Delta^*(T)$ являются не случайными. Действительно, как хорошо известно из литературы (см., напр., [9]), приложение высокого давления к образцам ВТСП-системы 1–2–3, равно как и перераспределение кислорода в процессе отжига, вызывает улучшение проводящих характеристик, которое выражается в увеличении абсолютной величины T_c и существенном понижении удельного электросопротивления. Таким образом, учитывая некоторую условность определения величины температуры ПЩ T^* по отклонению зависимости $\rho_{ab}(T)$ от линейного поведения, согласие эксперимента с теорией в нашем случае можно считать вполне удовлетворительным.

Выводы

В заключение кратко просуммируем основные результаты, полученные в настоящей работе. Отжиг при комнатной температуре монокристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с различным дефицитом кислорода приводит к существенному расширению интервала линейной зависимости $\rho_{ab}(T)$ и сужению температурного участка реализации псевдощелевого режима. При этом избыточная проводимость подчиняется экспоненциальной температурной зависимости в широком интервале температур, а температурная зависимость псевдощели удовлетворительно описывается в рамках теории кроссовера БКШ–БЭК.

1. *R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, I.L. Goulatis, V.I. Beletskii, A. Chroneos*, Physica **C469**, 203 (2009).
2. *М.В. Садовский*, УФН **171**, 539 (2001).
3. *Д.Д. Прокофьев, М.П. Волков, Ю.А. Бойков*, ФТТ **45**, 1168 (2003).
4. *E. Babaev, H. Kleinert*, Phys. Rev. **B59**, 12083 (1999).
5. *R.V. Vovk, M.A. Obolenskii, A.A. Zavgorodniy, A.V. Bondarenko, I.L. Goulatis, A.V. Samoilov, A.I. Chroneos*, J. Alloys Comp. **453**, 69 (2008).
6. *K. Widder, A. Zibold, M. Merz, H.P. Geserich, A. Erb, G. Müller-Vogt*, Physica **C232**, 82 (1994).
7. *Ю.А. Изюмов, Э.З. Курмаев*, УФН **178**, 1307 (2008).
8. *V.M. Apalkov, M.E. Portnoi*, Phys. Rev. **B66**, 121303(R) (2002).
9. *S. Sadewasser, J.S. Schilling, A.P. Paulicas, B.M. Veal*, Phys. Rev. **B61**, 741 (2000).

Р.В. Вовк, З.Ф. Назиров, О.Г. Петренко, V.V. Khotkevich, S. Roshko

ВПЛИВ ВІДПАЛЮВАННЯ НА ТЕМПЕРАТУРНУ ЗАЛЕЖНІСТЬ ПСЕВДОЩИЛИНИ В МОНОКРИСТАЛАХ $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ З РІЗНИМ ВМІСТОМ КИСНЮ

Досліджено вплив відпалювання при кімнатних температурах на надлишкову провідність бездвійникового монокристала $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ з різним відхиленням від

стехіометрії за киснем. Виявлено, що у процесі відпалювання при кімнатних температурах на протязі чотирьох діб відбувається загальне відносне розширення лінійної ділянки температурної залежності $\rho_{ab}(T)$. При цьому надлишкова провідність підкоряється експоненціальній температурній залежності у широкому інтервалі температур, а температурна залежність псевдощілини (ПЩ) задовільно описується в рамках теорії кросовера від механізму Бардіна–Купера–Шрифера (БКШ) до механізму бозе-ейнштейнівської конденсації (БЕК).

Ключові слова: відпалювання, лабільний кисень, перерозподіл, монокристали $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, псевдощілинний стан

R.V. Vovk, Z.F. Nazirov, A.G. Petrenko, V.V. Khotkevich, S. Roshko

EFFECT OF STRUCTURE RELAXATION ON THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF A PSEUDOGAP IN THE $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ SINGLE CRYSTALS WITH VARIED OXYGEN CONTENT

The effect of annealing at room temperatures on excess conductivity of the $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals with different deviation from oxygen stochiometry is investigated. It is shown that the process of annealing at room temperatures for about four days results in the total relative expansion of the linear area of the temperature dependence $\rho_{ab}(T)$. The excess conductivity obeys exponential temperature dependence in the wide temperature interval. The temperature dependence of pseudogap is satisfactorily described by theoretical model of crossover from the Bardeen–Cooper–Schrieffer (BCSh) mechanism to the mechanism of Boze–Einstein condensate (BEC).

Keywords: annealing, labile oxygen, redistribution, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals, pseudogap state

Fig. 1. Temperature dependences of the pseudogap of single crystals K1 (*a*) and K2 (*б*) in reduced coordinates $\Delta^*(T)/\Delta^*_{\text{lin}} - T/T^*$. Curves *1* (–□–) were measured immediately after the temperature drop and curves *2* (–○–) and *3* (–△–) were registered after stepwise anneal at room temperature for 20 h and 5 d, correspondingly

Fig. 2. Time dependences of pseudogap opening temperature T^* measured in the course of stepwise anneal at room temperature for single crystals K1 (–□–), K2 (–△–) and K3 (–○–), correspondingly

PACS: 61.71.Qg, 82.35.Lr

В.Б. Демчук, Б.Б. Колупаев, В.В. Клепко, Е.В. Лебедев

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ВНУТРЕННЕЕ ДАВЛЕНИЕ СИСТЕМЫ ПВХ–МАГНЕТИТ

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе, 48, г. Киев, 02160, Украина
E-mail: Boris_Kolupaev@gmail.com

Статья поступила в редакцию 7 декабря 2011 года

В отсутствие сегрегации частиц высокодисперсного Fe_3O_4 как наполнителя поливинилхлорида (ПВХ) рассмотрены структурные магнитные подсистемы, характеризующиеся периодическим распределением магнетита. Проведен расчет величины внутреннего магнитного поля композита и характер его распределения между подсистемами. Показано, что при содержании Fe_3O_4 в диапазоне $0.1 \le \varphi \le \le 10.0$ vol.% ПВХ-система, сформированная во внешнем постоянном магнитном поле (ВПМП), характеризуется повышенным значением внутреннего давления. Результаты расчетов служат основой для получения полимерных композитов с регулируемым комплексом свойств.

Ключевые слова: магнетит, намагниченность, тепловое давление

1. Введение

В настоящее время синтезированы [1] и частично исследованы [2] полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе высокоэластической полимерной матрицы, содержащей в виде наполнителя магнитные дисперсные частицы. Оказалось, что под влиянием однородного магнитного поля полученные композиты обладают новыми уникальными свойствами [3]. Однако при этом остается нерешенным вопрос получения магнитных материалов на основе гибкоцепных линейных полимеров, типичным представителем которых является широко используемый в промышленности ПВХ. При помещении таких ПВХ-систем в ВПМП в композите возможно возникновение макроскопической намагниченности. Однако остается нерешенным вопрос, связанный с переходом под действием ВПМП структурных элементов ПВХ из дипольной подсистемы в зеемановскую [4]. Не изучен также механизм релаксации, обусловленный диполь-дипольным взаимодействием. Не меньший интерес исследователей вызывает специфика поведения в ВПМП ферримагнетиков [5], у которых обменное взаимодействие также приводит к

© В.Б. Демчук, Б.Б. Колупаев, В.В. Клепко, Е.В. Лебедев, 2012

специфической ориентации элементов структуры [6]. Изучение нескомпенсированных антиферромагнетиков, наиболее перспективными из которых являются ферриты-шпинели [7], как магнитных оксидных диэлектриков связано с эффективностью уменьшения с их помощью потерь в радиочастотном и СВЧ-диапазонах, что и привело к поиску новых ферритов. Промышленная область их производства требует получения новых композитных материалов, представляющих собой матрицу в виде линейного гибкоцепного полимера, наполненного высокодисперсным магнетитом. Такие материалы должны занять промежуточное место между традиционными жесткими магнитными материалами [8] и магнитореологическими жидкостями [9]. При этом особый интерес вызывает использование в качестве высокодисперсного наполнителя магнетита Fe_3O_4, обладающего кристаллической решеткой шпинели благородной $MgAl_2O_4$ [7], поскольку его введение в ПВХ может привести к изменению комплекса свойств материала, сформированного в ВПМП.

Цель данной работы состоит в том, чтобы в технологическом *T–p*-режиме под действием ВПМП сформировать ПКМ, содержащий в качестве матрицы ПВХ, а в качестве наполнителя – магнетит Fe_3O_4. С учетом того, что макроскопическая структура ПВХ и Fe_3O_4 в квазиравновесном состоянии определяется балансом упругих и магнитных сил, исследовать зависимость механических свойств (модуль Юнга, коэффициент Пуассона), подвижности структурных элементов (ограничивающие частоты) и флуктуационных особенностей (объемные характеристики) от интенсивности внешнего магнитного поля. При этом необходимо изучить характер его распределения между магнитными подсистемами и вклад в формирование внутреннего давления материала.

2. Модель

При введении в полимер высокодисперсного наполнителя образуется дисперсная система, обладающая измененным комплексом свойств [10]. При этом встречаются полимерные композиты со статистическим распределением ингредиентов [11], что усложняет расчет параметров внутренних полей (электрических и/или магнитных) в такой неоднородной среде. В случае диэлектриков подобная задача частично решена [12] в отличие от расчета величины магнитной индукции B внутреннего магнитного поля ПКМ. Для решения указанной задачи используем модельный подход, впервые предложенный Рэлеем [13], а также Максвеллом, Бургером и обобщенный Эйкеном [14], с помощью которого рассчитывают электрическое поле системы, состоящей из сплошной изотропной массы с вкраплением посторонних частиц, создающих топологические структуры [15]. Это позволяет (согласно аналогии в области обобщенной проводимости [14]) считать, что частицы магнетита как высокодисперсного наполнителя имеют эффективный объем V_1 и в отсутствие сегрегации образуют в полимерной матрице слоистую структуру с периодом D и количеством слоев q (рис. 1):

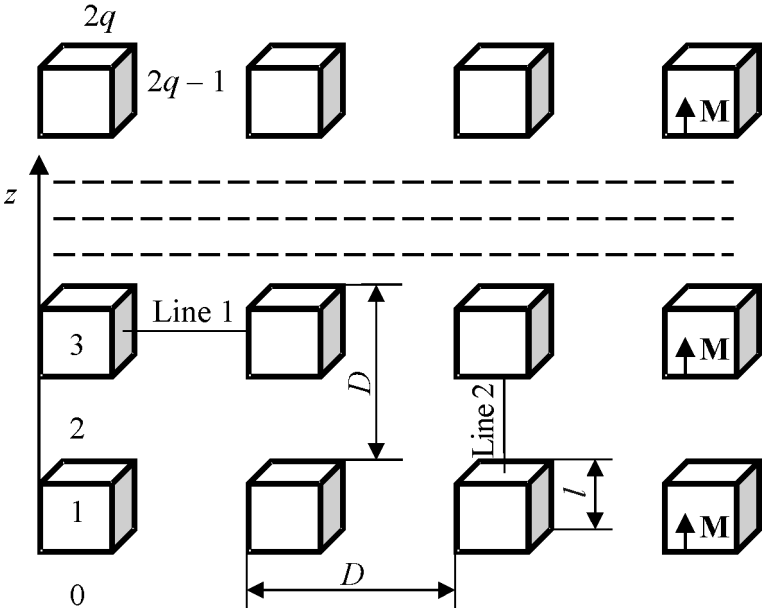


Рис. 1. Модель для расчета магнитного поля в полимерной системе с ограниченным числом слоев ферритного наполнителя. Цифрами пронумерованы области, в которых рассчитывается потенциал магнитного поля

$$D = \sqrt[3]{\frac{4V}{N_f}}, \quad q = \frac{h-l}{D} + 1. \tag{1}$$

Здесь V – объем образца, m^3; N_f – количество частиц наполнителя в композите, $N_f = \frac{m}{\rho_f l^3}$ (где m – масса наполнителя, kg; l – эффективный размер частицы наполнителя, m; ρ_f – плотность наполнителя, kg/m^3); h – высота образца, m.

Разобьем объем композита на $(2q + 1)$ полупространств вдоль оси z (рис. 1), присвоив им номера: 0 – для $z < 0$; $2q$ – для $z > (q - 1)D + l$; $(2k - 2)$ – для $l + (k - 1)D < z < kD$ (где $k = 1, \ldots, (q - 1)$) с намагниченностью $\mathbf{M}(0,\ 0,\ M(x, y))$. Намагниченность областей с парными номерами принимаем равной нулю, поскольку величиной намагниченности полимерной матрицы при отсутствии ВПМП можно пренебречь [7], так как мономерные звенья $[–CH_2CHCl–]_n$ обладают осевой симметрией и магнитной анизотропией. Это подтверждают также расчеты величины больцмановского фактора $\exp(–\beta)$ [16] (где $\beta = \frac{n\Delta\chi H^2}{2kT}$, $\Delta\chi$ – магнитная анизотропия, H – напряженность ВПМП), численное значение которого равно 10^{-3} при $n = 2\cdot10^3$, $H \leq$ $\leq (10^6–10^7)$ $A\cdot m^{-1}$.

Для областей с непарными номерами (рис. 1), содержащими магнетит, намагниченность имеет компоненты $(0,\ 0,\ M(x,y))$, где $M(x,y)$ – пороговая функция, которая равна намагниченности частицы. Если ПКМ, находясь в ВПМП индукции B_0, создает свое собственное поле индукции B_i, тогда индукция результирующего поля B равна [7]:

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_i. \tag{2}$$

Такие магнитостатические поля в областях 0, 1, ..., $2q$ описываются функциями φ_j, которые удовлетворяют уравнениям [13]:

$$\nabla^2\varphi_j = 0, \quad \mathrm{div}\mathbf{B}_i = 0, \quad \mathrm{rot}\mathbf{H}_i = \mathbf{i}_M, \tag{3}$$

где $\mathbf{i}_M$ – плотность токов намагничивания. При этом необходимо знать поведение векторов $\mathbf{B}_i$ и $\mathbf{H}_i$ на границе раздела фаз полимер–высокодисперсный наполнитель. Для этого с учетом (2), (3) непрерывность нормальной составляющей вектора $\mathbf{B}_i$ на границе раздела $z = (k - 1)D$ областей с номерами $(2k - 1)$ и $(2k - 2)$ представим как

$$-\frac{\partial\varphi_{2k-2}}{\partial z} = -\frac{\partial\varphi_{2k-1}}{\partial z} + M(x, y). \tag{4}$$

Соответственно равенство тангенциальных компонент вектора $\mathbf{H}_i$ имеет вид

$$\frac{\partial\varphi_{2k-2}}{\partial x} = \frac{\partial\varphi_{2k-1}}{\partial x}, \quad \frac{\partial\varphi_{2k-2}}{\partial y} = \frac{\partial\varphi_{2k-1}}{\partial y}. \tag{5}$$

Аналогичные соотношения имеют место также для $z = l + (k - 1)D$.

Непрерывность нормальной составляющей вектора $\mathbf{B}_i$ на границе областей с номерами $(2k - 1)$ и $2k$ запишем в виде

$$-\frac{\partial\varphi_{2k}}{\partial z} = -\frac{\partial\varphi_{2k-1}}{\partial z} + M(x, y), \tag{6}$$

а тангенциальной составляющей – как

$$\frac{\partial\varphi_{2k}}{\partial x} = \frac{\partial\varphi_{2k-1}}{\partial x}, \quad \frac{\partial\varphi_{2k}}{\partial y} = \frac{\partial\varphi_{2k-1}}{\partial y}. \tag{7}$$

Краевые условия дополним соотношением $\mathbf{H}_i = 0$ при $z = \pm\infty$. Учитывая периодичность структуры вдоль осей x и y, решение данной системы уравнений ищем в виде

$$\varphi_j(x, y, z) = \sum_{n,m=-\infty}^{+\infty}{}' \left(\varphi^{+}_{j,(n,m)}(z) + \hat{\varphi}^{-}_{j,(n,m)}(z)\right) \exp\left(\frac{\mathrm{i}2\pi nx}{D}\right) \exp\left(\frac{\mathrm{i}2\pi my}{D}\right), \tag{8}$$

где $j = 0, \ldots, 2q$. Штрих возле знака суммы означает, что в ней отсутствует член, который отвечает $n = 0$, $m = 0$. В свою очередь

$$\hat{\varphi}^{\pm}_{2k-1,(n,m)}(z) = \varphi^{\pm}_{2k-1,(n,m)} \exp\left(\frac{\pm 2\pi\sqrt{n^2 + m^2}}{D}\left[z - (k-1)D\right]\right), \tag{9}$$

$$\hat{\varphi}^{\pm}_{2k-2,(n,m)}(z) = \varphi^{\pm}_{2k-2,(n,m)} \exp\left(\frac{\pm 2\pi\sqrt{n^2 + m^2}}{D}\left[z - (k-1)D\right]\right). \tag{10}$$

С учетом краевых условий получим систему линейных алгебраических уравнений для амплитуд Фурье:

$$\varphi^-_{0,(n,m)} = 0,\ \varphi^-_{2k-1,(n,m)} = -\frac{1}{2}c_{n,m} + \varphi^-_{2k-2,(n,m)},\ \varphi^-_{2k,(n,m)} = \frac{c_{n,m}}{2a_{n,m}} + \frac{\varphi^-_{2k-1,(n,m)}}{a_{n,m}b_{n,m}}, \quad (11)$$

$$\varphi^+_{2q,(n,m)} = 0,\ \varphi^+_{2k-1,(n,m)} = \frac{\varphi^+_{2k,(n,m)}}{a_{n,m}b_{n,m}} + \frac{c_{n,m}}{2b_{n,m}},\ \varphi^+_{2k-2(n,m)} = -\frac{1}{2}c_{n,m} + \varphi^+_{2k-1,(n,m)}, \quad (12)$$

где

$$a_{n,m} = \exp\left(\frac{2\pi\sqrt{n^2+m^2}}{D}(D-l)\right),\ b_{n,m} = \exp\left(\frac{2\pi l\sqrt{n^2+m^2}}{D}\right),\ c_{n,m} = \frac{DM_{n,m}}{2\pi\sqrt{n^2+m^2}},$$

$$M_{n,m} = \frac{1}{D^2}\int_0^l\int_0^l \mathrm{d}x\mathrm{d}y M \exp\left(-\mathrm{i}\frac{2\pi n}{D}x\right)\exp\left(-\mathrm{i}\frac{2\pi m}{D}y\right), \quad (13)$$

$$M_{n,m} = \begin{cases} M^{(1)}_{n,m}, & \text{если } n \neq 0,\ m \neq 0, \\ M^{(2)}_{n}, & \text{если } n \neq 0,\ m = 0, \\ M^{(3)}_{m}, & \text{если } m \neq 0,\ n = 0, \end{cases}$$

$$M^{(1)}_{n,m} = -\frac{M}{4\pi^2 nm}\left(\exp\left(-\mathrm{i}\frac{2\pi nl}{D}\right)-1\right)\left(\exp\left(-\mathrm{i}\frac{2\pi ml}{D}\right)-1\right),$$

$$M^{(2)}_{n} = \frac{\mathrm{i}lM\left(\exp\left(-\mathrm{i}\frac{2\pi nl}{D}\right)-1\right)}{2\pi nD},\quad M^{(3)}_{m} = \frac{\mathrm{i}lM\left(\exp\left(-\mathrm{i}\frac{2\pi ml}{D}\right)-1\right)}{2\pi mD}.$$

Поскольку $D > l$, имеем $1/(a_{n,m}b_{n,m}) < 1$, и, следовательно, вычислительная погрешность не накапливается.

Если учесть, что внешнее магнитное поле $\mathbf{B}_0$ направлено вдоль оси z, тогда необходимо к функции $\varphi_j(x,y,z)$ добавить $-\mu_0 H_0 z$. Это не изменит краевые условия, и уравнение Лапласа имеет вид: $\nabla^2\varphi = 0$. Чтобы определить количество членов, которые следует суммировать в (8), рассмотрим случай $q = 1$. Тогда соотношения (11), (12) принимают вид

$$\varphi^-_{0(n,m)} = 0,\quad \varphi^-_{1(n,m)} = -\frac{1}{2}c_{n,m},\quad \varphi^-_{2n,m} = \frac{c_{n,m}\left(b_{n,m}-1\right)}{2a_{n,m}b_{n,m}},$$

$$\varphi^+_{2(n,m)} = 0,\quad \varphi^+_{1(n,m)} = \frac{c_{n,m}}{2b_{n,m}},\quad \varphi^+_{0(n,m)} = \frac{c_{n,m}\left(1-b_{n,m}\right)}{2b_{n,m}}.$$

В случае z-компоненты $\mathbf{B}_i$ имеем:

при $z < 0$

$$B_{0z} = B_0 - \mu_0 \sum_{n,m=-\infty}^{+\infty} \frac{\pi c_{n,m}\left(1-b_{n,m}\right)\sqrt{n^2+m^2}}{Db_{n,m}} h_0\left(x,y,z\right), \quad (14)$$

где $h_0(x,y,z)=\exp\left(\frac{2\pi\sqrt{n^2+m^2}}{D}z\right)\exp\left(\mathrm{i}\frac{2\pi n}{D}x\right)\exp\left(\mathrm{i}\frac{2\pi m}{D}y\right)$;

при $0<z<l$

$$B_{1z}=B_0-\mu_0\sum_{n,m=-\infty}^{+\infty}\frac{\pi\sqrt{n^2+m^2}}{D}c_{n,m}h_1(z)\exp\left(\mathrm{i}\frac{2\pi(nx+my)}{D}\right), \qquad (15)$$

где $h_1(z)=\exp\left(\frac{2\pi\sqrt{n^2+m^2}}{D}(z-l)\right)+\exp\left(\frac{-2\pi\sqrt{n^2+m^2}}{D}z\right)$;

при $z>l$

$$B_{2z}=B_0+\mu_0\sum_{n,m=-\infty}^{+\infty}\frac{\pi\sqrt{n^2+m^2}}{D}\frac{c_{n,m}(b_{n,m}-1)}{b_{n,m}}h_2(x,y,z), \qquad (16)$$

где $h_2(x,y,z)=\exp\left(\frac{-2\pi\sqrt{n^2+m^2}}{D}(z-l)\right)\exp\left(\mathrm{i}\frac{2\pi(nx+my)}{D}\right)$.

Соответственно при условии

$$c_{n,m}=\begin{cases}c_{n,m}^{(1)}, & \text{если } n\neq 0,\ m\neq 0,\\ c_{n}^{(2)}, & \text{если } n\neq 0,\ m=0,\\ c_{m}^{(3)}, & \text{если } m\neq 0,\ n=0,\end{cases} \qquad (17)$$

$$c_{n,m}^{(1)}=-\frac{DM}{8\pi^3 nm\sqrt{n^2+m^2}}\left(\exp\left(-\mathrm{i}\frac{2\pi nl}{D}\right)-1\right)\left(\exp\left(-\mathrm{i}\frac{2\pi ml}{D}\right)-1\right), \qquad (18)$$

$$c_{n}^{(2)}=\frac{\mathrm{i}lM\left(\exp\left(-\mathrm{i}\frac{2\pi nl}{D}\right)-1\right)}{4\pi^2 n^2},\quad c_{m}^{(3)}=\frac{\mathrm{i}lM\left(\exp\left(-\mathrm{i}\frac{2\pi ml}{D}\right)-1\right)}{4\pi^2 m^2}. \qquad (19)$$

Из (13) и (17)–(19) следует, что величины $\frac{\pi\sqrt{n^2+m^2}}{D}\frac{c_{n,m}(1-b_{n,m})}{b_{n,m}}$, $\frac{\pi\sqrt{n^2+m^2}}{D}c_{n,m}$ и $\frac{\pi\sqrt{n^2+m^2}}{D}\frac{c_{n,m}(b_{n,m}-1)}{b_{n,m}}$, которые входят в соотношения (14)–(16), стремятся к нулю при $n\to\infty$ и $m\to\infty$. Следовательно, в различных точках внутри ПКМ магнитное поле будет иметь не одинаковую величину B_i, характер изменения которой опишем в виде спектра элементарных возбуждений частиц наполнителя. Так, при $z<0$ ширина спектра $\mathbf{B}_i$ будет определяться фактором $\exp\left(\frac{2\pi\sqrt{n^2+m^2}}{D}z\right)$. В случаях $0<z<l$ и $z>l$ соответственно он имеет вид

$$\exp\left(\frac{2\pi\sqrt{n^2+m^2}}{D}(z-l)\right)+\exp\left(\frac{-2\pi\sqrt{n^2+m^2}}{D}z\right),$$
$$\exp\left(\frac{-2\pi\sqrt{n^2+m^2}}{D}(z-l)\right). \tag{20}$$

Следовательно, спектр будет узким вдали от границы частицы высокодисперсного наполнителя. В ее окрестности, т.е. когда $z < \delta$ или $|z-l| < \delta$ (где δ – малая величина), ширина спектра B_i будет определяться величиной соответствующих показателей экспонент. Таким образом, суммирование необходимо выполнять от $-L$ до L, где L определяется согласно соотношению: $\frac{4\pi L}{D}\delta \approx 1$, откуда $L = \frac{D}{4\pi\delta}$. Иными словами, чем ближе к границе частицы наполнителя необходимо определить величину B_i, тем больше следует учитывать количество членов ряда. При этом $\delta \geq \delta_f$, где δ_f – погрешность определения величины размера частицы наполнителя. Поскольку $\Delta\omega = \frac{4\pi L}{D}$ и $\Delta\omega \leq \frac{1}{\delta_f}$ [10], получаем

$$L = \frac{D}{4\pi\delta_f}. \tag{21}$$

Это соотношение поддается численной проверке. Для определения суммарного изменения величины **B** найдем усредненное его значение по всем слоям системы вдоль прямой, соединяющей средины верхней и нижней граней соседних (в вертикальном направлении; линия *1*, расстояние d_1), а также боковые грани соседних (в горизонтальном направлении; линия *2*, расстояние d_2) частиц наполнителя:

$$B_i(d_1) = B_0 - \mu_0 \sum_{n,m=-L}^{L}\left(\psi^{+}_{1(n,m)}(d_1)\overline{\varphi}^{+}_{1(n,m)} - \psi^{-}_{1(n,m)}(d_1)\overline{\varphi}^{-}_{1(n,m)}\right), \tag{22}$$

$$B_i(d_2) = B_0 - \mu_0 \sum_{n,m=-L}^{L}\left(\psi^{+}_{2(n,m)}(d_2)\overline{\varphi}^{+}_{2(n,m)} - \psi^{-}_{2(n,m)}(d_2)\overline{\varphi}^{-}_{2(n,m)}\right), \tag{23}$$

$$\psi^{\pm}_{1(n,m)}(d_1) = \frac{\gamma_{n,m}}{D}\exp\left(\pm\gamma_{n,m}(l+d_1-D)\right)\exp\left(\mathrm{i}\frac{\pi(n+m)l}{D}\right), \tag{24}$$

$$\psi^{\pm}_{2(n,m)}(d_2) = \frac{\gamma_{n,m}}{D}\exp\left(\frac{\pm\gamma_{n,m}l}{2}\right)\exp\left(\mathrm{i}\frac{2\pi n(l+d_2)}{D}\right)\exp\left(\mathrm{i}\frac{\pi m l}{D}\right), \tag{25}$$

$$\overline{\varphi}^{\pm}_{1(n,m)} = \frac{1}{q+1}\sum_{k=1}^{q+1}\varphi^{\pm}_{2k-2,(n,m)}, \quad \overline{\varphi}^{\pm}_{2(n,m)} = \frac{1}{q}\sum_{k=1}^{q}\varphi^{\pm}_{2k-1,(n,m)}, \quad \gamma_{n,m} = 2\pi\sqrt{n^2+m^2}. \tag{26}$$

Из соображений симметрии следует, что частицы высокодисперсного магнетита усиливают магнитное поле вдоль линии *1* и уменьшают его величину вдоль линии *2*. При этом результирующий вектор **B** направлен вдоль оси *z*. Таким образом, с помощью полученных соотношений можно рассчитать индукцию магнитного поля в какой-либо точке ПКМ. При этом зависимости $B_i = f(H_0)$ (формулы (22), (23)) носят нелинейный характер.

Установлено, что ПВХ как типичный представитель гибкоцепных полимеров [13] представляет собой набор постоянно усложняющихся подсистем [17], допускающих наличие в них не только локального, но и более упорядоченного структурообразования [4]. Это позволяет предположить, что с помощью ВПМП в системе ПВХ–Fe_3O_4 можно направленно регулировать структурную организацию композита. Ответственными за такое влияние являются межфазные взаимодействия на границе полимер–магнетит, которые обусловливают возникновение гетерогенности материала на разных уровнях структурирования [13]. Характерно, что ангармонизм колебаний структурных элементов системы приводит к образованию теплового давления [18]. С учетом наличия доли свободного объема f_V его величину определяем как [19]:

$$P_i = f_V \ln \frac{1}{f_V} \frac{E}{3(1-2\nu)}, \tag{27}$$

где E – модуль упругости при продольной деформации, ν – коэффициент Пуассона.

Учитывая сложность релаксационного спектра ПВХ-систем [20], первоначально рассмотрим взаимодействие структурных элементов ПВХ и частиц высокодисперсного наполнителя вдоль цепи главных валентностей макромолекулы. В гармоническом приближении они взаимодействуют между собой с силовой константой упругости f, величина которой равна [21]:

$$f = \frac{\left(\omega_{\max}^{l}\right)^2 M_A M_B}{2\left(M_A + M_B\right)},$$

где $\omega_{\max}^{l} = \left(\frac{6\pi^2 \rho N_A}{\mu}\right)^{1/3} v_l$ – ограничивающая частота, Hz (v_l – скорость продольной волны, m/s); M_A, M_B – массы структурных элементов, образованных группами соответственно CH_2 и CHCl ($M_A = 23.285 \cdot 10^{-27}$ kg, $M_B = 80.464 \cdot 10^{-27}$ kg).

Поскольку между структурными элементами макромолекул существуют не только внутри- но и межмолекулярные связи [4], в случае H–H и H–C1 характеризуем их константами упругости χ_1 и χ_2 соответственно. С учетом, что их колебания обусловлены деформацией валентных углов и гибкостью полимерной цепи [22], имеем

$$\chi_1 = \frac{\left(\omega_{\max}^t\right)^2 M_A}{16}, \quad \chi_2 = \frac{\left(\omega_{\max}^t\right)^2 M_B}{16},$$

где $\omega_{\max}^t = \left(\frac{6\pi^2 \rho N_A}{\mu}\right)^{1/3} v_t$ – ограничивающая частота, Hz (v_t – скорость распространения сдвиговой волны, m/s).

Приведенные соотношения позволяют определить флуктуационный свободный объем атомных групп как

$$V_f = \frac{\left(k_B T\right)^{3/2}}{f \chi_1 \chi_2}.$$

Соответственно относительная доля флуктуационного свободного объема равна

$$f_V = \frac{V_f N_A \rho}{\mu}. \tag{28}$$

После математических преобразований находим, что

$$V_f = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi^2} \frac{k_B T \mu}{\rho v_l v_t} \frac{\sqrt{\left(M_A + M_B\right) k_B T}}{M_A M_B N_A} \tag{29}$$

и

$$f_V = \frac{8\sqrt{2} k_B T}{3\pi^2 v_l v_t^2} \frac{\sqrt{\left(M_A + M_B\right) k_B T}}{M_A M_B}. \tag{30}$$

3. Материалы и методы исследования

Объектом исследования выбран типичный представитель линейных гибкоцепных полимеров ПВХ суспензионной полимеризации марки С-65-5.9М (ПО «Каустик», Башкортостан) [20] линейного строения. В качестве растворителя использовали циклогексанон. Из полученного раствора ПВХ переосаждали трехкратным объемом метанола. Осажденный полимер многократно промывали на вакуумном фильтре метанолом и сушили на воздухе, а затем в вакууме при 320 K до постоянной массы. Молекулярная масса переосажденного ПВХ составляла $1.4 \cdot 10^5$.

Наполнителем ПВХ служил магнетит Fe_3O_4, который является ферромагнитным полуметаллом, сочетающим в себе 100%-ную поляризацию спинов электронов на уровне Ферми и высокую температуру Кюри (858 K) [7]. Образцы для исследований готовили в виде пластин толщиной 15 mm, а также цилиндров высотой 50 mm и диаметром 25 mm прямым механическим смешиванием порошков Fe_3O_4, предварительно обезжиренных CCl_4, с ПВХ. Прессование ПКМ проводили в режиме температура–давление (T–p) при T = = 403 K и p = 10 MPa в постоянном магнитном поле напряженностью H_0.

Время выдержки композита в магнитном поле составляло 26 min. В качестве источника H_0 использован соленоид с водяным охлаждением и многослойной обмоткой [11].

В процессе эксперимента величина H_0 изменялась в диапазоне $(1.15–1.16)\cdot10^6$ A/m, что превышало индукцию B_n насыщения Fe_3O_4 (B_n = 0.64 T) при модуле вектора намагниченности $\mathbf{M} = 3.8364\cdot10^5$ A/m [7] и величине фактора $\dfrac{\mu_0 M}{\mu_0 H_0 - B_n} = 0.6$.

Динамические характеристики ПКМ определяли импульсным методом совместно с методом вращающейся пластины на частоте 0.4 MHz [17]. Плотность композита исследовали согласно работе [20].

4. Результаты и их обсуждение

Значения искомых величин φ, m, D, q, H_0 для каждого из семи образцов выполнены согласно соотношению (1) и представлены в табл. 1. Зависимость B_z от расстояния вдоль линий *1*, *2* рассчитана по формулам (14)–(16) и изображена на рис. 2. Нумерация кривых соответствует нумерации образцов в табл. 1. Погрешность величины L (соотношение (21)) оценивали по максимальному относительному отклонению значений B_z, результаты которых для расчетов вдоль линии *1* (ε_1) и *2* (ε_2) представлены в табл. 1. При расчетах согласно (22)–(26) $l = 1.0\cdot10^{-5}$ m, $\delta_0 = 5\cdot10^{-7}$ m, $M = 383.64\cdot10^3$ A/m [7]. Величине B_z соответствует изменение H_z в пределах $1.07\cdot10^6 \le H_z \le 1.27\cdot10^6$ A/m (рис. 2).

Таблица 1

Величины параметров ПВХ-систем и ошибки расчетов

№ п/п	φ, vol.%	D, 10^{-5} m	m, 10^{-5} kg	q	H_0, 10^6 A/m	ε_1	ε_2
						%	
1	0.1	15.78	1.65	36	1.1446	0.80	0.014
2	0.3	10.80	5.115	52	1.1456	0.84	0.014
3	0.5	9.10	8.47	60	1.1474	0.60	0.016
4	1	7.24	16.775	75	1.1481	1.36	0.005
5	3	5.07	48.29	106	1.1502	1.11	0.008
6	5	4.31	77.385	123	1.1530	1.25	0.004
7	10	3.50	141.295	148	1.1570	1.79	0.002

При наличии ВПМП происходит поляризация высокодисперсных частиц Fe_3O_4, которые за счет наличия контакта в системе полимер–феррит совместно с матрицей стремятся ориентироваться параллельно силовым линиям $\mathbf{H}_0$. Наличие взаимодействия между ПВХ и Fe_3O_4 приводит к тому, что по мере уменьшения температуры расплава композита совместно с частицами высокодисперсного ферромагнитного наполнителя всевозрастающее количество структурных элементов ПВХ будет принимать участие в ориентационном воздействии со стороны внешнего магнитного поля. Фиксация упорядоченного

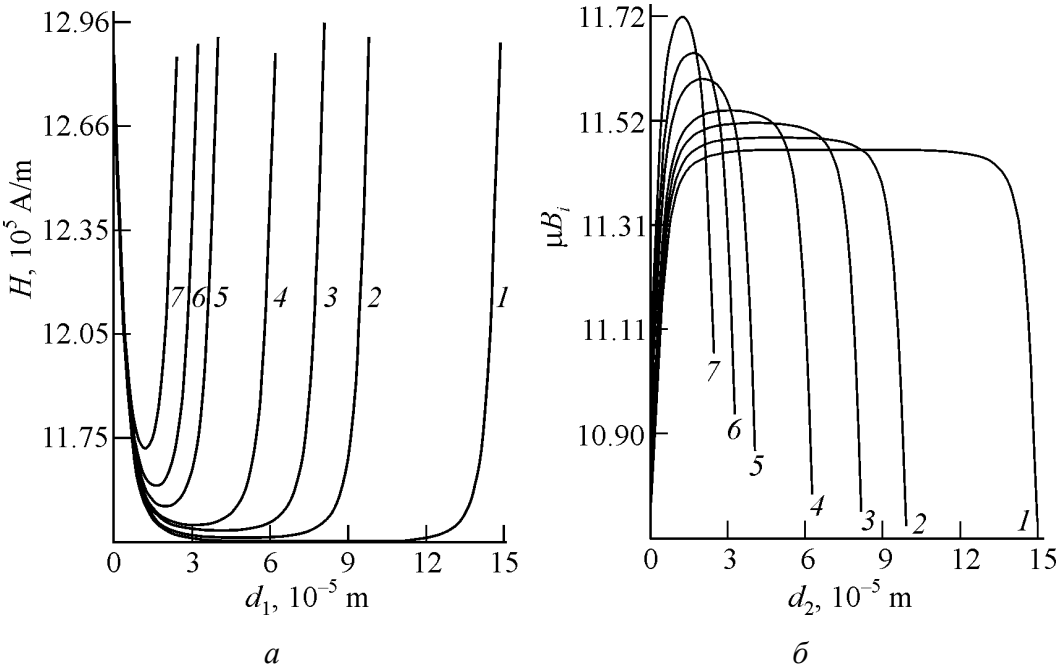


Рис. 2. Зависимость величины индукции магнитного поля B_i от расстояния d_1 к частице наполнителя вдоль линий *1* (*а*) и *2* (*б*) для ПВХ-систем. Вектор $\mathbf{H}_0$ направлен вдоль оси z; $\mu = 70$. Нумерация кривых соответствует нумерации образцов в табл. 1

расположения поляризованных магнитных частиц высокодисперсного ферромагнитного наполнителя совместно со структурными элементами ПВХ, внешним и внутренним магнитным полем создает структуру композита, которая при $T < T_g$ обусловливает свойства материала.

Первоначально исследуем вязкоупругие свойства ПВХ-систем. При этом скорость распространения продольной волны в материале определяли как [17]:

$$v_l = \frac{v_s \zeta}{\zeta \pm \Delta\tau v_s}, \tag{31}$$

а скорость распространения сдвиговой волны – методом вращающейся пластины по формуле

$$v_t = \frac{v_s \zeta}{\left(\zeta^2 + \left(\Delta\tau v_s\right)^2 - 2\zeta\Delta\tau v_s \cos\alpha\right)^{1/2}}, \tag{32}$$

где ζ – толщина образца; v_s – скорость ультразвука в испытуемой жидкости (силиконовое масло марки ПФМС-4) при температуре исследования; $\Delta\tau$ – время прохождения ультразвукового сигнала через исследуемый материал, измеренное по маркерным меткам времени; α – угол поворота образца. При известной скорости v_l и соответствующем коэффициенте поглощения α_l действительная E' и мнимая E'' части модуля упругости при продольной деформации равны

$$E' = \rho v_l^2 \frac{1-\alpha_l^2 v_l^2/\omega^2}{\left(1+\alpha_l^2 v_l^2/\omega^2\right)^2}, \tag{33}$$

$$E'' = \frac{\rho v_l^2 2\alpha_l v_l/\omega}{\left(1+\alpha_l^2 v_l^2/\omega^2\right)^2}, \tag{34}$$

$$\alpha_l = \Delta N/\zeta, \tag{35}$$

где ΔN – разность амплитуд сигнала без образца и с образцом, определенная с помощью аттенюатора по шкале, которая предварительно проградуирована в неперах;

$$E = \sqrt{E'^2 + E''^2}, \tag{36}$$

$$\nu = \frac{2-\left(v_l/v_t\right)^2}{2\left[1-\left(v_l/v_t\right)^2\right]}. \tag{37}$$

В табл. 2 приведены результаты экспериментальных исследований вязкоупругих свойств ПВХ-систем (v_l, v_t, E), а также расчетные значения коэффициента Пуассона, ограничивающих частот, величины флуктуационного свободного объема, внутреннего давления материала при отсутствии и наличии ВПМП.

Таблица 2

Результаты исследований комплекса свойств ПВХ-систем

φ, vol.%	0	0.1	0.3	0.5	1	3	5	10
V_l, m/s	2407/2410	2392/2400	2350/2366	2330/2340	2290/2300	2215/2225	2140/2175	1810/2080
V_t, m/s	1070/1065	1065/1058	1059/1050	1050/1040	1040/1024	1051/1027	1040/1040	970/1015
μ, kg/kmol	62.500/62.500	62.637/62.637	62.927/62.927	63.211/63.211	63.924/63.924	66.782/66.782	69.657/69.657	76.933/76.933
ρ, kg/m^3	1382/1381	1389/1386	1395/1392	1397/1393	1399/1395	1427/1420	1449/1440	1508/1495
$V_f \cdot 10^{31}$, m^3	4.604/4.645	4.663/4.720	4.802/4.862	4.942/5.030	5.176/5.331	5.366/5.622	5.827/5.769	8.404/6.737
$f_c \cdot 10^3$	6.135/6.185	6.232/6.294	6.415/6.482	6.582/6.680	6.826/7.011	6.910/7.205	7.305/7.187	9.928/7.890
ν	0.377/0.379	0.376/0.379	0.373/0.377	0.373/0.377	0.370/0.376	0.355/0.365	0.345/0.352	0.299/0.344
$E \cdot 10^{-8}$, Pa	79.822/79.398	79.933/78.520	76.459/76.374	74.439/74.114	73.323/71.455	69.598/70.649	64.701/71.348	46.089/63.699
$P_i \cdot 10^{-8}$, Pa	3.38/3.44	3.40/3.45	3.25/3.38	3.23/3.36	3.20/3.34	2.75/3.10	2.50/2.85	1.75/2.60

Примечание. В числителе приведены данные, полученные в отсутствие ВПМП, в знаменателе – при наличии ВПМП.

Для всех исследованных образцов наблюдается нелинейное уменьшение величины P_i по мере увеличения содержания Fe_3O_4 в ПВХ в случаях как наличия, так и отсутствия действия ВПМП. Однако композит, сформированный в *T–p*-режиме под действием магнитного поля, имеет большее значение величины P_i при φ = const, чем системы, которые не подвергались его влиянию. Наиболее интенсивное уменьшение внутреннего давления ПВХ-систем наблюдается при $0 \le \varphi \le 3.0$ vol.% Fe_30_4. Согласно [10] можно утверждать: в этом случае в системе происходит интенсивное формирование граничного слоя, на что указывает характер изменения величины свободного объема. По мере повышения содержания Fe_3O_4 в системе возрастает величина диполь-дипольного взаимодействия между частицами, в котором принимают участие адсорбированные структурные элементы ПВХ. Адекватность в характере изменения концентрационной зависимости величины $P_i = f(\varphi)$ нарушается при $\varphi \ge 5.0$ vol.% Fe_30_4, а при дальнейшем росте содержания наполнителя в ПВХ-системе ВПМП более интенсивно влияет на величину внутреннего давления. Это обусловлено тем, что под действием поля происходит структурирование фазы наполнителя, повышающее динамическую вязкость системы и понижающее подвижность структурных элементов ПВХ. Характерно, что при φ = 10.0 vol.% Fe_30_4 разность между величинами внутреннего давления в системе, которая сформирована под действием ВПМП и в его отсутствие, достигает максимального значения (табл. 2).

5. Заключение

1. На основе ПВХ как типичного представителя гибкоцепных полимеров получен новый композитный материал, содержащий в качестве высокодисперсного наполнителя магнетит Fe_3O_4.

2. ПВХ-системы в диапазоне 0–10.0 vol.% Fe_30_4 обладают пониженными значениями вязкоупругих свойств, что ставит их в промежуточное положение между жесткими магнитными композитами и магнитореологическими жидкостями.

3. На основании данных о квазиупругих свойствах и структурных изменениях материала определено внутреннее давление ПВХ-систем. Показано, что его величина зависит от напряженности постоянного внешнего магнитного поля и содержания магнетита в композите. В системе ПВХ + 10.0 vol.% Fe_3O_4 при напряженности поля $(1.15–1.16)\cdot 10^6$ A/m обнаружен максимальный относительный рост внутреннего давления, величина которого составляет 148%.

1. *C. Gruttner, S. Rudershausen*, J. Magn. Magn. Mater. **225**, 1 (2001).
2. *D. Szabo, M. Zrinyi*, Int. J. Mod. Phys. **16**, 2616 (2002).
3. *L.V. Nikitin, G.V. Stepanov, L.S. Mironova, A.N. Samus*, J. Magn. Magn. Mater. **258–259**, 468 (2003).

4. *Г.М. Бартенев, С.Я. Френкель*, Физика полимеров, Химия, Ленинград (1990).
5. *П.В. Павлов, А.Ф. Хохлов*, Физика твердого тела, Высшая школа, Москва (1985).
6. *P.P. Phule*, Int. J. Mod. Phys. **13**, 2019 (1999).
7. *Г.С. Кринчик*, Физика магнитных явлений, МГУ, Москва (1985).
8. *Н.В. Воробьева, А.Н. Лачинов, Ф.Ф. Гарифуллина*, Изв. РАН. Сер. физ. **74**, 1419 (2010).
9. *T.M. Simon, F. Retich, M.R. Jolly*, Math. Comp. Modeling **33**, 273 (2011).
10. *Ю.С. Липатов*, Межфазные явления в полимерах, Наукова думка, Киев (1980).
11. *В.С. Егоров*, УФН **180**, 785 (2010).
12. *В.М. Мучник, Б.Е. Фишман*, Электризация грубодисперсных аэрозолей в атмосфере, Гидрометеоиздат, Ленинград (1982).
13. *J.W. Strutt* (Rayleigh), Scientific Papers **200**, № 4, 19 (1903).
14. *А.Ф. Чудновский*, Теплофизические характеристики дисперсных материалов, Физматгиз, Москва (1962).
15. *В.В. Крівцов*, Автореф. дис. на здоб. наук. ст. к. ф.-м. н., ІХВСНАН України, Київ (2007).
16. *Я.Г. Дофман*, Биофизика **7**, 733 (1962).
17. *Б.С. Колупаев*, Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем, С.Я. Френкель (ред.), Вища школа, Львов (1980).
18. *Г.В. Козлов, Д.С. Сандитов*, Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров, Наука, Новосибирск (1994).
19. *В.И. Перекрестов, Ю.А. Косминская*, Металлофиз. новейшие технол. **27**, 267 (2005).
20. *В.В. Клепко, Б.Б. Колупаев, Б.С. Колупаев, Е.В. Лебедев*, Высокомолек. соед. **Б49**, № 1, 139 (2007).
21. *М.А. Бордюк, Б.С. Колупаєв, С.М. Іваніщук*, Фізика конденсованих високомолекулярних систем. Наукові записки РДПІ **6**, 5 (1998).
22. *М.А. Бордюк, Б.С. Колупаєв, С.М. Іваніщук, Ю.С. Ліпатов, В.І. Нікітчук*, Фізика конденсованих високомолекулярних систем. Наукові записки РДПІ **5**, 12 (1998).

В.Б. Демчук, Б.Б. Колупаєв, В.В. Клепко, Є.В. Лєбєдєв

ВПЛИВ ЗОВНІШНЬОГО МАГНІТНОГО ПОЛЯ НА ВНУТРІШНІЙ ТИСК СИСТЕМИ ПВХ–МАГНЕТИТ

У відсутності сегрегації частинок високодисперсного Fe_3O_4 як наповнювача полівінілхлориду (ПВХ) розглянуто структурні магнітні підсистеми, що характеризуються періодичним розподілом магнетиту. Проведено розрахунок величини внутрішнього магнітного поля композиту й характер його розподілу між підсистемами. Показано, що при вмісті Fe_3O_4 в діапазоні $0.1 \le \varphi \le 10.0$ vol.% ПВХ-система, сформована в зовнішньому постійному магнітному полі (ЗПМП), характеризується підвищеним значенням внутрішнього тиску. Результати розрахунків служать основою для отримання полімерних композитів із регульованим комплексом властивостей.

Ключові слова: магнетит, намагніченість, тепловий тиск

V.B. Demchuk, B.B. Kolupaev, V.V. Klepko, E.V. Lebedev

EFFECT OF EXTERNAL MAGNETIC FIELD ON INTRINSIC PRESSURE OF PVC MAGNETITE SYSTEM

Structure magnetic subsystems characterized by periodic distribution of magnetite are considered in the absence of the segregation of particles of the Fe_3O_4 fine *powder used as the* polyvinylchloride (PVC) filler. The calculation of the magnitude of the composite inner magnetic field and the magnetic field distribution among subsystems is performed. It is shown that if the volume fraction of Fe_3O_4 is in the range of $0.1 \leq \varphi \leq 10.0$ vol.%, then PVC system formed in the constant external magnetic field (CEMF) is characterized by enhanced value of the intrinsic pressure. The results of calculations form the basis of obtaining of polymer composites with a regulated set of properties.

Keywords: magnetite, magnetization, thermal pressure

Fig. 1. The model for magnetic field evaluation in the polymer system with a finite number of ferrite filler layers. The regions where the potential of the magnetic field is calculated are numerated with digits

Fig. 2. The dependence of the magnetic field induction B_i on the distance d to the particle of the filler along lines *1* (*a*) and *2* (*б*) for PVC systems. The vector of intensity of the magnetic field is directed along the z axis; $\mu = 70$. The curve numeration corresponds to the numeration of specimens in Table 1

PACS: 81.40.Pq, 64.60.My

Н.Б. Эфрос[1], Л.Г. Коршунов[2], Б.М. Эфрос[1], А.А. Давиденко[1], В.Н. Варюхин[1]

КОНТАКТНАЯ ПРОЧНОСТЬ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ПОВЕРХНОСТЕЙ ТРЕНИЯ ВЫСОКОАЗОТИСТЫХ АУСТЕНИТНЫХ СПЛАВОВ

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

[2]Институт физики металлов УрО РАН
ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620041, Россия

Статья поступила в редакцию 12 марта 2012 года

Исследовано влияние концентрации азота на трибологические свойства аустенитных сплавов. Показано, что азотсодержащие γ-сплавы характеризуются более низкими коэффициентами трения K и повышенными значениями абразивной износостойкости ε при фрикционном нагружении. Рассмотрены структурные механизмы, объясняющие полученные результаты.

Ключевые слова: высокоазотистые аустенитные сплавы, адгезионное и абразивное изнашивание, трибологические свойства

Введение

Азотсодержащие аустенитные сплавы благодаря хорошему уровню механических и служебных свойств (высокому уровню прочности, пластичности и вязкости разрушения, повышенной коррозионной стойкости, немагнитности и др.) являются перспективными материалами для использования в различных отраслях промышленности [1,2]. При этом большое значение имеет вопрос износостойкости этих сплавов.

Известно, что фрикционное воздействие может приводить к образованию нанокристаллических структур (НКС) в приповерхностном слое металлических материалов. Формирование данных слоев обусловлено интенсивной пластической деформацией материала, которая осуществляется по ротационному механизму. Например, при трении скольжения металлических материалов в поверхностном (≈ 10 μm) слое образуются ультрадисперсные структуры, которые в значительной степени определяют трибологические свойства этих поверхностей [3–5]. Данные структуры можно отнести к НКС: размер микрофрагментов с большеугловыми границами составляет 0.005–0.1 μm.

© Н.Б. Эфрос, Л.Г. Коршунов, Б.М. Эфрос, А.А. Давиденко, В.Н. Варюхин, 2012

Проведенные эксперименты показывают, что образующиеся в разных материалах НКС трения, при их относительно близких уровнях дисперсности, разориентировки фрагментов и средней плотности дислокаций ($\rho \approx 5\cdot10^{12}$ cm^{-2}), весьма сильно отличаются по своим прочностным и трибологическим свойствам. Поэтому очевидно, что необходимы дальнейшие исследования, направленные на выявление структурных факторов, оказывающих наиболее сильное влияние на трибологические свойства НКС трения.

В настоящее время эффективная прочность и износостойкость поверхности аустенитных сплавов с высоким содержанием азота изучены недостаточно полно. В этой связи данная работа посвящена исследованию трибологических свойств и структурных превращений в хромомарганцевых аустенитных сплавах, легированных до ~ 0.8% азота, в условиях адгезионного и абразивного изнашивания.

Материалы и методика исследования

Объектами исследования служили азотсодержащие γ-сплавы 07Х19А0.7Г10С2 и 08Х18А0.8Г20. Для сопоставления полученных результатов использовали также трибологические характеристики сплавов 05Г10, 05Г20, 03Х11Г13, 05Г40 и 07Х18А0.5Г18, отличающихся фазовым составом, структурой и величиной энергии дефектов упаковки (ЭДУ) [4,5].

Трибологические испытания исследованных сплавов проводили на лабораторных установках в условиях трения скольжения пар сплав–сталь и сплав–абразив. Испытания пар сплав–сталь проводили по схеме палец (сплав)–пластина (сталь 45, HRC = 50) в воздушной среде со скоростью скольжения V_{sl} = 0.07 m/s при нагрузке F = 294 N. Прирост средней (объемной) температуры в зоне трения образца за счет фрикционного нагрева не превышал ~ 20°C. Формирование НКС происходило в поверхностном слое образцов толщиной ≤ 10 μm в условиях преимущественно адгезионного взаимодействия металлических поверхностей. Испытания на абразивное изнашивание осуществляли по отношению к армко-железу при скольжении образца (сплава) по закрепленному абразиву (шлифовальной бумаге).

Методики проведения испытаний и определения прочностных и трибологических свойств описаны в работах [4,5]. Структуру слоев образцов исследованных сплавов изучали с помощью рентгеновского, электронно-микроскопического и металлографического методов анализа.

Результаты эксперимента и их обсуждение

В таблице и на рис. 1–4 приведены значения микротвердости H_μ, сопротивления сдвигу τ, коэффициента трения K, интенсивности адгезионного изнашивания Ih и абразивной износостойкости ε НКС, образующихся на поверхностях трения исследованных сплавов с ОЦК-, ГЦК- и ГПУ-структурами. Видно, что минимальными значениями K (0.25–0.28), Ih ($3\cdot10^{-7}$–$3.5\cdot10^{-7}$) и повышенными значениями ε (1.5–2.2) характеризуются азотсодержащие γ-сплавы: 07Х18А0.5Г18, 07Х19А0.7Г10С2 и 08Х18А0.8Г20, а также ε-сплавы: 05Г20 и 03Х11Г13.

Таблица

Прочностные и трибологические свойства НКС трения исследованных сплавов

Сплав	Фазовый состав	H_μ	τ	K	$Ih \times 10^7$	ε
		MPa				
05Г10	α (ОЦК)-фаза	6300	3450	0.55	20	0.5
05Г20	ε (ГПУ)-фаза	5600	1570	0.28	3	1.5
03Х11Г13		6250	1560	0.25	3.5	1.9
05Г40	γ (ГЦК)-фаза	6650	3000	0.45	6	0.8
07Х18А0.5Г18		8100	4650	0.25	2.1	2.2
07Х19А0.7Г10С2		6700	3100	0.27	5.4	1.9
08Х18А0.8Г20		7250	2400	0.25	4.7	1.8

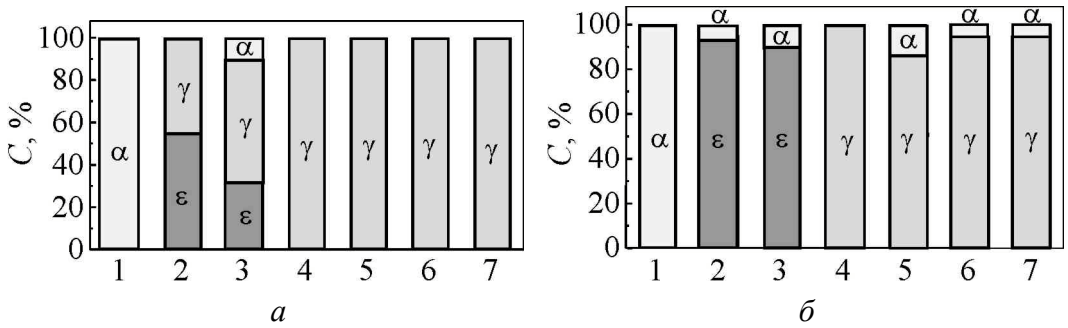


Рис. 1. Фазовый состав исследованных сплавов до (*а*) и после (*б*) обработки трением скольжения (сплав–сталь): *1* – 05Г10, *2* – 05Г20, *3* – 03Х11Г13, *4* – 05Г40, *5* – 07Х18А0.5Г18, *6* – 07Х19А0.7Г10С2, *7* – 08Х18А0.8Г20

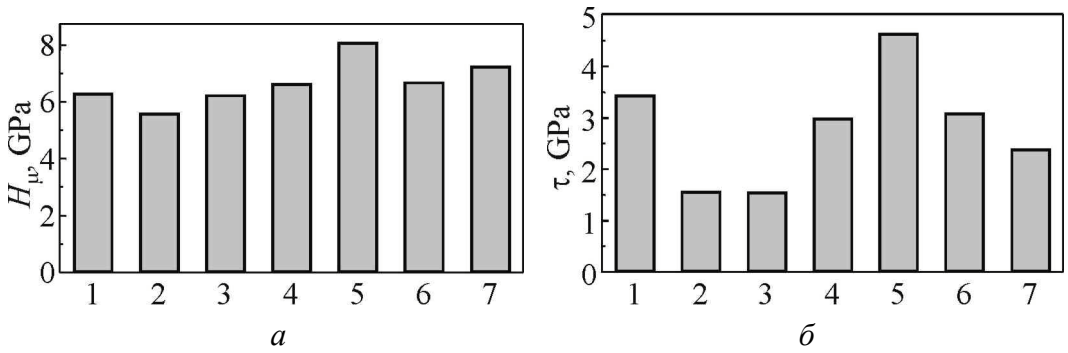


Рис. 2. Микротвердость H_μ (*а*) и сопротивление сдвигу τ (*б*) исследованных сплавов после трения скольжения (сплав–сталь): *1* – 05Г10, *2* – 05Г20, *3* – 03Х11Г13, *4* – 05Г40, *5* – 07Х18А0.5Г18, *6* – 07Х19А0.7Г10С2, *7* – 08Х18А0.8Г20

Рентгеновский фазовый анализ исследованных сплавов показал, что на поверхности трения сплавов 05Г20 и 03Х11Г13 формируется структура ГПУ ε-мартенсита в результате (γ + ε) → ε′-превращения (~ 95% ε-фазы в сплаве 05Г20 и ~ 90% ε-фазы в сплаве 03Х11Г13), а на поверхности трения сплавов 07Х18А0.5Г18, 07Х19А0.7Г10С2 и 08Х18А0.8Г20 – структура ГЦК γ-фазы (содержание α′-фазы < 5%), которые обеспечивают данным сплавам более высокие трибологические свойства. Необходимо отметить, что при одинаковых

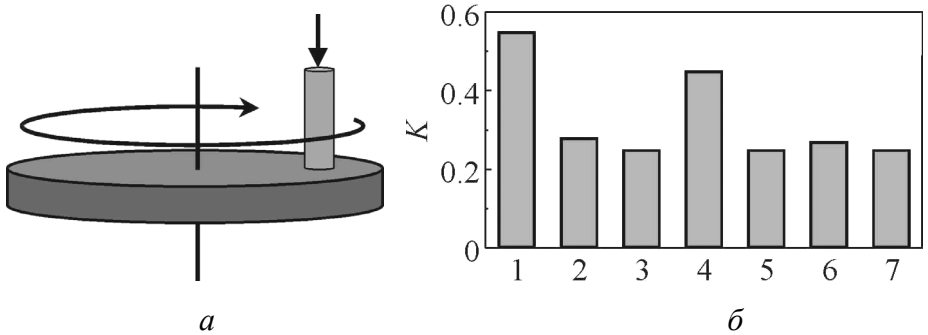


Рис. 3. Схема изнашивания (*а*) и коэффициент трения *K* (*б*) исследованных сплавов после обработки в условиях сухого скольжения (сплав–сталь): *1* – 05Г10, 2 – 05Г20, *3* – 03Х11Г13, *4* – 05Г40, *5* – 07Х18А0.5Г18, *6* – 07Х19А0.7Г10С2, *7* – 08Х18А0.8Г20

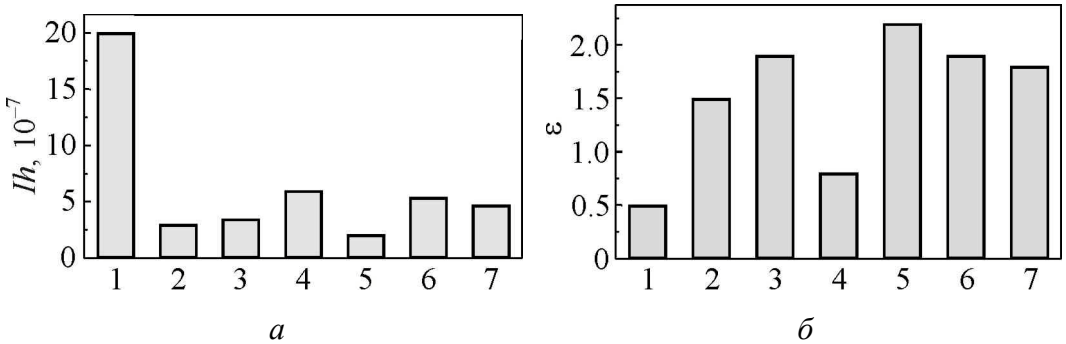


Рис. 4. Интенсивность адгезионного изнашивания (сплав–сталь) *Ih* (*а*) и абразивная изностойкость (сплав–абразив) ε (*б*) исследованных сплавов: *1* – 05Г10, *2* – 05Г20, *3* – 03Х11Г13, *4* – 05Г40, *5* – 07Х18А0.5Г18, *6* – 07Х19А0.7Г10С2, *7* – 08Х18А0.8Г20

условиях деформации величина деформационного наклепа (микротвердость H_μ) ε-фазы, возникающей на поверхности трения сплава 03Х11Г13, заметно выше величины H_μ ε-фазы, образующейся в сплаве 05Г20. Этот факт можно объяснить положительным влиянием хрома на способность ε-мартенсита к деформационному упрочнению [5]. Некоторое уменьшение H_μ в НКС азотсодержащих γ-сплавах с ростом концентрации азота, по-видимому, обусловлено подавлением деформационного $\gamma \to \alpha'$-превращения (величина $C_{\alpha'}$ уменьшается от ~ 15 до ~ 5%).

НКС ОЦК α-сплава 05Г10 и ГЦК γ-сплава 05Г40 обладают более высокими значениями *K* (0.45–0.55), *Ih* ($6\cdot10^{-7}$–$2\cdot10^{-6}$) и более низкими значениями ε (0.5–0.8), несмотря на их преимущество в прочностных характеристиках (H_μ, τ) по отношению к НКС ГПУ ε-сплавов.

НКС ε-фазы имеет примерно такие же трибологические свойства, как и ГПУ α-кобальт в аналогичных условиях трения ($K \approx 0.25$, $Ih \approx 10^{-7}$). Низкий коэффициент трения и повышенное сопротивление адгезионному изнашиванию кобальта объясняют развитием легкого базисного скольжения и формированием в поверхностном слое кобальта текстуры трения, которая характеризуется ориентацией плоскостей базиса $(0001)_\alpha$ параллельно поверхности трения [6].

Электронно-микроскопические исследования показали, что структура сплава 05Г20 после закалки состоит из пересекающихся пластин ε-фазы охлаждения с габитусом $\{111\}_\gamma$ ($C_\varepsilon \approx 55\%$) и остаточной γ-фазы ($C_\gamma \approx 45\%$) (рис. 5). В аустените присутствуют дефекты упаковки, что обусловлено достаточно низкой величиной ЭДУ γ-фазы [7]. Воздействие трения скольжения приводит

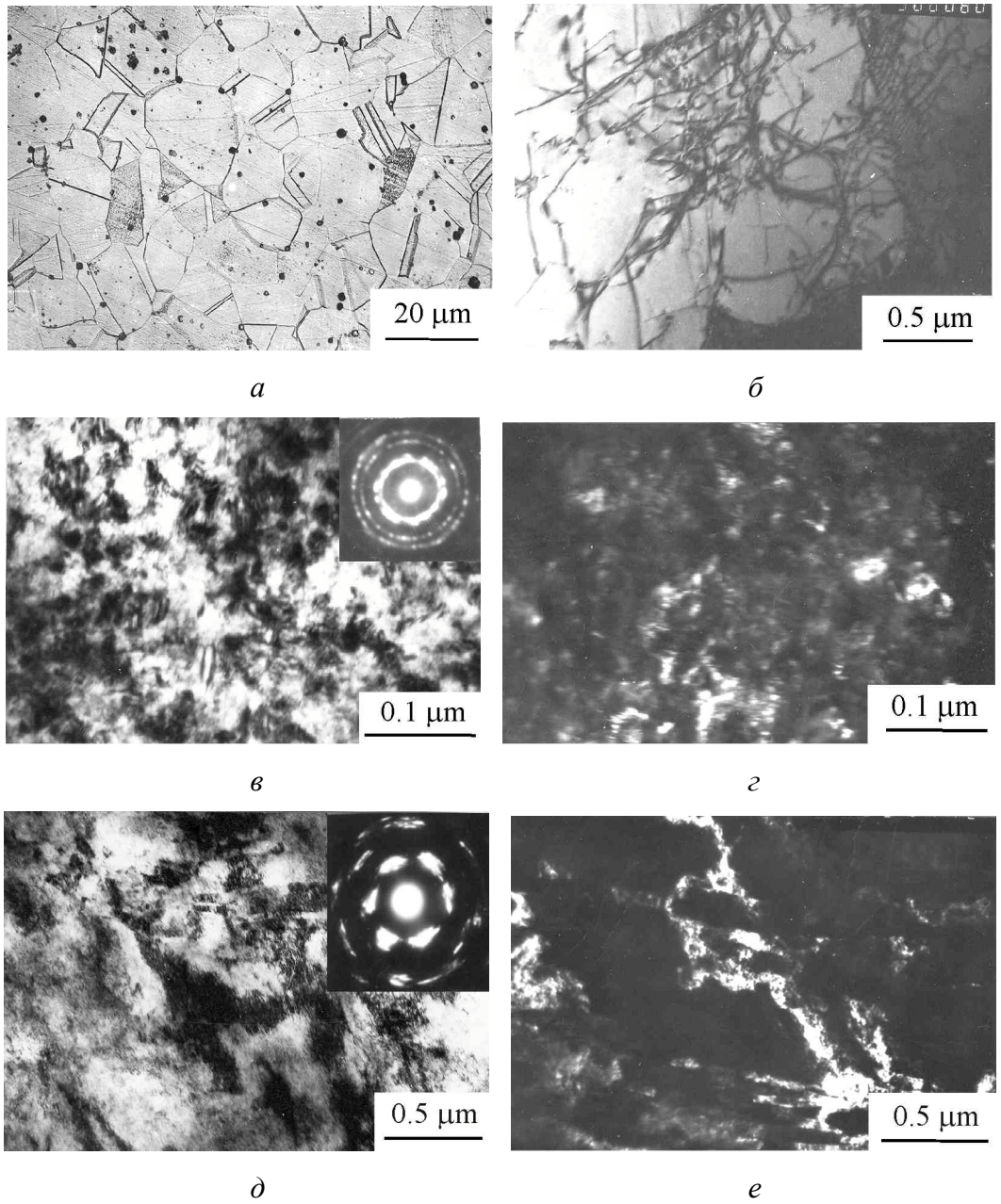


Рис. 5. Структура азотсодержащего γ-сплава 08Х18А0.8Г20 в исходном (закаленном) состоянии (*а*, *б*) и после фрикционного нагружения (*в*–*е*): *в* – светлопольное изображение на расстоянии $h \leq 5$ μm; *г* – темнопольное изображение участка *в* в рефлексе (220) γ-фазы; *д* – светлопольное изображение на расстоянии $h \approx 10$–20 μm; *е* – темнопольное изображение участка *д* в рефлексе (311) γ-фазы

к формированию в поверхностном слое НКС, состоящей в основном из кристаллов ε-фазы размером 0.01–0.1 μm. Кроме ε-фазы, НКС содержит также небольшое количество аустенита. С увеличением расстояния от поверхности трения свыше 10 μm размеры фрагментов НКС существенно возрастают, что обусловлено уменьшением интенсивности пластической деформации по глубине активного слоя образца. На расстоянии ~ 20 μm от поверхности трения кристаллы ε-фазы становятся еще больше и уже имеют вид обычных деформированных пластин, как в случае применения традиционных (менее интенсивных) методов деформации [7].

Из полученных результатов (см. таблицу) видно, что НКС ε-фазы в исследованных сплавах, не имеющая заметной текстуры, обладает примерно столь же высокими трибологическими свойствами, что и текстурованная поверхность кобальта. Это свидетельствует о том, что действие базисного скольжения в нанокристаллах ε-фазы, изоморфной α-кобальту, снижает сопротивление НКС сдвигу в направлении действия внешней тангенциальной силы ($\tau \approx 1600$ MPa). Основываясь на результатах работ [7,8], можно предположить, что базисное скольжение, характеризующееся малым (~ 3) числом систем скольжения, облегчает прохождение дислокаций через тело нанокристаллов к границам и тем самым обусловливает снижение напряжений, необходимых для ротации фрагментов исследуемой структуры под действием внешних контактных сил.

В отличие от НКС γ-сплава 05Г40, НКС азотсодержащих γ-сплавов 07Х18А0.5Г18, 07Х19А0.7Г10С2 и 08Х18А0.8Г20 обладают таким же низким коэффициентом трения K (0.25–0.27), как и НКС ε-сплавов 05Г20 и 03Х11Г13 (см. таблицу).

Электронно-микроскопические исследования показали, что в структуре азотсодержащих γ-сплавов 07Х18А0.5Г18, 07Х19А0.7Г10С2 и 08Х18А0.8Г20 после закалки присутствуют двойники отжига, отдельные дислокации, дислокационные диполи и мультиполи (рис. 5). Наличие дислокационных мультиполей свидетельствует о склонности исследуемого сплава с азотсодержащей γ-фазой к планарному скольжению [9,10]. Воздействие трения скольжения приводит к образованию в поверхностном слое НКС (размер микрофрагментов составляет 0.01–0.1 μm), которая является типичной структурой азотсодержащих γ-сплавов, деформированных сдвигом под давлением [11]. С увеличением расстояния от поверхности трения свыше 10 μm размеры фрагментов НКС азотсодержащих γ-сплавов заметно возрастают.

Полученные результаты свидетельствуют, что одной из основных причин повышения трибологических свойств НКС азотсодержащих γ-сплавов, по-видимому, является подавление поперечного скольжения и, следовательно, активация планарного скольжения в нанокристаллах γ-фазы, что существенно ограничивает число действующих систем скольжения в кристаллах аустенита. В условиях действия ротационного механизма пластичности, вбли-

зи поверхности трения, уменьшение числа систем скольжения в аустените облегчает перемещение дислокаций через тело фрагментов к их границам и, следовательно, снижает сопротивление относительному проскальзыванию микрофрагментов НКС азотсодержащих γ-сплавов.

Таким образом, существенное снижение коэффициента трения K и интенсивности адгезионного изнашивания Ih, а также повышение абразивной износостойкости ε НКС ε-сплавов и НКС азотсодержащих γ-сплавов связано в основном с уменьшением числа систем скольжения в нанокристаллах этих сплавов ($n \to 3$), которое обеспечивает более легкое прохождение дислокаций к границам нанокристаллов. Данные, приведенные в таблице, также показывают, что НКС ε-фазы характеризуются в 3–3.5 раза большей интенсивностью адгезионного изнашивания, чем текстурованная поверхность α-кобальта. Наличие у нанокристаллического материала чрезвычайно сильно развитой системы границ, обладающих избыточной энергией, по-видимому, усиливает адгезионное взаимодействие металлических поверхностей [6].

Выводы

Низкими коэффициентами трения K и повышенными значениями абразивной износостойкости ε обладают НКС азотсодержащих γ-сплавов и НКС ε-сплавов. Развитие в данных сплавах соответственно базисного и планарного скольжения, которые характеризуются меньшим числом систем скольжения, обусловливает снижение сопротивления ротации фрагментов НКС и, следовательно, повышение трибологических свойств.

1. *О.А. Банных, В.М. Блинов*, Дисперсионно-твердеющие немагнитные ванадийсодержащие стали, Металлургия, Москва (1980).
2. *A.S. Domareva, A.A. Dobrikov, B.M. Efros, Y.E. Beygelzimer, V.N. Varyukhin*, High Pressure Research **15**, 221 (1997).
3. *P. Heilman, W.A. Clark, D.A. Rigney*, Acta Met. **31**, 1293 (1983).
4. *Л.Г. Коршунов*, ФММ № 8, 3 (1992).
5. *Б.М. Эфрос, Е.С. Студенок, Л.В. Лоладзе*, Трение и износ **14**, 730 (1993).
6. *Д. Бакли*, Поверхностные явления при адгезии и фрикционном воздействии, Машиностроение, Москва (1986).
7. *Б.М. Эфрос*, ФТВД **8**, № 2, 82 (1998).
8. *Л.Г. Коршунов, Н.Л. Черненко*, ФММ **63**, 319 (1987).
9. *Н.Д. Афанасьев, В.Г. Гаврилюк, В.А. Дузь, В.М. Надутов*, ФММ № 8, 121 (1990).
10. *Б.М. Эфрос*, Металлы № 3, 95 (1999).
11. *В.А. Теплов, В.П. Пилюгин, Г.Г. Талуц*, Металлы № 2, 109 (1992).

Н.Б. Ефрос, Л.Г. Коршунов, Б.М. Ефрос, О.А. Давиденко, В.М. Варюхін

КОНТАКТНА МІЦНІСТЬ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ СТРУКТУР ПОВЕРХОНЬ ТЕРТЯ ВИСОКОАЗОТИСТИХ АУСТЕНІТНИХ СПЛАВІВ

Досліджено вплив концентрації азоту на трибологічні властивості аустенітних сплавів. Показано, що азотовмісні γ-сплави характеризуються більш низькими коефіцієнтами тертя *K* та підвищеними значеннями абразивної зносостійкості ε при фрикційному навантаженні. Розглянуто структурні механізми, що пояснюють отримані результати.

Ключові слова: високоазотисті аустенітні сплави, адгезійне та абразивне зношування, трибологічні властивості

N.B. Efros, L.G. Korshunov, B.M. Efros, A.A. Davidenko, V.N. Varyukhin

LOCAL STRENGTH OF NANOCRYSTAL STRUCTURES OF FRICTION SURFACES OF HIGH-NITROGENOUS AUSTENITIC ALLOYS

The effect of nitrogen concentration on tribological properties of austenitic alloys has been investigated. It is shown that nitrogen-containing γ-alloys are characterized by lower frictional coefficient *K* and increased abrasive wear resistance ε at frictional loading. Structural mechanisms clarifying the obtained results are considered.

Keywords: high-nitrogenous austenitic alloys, adhesive and abrasive wear, tribological properties

Fig. 1. Phase composition of the tested alloys before (*а*) and after (*б*) treatment by sliding friction (alloy–steel): *1* – 05Г10, *2* – 05Г20, *3* – 03Х11Г13, *4* – 05Г40, *5* – 07Х18А0.5Г18, *6* – 07Х19А0.7Г10С2, *7* – 08Х18А0.8Г20

Fig. 2. Microhardness H_μ (*а*) and shear resistance τ (*б*) of the tested alloys after sliding friction (alloy–steel): *1* – 05Г10, *2* – 05Г20, *3* – 03Х11Г13, *4* – 05Г40, *5* – 07Х18А0.5Г18, *6* – 07Х19А0.7Г10С2, *7* – 08Х18А0.8Г20

Fig. 3. The scheme of wear (*а*) and the frictional coefficient *K* (*б*) of the tested alloys after the treatment by dry sliding (alloy–steel): *1* – 05Г10, *2* – 05Г20, *3* – 03Х11Г13, *4* – 05Г40, *5* – 07Х18А0.5Г18, *6* – 07Х19А0.7Г10С2, *7* – 08Х18А0.8Г20

Fig. 4. Intensity of adhesive wear (alloy–steel) *Ih* (*а*) and abrasive wear resistance (alloy–abrasive) ε (*б*) of the tested alloys: *1* – 05Г10, *2* – 05Г20, *3* – 03Х11Г13, *4* – 05Г40, *5* – 07Х18А0.5Г18, *6* – 07Х19А0.7Г10С2, *7* – 08Х18А0.8Г20

Fig. 5. The structure of the nitrogen-containing γ-alloy 08Х18А0.8Г20 in the initial (hardened) state (*а*, *б*) and after frictional loading (*в*–*е*): *в* – bright-field image at the distance $h \leq 5$ μm; *г* – dark-field image of *в* area in reflection of (220) γ-phase; *д* – bright-field image at the distance $h \approx 10$–20 μm; *е* – dark-field image of *д* area in reflection of (311) γ-phase

PACS: 81.20.Sh, 81.40.–z

Ю.В. Возняк

ВЛИЯНИЕ МАРШРУТА ДЕФОРМИРОВАНИЯ НА СВОЙСТВА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА ПОСЛЕ РАВНОКАНАЛЬНОЙ УГЛОВОЙ ЭКСТРУЗИИ

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

Статья поступила в редакцию 6 января 2012 года

На примере политетрафторэтилена (ПТФЭ) рассмотрены возможности различных маршрутов деформирования в случае равноканальной угловой (РКУЭ) и равноканальной многоугловой (РКМУЭ) экструзии для модификации структуры и свойств кристаллизующихся полимеров. Показано, что маршрут А (РКУЭ) обеспечивает высокую, а маршрут С (РКУЭ и РКМУЭ) – низкую анизотропию механических свойств экструдированных полимеров. Маршрут Е (РКМУЭ) по сравнению с маршрутом С позволяет сформировать лучший комплекс физико-механических свойств при меньших значениях накопленной деформации и давления экструзии.

Ключевые слова: равноканальная угловая экструзия, равноканальная многоугловая экструзия, маршрут деформирования, политетрафторэтилен, физико-механические свойства

Введение

Твердофазная структурная модификация полимеров включает множество методов, основанных на пластической деформации, в большинстве случаев направленных на создание высокоориентированного состояния [1]. К их числу относятся одно- или двухосная вытяжка, одноосное сжатие, прокатка, волочение, плоскодеформационное сжатие или прокатка, плунжерная и гидростатическая экструзия и др. [1,2].

Все многообразие методов твердофазной молекулярной ориентации можно разделить на две группы. В первую входят методы, основанные на деформировании полимерной заготовки, сопровождающемся ее формоизменением (вытяжкой). Вторую группу составляют процессы, не связанные с изменением формы и размеров и основанные на интенсивной пластической деформации (ИПД), осуществляемой в условиях простого сдвига. Наиболее известны из них РКУЭ [2,3] и ее модифицированный вариант – РКМУЭ [4]. Особенностью таких методов ИПД является способность создания различ-

© Ю.В. Возняк, 2012

ных маршрутов деформации с целью генерации разнообразных форм молекулярной ориентации. Последнее достигается путем изменения направления ориентации заготовки в течение нескольких циклов экструзии (РКУЭ) или положения деформирующих каналов (РКМУЭ). Процесс РКМУЭ позволяет также реализовывать комбинации различных маршрутов деформирования в течение одного цикла обработки.

В настоящей работе на примере ПТФЭ рассмотрены возможности различных маршрутов деформирования в случае РКУЭ и РКМУЭ для управления свойствами кристаллизующихся полимеров.

Результаты и их обсуждение

В случае РКУЭ кристаллизующихся полимеров исследовано влияние двух маршрутов деформирования: маршрута *A* (когда ориентация заготовки остается неизменной при каждом проходе) и *C* (когда после каждого цикла экструзии заготовка поворачивается вокруг своей продольной оси на 180°). Согласно данным [5–15] деформирование по маршруту *A* обусловливает переход от исходной сферолитной к микро- и макрофибриллярной структурам, ориентированным вдоль направления сдвига. Степень ориентации определяется величиной накопленной деформации (числом проходов через пересекающиеся каналы). Деформирование по маршруту *C* при каждом четном цикле экструзии приводит к разориентации макрофибрилл относительно направления сдвига, которая сопровождается их утолщением и частичным восстановлением сферолитной структуры. Формирование таких структур обеспечивает, в частности, в случае маршрута *A* ярко выраженную анизотропию механических свойств, измеренных в различных направлениях по отношению к оси экструдата, в случае маршрута *C* – более сбалансированные механические свойства, т.е. их различие в продольном и поперечном направлениях экструдатов менее выражено.

Однако следует отметить, что достигнутый в этих работах прирост свойств экструдатов незначителен. Указанное обстоятельство связано с тем, что процесс РКУЭ выполнялся без нагрева заготовки или при температуре, которая далека от оптимальной. Для кристаллизующихся полимеров оптимальная температура экструзии T_e определяется из соотношения $T_e = (0.75 \pm \pm 0.15)\ T_m$ (T_m – температура плавления полимера) [2]. Экструзия при меньших температурах приводит к превалированию процессов механической деструкции полимерных цепей над процессами ориентационного упрочнения в силу ограниченной молекулярной подвижности. В то же время осуществление многопроходной РКУЭ при повышенных температурах, обеспечивая большую величину накопленной деформации, тем не менее делает процесс малоэффективным из-за релаксации напряжений, происходящей при остывании и последующем нагреве деформированного полимера.

При РКМУЭ (рис. 1,*a*) вследствие знакопеременного характера деформации реализуется напряженно-деформированное состояние материала, соот-

ветствующее деформации по маршруту *C* (рис. 1,*б*) или комбинации различных маршрутов деформирования в течение одного цикла процесса. В настоящей работе рассмотрен случай, когда плоскости сдвига располагаются под углом ±45° к оси экструзии и нормали к ней, а также в плоскостях, перпендикулярных оси экструзии (назван маршрутом *E*, рис. 1,*в*).

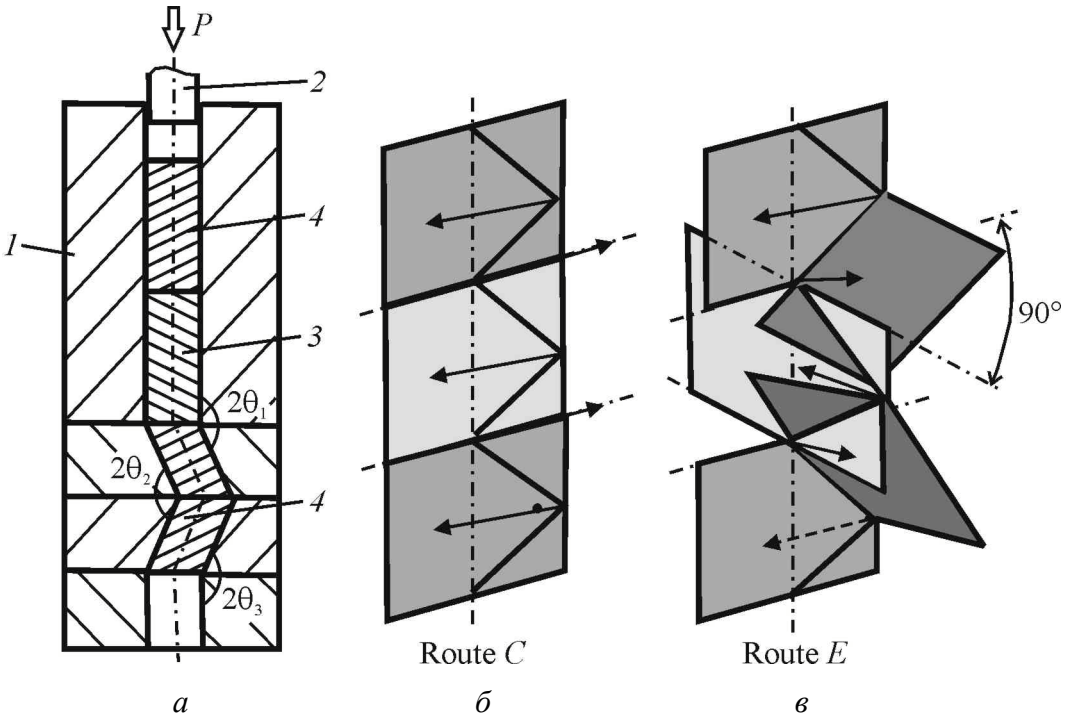


Рис. 1. Процесс РКМУЭ: *а* – схема процесса (*1* – матрица, *2* – пуансон, *3* – полимерная заготовка, *4* – фальш-заготовка); *б* – маршрут *C* (плоскости деформирующих каналов параллельны); *в* – маршрут *E* (плоскости деформирующих каналов расположены под разными углами). Стрелками показаны направления сдвига

В табл. 1 приведены средние значения микротвердости в продольном $\bar{H}^{\parallel}$ и поперечном $\bar{H}^{\perp}$ сечениях экструдатов, величина анизотропии микротвердости $\Delta H = 1 - \frac{\bar{H}^{\perp}}{\bar{H}^{\parallel}}$, характеризующая разницу в прочностных свойствах в продольном и поперечном сечениях экструдатов, а также дисперсия микротведости в поперечном сечении $D_H = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)}\sum_{i=1}^{n}(\bar{H} - H_i)^2}$ (n – количество измерений, H_i – результат отдельно взятого измерения величины микротвердости, $\bar{H}$ – среднее значение микротвердости) для исходных образцов ПТФЭ (P.T.F.E., QUADRANT) и экструдатов, полученных при реализации процесса РКМУЭ, включающего различные маршруты деформирования. Температура экструзии составляла 498 K, скорость экструзии – 0.6 mm/s, интенсивность деформации $\Delta\Gamma_1$ = 0.83, что соответствовало оптимальным условиям процесса [16].

Таблица 1

Влияние РКМУЭ на микротвердость ПТФЭ

Маршрут деформирования	ε	P_m	$\bar{H}^{\perp}$	$\bar{H}^{\parallel}$	ΔH	D_H
		MPa				
Исходное состояние	0	–	40	41	0.02	0.28
Маршрут *C*	4.4	330	55	65	0.15	0.50
	6.7	342	60	70	0.14	0.50
	9.1	354	61	70	0.13	0.46
	11.4	356	64	74	0.14	0.42
Маршрут *E*	4.4	325	70	78	0.10	0.40
	6.7	334	77	85	0.09	0.40
	9.1	345	80	87	0.08	0.38
	11.4	354	84	90	0.07	0.35

Согласно [17] рост микротвердости кристаллизующихся полимеров связан с повышением их степени кристалличности и/или формированием ориентационного порядка. Последнее обусловливает также появление анизотропии микротвердости ΔH. В случае РКМУЭ величина ΔH уменьшается с ростом накопленной деформации ε, что обусловлено знакопеременным характером деформации при РКМУЭ, формирующей в экструдате преимущественно микроскопическую молекулярную ориентацию [16]. Использование маршрута *E* по сравнению с маршрутом *C* обеспечивает более высокие абсолютные значения микротвердости и меньшую величину ее анизотропии при одинаковой накопленной деформации. Одновременно достигается более однородное распределение микротвердости по поперечному сечению экструдатов.

Следует отметить также, что больший упрочняющий эффект в случае маршрута *E* достигается при меньших значениях максимального давления экструзии P_m (табл. 1). Отличие в абсолютных значениях P_m в случае различных маршрутов деформирования может быть связано с реализацией эффекта Баушингера [18], состоящего в понижении сопротивления пластической деформации при перемене знака нагружения и обусловленного наличием остаточных напряжений, которые, складываясь с рабочим напряжением при изменении знака нагрузки, вызывают его понижение. При этом эффект значительно ослабляется при многократных циклических нагружениях. Так как в случае маршрута *C* знакопеременная деформация происходит в одной плоскости, то при одинаковой степени деформации ослабление эффекта Баушингера будет больше, чем в случае маршрута *E*, реализующего знакопеременную деформацию в различных плоскостях.

Наряду с повышением микротвердости РКМУЭ обеспечивает значительное увеличение плотности ρ, упругих и прочностных характеристик ПТФЭ: модуля упругости *E*, предела текучести σ_y, разрушающего напряжения σ_b, измеренных при растяжении образцов, вырезанных вдоль направления экструзии (табл. 2). Пластичность (деформация текучести ε_y и деформация раз-

рушения ε_b) при этом несколько снижается. Наилучшее сочетание упругих, прочностных и пластических характеристик имеет место для маршрута *E*. По сравнению с маршрутом *C* лучший комплекс деформационно-прочностных характеристик достигается при меньших значениях ε. Поведение плотности экструдатов ρ коррелирует с изменением прочностных характеристик. Максимальный ее рост достигается в случае маршрута *E*. У экструдатов отмечаются также повышенные по сравнению с недеформированным полимером значения степени кристалличности χ_c^ρ, рассчитанные по данным измерения плотности. Наибольшую величину они имеют при реализации маршрута *E* (табл. 2).

Таблица 2

Влияние РКМУЭ на физико-механические свойства и степень кристалличности ПТФЭ

Маршрут деформирования	ε	ρ, g/cm^3	*E*	σ_y	σ_b	ε_y	ε_b	χ_c^ρ
			MPa			%		
Исходное состояние	–	2.168	415	27	28	27.0	380	0.48
Маршрут *C*	4.4	2.172	560	39	42	25.5	325	0.49
	6.7	2.172	640	45	49	25.0	320	0.49
	9.1	2.172	715	52	56	25.0	320	0.49
	11.4	2.173	830	58	60	25.2	317	0.49
Маршрут *E*	4.4	2.175	670	50	53	25.8	340	0.50
	6.7	2.176	940	65	68	25.3	340	0.50
	9.1	2.179	1100	76	79	25.4	344	0.51
	11.4	2.180	1180	85	88	25.4	346	0.51

Таким образом, в случае кристаллизующихся полимеров существенное значение для улучшения комплекса свойств имеют не только температура, скорость экструзии, интенсивность деформации и величина накопленной деформации, но и маршрут процесса. Из исследованных маршрутов предпочтительнее маршрут *E*, обеспечивающий наиболее высокий уровень физико-механических характеристик.

Выводы

Эффективность процессов РКУЭ и РКМУЭ кристаллизующихся полимеров в значительной степени определяется выбранным маршрутом деформирования (т.е. направлением простого сдвига). В случае РКМУЭ реализация маршрута *E* по сравнению с маршрутом *C* позволяет достигать более высоких значений плотности, жесткости и прочности ПТФЭ, сохраняя на высоком уровне его пластические характеристики и обеспечивая при этом меньшую анизотропию свойств в продольном и поперечном направлениях. Наблюдаемые эффекты связаны с формированием ориентационного порядка, увеличением степени кристалличности и уменьшением дефектности структуры экструдатов.

Работа выполнена при поддержке гранта НАН Украины для молодых ученых № 100.

1. *I.M. Ward, P.D. Coates, M.M. Dumoulin*, Solid phase processing of polymers, Hanser Gardner, Munich (2000).
2. *В.А. Белошенко, Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин*, Твердофазная экструзия полимеров, Наукова думка, Киев (2008).
3. *V.M. Segal*, Mater. Sci. Eng. **A271**, 322 (1999).
4. *Y.E. Beygelzimer, V.A. Beloshenko*, in: Encyclopedia of polymer science and technology, J.I. Kroschwitz (ed.), Hoboken, Wiley (2004).
5. *Z.-Y. Xia, H.-J. Sue, T.P. Rieker*, Macromolecules **33**, 8746 (2000).
6. *Z. Xia, T. Hartwig, H.-J. Sue*, J. Macromol. Sci. **B43**, 385 (2004).
7. *J. Ma, G.P. Simon, G.H. Edward*, Macromolecules **41**, 409 (2008).
8. *T. Wang, S. Tang, J. Chen*, J. Appl. Polym. Sci. **122**, 2146 (2011).
9. *H.-J. Sue, C.K.-Y. Li*, J. Mater. Sci. Lett. **17**, 853 (1998).
10. *H.J. Sue, H. Dilan, C.K.-Y. Li*, Polym. Eng. Sci. **39**, 2505 (1999).
11. *B. Campbell, G. Edward*, Plast. Rubb. Comp. **28**, 467 (1999).
12. *C.K.-Y. Li, Z.Y. Xia, H.J. Sue*, Polymer **41**, 6285 (2000).
13. *Z. Xia, H.-J. Sue, A.J. Hsieh, J.W.-L. Huang*, J. Polym. Sci. **B39**, 1394 (2001).
14. *J.I. Weon, T.S. Creasy, H.-J. Sue, A.J. Hsieh*, Polym. Eng. Sci. **45**, 314 (2005).
15. *T.S. Creasy, Y.S. Kang*, J. Mater. Process. Technol. **160**, 90 (2005).
16. *V.A. Beloshenko, V.N. Varyukhin, A.V. Voznyak, Yu.V. Voznyak*, Polym. Eng. Sci. **50**, 1000 (2010).
17. *F.J. Baltá-Calleja*, in: Structure development during polymer processing, A.M. Cunha, S. Fakirov (eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2000), p. 145–162.
18. *B.K. Chun, J.T. Jinn, J.K. Lee*, Int. J. Plasticity **18**, 571 (2002).

Ю.В. Возняк

ВЛИВ МАРШРУТА ДЕФОРМУВАННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІТЕТРАФТОРЕТИЛЕНУ ПІСЛЯ РІВНОКАНАЛЬНОЇ КУТОВОЇ ЕКСТРУЗІЇ

На прикладі політетрафторетилену (ПТФЕ) розглянуто можливості різних маршрутів деформування у разі рівноканальної кутової (РККЕ) і рівноканальної багатокутової (РКБКЕ) екструзії для модифікації структури й властивостей полімерів, які кристалізуються. Показано, що маршрут *A* (РККЕ) забезпечує високу, а маршрут *C* (РККЕ і РКБКЕ) – низьку анізотропію механічних властивостей екструдованих полімерів. Маршрут *E* (РКБКЕ) порівняно з маршрутом *C* дозволяє формувати кращий комплекс фізико-механічних властивостей за менших значень накопиченої деформації та тиску екструзії.

Ключові слова: рівноканальна кутова екструзія, рівноканальна багатокутова екструзія, політетрафторетилен, маршрут деформування, фізико-механічні властивості

Yu.V. Voznyak

EFFECT OF THE DEFORMATION ROUTE ON THE PROPERTIES OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE AFTER EQUAL CHANNEL ANGULAR EXTRUSION

In the case of polytetrafluoroethylene (PTFE), the abilities of different routes of deformation to modify the structure and properties of semicrystalline polymers in the course of equal-channel angular (ECAE) and equal-channel multiple-angular (ECMAE) extrusion have been studied. It is shown that the route *A* (ECAE) provides high anisotropy of mechanical properties of extruded polymers and the route *C* (ECAE and ECMAE) demonstrates low degree of anisotropy. Route *E* (ECMAE) compared with the route *C* allows creation of better set of physical and mechanical properties at lower values of accumulated strain and extrusion pressure.

Keywords: equal-channel angular extrusion, equal-channel multiple-angular extrusion, deformation route, polytetrafluoroethylene, physical and mechanical properties

Fig. 1. ECMAE process: *а* – the scheme of the process (*1* – die, *2* – punch, *3* – polymeric billet, *4* – sacrified billets); *б* – *C* route (the planes of deforming channels are parallel); *в* – *E* route (the planes of deforming channels are positioned at varied angles). Shear directions are marked by arrows

PACS: 75.50.Bb, 65.40.De, 81.40.Vw, 81.40.Ef

В.М. Надутов[1], Д.Л. Ващук[1], П.Ю. Волосевич[1], В.А. Белошенко[2], В.З. Спусканюк[2], А.А. Давиденко[2]

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ИНВАРНОГО ГЦК-СПЛАВА Fe–35% Ni ПОСЛЕ КОМБИНИРОВАННОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ГИДРОЭКСТРУЗИЕЙ И ВОЛОЧЕНИЕМ

[1]Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины
б. Акад. Вернадского, 36, г. Киев, 03680, Украина

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

Статья поступила в редакцию 28 апреля 2012 года

С использованием просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновского, дилато- и дюрометрического анализов исследовано влияние комбинированной пластической деформации инварного сплава Fe–35% Ni методами гидроэкструзии (ГЭ) до $\varepsilon = 3.47$ и последующего волочения до $\varepsilon = 4.69$ на его структуру, инварные и механические свойства. Показано, что в случае комбинированной пластической деформации происходит более высокая степень организации границ субструктурных элементов с размерами до 1 μm как в поперечном, так и продольном к направлению обжатия сечении при наличии внутри них более дисперсных (до 100 nm) формирований сотообразного вида с незначительной (менее 1°) разориентировкой между соседями. Это в комплексе, очевидно, обеспечивает более высокий уровень микронапряжений относительно образцов после ГЭ. Установлено, что комбинированная пластическая деформация по сравнению с состоянием сплава после ГЭ ведет к снижению его термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) в интервале 225–325 K вплоть до отрицательных значений ($\alpha_{min} = -0.66\cdot10^{-6}$ K^{-1} при 273 K) в продольном к деформации направлении при одновременном его упрочнении на 20–30%.

Ключевые слова: инвар, гидроэкструзия, волочение, структура, термическое расширение, микронапряжения, твердость

Введение

Упрочнение железоникелевых сплавов без потерь их инварных свойств является важной и актуальной задачей физиков и материаловедов, поскольку применение этих сплавов в современных конструкциях, работающих в условиях растущих статических или динамических нагрузок, требует постоянного повышения механических свойств. Решение данной задачи позволит

© В.М. Надутов, Д.Л. Ващук, П.Ю. Волосевич, В.А. Белошенко, В.З. Спусканюк, А.А. Давиденко, 2012

расширить не только область применения инварных сплавов, но и углубить наши представления о природе самого эффекта.

В настоящее время особенности эволюции структуры во взаимосвязи с инварными свойствами сплава Fe–35% Ni изучались, как правило, при использовании разных, но одноименных схем интенсивной пластической деформации (в том числе прокатки, равноканального углового прессования и ГЭ) [1–9]. Вместе с тем вопрос о том, как будет влиять деформация на комплекс свойств инвара не только в условиях реализации одной силовой схемы обработки, но и при ее усложнении путем последовательной комбинации с другими схемами в литературе не рассматривался, хотя получение более прочных структурных состояний при таком подходе является перспективным. Сказанное послужило основанием для настоящей работы, в которой пластическая деформация представлена комбинацией ГЭ и волочения, тем более, что каждый из способов с успехом применяется на практике для изготовления упрочненных стержневых или проволочных металлических изделий.

Материал и методика исследований

Исследование выполнено на промышленном инварном сплаве состава Fe–35% Ni (0.07% Cu, 0.03% Co, 0.49% Mn, 0.032% C). Для деформации ГЭ использовали исходные образцы цилиндрической формы с диаметром 21 mm при длине 100 mm, которые перед обработкой подвергали закалке от 1100°C (выдержка 0.5 h) в масле. Комбинированной пластической деформации достигали путем последовательного применения ГЭ и волочения. В качестве исходной после ГЭ была выбрана деформация со степенью ε = 3.47, которая достигалась в результате многократных проходов через экструдер. Ее величину определяли из выражения $\varepsilon=2\ln\frac{d_0}{d}$, где d_0 и d – диаметры образца соответственно до и после экструзии. Ограничение по степени деформации при ГЭ значением ε = 3.47 обусловлено тем обстоятельством, что процесс формирования субструктурных границ на фоне повышения механических свойств инвара при понижении ТКЛР практически завершается в интервале деформаций 2.2–3.47. Это было установлено при дилатометрических и электронно-микроскопических исследованиях на просвет тонких фольг [2].

Комбинированная деформация с суммарной степенью ε = 4.69 реализована путем последующего волочения предварительно экструдированных образцов. Особенности формирования их микроструктур как до, так и после волочения изучали с помощью оптической и просвечивающей электронной микроскопии тонких фольг, вырезанных в поперечном и продольном сечениях. Финишную полировку фольг для исследования ТЭМ проводили методом Болмана в электролите состава: 75 g хромового ангидрида, 130 ml ледяной уксусной кислоты и 20 ml воды при напряжении 90 V и силе тока 0.5–1.5 A. Кроме этого, в работе использовали методы рентгеноструктурного и дилатометрического анализов, а также измерения твердости и микро-

твердости, которые проводили в перпендикулярном и продольном сечениях относительно направления деформации.

Уровень упругих микронапряжений η, а также размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) D рассчитывали на основании описания ширины дифракционных линий (111), (200), (311) и (222) с использованием выражения Вильямсона–Холла [10], $\beta = \frac{k\lambda}{D\cos\theta} + \eta \mathrm{tg}\theta$ (где β – ширина рентгеновской линии на половине ее высоты за вычетом инструментальной составляющей[1]; k = 0,94; λ – длина волны рентгеновского излучения, λ_{Co} = = 1.79021 Å; θ – угол рассеяния). Все дифрактограммы были сняты при одинаковой экспозиции с шагом 0.05 °/2 s.

Результаты и их обсуждение

Рентгеновским методом установлено, что сплав Fe–35% Ni после гомогенизации при 1373 K и закалки имел аустенитную структуру с ГЦК-решеткой, которая не менялась с деформацией (рис. 1). Анализ рентгенограмм инвара, снятых с поверхностей образцов, перпендикулярных направлению деформации, показал, что после ГЭ с ε = 3.47 и комбинированной обработки (ГЭ + волочение) с суммарной степенью деформации 4.69 фазовый состав сплава не изменяется (рис. 1,*б*,*в*), однако наблюдается существенное уширение и снижение интенсивности отдельных дифракционных пиков. Так, для линий 111γ и 200γ эффект подобного снижения существенно увеличивается. При этом пик 220γ, присутствующий в исходном состоянии, очень слабо выражен или отсутствует вообще как после ГЭ, так и после ее комбинации с волочением. Как правило, подобная особенность имеет место при наличии текстуры. Линии 311γ

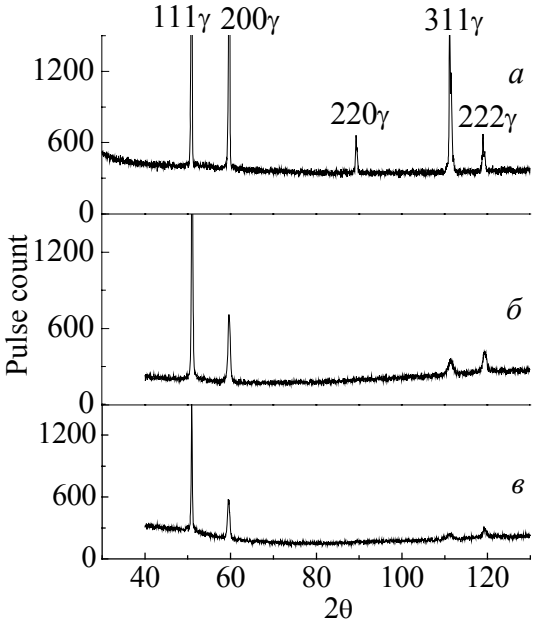
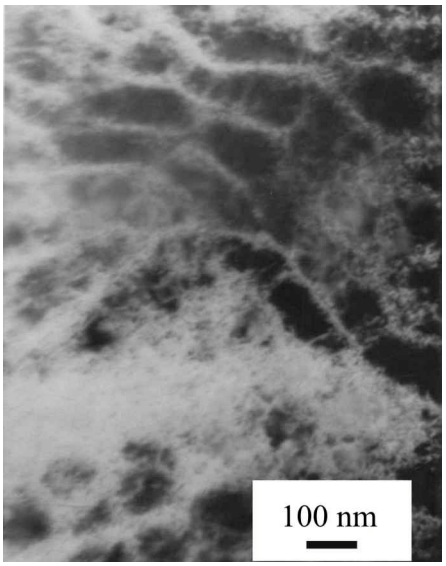


Рис. 1. Дифрактограммы сплава Fe–35% Ni в состоянии: *а* – исходном – после гомогенизационного отжига при 1100°C и последующей закалки; *б* – ГЭ с ε = 3.47; *в* – комбинированной деформации с суммарным обжатием ε = 4.69

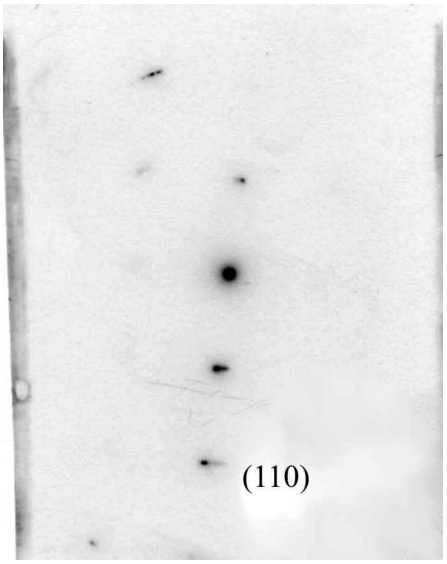
[1] Инструментальная составляющая найдена методом Ритвелда [11], для чего снимали дифрактограмму гексаборида лантана LaB_6 и находили угловую зависимость β(2θ), которую аппроксимировали функцией $\beta(2\theta) = \sqrt{u\mathrm{tg}^2\theta + v\mathrm{tg}\theta + w}$, где u, v, w – параметры подгонки.

и 222γ в состоянии после гидроэкструзии уменьшают свою интенсивность и увеличивают ширину при растущем уровне фона, особенно после комбинированной пластической деформации.

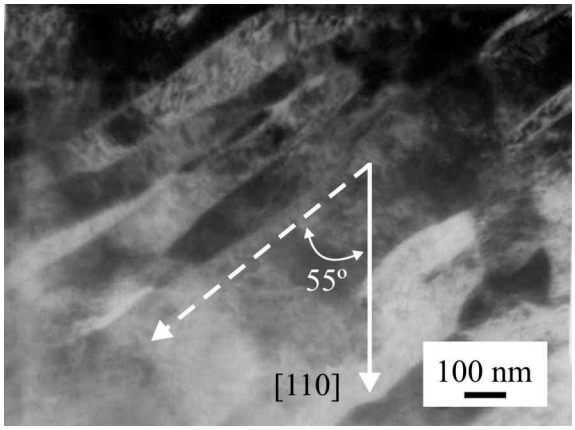
Результаты электронно-микроскопических исследований структуры образцов инвара после ГЭ с ε = 3.47 в поперечном и продольном сечениях относительно направления деформации приведены на рис. 2, 3. Их анализ свидетельствует о том, что размерные параметры наименьших элементов субструктуры в поперечном сечении лежат в интервале 50–150 nm при азимутальных разориентировках между соседями менее одного градуса. Более крупные (1–3 μm) формирования объединяют группы мелких и имеют различные ориентировки. При этом наряду с ячейками, имеющими слегка вытянутую форму с дислокационным характером границ (рис. 2,*а*), наблюдаются и менее равноосные структурные формирования с более четкими границами, как правило, удлиненные в одном из направлений, лежащем под углом 55° к направлению типа [110] (рис. 2,*в*).



а

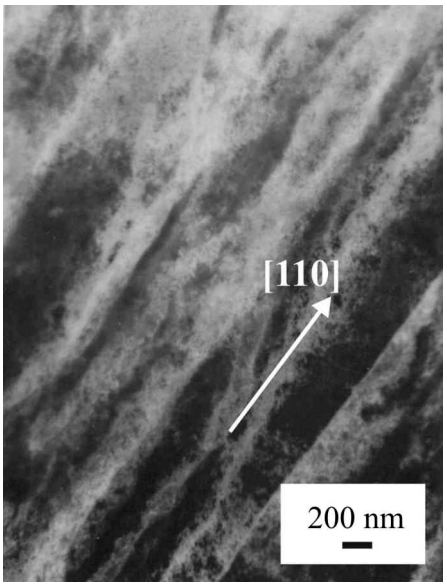


б

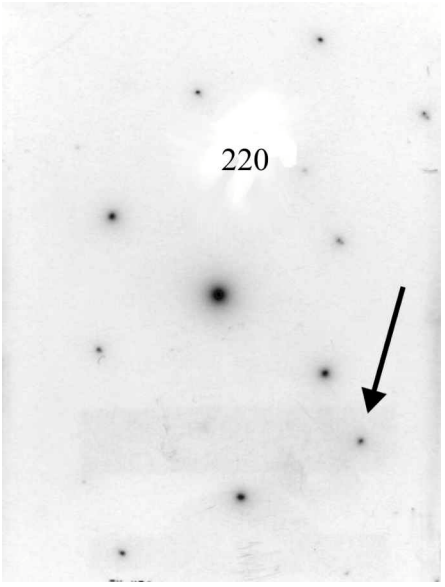


в

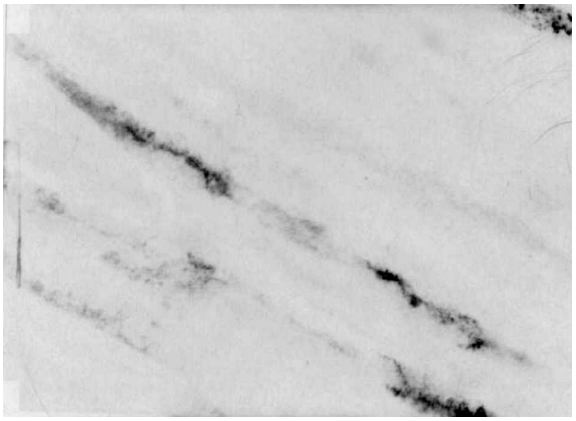
Рис. 2. Микроструктуры поперечного сечения образца из сплава Fe–35% Ni после ГЭ с ε = 3.47 (*а*, *в*) и электронограмма (*б*) с приведенного на *а* участка



а



б



в

Рис. 3. Микроструктура сплава Fe–35% Ni в плоскости образца, коллинеарной направлению пластической деформации до ε = 3.47 методом ГЭ (*а*), электронограмма (*б*) и темнопольное изображение (*в*), полученное в рефлексе, обозначенном на электронограмме стрелкой

В подобной ситуации можно предположить две возможности возникновения таких границ в результате процесса двойникования, предполагающего их образование параллельно направлению [110] или под углом 55° к нему. В нашем случае реализуются, очевидно, оба варианта. На наличие сдвойникованных структурных образований при исследовании на просвет тонких фольг поперечных сечений образцов указывает и анализ электронограмм, полученных с площади не менее 16 μm^2. Он свидетельствует о размножении ориентировок, формирующих в результате релаксационных явлений кольцо отражений 220 (рис. 2,*б*,*д*) от нескольких ориентировок типа (111), развернутых вокруг оси с направлением типа [111] на углы от 8 до 25°. Подобное возможно при условии, что пластическая деформация при ГЭ реализуется двойникованием в плоскостях типа (111) с осью зоны указанного направления.

Изучение особенностей формирования структуры в продольном сечении (рис. 3) свидетельствует о том, что она практически по всему сечению образца представлена вытянутыми в направлении экструдирования элементами. Их попереч-

ные размеры лежат в интервале 250–600 nm при достаточно высокой плотности дислокаций, фрагментирующей внутренние объемы на слаборазориентированные элементы субструктуры с диаметрами 45–120 nm. Анализ электронограмм от приведенных участков указывает на то, что направление их вытянутости соответствует направлению типа [110], свидетельствуя о формировании текстуры.

Таким образом, полученные результаты, в отличие от имеющихся литературных данных [5], указывают на то, что двойникование в инварах на Fe–Ni-основе происходит не только при низкотемпературной прокатке, но и в результате ГЭ.

Результаты исследований влияния комбинированной пластической деформации на особенности формирования структуры в перпендикулярном и продольном сечениях образцов приведены на рис. 4 и 5. При этом установлено,

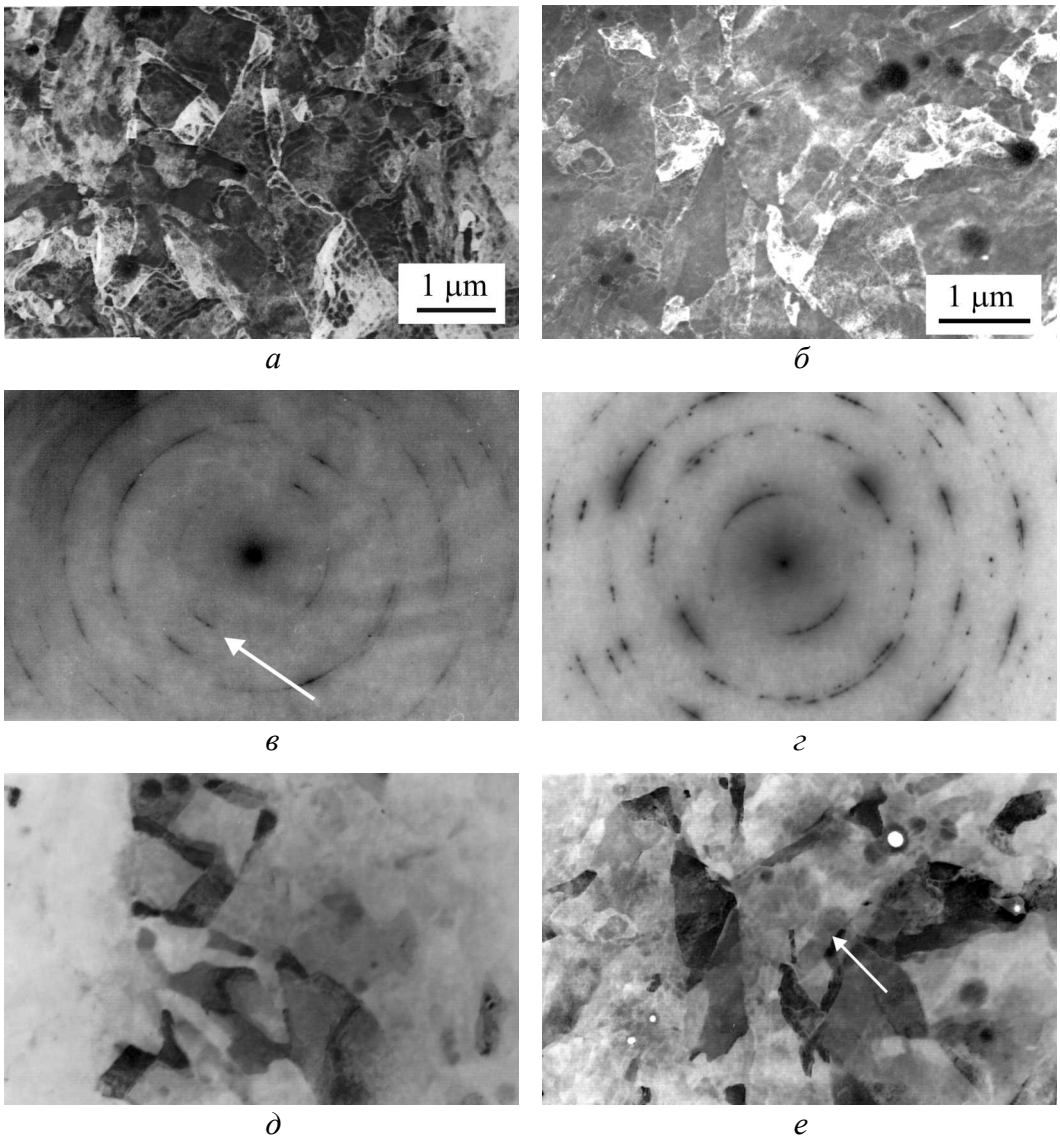
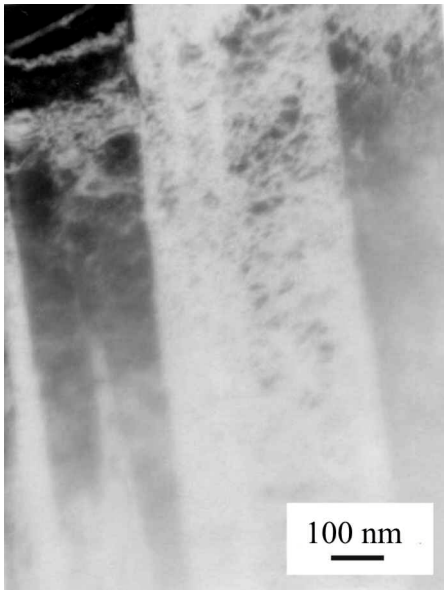
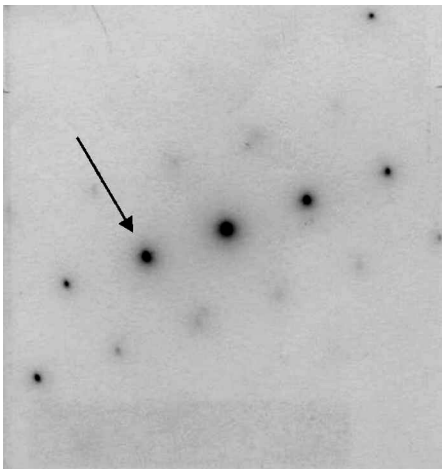


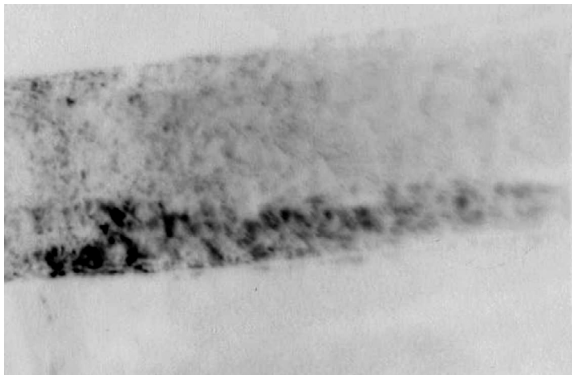
Рис. 4. Микроструктуры поперечного сечения проволоки из сплава Fe–35% Ni после комбинированной пластической деформации (*а*, *б*), электронограммы (*в*, *г*) и темнопольные изображения (*д*, *е*), полученные в рефлексах, обозначенных на электронограммах стрелками



а



б



в

Рис. 5. Микроструктура сплава Fe–35% Ni в плоскости образца, коллинеарного направлению комбинированной пластической деформации ГЭ и волочением с суммарной степенью деформации ε = 4.69 (*а*), электронограмма (*б*) и темнопольное изображение (*в*), полученное в рефлексе, обозначенном на электронограмме стрелкой

что структура инварного сплава в поперечном сечении сформирована ячейками разной дисперсности. Например, области с максимальными (1–3 μm) размерами фрагментированы на более мелкие (300 nm), которые, в свою очередь, имеют сетку еще более мелких фрагментов с четкими дислокационными границами и размерами в интервале 25–100 nm, напоминая сотовую структуру. Такая иерархия строения субструктурных элементов (рис. 4,*а,д*) в данном случае является приоритетной и сопровождается значительным повышением общего диффузного фона электронограмм (рис. 4,*в*) при формировании почти кольцевых группировок рефлексов, азимутальное размытие которых лежит в пределах ±17° от направления на середину дуги размытия соответствующей группировки. Высокоугловые границы зерен, как и в предыдущих случаях после ГЭ, практически не наблюдаются, хотя разориентация между наиболее крупными элементами структуры обычно представлена различными плоскостями отражения. В то же время азимутальная разориентировка между соседними наиболее дисперсными фрагментами не превышает одного градуса. Отмеченное свидетельствует не только о более четко выраженном

многоступенчатом уровне фрагментации структур по размерам и разориентировкам вследствие комбинированной деформации, но и о более высоком уровне упругих микронапряжений. Наряду с отмеченным, в отдельных участках, занимающих до 20% исследованной площади (рис. 4,*б*), структура представлена хотя и дисперсными элементами, но, очевидно, с более высокой степенью организации границ. Об этом свидетельствует присутствие на электроннограммах (рис 4,*г*) систем точечных, хорошо сформированных (без размытия) отражений типа 311, в то время как в областях сосредоточения отражений типа 111 и 220 подобный эффект не обнаруживается. При этом уменьшается интенсивность равномерного диффузного фона электроннограмм наряду с сохранением повышенной фоновой интенсивности в областях расположения группировок отражений типа 111, 220, 420 (рис. 4,*г*).

На рис. 5 приведены результаты электронно-микроскопических исследований структуры образцов после комбинированной пластической деформации в продольной к направлению обжатия плоскости. Анализ полученных результатов свидетельствует о полосчатом характере структуры. Абсолютное большинство полос, как и в предыдущем случае после деформации ГЭ (см. рис. 3), ориентировано вдоль направления деформации. По результатам анализа электронограмм это направление близко к направлению типа 111. Ширина удлиненных элементов лежит в пределах 100–600 nm, что подтверждается результатами анализа темнопольных изображений (рис. 5,*в*).

Внутренняя структура таких элементов имеет дислокационную природу при размерах субструктурных элементов в интервале значений 30–50 nm. Анализ электронограмм показал, что рефлексам типа 111 свойственны тяжи, ориентированные в двух нормальных направлениях. Один из них размещен нормально относительно направления удлинения элементов структуры (рис. 5,*а*), что свидетельствует о существовании плоских ее особенностей, удлиненных в нормальном относительно тяжа направлении. В данном случае такими дефектами могут быть границы удлиненных элементов структуры, количество которых достаточно велико, а природа возникновения связана, очевидно, с двойникованием.

Анализ результатов рентгеноструктурных исследований показал, что волочение после ГЭ вызывает значительное возрастание уровня микронапряжений η от 0.09 до 0.24, что согласуется с наличием повышенного фона диффузного рассеяния на электронограммах (см. рис. 4,*в*,*г*). При этом, если после ГЭ с $\varepsilon = 3.47$ размер ОКР достиг значений 60 nm, последующее волочение до $\varepsilon = 4.69$ снижает его до 40 nm. Это также свидетельствует о диспергировании структурных элементов сплава, что согласуется с электронно-микроскопическими данными (рис. 4). Обнаруженное незначительное изменение параметра кристаллической решетки a от 0.3592 до 0.3595 nm находится в пределах ошибки.

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что повышение степени пластической деформации сплава Fe–35% Ni за счет волочения при комбинированном методе в сравнении с обработкой только методом ГЭ ведет к дополнительной диспергизации при значительно большей завершенности

процесса формирования границ всех без исключения элементов субструктуры на фоне еще более высокого уровня упругих микронапряжений.

Влияние структурных изменений после комбинированной обработки сплава на прочностные свойства оценивали по результатам измерения твердости HV и микротвердости H_μ (рис. 6). Так, уровень их значений после ГЭ вырос относительно закаленного сплава от 160 до 229 HV и от 1.499 до 2.134 GPa соответственно, а после комбинированной деформации до ε = 4.69 эти свойства возросли до 236 HV при микротвердости H_μ = 3.020 GPa. При этом после комбинированной пластической деформации значения микротвердости в поперечном сечении образцов более чем на 10% выше H_μ в продольной плоскости (рис. 6,*б*), хотя после чистой ГЭ с ε = 3.47 величины микротвердости в указанных двух направлениях совпадают. Наблюдаемое упрочнение образца после комбинированной деформации при максимальных значениях в поперечном сечении, очевидно, обусловлено измельчением структуры сплава и ростом упругих микронапряжений.

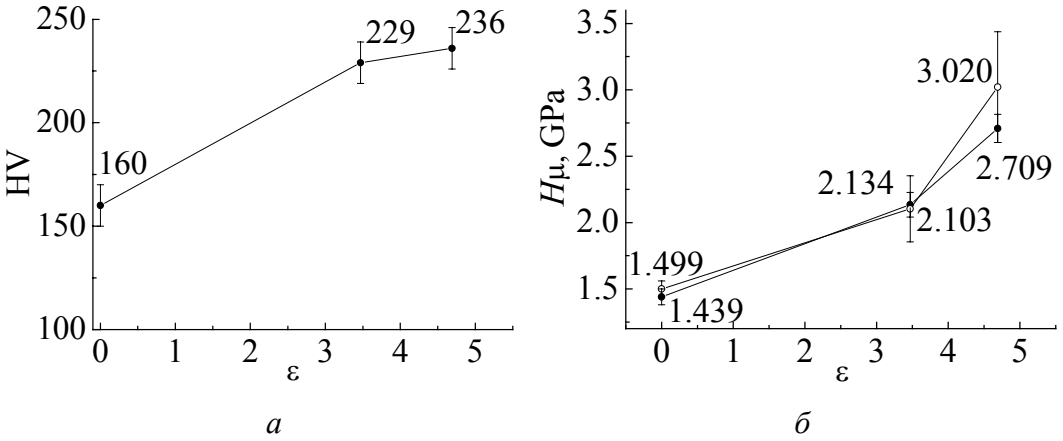


Рис. 6. Зависимости твердости HV по Виккерсу *(а)* и микротвердости H_μ *(б)* сплава Fe–35% Ni от степени деформации ε. Микротвердость измерена в сечении образца, перпендикулярном (○) и продольном (●) к направлению деформации

Для проверки влияния обнаруженных изменений структуры сплава Fe–35% Ni в результате ГЭ и волочения на инварный эффект проведены дилатометрические измерения вдоль направления деформации в диапазоне температур 140–410 K. Их результаты представлены на рис. 7 и свидетельствуют о том, что если после ГЭ сплава величина ТКЛР α снижается и достигает в интервале температур 140–370 K отрицательных значений, а выше 370 K наблюдаются ее рост и смещение кривой α(*T*) влево по шкале температур, то комбинированная деформация до ε = 4.69 приводит к еще большему снижению α, который в интервале 225–325 K имеет отрицательное значение с минимумом $\alpha = -0.66\cdot10^{-6}$ K^{-1} при температуре 273 K.

Снижение ТКЛР сплава Fe–35% Ni после комбинированной обработки (рис. 7) качественно согласуется с результатами работ [4–6] по дилатомет-

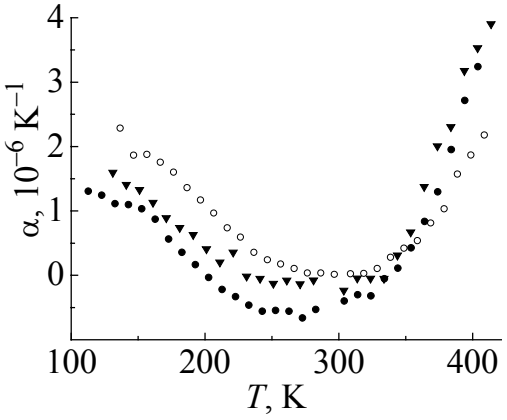


Рис. 7. Температурные зависимости термического коэффициента расширения α сплава Fe–35% Ni в исходном состоянии (○), после ГЭ с ε = 3.47 (▼) и комбинированной деформации ГЭ с ε = 4.69 и волочения (●)

рическим исследованиям инварных сплавов после пластической деформации разными методами, в которых наблюдаемые изменения термического расширения инвара в большинстве случаев объяснялись разрушением под действием деформации ближнего атомного порядка. В то же время его немонотонное поведение для инвара Fe–36.1% Ni–0.02% C после равноканального углового прессования (сначала снижение от $0.4\cdot10^{-6}$ K^{-1} до $-0.4\cdot10^{-6}$ K^{-1} после первого прохода через матрицу и рост α до $0.8\cdot10^{-6}$ K^{-1} после второго и последующих проходов) обосновано в [1] разрушением ближнего атомного порядка движущимися дислокациями, а затем при последующем измельчении структуры – образованием бездислокационных фрагментов при восстановлении упорядоченного состояния. Однако по результатам анализа электронограмм (см. рис. 2,*б*; 3,*б*; 4,*в*,*г*; 5,*б*) и рентгеновской дифракции (см. рис. 1) не обнаружены сверхструктурные рефлексы, которые указывали бы на существование атомного порядка типа $FeNi_3$ или Ni–Fe [3–6]. Скорее, в результате возникшего после ГЭ и последующего волочения высокого уровня микронапряжений и за счет сильной магнитоупругой связи происходит модулированное изменение межатомных расстояний, в том числе в парах Fe–Fe как наиболее нестабильных спиновых системах, обеспечивающих инварную аномалию [1].

Выводы

1. Отличительными особенностями структурообразования в инварном сплаве Fe–35% Ni в случае комбинированной пластической деформации (методами ГЭ до ε = 3.47 и последующего волочения до ε = 4.69) являются более высокая степень организации границ структурных элементов с размерами 100–3000 nm в поперечном и продольном сечениях к направлению пластического течения при наличии внутри них высокой плотности распределения дефектов, формирующих в большинстве случаев сотообразные структуры диаметром менее 100 nm, с незначительной (менее 1°) азимутальной разориентировкой между соседями минимальных размеров, а также более высокий (в 3 раза) уровень микронапряжений (η = 0.24) относительно образцов после ГЭ.

2. Комбинированная пластическая деформация инварного сплава Fe–35% Ni методами ГЭ и последующего волочения способствует снижению в интервале температур 225–325 K термического коэффициента расширения в

направлении, продольном относительно направления деформации до отрицательных значений с минимумом $\alpha = -0.66 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} при 273 K при одновременном его упрочнении (повышении на 20–30% твердости и микротвердости соответственно) по сравнению с состоянием сплава после ГЭ.

Исследования проведены в рамках бюджетной темы ИМФ им. Г.В. Курдюмова НАН Украины при частичной финансовой поддержке конкурсного проекта 92/11-Н целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины «Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій».

Авторы выражают благодарность В.П. Залуцкому за рентгеновские измерения, Е.А. Свистунову – за проведение дилатометрических измерений.

1. *В.И. Изотов, В.В. Русаненко, В.И. Копылов, В.А. Поздняков, А.Ф. Еднерал, А.Г. Козлова*, ФММ **82**, № 3, 123 (1996).
2. *В.М. Надутов, Д.Л. Ващук, П.Ю. Волосевич, Е.А. Свистунов, В.А. Белошенко, В.З. Спусканюк, А.А. Давиденко*, Металлофиз. новейшие технол. **34**, 395 (2012).
3. *R.R. Mulyukov, V.A. Kazantsev, Kh.Ya. Mulyukov, A.M. Burkhanov, I.M. Safarov, I.K. Bitkulov*, Rev. Adv. Mater Sci. **11**, 116 (2006).
4. *И.Х. Биткулов, А.М. Бурханов, В.А. Казанцев, Р.Р. Мулюков, Х.Я. Мулюков, И.М. Сафаров*, ФММ **102**, 99 (2006).
5. *В.В. Сагарадзе, А.И. Уваров, Е.И. Ануфриев*, ФММ **77**, № 6, 156 (1994).
6. *В.П. Ворошилов, А.И. Захаров, В.М. Калинин, А.С. Уралов*, ФММ **35**, 953 (1973).
7. *H. Saito, S. Chikazumi*, Physics and Applications of Invar Alloys (Honda Memorial Series on Materials Science) No. 3, 474 (1978).
8. *В.А. Шабашов, А.В. Литвинов, Н.В. Катаева, К.А. Ляшков, С.И. Новиков, С.Г. Титова*, ФММ **112**, 262 (2011).
9. *А.И. Уваров, В.В. Сагарадзе, В.А. Казанцев, Н.Ф. Вальданова, В.М. Сомова, Е.И. Ануфриева, Ю.И. Филиппов*, ФММ **112**, 429 (2011).
10. *G.K. Williamson, W.H. Hall*, Acta Met. **1**, 22 (1953).
11. *H.M. Rietveld*, J. Appl. Cryst. **2**, 65 (1969).

В.М. Надутов, Д.Л. Ващук, П.Ю. Волосевич, В.О. Белошенко, В.З. Спусканюк, О.А. Давиденко

СТРУКТУРА Й ВЛАСТИВОСТІ ІНВАРНОГО ГЦК-СПЛАВУ Fe–35% Ni ПІСЛЯ КОМБІНОВАНОЇ ПЛАСТИЧНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ ГІДРОЕКСТРУЗІЄЮ ТА ВОЛОЧІННЯМ

З використанням просвічуючої електронної мікроскопії, рентгенівського, дилато- й дюрометричного аналізів досліджено вплив комбінованої пластичної деформації інварного сплаву Fe–35% Ni методами гідроекструзії (ГЕ) до $\varepsilon = 3.47$ і наступного волочіння до $\varepsilon = 4.69$ на його структуру, інварні та механічні властивості. Показано, що у випадку комбінованої пластичної деформації відбувається більш високий

ступінь організації границь субструктурних елементів з розмірами до 1 μm як в поперечному, так і подовжньому до напрямку обтиснення перерізах при наявності всередині них більш дисперсних (до 100 nm) формувань сотоподібного типу з незначним (менше 1°) розорієнтуванням між сусідніми елементами. Це в комплексі, очевидно, забезпечує більш високий рівень мікронапружень для зразків після ГЕ. Встановлено, що комбінована пластична деформація порівняно зі станом сплаву після ГЕ веде до зниження його термічного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР) в інтервалі 225–325 K аж до негативних значень ($\alpha_{min} = -0.66 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} при 273 K) у поздовжньому до деформації напрямку при одночасному його зміцненні на 20–30%.

Ключові слова: інвар, гідроекструзія, волочіння, структура, термічне розширення, мікронапруження, твердість

V.M. Nadutov, D.L. Vaschuk, P.Yu. Volosevich, V.A. Beloshenko, V.Z. Spuskanyuk, A.A. Davidenko

STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE INVAR FCC ALLOY OF Fe–35% Ni AFTER COMBINED PLASTIC DEFORMATION BY HYDROEXTRUSION AND DRAWING

The influence of combined plastic deformation of the invar Fe–35% Ni alloy by means of hydroextrusion (HE) (ε = 3.47) and succeeding drawing (ε = 4.69) upon structure, invar and mechanical properties was studied with using TEM, X-ray and dilatometric analysis and durometry. It was shown that combined plastic deformation results in higher degree of arrangement of boundaries of substructural elements with dimensions up to 1 μm both in transversal and in longitudinal direction to deformation. More dispersed (up to 100 nm in size) honeycomb formations are present within the substructure elements that have also insignificant (less than 1°) disorientation. These facts provide higher level of microstresses compared with the samples after HE. It was established that the combined plastic deformation reduces TEC of the alloy within the range of 225–325 K down to negative values ($\alpha_{min} = -0.66 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} at 273 K) in longitudinal direction to deformation at simultaneous strengthening by 20–30% as compared to the state of the alloy after HE.

Keywords: invar, hydroextrusion, drawing, structure, thermal dilatation, microstresses, hardness

Fig. 1. Diffraction pattern of the Fe–35% Ni alloy: *а* – the initial state – after homogenization at 1100ºC and subsequent quenching; *б* – HE with ε = 3.47; *в* – combined deformation with the total reduction of ε = 4.69

Fig. 2. Microstructures of the sample cross-section of the Fe–35% Ni alloy after HE with ε = 3.47 (*а*, *в*) and electron diffraction (*б*) from the site marked on (*а*)

Fig. 3. Microstructure of the Fe–35% Ni alloy in the sample plane collinear to the direction of plastic deformation by HE to ε = 3.47 (*а*), electron diffraction image (*б*) and dark field image (*в*), obtained in the reflex marked by the arrow on the electron diffraction image

Fig. 4. Microstructures of the cross-section of the wire of the Fe–35% Ni alloy after combined plastic deformation (*а*, *б*), the electron diffraction patterns (*в*, *г*) and dark field images (*д*, *е*) obtained in the reflexes marked by arrows on TEM image

Fig. 5. Microstructure of the Fe–35% Ni alloy in the sample plane collinear to the direction of the combined plastic deformation by HE and drawing with the total strain degree ε = 4.69 (*а*), the TEM image (*б*) and dark field image (*в*), resulting in a reflex marked by the arrow on the TEM image

Fig. 6. Hardness (by Vickers) (*а*) and microhardness H_μ (*б*) of the Fe–35% Ni alloy vs. degree of deformation ε. Microhardness was measured in the cross section perpendicular (○) and longitudinal (●) to the direction of deformation

Fig. 7. The temperature dependence of the thermal expansion coefficient of the Fe–35% Ni alloy in the initial state (○), after HE with ε = 3.47 (▼) and the combined HE with ε = = 4.69 and drawing (●)

Правила оформления рукописей для авторов журнала «ФИЗИКА И ТЕХНИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ»

Редакция журнала просит авторов при подготовке статей руководствоваться изложенными ниже правилами. Материалы, оформленные без соблюдения последних, к рассмотрению не принимаются.

В журнале публикуются статьи на русском, украинском и английском языках.

В редакцию направляются 2 экземпляра рукописи (включая все ее элементы), набранной в программе Word 97-й версии шрифтом типа Times размером 14 п.т. через 1,5 интервала на одной стороне листа формата А4.

Поля: левое – не менее 3, верхнее и нижнее – 2, правое – 1,5 см. Все страницы необходимо пронумеровать.

Рукопись должна быть вычитана и подписана автором (соавторами).

Необходимо предоставление электронной версии статьи на дискете, компакт-диске либо передача электронной почтой по адресу:

E-mail: pashinska@mail.ru.

Комплектность рукописи

Рукопись должна содержать текст статьи, аннотацию, список литературы, подрисуночные подписи, комплект рисунков, сведения об авторах.

1. Текст статьи. На первой странице указываются:

– классификационный индекс по системе PACS;

– инициалы и фамилии авторов (*на русском, украинском и английском языках*);

– название статьи;

– полный почтовый адрес учреждения, в котором выполнена работа.

Название (*предоставляется на русском, украинском и английском языках*) 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 (до 12-й версии), Corel PhotoPaint. Рисунок, помещаемый

на всю ширину страницы, должен иметь размер по горизонтали 14 см, на ½ страницы – 7 см. Для рисунков в растровых (bitmap) форматах, т.е. BMP, PCX, TIF, JPG, Corel PhotoPaint, Adobe PhotoShop, допустимое разрешение – не менее 300 dpi. При этом в файле размер изображения по горизонтали, включая подписи по осям, должен быть не менее 800 пикселей для рисунка на ½ ширины страницы и 1600 пикселей – на всю ширину. *Все надписи на рисунках должны быть на английском языке, а их число сведено к минимуму*.

5. Аннотация (не более 15 строк) должна содержать цель работы, метод ее достижения, основные результаты. В редакцию представляется текст аннотации (с указанием авторов и названия статьи) *на русском, украинском и английском языках* (на отдельных страницах).

6. Ключевые слова (не более 10 терминов) *на русском, украинском и английском языках* должны отражать суть статьи. Не допускается использование аббревиатур.

7. Реферат статьи (объемом не более одной страницы размером шрифта 14 п.т. через 1,5 интервала) *на русском, украинском и английском языках*.

8. 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).

9. Подрисуночные подписи так же, как и аннотации, представляются на русском, английском, украинском (для граждан Украины) языках и должны содержать объясняющий рисунок текст.

10. Сведения об авторах необходимо представить на отдельной странице, где указываются:

– полные имя, отчество и фамилия авторов;

– их служебные и домашние адреса и телефоны;

– E-mail и адрес Internet.

Следует указать, с кем из авторов предпочтительно поддерживать связь при работе над статьей.

Совокупность названия статьи, аннотации, рисунков и подрисуночных подписей должна давать ясное представление о сути работы.

Обращаем внимание авторов на то, что, начиная с 2002 г., журнал ФТВД реферируется и индексируется реферативным журналом Chemical Abstracts, Украинским Агентством по защите авторских прав, Украинским электронным журналом «Джерело». Полная версия журнала размещена на сайте: http//www.donphti.ac.donetsk.ua/zhurnal.htm.

Индекс 74528

Научный редактор *Я.Е. Бейгельзимер*
Редакторы: *С.С. Фомина, Т.Н. Алехова*
Компьютерный набор *В.И. Колывайло*
Компьютерная верстка *В.А. Василенко*
Корректор *Е.И. Сапего*

Национальная академия наук Украины
Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
«Физика и техника высоких давлений»

Издатель: ДонФТИ НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
Св. № 1908, сер. КВ, 04.12.1995 г.

Изготовитель: ООО «Цифровая типография»
ул. Челюскинцев, 291а, г. Донецк, Украина
Св. № 193, сер. ДК, 20.09.2000 г.

Подп. в печать 08.12.2011 г. Формат 70x108/16. Бумага офс. Офсетная печать.
Усл. печ. л. 11.05. Уч.-изд. л. 11.98. Тираж 100 экз. Зак. № 79-03. Цена 20 грн.