

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



# Физика и Техника Высоких Давлений

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

1 том 24  
2014

## Содержание

<i>ТЕРЕХОВ С.В.</i> Универсальность синергетических законов. IV. Энтропия Цаллиса и неэкстенсивная термодинамика .....	5
<i>БЕЛОГОЛОВСКИЙ М.А.</i> Функция распределения прозрачностей сильно сжатых разупорядоченных слоев диэлектрика .....	25
<i>NAMLYEYEVA Yu.V., TARANETS R.M.</i> Theoretical investigations of the idealized model for the mushy region .....	35
<i>ЛУНЬОВ С.В.</i> Ефективна маса густини станів електронів $\Delta_1$ -мінімуму зони провідності кристалів германію .....	48
<i>ЛОКТИОНОВ И.К., ТЕРЕХОВ С.В., РУБЦОВА О.А.</i> Применение осциллирующих потенциалов взаимодействия для моделирования равновесных свойств простых жидкостей .....	54
<i>ТРУХАНОВ А.В., ТРУХАНОВ С.В., ШАРКО С.А.</i> Методика расчета постоянства коэффициентов гигантского магниторезистивного эффекта в многослойных квазиодномерных структурах .....	74

<i>ГАДЖИАЛИЕВ М.М., ПИРМАГОМЕДОВ З.Ш., ЭФЕНДИЕВА Т.Н.</i> Экспериментальное определение барического коэффициента края зоны проводимости арсенида галлия .....	80
<i>СИНЯКИНА С.А., ГОРБАНЬ О.А., КОНСТАНТИНОВА Т.Е.</i> Влия- ние высокого гидростатического давления на процесс дегидрата- ции ксерогеля системы $ZrO_2-3 \text{ mol\% } Y_2O_3$ .....	84
<i>ВАРЮХИН В.Н., КУЛИК И.А., БЕЛОУСОВ Н.Н., ПАШИНСКАЯ Е.Г.</i> Разработка метода 3D деформационного структурообразования в условиях сочетания деформаций кручения и сжатия .....	91
<i>ПОДРЕЗОВ Ю.Н., ВЕРБИЛО Д.Г., ЕВИЧ Я.И.</i> Роль сдвиговых де- формаций консолидации порошковых материалов .....	98
<i>ВОРОПАЕВ В.С., ГОГАЕВ К.О., ПОДРЕЗОВ Ю.Н., НАЗАРЕНКО В.А.</i> Исследование влияния параметров процесса асимметричной про- катки на формирование структуры и свойств порошкового проката ....	110
<i>ПАШИНСКАЯ Е.Г., ВАРЮХИН В.Н., МАКСАКОВА А.А., МАКСА- КОВ А.И., ТОЛПА А.А., МАКАРОВА А.В.</i> Влияние технологии во- лочения со сдвигом на структуру и свойства низкоуглеродистой проволоки .....	120
<i>ШЕМЧЕНКО Е.И., СВИРИДОВ В.В., РАДКЕВИЧ Н.А.</i> Спектрофо- тометрия нормального отражения и брьюстеровское отражение от алмазоподобных пленок нитрида углерода $CN_x$ и $CN_x:Eu_y$ .....	127
<i>ФЕДОРЕНКОВА Л.И.</i> Температурное воздействие электролитной плазмы на структуру поверхности металла .....	136

## Contents

<i>TEREKHOV S.V.</i> Universality of synergetics laws. IV. Tsallis entropy and unextensive thermodynamics .....	5
<i>BELOGOLOVSKII M.A.</i> Distribution function of transparencies of highly compressed disordered dielectric layers .....	25
<i>NAMLYEYEVA Yu.V., TARANETS R.M.</i> Theoretical investigations of the idealized model for the mushy region .....	35
<i>LUNIOV S.V.</i> Effective mass of the density of electron states for $\Delta_1$ -minimum of the conduction band of the germanium crystals .....	48
<i>LOKTIONOV I.K., TEREKHOV S.V., RUBTSOVA O.A.</i> Application of oscillating potentials of interaction to modeling of equilibrium properties of simple liquids .....	54
<i>TRUKHANOV A.V., TRUKHANOV S.V., SHARKO S.A.</i> Method of calculation of stability of the GMR-coefficients in multilayer quasi-one-dimensional structures .....	74

<i>GADJIALIEV M.M., PIRMAGOMEDOV Z.Sh., EFENDIEVA T.N.</i> Experimental determination of the baric coefficient of conduction band edge of GaAs .....	80
<i>SINYAKINA S.A., GORBAN O.O., KONSTANTINOVA T.E.</i> Effect of high hydrostatic pressure on the dehydration of xerogel of the ZrO <sub>2</sub> -3 mol% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> system .....	84
<i>VARYUKHIN V.N., KULIK I.A., BELOUSOV N.N., PASHINSKAYA E.H.</i> Development of the method of 3D deformation-induced structure for- mation in conditions of combined twisting and compression .....	91
<i>PODREZOV Yu.N., VERBILO D.G., YEVICH Ya.I.</i> The role of shear deformation in consolidation of compacted powder materials .....	98
<i>VOROPAEV V.S., GOGAEV K.O., PODREZOV Yu.N., NAZARENKO V.A.</i> Investigation of the influence of asymmetrical rolling parameters on the structure and properties of powder rolling products .....	110
<i>PASHINSKAYA E.H., VARYUKHIN V.N., MAKSAKOVA A.A., MAKSA- KOV A.I., TOLPA A.A., MAKAROVA A.V.</i> The effect of the technology of drawing with shear on the structure and properties of the low-carbon wire .....	120
<i>SHEMCHENKO E.I., SVIRIDOV V.V., RADKEVICH N.A.</i> Spectro- photometry of normal reflection and Brewster reflection from diamond- like films of the CN <sub>x</sub> and CN <sub>x</sub> :Eu <sub>y</sub> carbon nitride .....	127
<i>FEDORENKOVA L.I.</i> Thermal action of electrolytic plasma on the structure of metal surface .....	136

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

С.В. Терехов

## УНИВЕРСАЛЬНОСТЬ СИНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОВ. IV. ЭНТРОПИЯ ЦАЛЛИСА И НЕЭКСТЕНСИВНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

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

Статья поступила в редакцию 25 февраля 2013 года

*Исследовано влияние вакансий на формирование состояния синергетической системы при ее удалении от положения термодинамического равновесия. Указано на фрактальную природу спектра флуктуаций, возникающих в системе, и отмечено изменение поведения частиц в зависимости от показателя степени частоты в спектральной плотности шумов. Проанализированы виды распределений частиц и показано, что подавление активности частиц порождает степенные распределения, характеризующиеся различными видами динамики. Отмечено, что энтропия Цаллиса описывает разбиение системы на локально-равновесные области, в которых частицы обладают энергией из очень узкого интервала. Получены выражения для свободных энергий и уравнения состояния в различных предельных случаях существования локально-равновесной области, в которой частицы подчиняются статистике Максвелла–Больцмана или статистике «деформированных» ячеек Цаллиса.*

**Ключевые слова:** флуктуация, функция распределения, энтропия Цаллиса, вакансии, дефект, свободная энергия, неравновесность, уравнение состояния

*Досліджено вплив вакансій на формування стану синергетичної системи при її видаленні від положення термодинамічної рівноваги. Вказано на фрактальну природу спектра флуктуацій, що виникають у системі, і відмічено зміну поведінки часток залежно від показника міри частоти в спектральній щільності шумів. Проаналізовано види розподілів часток і показано, що пригнічення активності часток породжує степеневі розподіли, що характеризуються різними видами динаміки. Відмічено, що ентропія Цалліса описує розбиття системи на локально-рівноважні області, в яких частки мають енергію з дуже вузького інтервалу. Отримано вирази вільної енергії для різних видів вакансій і рівняння стану нерівноважної системи, що складається з «деформованих» осередків.*

**Ключові слова:** флуктуація, функція розподілу, ентропія Цалліса, вакансія, дефект, вільна енергія, нерівноважність, рівняння стану

### 1. Введение

Существенные отклонения состояния открытой системы от положения термодинамического равновесия приводят к: возникновению протяженно- и

длительно-корреляционных взаимодействий между отдельными частями системы; разрушению свойств эргодичности, аддитивности и локальной равновесности; снижению производства энтропии; фрактализации внутреннего строения и протекающих процессов; поиску системой нового устойчивого энерго-вероятностного состояния; перебору возможных конфигураций структуры и агрегатных состояний [1,2]. Корреляции в расположении и движении частиц порождают большое число долгоживущих коллективных мод и приводят к появлению *универсальных* качеств. Например, все системы с «медленной» динамикой обладают повышенной чувствительностью своего макроскопического поведения по отношению к флуктуациям (шумам) вне зависимости от природы исследуемого объекта. Системами с «медленной» динамикой являются: пластически деформированный материал с дефектами [3]; электронная подсистема в металле, подверженном ионизирующему облучению [4,5]; турбулентный поток [6]; неупорядоченные среды типа стекла [7]; системы с растущими доменами [8] и др.

На микроскопическом уровне организации синергетическая система состоит из большого числа взаимодействующих, подвижных и неточечных частиц (атомов, молекул, ассоциатов и т.д.). Взаимодействие частиц в классической механике [9] определяется потенциальной функцией, зависящей от взаимного расположения частиц в пространстве. При этом зачастую не рассматривают потенциалы гироскопических сил [10, с. 16–20], порождаемых вращением, и векторные потенциалы соленоидальных полей (согласно теореме Гельмгольца (см., напр., [11, с. 209–220])), ответственные за возникновение вихревых движений. Потенциальная функция задает рельеф (силовое поле), который вынуждает частицы перераспределяться в пространстве. Подвижность частиц не дает им оседать в локальных минимумах («ямах») рельефа, а на макроуровне порождает флуктуации интенсивных и экстенсивных характеристик системы [12].

В начальный момент времени частицы расположены в заданных точках пространства и имеют определенные скорости. В пределе бесконечно больших времен перестройка системы приводит к потере информации о начальных условиях (термализация системы), изменению формы сохраняющегося по величине фазового объема системы и отысканию глобального минимума (динамического фокуса системы), соответствующего состоянию термодинамического равновесия. Равновесное состояние устойчиво по отношению к флуктуациям характеристик системы, и длительность его существования обеспечивается обратимостью процессов, протекающих в синергетической системе. Это, в свою очередь, приводит к сохранению энтропии, т.е. к стационарности хаотических и детерминистических движений [13].

Флуктуации являются инструментом самонастройки синергетической системы на заданные условия существования (совокупность аттракторов, репеллеров и слиперов [14, с. 87] в многомерном фазовом пространстве, определяемая видом потенциальной функции). Механизмы ухода из состояния

термодинамического равновесия и дальнейшая эволюция к новому стационарному состоянию связаны с протеканием случайных процессов, вынуждающих систему обмениваться частицами и информацией с окружающей средой, изменять внутреннюю структуру (принцип возрастания энтропии) и диссипировать энергию (вплоть до смены агрегатного состояния).

Временная составляющая флуктуаций является фрактальным шумом, спектральная плотность  $S(\nu)$  которого пропорциональна частоте  $\nu^{-\alpha}$  [13]. Показатель степени  $\alpha$  определяет «цвет» сигнала и является индикатором корреляционной связи между прошлым и настоящим состояниями системы [14]. Его изменение указывает на смену кинетических процессов, определяющих эволюционное состояние системы. Поэтому рассмотрим режимы функционирования синергетической системы при изменении показателя степени  $\alpha$ .

При значении  $\alpha = -1$  (*синий (голубой) шум*) происходит подавление растущих флуктуаций, термодинамическое равновесие системы определяется ее средними характеристиками и является устойчивым, а поведение системы – эргодическим. Напомним, что система называется эргодической, если среднее значение характеристики системы по ансамблю частиц совпадает с ее средним значением за определенный период времени при стремлении числа частиц и периода к бесконечности [15]. Увеличение параметра  $\alpha$  до 0 (*белый шум*) сопровождается отсутствием «памяти» о предыдущих состояниях, случайным блужданием атомов (молекул) по объему системы, оптимизацией расстояний между атомами (молекулами) межчастичными взаимодействиями.

Системы с «медленной» динамикой порождают шумы со спектральной плотностью  $S(\nu) \propto \nu^{-1}$  (*розовый шум, шум мерцания или фликкер-шум*) [16]. Розовый шум возникает в окрестности состояния самоорганизованной критичности, теоретическое описание которой предложено в работе [17]. Он представляет собой очередь из коррелированных по времени, низкочастотных и высокоэнергетичных флуктуаций, что указывает на персистентный (трендоустойчивый) характер протекающих процессов и возникающих структур в синергетической системе. В работах [18,19] было показано, что распределение флуктуаций по длительности и размерам имеет степенной вид. Шум мерцания индуцирует структурно-скейлинговые и кинетические переходы, обеспечивающие консенсус между процессами минимизации внутренней энергии и максимизации энтропии.

Появление в системе шумов с показателем степени  $\alpha > 1$  отвечает процессам, которые формируют короткие и длинные корреляционные связи как в расположении частиц, так и в их движении. Это, в свою очередь, приводит к возникновению упорядоченных областей с новой структурой, энергетическим и геометрическим образами (ячейки Бенара, кольца Тейлора, лабиринтная структура в магнитных пленках (см. рис. 13 в работе [19]), субструктуры в пластически деформируемых металлах и т.д.). Приближение

параметра  $\alpha$  к значению 2 (*черный шум*) отвечает перестройке субструктур (например, в ЦМД-пленках происходит переход от лабиринтной структуры к доменной). Превышение параметром  $\alpha$  значения 2 отвечает развитию в системе катастрофических случайных процессов, приводящих к разрушению или глобальной перестройке системы (агрегатные фазовые переходы, развитие пересекающихся трещин в твердом теле, деление клеток и т.д.).

Таким образом, смена стохастических процессов, сопровождающих эволюцию синергетической системы, приводит к формированию новых геометрических, кинетических и энергетических образов системы [20–23]. Флуктуационное воздействие способствует появлению в системе пространственно-протяженных ансамблей взаимодействующих частиц и протеканию процессов их удержания в рамках ограниченного локального объема при фиксированной скорости диссипации энергии. Максимальный диаметр ансамбля частиц значительно превышает среднее значение межчастичного расстояния, но гораздо меньше характерного размера возникающих субструктур, который, в свою очередь, значительно уступает протяженности системы.

Самоподстройка системы к изменяющимся внешним условиям порождает ее самоорганизацию, которая отображает нестационарность стохастических процессов (возрастает внутренняя энтропия, и уменьшается ее производство), разрушающих свойства эргодичности, аддитивности и локального равновесия. Это приводит к появлению «длиннохвостых» распределений различных величин, например распределения частиц по энергиям.

## 2. Виды распределений частиц по энергиям. Энтропия Цаллиса

Широко известным распределением невзаимодействующих частиц  $p(\varepsilon)$  по энергии  $\varepsilon$  при заданной температуре  $T$  (по шкале Кельвина) является распределение Максвелла–Больцмана [24], которое имеет вид

$$p(\varepsilon) = A \exp(-\beta\varepsilon), \quad (1)$$

где коэффициент  $\beta = (k_B T)^{-1} = \theta^{-1}$ ,  $k_B = 1.3807 \cdot 10^{-23}$  J/K – постоянная Больцмана. Константу  $A$  находят из условия нормировки

$$\sum_{\varepsilon} p(\varepsilon) = 1, \quad (2)$$

она равна

$$A = \frac{1}{\sum_{\varepsilon} \exp(-\beta\varepsilon)} = \exp(\beta\mu_{st}), \quad (3)$$

здесь  $\mu_{st}$  – химический потенциал невзаимодействующих частиц (в теории полупроводников – энергия Ферми), который определяется выбором стандартного состояния системы и зависит от давления и температуры. При замене частиц их материальными волнами де Бройля [25] распределение по энергиям можно описать с помощью непрерывной функции

$$f(x) = \exp(-x), \quad (4)$$

где введено обозначение  $x = \beta(\varepsilon - \mu_{st})$ . Функция (4) является решением обыкновенного дифференциального уравнения, представляющего задачу Коши:

$$\frac{df(x)}{dx} = -f(x), \quad f(0) = 1. \quad (5)$$

В этой же энергетической системе отсчета квантовые статистики описываются формулами [24]: распределение Бозе–Эйнштейна (бозоны – частицы с целым спином)

$$f(x) = \frac{1}{\exp(x) - 1} \quad (6)$$

и распределение Ферми–Дирака (фермионы – частицы с полуцелым спином)

$$f(x) = \frac{1}{\exp(x) + 1}. \quad (7)$$

Если функция  $\exp(x)$  принимает значения, значительно превышающие единицу, то два последних распределения принимают вид распределения Максвелла–Больцмана. Распределения Бозе–Эйнштейна и Ферми–Дирака удовлетворяют задачам Коши соответственно:

$$\frac{df(x)}{dx} = -f(x)[1 + f(x)], \quad \lim_{x \rightarrow 0} f(x) = \infty; \quad (8)$$

$$\frac{df(x)}{dx} = -f(x)[1 - f(x)], \quad f(0) = 0.5. \quad (9)$$

Уравнения (5), (8) и (9) можно записать в общем виде как частное решение обыкновенного дифференциального уравнения

$$a \frac{df(x)}{dx} = -f(x)[a - bf(x)], \quad f(0) = \frac{a}{1+b}. \quad (10)$$

Решение уравнения (10) имеет вид

$$f(x) = \frac{a}{\exp(x) + b}, \quad (11)$$

где параметр  $a$  является масштабным коэффициентом распределения, связан с равновесностью ( $a = 1$ ) системы и определяет активность частиц, а параметр  $b$  связан со спином образующих систему частиц и задает вид статистики. При значении параметра  $a = 1$  параметру  $b = 0$  отвечает распределение (4), а параметрам  $b = \mp 1$  – распределения (6) и (7) соответственно.

Легко видеть, что при больших значениях параметра  $a$  ( $a \gg bf(x)$ ) функция распределения удовлетворяет уравнению (5), но с масштабным коэффициентом  $a$ . Этот параметр отвечает за перенормировку химического потенциала и определяет активность взаимодействующих компонентов системы

$$\mu = \mu_{st} + k_B T \ln a . \quad (12)$$

Из формулы (12) видно, что стандартное состояние  $\mu_{st}$  выбирается при условии равенства активности частиц  $a$  единице [26,27]. При малых значениях активности частиц  $a$  ( $a \ll bf(x)$ ) происходит смена распределения максвелловского типа распределением степенного вида, которое с ростом энергии  $\varepsilon$  убывает медленнее, чем распределение Максвелла–Больцмана. Малые значения активности определяются или небольшим числом частиц в ансамбле, или существенным преобладанием взаимодействия частиц над их тепловой энергией. Во втором случае возникают сильные корреляционные связи как в расположении частиц, так и в их мобильности.

Уравнение (10) в фазовой области с малыми значениями активности  $a$  заменяется задачей Коши вида

$$\frac{df(x)}{dx} = -f^q(x), \quad f(0) = 1, \quad (13)$$

которая при  $q \rightarrow 1$  определяет решение с асимптотикой в виде распределения Максвелла–Больцмана. Решение задачи (13) имеет вид

$$f(x) = [1 + (1 - q)(-x)]^{1/(1-q)} \quad (14)$$

и называется распределением Цаллиса (Tsallis) [28]. Функция (14) описывает масштабно-инвариантные системы с фрактальным строением фазового пространства [29,30], причем «деформация» вероятности (параметр  $q$ ) связан с фрактальной размерностью  $D$  соотношением  $q = 1 - D$  [31]. В случае мультифрактального [32] строения фазового пространства синергетической системы этот параметр определяется минимальным  $\alpha_{min}$  и максимальным  $\alpha_{max}$  индексами Гельдера–Липшица (показателями гладкости функции распределения) [33]:

$$\frac{1}{1-q} = \frac{1}{\alpha_{min}} - \frac{1}{\alpha_{max}} . \quad (15)$$

При  $q < 1$  распределение (14) обращается в нуль при значении аргумента

$$x_c = \frac{1}{1-q}, \quad (16)$$

т.е. тепловой шум имеет энергетическое ограничение: все флуктуации, для которых аргумент  $x$  превышает (16), подавляются. При  $q \rightarrow 1$  распределение (14) вырождается в распределение Максвелла–Больцмана (4). Превышение параметром  $q$  значения единица порождает степенное убывание функции распределения, связанное с возрастанием роли тепловых и квантовых флуктуаций, которые при перемешивании образуют шум системы [34].

Безразмерная энтропия Цаллиса из расчета на одну ячейку Больцмана имеет вид [28]:

$$\sigma_q = \frac{S_q}{k_B} = \frac{1 - \sum_{\varepsilon} p^q(\varepsilon)}{q-1}. \quad (17)$$

Она обладает свойством псевдоаддитивности, т.е. энтропия системы, состоящей из подсистем  $A$  и  $B$ , определяется формулой (см., напр., [35]):

$$\sigma_q(A, B) = \sigma_q(A) + \sigma_q(B) + (q-1)\sigma_q(A)\sigma_q(B). \quad (18)$$

При устремлении параметра  $q$  к единице выражение (17) (после применения правила Лопиталья (см., напр., [36, с. 235]) для раскрытия неопределенности  $[0/0]$ ) принимает стандартный вид для конфигурационной энтропии Больцмана

$$\sigma_{q=1} = -\sum_{\varepsilon} p(\varepsilon) \ln p(\varepsilon), \quad (19)$$

а формула (18) – для сложения энтропий частей аддитивной системы.

Зависимость энтропии Цаллиса от параметра  $q$  при заданном распределении вероятности  $p(\varepsilon)$  может привести к существованию нового термодинамического состояния с локальным максимумом энтропии (параметрический экстремум). Это состояние может быть лабильным или метастабильным, а время пребывания системы в нем может принимать довольно большие значения. Появление параметрического максимума разрушает свойство эргодичности: среднее по ансамблю не будет равно среднему по времени, так как ансамбли описываются разными функциями распределения с разными параметрами  $q$ . Кроме того, устремление времени и числа частиц к бесконечности может привести к различным пределам. Бесконечно большое время необходимо для того, чтобы система «забыла» о начальных условиях, а бесконечно большое число частиц – для стабильности средних характеристик ансамбля.

Если система содержит конечное число частиц и попадает в параметрический экстремум, то она может находиться в нем весьма длительное время, после чего переходить в термодинамически равновесное состояние. При увеличении числа частиц до бесконечности время пребывания в параметрическом экстремуме может стать конечным, и система быстро приходит к равновесному состоянию. Приготовленные разным способом равновесные состояния могут существенно отличаться друг от друга. Поэтому выясним, при каком условии реализуется параметрический экстремум энтропии Цаллиса

$$\frac{\partial \sigma_q}{\partial q} = 0 \Rightarrow \sum_{\varepsilon} C(p(\varepsilon); q) p^q(\varepsilon) = 1, \quad (20)$$

где коэффициент  $C(p(\varepsilon); q) = 1 + (1-q) \ln p(\varepsilon)$ . Для того чтобы состояние (20) было похоже на термодинамическое равновесие, оно должно иметь решение, которое отвечает выполнению нормировки (2), т.е.

$$C(p(\varepsilon); q) = 1 + (1-q) \ln p(\varepsilon) = p^{1-q}(\varepsilon). \quad (21)$$

Вводя замену  $u = p^{1-q}(\varepsilon)$ , перепишем (21) в виде

$$1 + \ln u = u. \quad (22)$$

Уравнение (22) имеет очевидное решение  $u = 1$ , т.е.  $p^{1-q}(\varepsilon) = 1$ , которое выполняется при  $q = 1$  (равновесное состояние) или при значении вероятности  $p(\varepsilon) = 1$ . Если вероятность попадания ансамбля частиц в заданный диапазон энергии  $[\varepsilon; \varepsilon + d\varepsilon]$  близка к единице, то такие ансамбли частиц могут находиться в состояниях, похожих на термодинамическое равновесие, хотя и имеют различные значения параметра  $q$ .

Близость к единице одной из вероятностей указывает на формирование дискретной энергетической структуры для каждой из локальных областей системы, переходы частиц между которыми формируют равновесное состояние области. Компьютерное моделирование показывает, что случаю  $p(\varepsilon) \cong 1$  отвечает локализация энергетических шумов в окрестности одного из экстремумов внутренней энергии. Таким образом, модель Цаллиса описывает возникновение локально-равновесных областей с разными конфигурационными распределениями частиц и почти достоверной реализацией их параметрически «равновесного» состояния.

### 3. Конфигурационные и активационные вакансии

**1. Конфигурационные вакансии.** При достаточно низких температурах ( $T \approx 0$  К) состояние вещества характеризуется малыми колебаниями частиц вблизи их равновесных положений и наличием свободного объема, который можно описать как совокупность конфигурационных вакансий. Их образование вызывается присутствием в системе квантовых флуктуаций (даже при температуре, близкой к абсолютному нулю по шкале Кельвина). Квантовый шум создает энергетически невыгодные состояния для частиц в ячейках, занятых конфигурационными вакансиями. Поэтому их распределение в окрестности температуры, близкой к абсолютному нулю по шкале Кельвина, должно подчиняться статистике, отличной от классической.

Пусть равновесная (аддитивная) система содержит  $N_1$  неточечных (объем  $\omega_1$ , который отображает короткодействующую часть потенциала межатомного взаимодействия) частиц и  $N_{0c}$  конфигурационных вакансий (объем  $\omega_{0c}$ ). Частицы и вакансии обладают парциальными энергиями  $\varepsilon_{1c} = \tilde{\varepsilon}_1 - \mu_1$  (химический потенциал частиц  $\mu_1$  вычисляется по формуле (12),  $\tilde{\varepsilon}_1$  – парциальная энергия невзаимодействующих частиц) и  $\varepsilon_{0c} = \tilde{\varepsilon}_0 - \mu_1$  ( $\tilde{\varepsilon}_0$  – парциальная энергия невзаимодействующих вакансий). Парциальные энергии частиц и вакансий связаны между собой соотношением вида (3):

$$\exp(-\beta\varepsilon_{1c}) + \exp(-\beta\varepsilon_{0c}) = 1. \quad (23)$$

Будем считать, что компоненты (частицы и вакансии) системы занимают только одну из  $N = N_1 + N_{0c}$  ячеек [37], на которые разбит объем системы  $V$ , определяемый по формуле

$$\omega_1 N_1 + \omega_{0c} N_{0c} = V. \quad (24)$$

Микросостояния (ансамбли частиц) отличаются друг от друга перестановками тождественных частиц между собой и с вакансиями, однако эти перестановки не нарушают термодинамического равновесия системы. Поэтому вероятность  $W_c$  реализации такой конфигурации определим распределением Бернулли [37]:

$$W_c = \frac{N!}{N_{0c}! N_1!} [\exp(-\beta \varepsilon_{1c})]^{N_1} [\exp(-\beta \varepsilon_{0c})]^{N_{0c}}. \quad (25)$$

С учетом формулы Стирлинга ( $N! \approx N^N \exp(-N)$ ) свободную энергию  $F_c$  системы запишем в виде

$$F_c = -\theta \ln W_c = F_{1c} + F_{0c}, \quad (26)$$

здесь свободные энергии корпускулярной  $F_{1c}$  и вакансионной  $F_{0c}$  подсистем равны

$$F_{1c} = \left\{ \varepsilon_{1c} + \theta \ln \left( \frac{N_1}{N} \right) \right\} N_1, \quad (27)$$

$$F_{0c} = \left\{ \varepsilon_{0c} + \theta \ln \left( \frac{N_{0c}}{N} \right) \right\} N_{0c}. \quad (28)$$

Так как свободная энергия системы является экстенсивной величиной, т.е. пропорциональна числу частиц  $N_1$  в системе (принцип аддитивности; условие аддитивности свободной энергии эквивалентно обращению в нуль химического потенциала вакансий), то вклад вакансионной подсистемы должен быть равен нулю. Следовательно, равновесное распределение конфигурационных вакансий определяется формулой

$$c_{vc} = \frac{N_{0c}}{N_1} = \frac{1}{\exp(\beta \varepsilon_{0c}) - 1}. \quad (29)$$

Формула (29) показывает, что конфигурационные вакансии подчиняются статистике Бозе–Эйнштейна (6) и образуются при положительных значениях энергии  $\varepsilon_{0c} = \tilde{\varepsilon}_0 - \mu_1$ , т.е. при выполнении неравенства  $\tilde{\varepsilon}_0 > \mu_1$ . Вблизи уровня  $\tilde{\varepsilon}_0 \cong \mu_1$  наблюдается конденсация Бозе–Эйнштейна. При достаточно больших значениях парциальной энергии конфигурационных вакансий или достаточно низких температурах ( $\exp(\beta \varepsilon_{0c}) \gg 1$ ) вакансии распределяются по закону Максвелла–Больцмана. При этом легко показать (см. равенство (23)), что парциальная энергия частиц  $\varepsilon_{1c}$  стремится к нулю. В окрестности равновесного состояния по Цаллису энергия  $\varepsilon_{0c}$  связана с относительной долей пустых ячеек  $c_{vc}$  соотношением, вытекающим из равенства (29):

$$\varepsilon_{0c} = \theta \frac{\left( (1 + c_{vc}) / c_{vc} \right)^{q-1} - 1}{q-1}. \quad (30)$$

Отметим, что наличие в кристаллической решетке конфигурационной вакансии вызывает локальное искажение решетки (деформация ячеек в малой окрестности вакансии) и способствует возникновению локального напряжения, препятствующего диффузионному перемещению вакансии [38].

**2. Активационные вакансии.** Повышение температуры до определенного уровня увеличивает амплитуду колебаний частиц вблизи их равновесных положений. Если атом обладает достаточной энергией, то происходит его активационный уход на ограничивающую поверхность (дефект Шоттки) или в межузлие кристаллической решетки (пара Френкеля) [38, с. 660–665]. Образование дефекта может индуцироваться квантовым или тепловым шумом. В зависимости от вида спектральной плотности шума дефектообразование может носить различный характер: от случайного до катастрофического. В частности, в твердых телах при катастрофическом режиме наблюдаются такие явления, как образование макропор (эффект Френкеля I рода), развитие фрактальной сетки микротрещин, разрушение зерен в кристаллических телах, необратимый процесс разрушения самого твердого тела и др. [39,40].

*Дефект Шоттки* образуется при уходе атома из узла кристаллической решетки на поверхность системы. Вероятность  $W_{Sch}$  образования  $N_{0Sch}$  активационных вакансий Шоттки с парциальной энергией  $\varepsilon_{0Sch}$  равна

$$W_{Sch} = \frac{N_1!}{N_{0Sch}! (N_1 - N_{0Sch})!} [\exp(-\beta\varepsilon_{1Sch})]^{N_1 - N_{0Sch}} [\exp(-\beta\varepsilon_{0Sch})]^{N_{0Sch}}, \quad (31)$$

здесь  $\varepsilon_{1Sch}$  – парциальная энергия частицы, участвующей в образовании дефекта Шоттки. Используя вышеизложенную методику для термодинамического анализа конфигурационных вакансий (формулы вида (26)–(28)), найдем, что вклад дефектов Шоттки в свободную энергию системы определяется формулами

$$F_{1Sch} = \left\{ \varepsilon_{1Sch} + \theta \ln \left( 1 - \frac{N_{0Sch}}{N_1} \right) \right\} N_1, \quad (32)$$

$$F_{0Sch} = \left\{ \varepsilon_{0Sch} - \varepsilon_{1Sch} + \theta \left[ \ln \left( \frac{N_{0Sch}}{N_1} \right) - \ln \left( 1 - \frac{N_{0Sch}}{N_1} \right) \right] \right\} N_{0Sch}. \quad (33)$$

Свойство аддитивности свободной энергии системы требует обращения в нуль выражения (33), т.е. распределение дефектов Шоттки имеет вид

$$\frac{N_{0Sch}}{N_1} = \frac{1}{\exp(\beta\varepsilon_{a(Sch)}) + 1}, \quad (34)$$

где  $\varepsilon_{a(Sch)} = \varepsilon_{0Sch} - \varepsilon_{1Sch}$  – активационная энергия образования вакансии. Формула (34) показывает, что дефекты Шоттки подчиняются статистике Ферми–Дирака (7). При значительном превышении экспонентой единицы ( $\exp(\beta\varepsilon_{a(Sch)}) \gg 1$ ) формула (34) совпадает с формулой (19.3) работы [38, с. 663].

*Дефект (или пара) Френкеля.* Появление в кристаллической решетке пары Френкеля (случайное событие  $A$ ) является более сложным активационным процессом, чем образование дефекта Шоттки. Для осуществления события  $A$  необходимо, чтобы атом в узле (общее число атомов в узлах равно  $N_1$ ) обладал достаточной парциальной энергией  $\varepsilon_{1Fr}$  для совершения прыжка в межузлие (случайное событие  $B$ ), и в окрестности узла должно находиться подходящее межузлие (общее число таких межузлий обозначим через  $N'$ ) с парциальной энергией  $\varepsilon'_{Fr}$  для приема атома (случайное событие  $C$ ), т.е.  $A = BC$ . Следовательно, вероятность  $W_{Fr}(A)$  образования  $N_{0Fr}$  дефектов Френкеля (при условии независимости случайных событий  $B$  и  $C$ ) с парциальной энергией  $\varepsilon_{0Fr}$  определяется формулой

$$W_{Fr}(A) = W_{Fr}(B)W_{Fr}(C), \quad (35)$$

где вероятности  $W_{Fr}(B)$  и  $W_{Fr}(C)$  задаются выражениями

$$W_{Fr}(B) = \frac{N_1!}{N_{0Fr}!(N_1 - N_{0Fr})!} [\exp(-\beta\varepsilon_{1Fr})]^{N_1 - N_{0Fr}} [\exp(-\beta\varepsilon_{0Fr})]^{N_{0Fr}}, \quad (36)$$

$$W_{Fr}(C) = \frac{N'!}{N_{0Fr}!(N' - N_{0Fr})!} [\exp(-\beta\varepsilon'_{Fr})]^{N' - N_{0Fr}} [\exp(-\beta\varepsilon_{0Fr})]^{N_{0Fr}}. \quad (37)$$

Используя формулу вида (26), находим выражения для свободных энергий:

– частиц

$$F_{1Fr} = \left\{ \varepsilon_{1Fr} + \theta \ln \left( 1 - \frac{N_{0Fr}}{N_1} \right) \right\} N_1, \quad (38)$$

– межузлий

$$F'_{Fr} = \left\{ \varepsilon'_{Fr} + \theta \ln \left( 1 - \frac{N_{0Fr}}{N'} \right) \right\} N', \quad (39)$$

– пар Френкеля

$$F_{0Fr} = \left\{ 2\varepsilon_{0Fr} - \varepsilon_{1Fr} - \varepsilon'_{Fr} + \theta \left[ \ln \left( \frac{N_{0Fr}}{N_1} \right) - \ln \left( 1 - \frac{N_{0Fr}}{N_1} \right) + \ln \left( \frac{N_{0Fr}}{N'} \right) - \ln \left( 1 - \frac{N_{0Fr}}{N'} \right) \right] \right\} N_{0Fr}. \quad (40)$$

Из требования аддитивности свободной энергии системы следует, что выражения (39) и (40) обращаются в нуль, т.е. выполняются равенства

$$N' = \frac{N_{0Fr} \exp(\beta\varepsilon'_{Fr})}{\exp(\beta\varepsilon'_{Fr}) - 1}, \quad (41)$$

$$\frac{N_{0Fr}^2}{(N_1 - N_{0Fr})(N' - N_{0Fr})} = \exp(-\beta\varepsilon_{a(Fr)}), \quad (42)$$

где  $\varepsilon_{a(Fr)} = 2\varepsilon_{0Fr} - \varepsilon_{1Fr} - \varepsilon'_{Fr}$  – энергия образования пары Френкеля. Формула (42) совпадает с формулой (19.5) работы [38, с. 663] в случае, когда число

образующихся вакансий существенно меньше числа частиц  $N_1$  и межузлий  $N'$ . Подстановка соотношения (41) в формулу (42) приводит к выражению

$$\frac{N_{0\text{Fr}}}{N_1} = \frac{1}{\exp(\beta(\varepsilon'_{\text{Fr}} + \varepsilon_{a(\text{Fr})})) - \exp(\beta\varepsilon_{a(\text{Fr})}) + 1}. \quad (43)$$

Если при температуре  $T$  величина  $\beta\varepsilon'_{\text{Fr}}$  является бесконечно малой ( $\beta\varepsilon'_{\text{Fr}} \ll 1$  – число образующихся пар Френкеля существенно меньше числа активированных межузлий), а величина  $\beta\varepsilon_{a(\text{Fr})}$  – бесконечно большой ( $\beta\varepsilon_{a(\text{Fr})} \gg 1$  – энергия активации образования дефекта Френкеля значительно превышает тепловую энергию пары), то выражение (43) принимает вид

$$\frac{N_{0\text{Fr}}}{N_1} = \frac{\theta \exp(-\beta\varepsilon_{a(\text{Fr})})}{\varepsilon'_{\text{Fr}}}. \quad (44)$$

Формула (44) показывает, что процесс образования пар Френкеля характеризуется достаточно медленным увеличением числа дефектов.

Таким образом, появление в системе конфигурационных и активационных вакансий неразрывно связано с наличием в системе квантового и теплового шумов. Кроме того, шумы вынуждают флуктуировать термодинамические потенциалы [41], которые вызывают появление локальных изменений плотности и подвижности частиц.

Проведенный анализ показывает, что вакансии не только образуются по разным механизмам, но и подчиняются разным квантовым статистикам. Пренебрежение спиновыми эффектами и описание ансамбля вакансий статистикой Максвелла–Больцмана не обеспечивает неразличимости вакансий, которая может возникнуть только по истечении продолжительного времени приготовления термодинамической системы. Кроме того, взаимодействие частиц (без учета спина) масштабирует их распределение по энергиям путем изменения их активности.

Стремление системы к глобальному термодинамическому минимуму порождает универсальное свойство аддитивных систем: кинетические процессы протекают в локальных областях и приводят к вытеснению неравновесностей на границы областей. Возникающие при этом различного вида напряжения или изменения других интенсивных потенциалов системы препятствуют эволюции системы, т.е. реализуется принцип локального равновесия. После установления локальных равновесий система переходит к этапу выравнивания термодинамических потенциалов в локальных областях или установления фиксированных скачков этих величин на границах областей [42].

#### 4. Локально-равновесные области с аддитивной и неэкстенсивной термодинамикой

Отклонение системы от состояния термодинамического равновесия характеризуется:

- появлением шумов различных частот и сопутствующих им вакансий;
- возникновением различий между ансамблями частиц (ансамбли принимают дискретные значения энергии при различных значениях параметра «деформации» ячейки) и, как следствие, образованием локальных областей с различной статистикой взаимодействующих частиц;
- существованием параметрического «равновесия»;
- поиском нового термодинамически устойчивого состояния;
- нарушением эргодичности, равновесности распределения вакансионной и корпускулярной подсистем и свойства аддитивности системы в целом (например, энтропия системы, состоящей из двух частей, не равна сумме энтропий этих частей – формула (18));
- изменением термодинамических потенциалов системы от точки к точке пространственно-временного континуума, что сопровождается появлением термодинамических сил;
- протеканием кинетических и динамических процессов (появлением потоков и течений).

Разрушение принципа аддитивности порождает необходимость построения неэкстенсивной модели явлений, наблюдаемых в синергетических системах. Неэкстенсивность термодинамического описания подразумевает учет влияния на выражение для свободной энергии как неравновесности вакансионной подсистемы, так и деформирования ячеек, на которые разбивается весь объем системы.

Предположим, что число конфигурационных вакансий значительно превышает число других дефектов, тогда неравновесное состояние синергетической системы описывается формулами (24)–(26). Случай невзаимодействующих вакансий ( $\varepsilon_{0c} = 0$  – все вакансии расположены на уровне Ферми) был исследован в работе [37], где была продемонстрирована широкая область применения предложенной модели. Кроме того, эта модель в качестве предельных случаев содержит результаты, полученные другими исследователями. Поэтому она представляет несомненный интерес при описании неравновесного состояния синергетической системы.

Прежде чем переходить к построению термодинамической модели неравновесной системы, рассмотрим равенство (23) в рамках подхода Цаллиса. Для этого представим экспоненты при значении параметра  $q \approx 1$  в виде формулы, приведенной в правой части равенства (14), и воспользуемся разложением бинома Ньютона ( $(1 + x)^m \approx 1 + mx$  [43, с. 35]). В результате указанных действий получим

$$\varepsilon_{1c} + \varepsilon_{0c} = \theta \text{ или } \frac{\varepsilon_1}{\mu_1} + \frac{\varepsilon_0}{\mu_1} - \frac{\theta}{\mu_1} = 2. \quad (43)$$

Последнее равенство (43) указывает на существование в энергетическом пространстве правильного многогранника, топологически эквивалентного сфере. Выражение аналогичного вида впервые было получено Эйлером (см.,

напр., [44]). Следовательно, равновесному состоянию по Цаллису (параметр  $q \approx 1$ ) отвечает такая нормировка распределений, при которой в энергетическом пространстве образуется правильный многогранник.

Неравновесное состояние синергетической системы возникает при разбиении системы на локально-равновесные области с аддитивной ( $q = 1$ ), неэкстенсивной ( $q \neq 1$ ) и смешанной (перемешивание аддитивных и неэкстенсивных областей) термодинамикой. В силу того, что система содержит корпускулярную и вакансионную подсистемы, каждая из них может играть доминирующую роль в формировании того или иного неравновесного состояния (равновесная или неравновесная подсистема). Поэтому рассмотрим возможные варианты равновесий в выделенной локальной области синергетической системы при определенных ограничениях, накладываемых на подсистемы.

#### 4.1. Аддитивная локально-равновесная область

1. *Равновесные конфигурационные вакансии.* В этом случае распределение вакансий задается выражением (29), а свободная энергия (28) корпускулярной подсистемы определяет термодинамический потенциал локальной области. Получим и проанализируем уравнение состояния такой области (индекс «с» опустим):

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N_1, T} = N_1 \xi + \frac{\theta N_1}{\omega_0 N}, \quad (44)$$

где  $P$  – общее давление в области;  $\xi = -(\partial \varepsilon_1 / \partial V)_{N_1, T}$  – давление, производимое одной частицей за счет изменения парциальной энергии. Если это давление значительно меньше давления, осуществляемого за счет теплового движения ( $\xi \ll \theta / (\omega_0 N)$ ), то состояние системы с учетом определений числа ячеек  $N = N_1 + N_0$  и ее объема (24) описывается соотношением

$$P = \frac{\theta N_1}{V + (\omega_0 - \omega_1) N_1}. \quad (45)$$

При совпадении парциальных объемов частиц и вакансий ( $\omega_0 = \omega_1$ ) выражение (45) переходит в уравнение Менделеева–Клапейрона (см., напр., [37, с. 68]). Давление является интенсивной величиной, поэтому оно должно описываться однородной функцией нулевого порядка по числу частиц  $N_1$ , т.е.  $P \sim (N_1)^0$ . Следовательно, уравнение (45) (при учете определения объема системы (24)) противоречит определению интенсивности давления и не может описывать реальные системы, т.е. оно отображает поведение идеального газа.

Если конфигурационные вакансии обладают значительно меньшим парциальным объемом, чем частицы ( $\omega_0 \ll \omega_1$ ), или система содержит точечные вакансии ( $\omega_0 \rightarrow 0$ ), то уравнение (45) принимает вид первого члена уравнения Ван-дер-Ваальса

$$P = \frac{\theta N_1}{V - \omega_1 N_1}, \quad (46)$$

в котором учтено наличие «свободного» объема.

Для случая, когда парциальная энергия частиц обратно пропорциональна объему системы

$$\varepsilon_1 = -\frac{c}{VN_1} \quad (47)$$

(коэффициент  $c$  связан с парными дальнедействующими взаимодействиями частиц [45, с. 257]), уравнение (44) описывает газ Ван-дер-Ваальса.

2. *Неравновесные конфигурационные вакансии.* В этом случае свободная энергия системы задается формулой (26), которая отображает возникновение псевдораствора «частицы + вакансии», причем вакансии образуют подсистему «пустоты» [46]. Отличие от нуля свободной энергии вакансионной подсистемы указывает на ее неравновесное состояние и нарушение свойства аддитивности системы. Однако в данном случае на смену аддитивности по числу частиц возникает более общая «аддитивность» по числу ячеек в системе, т.е.

$$F = [\beta\varepsilon_1 p_1 + \beta\varepsilon_0 p_0 + p_1 \ln p_1 + p_0 \ln p_0] \theta N = f(p_i, \varepsilon_i, \theta) N, \quad (48)$$

где  $p_i = N_i/N$  – вероятность заполнения наудачу выбранной ячейки вакансией ( $i = 0$ ) или частицей ( $i = 1$ ), причем  $p_0 = 1 - p_1$ ;  $f(p_i, \varepsilon_i, \theta)$  – свободная энергия из расчета на одну ячейку.

Пусть выделенная локальная область синергетической системы находится в параметрически «равновесном» состоянии (см. заключительный абзац пункта 2), а его реализация не разрушает нормировку вероятностей (23). Неравновесность вакансионной подсистемы приводит к отличию от нуля химического потенциала вакансий, которые в этом случае становятся дополнительным и самостоятельным компонентом синергетической системы. В этой связи исследуем их влияние на вид свободной энергии и уравнение состояния системы.

Параметрически «равновесное» состояние реализуется в двух предельных случаях:

а) *вероятность обнаружения частицы в наудачу выбранной ячейке близка к нулю*, т.е.  $\beta\varepsilon_{0c} \ll 1$  ( $\exp(-\beta\varepsilon_{0c}) \cong 1 - \beta\varepsilon_{0c}$ ). Тогда из равенства (23) следует, что

$$\varepsilon_{0c} = \theta \exp(-\beta\varepsilon_{1c}). \quad (49)$$

Формула (49) показывает, что вакансии обладают малой парциальной энергией при фиксированной парциальной энергии частиц в области малых температур или при фиксированной температуре в области больших значений парциальной энергии частиц (конденсированная среда, содержащая сильно взаимодействующие между собой частицы). Таким образом, парци-

альной энергией вакансий можно пренебречь, как это было сделано в работе [37]. Однако для полноты исследования учтем равенство (49) в выражении (26) свободной энергии системы (индекс «с» опустим):

$$F = \varepsilon_1 N_1 + \theta N_0 \exp(-\beta\varepsilon_1) + \theta \left[ N_1 \ln\left(\frac{N_1}{N}\right) + N_0 \ln\left(\frac{N_0}{N}\right) \right]. \quad (50)$$

Тогда уравнение состояния системы принимает вид

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N_1, T} = N_1 [1 - c_v \exp(-\beta\varepsilon_1)] \xi + \frac{\theta}{\omega_0} \left[ \ln\left(\frac{N}{N_0}\right) - \exp(-\beta\varepsilon_1) \right], \quad (51)$$

где  $c_v$  – относительная доля пустых ячеек (см. первое равенство формулы (29)). В силу того, что  $\exp(-\beta\varepsilon_1)$  является бесконечно малой величиной, ее вклад в выражения (50) и (51) незначителен, т.е. уравнение (51) принимает вид, найденный при исследовании обобщенной решеточной модели (generalized lattice model – GLM) [47, с. 173–181]:

$$P_{\text{GLM}} = N_1 \xi + \frac{\theta}{\omega_0} \ln\left(\frac{N}{N_0}\right). \quad (52)$$

Если первое слагаемое в формуле (52) существенно меньше второго, то (52) переходит в уравнение состояния идеального решеточного газа [48];

б) *вероятность нахождения частицы в наудачу выбранной ячейке близка к единице*, т.е.  $\beta\varepsilon_{1c} \ll 1$  ( $\exp(-\beta\varepsilon_{1c}) \cong 1 - \beta\varepsilon_{1c}$ ). Указанное неравенство выполняется для систем с фиксированной парциальной энергией вакансий в области достаточно высоких температур или систем, в которых вакансии обладают достаточно большой парциальной энергией при фиксированной температуре (разреженный газ, содержащий слабо взаимодействующие между собой частицы). Тогда из соотношения (23) следует, что

$$\varepsilon_{1c} = \theta \exp(-\beta\varepsilon_{0c}) \quad \text{или} \quad \varepsilon_{0c} = -\theta \ln(\beta\varepsilon_{1c}), \quad (53)$$

а свободная энергия системы (26) принимает вид (индекс «с» опустим)

$$F = \varepsilon_1 N_1 - \theta N_0 \ln(\beta\varepsilon_1) + \theta \left[ N_1 \ln\left(\frac{N_1}{N}\right) + N_0 \ln\left(\frac{N_0}{N}\right) \right]. \quad (54)$$

В этом случае частицы с малой парциальной энергией могут дать существенный вклад в выражение (54) даже тогда, когда число вакансий значительно меньше числа частиц. Уравнение состояния локальной области имеет вид

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N_1, T} = P_{\text{GLM}} - \frac{N_0}{\beta\varepsilon_1} \xi + \frac{\theta}{\omega_0} \ln(\beta\varepsilon_1), \quad (55)$$

где давление  $P_{\text{GLM}}$  определяется равенством (52).

Проведенное исследование показывает, что свободная энергия (48) не только описывает различные состояния корпускулярно-вакансионной систе-

мы, но и содержит в качестве предельных случаев ранее полученные результаты. Поэтому воспользуемся формулами (23) и (48) для описания состояния локально-равновесной области с неэкстенсивной термодинамикой.

#### 4.2. Локально-равновесная область с неэкстенсивной термодинамикой

Стремлению вакансий к устойчивому распределению при отклонении синергетической системы от положения термодинамического равновесия препятствует перераспределение частиц. В результате этих процессов происходит «деформация» ячеек Больцмана при сохранении нормировки вероятностей обнаружения вакансии или частицы в наудачу выбранной ячейке (равенство (23)). Перепишем равенство (23) в рамках подхода Цаллиса (см. формулу (14)):

$$[1 + (1 - q)(-\beta\varepsilon_1)]^{1/(1-q)} + [1 + (1 - q)(-\beta\varepsilon_0)]^{1/(1-q)} = 1, \quad (56)$$

откуда найдем выражение для безразмерной парциальной энергии вакансий

$$\beta\varepsilon_0 = \frac{\left\{1 - [1 + (1 - q)(-\beta\varepsilon_1)]^{1/(1-q)}\right\}^{1-q} - 1}{q - 1}. \quad (57)$$

Выражение для свободной энергии (формула (48)) по Цаллису принимает вид

$$F = \left[ \beta\varepsilon_1 p_1 + \beta\varepsilon_0 (1 - p_1) + \frac{p_1^q + (1 - p_1)^q - 1}{q - 1} \right] \theta N = f(p_1, \varepsilon_1, \theta, q) N. \quad (58)$$

Равенство (58) отображает тот факт, что свободная энергия  $f(p_1, \varepsilon_1, \theta, q)$  наудачу выбранной ячейки определяется вероятностью  $p_1$  ее занятия частицей, взаимодействием и мобильностью частиц (параметр  $\varepsilon_1$ ), энергетической температурой системы  $\theta$  и параметром «деформации» ячеек  $q$ .

При известной зависимости парциальной энергии частиц  $\varepsilon_1$  от температуры  $\theta$  и вероятности  $P_1$  формулы (57), (58) позволяют исследовать тепловые свойства вещества. В частности, уравнение состояния локально-равновесной области имеет вид

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N_1, T} = - \frac{1}{\omega_0} \left[ f(p_1, \varepsilon_1, \theta, q) - p_1 \frac{\partial f(p_1, \varepsilon_1, \theta, q)}{\partial p_1} \right]. \quad (59)$$

Выражение в квадратных скобках формулы (59) представляет собой преобразование Лежандра (см., напр., [14, п. 7.3]), которое используется в механике, термодинамике, теории фракталов, при исследовании дифференциальных уравнений гидродинамики и т.п. Например, в классической механике его применение к функции Лагранжа осуществляет переход к формализму Гамильтона. В данной модели преобразование Лежандра отображает явление (мульти-)фрактализации системы, связанное с выбором оптимального состояния, при удалении системы от положения термодинамического равновесия.

## 5. Заключение

Построение термодинамических и кинетических моделей систем, удаленных от положения механического, теплового и химического равновесий, является одной из актуальных проблем современной термодинамики. Физика и геометрия процессов в открытых системах существенным образом отличается от их аналогов в равновесных системах. Поиск системой нового устойчивого состояния приводит к замене евклидовой геометрии на фрактальную, когда из множества состояний локальных областей выбирается то состояние, которое более всего подходит для компенсации внешнего воздействия. Затем происходит подстройка всей системы к состоянию этой локальной области, т.е. осуществляется переход в новое стационарное и устойчивое состояние. Его описание на традиционном языке термодинамических потенциалов представляет несомненный научный интерес для развития как неэкстенсивной термодинамики, так и кинетики неравновесных процессов.

1. *А.И. Олемской, А.В. Хоменко*, Синергетика конденсированной среды, СумДУ, Сумы (2002).
2. *Ю.В. Баяндин, В.А. Леонтьев, О.Б. Наймарк, С.Л. Пермяков*, Математическое моделирование систем и процессов № 13, 4 (2005).
3. *О.Б. Наймарк, Ю.В. Баяндин, В.А. Леонтьев, С.Л. Пермяков*, Физическая мезомеханика **8**, № 5, 23 (2005).
4. *В.Е. Новиков, С.С. Моисеев, В.П. Семиноженко*, Физика и техника полупроводников **14**, 402 (1980).
5. *В.Е. Новиков, С.С. Моисеев и др.*, Радиофизика и радиоастрономия **4**, 160 (1999).
6. *А.Н. Колмогоров*, ДАН СССР **30**, 299 (1941).
7. *И.Ю. Еремчев, Ю.Г. Вайнер, А.В. Наумов, L. Kador*, ФТТ **55**, 652 (2013).
8. *Г.С. Кандаурова*, УФН **172**, 1165 (2002).
9. *Л.А. Парс*, Аналитическая динамика, Наука, Москва (1971).
10. *Г. Циглер*, Экстремальные принципы термодинамики необратимых процессов и механика сплошной среды, Мир, Москва (1966).
11. *Н.Е. Кочин*, Векторное исчисление и начала тензорного анализа, Наука, Москва (1965).
12. *Ю.Г. Рудой, А.Д. Суханов*, УФН **170**, 1265 (2000).
13. *Ш.М. Коган*, УФН **145**, 285 (1985).
14. *С.В. Терехов*, Фракталы и физика подобия, Цифровая типография, Донецк (2011).
15. *А.И. Ахиезер, С.В. Пелетминский*, Методы статистической физики, Наука, Москва (1977).
16. *Ю.Л. Климонтович*, Статистическая теория открытых систем, Янус, Москва (1995).
17. *P. Vak, C. Tang, K. Wiesenfeld*, Phys. Rev. **A38**, 364 (1988).
18. *В.П. Коверда, В.Н. Скоков*, ДАН **420**, 610 (2008).
19. *В.П. Коверда, В.Н. Скоков*, ЖТФ **80**, № 3, 9 (2010).
20. *С.В. Терехов*, ФТВД **22**, № 1, 33 (2012).
21. *А. Лихтенберг*, Регулярная и стохастическая динамика, Мир, Москва (1984).
22. *Г. Хакен*, Синергетика: иерархии неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах, Мир, Москва (1985).

23. Дж. Николис, Динамика иерархических систем: эволюционное представление, Мир, Москва (1989).
24. И.А. Квасников, Термодинамика и статистическая физика, Едиториал УРСС, Москва (2002), т. 2.
25. Л. де Бройль, Революция в физике (Новая физика и кванты), Атомиздат, Москва (1965).
26. М.И. Шахпаронов, Введение в молекулярную теорию растворов, Гостехтеоретиздат, Москва (1956).
27. Н.А. Смирнова, Молекулярные теории растворов, Химия, Ленинград (1987).
28. С. Tsallis, J. Stat. Phys. **52**, 479 (1988).
29. Р.А. Алеману, Phys. Lett. **A235**, 452 (1997).
30. А.И. Олемской, Письма в ЖЭТФ **69**, 391 (1999).
31. А.И. Olemskoi, A.D. Kiselev, Phys. Lett. **A247**, 221 (1998).
32. С.В. Божокин, Д.А. Паршин, Фракталы и мультифракталы, НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Ижевск (2001).
33. M.L. Lyra, C. Tsallis, Phys. Rev. Lett. **A235**, 452 (1997).
34. В.Ф. Гантмахер, В.Т. Долгополов, УФН **178**, 3 (2008).
35. P. Caruso, C. Tsallis, Phys. Rev. **E78**, 021102 (2008).
36. В.А. Ильин, В.А. Садовничий, Бл.Х. Сендов, Математический анализ, МГУ, Москва (1985).
37. С.В. Терехов, Моделирование тепловых и кинетических свойств реальных систем, Вебер, Донецк (2007).
38. Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, Наука, Москва (1978).
39. Ю.П. Райзер, УФН **100**, 329 (1970).
40. А. Рузбехани, М.П. Внук, Физическая мезомеханика **8**, № 5, 91 (2005).
41. С.В. Терехов, ФТВД **23**, № 1, 33 (2013).
42. С.В. Терехов, ФТВД **22**, № 2, 22 (2012).
43. И.С. Градштейн, И.М. Рыжик, Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений, Физматгиз, Москва (1963).
44. И. Лакатос, Доказательства и опровержения, Наука, Москва (1967).
45. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Теоретическая физика, Т. 5. Статистическая физика, Наука, Москва (1976), ч. 1.
46. В.И. Фистуль, В.И. Петровский, Н.С. Рытова, П.М. Гринштейн, Физика и техника полупроводников **13**, 1402 (1979).
47. А.Ю. Захаров, С.В. Терехов, в кн.: Математические задачи химической термодинамики, Наука, Новосибирск (1985).
48. Ю.В. Шулепов, Е.В. Аксененко, Решеточный газ. Введение в теорию и избранные приложения, Наукова думка, Киев (1981).

*S.V. Terekhov*

## UNIVERSALITY OF SYNERGETICS LAWS.

### IV. TSALLIS ENTROPY AND UNEXTENSIVE THERMODYNAMICS

Substantial deviation of the state of a synergetics system from the position of thermodynamics equilibrium is accompanied by development of stochastic transients, destroying

properties of ergodicity, additiveness and local equilibrium. Adaptation of the system in the changing external terms generates the spectrum of different fluctuations (noises), increase in the number of defects, appearance of «long-tailed» energy distributions of particles and self-organization, resulting in modification of the structure or the aggregate state.

Succession of kinetic processes determining the evolutionary state of the system depends on the temporal constituent of fluctuations, which is fractal noise. The spectral density of nascent noise is proportional to the frequency to some extent. This index determines the color of noise and the character of the processes ranging from suppression of nascent fluctuations to catastrophic destruction of the system.

At fractalization of the system, the law of energy distribution of particles is changed, being associated with violation of additiveness of entropy in obedience to Tsallis. Such approach leaves unanswered question about destruction of additiveness of other extensive parameters, for example, internal energy and volume. The known laws of energy distribution of particles were analysed and their generalized kind was offered regardless of the statistics of particles. This fact allowed to find out that Tsallis entropy does not take into account the spin parameters of particles, and power cells are characterized by the coefficient of «deformation», different from unit. The tendency of this coefficient to unit on the left is accompanied by suppression of noises with the energy, exceeding the threshold level. The right-side approach to unit is characteristic for the systems with nonadditive entropy. The presence of coefficient of «deformation» of power cells allows Tsallis entropy to reach a self-reactance extremum, so existence of local areas is possible, with the state similar to thermodynamics equilibrium. These states are realized by the ensembles of particles with different values of the coefficient of «deformation». In-process approach developed by the author is also shown: the additiveness of all extensive thermodynamics functions of the number of particles is replaced by additiveness of the number of cells in the system.

Quantum and thermal noises are the reasons why the part of volume of the synergetics system remains free of particles, i.e. occupied by vacancies. Vacancies are not only generated by different mechanisms but also they obey to different quantum statistics. Ignoring spin effects and description of ensemble of vacancies by Maxwell–Boltzmann statistics does not provide the indistinguishability of vacancies, which can arise up only after expiration of long time of preparation of the thermodynamics system. In addition, cooperation of particles scales their energy distribution by the change of their activity.

By virtue of that the system contains corpuscular subsystem and subsystem of vacancies, each of them can play the dominant role in forming of one or another non-equilibrium state of local area with additive or unextensive thermodynamics. In the local areas of the system with additive thermodynamics, the non-equilibrium state of the subsystem of vacancies results in a difference from zero of the chemical potential of vacancies which become an additional and independent component of the synergetics system. In local areas with unextensive thermodynamics, the pressure in the system is related free energy of a single particle by probability transformation of Legendre. This transformation represents the phenomenon of (multi-) fractalization of the system, related to the choice of the optimal state, when the system is far from the position of thermodynamics equilibrium.

**Keywords:** fluctuation, function of distribution, Tsallis entropy, vacancy, defect, free energy, nonequilibrium, equalization of the state

PACS: 72.20.Dp, 73.23.-b, 73.20.Hb, 73.40.Rw

М.А. Белоголовский

## ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОЗРАЧНОСТЕЙ СИЛЬНО СЖАТЫХ РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ СЛОЕВ ДИЭЛЕКТРИКА

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

Статья поступила в редакцию 3 июля 2013 года

*Теоретически изучены особенности электронного туннелирования через неупорядоченные наноразмерные слои диэлектрика. Получены аналитические выражения для транспортных характеристик контактов металл–изолятор–металл с неоднородной диэлектрической прослойкой и универсальные соотношения, описывающие распределение вероятностей прохождения заряда через разупорядоченную систему потенциальных барьеров. Проанализированы два предельных случая: узкие и высокие барьеры с резкими границами и сравнительно широкие и низкие барьеры, описываемые квазиклассическим приближением. Предсказаны изменения функции распределения прозрачностей аморфного диэлектрического слоя под действием высоких давлений.*

**Ключевые слова:** разупорядоченные слои диэлектрика, электронное туннелирование, потенциальные барьеры, высокие давления

*Теоретично вивчено особливості електронного тунелювання через невпорядковані нанорозмірні шари діелектрика. Отримано аналітичні вирази для транспортних характеристик контактів метал–ізолятор–метал з неоднорідним діелектричним прошарком та універсальні співвідношення, що описують розподіл ймовірностей проходження заряду через розупорядковану систему потенціальних бар'єрів. Проаналізовано два граничних випадки: вузькі й високі бар'єри з різкими границями та порівняно широкі й низькі бар'єри, які описуються квазікласичним наближенням. Передбачено зміни функції розподілу прозоростей аморфного діелектричного шару під дією високих тисків.*

**Ключові слова:** разупорядковані шари діелектрика, електронне тунелювання, потенціальні бар'єри, високі тиски

### 1. Введение

Эффект электронного туннелирования сквозь классически запрещенную область относится к числу наиболее фундаментальных явлений физики твердых тел и составляет основу таких устройств, как туннельные диоды, переходы Джозефсона, магниторезистивные элементы памяти и пр. Теоре-

тический анализ работы подобных устройств обычно базируется на предположении о том, что диэлектрическая прослойка, сквозь которую туннелируют носители тока, является очень тонкой и ее влияние на туннельный ток может быть описано введением двух параметров – толщины и высоты потенциального барьера. Однако такой подход имеет ряд недостатков, основной из которых заключается в том, что барьерный слой может быть пространственно-неоднородным вследствие, например, андерсоновской локализации электронных состояний либо наличия положительно заряженных кислородных вакансий, если речь идет об оксидах.

В этом случае возникает вопрос о физической природе зарядового транспорта сквозь неупорядоченные слои диэлектрика, который имеет к тому же важное практическое значение. Его решение, в частности, необходимо для дальнейшего развития полупроводниковой элементной базы [1,2]. Действительно, электрический заряд в инверсионном канале полевого транзистора металл–диэлектрик–полупроводник пропорционален электрической емкости, образуемой затвором, подзатворным диэлектриком и кремниевой подложкой. Повышение информационной емкости микросхем осуществляется по правилам масштабирования, согласно которым сокращение длины канала должно сопровождаться увеличением электрической емкости подзатворного диэлектрика за счет уменьшения его толщины. В первых кремниевых транзисторах использовался термический оксид кремния, и его толщина составляла примерно 100 nm. При проектной норме 65 nm подзатворный оксид имеет толщину 1.0–1.2 nm. Планируемое уменьшение размеров транзистора означает дальнейший рост емкости затвора. Однако на этом пути возникает естественный предел – недопустимо большие токи утечки. Решить проблему можно только заменой оксида кремния на диэлектрик с высокой диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  [3].

Одним из наиболее перспективных материалов в этом плане является оксид алюминия  $Al_2O_3$  ( $\epsilon \approx 10$ ) [4,5]. Среди различных полиморфных форм  $Al_2O_3$  наиболее распространенной и широко используемой является кристаллический  $\alpha-Al_2O_3$  (корунд). Однако для него, как и для других подобных материалов, возникает указанная выше проблема аномально-высоких токов утечки через сверхтонкую пленку подзатворного диэлектрика. Происхождение токов утечки обычно объясняют тем, что проводимость осуществляется по дефектным центрам, причем основной тип собственных дефектов в оксидах – это кислородные вакансии, которые являются центрами локализации и для электронов, и для дырок [6]. Таким образом, в неупорядоченных оксидных пленках существует несколько типов хаотически расположенных локализованных состояний, которые существенным образом влияют на зарядовый транспорт. Вероятность прохождения электронов сквозь такие структуры описывается функцией распределения, которая в «грязном» пределе может быть универсальной, т.е. не зависящей от микроскопических параметров конкретного объекта (размера, формы, концентрации носителей и пр.) и со-

держашей только ограниченное число макроскопических параметров. Задача данной работы заключалась в выяснении физического смысла предложенных ранее универсальных распределений, границ их применимости и возможности проверки соответствующих аналитических зависимостей с помощью высоких давлений.

## 2. Квантовый транспорт через наноразмерные слои изолятора

Если химический потенциал гетероструктуры металл–изолятор–металл попадает в область запрещенных в диэлектрике энергий, тогда волновая функция электрона затухает внутри него. Рассмотрим одномерную систему, образованную двумя одинаковыми металлическими пленками с фермиевскими волновыми векторами  $k_F$  и изолирующим слоем толщиной  $d$  между ними, и ограничимся простейшим приближением прямоугольного потенциального барьера высотой  $U_0$ . Его прозрачность, т.е. вероятность туннелирования электрона сквозь барьер, определяется соотношением [7]:

$$D = \left[ 1 + \left( k_F^2 + \kappa^2 \right)^2 \text{sh}^2 \kappa d / \left( 4k_F^2 \kappa^2 \right) \right]^{-1}, \text{ где } \kappa = \sqrt{2m(U_0 - \varepsilon)} / \hbar \text{ задает харак-}$$

терную глубину затухания волновой функции электрона  $\kappa^{-1}$ ; энергия туннелирующего электрона  $\varepsilon$ , как и  $U_0$ , отсчитывается от уровня Ферми  $E_F$ . Для

сверхтонких слоев, когда  $\kappa d \ll 1$ ,  $D = \left[ 1 + \left( k_F^2 + \kappa^2 \right)^2 d^2 / \left( 4k_F^2 \right) \right]^{-1}$ . Если  $\kappa$

тому же толщина  $d$  меньше фермиевской длины волны электрона, тогда параметр  $\kappa$  велик по сравнению с  $k_F$ , и мы получим, что

$$D = \left[ 1 + \kappa^4 d^2 / \left( 4k_F^2 \right) \right]^{-1}. \text{ В том случае, когда область энергий } \varepsilon \text{ мала по срав-}$$

$$\text{нению с } U_0, \text{ имеем } D = \left[ 1 + \left( mU_0 d / \left( \hbar^2 k_F \right) \right)^2 \right]^{-1}.$$

В трехмерном случае для сверхтонких диэлектрических слоев удобно ввести безразмерный параметр [8]:

$$Z = U_0 d / (\hbar v_F) = \int_0^d U(x) dx / (\hbar v_F), \quad (1)$$

где  $v_F = \hbar k_F / m$ . Сшивая волновые функции на границе нормального металла и диэлектрика, находим амплитуды вероятностей отражения электронов (e) и дырок (h), а также амплитуды вероятностей прохождения квазичастиц сквозь границу [9]:  $r^e(\mathbf{k}) = (r^h(\mathbf{k}))^* = -Z / (Z - i \cos \theta)$ ,  $t^e(\mathbf{k}) = (t^h(\mathbf{k}))^* = -i \cos \theta / (Z - i \cos \theta)$ .

Из выражения для  $t^e(\mathbf{k})$  следует, что в трехмерном случае прозрачность барьера для электронов, падающих на него под углом  $\theta$ , составляет

$$D(\mathbf{k}) = \left| t^e(\mathbf{k}) \right|^2 = \cos^2 \theta / \left( Z^2 + \cos^2 \theta \right).$$

Если интерфейс состоит из большого числа центров рассеяния, на каждом из которых электрон рассеивается упругим образом, и эти центры расположены хаотическим образом, то такой переходной слой уже не может быть описан единственным параметром  $Z$ . Поскольку рассеяние на каждом центре происходит случайным образом, то каждый канал прохождения заряда сквозь барьер будет определяться своим путем  $d$  внутри классически запрещенной области и своим углом  $\theta$ . В таком случае канал можно рассматривать как отдельную одномерную задачу с фиксированным параметром  $\tilde{Z}$ , и соответствующая локальная прозрачность будет  $D(\tilde{Z}) = 1/(1 + \tilde{Z}^2)$ . Предположим, что разброс величин  $\tilde{Z}$  столь велик, что этот параметр равномерно распределен от нуля до бесконечности, т.е. функция распределения прозрачностей имеет вид

$$\rho(Z) = 2\hbar\bar{G} / e^2. \quad (2)$$

В соотношении (2) мы опустили тильду над  $Z$ ;  $\bar{G} = 2e^2 \int_0^\infty \rho(Z)D(Z)dZ / h$  – макроскопическая экспериментально измеряемая проводимость гетероструктуры. Переход от распределения  $\rho(Z)$  к  $\rho(D)$  дает следующий результат:

$$\rho_1(D) = \frac{\hbar\bar{G}}{e^2} \frac{1}{D^{3/2}(1-D)^{1/2}}, \quad (3)$$

известный из работы [10], где была рассчитана функция распределения  $\rho(D)$  для «грязного» интерфейса очень малой толщины. На самом же деле формула (3) имеет гораздо большую область применимости, чем это предполагалось в [10]. Во всех случаях, когда прозрачность барьера имеет вид лоренциана с единственным параметром, равномерно распределенным в достаточно широком интервале, соотношение (3) будет справедливым.

Заметим, что полученный нами результат (3) соответствует приближению резких границ, когда существенные изменения высоты потенциального барьера происходят на расстояниях, намного меньших де-бройлевской длины волны электрона  $\lambda_F = 2\pi/k_F$  в металлических электродах и глубины затухания волновой функции электрона  $\kappa^{-1}$  внутри барьера.

Противоположным пределом является квазиклассический подход, соответствующий сравнительно небольшим и довольно протяженным потенциальным барьерам  $U(x)$ . В этом случае предэкспоненциальный множитель в формуле  $D = \left[ 1 + \left( k_F^2 + \kappa^2 \right)^2 \text{sh}^2 \kappa d / \left( 4k_F^2 \kappa^2 \right) \right]^{-1}$  становится равным единице, как результат непрерывности функции  $U(x)$  в окрестности точки поворота [7]. Фактически условие квазиклассичности означает, что основные параметры волновой функции в окрестности точки поворота не меняются, а происходит лишь переход от бегущей волны к затухающей. Поэтому окончательный результат для прозрачности  $D$  можно получить, положив  $k_F = \kappa$ :

$$D = \frac{1}{1 + \text{sh}^2(\kappa d)} = \frac{1}{\text{ch}^2(\kappa d)}. \quad (4)$$

По аналогии с выводом формулы (3) введем безразмерную величину  $Y = \kappa d$  и предположим, что она равномерно распределена в интервале от нуля до бесконечности. Тогда для функции распределения прозрачностей получим

$$\rho(Y) = \pi \hbar \bar{G} / e^2. \quad (5)$$

Переход от  $\rho(Y)$  к  $\rho(D)$  дает

$$\rho_2(D) = \frac{\pi \hbar \bar{G}}{2e^2} \frac{1}{D(1-D)^{1/2}}. \quad (6)$$

Этот результат был получен в работе Дорохова [11] при исследовании локализации одноэлектронных состояний в системе из  $N$  связанных неупорядоченных цепочек и использовался впоследствии для расчета проводимости грязных проводников [12]. Из предыдущего ясно, что область применимости формулы (6), как и (3), гораздо шире. Далее она будет использована для анализа коэффициента прохождения сквозь разупорядоченную систему, состоящую из большого числа квазиклассических потенциальных барьеров.

Для сравнения на рис. 1 приведены две функции  $\rho_1(D)$  и  $\rho_2(D)$ , которые представляют собой типичные бимодальные функции распределения с максимумами при  $D = 0$  и  $D = 1$ . Основное отличие между ними обнаруживается в области  $D < 0.2$ , которая, впрочем, вносит небольшой вклад в транспортные характеристики разупорядоченных барьеров, поскольку они пропорциональны, по крайней мере, первой степени прозрачности  $D$ .

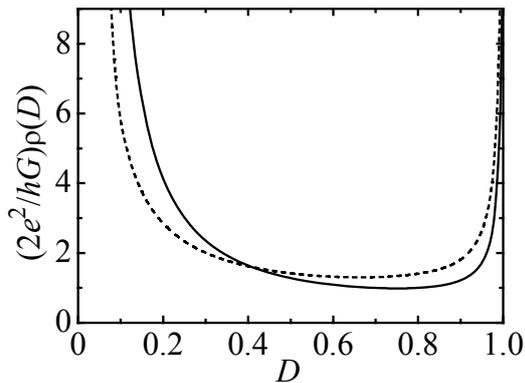


Рис. 1. Сравнение функций распределения вероятностей прохождения электронов через барьер с резкими границами (3) ( $\rho_1(D)$  — —) и в квазиклассическом приближении (6) ( $\rho_2(D)$  — ···)

### 3. Роль высоких давлений

Сверхтонкие пленки изолятора (I), полученные стандартным термическим путем, представляют собой сильно разупорядоченные системы в аморфном состоянии. Высокие давления позволяют управлять проводимостью подобных наноструктурированных слоев, заключенных между двумя металлическими обкладками. Под воздействием всестороннего сжатия происходит компактирование материала, в результате чего границы внутренних

потенциальных барьеров, определяющих движение электронов сквозь диэлектрические слои, становятся более резкими. Таким образом, следует ожидать, что в исходном состоянии распределение вероятностей перехода электрона из одного электрода в другой будет описываться функцией  $\rho_2(D)$ , а после воздействия всестороннего сжатия – функцией  $\rho_1(D)$ . Обсудим теперь, какие эксперименты могут служить проверкой данного утверждения, какова величина ожидаемого эффекта и какую дополнительную информацию можно получить из таких измерений.

Наилучшим способом проверки справедливости универсальных соотношений (3) и (6) были бы экспериментальные данные без использования подгоночных параметров. В этом плане наиболее перспективными представляются трехслойные структуры металл–изолятор–металл, имеющие, по крайней мере, одну сверхпроводящую (S) обкладку, поскольку деление полученных для них вольт-амперных характеристик  $I(V)$  на соответствующие результаты в нормальном (N) состоянии позволяет избавиться от единственного неизвестного параметра  $\bar{G}$ .

При исследовании зарядового транспорта в слоистых системах с достаточно высокой прозрачностью N/S-интерфейса принципиальную роль играет специфическое отражение на N/S-границе электронного возбуждения в дырочное (и наоборот), которое обычно называют андреевским. Если, например, поток электронов идет из нормального в сверхпроводящий электрод, то электрон из N-слоя с волновым вектором  $\mathbf{k}^e = (k_x^e, \mathbf{k}_{\parallel})$ , энергией  $\varepsilon$  и спином  $s$  вместе с электроном с  $\mathbf{k}^{e'} = (-k_x^h, -\mathbf{k}_{\parallel})$ , энергией  $-\varepsilon$  и противоположным спином  $-s$  конденсируются в сверхпроводнике в куперовскую пару, оставляя в N-слое дырочное возбуждение с  $\mathbf{k}^h = (k_x^h, \mathbf{k}_{\parallel})$ , энергией  $\varepsilon$  и спином  $s$ . Таким образом, формально происходит рассеяние электронного состояния в дырочное с той же энергией, тем же спином и с несколько отличающимся по величине волновым вектором. Далее для простоты рассмотрим контакты двух металлов с идентичными электронными характеристиками в нормальном состоянии, т.е. с одинаковыми  $\mathbf{k}_F$ . Тогда сшивка соответствующих волновых функций на N/S-границе раздела дает следующее выражение для амплитуды андреевского отражения электронной квазичастицы в дырочное (и наоборот):

$$r_{\text{ch(he)}}(\mathbf{k}) = r(\mathbf{k}, \varepsilon) \exp(\mp i\Phi(\mathbf{k})) = \left[ \varepsilon + i\delta - \text{sign}(\varepsilon) \sqrt{(\varepsilon + i\delta)^2 - \Delta^2} \right] / \Delta, \quad (7)$$

где  $\delta$  – бесконечно малая положительная величина; волновая функция сверхпроводника имеет обычную  $s$ -симметрию.

Транспортные характеристики планарного N–I–S-перехода удобно рассчитывать, вводя дополнительную  $n$ -прослойку бесконечно малой толщины с теми же электронными характеристиками в нормальном состоянии, что и N-, и S-электроды. При этом обычно вычисляют вероятность не прохожде-

ния электрона через обсуждаемую систему, а его возврата в исходную точку в результате отражения от I–n-области. Имеются два типа таких отражений – в электронное  $R^{ee}$  и в дырочное  $R^{eh}$  состояния. Окончательно для N–I–n/S-гетероструктуры при нулевой температуре получим следующий результат для дифференциальной проводимости N–I–S-контакта:

$$G_{\text{NIS}}(V) = \frac{dI_{\text{NIS}}(V)}{dV} = \frac{2e^2}{h} \sum_i \left[ 1 - \left| R_{i,\sigma}^{ee}(\varepsilon = eV) \right|^2 + \left| R_{i,\sigma}^{eh}(\varepsilon = eV) \right|^2 \right], \quad (8)$$

где вероятность электронного туннелирования рассчитывается как разность между единицей и вероятностью возврата в исходную точку в виде электрона или дырки. Расчет искомых коэффициентов  $R^{eh}$  и  $R^{ee}$ , выполненный в работе [13], дает

$$R^{eh} = t^e r^{eh} t^h / \left( 1 - r'^h r^{he} r^{eh} r'^e \right) \text{ и } R^{ee} = r^e + t^e r^{he} r'^h r^{eh} t^e / \left( 1 - r'^h r^{he} r^{eh} r'^e \right). \quad (9)$$

В формулах (9)  $t^e$  и  $t^h$  – амплитуды прохождения через барьер I электрона и дырки соответственно;  $r'^e$  и  $r'^h$  – амплитуды отражения от барьера электрона и дырки, находящихся внутри вспомогательной n-прослойки;  $r^e$  – амплитуда отражения электрона, налетающего на барьер из N-электрода. Выпишем значения амплитуд прохождения и отражения для двух типов рассмотренных выше потенциальных барьеров. В случае резких границ, сшивая волновые функции на границе нормального металла и диэлектрика, находим соответствующие амплитуды вероятностей в одномерном приближении [13]:

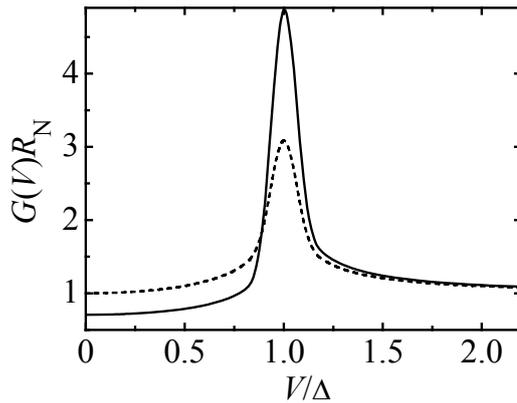
$$r^e = (r^h)^* = -Z / (Z - i), \quad t^e = (t^h)^* = i / (Z - i). \quad (10)$$

Соответствующие величины в квазиклассическом пределе имеют вид

$$t^e = t^h = \frac{1}{\text{ch}(\kappa d)}, \quad r^e = (r^h)^* = i \text{th}(\kappa d). \quad (11)$$

На рис. 2 приведены нормированные дифференциальные проводимости N–I–S-переходов с разупорядоченными I-прослойками рассмотренных двух типов. Сравнение измеренной кривой  $G(V)$  с теоретически предсказанными зависимостями (рис. 2) позволит выяснить структуру потенциального барьера между двумя металлическими N- и S-электродами.

Еще одним способом проверить справедливость универсальных функций распределения (3) и (6) могут быть измерения транспортных характеристик трехслойных S–I–S-переходов с двумя сверхпроводящими электродами. В этом случае необходимо сравнить отношение незатухающего  $I_S$  джозефсоновского тока в нуле напряжений к избыточному  $I_{\text{exc}}$  току, а именно постоянному сдвигу вольт-амперной кривой  $I(V)$  в сверхпроводящем состоянии по отношению к соответствующей нормальной характеристике при  $V \gg \Delta/e$  [8]. В том случае, когда барьер отсутствует, произведение  $I_S R_N = \pi \Delta / e$  [14], а



**Рис. 2.** Нормированные дифференциальные проводимости N–I–S-переходов для разупорядоченного барьера с резкими границами (3) ( $\rho_1(D)$  — —) и в квазиклассическом приближении (6) ( $\rho_2(D)$  — ---);  $R_N$  — сопротивление того же образца в нормальном состоянии

$I_{\text{exc}}R_N = 8\Delta/(3e)$  [8] (где  $R_N$  — сопротивление данной структуры в нормальном состоянии). Следовательно, отношение  $I_s/I_{\text{exc}} = 1.2$ . Рассчитаем теперь его значение для функций распределения  $\rho_1(D)$  и  $\rho_2(D)$ . Для этого воспользуемся общими соотношениями [14], которые определяют данные величины при температурах  $T \ll \Delta/k_B$ :

$$I_s(\varphi)R_N = \frac{\pi\Delta}{2e} \frac{\sin \varphi}{\sqrt{1 - D \sin^2(\varphi/2)}}, \quad I_{\text{exc}} = 2 \int_0^V [G_{\text{NIS}}(V') - G_{\text{NIN}}(V')] dV',$$

здесь  $\varphi$  — разность сверхпроводящих фаз в обкладках контакта; экспериментально измеряемое значение  $I_s$  соответствует максимуму зависимости  $I_s(\varphi)$ . После усреднения по  $D$  для распределения  $\rho_1(D)$  мы получим значения  $I_sR_N = 1.9\Delta/e$  и  $I_{\text{exc}}R_N = 1.1\Delta/e$ , а для  $\rho_2(D)$  — значения  $I_sR_N = 2.1\Delta/e$  и  $I_{\text{exc}}R_N = 1.5\Delta/e$ . Таким образом, искомое отношение в первом случае равно 1.7, а во втором — 1.4, т.е. его изменение под давлением составит примерно 20%.

#### 4. Заключение

В данной работе предложены два типа универсальных функций распределения прозрачностей разупорядоченной наноразмерной диэлектрической прослойки, которые соответствуют двум предельным случаям — резким и плавным границам. Заметим, что на самом деле полученные соотношения (3) и (6) имеют более широкую область применимости, поскольку их вывод основан не на физических предположениях, а на аналитической зависимости прозрачности слоя от его характеристик. В первом случае это лоренциан, а во втором — обратный квадрат гиперболического косинуса. Что касается лоренциана, то такая же зависимость возникает, например, в задачах об упругом туннелировании через трехмерную планарную двухбарьерную систему [15] или о влиянии неупругого рассеяния на туннелирование электрона через резонансное состояние [16]. Вторая зависимость  $D(Y) = \text{ch}^2 Y$  также не уникальна. Она появляется, например, в расчетах прозрачности упругого туннельного перехода электрона через резонансное состояние внутри диэлектрической прослойки, когда энергия электрона близка к энергии такого

состояния. При этом положение последнего (параметр  $Y$ ) является случайной равномерно распределенной величиной [17].

Контрольные эксперименты с использованием высоких давлений позволят проверить высказанные выше соображения. Они будут полезными для проектирования новых микроэлектронных устройств с заданными свойствами.

1. *A.I. Kingon, J.-P. Maria, S.K. Streiffer*, Nature **406**, 1032 (2000).
2. *M. Leskelä, K. Kukli, M. Ritala, J. Alloys Compd.* **418**, 27 (2006).
3. *J. Robertson*, Eur. Phys. J. Appl. Phys. **28**, 265 (2004).
4. *T.V. Perevalov, O.E. Tereshenko, V.A. Gritsenko, V.A. Pustovarov, A.P. Yelisseyev, C. Park, J.H. Han, C. Lee*, J. Appl. Phys. **108**, 013501 (2010).
5. *C. Århammar, A. Pietzsch, N. Bock, N. Bock, E. Holmström, C.M. Araujo, J. Gråsjö, S. Zhao, S. Green, T. Peery, F. Hennies, S. Amerioun, A. Föhlisch, J. Schlappa, T. Schmitt, V.N. Strocov, G.A. Niklasson, D.C. Wallace, J.-E. Rubensson, B. Johansson, R. Ahuja*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **108**, 6355 (2011).
6. *Т.В. Перевалов, А.В. Шапошиников, В.А. Гриценко*, Известия Российского государственного педагогического университета им. А.Т. Герцена **11**, 164 (2009).
7. *Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц*, Квантовая механика. Нерелятивистская теория, Наука, Москва (1974).
8. *G.E. Blonder, M. Tinkham, T.M. Klapwijk*, Phys. Rev. **B25**, 4515 (1982).
9. *M. Belogolovskii, M. Grajcar, P. Kúš, A. Plecenik, Š. Benacka, P. Seidel*, Phys. Rev. **B59**, 9617 (1999).
10. *K.M. Schep, G.E.W. Bauer*, Phys. Rev. **B56**, 15860 (1997).
11. *О.Н. Дорохов*, Письма ЖЭТФ **36**, 259 (1982).
12. *Г.Б. Лесовик, И.А. Садовский*, УФН **181**, 1941 (2011).
13. *M. Belogolovskii*, Phys. Rev. **B67**, 100503 (2003).
14. *A.A. Golubov, M.Yu. Kupriyanov, E. Il'ichev*, Rev. Mod. Phys. **76**, 411 (2004).
15. *V. Lacquaniti, M. Belogolovskii, C. Cassiago, N. De Leo, M. Fretto, A. Sosso*, New J. Phys. **14**, 023025 (2012).
16. *A.D. Stone, P.A. Lee*, Phys. Rev. Lett. **54**, 1196 (1985).
17. *H. Knauer, J. Richter, P. Seidel*, Phys. Status Solidi **A44**, 303 (1977).

*M.A. Belogolovskii*

## DISTRIBUTION FUNCTION OF TRANSPARENCIES OF HIGHLY COMPRESSED DISORDERED DIELECTRIC LAYERS

Specific features of electron tunneling through disordered nanoscale dielectric layers are studied theoretically. Analytical expressions for transport characteristics of metal–insulator–metal contacts with an inhomogeneous dielectric layer as well as universal relations describing the distribution of the probability of the charge transfer across a disordered system of potential barriers are obtained. Two limiting cases, narrow and high barriers with abrupt boundaries and relatively broad and low barriers, which may be described by the quasiclassical approximation, have been analyzed. Although the two dis-

tribution functions are described by different analytical expressions, there is no qualitative difference between them since both functions are bimodal with a large number of strongly reflected “closed” channels, and at the same time a significant amount of “open” channels with the transmission coefficient near unity. To determine definitely the physical nature of the potential barriers, we propose to study Josephson superconductor-insulator-superconductor junctions and to extract two quantities from their current-voltage characteristic, namely, the critical supercurrent at zero voltage bias and the excess current, i.e., the constant shift of a superconducting current-voltage curve towards that measured in the normal state. Finally, high-pressure induced changes of the transparency distribution functions for an amorphous dielectric layer are foreseen.

**Keywords:** disordered dielectric layers, electron tunneling, potential barriers, high pressures

**Fig. 1.** Comparison of distribution functions of the electron transmission probability for a barrier with rigid boundaries (3) ( $\rho_1(D)$  – —) and in the quasiclassical approximation (6) ( $\rho_2(D)$  – ---)

**Fig. 2.** Normalized differential conductances of N–I–S junctions for a disordered barrier with rigid boundaries (3) ( $\rho_1(D)$  – —), and in the quasiclassical approximation (6) ( $\rho_2(D)$  – ---);  $R_N$  is the resistance of the same sample in the normal state

PACS: 02.30.Hq, 47.56.+r, 64.70.Dv

Yu.V. Namlyeyeva, R.M. Taranets

## THEORETICAL INVESTIGATIONS OF THE IDEALIZED MODEL FOR THE MUSHY REGION

Institute of Applied Mathematics and Mechanics of NAS of Ukraine  
74, R. Luxemburg Str., 83114, Donetsk, Ukraine

Received December 18, 2013

*In this paper the theoretical analysis of the behaviour of the stream function, temperature, and local solid fraction for the model of ideal mushy layer is presented. In the case of steady free mush convection, explicit lower and upper estimates for the main characteristics of the process are found for the large values of the Rayleigh number. For the unsteady regime the one of explicit forms of these characteristics is obtained.*

**Keywords:** mushy layer, steady and unsteady free mush convection, stream function, temperature, local solid and liquid fraction

*Досліджено поведінку функцій потоку, температури та локальної твердої фракції для ідеальної моделі мішаного шару. У випадку стійкої вільної конвекції знайдено точні нижні та верхні оцінки зверху та знизу для основних функцій, які характеризують процес, що має місце при великих значеннях числа Релея. Для нестационарного режиму отримано також явний вид основних характеристик.*

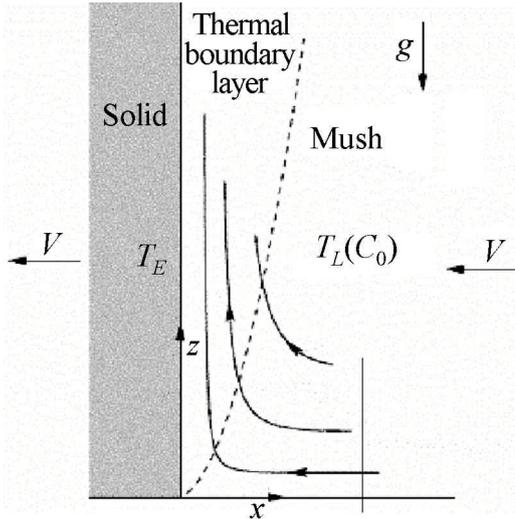
**Ключові слова:** мішаний шар, стійка та нестійка конвекція, функція потоку, температура, локальні тверда та рідка фракції

### 1. Introduction

A mushy layer, a two-phase medium of coexisting liquid and solid phases, arises as a result of morphological instability of solidification front, see [5,6]. It can be considered as a porous medium through which the residual liquid can flow [7,13]. Therefore, the permeability structure of the mushy layer has to be calculated simultaneously with solving the coupled equations of heat, mass, and momentum transport [13].

Most theoretical studies of mushy layers consider the process of solidification at horizontal boundaries, see [12] and references therein. However, in many cases the process of solidification takes place at vertical boundaries. For example, in magma chambers various aqueous solutions are cooled and solidified from a sidewall in confined spaces [10,9,8,4].

The problem of the lateral solidification of a semi-infinite mushy region influenced by the vertical interstitial melt was investigated in [3]. The authors considered a binary alloy releasing a buoyant residual fluid in the solidification process. The fluid was assumed to be pulled horizontally at the constant speed  $V$  past the heat exchanger maintaining the eutectic temperature  $T_E$  at the fixed vertical plane  $x = 0$ , see Figure. The material supplied at  $x = +\infty$  had the solute composition  $C_0$ , and the temperature equals to its liquid temperature  $T_L(C_0)$ . A mushy region was considered in the semi-infinite region  $x > 0$  and  $z > 0$ .



**Fig.** A semi-infinite mushy region of far-field temperature  $T_L(C_0)$  solidifies laterally at fixed speed  $V$  to form a solid at the eutectic temperature  $T_E$ . The release of a buoyant residual is confined to a thermal boundary layer adjacent to the interface. Illustrative streamlines are shown relative to the (moving) solid phase, see [2]

In [3] assuming that the mushy region is ideal, Worster's model from [13] for description of the evolution of the dimensionless temperature  $\theta$  and the local solid fraction  $\phi$  in the domain  $x > 0$   $z > 0$  is applied:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x}\right)\theta + u \cdot \nabla \theta = \nabla^2 \theta + \Upsilon \left(\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x}\right)\phi, \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x}\right)[(1-\phi)\theta + \Phi\phi] + u \cdot \nabla \theta = 0, \quad (2)$$

$$\nabla^2 \psi - \frac{1}{\Pi} \nabla \psi \cdot \nabla \Pi = -Ra\Pi \frac{\partial \theta}{\partial x}, \quad (3)$$

where  $t$  is dimensionless time,  $u$  is the volume flux (or Darcy velocity),  $\psi$  is the stream function defined by  $u = (-\psi_z, \psi_x)$ , and  $\Pi$  is the permeability. In this model the dimensionless constants are the Stefan number  $\Upsilon = L/(c_p \Delta T)$ , the compositional ratio  $\Phi = (C_s - C_0)/\Delta C$ , and the mush Rayleigh number  $Ra = \beta \Delta C g \Pi_0 / (vV)$ , where  $\Delta C = C_0 - C_E$ ,  $C_0$  is the initial composition,  $C_E$  is the eutectic composition,  $C_s$  is the composition of the solid phase,  $L$  is the specific latent heat,  $c_p$  is the specific heat capacity,  $\beta = \beta^* - \Gamma \alpha^*$ ,  $\alpha^*$  and  $\beta^*$  being the thermal and solutal expansion coefficients,  $g$  is the gravity acceleration, and  $v$  is the liquid kinematic viscosity.

Equations (1)–(3) are supplemented with the following boundary and initial conditions

$$\phi = \phi_0 \text{ at } t = 0, \quad \phi = \phi_\infty \text{ at } x = 0, \quad \phi \rightarrow \phi_\infty \text{ as } x \rightarrow \infty, \quad (4)$$

$$\theta = -1 \text{ at } x = 0, \quad \theta \rightarrow 0 \text{ as } x \rightarrow \infty \quad (5)$$

for  $z \geq 0, t > 0$ , where the function  $\phi_0 = \phi_0(x, z)$  matches with  $\phi_\infty$  at  $x = 0$  and  $x \rightarrow \infty$ . Without loss of generality, we will assume that  $\phi_\infty = 0$ .

In the case of steady free mush convection, the boundary condition for  $\psi$  can be written as

$$\psi = 0 \text{ at } x = 0, \quad \frac{\partial \psi}{\partial x} \rightarrow 0 \text{ as } x \rightarrow \infty, \quad (6)$$

in the case of unsteady free mush convection, it can be given by

$$\psi = 0 \text{ at } z = 0, \quad \frac{\partial \psi}{\partial x} \rightarrow 0 \text{ as } z \rightarrow \infty \quad (7)$$

for  $x \geq 0, t > 0$ .

In this paper, we study the processes in a mushy region cooled from one side. In this model the flow occurs in a narrow thermal layer within the mushy region. The main aim of this paper is to study the qualitative asymptotic behaviour of self-similar solutions of the laminar boundary-layer flows in the steady case, describing essential physical properties of the process. We consider the behaviour of the stream function, temperature, and local solid fraction for unsteady situation too.

The present paper is organized as follows. In Section 2 we study the situation of steady free mush convection and obtain the explicit lower and upper estimates for a solution of this problem at  $t = O(Ra^{-1})$ . In the unsteady case, we find one of the set of explicit solutions of the problem for all  $t > 0$ . This result is contained in Section 3. Appendix contains some auxiliary routine calculations connected with Section 2.

## 2. Steady free mush convection

In this section, we consider a particular asymptotic regime where the thermal and flow are steady. This model was considered in [3], where the numerical approach was applied. We use the analytical methods for studying the asymptotic behaviour of the appropriate functions. Using scaling analysis of (1)–(3) (similar to [3]), we consider  $\bar{Y}, \bar{\Phi}, X, T, \Psi$  defined by

$$Y = Ra^{1/2}\bar{Y}, \quad \Phi = Ra^{1/2}\bar{\Phi}, \quad x = Ra^{-1/2}X, \quad t = Ra^{-1/2}T, \quad \psi = Ra^{1/2}\Psi. \quad (8)$$

Here  $\bar{Y}, \bar{\Phi}, X, T$  and  $\Psi$  are assumed to be  $O(1)$  as  $Ra \rightarrow \infty$ . Substituting (8) into (1)–(3), taking the limit  $Ra \rightarrow \infty$  and rearranging, we find that

$$\Omega \left( -\frac{\partial \Psi}{\partial z} \frac{\partial \theta}{\partial X} + \frac{\partial \Psi}{\partial X} \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) = \frac{\partial^2 \theta}{\partial X^2}, \quad (9)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial T} - \frac{\partial \phi}{\partial X} = -\frac{1}{\Omega \bar{\Phi}} \frac{\partial^2 \theta}{\partial X^2}, \quad (10)$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial X^2} = -\frac{\partial \theta}{\partial X}, \quad (11)$$

where  $\Omega = 1 + \bar{\Gamma} / \bar{\Phi}$ . In [3] the boundary-value problem represented by (9), (11), (5) and (6) was considered by using two different approaches: numerical and approximate one.

We look for a similarity solution in the form of

$$\Psi = z^{1/2} f(\eta) / \Omega^{1/2}, \quad \theta = \theta(\eta), \quad \phi = \phi(\eta), \quad (12)$$

where  $\eta = \Omega^{1/2} X / z^{1/2}$ .

Then from (11) and (5),  $\theta$  is given by

$$\theta(\eta) = -f'(\eta), \quad (13)$$

and from (9) and (6),  $f$  satisfies

$$f'''(\eta) + \frac{1}{2} f(\eta) f''(\eta) = 0, \quad (14)$$

$$f(0) = 0, \quad f'(0) = 1, \quad f'(\eta) \rightarrow 0 \text{ as } \eta \rightarrow \infty. \quad (15)$$

The problem similar to (14), (15) appeared in papers by [2], where it was solved numerically only. Further, we study the behaviour of a solution of the problem (14), (15) and obtain the following proposition (see Appendix for proof):

**Proposition 1.** A solution of the problem (14), (15) satisfies the following estimates:

$$1.568 < f_\infty := f(\infty) < 2, \quad (16)$$

$$16(a^*)^3 \tanh\left(\frac{\eta}{8a^*}\right) \leq f(\eta) \leq \min\left[\eta, 2 \tanh\left(\frac{\eta}{2}\right)\right] \quad (17)$$

for all  $\eta \geq 0$ , where  $a^* \approx 0.461$ .

From Proposition 1 it follows the qualified estimations of the main parameters of the initial problem (the stream function  $\psi(x, z, t)$ , the temperature  $\theta(x, z, t)$ , and local solid fraction  $\phi(x, z, t)$ ) at the small time  $t = O(Ra^{-1})$  only (see Appendix for details).

**Proposition 2.** A solution of the system (9)–(11) with the boundary conditions (4), (5) and (6) satisfies the following estimates:

$$\begin{aligned} \Psi_{\min} &:= 16(a^*)^3 \left(\frac{z Ra}{\Omega}\right)^{1/2} \tanh\left[\frac{x}{8a^*} \left(\frac{Ra \Omega}{z}\right)^{1/2}\right] \leq \\ &\leq \Psi_{\max} := 2 \left(\frac{z Ra}{\Omega}\right)^{1/2} \tanh\left[\frac{x}{2} \left(\frac{Ra \Omega}{z}\right)^{1/2}\right], \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \theta_{\min} &:= -1 + 2a \tanh \left[ \frac{x}{2} \left( \frac{Ra \Omega}{z} \right)^{1/2} \right] \leq \theta \leq \theta_{\max} := \\ &:= -1 + 64(a^*)^3 a \tanh \left[ \frac{x}{4} \left( \frac{Ra \Omega}{z} \right)^{1/2} \right], \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \phi_{\min} &:= \left( \frac{Ra}{\Omega z} \right)^{1/2} \frac{a}{\Phi} \left\{ 1 - \tanh^2 \left[ \frac{x}{2} \left( \frac{Ra \Omega}{z} \right)^{1/2} \right] \right\} + \phi_{\infty} \leq \phi \leq \\ &\leq \phi_{\max} := \left( \frac{Ra}{\Omega z} \right)^{1/2} \frac{a}{\Phi} \left\{ \tanh^2 \left[ \frac{x}{4} \left( \frac{Ra \Omega}{z} \right)^{1/2} \right] - 1 \right\}^2 + \phi_{\infty}, \end{aligned} \quad (20)$$

at  $t = O(Ra^{-1})$  for all  $x \geq 0, z \geq 0$ . Here  $0 < a \leq a^*, a^*$  is from Proposition 1.

In comparison with the paper [3], our results describe completely the asymptotic behaviour of solution of system (9)–(11), which has the explicit (not numerical) representation. This is very important for concrete physical interests. It is significant that  $\psi_{\infty}(z)$  is included in estimates (18), (19) and (20). That is,  $\psi_{\infty}(z)$  has an influence on the estimation from below of the temperature  $\theta(x, z, t)$  and the estimations from above of the local solid fraction  $\phi(x, z, t)$  and the stream function  $\psi(x, z, t)$ . Thus, this influence is essential and cannot be ignored.

### 3. Unsteady free mush convection

In this section, we look for solutions of unsteady equations (1)–(3) for any  $Ra$  and  $t$ . As far as we concerned, this interesting situation was not considered before. We are succeeded in finding the explicit solution of system (1)–(3) (perhaps not unique). However, this solution characterizes the real physical behaviour of the mushy layer. In fact, there is obtained a family of solutions of the problem.

Since the convection into the mushy region is directed along the axis  $x$  then it seems very natural to seek for solution of system (1)–(3) in the form of a travelling wave. Let  $\xi = x + t$ . We will seek this solution of the problem in the view  $\theta = \theta(\xi, z)$ ,  $\psi = \psi(\xi, z)$  and  $\phi = \phi(\xi, z)$ . Then we arrive at the following system:

$$\Delta_{\xi, z} \theta = 0, \quad (20)$$

$$-\frac{\partial \psi}{\partial z} \frac{\partial \theta}{\partial \xi} + \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \frac{\partial \theta}{\partial z} = 0, \quad (21)$$

$$\Delta_{\xi, z} \psi = -Ra \frac{\partial \theta}{\partial \xi}, \quad (22)$$

with boundary conditions on the flow and thermal fields:

$$\theta(\xi, z) = -1 \text{ at } \xi = 1, \quad \theta(\xi, z) \rightarrow 0 \text{ as } \xi \rightarrow \infty, z \geq 0, \quad (23)$$

$$\psi(\xi, z) = 0 \text{ at } z = 0, \xi \geq 0, \quad \frac{\partial \psi(\xi, z)}{\partial \xi} \rightarrow 0 \text{ as } \xi \rightarrow \infty, z \geq 0. \quad (24)$$

**Proposition 3.** System (1)–(3) with the boundary conditions (4), (5) and (7) has the explicit solution:

$$\theta = -1 + \frac{2}{\pi} \arctan\left(\frac{x}{z}\right), \quad (25)$$

$$\psi = \frac{Ra}{\pi} z + \frac{C_1 z}{z^2 + x^2} - \frac{Ra}{2\pi} z \ln(z^2 + x^2), \quad (26)$$

$$\phi(x, z, t) = \phi_0(x + t, z) \quad (27)$$

for all  $x, z, t$  such that  $z^2 + x^2 = C_2^2$ , where  $\phi(x, z, 0) = \phi_0(x, z)$  due to condition (4), and  $C_i \in \mathbb{R}^1$ . Here, (27) means that the solid fraction is transmitted to the solid state.

The Proposition 3 has clear physical meaning, namely, the local solid fraction into a mushy region decreases in time under the temperature and the stream function which do not change in time. Below we show that Proposition 3 holds. Indeed, it is easy to check that the function

$$\theta(\xi, z) = -1 + \frac{2}{\pi} \arctan\left(\frac{\xi - t}{z}\right) \quad (28)$$

is an explicit solution of the boundary problem (20), (23).

First we derive an equation for the function  $\psi(\xi, z)$ . Let

$$\xi = r \cos \varphi + t, \quad z = r \sin \varphi,$$

then from equation (22) with  $(\xi, z) \mapsto (r, \varphi)$  we get

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} = -Ra \frac{2}{\pi} \frac{2 \sin \varphi}{r}.$$

We are looking for solutions of this equation in the following form

$$\psi(r, \varphi) = \kappa(r) \sin \varphi.$$

After simple computation we obtain the equation for function  $f(r)$ :

$$r^2 \kappa''(r) + r \kappa'(r) - \kappa(r) = -\frac{2Ra}{\pi} r.$$

Solving this equation we find

$$\kappa(r) = \tilde{C}_1 r + \frac{\tilde{C}_2}{r} - \frac{Ra}{\pi} r \ln r \quad \forall \tilde{C}_i \in \mathbb{R}^1.$$

Then

$$\psi(\xi, z) = \tilde{C}_1 z + \frac{\tilde{C}_2 z}{z^2 + (\xi - t)^2} - \frac{Ra}{2\pi} z \ln(z^2 + (\xi - t)^2) \quad \forall \tilde{C}_i \in \mathbb{R}^1, \quad (29)$$

and the conditions (24) were satisfied. Substituting (28) and (29) i. e.

$$\begin{aligned}\psi_z &= \tilde{C}_1 + \tilde{C}_2 \frac{(\xi-t)^2 - z^2}{(z^2 + (\xi-t)^2)^2} - \frac{Ra}{2\pi} \ln(z^2 + (\xi-t)^2) - \frac{Ra}{\pi} \frac{z^2}{z^2 + (\xi-t)^2}, \\ \psi_\xi &= -\tilde{C}_2 \frac{2z(\xi-t)}{(z^2 + (\xi-t)^2)^2} - \frac{Ra}{\pi} \frac{z(\xi-t)}{z^2 + (\xi-t)^2}, \\ \theta_z &= -\frac{2}{\pi} \frac{\xi-t}{z^2 + (\xi-t)^2}, \quad \theta_\xi = \frac{2}{\pi} \frac{z}{z^2 + (\xi-t)^2}\end{aligned}$$

into (21), we obtain

$$\tilde{C}_1 - \frac{\tilde{C}_2}{z^2 + (\xi-t)^2} - \frac{Ra}{\pi} \ln(z^2 + (\xi-t)^2) = \frac{Ra}{\pi}. \quad (30)$$

Choosing  $\tilde{C}_1 = \frac{Ra}{\pi}$ , we find from (30) that

$$-\tilde{C}_2 \frac{\pi}{Ra} = (z^2 + (\xi-t)^2) \ln(z^2 + (\xi-t)^2). \quad (31)$$

As the function  $\Phi(v) = v \ln v$  is monotone then there exists an inverse function  $\Phi^{-1}(\cdot)$ . Using this fact, we obtain from (31) that

$$z^2 + (\xi-t)^2 = \Phi^{-1}\left(-\frac{2\pi\tilde{C}_2}{Ra}\right) = C^2, \quad (32)$$

where  $C$  is an arbitrary constant. Thus, the equality (16) is valid if the variables  $\xi$  and  $z$  are satisfied to the relation (32). Using changing of variables  $(\xi, z) \mapsto (x, z, t)$  in (28), (29) and (32) we obtain the following explicit solution of system (1)–(3) with conditions (4), (5) and (6). Thus, Proposition 3 is proved completely.

#### 4. Convergence to the travelling wave

Assume that  $\Pi = 1$  in (3), and  $\phi \equiv \phi_0$  is a positive constant. Changing variables  $(x, z, t) \mapsto (\xi, z, t)$  in (1)–(3), where  $\xi = x + t$ , we obtain the following system

$$\theta_t + \mathbf{u} \cdot \nabla_{\xi, z} \theta = \Delta_{\xi, z} \theta, \quad (33)$$

$$(1 - \phi_0) \theta_t + \mathbf{u} \cdot \nabla_{\xi, z} \theta = 0, \quad (34)$$

$$-\Delta_{\xi, z} \psi = Ra \theta_\xi, \quad (35)$$

where  $\mathbf{u} = (-\psi_z, \psi_\xi)$ . We can reduce the system (33)–(35) to the one

$$\phi_0 \theta_t = \Delta_{\xi, z} \theta, \quad (36)$$

$$-\Delta_{\xi,z}\psi = Ra\theta_\xi \tag{37}$$

in the half-space  $R_+ := \{\xi \geq 0, z \geq 0\}$ . Note that if the solid fraction is absent, i.e.  $\phi_0 = 0$ , then we obtain that the solution (25), (26) is unique.

Let us denote by  $v := \theta - \theta_{st}$ . Then from (36) and (20) we obtain for  $v$  the following equation

$$\phi_0 v_t = \Delta_{\xi,z} v, \quad v(\xi, z, 0) = v_0(\xi, z) := \theta(\xi, z, 0) - \theta_{st}(\xi, z). \tag{38}$$

Problem (38) has the solution

$$v(\xi, z, t) = \frac{\phi_0}{4\pi t} \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{\phi_0((\bar{\xi}-\xi)^2 + (\bar{z}-z)^2)}{4t}} v_0(\bar{\xi}, \bar{z}) d\bar{\xi} d\bar{z} \rightarrow 0 \text{ as } t \rightarrow +\infty. \tag{39}$$

From (39) it follows that  $\theta \rightarrow \theta_{st}$  as  $t \rightarrow +\infty$ . Hence, it follows from this and (37) that  $\psi \rightarrow \psi_{st}$  as  $t \rightarrow +\infty$ .

### Conclusion

In this paper we consider situations of steady and unsteady free mush convection. For the steady regime the qualified estimates for the stream function, temperature, and local solid fraction are found for large values of the Rayleigh number and small time. For the unsteady case the precise behavior of these main characteristics is established. At that the behaviour of the temperature and stream function depend on the measured vertical upwards. The local solid fraction decreases under stationary behaviour of the temperature and the stream function.

We use the non-similar solution technique giving us possibility to establish the qualified estimates of the main characteristics of the process. A detailed analysis of solidification in mushy region is provided under the assumption that the permeability of the mush is uniform.

### Appendix

#### Proof of Proposition 1

We consider the following auxiliary Cauchy problem for the problem (14), (15):

$$f'''(\eta) + \frac{1}{2} f(\eta) f''(\eta) = 0, \tag{40}$$

$$f(0) = 0, \quad f'(0) = 1, \quad f''(0) = -a, \tag{41}$$

where  $a > 0$ . Now we show that there exists a parameter  $a$  such that the solution of problem (40), (41) satisfy the conditions

$$f'(\eta) \rightarrow 0 \text{ as } \eta \rightarrow \infty; \quad f(\eta) \geq 0 \text{ is uniformly bounded.} \tag{42}$$

By (40) and (41) we deduce that

$$f''(\eta) = -a \exp \left\{ -\frac{1}{2} \int_0^{\eta} f(z) dz \right\}, \quad (43)$$

$$f'(\eta) = 1 - a \int_0^{\eta} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \int_0^y f(z) dz \right\} dy, \quad (44)$$

$$f(\eta) = \eta - a \int_0^{\eta} \int_0^y \exp \left\{ -\frac{1}{2} \int_0^v f(z) dz \right\} dv dy. \quad (45)$$

From (43) it follows that  $f'$  decreases and  $f$  is concave. Hence, in view of  $f'''(\eta) = -\frac{1}{2} f(\eta) f''(\eta) \geq 0$ , we arrive at

$$f'(\eta) \text{ is convex and } 0 \leq f'(\eta) \leq 1 \quad \forall \eta \geq 0. \quad (46)$$

It follows from (45) that  $f(\eta) \leq \eta$ , whence

$$f(\eta) \leq \eta - a \int_0^{\eta} \int_0^y \exp \left( -\frac{v^2}{4} \right) dv dy, \quad (47)$$

and

$$f'(\eta) = 1 - a \int_0^{\eta} \exp \left( -\frac{1}{2} \int_0^y f(z) dz \right) dy \leq 1 - a \int_0^{\eta} \exp \left( -\frac{y^2}{4} \right) dy. \quad (48)$$

In view of (48), we find that

$$0 = f'(\infty) \leq 1 - a \int_0^{\infty} \exp \left( -\frac{y^2}{4} \right) dy,$$

whence it follows that

$$0 \leq a \leq a_1 = \frac{1}{\int_0^{\infty} \exp \left( -\frac{y^2}{4} \right) dy} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \approx 0.5641895. \quad (49)$$

The last inequality guarantees that conditions (42) is valid for any  $a$  satisfying (49). Moreover, using (47), from (45) we deduce

$$f(\eta) \leq \eta - a \int_0^{\eta} \int_0^y \exp \left\{ -\frac{v^2}{4} + \frac{a}{2} \int_0^z \int_0^w \exp \left( -\frac{w^2}{4} \right) dw dz \right\} dv dy. \quad (50)$$

Analogously to (49), we find from

$$0 = f'(\infty) \leq 1 - a \int_0^{\infty} \exp \left\{ -\frac{y^2}{4} + \frac{a}{2} \int_0^y \int_0^z \exp \left( -\frac{w^2}{4} \right) dw dz \right\} dy,$$

that

$$0 \leq a \leq a_2 = 0.45342952. \quad (51)$$

Continuing the same iteration procedure, we can find the sharp upper bound  $a_\infty$  for the desired  $a$ , i.e.  $a \leq a_\infty$ .

Now we show the estimate from below of the solution to problem (40), (41). It follows from (45) that

$$f(\eta) \geq \eta - a \int_0^{\eta} \int_0^y dv dy = \eta - \frac{a}{2} \eta^2.$$

We denote by  $f_1$  the function on the right-hand side of the last inequality:

$$f_1(\eta) := \eta - \frac{a}{2} \eta^2, \quad 0 \leq x \leq \frac{2}{a}.$$

Taking into account that  $(f_1)'_{\eta} = 1 - a\eta = 0$  for  $\eta_{\max} = \frac{1}{a}$ , we see that

$$f_1\left(\frac{1}{a}\right) = \frac{1}{a} - \frac{a}{2} \frac{1}{a^2} = \frac{1}{2a}$$

Hence,

$$f(\eta) \geq \eta - \frac{a}{2} \eta^2, \quad 0 \leq x \leq \frac{1}{a}.$$

From the decreasing of  $f'$  it follows that  $f(\eta) \geq \frac{1}{2a} = A$  for  $x \geq \frac{1}{a}$ . Using (45) we obtain that

$$\begin{aligned} f(\eta) &\geq \eta - a \int_0^{\eta} \int_0^y \exp\left(-\frac{A}{2} v\right) dv dy = \eta - a \int_0^{\eta} \frac{2}{A} \left\{1 - \exp\left(-\frac{A}{2} y\right)\right\} dy = \\ &= \eta - a \frac{2}{A} \left\{ \eta - \frac{2}{A} \left[1 - \exp\left(-\frac{A}{2} \eta\right)\right] \right\} \geq \frac{4a}{A^2} \left[1 - \exp\left(-\frac{A}{2} \eta\right)\right], \end{aligned}$$

where  $1 - \frac{2a}{A} \geq 0$ . Then  $A \geq 2a$ ,  $a^2 \leq \frac{1}{4}$ , whence  $0 \leq a \leq \frac{1}{2}$ . Let us denote by  $f_2$  the following function

$$f_2(\eta) = 16a^3 \left[1 - \exp\left(-\frac{\eta}{4a}\right)\right].$$

Then

$$f(\eta) \geq 16a^3 \left[1 - \exp\left(-\frac{\eta}{4a}\right)\right], \quad \eta \geq \frac{1}{a}.$$

For the continuity we suppose that  $f_1\left(\frac{1}{a}\right) = f_2\left(\frac{1}{a}\right)$ :

$$\frac{1}{2a} = 16a^3 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{1}{4a^2}\right) \right],$$

$$\exp\left(-\frac{1}{4a^2}\right) = 1 - \frac{1}{32a^4} > 0 \Rightarrow a^4 > \frac{1}{32} \Rightarrow a > 2^{-5/4}.$$

Then for  $2^{-5/4} \approx 0.42045 < a \leq 1/2$  we have

$$4a^2 \ln\left(1 - \frac{1}{32a^4}\right) + 1 = 0 \Rightarrow a^* = 0.46106906.$$

Finally, we derive

$$f(\eta) \geq \begin{cases} \eta - \frac{a^*}{2} \eta^2, & 0 \leq \eta \leq \frac{1}{a^*}, \\ 16(a^*)^3 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\eta}{4a^*}\right) \right], & \eta \geq \frac{1}{a^*}, \end{cases}$$

where  $a^* = 0.46106906$ . This means that

$$f(\eta) \geq 16(a^*)^3 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\eta}{4a^*}\right) \right] \geq f_{\min}(\eta) := 16(a^*)^3 \tanh\left(\frac{\eta}{8a^*}\right) \quad \forall \eta \geq 0, \quad (52)$$

where  $f_{\min}(\infty) \approx 1.568259$ . Due to the estimate (52), we need that  $0 \leq a \leq a^*$ . As  $a^* > a_\infty$  then (52) is the lower estimate.

Coming back to equation (40) and using (48), we have

$$\left( f'(\eta) + \frac{1}{4} f^2(\eta) \right)'' = \frac{1}{2} (f'(\eta))^2 \leq \frac{1}{2}.$$

Integrating this inequality with (41), we deduce that

$$f'(\eta) + \frac{1}{4} f^2(\eta) \leq \frac{\eta^2}{4} - a\eta + 1.$$

As  $\frac{\eta^2}{4} - a\eta + 1 \leq 1$  for  $0 \leq \eta \leq 4a$  then, solving  $f'(\eta) + \frac{1}{4} f^2(\eta) \leq 1$  with  $f(0) = 0$ ,  $f'(0) = 1$ , we find that

$$f(\eta) \leq f_{\max}(\eta) := 2 \tanh\left(\frac{\eta}{2}\right) \quad (53)$$

for all  $\eta: 0 \leq \eta \leq 4a$ . As the graph of the right-hand side of (50) lies under the one of  $2 \tanh\left(\frac{\eta}{2}\right)$  and  $f_{\max}'(0) = 0$ , then choosing  $a \leq a_\infty$  we obtain that the estimate (53) is valid for all  $\eta \geq 0$ .

Thus, there is the parameter point  $a \in (0, a^*)$  such that the problem (14), (15) has an unique solution, and the following estimates hold:

$$f_{\min} \leq f \leq f_{\max}.$$

Moreover  $1.568 \leq f(\infty) \leq 2$ . These estimates provide reliable analytical information about the behaviour of solution.

**Proof of Proposition 2**

The estimates (18) is a simple corollary from (17) that is,

$$16(a^*)^3 \left( \frac{Ra z}{\Omega} \right)^{1/2} \tanh \left( \frac{\eta}{8a^*} \right) \leq \psi \leq 2 \left( \frac{Ra z}{\Omega} \right)^{1/2} \tanh \left( \frac{\eta}{2} \right). \quad (54)$$

From the equalities (44) and (13), in view of estimate (17), we deduce

$$-1 + 2a \tanh \left( \frac{\eta}{2} \right) \leq \theta(\eta) \leq -1 + 64(a^*)^3 a \tanh \left( \frac{\eta}{4} \right). \quad (55)$$

Let us obtain estimations of function  $\phi(\eta)$ . From (10) we have

$$\phi(\eta) = \frac{\theta'(\eta)}{\Omega^{1/2} \Phi z^{1/2}} + \phi_{\infty}, \quad (56)$$

where  $\phi_{\infty}$  is defined by (4). Then, taking into account (43), we obtain from (56) that

$$\begin{aligned} & \frac{a}{\Phi} \left( \frac{Ra}{z\Omega} \right)^{1/2} \exp \left( - \int_0^{\eta} \tanh \left( \frac{y}{2} \right) dy \right) + \phi_{\infty} \leq \phi(\eta) \leq \\ & \leq \frac{a}{\Phi} \left( \frac{Ra}{z\Omega} \right)^{1/2} \exp \left( - 8(a^*)^3 \int_0^{\eta} \tanh \left( \frac{y}{8a^*} \right) dy \right) + \phi_{\infty}. \end{aligned} \quad (57)$$

Inequalities (19) and (20) follow from estimates (55), (57).

1. P. Aussillous, A.J. Sederman, L.F. Gladden, H.E. Huppert, and M.G. Worster, *Journal of Fluid Mechanics* **552**, 99 (2006).
2. P. Cheng, W.J. Minkowycz, *J. Geophys. Res.* **82**, 2040 (1977).
3. P. Guba, M.G. Worster, *Journal of Fluid Mechanics* **558**, 69 (2006).
4. R.A. Jarvise, H.E. Huppert, *Journal of Fluid Mechanics* **303**, 103 (1995).
5. H.E. Huppert, *Journal of Fluid Mechanics* **212**, 209 (1990).
6. W.W. Mullins, R.F. Sekerka, *J. Appl. Phys.* **35**, 444 (1964).
7. O.E. Phillips, *Flow and Reactions in Permeable Rocks*, Cambridge University Press, Cambridge (1991).
8. R.C. Kerr, S. Tait, *Journal of Geophysical Research* **91**, 3591 (1986).
9. F.J. Spera, D.A. Yum, D.V. Kemp, *Nature* **310**, 764 (1984).
10. J.S. Turner, L.B. Gustafson, *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **11**, 93 (1981).

11. *M.G. Worster*, NATO ASI Series **E219**, 113 (1992).
12. *M.G. Worster*, Journal of Fluid Mechanics **237**, 649 (1992).
13. *M.G. Worster*, Ann. Rev. Fluid Mech. **29**, 91 (1997).

*Ю.В. Намлеева, Р.М. Таранец*

#### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИДЕАЛЬНОЙ МОДЕЛИ «MUSHY REGION»

В данной работе исследуется поведение функции потока, температуры и локальной твердой фракции для идеальной модели смешанного слоя. В случае устойчивой свободной конвекции найдены точные нижние и верхние оценки основных функций, характеризующих процесс, при больших значениях числа Рэлея. Для нестационарного режима также найден явный вид этих основных характеристик.

**Ключевые слова:** смешанный слой, устойчивая и неустойчивая конвекция, функция потока, температура, локальные твердые и жидкие фракции

PACS: 72.20.Fr, 74.62.Fj, 61.05.-a

С.В. Луньов

## ЕФЕКТИВНА МАСА ГУСТИНИ СТАНІВ ЕЛЕКТРОНІВ $\Delta_1$ -МІНІМУМУ ЗОНИ ПРОВІДНОСТІ КРИСТАЛІВ ГЕРМАНІЮ

Луцький національний технічний університет  
вул. Львівська, 75, м. Луцьк, 43018, Україна

Стаття надійшла до редакції 1 квітня 2013 року

*На основі теорії деформаційного потенціалу й експериментальних даних поздовжнього п'єзоопору в кристалографічному напрямку [100] сильнолегованих монокристалів германію в області виключно іонного розсіювання ( $T = 4.2$  К) з урахуванням ділянки сильних одноосних тисків  $X > 1.6$  GPa (коли вклад у зміну питомого опору монокристалів n-Ge дають як  $L_1$ -, так і  $\Delta_1$ -мінімуми зони провідності) було знайдено ефективну масу густини станів  $m_{\Delta_1} = 0.88m_0$  для  $\Delta_1$ -мінімуму.*

**Ключові слова:** п'єзоопір, теорія деформаційного потенціалу, ефективна маса густини станів

*На основе теории деформационного потенциала и экспериментальных данных продольного пьезосопротивления в кристаллографическом направлении [100] сильнолегированных монокристаллов германия в области исключительно ионного рассеяния ( $T = 4.2$  К) с учетом участка сильных одноосных давлений  $X > 1.6$  GPa (когда вклад в изменение удельного сопротивления монокристаллов n-Ge дают как  $L_1$ -, так и  $\Delta_1$ -минимумы зоны проводимости) найдена эффективная масса плотности состояний  $m_{\Delta_1} = 0.88m_0$  для  $\Delta_1$ -минимума.*

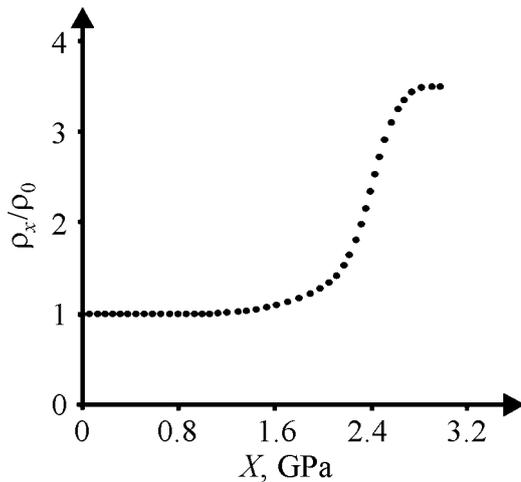
**Ключевые слова:** пьезосопротивление, теория деформационного потенциала, эффективная масса плотности состояний

Сучасний науково-технічний прогрес автоматики й електронної техніки стимулює розвиток технологій отримання як нових матеріалів, так і вдосконалення й подальшого вивчення необхідних властивостей тих, які використовуються. Такий напівпровідниковий матеріал, як германій, у багатьох випадках є перспективним матеріалом для створення різних електронних приладів і сенсорів. В екстремальних умовах дії значних зовнішніх електричних, деформаційних, оптичних і температурних полів участь у різних кінетичних та оптичних ефектах можуть брати не лише мінімуми зони провідності кристалів германію із симетрією  $L_1$ , а також високоенергетичні

мінімуми  $\Gamma_2$ ,  $\Delta_1$  та  $\Gamma_{15}$  [1–3]. Наприклад, розрахунки, які виконано в роботі [1] на основі методу Монте-Карло, показують, що заселеність електронами  $\Delta_1$ -мінімумів зони провідності германію може відбуватися при електричних полях напруженістю  $E > 3\text{--}4$  kV/cm. Уперше радикальну перебудову зонного спектру  $n$ -Ge за рахунок інверсії типу  $L_1\text{--}\Delta_1$  абсолютного мінімуму зони провідності при дії сильних одновісних пружних деформацій було досягнуто в [2]. Як наслідок, спостерігався деформаційно-індукований фазовий перехід метал–діелектрик.

У роботі [3] виявлено різке зростання інтенсивності екситонного поглинання в кристалах германію при високих гідростатичних тисках, коли зона провідності стає  $\Delta_1$ -типу. Нанотехнології напруженого германію знайшли широке практичне використання в NMOSFET та CMOS електронних приладах [4–6]. Зокрема, в роботі [4] показано, що в наноструктурах з компонентою  $n$ -Ge розмірами до 20 nm за рахунок значних внутрішніх напруг відбувається перебудова зонної структури кристала. Внаслідок цього виникає гігантське збільшення рухливості порівняно з недеформованими кристалами  $n$ -Ge та  $n$ -Si, яке має широке практичне використання в CMOS-приладах. Дані внутрішні напруження можуть бути за величиною такими, що відбувається радикальна перебудова зонної структури кристалів германію, яка має багатодолінний характер [7]. При цьому необхідно вже враховувати вклад у різні кінетичні й оптичні ефекти високоенергетичних мінімумів зони провідності германію. Однією з основних проблем при наданні необхідних електрофізичних властивостей таким наноструктурам є якраз врахування впливу деформацій на їхні кількісні характеристики. Тому при конструюванні та моделюванні різних елементів мікро- та наноелектроніки, в яких використовується германій, потрібно враховувати досить важливий вплив деформації. Для кількісного ж трактування фізичних властивостей матеріалу необхідно мати параметри активних енергетичних мінімумів зони провідності.

На даний час відомі поодинокі роботи щодо значень компонент тензора ефективної маси, параметра анізотропії ефективних мас і комбінації констант деформаційного потенціалу для  $\Delta_1$ -мінімумів у  $n$ -Ge [8–10]. Спільним для цих робіт є те, що вищевказані параметри визначалися з урахуванням результатів досліджень інших авторів, що може вносити додаткові похибки. У роботі [11] за вимірами ефекту поздовжнього п'єзоопору в кристалографічному напрямку [100] для легованих сурмою до рівня  $n = 2.0 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  монокристалів германію в області виключно іонного розсіювання носіїв заряду ( $T = 4.2$  K) (рисунок) нами було знайдено комбінацію констант деформаційного потенціалу для  $\Delta_1$ -мінімуму:  $0.35\Xi_d^{\Delta_1} + 0.77\Xi_u^{\Delta_1} = (8.65 \pm 0.05) \text{ eV}$ . Дану комбінацію було отримано з урахуванням того, що для області початкового росту питомого опору кристала з тиском в  $L_1$ -мінімурах електронний газ є виродженим, а в  $\Delta_1$ -мінімурах – невиродженим.



**Рис. 1.** Залежність поздовжнього п'єзоопору  $n$ -Ge <Sb> від величини одновісного тиску вздовж кристалографічного напрямку [100] при  $T = 4.2$  К.

Для області насичення ситуація змінюється на протилежну. Саме ж плато залежності  $\rho_x / \rho_0 = f(X)$  означає повну відсутність електронів у  $L_1$ -мінімумах. З урахуванням знайденої комбінації констант деформаційного потенціалу та значення баричного коефіцієнта для гідростатичного тиску кристалів  $n$ -Ge [12] нами було обчислено константи деформаційного потенціалу  $\Xi_d^{\Delta_1} = -1.7$  eV та  $\Xi_u^{\Delta_1} = 12$  eV [13]. Ще одним з важливих параметрів зонної структури, який використовується для опису різних кінетичних ефектів у напівпровідниках, поряд з константами деформаційного потенціалу, є ефективна маса густини станів.

При деформації  $n$ -Ge уздовж кристалографічного напрямку [100] чотири  $L_1$ -долини будуть зміщуватись уверх, а дві  $\Delta_1$ -долини – униз за шкалою енергій [8]. Тоді питому електропровідність деформованого зразка можна представити у вигляді:

$$\sigma = e(n_{L_1}\mu_{L_1} + n_{\Delta_1}\mu_{\Delta_1}). \quad (1)$$

Тут індексами  $L_1$  та  $\Delta_1$  позначено параметри відповідних енергетичних мінімумів. Крім того, для будь-якої точки кривої п'єзоопору (рисунок)

$$n_{L_1} + n_{\Delta_1} = n_e = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3} = \text{const}. \quad (2)$$

Враховуючи вирази (1) і (2), легко знайти концентрацію електронів в  $L_1$ - та  $\Delta_1$ -мінімумах:

$$n_{L_1} = \frac{\sigma - n_e \mu_{\Delta_1} e}{e(\mu_{L_1} - \mu_{\Delta_1})}, \quad n_{\Delta_1} = \frac{n_e \mu_{L_1} e - \sigma}{e(\mu_{L_1} - \mu_{\Delta_1})}. \quad (3)$$

З іншої сторони, концентрацію електронів у цих мінімумах можна записати так [14]:

$$n_{L_1, \Delta_1} = 4\pi \left( \frac{2m_{L_1, \Delta_1}}{h^2} \right)^{3/2} \int_{E_{L_1, \Delta_1}}^{\infty} \frac{(E - E_{L_1, \Delta_1})^{1/2} dE}{\exp\left(\frac{E - F}{kT}\right) + 1}, \quad (4)$$

де  $m_{L_1, \Delta_1}$  – ефективна маса густини станів для  $L_1$ - або  $\Delta_1$ -мінімумів;  $F$ ,  $E_{L_1, \Delta_1}$  – енергії Фермі та відповідних мінімумів у деформованому кристалі відносно нульового рівня, яким є енергетичне положення дна зони провідності недеформованого кристала.

Згідно з теорією деформаційного потенціалу [15] зміщення  $L_1$ - та  $\Delta_1$ -мінімумів є лінійними функціями тиску:

$$E_{\Delta_1} = E_{\Delta_1}^0 - \alpha X, \quad \Delta E_{L_1} = E_{L_1}^0 - \beta X, \quad (5)$$

де  $\alpha = \left( \Xi_d^{\Delta_1} + \frac{1}{3} \Xi_u^{\Delta_1} \right) (S_{11} - S_{12}) + \frac{2}{3} \Xi_u^{\Delta_1} (S_{11} - S_{12})$ ,  $\beta = \left( \Xi_d^{L_1} + \frac{1}{3} \Xi_u^{L_1} \right) (S_{11} - S_{12})$ ;

$E_{L_1}^0 = 0$ ,  $E_{\Delta_1}^0 = 0.18$  eV – енергетичні положення  $L_1$ - та  $\Delta_1$ -мінімумів у недеформованому кристалі.

Враховуючи значення констант жорсткості  $S_{11} = 0.769 \cdot 10^{-11}$  Pa<sup>-1</sup>,  $S_{12} = -0.21 \cdot 10^{-11}$  Pa<sup>-1</sup> для кристалів германію та надійно встановлені параметри  $L_1$ -мінімуму ( $m_{L_1} = 0.55m_0$ ,  $\Xi_u^{\Delta_1} = 16.4$  eV,  $\Xi_d^{\Delta_1} = -6.4$  eV) [16], можна отримати на основі виразів (3), (4) рівняння для знаходження положення рівня Фермі  $F(X)$  у деформованому кристалі:

$$4\pi \left( \frac{2m_{L_1}}{h^2} \right)^{3/2} \int_{E_{L_1}}^{\infty} \frac{(E - E_{L_1})^{1/2} dE}{\exp\left(\frac{E - F}{kT}\right) + 1} = \frac{\sigma - n_e \mu_{\Delta_1} e}{e(\mu_{L_1} - \mu_{\Delta_1})}. \quad (6)$$

Величини  $\mu_{L_1} = 780$  cm<sup>2</sup>/(V·s) і  $\mu_{\Delta_1} = 220$  cm<sup>2</sup>/(V·s) легко знаходяться за відомими значеннями концентрації домішки та провідності недеформованого й сильнодеформованого кристала (плато експериментальної залежності на рисунку).

Записавши вирази (3)–(5) для концентрації електронів в  $\Delta_1$ -мінімумі при довільних значеннях одновісного тиску  $X_1$ - та  $X_2$ -ділянки росту експериментальної залежності  $\rho_X/\rho_0 = f(X)$  ( $1.6 < X < 2.8$  GPa) (рисунок), отримаємо систему рівнянь відносно невідомих значень ефективної маси густини станів  $m_{\Delta_1}$  і сталої  $\alpha$ :

$$\begin{cases} 4\pi \left( \frac{2m_{\Delta_1}}{h^2} \right)^{3/2} \int_{E_{\Delta_1}(X_1)}^{\infty} \frac{(E - E_{\Delta_1}(X_1))^{1/2} dE}{\exp\left(\frac{E - F(X_1)}{kT}\right) + 1} = \frac{n_e \mu_{L_1} e - \sigma(X_1)}{e(\mu_{L_1} - \mu_{\Delta_1})}, \\ 4\pi \left( \frac{2m_{\Delta_1}}{h^2} \right)^{3/2} \int_{E_{\Delta_1}(X_2)}^{\infty} \frac{(E - E_{\Delta_1}(X_2))^{1/2} dE}{\exp\left(\frac{E - F(X_2)}{kT}\right) + 1} = \frac{n_e \mu_{L_1} e - \sigma(X_2)}{e(\mu_{L_1} - \mu_{\Delta_1})}. \end{cases} \quad (7)$$

Розрахунки проводили для одновісних тисків  $X_1 = 2$  ГПа та  $X_2 = 2.4$  ГПа. Знайшовши з рівняння (6) положення рівня Фермі  $F(X_1)$  та  $F(X_2)$  для вказаних одновісних тисків, отримали такі розв'язки системи рівнянь (7):  $m_{\Delta_1} = 0.88m_0$  та  $\alpha = 8.65 \cdot 10^{-11}$  eV/Па ( $m_0$  – маса вільного електрона).

Слід також відмітити, що числове значення сталої  $\alpha$ , яке визначає баричний коефіцієнт при одновісному тиску вздовж кристалографічного напрямку [100], для  $\Delta_1$ -мінімуму добре узгоджується з його обчисленим значенням за даними констант деформаційного потенціалу  $\Xi_d^{\Delta_1} = -1.7$  eV та  $\Xi_u^{\Delta_1} = 12$  eV роботи [13].

Таким чином, використовуючи теорію деформаційного потенціалу та лише дані експерименту з визначення величини поздовжнього п'єзоопору на ділянці одновісних тисків, коли вклад у зміну питомого опору монокристалів *n*-Ge дають як  $L_1$ -, так і  $\Delta_1$ -мінімуми зони провідності, можна достатньо надійно визначити ефективну масу густини станів і баричний коефіцієнт при одновісному тиску вздовж кристалографічного напрямку [100] для  $\Delta_1$ -мінімуму.

1. *C. Jacoboni, F. Nava, C. Canali, and G. Ottaviani*, Phys. Rev. **B24**, 1014 (1981).
2. *П.И. Баранский, В.Н. Ермаков, В.В. Коломоец, П.Ф. Назарчук*, Тезисы докладов XI Международной конференции МАРИВД, Киев (1987), с. 127.
3. *G.H. Li, A.R. Goñi, K. Syassen, and M. Cardona*, Phys. Rev. **B49**, 8017 (1994).
4. *F. Murphy-Armando and S. Fahy*, J. Appl. Phys. **109**, 113703 (2011).
5. *Benjamin Lemkea, Rajashree Baskaranb, Oliver Paula*, Sensors and Actuators A: Physical **176**, 10 (2012).
6. *M. Kobayashi, T. Irisawa, B. Magyari-Köpe, K. Saraswat, H.S.P. Wong, and Y. Nishi*, Electron Devices **57**, 1037 (2010).
7. *В.В. Филиппов, А.Н. Власов, Е.Н. Бормонтов*, Конденсированные среды и межфазные границы **12**, 282 (2010).
8. *П.И. Баранский, В.В. Коломоец, Б.А. Сусь, В.В. Шаповалов*, ФТП **13**, 602 (1979).
9. *T. Arizumi, A. Yoshida, N. Savaki*, Jpn. J. Appl. Phys. **8**, 700 (1969).
10. *В.В. Байдаков, Н.Н. Григорьев, В.Н. Ермаков, В.В. Коломоец, Т.А. Кудыкина*, ФТП **17**, 370 (1983).
11. *С.В. Луньов, П.Ф. Назарчук, Л.І. Панасюк*, Прогресивні технології та прилади **1**, 112, (2011).
12. *C.N. Ahmad, A.R. Adams*, Phys. Rev. **B34**, 2319 (1986).
13. *С.В. Луньов, П.Ф. Назарчук, О.В. Бурбан*, Матер. 6-ої Міжнар. наук. конф. РНАОПМ 2012, 42 (2012).
14. *П.С. Киреев*, Физика полупроводников, Высшая школа, Москва (1969).
15. *C. Herring and E. Vogt*, Phys. Rev. **101**, 944 (1956).
16. *П.И. Баранский, В.П. Клочков, И.В. Потыкевич*, Полупроводниковая электроника, Наукова думка, Киев (1975).

*S.V. Luniov*

## EFFECTIVE MASS OF THE DENSITY OF ELECTRON STATES FOR $\Delta_1$ -MINIMUM OF THE CONDUCTION BAND OF THE GERMANIUM CRYSTALS

In many cases such semiconductor material as germanium is a perspective material for creation of different electronic devices and sensors. In extreme conditions of large electric, deformation, optical and temperature fields in single crystals of germanium, not only the minima of the conduction band with symmetry  $L_1$ , and also high energy minimums  $\Gamma_2$ ,  $\Delta_1$  and  $\Gamma_{15}$  can participate in a variety of kinetic and optical effects. For a quantitative description of these effects, the parameters of active minimums of energy of the conduction band are required. The effective mass of the density state is one of the important parameters of the band structure. Based on the theory of deformation potential in many-valley semiconductors and experimental data on longitudinal piezoresistance in crystallographic direction [100] in heavily doped single crystals of germanium, in the region of ion scattering exclusively ( $T = 4.2$  K), the effective mass of the density of states for  $\Delta_1$ -minimum has been found. The calculation was carried out in the area of strong uniaxial pressure  $X > 1.6$  GPa, when the contribution to the change in resistivity of the  $n$ -Ge single crystals was made by both  $L_1$ - and  $\Delta_1$ -minima of the conduction band. The analysis allowed evaluation of the effective mass of density states  $m_{\Delta_1} = 0.88m_0$  parameters for  $L_1$ -minimum and values of resistivity for this area.

**Keywords:** piezoresistance, deformation potential theory, effective mass of density states.

**Fig.** Dependence of the longitudinal piezoresistance in  $n$ -Ge (Sb) on the magnitude of the uniaxial pressure along the crystallographic direction [100] at  $T = 4.2$  K

PACS: 05.20.-y, 05.20.Jj, 05.70.-a, 05.70.Ce, 05.70.Fh, 64.10.+h, 65.20.-w

И.К. Локтионов<sup>1</sup>, С.В. Терехов<sup>2</sup>, О.А. Рубцова<sup>1</sup>

## ПРИМЕНЕНИЕ ОСЦИЛЛИРУЮЩИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ РАВНОВЕСНЫХ СВОЙСТВ ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ

<sup>1</sup>Донецкий национальный технический университет  
ул. Артема, 58, г. Донецк, 83000, Украина

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

Статья поступила в редакцию 17 октября 2013 года

*В рамках метода Гиббса выполнено исследование равновесных термодинамических свойств простой жидкости с четырехпараметрическим осциллирующим потенциалом взаимодействия частиц. Вычисление параметров исходного потенциала сведено к однопараметрической задаче. Потенциал взаимодействия частиц и характеристики вещества представлены в виде асимптотически точных функций от одного варьируемого параметра. Оптимальное значение этого параметра найдено с учетом согласования результатов теоретических расчетов с отдельными экспериментальными данными и использовано для демонстрации прогностических возможностей модели на линии насыщения и в надкритической области.*

**Ключевые слова:** тепловое равновесие, метод Гиббса, взаимодействие, осциллирующий потенциал, линия насыщения, простая жидкость

*В рамках методу Гіббса виконано дослідження рівноважних термодинамічних властивостей простої рідини з чотирьохпараметричним осцилюючим потенціалом взаємодії часток. Обчислення параметрів вихідного потенціалу зведено до однопараметричного завдання. Потенціал взаємодії часток і характеристики речовини представлено у вигляді асимптотично точних функцій від одного варійованого параметра. Оптимальне значення цього параметра знайдено з урахуванням узгодження результатів теоретичних розрахунків з окремими експериментальними даними і використано для демонстрації прогностичних можливостей моделі на лінії насичення та в надкритичній області.*

**Ключові слова:** тепла рівновага, метод Гіббса, взаємодія, осцилюючий потенціал, лінія насичення, проста рідина

### 1. Введение

Актуальность теоретического вычисления термодинамических характеристик чистого вещества определяется их использованием при решении раз-

личных научно-технических проблем. Одним из методов, применяемых для определения тепловых свойств вещества, является статистический подход Гиббса. Его применение сводится к решению ряда задач, таких как:

- 1) выбор термодинамически устойчивого потенциала взаимодействия частиц;
- 2) вычисление (оценка) конфигурационного интеграла (КИ) системы;
- 3) нахождение аналитического выражения для термодинамического потенциала с выбранными аргументами;
- 4) получение уравнения состояния (УС) и его применение для расчета теплофизических свойств модельной системы.

В силу отсутствия надежных экспериментальных данных по потенциалам межчастичных взаимодействий решение первой задачи сводится к выбору модельного потенциала, который аппроксимирует основные свойства так называемых «реальных» потенциалов. При решении второй из указанных задач исследователи сталкиваются со значительными математическими трудностями, которые были преодолены в случае, рассмотренном в [1]. Если взаимодействие между частицами осуществляется посредством парноаддитивного потенциала, допускающего разложение в ряд Фурье, то можно получить явное выражение для КИ системы. Новое представление для КИ, которое в термодинамическом пределе совпадает с результатом [1], было получено в работе [2] с использованием теоремы Вейля.

В работе [3] исследована система с объемом  $V$ , состоящая из  $N$  частиц с массой  $m_0$ , попарное взаимодействие между которыми определяется потенциалом  $v(|\mathbf{r}|)$  с фурье-образом  $\tilde{v}(k)$ . КИ такой классической системы приводится к интегралу типа Лапласа и вычисляется в квадратичном приближении методом перевала. Частный случай ( $\tilde{v}(k) > 0$ ) кратко изложен в работе [4], где получено выражение для свободной энергии системы

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z = F_{\text{id}} - \frac{N}{2} (v_0 - n\tilde{v}_0) + \frac{V}{2\beta} I(n, \beta), \quad (1)$$

где  $\beta = 1/k_B T$  – обратная температура ( $k_B$  – постоянная Больцмана);  $F_{\text{id}} = Nk_B T \ln(n\lambda^3)$  ( $\lambda = h/\sqrt{2\pi m_0 k_B T}$  – тепловая длина волны де Бройля,  $h$  – постоянная Планка);  $n = N/V$  – плотность числа частиц;  $v_0 = v(0)$  – значение потенциала при  $r = 0$ ;  $\tilde{v}_0 = \tilde{v}(0)$  – значение фурье-образа потенциала взаимодействия при  $k = 0$ ;  $I(n, \beta) = \int_{\Omega} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \ln(1 + n\beta \tilde{v}(k))$  – интеграл, зависящий от

параметров потенциала взаимодействия и определяющий термодинамические величины ( $\Omega$  – область определения функции  $\tilde{v}(k)$ ).

Идеи, сформулированные в работах [2,3], получили дальнейшее развитие в ряде современных публикаций [5–8], в которых был предложен единый подход к описанию микроканонического и канонического ансамблей классической статистической механики. Подчеркнем, что впервые выражение (1) в несколько ином виде было получено в [1] методом коллективных переменных.

## 2. Потенциал взаимодействия частиц

Для вычисления КИ и анализа термодинамических свойств на основе свободной энергии (1) необходимо задать вид потенциальной функции  $v(|\mathbf{r}|)$ , найти ее фурье-образ  $\tilde{v}(k)$  и вычислить интеграл  $I(n, \beta)$ . Точный вид потенциала взаимодействия частиц неизвестен, поэтому для решения первой задачи привлекают модельные потенциалы. Они подчиняются естественным физическим условиям.

*Первое условие* вытекает из приближения (1) и связано с разложимостью потенциальных функций в ряд Фурье. Заметим, что потенциалы с интенсивным отталкиванием, в том числе потенциал Леннарда–Джонса, не могут быть подвергнуты исследованию в рамках приближения (1). *Второе условие* состоит в выполнении строгого неравенства  $\tilde{v}(k) > 0$ , которое обеспечивает термодинамическую устойчивость системы и существование термодинамического предела [9]. *Третье условие* заключается в том, что функция  $v(|\mathbf{r}|)$  должна обладать, по крайней мере, качественными свойствами «реальных» взаимодействий – отталкиванием на малых и притяжением на больших расстояниях. *Четвертое условие* состоит в требовании относительной простоты фурье-образа  $\tilde{v}(k)$ , для которого интеграл  $I(n, \beta)$  вычисляется точно. Заметим, что не все потенциалы взаимодействия, удовлетворяющие перечисленным требованиям (например, линейная комбинация гауссовых потенциалов), приводят к аналитическому решению задачи.

В работах [10,11] показано, что «простейшие» потенциалы в приближении (1) позволяют путем несложных вычислений получить некоторые удовлетворительные количественные результаты и аналитические выражения для термодинамических функций простых жидкостей. Однако ряд вопросов, неразрешимых в рамках двухпараметрических моделей, не были исследованы в работах [10,11]. К примеру, теоретическая оценка температуры Бойля отличается от экспериментального значения более чем на 90%, а расчет скорости звука на линии насыщения даже качественно не соответствует наблюдаемой в эксперименте картине.

Улучшения количественного согласия теории с экспериментальными данными можно добиться путем использования модельных потенциалов с большим числом параметров. Поэтому ниже предпринята попытка описания свойств простых жидкостей с использованием четырехпараметрического осциллирующего (ОСЦ) потенциала взаимодействия. Представим его в виде линейной комбинации однотипных двухпараметрических ОСЦ-потенциалов из [10]:

$$v(r) = v_A(r) + v_B(r), \quad (2)$$

где  $v_{A(B)}(r) = \frac{A}{12\pi a^4 r} \exp\left(-\frac{ar}{2}\right) \left[ \exp\left(-\frac{ar}{2}\right) + 2 \sin\left(\frac{\sqrt{3}ar}{2} - \frac{\pi}{6}\right) \right]$  (для индекса

$B$  параметры  $A$  и  $a$  заменяют на параметры  $B$  и  $b$  соответственно). Фурье-образ потенциала (2)

$$\tilde{v}(k) = \frac{A}{k^6 + a^6} + \frac{B}{k^6 + b^6} \quad (3)$$

удовлетворяет неравенству  $\tilde{v}(k) > 0$ , если его параметры  $a, A, b, B > 0$ . Дальнейшее решение задачи сводится к отысканию таких значений  $a, A, b, B$ , при которых отклонения теоретических кривых от экспериментальных линий будут минимальными.

При поиске теоретических параметров в случае двухпараметрических моделей [10] успешно используется подход, основанный на определении критического состояния

$$\begin{cases} (\partial P / \partial n)_c = 0, \\ (\partial^2 P / \partial n^2)_c = 0. \end{cases} \quad (4)$$

Здесь индексом «с» обозначены величины, относящиеся к критической точке (КТ). Для решения аналогичной задачи в случае потенциала (2) системы уравнений (4) недостаточно, несмотря на то, что она является составным элементом предлагаемой вычислительной схемы.

Для нахождения параметров  $a, A, b, B$  потенциала (2) помимо системы (4) необходимо привлечение дополнительных условий, связывающих параметры  $a, A, b, B$  с измеряемыми величинами. Такими условиями могут быть, например, термодинамические соотношения, зависящие от скорости звука, коэффициента Джоуля–Томсона и производной давления по температуре в КТ, отношение  $T_B/T_c$  или какие-либо другие  $P$ – $V$ – $T$ -данные. Другими словами, поставленная задача сводится к решению численными методами определенной системы нелинейных уравнений относительно неизвестных параметров  $a, A, b, B$ .

Следует отметить, что определение значений параметров  $a, A, b, B$  с помощью метода наименьших квадратов представляет собой чрезвычайно громоздкую процедуру [12]. Кроме того, его применение для подгонки параметров по одной из термодинамических характеристик может привести к неудовлетворительному описанию других тепловых свойств вещества [13].

Неклассический подход к определению оптимальных значений параметров потенциала межчастичного взаимодействия позволит не только найти их числовые значения, но и наилучшим образом воспроизвести массив экспериментальных данных по различным тепловым свойствам вещества.

### 3. Идея решения задачи

Отправным пунктом для построения термодинамики системы с модельным потенциалом (2) является приближение (1) для свободной энергии  $F$ . Вычисление  $I(n, \beta)$ , определяющего  $F$ , не вызывает принципиальных трудностей и сводится после интегрирования по угловым переменным в сферических координатах к одномерному интегралу по  $k$  от логарифма дробно-рациональной функции  $k$ . Применение теории вычетов к получившимся интегралам приводит к следующему результату

$$I(n, \beta) = \frac{a^3}{6\pi} \left[ Q(x) - (1 + \delta^3) \right], \quad (5)$$

где  $Q(x) = \sqrt{1 + \delta^6 + xd + 2q(x)\delta^3}$ ,  $x = n\beta w$  ( $w = A/a^6$ ),  $d = 1 + \varepsilon$  ( $\varepsilon = B/A$ ),  $q(x) = \sqrt{1 + xD}$ ,  $D = 1 + \varepsilon/\delta^6$ ,  $\delta = b/a$ . Заметим, что потенциал (2) при  $r = 0$  и его фурье-образ (3) при  $k = 0$  принимают конечные значения, равные  $v(0) = (A/a^3 + B/b^3)/12\pi$ ,  $\tilde{v}(0) = wD$ . Подставляя (5) в (1), имеем

$$F = F_{\text{id}} - \frac{N}{2} (v(0) - n\tilde{v}(0)) + \frac{Va^3}{12\pi\beta} \left[ Q(x) - (1 + \delta^3) \right]. \quad (6)$$

Пользуясь стандартной техникой, из свободной энергии Гельмгольца (6) нетрудно найти все интересующие термодинамические функции. Так, из соотношения  $P = -(\partial F/\partial V)_T$  получим УС модельной системы

$$P = \frac{n}{\beta} + \frac{n^2 w D}{2} - \frac{a^3}{12\pi\beta} J(x), \quad (7)$$

где обозначено  $J(x) = Q(x) - (1 + \delta^3) - xQ_1(x)$ ,  $Q_1(x) = (d + 2\delta^3 q_1(x))/2Q(x)$ ,  $q_1(x) = D/2q(x)$ .

Система (4) с учетом УС (7) принимает вид

$$\begin{cases} \left( \frac{\partial P}{\partial n} \right)_c = \frac{1}{\beta_c} \left( 1 + x_c D + \frac{a^3 x_c^2}{12\pi n_c} J_1(x_c) \right) = 0, \\ \left( \frac{\partial^2 P}{\partial n^2} \right)_c = w \left( D + \frac{a^3 x_c}{12\pi n_c} J_1(x_c) + \frac{a^3 x_c^2}{12\pi n_c} J_2(x_c) \right) = 0, \end{cases} \quad (8)$$

где величины

$$\begin{aligned} J_1(x_c) &= -Q_1^2(x_c)/Q(x_c) - \delta^3 q_1^2(x_c)/q(x_c)Q(x_c), \\ J_2(x_c) &= 3 \left[ \frac{Q_1^3(x_c)}{Q^2(x_c)} + \delta^3 \frac{q_1^2(x_c)Q_1(x_c)}{q(x_c)Q^2(x_c)} + \delta^3 \frac{q_1^3(x_c)}{q^2(x_c)Q(x_c)} \right], \end{aligned}$$

возникающие при дифференцировании  $J(x)$  по  $n$ , вычисляются в КТ.

Система (8) сводится к одному нелинейному уравнению относительно неизвестной  $x_c = n_c \beta_c w$ , зависящей от двух положительных безразмерных параметров  $\delta$  и  $\varepsilon$ . Введя обозначение  $q_c^2 = 1 + x_c D$ , из первого уравнения системы (8) выразим

$$\frac{a^3}{12\pi n_c} = - \frac{q_c^2}{x_c^2 J_1(x_c)} \quad (9)$$

и подставим его во второе уравнение (8). После несложных преобразований получим

$$J_1(x_c) + x_c q_c^2 J_2(x_c) = 0. \quad (10)$$

Для семейства потенциалов, рассмотренных в [14], уравнение (10) имеет точное аналитическое решение. В частности, если  $\varepsilon = 0$  ( $B = 0$ ), то в потенциале (2) исчезает второе слагаемое, и для «простейшего» ОСЦ-потенциала (П.1) уравнение (10) переходит в линейное с решением  $x_c = 2/3$ . Корни уравнения (10)  $x_c = x_c(\varepsilon, \delta)$ , найденные численно, и соответствующие им значения  $\varepsilon$  и  $\delta$  могут быть использованы для построения поверхности с аппликатами, равными значениям критической сжимаемости  $Z_c$ , которые определяются из уравнения

$$Z_c = \frac{P_c \beta_c}{n_c} = 1 + \frac{x_c D}{2} + \frac{q_c^2}{x_c^2 J_1(x_c)} J(x_c). \quad (11)$$

Уравнение (11), полученное из УС (7) с учетом соотношения (9), имеет универсальный вид, т.е. не содержит индивидуальных характеристик вещества. Поэтому форма поверхности  $Z_c = Z_c(\delta, \varepsilon)$  сохраняет свой вид независимо от конкретного вещества, а решения уравнения (10) могут быть использованы для расчетов свойств любой простой жидкости. Фрагмент этой поверхности представлен на рис. 1.

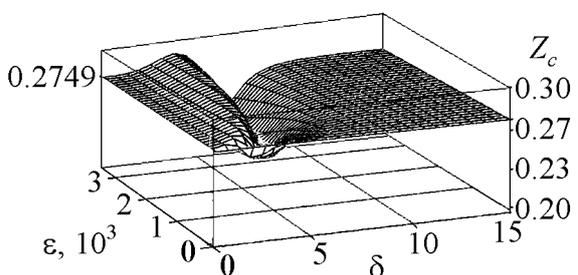
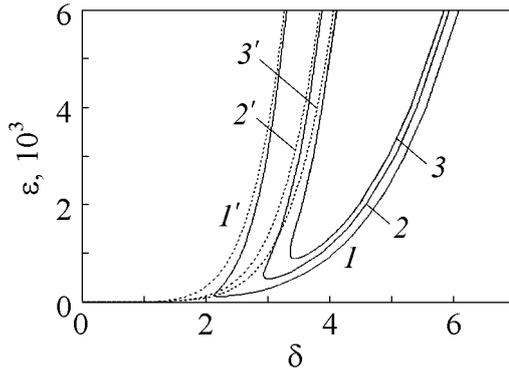


Рис. 1. Фрагмент поверхности  $Z_c = Z_c(\delta, \varepsilon)$

Детальный анализ результатов численных расчетов линий уровня поверхности  $Z_c = Z_c(\delta, \varepsilon)$  позволяет установить, что линии уровня, соответствующие левому склону поверхности, при  $Z_c > 0.2749$  имеют степенные асимптоты, задаваемые уравнениями  $\varepsilon = (D - 1)\delta^6$ . На рис. 2 представлены линии уровня поверхности  $Z_c = Z_c(\delta, \varepsilon)$  и асимптоты к левым ветвям этих линий.

Из этого геометрического факта, который не нашел пока теоретического объяснения, но подтверждается численными расчетами, вытекают полезные термодинамические следствия, позволяющие существенно упростить решение задачи описания свойств модельной системы.

При исследовании решений уравнения (10) и формы потенциальной кривой  $v(r)$  вдоль левых ветвей линий уровня (рис. 2) была установлена их асимптотическая устойчивость при согласованном стремлении параметров  $\varepsilon$  и  $\delta$  к бесконечности, если параметр  $D$  сохраняется постоянным ( $\varepsilon, \delta \rightarrow \infty$  и  $D = \text{const}$ ,



**Рис. 2.** Линии уровня поверхности  $Z_c = Z_c(\delta, \varepsilon)$  и асимптоты левых ветвей линий уровня для  $Z_c$ : 1 – 0.278; 2 – 0.282; 3 – 0.284; 1', 2', 3' – асимптоты линий 1, 2, 3 соответственно

далее по тексту  $D$ -предел). Кроме того, в  $D$ -пределе термодинамические свойства утрачивают зависимость от параметров  $\varepsilon$  и  $\delta$ , но влияние взаимодействия сохраняется в виде зависимости свойств только от одного параметра  $D$ . Поэтому задача нахождения оптимальных значений  $a, A, b, B$  сводится к поиску даже не двух параметров  $\varepsilon$  и  $\delta$ , а одного  $D$ . С одной стороны, это существенно упрощает задачу и делает теорию более привлекательной [17], но с другой – ограничивает возможности адекватного описания термодинамики модельной системы. Существование асимптотической зависимости термодинамических свойств от параметра  $D$  позволяет получить компактные и удобные для практического применения соотношения. Действительно, сохраняя во всех вспомогательных функциях  $J(x_c), J_1(x_c), J_2(x_c)$  и др., определяемых после формул (7) и (8), лидирующие при  $\varepsilon \gg 1$  ( $\delta \gg 1$ ) и  $D = \text{const}$  слагаемые, получаем

$$J(x_c) = \left[ \frac{2 + x_c(D-1)}{2(q_c^2 - x_c)^{1/2}} - 1 \right] \delta^3, \quad J_1(x_c) = -\frac{(D-1)^2}{4(q_c^2 - x_c)^{3/2}} \delta^3, \quad (12)$$

$$J_2(x_c) = \frac{3}{8} \frac{(D-1)}{(q_c^2 - x_c)^{5/2}} \delta^3,$$

$$a = \frac{4}{\delta} \left( \frac{3\pi q_c^2 n_c}{4x_c^2 (D-1)^2} (q_c^2 - x_c)^{3/2} \right)^{1/3}. \quad (13)$$

В  $D$ -пределе интегралы (12), (13) расходятся, но так как все термодинамические функции определяются отношением какой-либо пары этих интегралов, то расходимости исчезают вследствие сокращения сингулярных множителей  $\delta^3$ .

Например, УС (7) с учетом асимптотических формул (12) и (13) принимает вид

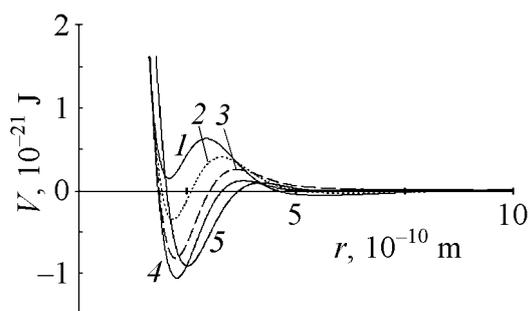
$$P = \frac{n}{\beta} + \frac{n^2 w D}{2} - \frac{4n_c}{\beta} \left( \frac{q_c}{x_c(D-1)} \right)^2 (q_c^2 - x_c)^{3/2} \left[ \frac{2 + (D-1)x}{2(q^2 - x)^{1/2}} - 1 \right]. \quad (14)$$

Входящая в УС (14) величина

$$x_c = x_c(D) = \frac{1}{6D} \left[ \sqrt{1 + \frac{24D}{D-1}} - 1 \right] \quad (15)$$

является корнем квадратного уравнения  $3D(D-1)x_c^2 + (D-1)x_c - 2 = 0$ , к которому в  $D$ -пределе сводится уравнение (10). Отрицательный корень не имеет физического смысла и поэтому не рассматривается. Заметим, что главные члены  $J(x)$ ,  $J_1(x)$ ,  $J_2(x)$  вне области КТ имеют вид, аналогичный (12), (13), с той лишь разницей, что величины  $x = n\beta w$ ,  $q = \sqrt{1+xD}$  вычисляются в состояниях, отличных от критического. Последующие приближения для  $J(x_c)$ ,  $J_1(x_c)$ ,  $J_2(x_c)$  содержат как не зависящие от  $\delta$ , так и пропорциональные возрастающим отрицательным степеням  $\delta$  аддитивные поправки. Они могут играть роль в области малых значений параметров  $\varepsilon$  и  $\delta$ , где осцилляции потенциала  $v(r)$  весьма значительны и потенциальная кривая имеет специфическую форму, которая далека от соответствующей «реальным» потенциалам.

На рис. 3 представлены потенциальные кривые, построенные по формуле (2) для различных значений  $\varepsilon(\delta)$  вдоль линии уровня  $Z_c = 0.282$ . Из рисунка видно, что потенциальная функция  $v(r)$  при относительно небольших  $\varepsilon$  и  $\delta$  испытывает сильные осцилляции на малых расстояниях. Но для рассматриваемой задачи область малых  $\varepsilon$  и  $\delta$  не является актуальной. Если увеличивать  $\varepsilon$  и  $\delta$ , сохраняя при этом  $D$  постоянным, то первый минимум и первый максимум начинают уменьшаться, приближаясь постепенно к своим предельным значениям, а потенциальная кривая переходит к форме, при которой воспроизводятся основные черты «реальных» потенциалов взаимодействия (рис. 3, кривая 5).



**Рис. 3.** Эволюция формы потенциала (2) на линии уровня  $Z_c = 0.282$  в зависимости от  $\varepsilon$ : 1 – 500, 2 – 1000, 3 –  $10^4$ , 4 –  $10^7$ , 5 – «простейший» потенциал (П.1)

Правые ветви линий уровня поверхности  $Z_c = Z_c(\delta, \varepsilon)$  и линия максимумов перечисленными выше свойствами не обладают. Поэтому асимптотические соотношения типа (12), (13) здесь отсутствуют. Заметим, что часть поверхности  $Z_c = Z_c(\delta, \varepsilon)$ , расположенная правее «оврага» – впадины, лежит ниже асимптотической плоскости  $Z_c = 0.2749$ , что соответствует критической сжимаемости в модели с «простейшим» потенциалом (П.1) и меньше экспериментального значения для аргона. Для полноты картины следует отметить, что в области, где  $\varepsilon \approx 1$ ,  $\delta \approx 1$ , форма потенциала (2) близка к кривой б,

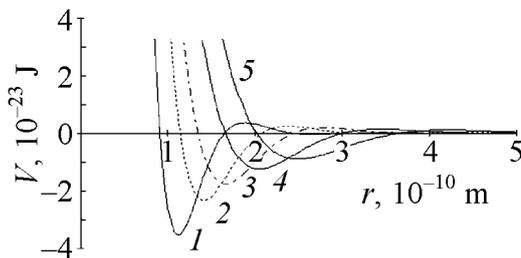
рис. 3, а расчет термодинамических свойств необходимо выполнять с использованием исходных соотношений для  $J(x_c)$ ,  $J_1(x_c)$ ,  $J_2(x_c)$ , определяемых после формулы (7) и системы (8).

При реализации условий  $D$ -предела в потенциале (2) оказывается доминирующим только второе слагаемое, а первое стремится к нулю. Из формулы (13) следует, что при  $\delta \rightarrow \infty$  параметр  $a \rightarrow 0$ , но тогда из отношения  $\delta = b/a$  находим, что  $b = \delta a \rightarrow \text{const}$ . Поскольку  $x_c = n_c \beta_c w$  – решение уравнения, определяемое по формуле (15), то  $w = \text{const} = A/a^6 = x_c/n_c \beta_c$ . Следовательно,  $A = w a^6 \propto (\text{Const}/\delta^6)w \rightarrow 0$ . Подстановка  $A$  в  $\varepsilon = B/A$  позволяет установить, что  $B = \varepsilon A \propto \varepsilon(\text{Const}/\delta^6)w = w \text{Const}(D-1) = \text{const}$ . Отсюда следует, что в  $D$ -пределе потенциальная кривая (2) принимает асимптотическую форму (близкую к кривой 5, рис. 3), определяемую вторым слагаемым в выражении (2) с постоянными, зависящими от «управляющего» параметра  $D$ . Таким образом, «предельный» потенциал идентичен «простейшему» ОСЦ-потенциалу (П.1) и имеет вид

$$v_B(r) = \frac{B(D)}{12\pi b(D)^4 r} \exp\left(-\frac{b(D)r}{2}\right) \left[ \exp\left(-\frac{b(D)r}{2}\right) + 2 \sin\left(\frac{\sqrt{3}b(D)r}{2} - \frac{\pi}{6}\right) \right], \quad (16)$$

где  $b(D) = 4 \left( \frac{3\pi n_c q_c^2}{4x_c^2 (D-1)^2} (q_c^2 - x_c) \right)^{1/3}$ ,  $B(D) = \frac{x_c (D-1)}{n_c \beta_c} b^6(D)$ .

Преимущество потенциала (16) и его отличие от «простейшего» потенциала состоит в том, что параметры  $b(D)$ ,  $B(D)$  не являются жестко определенными константами. На рис. 4 показан характер поведения потенциала (16) в зависимости от  $D$ . Заметим, что в пределе  $D \rightarrow \infty$  (в этом случае асимптоты  $\varepsilon = (D-1)\delta^6$  приближаются к прямой  $\delta = 1$  и выходят на асимптотическую плоскость  $Z_c = 0.2749$ ) параметры  $b(D)$ ,  $B(D)$  «предельного» потенциала (16) совпадают с параметрами «простейшего» потенциала. Кроме того, в этом случае все термодинамические функции совпадают, как и следует ожидать, с соответствующими функциями модели «простейшего» потенциала.



**Рис. 4.** Эволюция формы потенциала (16) в зависимости от параметра  $D$ : 1 – 1.1, 2 – 1.2, 3 – 1.356, 4 – 1.637, 5 – «простейший» потенциал (П.1)

#### 4. Теплофизические свойства. Оптимальный управляющий параметр

Задача нахождения теплофизических свойств модельной системы сводится к определению в приведенных координатах зависимости плотности  $\omega = n/n_c$  от температуры  $\tau = T/T_c$  при давлении  $\Pi = P/P_c$ . Из уравнения состояния

$$\Pi(\omega, \tau) = \frac{1}{Z_c} \left( \tau\omega + \frac{x_c D \omega^2}{2} + \frac{q_c^2 \tau}{x_c^2 J_1(x_c)} J(\omega, \tau) \right), \quad (17)$$

получаемого из (14) с учетом соотношений (12),  $J(\omega, \tau)$  представляет собой функцию  $J(x)$  в приведенных переменных. Уравнение (17) может быть решено численно, однако в окрестности КТ возможно и аналитическое рассмотрение. Если решения этого уравнения найдены, то из свободной энергии (1) можно получить любые интересующие теплофизические свойства и провести их сравнение с экспериментом.

Все вычисления удобно проводить в приведенных координатах с помощью УС (17). Ниже представлены выражения, по которым производился расчет свойств:

1. Молярная энтропия

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = S_{id} + R \frac{q_c^2}{x_c^2 J_1(x_c)} \frac{J(\omega, \tau)}{\omega}, \quad (18)$$

где  $S_{id} = R \left[ \frac{5}{2} - \ln \left( \frac{\omega}{\tau^{3/2}} n_c \lambda_c \right) \right]$ ,  $\lambda_c = h / \sqrt{2\pi m_0 k_B T_c}$ ,  $R = k_B N_A$  – универсальная газовая постоянная.

2. Молярная изобарная теплоемкость

$$C_P = C_V - T \frac{(\partial P / \partial T)_V^2}{(\partial P / \partial V)_T}, \quad (19)$$

где

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = R \left[ \frac{3}{2} + \frac{q_c^2 \omega}{J_1(x_c) \tau^2} J_1(\omega, \tau) \right],$$

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\tau \omega^2 \frac{n_c^2}{\beta_c N_A} \left( 1 + \frac{x_c \omega}{\tau} D - \frac{q_c^2 \omega}{J_1(x_c) \tau^2} J_1(\omega, \tau) \right),$$

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = n_c k_B \omega \left[ 1 + \frac{q_c^2}{\omega x_c^2 J_1(x_c)} \left( J(\omega, \tau) + \left( \frac{x_c \omega}{\tau} \right)^2 J_1(\omega, \tau) \right) \right].$$

3. Скорость звука

$$u = \frac{N_A}{M n_c \omega} \left( \frac{T_c \tau M}{C_V} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 - M \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \right)^{1/2}, \quad (20)$$

где  $M$  – молярная масса.

4. Коэффициент Джоуля–Томсона

$$\alpha = \frac{-1}{C_P} \left[ T_c \tau \frac{(\partial P / \partial T)_V}{(\partial P / \partial V)_T} + \frac{N_A}{n_c \omega} \right]. \quad (21)$$

При выводе выражений (18)–(21) использовано соотношение (9).

Для оценки качества УС модели с потенциалом (16) найдем второй вириальный коэффициент (ВВК), который, кроме того, может служить одним из условий для выбора оптимального значения параметра  $D$ . Ограничиваясь в разложении УС (14) по малым плотностям числа частиц  $n$  квадратичными членами, получим

$$B(T) = \frac{N_A w}{2k_b T} \left[ D - \frac{a^3 w}{48\pi k_b T} \left( 1 + \frac{\varepsilon^2}{\delta^9} + \frac{4\varepsilon}{\delta^3(1+\delta^3)} \right) \right].$$

В  $D$ -пределе это соотношение принимает более компактный вид

$$B(T) = \frac{N_A w D}{2k_b T} \left( 1 - \frac{T_B}{T} \right), \quad (22)$$

где температура Бойля  $T_B$  определяется равенством

$$T_B = T_c \frac{q_c^2 (q_c^2 - x_c)^{3/2}}{x_c D}. \quad (23)$$

Заметим, что в  $D$ -пределе используются асимптотические выражения для интегралов  $J$  и  $J_1$ . Это означает, что влияние межчастичного взаимодействия на теплофизические свойства сохраняется в виде зависимости от одного параметра  $D = 1 + \varepsilon/\delta^6$ . Поэтому задача определения наилучших значений параметров  $a, A, b, B$  потенциала (2) сводится к нахождению одного оптимального значения  $D_0$ , при котором отклонения расчетных свойств от экспериментальных будут минимальными. Заметим, что среди всех асимптот  $\varepsilon = (D - 1)\delta^6$  левых ветвей линий уровня  $Z_c = \text{const}$  можно выделить одну с конкретным значением «управляющего» параметра  $D_0$ , соответствующим экспериментальному значению какого-либо свойства, при этом другие свойства могут оказаться весьма далеки от экспериментальных значений. Однако если поставленная задача заключается в описании совокупности свойств, то для нахождения значения параметра  $D_0$  нужно использовать некоторую интегральную характеристику, содержащую несколько термодинамических свойств, например

$$\Phi(D) = \sum_i \left[ \frac{1}{X_i^{\text{exp}}} \left( X_i^{\text{exp}} - X_i^{\text{theor}}(D) \right) \right]^2, \quad (24)$$

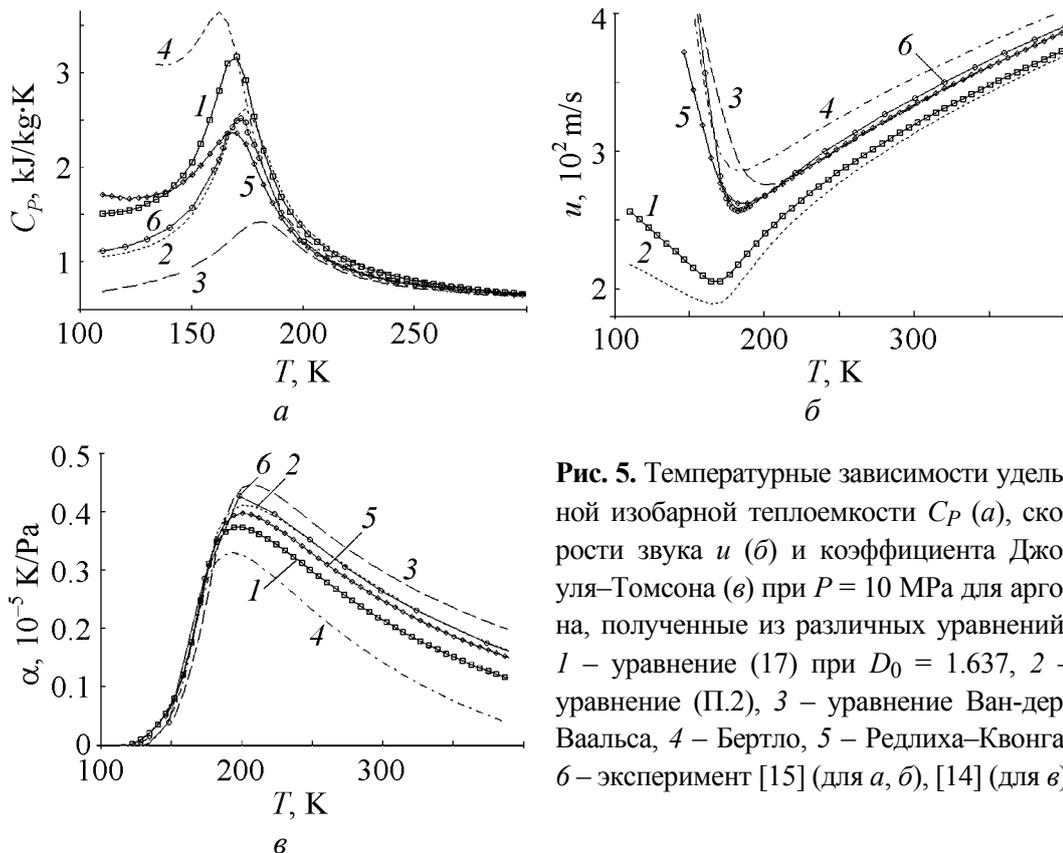
здесь  $X_i$  – величина  $i$ -го экспериментального или расчетного свойства системы. Конкурирующие между собой слагаемые в (24), отвечающие различным свойствам, могут приводить к существованию минимума  $\Phi(D)$ . Поэтому критерием выбора оптимального значения  $D_0$  будет служить условие минимума функции  $\Phi(D)$ .

Сопоставление полученных теоретических результатов с экспериментальными данными далее выполняется для аргона как наиболее изученного из простых веществ. Отметим, что обширная экспериментальная информация по теплофизическим свойствам аргона в надкритической области имеется для давления  $P = 10$  МПа. Поэтому все расчеты производились при  $P = 10$  МПа с учетом температурных интервалов, указанных в таблицах справочников [14,15]. Если выбор значения параметра  $D_0$  ограничить требованием удовлетворительного воспроизведения свойств в окрестности КТ, то в качестве свойств, входящих в (24), можно использовать  $Z_c$ , скорость звука  $u_c$ , отношение  $T_B/T_c$  и производную  $(\partial\Pi/\partial\tau)_c$ . Для расчета  $D_0$  использовали  $Z_c = 0.292$ ,  $u_c = 168.0$  m/s,  $T_B/T_c = 2.740$  [15],  $(\partial\Pi/\partial\tau)_c = 6.0$  [16]. В этом случае значение  $D_0 = 1.356$ . Привлечение дополнительных условий, связанных, например, с надкритической областью, может привести к изменению величины  $D_0$ . Так, учет в (24) экстремальных значений теплоемкости  $C_p$ , скорости звука  $u$  [15] и коэффициента Джоуля–Томсона  $\alpha$  [14] для аргона при постоянном давлении приводит к тому, что минимум  $\Phi(D)$  достигается при  $D_0 = 1.637$ . Заметим, что потенциал (16) с  $D_0 = 1.356$  и  $D_0 = 1.637$  для аргона на рис. 4 представлен кривыми 3 и 4 соответственно.

### 5. Сравнение с экспериментом

В этом разделе сопоставляются результаты расчетов удельной изобарной теплоемкости  $C_p$ , коэффициента Джоуля–Томсона  $\alpha$  и скорости звука  $u$  в надкритической области и на линии насыщения, выполненных по формулам (18)–(21), а также зависимость  $B(T)$  для потенциала (16) и «простейшего» потенциала (П.1) с соответствующими величинами, полученными на основании двухконстантных УС кубического типа (уравнений Ван-дер-Ваальса, Бергло, Редлиха–Квонга [17]), и результатами экспериментов. Заметим, что все термодинамические данные представлены в виде функций абсолютной температуры. Зависимости  $C_p(T)$ ,  $u(T)$ ,  $\alpha(T)$  при  $P = 10$  МПа, а также  $B(T)$ , следующие из формул (18)–(22), представлены на рис. 5, 6. Расчеты по УС (17) при  $D_0 = 1.356$  на рисунках не приводятся, поскольку в целом уступают по точности тому же уравнению при  $D_0 = 1.637$ . Для расчетов  $C_p(T)$ ,  $u(T)$ ,  $\alpha(T)$  в надкритической области используются решения уравнения (17) – плотности  $\omega(\tau)$  модельной системы, получаемые при различных температурах и давлении  $\Pi = P/P_c$  ( $P = 10$  МПа).

По результатам расчетов  $C_p(T)$ , представленных на рис. 5,а, можно заключить, что кривая 2, полученная в модели с «простейшим» потенциалом (П.1) в указанном температурном интервале наиболее точно аппроксимирует экспериментальные данные [15]. Следующим по точности оказывается уравнение Редлиха–Квонга, которому уступает уравнение (17) с «предельным» потенциалом (16). Можно заметить, что точка максимума кривой 5



**Рис. 5.** Температурные зависимости удельной изобарной теплоемкости  $C_p$  (а), скорости звука  $u$  (б) и коэффициента Джоуля–Томсона (в) при  $P = 10$  МПа для аргона, полученные из различных уравнений: 1 – уравнение (17) при  $D_0 = 1.637$ , 2 – уравнение (П.2), 3 – уравнение Ван-дер-Ваальса, 4 – Бергло, 5 – Редлиха–Квонга; 6 – эксперимент [15] (для а, б), [14] (для в)

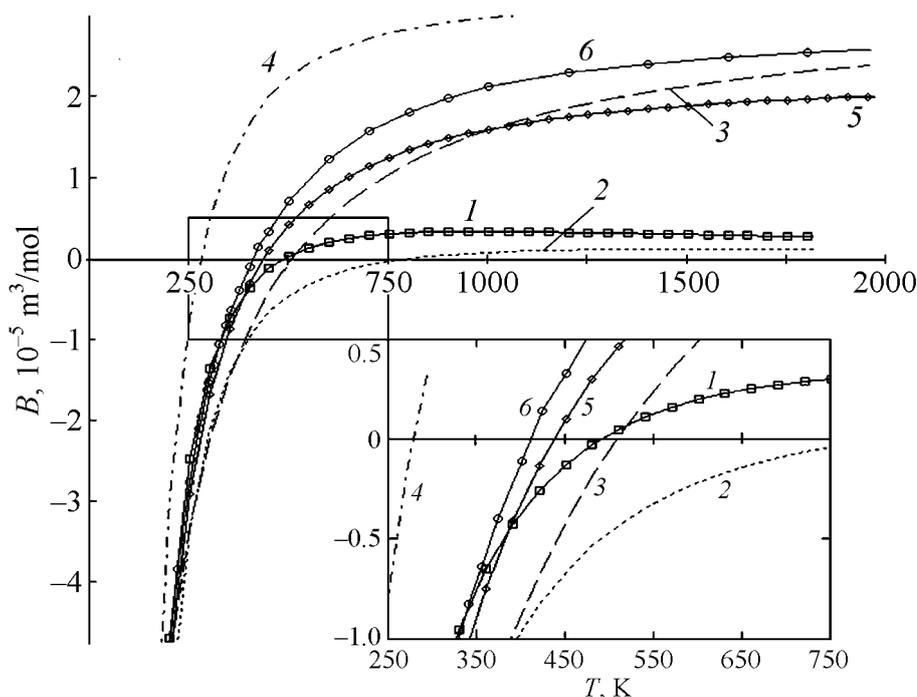
лежит несколько правее экспериментального значения  $T_{\max} = 172$  К. Погрешности  $C_p(T)$  для всех теоретических кривых уменьшаются с ростом температуры.

На рис. 5,б изображены результаты теоретических расчетов и данные измерений [15] скорости звука в аргоне при постоянном давлении. Видно, что кривая 5, построенная по уравнению Редлиха–Квонга, хорошо (а в окрестности минимума  $u_{\min}$  – превосходно) описывает реальную ситуацию. Кривые 1 и 2, полученные в моделях с потенциалами (16) и (П.1), дают качественное согласие с экспериментом.

Результаты расчетов и данные измерений зависимости коэффициента Джоуля–Томсона для аргона при постоянном давлении показаны на рис. 5,в. В качестве комментария можно заметить, что последовательность используемых для расчетов  $C_p(T)$  уравнений по точности описания сохраняется и в данном случае.

Как видно из рис. 5,а и в, погрешности  $C_p(T)$ ,  $\alpha(T)$ , рассчитанные по УС (17), несколько выше, чем соответствующие погрешности в модели с «простейшим» ОСЦ-потенциалом (П.1). Однако эти преимущества модели с потенциалом (П.1) нивелируются при попытке расчета температуры Бойля  $T_B$  и описания с его помощью экспериментальных зависимостей  $V(T)$  и  $u(T)$  в надкритической области и на линии насыщения.

На рис. 6 показано поведение ВВК для аргона в зависимости от температуры. Для построения кривых 1 и 2, отвечающих моделям с «предельным» (16) и «простейшим» (П.1) потенциалами, использовали соотношения (22) и (П.4). Кривые 3–5 построены по выражениям для ВВК, получаемым из эмпирических УС [17]. Нетрудно заметить, что выражение (22) превосходит по точности (П.4), а в области низких температур  $T < 400$  К демонстрирует хорошее количественное согласие с данными измерений.



**Рис. 6.** Зависимость второго вириального коэффициента  $B(T)$  от температуры для аргона: 1 – уравнение (22) при  $D_0 = 1.637$ , 2 – уравнение (П.4), 3 – уравнение Ван-дер-Ваальса, 4 – Бергло, 5 – Редлиха–Квонга; 6 – эксперимент [15]

Однако при качественно верном поведении кривых 1 и 2 в области высоких температур количественные результаты, предсказываемые в моделях с ОСЦ-потенциалами, нельзя признать удовлетворительными. Этот общий недостаток вытекает, по-видимому, из приближенного характера модельных потенциалов (16), (П.1) и выражения для свободной энергии (1). Кроме того, точность вычисления  $T_B$  по формуле (28) при  $D_0 = 1.637$  значительно выше, чем по формуле (П.5). Значение  $T_B$ , определяемое по формуле (23), можно еще более приблизить к экспериментальному (см. таблицу ниже), если в расчете использовать  $D_0 = 1.356$ . Но такой шаг неизбежно приводит к заметной потере точности для других величин. Отметим, что функции  $B(T)$ , найденные по эмпирическим УС, монотонно зависят от температуры.

В таблице приведены относительные погрешности некоторых величин в КТ и надкритической области.

Таблица

Значения относительных погрешностей (%) для различных УС

Уравнение состояния	$\delta Z_c$	$\delta u_c$	$\delta(\partial\Pi/\partial\tau)_c$	$\delta T_B$	$\delta C_P^{\max}$	$\delta u_P^{\min}$	$\delta\alpha_P^{\max}$
(17) при $D_0 = 1.356$	2.1	7.1	12.8	0.05	42.1	17.4	15.8
$D_0 = 1.637$	0.003	3.0	6.7	18.8	26.4	20.3	12.4
(П.1)	5.8	4.8	2.5	96.3	4.2	26.6	3.7
Ван-дер-Ваальса	28.5	29.2	33.3	23.2	43.3	7.2	4.7
Бертло	28.5	43	16.7	32.9	44.8	11.2	22.9
Редлиха–Квонга	14.1	27.9	18.4	5.8	5.4	1.8	6.8

Примечание. В последних трех столбцах указаны погрешности экстремальных значений  $C_P^{\max}$ ,  $u_P^{\min}$  и коэффициента  $\alpha_P^{\max}$  при  $P = 10$  МПа.

Согласно [18] значение  $(\partial\Pi/\partial\tau)_c$  «в действительности составляет около семи», а в приведенных расчетах использовалось  $(\partial\Pi/\partial\tau)_c = 6.0$ . Поэтому не исключена корректировка значений  $D_0$  с последующим изменением всех погрешностей, представленных в таблице. Для выполнения расчетов свойств модельной системы на линии насыщения необходимо найти решения системы нелинейных уравнений, отвечающих условиям равновесия фаз

$$\begin{cases} \Pi(\omega_1, \tau) = \Pi(\omega_2, \tau), \\ \mu(\omega_1, \tau) = \mu(\omega_2, \tau), \end{cases} \quad (25)$$

где  $\mu(\omega, \tau) = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \frac{\tau}{\beta_c} \left[ \ln\left(\frac{\omega}{\tau^{3/2}} n_c \lambda_c^3\right) + \frac{x_c \omega}{\tau} D - \frac{\beta_c v(0)}{2\tau} - \frac{q_c^2}{x_c J_1(x_c)} \frac{Q_1(\omega, \tau)}{\tau} \right] -$

химический потенциал;  $Q_1(\omega, \tau) = \frac{\left(d + \frac{d^3 D}{q(x)}\right)}{2Q(x)} = \frac{(D-1)}{2(q^2 - x)^{1/2}} \delta^3$ ,  $x = \frac{x_c \omega}{\tau}$ ,  $q^2 = 1$

+  $xD$ . На рис. 7 представлены результаты численного решения системы (25) совместно с бинадалями, рассчитанными по другим УС. Из рисунка видно, что кривые 1 и 2, рассчитанные по уравнениям соответственно (17) и (П.2), почти совпадают между собой, а их газовые ветви описывают

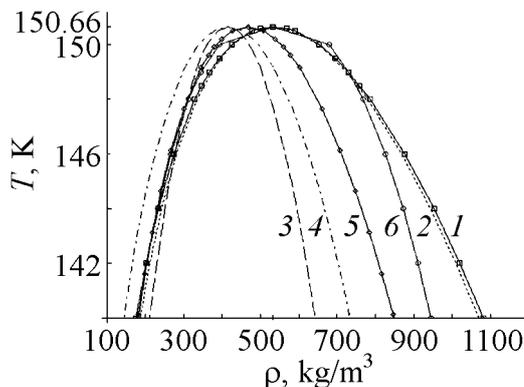
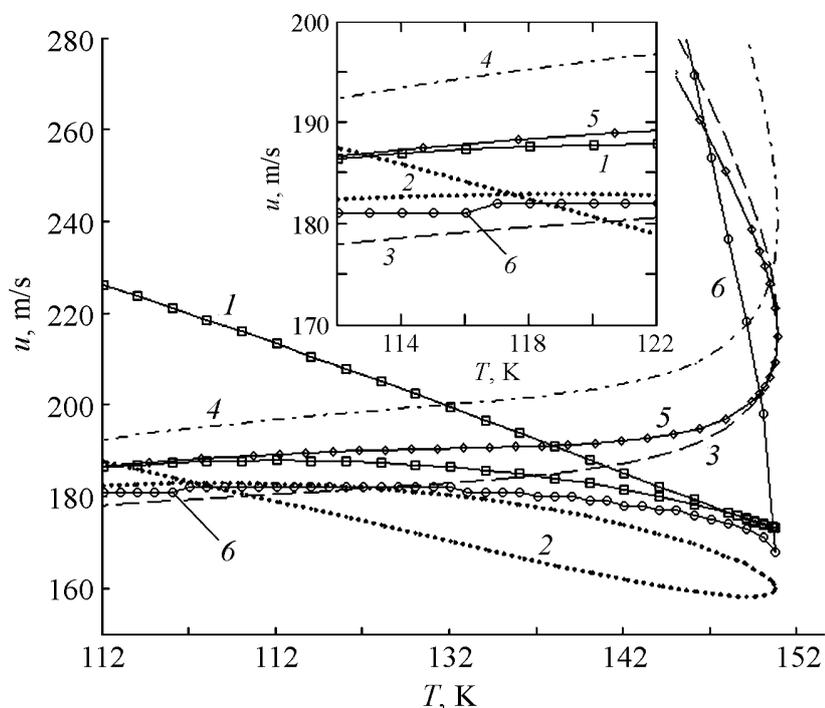


Рис. 7. Линии сосуществующих фаз: 1 – уравнение (17) при  $D_0 = 1.637$ , 2 – уравнение (П.2), 3 – уравнение Ван-дер-Ваальса, 4 – Бертло, 5 – Редлиха–Квонга; 6 – эксперимент [15]

эксперимент лучше, чем линии, полученные по эмпирическим уравнениям. Однако погрешности плотностей жидкой фазы при температурах  $\tau < 0.98$  весьма значительны и вызваны, по-видимому, недостаточно интенсивным отталкиванием модельных потенциалов (16) и (П.1) на малых расстояниях.

Данные измерений скорости звука в аргоне вдоль линии насыщения указывают на существование минимума на кривой  $u(T)$  в КТ (рис. 8, кривая б). Среди теоретических кривых, представленных на рис. 8, такой минимум обнаруживает только кривая 1, построенная по уравнению (17) для «предельного» потенциала (16) и качественно верно передающая зависимость  $u(T)$ . Кроме того, нижняя часть, соответствующая газовой ветви бинодали, описывает экспериментальный участок кривой  $u(T)$  в газовой фазе с точностью около 5%. На кривой 2 обращает на себя внимание точка самопересечения. Этот факт можно было бы интерпретировать как эффект Шнейдера, который заключается в том, что при  $T < T_c$  скорость звука в жидкой фазе меньше скорости звука в насыщенном паре (наблюдается на эксперименте для некоторых веществ [19]). Однако по данным измерений  $u(T)$  на линии насыщения, как видно из рис. 8, этот эффект в аргоне отсутствует [15]. Поэтому УС (П.2) следует признать несостоятельным при описании скорости звука на линии равновесия фаз.

Эмпирические уравнения воспроизводят адекватную картину только для верхнего участка (скорость в жидкой фазе) экспериментальной зависимости  $u(T)$ , а уравнения Ван-дер-Ваальса и Редлиха–Квонга в довольно узком температурном интервале вблизи КТ показывают удовлетворительную точность.



**Рис. 8.** Зависимость скорости звука аргона от температуры на линии сосуществующих фаз: 1 – уравнение (17) при  $D_0 = 1.637$ , 2 – уравнение (П.2), 3 – уравнение Ван-дер-Ваальса, 4 – Бергло, 5 – Редлиха–Квонга; 6 – эксперимент [24]

Однако «газовые» ветви  $u(T)$  кривых 3–5 монотонно возрастают с увеличением температуры, что не согласуется с соответствующим участком экспериментальной кривой 6.

## 6. Заключение

В настоящей работе развиты предложенные в [10,11] идеи о возможности применения двухпараметрических ОСЦ-потенциалов для описания свойств простых жидкостей, в которых получены в целом удовлетворительные количественные результаты. Однако не все детали теоретического описания соответствуют экспериментальной картине. Температурные зависимости ВВК в количественном, а скорости звука на линии насыщения даже в качественном отношении нельзя признать удовлетворительными. Поэтому с учетом того, что возможности двухпараметрических моделей для исправления подобных несоответствий исчерпаны, в данной работе предпринята попытка использования четырехпараметрических ОСЦ-потенциалов. Эта модель позволяет более адекватно воспроизводить результаты экспериментов.

На наш взгляд, представляет интерес качественная сторона подхода к решению задачи, основанная на специфическом свойстве периферийной части поверхности  $Z_c = Z_c(\delta, \varepsilon)$ . В этой части удачно сочетаются основные черты «реальных» потенциальных кривых и простота расчетных формул с удовлетворительными результатами расчетов теплофизических свойств. Результаты расчетов показывают, что левые ветви линий уровня поверхности  $Z_c = Z_c(\delta, \varepsilon)$  при  $Z_c > 0.2749$  имеют степенные асимптоты  $\varepsilon = (D - 1)\delta^6$ . Из этого геометрического факта в  $D$ -пределе вытекает весьма важное для последующих расчетов следствие: асимптотически точные термодинамические функции сохраняют влияние межчастичного взаимодействия в виде зависимости только от одного варьируемого параметра  $D$ .

Таким образом, задачу определения оптимальных значений четырех параметров потенциала (2) удастся свести к нахождению одного значения  $D_0$  путем минимизации суммы квадратов относительных отклонений теоретических значений некоторых свойств от экспериментальных. Расчеты, выполненные на линии насыщения и в надкритической области по УС (17) с учетом найденного значения  $D_0$ , демонстрируют качественно верное, в отличие от УС (П.2), описание всех рассмотренных в работе свойств.

Модель с «предельным» потенциалом (16) оказалась более успешной при воспроизведении зависимости  $B(T)$ , которая в области  $T < T_B$  может конкурировать даже с соответствующей зависимостью, полученной из УС Редлиха–Квонга – наиболее удачного из эмпирических двухконстантных УС кубического типа.

Анализ предсказательных возможностей моделей с «предельным» и «простейшим» ОСЦ-потенциалами указывает на то, что модель с «предельным» потенциалом является более адекватной с точки зрения воспроизведения совокупности экспериментальных данных. Это означает, что математические упрощения, связанные с  $D$ -пределом, не приводят к потере существенных физических свойств модели.

Приближенный характер выражений для свободной энергии и потенциала взаимодействия, используемых для расчетов свойств простых жидкостей типа аргона, представляет причину отклонений теоретических результатов от эксперимента. Следует ожидать, что эти отклонения, прогнозируемые в моделях с ОСЦ-потенциалами, будут более значительными и могут оказаться неприемлемыми при выходе за пределы области применимости, которая ограничивается высокими давлениями и низкими температурами. Учет многочастичных сил, влияющих на свойства вещества при высоких давлениях, в приближении (1) для свободной энергии не предусмотрен, а несостоятельность моделей в низкотемпературной области вполне иллюстрируется расхождениями теоретической и экспериментальной линий насыщения для жидкой фазы. Для уточнения границ применимости теории необходимы расчеты свойств в более широком диапазоне изменения параметров состояния и их сравнение с результатами экспериментов.

### Приложение

Одним из представителей семейства ОСЦ-потенциалов, рассмотренных в [14], является «простейший» ОСЦ-потенциал  $v(r)$  с фурье-образом  $\tilde{v}(k)$ :

$$v(r) = \frac{A}{12\pi a^4 r} \exp\left(-\frac{ar}{2}\right) \left[ \exp\left(-\frac{ar}{2}\right) + 2 \sin\left(\frac{\sqrt{3}ar}{2} - \frac{\pi}{6}\right) \right], \quad \tilde{v}(k) = A / (k^6 + a^6). \quad (\text{П.1})$$

УС для потенциала (П.1) в приближении (1) имеет вид

$$P = \frac{n}{\beta} + \frac{n^2 w}{2} - \frac{a^3}{12\pi\beta} \left[ \frac{1 + q^2(x)}{2\sqrt{q(x)}} - 1 \right], \quad (\text{П.2})$$

здесь  $w = A/a^6$ ,  $q(x) = \sqrt{1+x}$ ,  $x = n\beta w$ . Система (4) с УС (П.2) сводится к линейному уравнению с решением  $x_c = n_c \beta_c w = 2/3$ . Связь параметров  $A$  и  $a$  с координатами КТ устанавливается равенствами

$$a = \left[ 108\pi n_c (5/3)^{5/2} \right]^{1/3}, \quad A = a^6 x_c / n_c \beta_c. \quad (\text{П.3})$$

Потенциальная функция  $v(r)$  (П.1) с параметрами, вычисленными по  $n_c$  и  $\beta_c = 1/k_b T_c$  для аргона, представлена на рис. 3 (кривая б). Из УС (П.2) с учетом соотношений (П.3) легко найти значение изотермической сжимаемости  $Z_c = P_c \beta_c / n_c = 0.27486$ , соответствующее асимптотической плоскости поверхности  $Z_c = Z_c(\delta, \varepsilon)$ , показанной на рис. 1.

Для отыскания ВВК подвергнем УС (П.2) разложению по степеням плотности числа частиц  $n$ . Сохранив в этом разложении квадратичные по  $n$  члены, найдем

$$B(T) = \frac{N_A w}{2 k_b T} \left( 1 - \frac{a^3 w}{48\pi k_b T} \right). \quad (\text{П.4})$$

Функция  $V(T)$  на рис. 6 представлена кривой 2 и обращается в нуль при температуре

$$T_B = \frac{a^3 w}{48\pi k_B} = \frac{3}{2} \left( \frac{5}{3} \right)^{5/2} T_c \approx 5.379 T_c. \quad (\text{П.5})$$

В модели с «предельным» потенциалом (16) отношение температур  $T_B/T_c$ , составляющее для инертных газов  $\sim 2.65$ – $2.75$ , зависит от «управляющего» параметра  $D$ .

1. Д.Н. Зубарев, ДАН СССР **35**, 757 (1954).
2. А.Ю. Zakharov, Phys. Lett. **A147**, 442 (1990).
3. А.Ю. Захаров, И.К. Локтионов, ТМФ **119**, № 1, 167 (1999).
4. И.К. Локтионов, ТВТ **49**, 529 (2011).
5. А.Ю. Захаров, ЖФХ **74**, № 1, 48 (2000).
6. А.Ю. Захаров, Изв. РАН. Сер. физ. **68**, 938 (2004).
7. А.Ю. Zakharov, International Journal of Quantum Chemistry **96**, 234 (2004).
8. А.Ю. Zakharov, International Journal of Quantum Chemistry **100**, 442 (2004).
9. М. Vaus, С.Ф. Tejero, Equilibrium Statistical Physics: Phases of Matter and Phase Transitions, Springer, Brussels and Madrid (2008).
10. И.К. Локтионов, ТВТ **50**, 760 (2012).
11. С.В. Терехов, И.К. Локтионов, ФТВД **21**, № 1, 14 (2011).
12. В.В. Алтунин, О.Г. Гадецкий, ТВТ **9**, 527 (1971).
13. И.Г. Каплан, Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий, Наука, Москва (1982).
14. Таблицы физических величин. Справочник, И.К. Кикоин (ред.), Атомиздат, Москва (1976).
15. R.B. Stewart, R.T. Jacobsen, J. Phys. Chem. Ref. Data **18**, 639 (1989).
16. М.Г. Каганер, ЖФХ **32**, 332 (1958).
17. Э.Э. Шпильрайн, П.М. Кессельман, Основы теории теплофизических свойств веществ, Энергия, Москва (1977).
18. И.И. Новиков, в кн.: Уравнения состояния газов и жидкостей. К столетию уравнения Ван-дер-Ваальса, Наука, Москва (1975), с. 264.
19. В.Ф. Ноздрев, Н.В. Федорищенко, Молекулярная акустика, Высшая школа, Москва (1974).

*I.K. Loktionov, S.V. Terekhov, O.A. Rubtsova*

## APPLICATION OF OSCILLATING POTENTIALS OF INTERACTION TO MODELING OF EQUILIBRIUM PROPERTIES OF SIMPLE LIQUIDS

The study of equilibrium thermodynamic properties of a system with four-parametrical oscillating potentials of interaction is executed within the frameworks of statistical approach. Emergence of the first-order phase transition is established in the system. Calculation of the parameters of the initial potential is reduced to an one-parametrical task. For the purpose of coordination of the results of calculations with the experimental

data, thermodynamic variables are presented in the form of functions from one varied parameter. The initial potential is reduced to the oscillating potential depending on this parameter with the optimum value defined by coordination of the results of theoretical calculations with the separate experimental data. Temperature dependences of some thermophysical properties are found at the line of balance of phases and in the above-critical area. The received results are compared with the data of measurements.

**Keywords:** thermal balance, Gibbs's method, interaction, oscillating potential, saturation line, simple liquid

**Fig. 1.** Surface fragment  $Z_c = Z_c(\delta, \varepsilon)$

**Fig. 2.** Lines of the level of  $Z_c = Z_c(\delta, \varepsilon)$  surface and asymptotes of the left branches of lines of the level for  $Z_c$ : 1 – 0.278; 2 – 0.282; 3 – 0.284; 1', 2', 3' – asymptotes of lines 1, 2, 3 respectively

**Fig. 3.** Evolution of the form of potential (2) on the level line  $Z_c = 0.282$  depending on  $\varepsilon$ : 1 – 500, 2 – 1000, 3 –  $10^4$ , 4 –  $10^7$ , 5 – the «elementary» potential (II.1)

**Fig. 4.** Evolution of the form of potential (16) depending on parameter  $D$ : 1 – 1.1, 2 – 1.2, 3 – 1.356, 4 – 1.637, 5 – the «elementary» potential (II.1)

**Fig. 5.** Temperature dependences of the specific isobaric heat  $C_p$  (a), sound speed  $u$  (б), Joule–Thomson coefficient ( $\vartheta$ ) at  $P = 10$  MPa for argon calculated by: 1 – equation (17) at  $D_0 = 1.637$ , 2 – equation (II.2), 3 – the equation of van der Waals, 4 – Berthelot, 5 – Redlich–Kwong; 6 – experiment [15] (for a, б), [14] (for  $\vartheta$ )

**Fig. 6.** Temperature dependence of the second virial coefficient  $B(T)$  for argon: 1 – equation (22) at  $D_0 = 1.637$ , 2 – equation (II.4), 3 – the equation of van der Waals, 4 – Berthelot, 5 – Redlich–Kwong; 6 – experiment [15]

**Fig. 7.** Lines of coexisting phases: 1 – equation (17) at  $D_0 = 1.637$ , 2 – equation (II.2), 3 – equation of Van der Waals, 4 – Berthelot, 5 – Redlich–Kwong; 6 – experiment [15]

**Fig. 8.** Temperature dependence of sound speed of argon at the line of coexisting phases: 1 – equation (17) at  $D_0 = 1.637$ , 2 – the equation (II.2), 3 – the equation of van der Waals, 4 – Berthelot, 5 – Redlich–Kwong; 6 – experiment [24]

PACS: 81.40.P, 75.70.Cn

А.В. Труханов, С.В. Труханов, С.А. Шарко

МЕТОДИКА РАСЧЕТА ПОСТОЯНСТВА КОЭФФИЦИЕНТОВ  
ГИГАНТСКОГО МАГНИТОРЕЗИСТИВНОГО ЭФФЕКТА  
В МНОГОСЛОЙНЫХ КВАЗИОДНОМЕРНЫХ СТРУКТУРАХ

ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»  
ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220072, Беларусь

Статья поступила в редакцию 5 февраля 2013 года

*Предложена методика расчета постоянства коэффициентов гигантского магниторезистивного (ГМР) эффекта в многослойных металлических структурах. В качестве модельного объекта для расчетов выбрана квазиодномерная многослойная структура (нанопроволока), состоящая из чередующихся слоев диамагнитной (медь) и ферромагнитной (сплав никеля и кобальта) компонент. Методика основана на расчетах и анализе температурно-временных зависимостей коэффициентов взаимодиффузии атомов металлов как фактора, наиболее точно определяющего четкость границ раздела ферромагнетик/диамагнетик, на которых происходит спин-зависимое рассеяние носителей заряда.*

**Ключевые слова:** гигантский магниторезистивный эффект, многослойная квазиодномерная структура, анодированный оксид алюминия, температурно-временные коэффициенты диффузии

*Запропоновано методику розрахунку постійності коефіцієнтів гігантського магніторезистивного (ГМР) ефекту в багатошарових металевих структурах. Як модельний об'єкт для розрахунків обрано квазіодновимірну багатошарову структуру (нанодріт), що складається з шарів діамагнітної (мідь) і ферромагнітної (сплав нікелю й кобальту) компонент, які чергуються. Методика ґрунтується на розрахунках та аналізі температурно-часових залежностей коефіцієнтів взаємодифузії атомів металів як фактора, що найбільш точно визначає чіткість меж розділу ферромагнетик/діамагнетик, на яких відбувається спин-залежне розсіювання носіїв заряду.*

**Ключові слова:** гігантський магніторезистивний ефект, багатошарова квазіодновимірна структура, анодований оксид алюмінію, температурно-часові коефіцієнти дифузії

### Введение

Не ослабеваает интерес к исследованию магнитных наноструктур, включая многослойные пленки, нанопроволоки и др., что обусловлено научной значимостью, перспективами практического использования этих материалов

[1–3]. Многослойные квазиодномерные структуры в виде нанопроволок, выращенные в порах алюмооксидной матрицы с диаметрами пор от 20 nm, являются прекрасными модельными объектами для изучения магнитных и магнитотранспортных явлений в нанокристаллических системах. Наноструктуры, сформированные путем зарастивания пор в матрицах анодного оксида алюминия (АОА) ферромагнитными металлами и сплавами, являются перспективными материалами для вертикальной магнитной записи [4,5]. Перпендикулярная магнитная анизотропия в указанных системах формируется за счет ячеисто-пористой структуры АОА и распределения в ней игольчатых частиц ферромагнитного материала, ориентированных своей длинной осью по нормали к поверхности пленки.

Особое внимание привлекают квазиодномерные объекты (нанопроволоки) [6], что связано с возможностью реализации в них ГМР-эффекта – квантово-механического эффекта, который наблюдается в тонких металлических многослойных системах, состоящих из чередующихся ферромагнитных и диамагнитных слоев. Эффект состоит в существенном изменении электрического сопротивления такой структуры при изменении взаимного направления намагниченности соседних магнитных слоев.

В многослойных нанопроволоках коэффициенты ГМР-эффекта существенно выше по сравнению с планарными структурами, в которых плоскости слоев имеют ориентацию, параллельную направлению электрического тока. Для нанопроволок эффект ГМР значителен в геометрии, когда электрический ток перпендикулярен границам раздела слоев. В отличие от традиционной пленочной геометрии с током, направленным параллельно слоям, эффект ГМР в такой конфигурации существенно выше. Данная конфигурация обеспечивает рассеяние практически всех электронов, участвующих в токопереносе, на границах последовательно расположенных магнитных слоев с антипараллельной ориентацией намагниченностей. Следствием этого будет и большее значение коэффициента ГМР по сравнению с обычными многослойными структурами.

Эффект ГМР может быть использован для реализации сенсоров магнитного поля, работающих в широких температурных интервалах. Существуют ключевые факторы, влияющие на величину коэффициента ГМР в многослойных нанопроволоках: геометрическое соотношение «длина/толщина» нанопроволок (при увеличении этого соотношения коэффициент ГМР должен расти); толщина диамагнитного слоя (должна быть сопоставима с длиной свободного пробега спин-поляризованных электронов); качество границ раздела ферромагнетик/диамагнетик.

Однако широкое применение материалов на основе многослойных и гранулированных нанопроволок, выращенных в порах матриц АОА, ограничено рядом причин, в том числе недостаточно изученным механизмом роста и отсутствием данных о постоянстве коэффициентов ГМР с течением времени и при различных температурах. Исследования процессов, обуславливающих временные аспекты величины коэффициентов ГМР, прямыми методами

сильно затруднены. Таким образом, задача разработки методики теоретического расчета температурно-временных зависимостей постоянства коэффициентов ГМР является актуальной.

### Методика расчета и результаты

В качестве модельного объекта для расчета коэффициентов ГМР была выбрана квазиодномерная многослойная структура, состоящая из чередующихся слоев диамагнитной (медь) и ферромагнитной (сплав никеля и кобальта) компонент.

Основным параметром, который характеризует ресурс работы магнитного сенсора или устройства считывания магнитной информации, является коэффициент ГМР. При этом будем считать, что допустимое снижение коэффициента ГМР составляет не более 10% от первоначальной величины. Магниторезистивный эффект в многослойных и гранулированных системах обуславливается главным образом наличием четких границ между ферро- и диамагнитной фазами, на которых происходит спин-зависимое рассеяние носителей заряда.

Взаимная диффузия атомов меди в ферромагнитный слой и атомов ферромагнитного металла в немагнитную прослойку является основной причиной, приводящей к размытию границ и, как следствие, к снижению величины эффекта. При этом происходит как разбавление магнитной фазы, так и уменьшение толщины немагнитной прослойки, вплоть до полного ее исчезновения в отдельных местах.

Уменьшение магниторезистивного коэффициента пропорционально концентрации немагнитной компоненты в магнитном слое:

$$MR_2 = MR_1 \frac{(C_{FM})_2}{(C_{FM})_1} = MR_1 \left( 1 - \frac{C_{NM}}{(C_{FM})_1} \right), \quad (1)$$

где  $MR_1$  и  $MR_2$  – коэффициенты ГМР, соответствующие концентрациям магнитной компоненты в ферромагнитном слое  $(C_{FM})_1$  и  $(C_{FM})_2$ ;  $C_{NM}$  – концентрация немагнитной компоненты. Разделив  $C_{NM}$  на  $(C_{FM})_1$ , можно перейти к относительной концентрации немагнитной компоненты  $C$ :

$$MR_2 = MR_1 (1 - C). \quad (2)$$

Иными словами, при заданном допустимом снижении коэффициента магнитосопротивления на 10% максимальная концентрация немагнитной компоненты в ферромагнитном слое должна составить 0.1.

Рассмотрим процесс диффузии атомов меди в никель (условно будем считать, что никель присутствует в магнитном слое в значительно большем количестве по сравнению с кобальтом). Считаем, что диффузия атомов происходит из непостоянного источника (медная прослойка), тогда решение основного уравнения диффузии (I закон Фика) приводит к следующему выражению для концентрации меди в магнитном слое [7]:

$$C_{\text{NM}}(x, t) = \frac{C_0}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (3)$$

где  $C_{\text{NM}}(x, t)$  – концентрация атомов меди на расстоянии  $x$  от источника (граница раздела слоев) к моменту времени  $t$ ,  $C_0$  – концентрация атомов меди на границе слоев в немагнитной прослойке (непостоянная),  $D$  – коэффициент диффузии атомов меди в слое никеля. Аналогично (3) можно перейти к относительной концентрации немагнитной компоненты  $C(x, t)$  в магнитном слое, приняв  $C_0 = 1$ :

$$C(x, t) = \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (4)$$

При этом связь между аргументами функции (4) и функции  $\varphi(s)$  следующая:

$$x = s\sqrt{2Dt}. \quad (5)$$

Из (5) следует, что  $C(x, t) = 0.1$ . Пользуясь формулой (5), находим значение аргумента  $s = 0.397$ , который затем пересчитываем по формуле

$$x = 0.397\sqrt{2Dt}. \quad (6)$$

В качестве длины  $x$  выбираем характерный размер, равный длине свободного пробега электрона,  $2 \text{ nm} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ . Таким образом,  $2 \cdot 10^{-7} = 0.397\sqrt{2Dt}$ . Выполняя преобразования, получаем соотношение между временем и коэффициентом диффузии:

$$3.56 \cdot 10^{-7} = \sqrt{Dt}. \quad (7)$$

Температурная зависимость коэффициента диффузии определяется на основании уравнения Аррениуса

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{T}\right), \quad (8)$$

где  $D_0$  – фактор диффузии;  $Q$  – температура активации процесса диффузии, соответствующая энергии активации;  $T$  – термодинамическая температура. Для атомов меди, диффундирующих в никеле,  $D_0 = 1.01 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  и  $Q = 17750 \text{ K}$  [8].

Соответственно из (8) время эксплуатации

$$t = \left(3.56 \cdot 10^{-7}\right)^2 / D. \quad (9)$$

Максимальная температура эксплуатации определяется работой токопотребляющих устройств микроэлектроники и составляет  $160^\circ\text{C}$ .

Коэффициент диффузии, вычисленный по формуле (8), при температуре  $T_1 = 293 \text{ K}$  ( $20^\circ\text{C}$ ) равен  $D_1 = 4.95 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^2/\text{s}$ , а при  $T_2 = 433 \text{ K}$  ( $160^\circ\text{C}$ )  $D_2 = 1.59 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Время постоянства коэффициента ГМР в многослойных квазиодномерных структурах, вычисленное по формуле (9), для температуры  $T_2 = 433$  К ( $160^\circ\text{C}$ ) равно 2.5 года.

Остальные сроки службы сенсоров магнитного поля или устройств для считывания магнитной информации, сформированных на основе многослойных квазиодномерных структур, при различных температурах можно вычислить, исходя из вышеизложенных формул.

1. *A. Moser, K. Takano, D.T. Margulies, M. Albrecht, Y. Sonobe, Y. Ikeda, S.H. Sun, E.E. Fullerton*, J. Phys. D: Appl. Phys. **35**, R157 (2002).
2. *X. Battle, A. Labarta*, J. Phys. D: Appl. Phys. **35**, R15 (2002).
3. *И.П. Суздалев, П.И. Суздалев*, Успехи химии **70**, 203 (2001).
4. *R.M. Metzger, V.V. Kononov, M. Sun, T. Xu, G. Zangari, B. Xu, M. Benaki, W.D. Doyle*, IEEE Trans. Magn. **36**, 30 (2000).
5. *А.В. Болтушкин, В.Г. Шадров*, Зарубежная радиоэлектроника № 11, 51 (1997).
6. *В.М. Федосюк, В. Шварцатер, Т.А. Точицкий, С.А. Шарко*, Металлофиз. и новейшие технол. **11**, № 11, 17 (2000).
7. *П.В. Павлов, А.Ф. Хохлов*, Физика твердого тела, Высшая школа, Москва (2000).
8. *Н.И. Кошкин, М.Г. Ширкевич*, Справочник по элементарной физике, Наука, Москва (1982).

*A.V. Trukhanov, S.V. Trukhanov, S.A. Sharko*

#### METHOD OF CALCULATION OF STABILITY OF THE GMR-COEFFICIENTS IN MULTILAYER QUASI-ONE-DIMENSIONAL STRUCTURES

Giant magnetoresistance (GMR) effect is a quantum-mechanical effect which consists in a significant change in the electrical resistance of a material or structure in an external magnetic field. As a model object for the calculation of the GMR-coefficient stability, a multilayer quasi-one-dimension structure (nanowires) has been selected, consisting of alternating layers of diamagnetic (copper) and ferromagnetic (nickel-cobalt alloy) components. In multilayer nanowires, GMR-coefficients are significantly higher in comparison with film (planar) structures. This is due to spin-dependent scattering of almost all of the electrons involved in the charge transport.

Key factors affecting the value of the GMR-coefficients of multilayer systems are: geometric ratio «length/thickness» of the nanowires; thickness of diamagnetic layers (should be comparable to the free path of spin-polarized charge carriers); quality of the ferromagnetic/diamagnetic interfaces.

Allowable reduction of the GMR-coefficient in devices that are based on the GMR is no more than 10% of the initial value. A limiting factor contributing to the magnetoresistive effect in multilayer systems is the presence of distinct boundaries between the ferromagnetic and diamagnetic phases. The main reason leading to the blurring of the boundaries and reduction of the GMR-effect is the interdiffusion of metal atoms of adjacent layers. And as results are dilution of the ferromagnetic phase (decreasing the

degree of spin-polarization of the charge carriers) and the reduction of the nonmagnetic layer thickness.

The paper proposes a method for calculating the GMR-coefficient stability in multilayer quasi-one-dimension structures. The method is based on the calculation and analysis of time-temperature dependences of the interdiffusion coefficients of metal atoms.

The time of the stability of the GMR-coefficients in multilayer quasi-one-dimension structures calculated according to the formulas is equal to 2.5 years (at 433 K). Lifetime of the magnetic field sensors or devices for reading magnetic information formed on the basis of quasi-one-dimension structures can be theoretically calculated on the base of the proposed method (for various temperatures).

**Keywords:** giant magnetoresistive effect, multilayer quasi-one-dimension structure, anodized alumina oxide, time-temperature diffusion coefficients

PACS: 71.20.Nr

М.М. Гаджиалиев, З.Ш. Пирмагомедов, Т.Н. Эфендиева

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БАРИЧЕСКОГО КОЭФФИЦИЕНТА КРАЯ ЗОНЫ ПРОВОДИМОСТИ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

Институт физики им Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН  
ул. Ярагского, 94, г. Махачкала, 367003, Россия

Статья поступила в редакцию 12 февраля 2013 года

*Исследована вольт-амперная характеристика (ВАХ) гетероструктуры (ГС)  $n\text{-GaAs-p-Ge}$  при гидростатическом давлении до 8 GPa при комнатной температуре. По результатам экспериментальных данных найдено, что барический коэффициент дна зоны проводимости арсенида галлия  $\gamma_{C1}$  равен 120 meV/GPa.*

**Ключевые слова:** давление, потенциал, переход, смещение, диффузия, напряжение, контакт, емкость, градиент

*Досліджено вольт-амперну характеристику (ВАХ) гетероструктури (ГС)  $n\text{-GaAs-p-Ge}$  при гідростатичному тиску до 8 GPa при кімнатній температурі. За результатами експериментальних даних знайдено, що баричний коефіцієнт дна зони провідності арсеніда галія  $\gamma_{C1}$  дорівнює 120 meV/GPa.*

**Ключові слова:** тиск, потенціал, перехід, зміщення, дифузія, напруга, контакт, ємність, градієнт

Широкое применение ГС в электронной технике [1] стимулирует исследование их в разнообразных внешних условиях.

Исследование поведения гетероперехода (ГП) при внешних воздействиях, в частности всестороннего давления, может предоставить новые данные о динамике краев зон, составляющих ГС.

В настоящей работе исследуется ВАХ ГС  $n\text{-GaAs-p-Ge}$  при всестороннем давлении с целью определения барического коэффициента края зоны проводимости арсенида галлия.

Коэффициенты зависимости краев зон полупроводника от гидростатического давления не поддаются простому экспериментальному определению и известны только для некоторых материалов. В работе [2] предложен новый метод определения барического коэффициента давления с использованием резких полупроводниковых ГП.

На рис. 1 представлена модель энергетической диаграммы резкого анизотропного ГП  $n\text{-GaAs-p-Ge}$  Шокли–Андерсона [3].

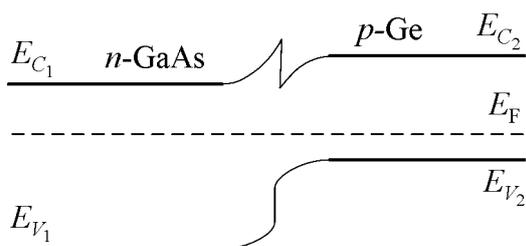


Рис. 1. Энергетическая диаграмма резкого гетероперехода  $n\text{-GaAs-p-Ge}$

В работе [4] был определен таким методом барический коэффициент потолка валентной зоны германия  $\gamma_{V_2} = -10 \text{ meV/GPa}$ .

Согласно теории с ростом всестороннего давления изменяются энергии края дна зоны проводимости  $E_C$  и потолка валентной зоны  $E_V$  [5]. Метод экспериментального определения барических коэффициентов краев зон заключается в следующем. В [2] показано, что если примесные уровни мелкие (т.е. уровни, энергии которых расположены вблизи краев разрешенных зон), то изменение уровня Ферми с изменением давления соответствует изменению края зоны вблизи этого уровня. В этой же работе установлено, что в ГП  $n\text{-p}$  произведение заряда электрона на изменение диффузионного напряжения  $V_D$  с изменением давления (напряжение на границе  $n$ - и  $p$ -полупроводников в отсутствие внешнего напряжения) состоит из разности между барическим коэффициентом потолка валентной зоны полупроводника  $p$ -типа и барическим коэффициентом дна зоны проводимости полупроводника  $n$ -типа и при гидростатическом давлении выражается следующим образом:

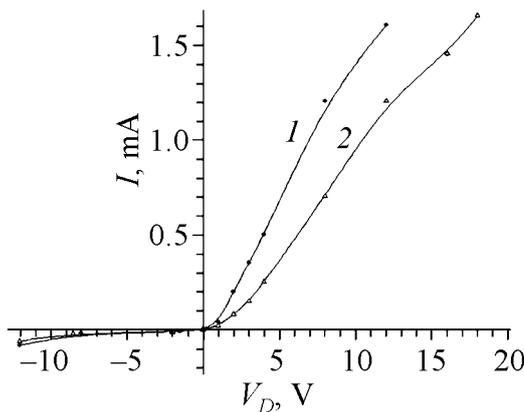
$$e \left( \frac{\Delta V_D}{\Delta P} \right)_{n-p} = \frac{\Delta E_{V_2}}{\Delta P} - \frac{\Delta E_{C_1}}{\Delta P}, \quad (1)$$

где  $e$  – заряд электрона;  $\Delta V_D$  – изменение диффузионного (контактного) напряжения;  $\Delta P$  – изменение давления;  $\Delta E_{V_2}$ ,  $\Delta E_{C_1}$  – изменения соответственно потолка валентной зоны дырочного полупроводника и дна зоны проводимости электронного полупроводника гетеропары.

Из выражения (1) следует, что из экспериментальных данных ВАХ при всестороннем давлении можно вычислить барический коэффициент либо потолка валентной зоны  $\gamma_{V_2} = \frac{\Delta E_{V_2}}{\Delta P}$ , либо дна зоны проводимости  $\gamma_{C_1} = \frac{\Delta E_{C_1}}{\Delta P}$ , если найти изменение диффузионного напряжения  $\Delta V_D$  и использовать из литературы значение одного из указанных барических коэффициентов.

В настоящей работе с целью вычисления барического коэффициента дна зоны проводимости арсенида галлия  $\gamma_{C_1} = \frac{\Delta E_{C_1}}{\Delta P}$  были измерены ВАХ ГП  $n\text{-GaAs-p-Ge}$  в зависимости от гидростатического давления до 8 GPa при комнатной температуре.

Выражение (1) приведено в работе [2] в случае ГП  $n\text{-p}$ . По методу, предложенному в [3], была получена ГС из электронного арсенида галлия ( $n = 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) и дырочного германия ( $p = 2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ). По данным рентгеноструктурного анализа, пограничная область ГП – монокристалл. Энергетическая диаграмма ГП показана на рис. 1.



**Рис. 2.** Вольт-амперная характеристика гетероперехода  $n\text{-GaAs-p-Ge}$  при всестороннем давлении и комнатной температуре: 1 – при  $P = 0$ , 2 – при  $P = 1.5$  GPa

Измерения ВАХ в зависимости от давления на образцах ГС с размерами  $1 \times 2 \times 2$  mm проводились в аппарате высокого давления типа плоской наковальни с лункой и тороидальной подложкой.

На ГП согласно теории [2] возникает контактное напряжение, обусловленное обменом носителями между контактирующими полупроводниками. Когда к ГС прикладывается всестороннее давление, контактное напряжение  $V_D$  меняется в том случае, если давление приводит к неодинаковому изменению уровней Ферми в составляющих ГС материалах.

Результаты измерения ВАХ ГС с ростом давления при 300 K показали, как и в работе [4], уменьшение как прямых, так и обратных токов. Причем изменение прямых токов в десятки раз превышает изменение обратных. Эти изменения обусловлены ростом ширины запрещенных зон, составляющих ГС, и вариацией контактного потенциала, как показано в работе [2].

На рис. 2 представлена ВАХ в прямом и обратном направлениях приложенных напряжений при  $P = 0$  и  $P = 1.5$  GPa. Величина контактного напряжения на ГП определялась как напряжение, отсекаемое на оси абсцисс при нуле тока касательной, проведенной к кривой прямого тока как при  $P = 0$ , так и при  $P = 1.5$  GPa. Как видно из рис. 2, при токе, равном нулю, получаем, что при  $P = 0$  контактный потенциал  $V_D = 0.7$  V, а при  $P = 1.5$  GPa  $V_D = 0.5$  V.

С ростом давления контактный потенциал уменьшается:  $\frac{\Delta V_D}{\Delta P} \approx -130$  mV/GPa;

$$\gamma_{V_D} = e \frac{\Delta V_D}{\Delta P} = -130 \text{ meV/GPa}.$$

Используя выражение (1) для определения барического коэффициента дна зоны проводимости  $\gamma_{C_1} = \frac{\Delta E_{C_1}}{\Delta P} = \frac{\Delta E_{V_2}}{\Delta P} - e \left( \frac{\Delta V_D}{\Delta P} \right)_{n-p}$ , литературное значение  $\gamma_{V_2} = \frac{\Delta E_{V_2}}{\Delta P} = -10$  meV/GPa [5] и полученную нами величину  $\gamma_{V_D} = -130$  meV/GPa, имеем  $\gamma_{C_1} = -10 \text{ meV/GPa} + 130 \text{ meV/GPa} = 120 \text{ meV/GPa}$ .

Полученное нами значение  $\gamma_{C_1} = 120$  meV/GPa близко расчетному значению, данному в работе [5].

1. Ж.И. Алферов, В.М. Андреев, В.И. Корольков, Е.Л. Портной, Д.Н. Третьяков, ФТП **4**, 167 (1970).
2. Y. Kanda, Phys. Lett. **14**, 289 (1965).
3. R.L. Anderson, Solid-State Electron. **5**, 341 (1962).
4. М.М. Гаджалиев, З.Ш. Пирмагомедов, Т.Н. Эфендиева, ФТП **44**, 1222 (2010).
5. М.И. Даунов, И.К. Камилов, С.Ф. Габиров, ФТТ **46**, 1766 (2004).

*М.М. Gadjaliev, Z.Sh. Pirmagomedov, T.N. Efendieva*

## EXPERIMENTAL DETERMINATION OF THE BARIC COEFFICIENT OF CONDUCTION BAND EDGE OF GaAs

The current voltage characteristic of the *n*-GaAs-*p*-Ge heterostructure (HS) was measured at room temperature and the pressure up to 8 GPa for the purpose of determining dependences of GaAs conduction band bottom on the hydrostatic pressure. The HS samples of  $1 \times 2 \times 2$  mm in size were measured in the high-pressure device of the plane anvil type with a hole and a toroidal support. Using the value of the HS built-in voltage obtained from experimental data and the literature value of the coefficient of the pressure dependence of the Ge valence band top derived from the theoretical formula

$$e \left( \frac{\Delta V_D}{\Delta P} \right) = \frac{\Delta E_{V_2}}{\Delta P} - \frac{\Delta E_{C_1}}{\Delta P}$$

, it was found that the baric coefficient of GeAs conduction band edge was 120 meV/GPa.

**Keywords:** pressure, potential, junction, displacement, diffusion, voltage, contact, capacitor, gradient

**Fig. 1.** The energy diagram of the *n*-GaAs-*p*-Ge sharp heterojunction

**Fig. 2.** Current voltage characteristic of the *n*-GaAs-*p*-Ge heterojunction at hydrostatic pressure and room temperature: 1 – at  $P = 0$ , 2 – at  $P = 1.5$  GPa

PACS: 81.07.Wx, 61.46.Df, 81.40.Vw, 92.40.Qk, 81.70.Pg

С.А. Синякина, О.А. Горбань, Т.Е. Константинова

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ  
НА ПРОЦЕСС ДЕГИДРАТАЦИИ КСЕРОГЕЛЯ СИСТЕМЫ  
 $ZrO_2-3 \text{ MOL\% } Y_2O_3$

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

Статья поступила в редакцию 22 января 2014 года

*Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследован процесс дегидратации ксерогелей системы  $ZrO_2-3 \text{ mol\% } Y_2O_3$ , модифицированных в условиях высокого гидростатического давления (ВГД). Показано, что оцененные энергии активации процесса дегидратации немонотонным образом изменяются в зависимости от величины приложенного давления с экстремумом при 600 МПа. Обнаружено, что зависимость энергии активации процесса дегидратации от степени связности водной компоненты с поверхностью наночастиц ксерогеля является монотонной. На основе анализа оцененных плотностей воды, реализуемых в термодинамических условиях эксперимента, и P–T-диаграммы состояния воды выявлено, что вероятность реорганизации в структуре гидратной оболочки ксерогеля связана с фазовыми переходами воды.*

**Ключевые слова:** процесс дегидратации, высокое гидростатическое давление, наночастицы диоксида циркония, энергия активации

*Методом диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) досліджено процес дегідратації ксерогелей системи  $ZrO_2-3 \text{ mol\% } Y_2O_3$ , модифікованих в умовах високого гідростатичного тиску (ВГТ). Показано, що оцінені енергії активації процесу дегідратації немонотонним чином змінюються залежно від величини прикладеного тиску з екстремумом при 600 МПа. Виявлено, що залежність енергії активації процесу дегідратації від ступеня зв'язності водної компоненти з поверхнею наночастинок ксерогелей є монотонною. На основі аналізу оцінених щільностей води, що реалізуються в термодинамічних умовах експерименту, і P–T-діаграми стану води виявлено, що ймовірність реорганізації в структурі гідратної оболонки ксерогелей пов'язана з фазовими переходами води.*

**Ключові слова:** процес дегідратації, високий гідростатичний тиск, наночастинок диоксиду цирконію, енергія активації

Использование ВГД для консолидации и улучшения структуры материалов – хорошо известный прием [1]. Интересным является направление применения давления при функционализации порошковых материалов: для за-

дач катализа [2], управления оптическими свойствами системы [3], изменения реологических свойств керамических суспензий [4], смачиваемости поверхности компактов [5]. Кроме того, давление можно рассматривать как эффективный прием нанотехнологий. Например, авторы [6] предложили использовать давление в технологии создания наноразмерных механических осцилляторов или нанорезонаторов для устройств терагерцового диапазона. При этом они отметили важность учета влагосодержания и показали, что при обработке давлением наноразмерного диоксида циркония, содержащего физически и химически адсорбированную воду, происходит воздействие не только на диоксид циркония, но и на адсорбированную воду. Ранее [4,5,7–9] нами было установлено, что отклик наноразмерного аморфного ксерогеля на влияние ВГД проявляется также в перестройке гидратной оболочки ксерогеля и его структурной реорганизации. Это отражает сложные процессы, происходящие в системах со значительной долей водной компоненты в условиях ВГД, и обуславливает необходимость более детального изучения изменений в таких системах после воздействия на них ВГД.

Целью данной работы является исследование процессов дегидратации ксерогелей, модифицированных в условиях ВГД.

### Материалы и методы исследования

Нанопорошки ксерогеля системы  $ZrO_2-3 \text{ mol\% } Y_2O_3$  синтезированы методом совместного осаждения по нитратной технологии и высушены в условиях СВЧ согласно методике [10]. Диапазон используемых величин ВГД от 100 до 1000 МПа. Исследование процессов дегидратации проводили методом ДСК со скоростями нагрева 3.5 и 7°C/min на приборе Linseis PT1600. Энергию активации оценивали в рамках изоконверсионного подхода на основании уравнения Киссинджера [11]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = -\frac{E}{RT} + \ln\left(\frac{AR}{E}\right), \quad (1)$$

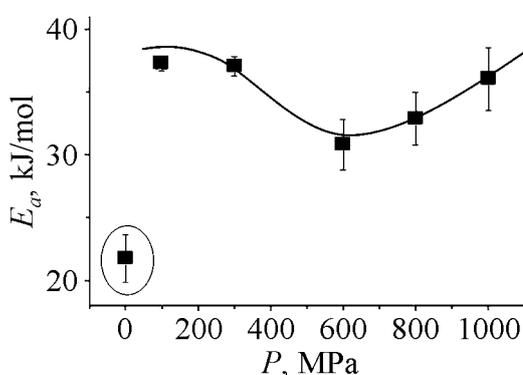
где  $\beta$  – скорость нагрева,  $T$  – температура,  $E$  – энергия активации,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $A$  – предэкспоненциальный множитель.

### Результаты и их обсуждение

Известно, что ксерогели являются сложными системами, образованными взаимосвязанными аморфными наночастицами гидроксида циркония, и содержат значительную (до 25%) долю водной компоненты, конденсированной в порах [7]. Две компоненты – аморфный гидроксид и вода – имеют разные сжимаемости в условиях давления, вследствие чего на фазовых границах раздела оксид циркония–вода проявляются сдвиговые «misfit» напряжения, монотонно растущие с повышением давления [9]. Вместе с тем, как установлено в [7,8], изменения в структуре гидратной оболочки ксерогеля после воздействия ВГД носят немонотонный характер и обусловлены изме-

нением степени связности водной компоненты с поверхностью наночастиц. На основе данных ДСК показано, что изменение в структуре гидратной оболочки ксерогеля после воздействия ВГД проявляется и в особенностях дегидратации таких систем. Так, кривые ДСК исследуемых систем демонстрируют наличие широкого эндотермического пика в области предкристаллизационных температур, который можно отнести к процессу дегидратации. Широкий температурный диапазон (50–300°C) свидетельствует о разной степени связности водной компоненты с поверхностью наночастиц. Поэтому при описании процесса дегидратации будем говорить о суммарном процессе, и оцененная энергии активации будет кажущейся.

Оценка параметров дегидратации в рамках уравнения Киссинджера показывает, что величины энергии активации процесса дегидратации немонотонным образом изменяются в зависимости от величины давления, используемого для обработки ксерогеля (рис. 1).



**Рис. 1.** Зависимость энергии активации процесса дегидратации от величины давления, используемого для модификации ксерогеля

Отметим, что для всех аморфных ксерогелей, которые были подвергнуты воздействию ВГД, значения энергий активации процессов дегидратации существенно выше, чем для исходного ксерогеля.

Экстремум в изменении энергии активации в зависимости от величины приложенного к ксерогелю ВГД наблюдается при 600 МПа. Этот ксерогель имеет минимальную энергию активации дегидратации из всех систем, которые были подвергнуты воздействию ВГД. Это согласуется с данными ИК-спектроскопии о менее значительных изменениях в структуре гидратной оболочки аморфной системы после воздействия ВГД при 600 МПа по сравнению с другими системами [7].

Оцененная в работе [7] степень связности водной компоненты с поверхностью  $\alpha$ , равная отношению двух(трех)координированных гидроксидов к терминальным, составляет 0.8 для исходного порошка ( $P = 0.1$  МПа) и 1.30, 1.12, 0.89, 1.16 и 1.32 – для порошков, подвергнутых воздействию ВГД при 100, 300, 600, 800 и 1000 МПа соответственно. Различие в степени связности с поверхностью водной компоненты влияет на термодинамические условия ее десорбции и, как следствие, на энергию активации этого процесса. Кажущаяся же энергия процесса дегидратации будет аддитивной величиной отдельных последовательных стадий десорбции каждой из компонент гидрат-

ной оболочки ксерогеля. Перестройка рис. 1 в координатах  $E_a$ – $\alpha$  показала, что существует монотонная зависимость между структурой гидратной оболочки и кажущейся энергией активации процесса дегидратации (рис. 2). Это согласуется с ранее полученными данными ИК-спектроскопии [7,8] о влиянии ВГД на структуру водной компоненты ксерогеля.

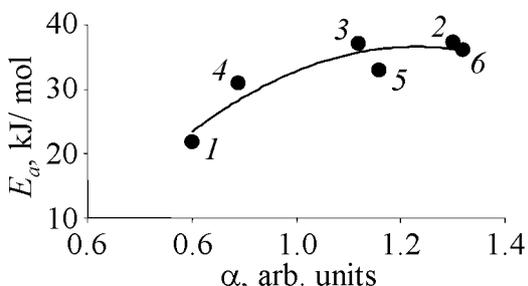


Рис. 2. Зависимость энергии активации процесса дегидратации от степени связности водной компоненты с поверхностью наночастиц ксерогеля в условиях ВГД  $P$ , МПа: 2 – 100, 3 – 300, 4 – 600, 5 – 800, 6 – 1000; 1 – исходный порошок ( $P = 0.1$  МПа)

Согласно диаграмме состояния воды [12] в зависимости от термодинамических условий  $P$ – $T$  образуются различные полиморфные формы льда, обладающие различной плотностью упаковки молекул воды, а также существует переход между двумя формами воды (водой низкой и высокой плотности) в области стабильности жидкой фазы.

В условиях ВГД сжимаемость воды характеризуется модулем упругости, равным 2000 МПа [13], а изменение плотности описывается как

$$\rho = \rho_0 + \Delta P \frac{\rho_0}{K}. \quad (2)$$

На рис. 3 представлена зависимость изменения плотности воды от величины приложенного ВГД, построенная с учетом (2). Там же приведены фазы льдов, которые существуют в исследуемом диапазоне давлений [12,14]. Как видно из рисунка, плотность воды близка к плотностям приведенных фаз льдов.

Согласно [12] параметры тройной точки перехода вода–лед V–лед VI составляют  $T = 0.16^\circ\text{C}$  и  $P = 630$  МПа. При положительной температуре сосуществование возможно по кривой ликвидуса вода–лед VI, которая описывается зависимостью [14]:

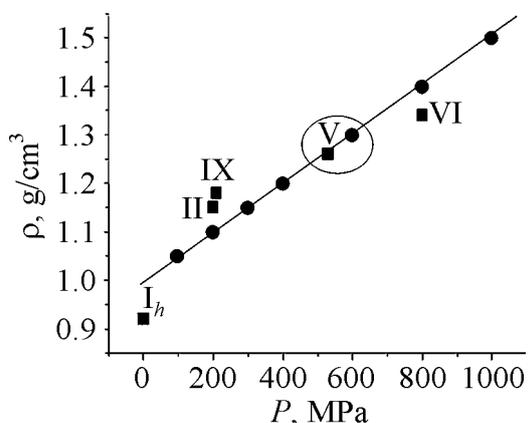


Рис. 3. Зависимость плотности воды (●) от величины ВГД; ■ – фазы льда, реализуемые при исследуемом давлении

$$P = 625 + 707 \left[ \left( \frac{T}{273.31} \right)^{4.46} - 1 \right]. \quad (3)$$

Исходя из такой оценки вероятность перехода воды в твердое состояние реализуется при термодинамических параметрах  $T$ – $P$ : 0.16°C, 600 МПа и 30°C, 1000 МПа [16]. Вместе с тем согласно [17] существует граница фазового перехода между двумя формами воды разной плотности, реализация которого происходит в диапазоне давлений 400–760 МПа при температуре 10–25°C.

Сравнение  $P$ – $T$ -диаграммы состояния воды и условий эксперимента ( $P = 100$ – $1000$  МПа и  $T = 0$ – $30$ °C) показывает, что немонотонное изменение с экстремумом при 600 МПа структуры гидратной оболочки [7,8] и других свойств [4,5,7–9] модифицированного в условиях ВГД ксерогеля может быть связано с наличием указанной границы в области стабильности жидкой фазы.

Согласно [12,18] область перехода из одной формы воды в другую является градиентной, и в ней происходит реорганизация в структуре водородных связей между молекулами воды. В структуре исходного ксерогеля вода структурирована поверхностью частиц и пор, и в водородную связь включены не только молекулы воды, но и гидроксильные группы [19]. Поэтому немонотонное изменение степени связности молекул воды и гидроксидов в ксерогеле под действием ВГД, установленное на основании ИК-спектроскопии [5,7,8] и ДСК-измерений, может быть результатом реорганизации водородных связей в структуре реальной водной компоненты ксерогеля при реализации  $P$ – $T$ -условий, необходимых для фазового перехода воды [12].

Таким образом, в случае аморфного ксерогеля, содержащего достаточно (до 25%) большое количество водной компоненты, при изменении термодинамических условий именно водная компонента оказывается чувствительной к внешнему воздействию и определяет поведение этой системы в условиях ВГД.

1. *Н.А. Шестаков, В.Н. Субич, В.А. Демин*, Уплотнение, консолидация и разрушение пористых материалов, Физматлит, Москва (2009).
2. *К. Танабе*, Катализаторы и каталитические процессы, Мир, Москва (1993).
3. *V. Milman, A. Perlov, K. Refson, S.J. Clark, J. Gavartin, B. Winkler*, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 485404 (2009).
4. *С.А. Синякина, О.А. Горбань, Ю.О. Кулик, И.А. Даниленко, С.В. Горбань, Т.Е. Константинова*, Материалы III Международной школы «Физическое материаловедение. Наноматериалы технического и медицинского назначения», 333 (2007).
5. *С.А. Синякина, О.А. Горбань, Ю.О. Кулик, В.В. Бурховецкий, С.В. Горбань, В.А. Глазунова, Т.Е. Константинова*, Материалы 12-ой Международной конференции «Высокие давления–2012. Фундаментальные и прикладные аспекты», Украина, Крым, Судак, 23–27 сентября, 30 (2012).

6. *L. Saviot, D. Machon, A. Mermet, D.B. Murray, S. Adichtchev, J. Margueritat, F. De-moisson, M. Ariane, M. de Lucas*, J. Phys. Chem. **116**, 22043 (2012).
7. *О.А. Горбань, С.А. Синякина, С.В. Горбань, И.А. Даниленко, Т.Е. Константинова*, Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології **7**, 1195 (2009).
8. *О.А. Горбань, С.А. Синякина, В.А. Глазунова, С.В. Горбань, Р.А. Яковлева, Е.Ю. Спирина, Ю.М. Данченко, Т.Е. Константинова*, Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології **10**, 1001 (2012).
9. *O.A. Gorban, S.A. Sinyakina, Yu.O. Kulik, T.A. Ryumshina, S.V. Gorban, I.A. Danilenko, T.E. Konstantinova*, Functional Materials **17**, 438 (2010).
10. *N.P. Pilipenko, T.E. Konstantinova, I.A. Danilenko, V.V. Tokiy, V.P. Saakjants, V.B. Primisler*, Functional Materials **9**, 545 (2002).
11. *H.E. Kissinger*, J. Anal. Chem. **29**, 1702 (1957).
12. *T. Kawamoto, S. Ochiai, H. Kagi*, J. Chem. Phys. **120**, 5867 (2004).
13. *Таблицы физических величин. Справочник, И.К. Кикоин (ред.)*, Атомиздат, Москва (1976).
14. *P.W. Bridgman*, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **47**, 441 (1912).
15. <http://www1.lsbu.ac.uk/water/phase.html>.
16. *А.А. Галкин, А.П. Гетманский*, Прессование металлов жидкостью, Донбасс, Донецк (1974).
17. *M. Krisch, P. Loubeyre, G. Ruocco, F. Sette, A. Cunsolo, M. D'Astuto, R. LeToullec, M. Lorenzen, A. Mermet, G. Monaco, and R. Verbeni*, Phys. Rev. Lett. **89**, 125502 (2002).
18. *R. Podeszwa, V. Buch*, Phys. Rev. Lett. **84**, 4570 (2000).
19. *M. Forster, R. Raval, A. Hodgson, J. Carrasco, A. Michaelides*, Phys. Rev. Lett. **106**, 046103 (2011).

*S.A. Sinyakina, O.O. Gorban, T.E. Konstantinova*

## EFFECT OF HIGH HYDROSTATIC PRESSURE ON THE DEHYDRATION OF XEROGEL OF THE $ZrO_2-3 \text{ MOL\% } Y_2O_3$ SYSTEM

Dehydration process of xerogels of the  $ZrO_2-3 \text{ mol\% } Y_2O_3$  system modified under conditions of high hydrostatic pressure (HHP) was tested by the DSC method. It is shown that dehydration of all investigated xerogels takes place in the temperature range of 50–300°C that indicates the presence of physically and chemically adsorbed water in the structures of xerogels. It is shown that the estimated activation energies of dehydration process of xerogels modified by HHP are higher those of unmodified system. This fact indicates an increase of the share of chemisorbed water in the xerogel structure. It is found that the value of activation energy of dehydration of modified xerogels depends nonmonotonically on the pressure applied to the xerogel with an extremum of 600 MPa. These data are consistent with previously detected by IR spectroscopy regularities of changes in the structure of the hydration shell of xerogels after exposure of HHP. Based on a comparison of the DSC and IR spectroscopy data, it is shown that the dependence of the activation energy of the dehydration process on the degree of connectivity of the aqueous component with the surface of xerogel nanoparticles is monotonic. Thus, in the case of an amorphous xerogel with sufficiently large amount of aqueous component

(25%), the aqueous component is sensitive to external impact and determines the behavior of the system under HHP when thermodynamic conditions are changed. The presence of an extremum at 600 MPa in the identified pressure dependencies of activation energy or structure of hydration shell is associated with different water states at certain thermodynamic conditions, according to the  $P$ - $T$  diagram of water.

**Keywords:** dehydration process, high hydrostatic pressure, nanoparticles of zirconia, activation energy

**Fig. 1.** Xerogel modification pressure dependence of the activation energy

**Fig. 2.** Dependence of the activation energy on the degree of association of the water-component with the surface of xerogel nanoparticles under HHP  $P$ , MPa: 2 – 100, 3 – 300, 4 – 600, 5 – 800, 6 – 1000; 1 – original powder ( $P = 0.1$  MPa)

**Fig. 3.** HHP dependence of the water density (●); ■ – ice phases realized under the pressure tested

PACS: 81.40.-z, 80.40.Vw

В.Н. Варюхин, И.А. Кулик, Н.Н. Белоусов, Е.Г. Пашинская

## РАЗРАБОТКА МЕТОДА 3D ДЕФОРМАЦИОННОГО СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В УСЛОВИЯХ СОЧЕТАНИЯ ДЕФОРМАЦИЙ КРУЧЕНИЯ И СЖАТИЯ

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

Статья поступила в редакцию 26 сентября 2013 года

*Предложен новый метод интенсивных пластических деформаций (ИПД) для получения объемных деформационно-структурированных материалов по схеме разнонаправленного знакопеременного кручения и сжатия. Создано действующее устройство, позволяющее производить деформационную обработку двумя скошенными поршнями, между которыми зажат образец.*

**Ключевые слова:** деформация, метод 3D-PT, упрочнение, сдвиг, предел текучести, разнонаправленное знакопеременное кручение

*Запропоновано новий метод інтенсивних пластичних деформацій (ИПД) для здобуття об'ємних деформаційно-структурованих матеріалів за схемою різноспрямованого знакозмінного кручення та стискування. Створено діючий пристрій, що дозволяє провадити деформаційну обробку двома скошеними поршнями, між якими затиснуто зразок.*

**Ключові слова:** деформація, метод 3D-PT, зміцнення, зсув, межа текучості, різноспрямоване знакозмінне кручення

Одной из основных особенностей современных методов ИПД является создание в объеме образца интенсивных деформаций сдвига в условиях высокого давления (или больших деформаций сжатия), способствующих повышению пластичности исходного материала. Это обуславливает актуальность исследования процессов деформационного структурообразования в экстремальных условиях высокого давления и больших пластических деформаций [1–3]. Для получения больших степеней объемных деформаций в массивных образцах и инициирования существенных структурно-фазовых изменений необходимы специальные устройства [4–6]. Кроме того, требуется разработка новых ИПД технологий для получения объемных деформационно-структурированных материалов с улучшенными свойствами, включая нано- и гибридные материалы [7,8].

Целью работы является создание новой схемы ИПД, включающей интенсивную деформацию сдвига в условиях небольшого одноосного сжатия (до предела текучести исследуемого материала) и способствующей формированию деформационно-структурированных материалов с заданными свойствами.

Для достижения поставленной цели в предлагаемом устройстве предусмотрена цельнометаллическая матрица из прочного металла со сквозным центральным отверстием, в которое входят два скошенных поршня с зажатым между ним образцом. Размеры матрицы: высота – 50 mm, диаметр – 10–20 mm в зависимости от прочностных свойств деформируемого материала. Рабочая часть поршней (диаметром 10 mm) и выступающие из матрицы части поршней изготовлены из монолитной заготовки и составляют от 1/3 до 1/2 их общей высоты. Размеры образцов: диаметр – 10 mm, толщина – 10–15 mm. Отличительной особенностью устройства является то, что скошенная поверхность поршня имеет форму эллипса, при этом ее площадь зависит от угла скоса, величина которого варьируется от 20 до 30°. Для устранения деформационной адгезии материала образца к внутренней поверхности матрицы предусмотрено периодическое знакопеременное вращение последней. Устройство может быть использовано для получения нано- и гибридных материалов, сочетающих сильно- и слабдеформированные зоны [9–11] в условиях комбинирования пластических деформаций сдвига (предельной величины) и деформаций сжатия (до предела текучести) исходного материала.

Для новой схемы деформации по аналогии с кручением в наковальнях Бриджмена, которые обычно называют «pressure torsion», предложено использовать термин «3D pressure torsion» или аббревиатуру 3D-PT.

На рис. 1 представлена действующая камера, предназначенная для 3D-PT деформации. Поскольку в предлагаемом устройстве форма отверстия матрицы и форма поршней жестко не связаны между собой, то могут быть использованы рабочие части поршней в форме сегментов параболоидов и эллипсоидов вращения. Такая форма рабочих частей поршней позволяет наиболее эффективно создавать максимальное сдвиговое напряжение в образце и осуществлять объемную деформацию.

Следует отметить, что при этом для создания нагрузки на поршни не требуется прецизионное прессовое оборудование. На верхней части поршней, имеющих грани, расположены упорные подшипники, что позволяет при их вращении осуществлять деформацию сдвига при одновременном инициировании деформации сжатия (рис. 2).

Выбранные параметры, такие как высота рабочих частей поршней и угол их скоса, позволяют обеспечить сжатие до предела текучести деформируемого материала при больших степенях деформации сдвига. При высоте рабочих частей поршней меньше 25% высоты матрицы и при угле скоса меньше 15° не удастся получить максимальные деформации. Использование рабочих частей поршней высотой более 45% высоты матрицы при тех же

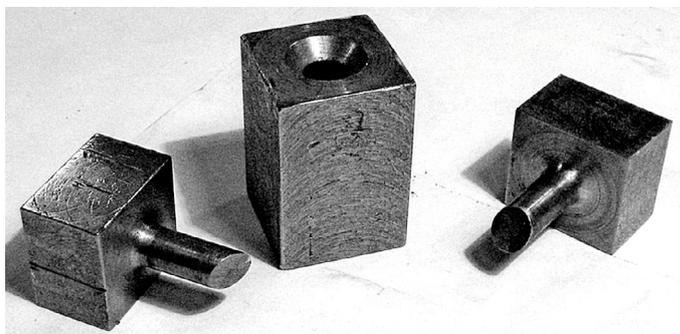


Рис. 1. Устройство для 3D-PT деформации: матрица и скошенные поршни



Рис. 2. Пресс с усилием 30 т с устройством для 3D-PT деформации

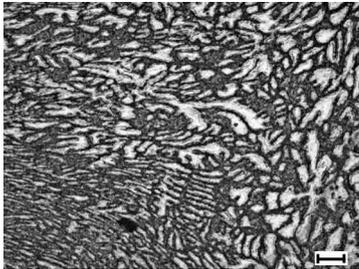
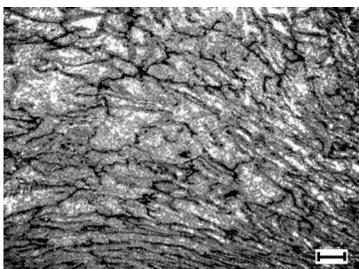
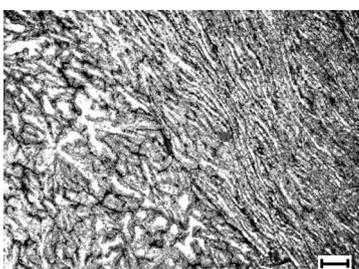
углах скоса не обеспечивает получение деформационно-структурированных образцов требуемого объема и может вызывать разрушение поршней. Установлено, что оптимальные размеры камеры 3D-PT должны быть следующими: угол скоса поршней около  $30^\circ$ , их высота – 24.6 мм, высота матрицы – 50 мм.

В табл. 1 приведены микроструктуры алюминиево-медных сплавов с различным содержанием меди, полученные методом 3D-PT обработки с различной степенью деформации. Хорошо видно, что деформация приводит к изменению структуры по объему образца. Для всех степеней деформации и всех составов фиксируются зоны неравномерного течения. Наблюдаются зоны трех типов: малодеформированные (табл. 1,а), умеренного деформирования (табл. 1,б) и интенсивного течения материала (табл. 1,в). В последней зоне течение идет по сложной винтовой траектории с максимальным измельчением структуры. Характерным для 3D-PT деформации является то, что существует резко выраженная граница между названными выше зонами. Данная особенность характерна также и для известных схем ИПД, например винтовой экструзии и равноканально-углового пресования.

Представляет интерес выяснить: как распределены указанные зоны в объеме материала, какие степени деформации могут привести к однородной структуре, а также какое место в ряду известных методов ИПД может занимать предложенный метод 3D-PT. Этот метод можно будет использовать для получения гибридных материалов деформационной природы [9–11]. Данное перспективное применение метода 3D-PT будет реализовано, если появится возможность регулировать формирование структурно-неоднородных зон по объему материала и регламентировать формирование необходимых физико-механических свойств по требованиям заказчика.

Таблица 1

**Зоны наибольшей деформации алюминиево-медных сплавов с различным содержанием меди после 3D-РТ обработки**

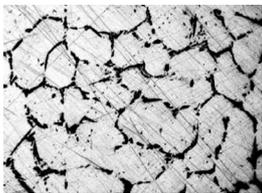
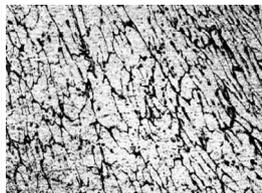
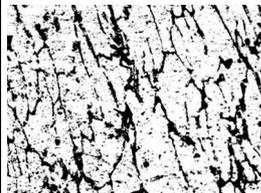
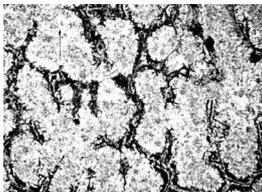
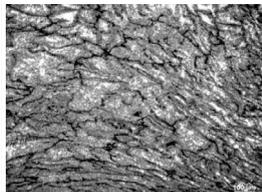
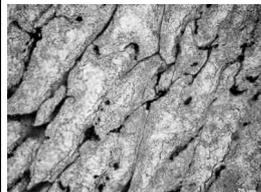
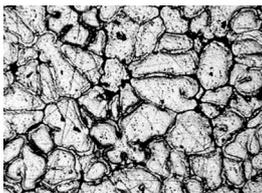
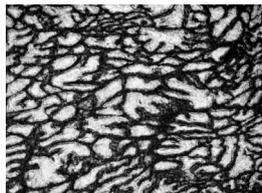
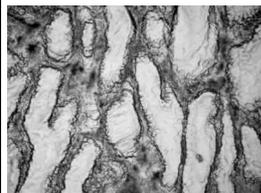
Cu, mass%	Количество оборотов	Микроструктура, ×100
2	1.5	 <i>a</i>
5	3	 <i>б</i>
6	2	 <i>в</i>

*Примечание.* Масштаб  соответствует 100 μm.

Микроструктуры алюминиево-медных сплавов, подвергнутых деформированию методом 3D-РТ, а также для сравнения в исходном недеформированном литом состоянии приведены в табл. 2. Следует отметить, что во всех сплавах независимо от степени легирования медью наблюдается измельчение структуры и вытягивание зерен вдоль оси максимальных касательных напряжений. Поскольку при такой схеме касательные напряжения прикладываются к объему материала под определенным углом, изменяющимся в каждый последующий момент времени, касательные напряжения последовательно сканируют объем деформированного материала. Очертания границ зерен меняются от прямых, четко очерченных к изогнутым, с зубчиками, прерывистым.

Таблица 2

Микроструктура алюминиево-медного сплава  
с различным содержанием меди после 3D-РТ обработки

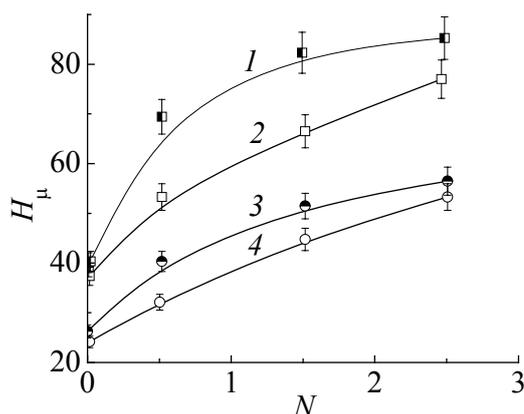
Cu, mass%	Количество оборотов	Состояние		
		исходное литое, ×100	деформированное	
			×100	×500
2	1.5			
		<i>a</i>	<i>б</i>	<i>в</i>
5	3			
		<i>z</i>	<i>д</i>	<i>e</i>
6	2			
		<i>ж</i>	<i>з</i>	<i>и</i>

Полученные структуры характеризуются как чрезвычайно изотропные, что может свидетельствовать об интересных особенностях формирования и развития трещин. С учетом вихревого течения такого алюминиевого сплава и формирования специфической «закрученной» структуры можно предполагать, что для развития трещин в таком материале понадобится большая энергия образования, что повысит его жизнеспособность при эксплуатации.

На рис. 3 приведена сравнительная характеристика микротвердости для различных участков образцов технического алюминия и сплава алюминия с 6% меди в исходном состоянии и после различных степеней деформации методом 3D-РТ. Хорошо видно, что при увеличении количества оборотов проявляется тенденция к однородности распределения микротвердости как в центре, так и на поверхности образцов.

**Выводы**

1. Предложен новый метод 3D-РТ для получения деформационно-структурированных материалов по схеме разнонаправленного знакопеременного кручения в условиях интенсивной деформации сдвига при воздействии напряжения сжатия, равном пределу текучести материала.



**Рис. 3.** Влияние количества оборотов  $N$  на значения микротвердости  $H_{\mu}$  в различных участках образцов после деформации в камере 3D-РТ: 1, 3 – периферия, 2, 4 – центр; 1, 2 – сплав алюминия с 6% меди, 3, 4 – технический алюминий

2. Разработано и изготовлено новое устройство, содержащее матрицу со сквозным центральным отверстием, в котором соосно расположены два поршня со скошенными поверхностями. Рабочая часть поршней и выступающие из матрицы части поршней изготовлены из монолитной заготовки. На верхней части поршней, имеющей плоскопараллельные грани, расположены упорные подшипники, что позволяет осуществлять их вращение.

3. Определены значения углов скоса деформирующих поверхностей пуансонов (в пределах 20–30°), которые обеспечивают наиболее стабильное и воспроизводимое протекание процесса деформационного структурообразования.

4. Отличительной особенностью устройства является следующее: а) для создания большой объемной деформации сдвига прикладывается не высокое давление, а напряжение сжатия, равное пределу текучести деформируемого материала; б) применяются не плоские (как в наковальнях Бриджмена), а скошенные рабочие части пуансонов; в) применяется разнонаправленное знакопеременное вращение верхней и нижней частей поршней (а при необходимости и матрицы).

5. Показано, что предложенный метод эффективен для объемного измельчения структуры.

Авторы выражают благодарность вед. инж. В.В. Руле за техническую помощь и инж. 1 кат. Н.В. Чернявской за помощь в получении микроструктур и измерении микротвердости.

1. П.В. Бриджмен, Исследование больших пластических деформаций и разрыва, Изд-во иностр. лит., Москва (1955).
2. В.В. Рыбин, Большие пластические деформации и разрушение металлов, Металлургия, Москва (1986).
3. Деформационное упрочнение и разрушение поликристаллических металлов, В.И. Трефилов (ред.), Наукова думка, Киев (1989).
4. Р.З. Валиев, Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией, Логос, Москва (2000).

5. В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Кобылов, Д.А. Павлик, В.Ф. Малышев, Процессы пластического структурообразования металлов, Наука и техника, Минск (1994).
6. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков, Винтовая экструзия – процесс накопления деформаций, ТЕАН, Донецк (2003).
7. А. Надаи, Пластичность и разрушение твердых тел, Изд-во иностр. лит., Москва (1954), т. 1.
8. О. Гофман, Е. Закс, Введение в теорию пластичности для инженеров, Машгиз, Москва (1957).
9. Р. Хоникомб, Пластическая деформация металлов, Мир, Москва (1972).
10. M.F. Ashby, Y.J.M. Bre'chet, Acta Mater. **51**, 5801 (2003).
11. M.F. Ashby, Materials Selection in Mechanical Design (Third Edition), Butterworth-Heinemann Linacre House, Jordan Hill, Oxford (2005).

V.N. Varyukhin, I.A. Kulik, N.N. Belousov, E.H. Pashinskaya

## DEVELOPMENT OF THE METHOD OF 3D DEFORMATION-INDUCED STRUCTURE FORMATION IN CONDITIONS OF COMBINED TWISTING AND COMPRESSION

A new 3D-PT method of obtaining bulk deformation-structured materials was suggested that used the scheme of multidirectional sign-alternating twisting under severe shear deformation when the compression strain was equal to the yield limit of the material.

A new equipment was designed and produced that contained a die with open central channel where two uniaxial plungers with inclined surfaces are located. The working sections and extensions of the plungers were made of a solid billet. Axial bearers are located at the upper part of the plungers that has parallel faces, to provide rotation.

The values of the slope angles of the deforming surfaces of punches (within the range of 20–30°) are estimated, that provide the most stable and repeatable current of deformational structure formation.

A distinctive feature of the equipment is as follows: a) to achieve high volume shear strain, not high pressure is applied, but compression strain equal to the yield limit; b) inclined working sections of the punches are used, not flat ones (like those of Bridgeman anvils); c) multidirectional sign-alternating rotation of the upper and bottom parts is practiced (or the die as a whole, if required).

It is shown that the suggested method is effective tools of volume reduction of the structure, tending to uniform deformation in the central and peripheral zones of the sample when the degree of deformation increases. It is established that the method allows double increase in microhardness of commercially pure aluminum and aluminum-copper alloys.

**Keywords:** deformation, 3D-PT method, strengthening, shear, yield limit, multidirectional sign-alternating twisting

**Fig. 1.** Equipment for 3D-PT deformation: the die and the oblique plungers

**Fig. 2.** Molder of 30 t in force with the equipment for 3D-PT deformation

**Fig. 3.** Effect of the number of convolutions  $N$  on microhardness  $H_{\mu}$  in different areas of the samples after deformation within the 3D-PT chamber: 1, 3 – periphery, 2, 4 – center; 1, 2 – alloy of aluminum and copper (6%), 3, 4 – commercial aluminum

PACS: 81.40.Vw

Ю.Н. Подрезов, Д.Г. Вербило, Я.И. Евич

## РОЛЬ СДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ КОНСОЛИДАЦИИ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

Статья поступила в редакцию 11 ноября 2013 года

*Приведены результаты исследования механических свойств прессовок металлических порошков, испытанных на диаметрально сжатие и четырехточечный изгиб. Установлена линейная зависимость между прочностью прессовки и усилием прессования во всем диапазоне давлений. Существование такой связи объяснено в рамках модели индентирования, где приложенное усилие пропорционально площади контактного пятна. Совершенство контакта обеспечивается большими сдвиговыми деформациями в приконтактной зоне. Показано, что использование специальных схем уплотнения (разновалковая прокатка) активизирует сдвиговую деформацию и, как следствие, значительно увеличивает сырую прочность прессовок.*

**Ключевые слова:** сдвиговая деформация, давление прессования, механические свойства, прессовки, металлические порошки

*Наведено результати дослідження механічних властивостей пресовок металевих порошків, випробуваних на діаметральне стиснення й чотириточковий згин. Встановлено лінійну залежність між міцністю пресовки й зусиллям пресування у всьому діапазоні тисків. Існування такого зв'язку пояснено в рамках моделі індентування, де прикладене зусилля пропорціонально площі контактної плями. Досконалість контакту забезпечується великими зсувними деформаціями в приконтактній зоні. Показано, що використання спеціальних схем ущільнення (різновалкова прокатка) значно активізує зсувну деформацію і, як наслідок, значно збільшує сиру міцність пресовок.*

**Ключові слова:** зсувна деформація, тиск пресування, механічні властивості, пресовки, металеві порошки

### Введение

Вопрос контактообразования является одним из ключевых моментов создания качественных материалов и изделий порошковой металлургии. Важная составляющая решения этой общей задачи – исследование законов контактообразования на начальной стадии получения порошкового материала

для изготовления качественных прессовок в результате низкотемпературного уплотнения. Теоретический аспект решения данной проблемы предполагает создание физической теории контактообразования, а прикладной – разработку современных технологий «холодного прессования», позволяющих получать качественные прессовки.

Ввиду важности этой проблемы к настоящему моменту написано большое количество работ, посвященных анализу закономерностей формирования сырой прочности и установлению связи между технологическими параметрами уплотнения и свойствами прессовок [1–10]. Следует, однако, отметить, что большинство моделей носят феноменологический характер, а предлагаемые аналитические зависимости получены путем аппроксимации экспериментальных данных. В этом ряду позитивно выделяется ряд работ украинских ученых [2–7], где анализируются механизмы структурообразования и предлагаются конкретные технологические решения улучшения качества контактов прессовок. Это прежде всего относится к циклу работ, выполненному в научных школах Я.Е. Бейгельзимера и М.Б. Штерна [2–4], в которых обращается внимание на важную роль сдвиговых деформаций в процессе контактообразования и предлагается в качестве технологической схемы уплотнения использовать винтовую экструзию. Идеи, изложенные в этих статьях, приближают к пониманию физических явлений, ответственных за контактообразование. В предлагаемой работе предпринята попытка продвинуться в понимании данного вопроса на основании анализа влияния технологических параметров на прочность неспеченных заготовок пластичных металлических порошков.

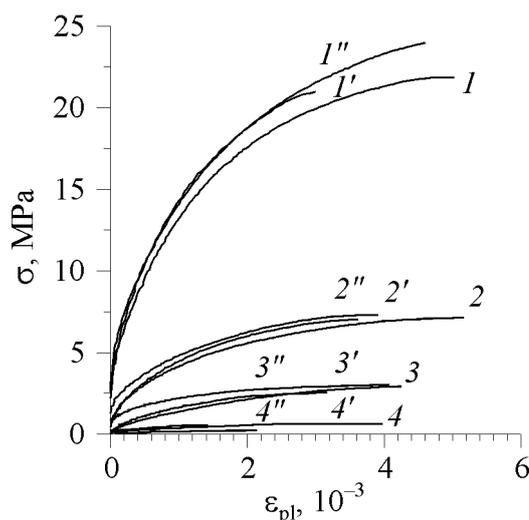
### Методика эксперимента

Поскольку в работе речь пойдет о прочности сырой прессовки, следует сказать несколько слов о технике эксперимента для определения этой характеристики. Учитывая малую технологичность неспеченных заготовок и сложности изготовления из них стандартных образцов для механических испытаний, исследователи обычно используют для определения сырой прочности бразильский тест [11–13]. Образец в виде цилиндра (спрессованной таблетки) укладывается на ребро и испытывается на сжатие до момента образования вертикальной трещины. Такая схема широко используется для исследования свойств грунтов и хрупких керамик, особенно для изделий малых размеров. Естественно, что вертикальная трещина в таблетке развивается вследствие действия растягивающих напряжений, возникающих в поперечном сечении таблетки и зависящих от коэффициента Пуассона. В случае металлических порошковых материалов использование такой методики проблематично по двум причинам. Во-первых, при испытании на сжатие металлов существует опасность, что в минимальном сечении образца начнется смятие его торцевых поверхностей. Во-вторых, ввиду того, что в пористых телах коэффициент Пуассона очень сильно зависит от пористости, а в высокопористых состояниях он приближается к нулю, значительно ус-

ложняется анализ влияния пористости (или усилия прессования) на прочность прессовок.

Исходя из вышесказанного, для определения прочности прессовок предлагаем проводить испытания на четырехточечный изгиб [14]. Это наиболее распространенная схема аттестации хрупких керамических и малопластичных металлических материалов. С ее помощью аттестуют модуль упругости  $E$  и разрушающее напряжение  $\sigma_{\text{р}}$ . Незначительная доработка программы обработки данных позволяет определять механические характеристики за пределами упругой области: предел упругости  $\sigma_{001}$ , предел текучести  $\sigma_{02}$ , предел прочности  $\sigma_{\text{р}}$  и деформацию до разрушения  $\varepsilon_{\text{рl}}$ . Сравнительно простая форма образцов (балочки размером  $5 \times 5 \times 45$  mm) позволяет достаточно просто аттестовать образцы и проводить сравнительный анализ механических свойств прессовок, полученных в разных условиях.

Сравнительные эксперименты, выполненные нами в работе [14] на титановых прессовках, демонстрируют хорошее воспроизведение результатов и чувствительность к структурным изменениям (рис. 1).



**Рис. 1.** Кривые деформационного упрочнения прессовок титана с разной пористостью, испытанных на четырехточечный изгиб:  $I, I', I''$  – 10%;  $2, 2', 2''$  – 20%;  $3, 3', 3''$  – 30%;  $4, 4', 4''$  – 40%

Сопоставление величины разрушающего напряжения, определенного по предложенной методике, с данными, полученными при испытаниях на бразильский тест (рис. 2), свидетельствует о том, что в последнем случае прочность оказывается завышенной для плотных состояний примерно в полтора раза, а с увеличением пористости эта разница увеличивается до 10 раз. Завышение абсолютных значений можно связать со смятием таблетки в ходе деформации, а увеличение разницы – со снижением коэффициента Пуассона с ростом пористости.

По нашему мнению, испытания на изгиб более адекватно характеризуют прочность прессовок и позволяют не только проводить сравнительный анализ по величине разрушающего напряжения, но сравнивать другие механические характеристики прессовок.

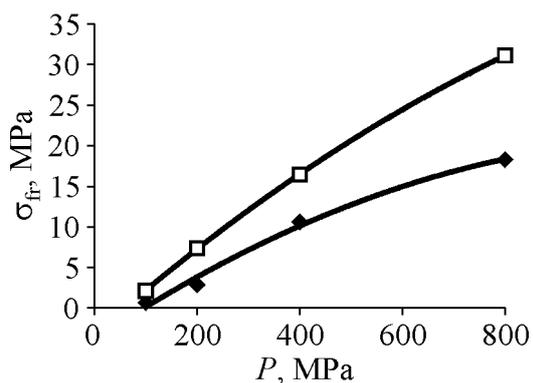


Рис. 2. Разрушающее напряжение заготовок порошкового титана, спрессованных разным усилием, определенное из испытаний на бразильский тест (□) и на четырехточечный изгиб (◆)

### Результаты экспериментов

Результаты экспериментов по определению сырой прочности, как правило, обобщаются в виде зависимостей этой величины от плотности (пористости) прессовок или от удельного усилия прессования (отнесенного к единице площади прессовки) [1,6–10]. Зависимости сырой прочности от усилия прессования были впервые проанализированы М.Ю. Бальшиным в работе [1]. Аппроксимируя экспериментальные данные, автор показал, что прочность прессовок линейно зависит от усилия прессования на начальной стадии уплотнения. В то же время было обнаружено, что для плотных состояний линейная зависимость нарушается: экспериментальные значения прочности прессовок оказываются меньше. В дальнейшем такие зависимости многократно наблюдались другими авторами. На рис. 3,а приведены данные, полученные на железном порошке разных фракций [7], а на рис. 3,б –

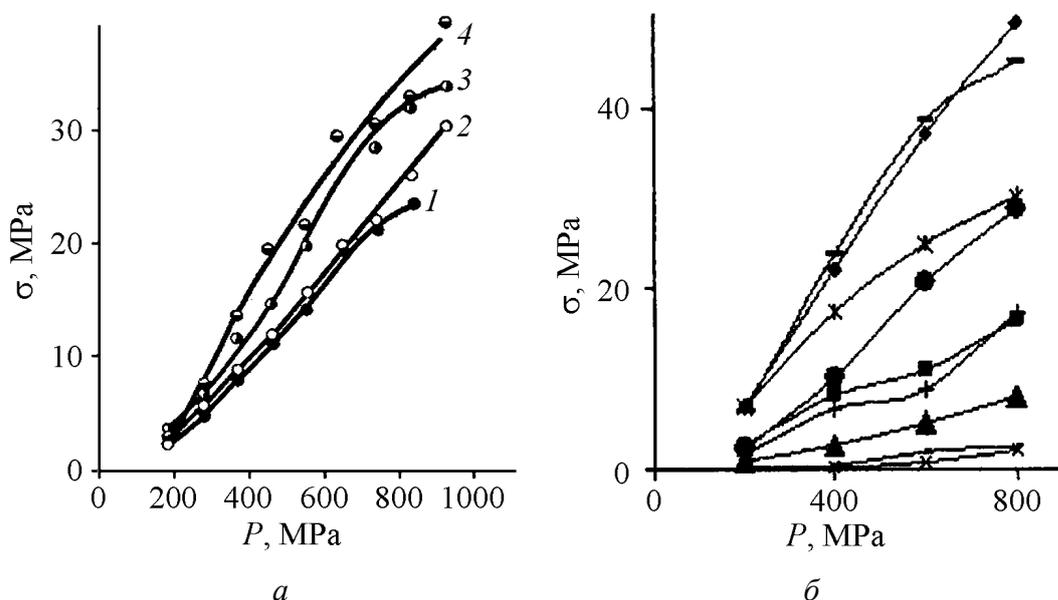


Рис. 3. Зависимость сырой прочности от давления прессования по данным: а – работы [7]: порошок железа: 1 – фракция +025, 2 – фракция –025 + 016, 3 – фракция –025 + 016, 4 – фракция –016 + 0063; б – работы [6]: ◆ – Ni<sub>k</sub>, ■ – Ni<sub>k</sub> + 40% Ni<sub>sint</sub>, ▲ – Ni<sub>k</sub> + 60% Ni<sub>sint</sub>, × – Ni<sub>k</sub> + 80% Ni<sub>sint</sub>, \* – Cu<sub>el</sub>, ● – Ni<sub>el</sub>, + – Mo, – – Cu<sub>3</sub>P, — – Fe<sub>red</sub>

на порошках никеля, меди, молибдена и железа [6]. Отметим, что в подавляющем большинстве экспериментов результаты получены с помощью бразильского теста, хотя в ряде случаев отдельные исследования проводились на растяжение на образцах сложной формы [9]. К сожалению, сложность эксперимента не позволяла осуществлять систематические исследования этим методом.

В работе [14] нами представлены результаты испытания прессовок титана с разной пористостью на четырехточечный изгиб по описанной выше методике. Учитывая информацию о кривой уплотняемости, представленную в [15], эти данные можно дополнить значениями усилия (напряжения) прессования (таблица).

Таблица

Свойства заготовок из титанового порошка, полученных прессованием, симметричной и асимметричной прокатками

Усилие прессования, МПа	$\theta$ , %	$E$ , GPa	$\sigma_{001}$	$\sigma_{02}$	$\sigma_{fr}$	$\epsilon_{pl}$ , %
			МПа			
Холодное прессование						
800	10	4.9	6.9	15.9	18.3	0.47
400	20	3.3	3.3	8.0	10.6	0.63
200	30	0.79	1.0	2.33	2.55	0.45
100	40	0.31	0.4	0.66	0.67	0.3
Симметричная прокатка						
–	8	4.5	8.8	12.8	12.9	0.0023
Асимметричная прокатка						
–	5	44.2	109	–	116	0.0004

Зависимости модуля упругости, предела текучести и предела прочности от усилия прессования представлены на графиках рис. 4 соответственно.

Обращает на себя внимание, что все исследованные нами механические характеристики (модуль упругости, предел текучести и предел прочности) чувствительны к условиям прессования и демонстрируют зависимости, подобные представленным на рис. 1. Отметим, что каждый из перечисленных параметров важен для понимания процесса контактообразования и несет определенную смысловую нагрузку. Зависимость предела текучести от усилия прессования необходима для понимания физических явлений, поскольку вид кривой уплотняемости напрямую связан с законами упрочнения [15]. С практической точки зрения наиболее важно знать величину разрушающего напряжения. К тому же его величина количественно описывает формуемость материала [6]. В теории и практике порошковой металлургии модуль Юнга является фундаментальной характеристикой пористых тел в силу его чувствительности к морфологии порового пространства и нечувствительности к структуре твердой фазы [17].

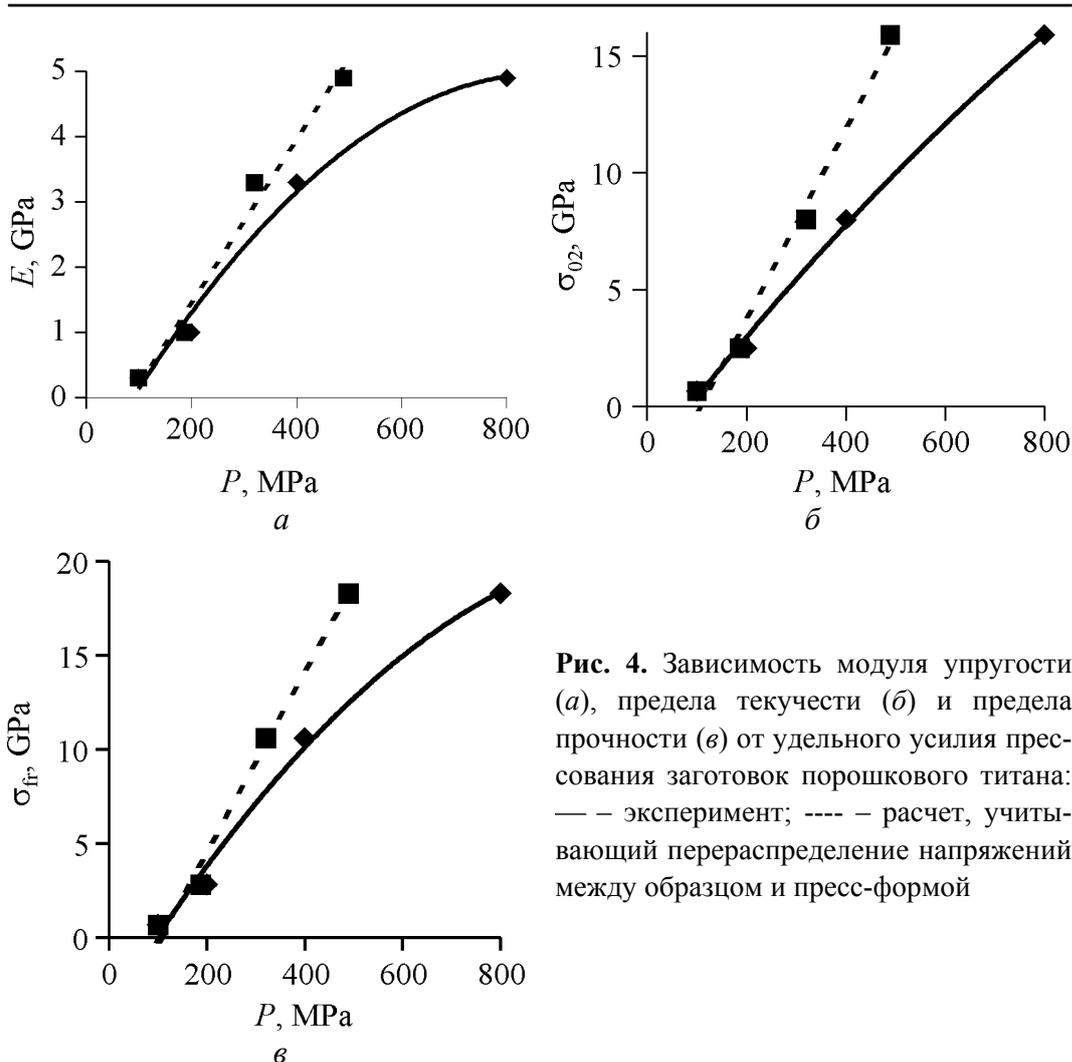


Рис. 4. Зависимость модуля упругости (а), предела текучести (б) и предела прочности (в) от удельного усилия прессования заготовок порошкового титана: — — эксперимент; ---- — расчет, учитывающий перераспределение напряжений между образцом и пресс-формой

Хотя визуально все представленные на рис. 4 зависимости демонстрируют сходный характер изменения, следует обратить внимание на некоторые различия, которые наиболее ярко видны при пересчете прочностных свойств в относительные единицы путем нормирования на величину, соответствующую свойствам наиболее плотной заготовки (рис. 5).

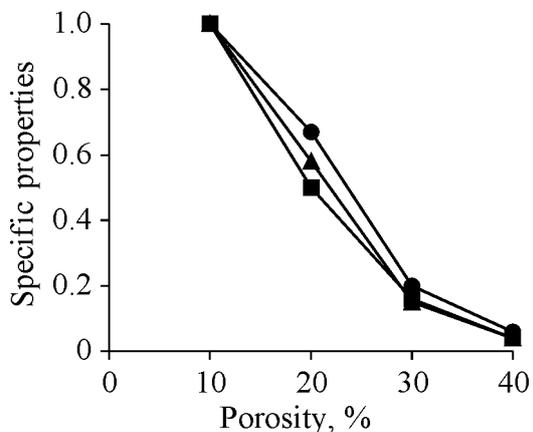


Рис. 5. Зависимость удельных механических свойств прессовок титана от пористости: ● — модуль упругости, ■ — предел текучести, ▲ — предел прочности

Анализ результатов пересчета показывает, что предел текучести и предел прочности изменяются с изменением усилия прессования примерно по одинаковому закону, тогда как модуль снижается несколько медленнее. При уплотнении прессовок от 40 до 10% предел текучести прессовок понижается в 30 раз, а модуль упругости – примерно в 20 раз. Это различие можно объяснить тем, что уплотнение до разной пористости ведет к разной пластической деформации прессовок и, следовательно, разному деформационному упрочнению твердой фазы. Из кривой упрочнения компактного титана можно заключить, что деформационное упрочнение плотных прессовок в 1.5 раза больше, чем пористых [15]. Близость абсолютных значений разрушающего напряжения и предела текучести и, соответственно, сходный характер изменения этих параметров при увеличении усилия прессования связаны с тем, что предельная деформация в неспеченных прессовках изменяется в пределах 0.3–0.5%. Следовательно, разрушение происходит почти на пределе текучести.

### Обсуждение результатов

Среди феноменологических теорий контактообразования наибольшее распространение получили молекулярная, механическая и деформационно-физическая модели. Согласно первой теории формирование контакта связывают с возникновением между порошинками сил молекулярного взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса), согласно второй – прочность контактов контролируется механическим зацеплением порошинок. В третьем случае предполагается, что между порошинками возникает физический контакт, например, вследствие больших давлений и деформаций в областях шероховатостей порошинок. Для пластичных материалов вклад сил Ван-дер-Ваальса пренебрежимо мал (он не превышает 0.020 МПа). Влияние сил зацепления целесообразно учитывать лишь в порошках с разветвленной формой частиц (что не имеет места в наших экспериментах).

При разработке деформационной концепции контактообразования часто используется аналогия механического взаимодействия между порошинками с процессом индентирования [5]. Эта идея в нашем случае приобретает особый смысл, поскольку главное уравнение теории индентирования устанавливает линейную связь между приложенным усилием и площадью контакта. Такое соотношение хорошо коррелирует с соотношением Бальшина для малых и средних пористостей. Более того, линейную связь между усилием прессования и прочностными свойствами прессовок можно получить для всего исследованного диапазона, если учесть перераспределение усилия между пресс-формой и изделием.

Для введения этой поправки мы воспользовались развитыми в работе [15] представлениями о физической природе кривой уплотняемости порошкового тела, учитывающими деформационное упрочнение твердой фазы. Согласно [15] для получения расчетной кривой уплотняемости без учета вкла-

да трения пресс-формы необходимо знать истинную кривую упрочнения материала основы, степень пластической деформации порошковой прессовки (рассчитывается по величине начальной и конечной пористости) и зависимость предела текучести от пористости. Рассчитанные значения использованы для построения расчетных зависимостей на рис. 4,а–в (штриховые линии), из которых видно, что введение такой поправки позволяет получить линейную связь между усилием прессования и исследованными механическими характеристиками во всем диапазоне уплотнения. Очевидно, что подобным же образом эта поправка позволяет спрямить кривые, представленные на графиках рис. 3. Однако, поскольку необходимые параметры упрочнения для материалов, приведенных на графиках, отсутствуют, строго внести поправку в полученные результаты достаточно сложно.

Запишем главное уравнение теории индентирования [18] в виде линейной зависимости между усилием, действующим на индентор,  $P$  и квадратом диагонали отпечатка  $d^2$

$$P = \frac{K_f d^2}{HV}, \quad (1)$$

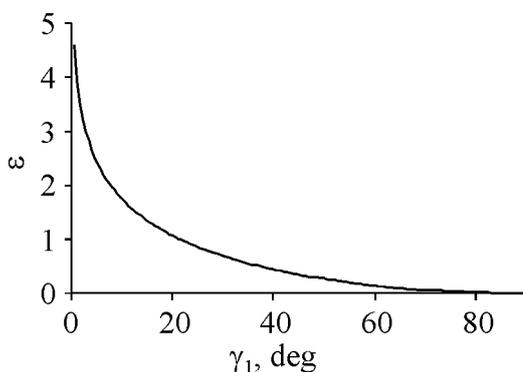
где  $HV$  – твердость;  $K_f$  – коэффициент, зависящий от формы индентора (его величина увеличивается с повышением остроты индентора [19]). Из (1) следует, что при одинаковом усилии размер отпечатка тем больше, чем мягче материал и чем острее индентор. Такая же тенденция прослеживается при формировании сырой прочности прессовок. Согласно обобщающим данным, приведенным в монографии К.А. Гогаева и А.К. Радченко [6], при одинаковом усилии прессования прочность прессовок выше у более мягких материалов.

В теории порошковой металлургии неоднократно обсуждалось влияние фактора формы порошинок на сырую прочность прессовок [6]. Как правило, прочность прессовок повышается с увеличением шероховатости исходного порошка. В технологии уплотнения образцов с низкой прессуемостью часто используется операция размола порошинок правильной формы для придания им необходимой шероховатости [6]. Формально влияние фактора формы можно учесть коэффициентом  $K_f$  в (1), поскольку при заданном усилии прессования размер контактного пятна будет увеличиваться с повышением остроты контактирующих поверхностей.

Следует, однако, отметить, что для создания качественного физического контакта между порошинками важен не только размер контактного пятна, но и концентрация деформации в приконтактной зоне. Согласно теории индентирования величина средней деформации  $\varepsilon$  на контактной площадке индентор–материал определяется половиной угла при вершине индентора  $\gamma_1$  и может быть рассчитана по формуле [19]:

$$\varepsilon = -\ln(\sin \gamma_1). \quad (2)$$

Из графика этой зависимости (рис. 6) видно, что сдвиговая деформация в приконтактной зоне резко увеличивается с повышением остроты индентора, достигая на острых углах величин  $e \sim 1$ . Именно концентрация деформации на наиболее заостренных участках порошинок является причиной возникновения совершенных контактов. Следует особо обратить внимание на то, что в приповерхностных участках контактирующих поверхностей реализуется деформация сдвига. При вдавливании приповерхностные слои выступов сдвигаются вдоль приповерхностных слоев впадин, реализуя интенсивную сдвиговую деформацию большой величины. В наиболее деформированных участках достигается критическая степень деформации, достаточная для реализации когезии по механизму холодной сварки. Согласно [20] для реализации этого механизма степень деформации в области локализованного сдвига должна превосходить деформацию, необходимую для создания разориентированных границ деформационного происхождения, которые активизируют ротационный механизм структурообразования в области контактов. Обычно ее величина для разных материалов различна и изменяется в пределах  $e = 0.5-1.0$ . При обычной схеме уплотнения таких участков достаточно мало, и, хотя в них достигается прочность, сопоставимая с прочностью компактного материала, суммарная прочность сырой прессовки сравнительно мала, о чем свидетельствуют результаты наших экспериментов.



**Рис. 6.** Зависимость деформации  $\varepsilon$  контактной площадки индентор–материал от половины угла при вершине индентора  $\gamma_1$

Использование специальных схем прессования, основанных на активации сдвиговых схем деформации (разновалковая прокатка), значительно увеличивает прочность прессовок. Кроме отмеченных ранее данных работ [2–4], обратим внимание на результаты [21], где по методике, описанной выше, нами исследовалась сырая прочность порошковых титановых лент, полученных методами традиционной и асимметричной прокатки. Из данных таблицы видно, что при асимметричной прокатке порошка благодаря активизации механизмов сдвиговой деформации в области контактирующих порошинок сырая прочность полосы и ее модуль упругости значительно выше, чем у прессовок, полученных по традиционной технологии, и практически на порядок выше, чем у аналогичной заготовки, полученной по технологии симметричной прокатки.

### Выводы

1. Для определения прочности металлических порошковых материалов целесообразно использовать испытания на четырехточечный изгиб. Эта схема испытаний позволяет определять модуль упругости прессовки и механические характеристики за пределами упругой области: предел упругости, предел текучести, предел прочности и деформацию до разрушения.

2. Наблюдаемое отклонение от линейной зависимости прочности прессовок от усилия прессования при больших давлениях можно связать с перераспределением напряжений между образцом и пресс-формой. Учет этого явления в рамках концепции деформационного упрочнения твердой фазы пористого тела позволяет получить линейную зависимость для всей кривой уплотняемости.

3. Существование линейной связи между усилием прессования и прочностными характеристиками прессовок объясняется в рамках модели индентирования. В этом случае приложенное усилие пропорционально площади контактного пятна, а совершенство контакта обусловлено большими сдвиговыми деформациями, развиваемыми в приконтактной зоне.

4. Использование специальных схем прессования, основанных на активации сдвиговых схем деформации (разновалковая прокатка) позволяет значительно повысить прочность прессовок.

1. М.Ю. Бальшин, Порошковое металловедение, Металлургиздат, Москва (1948).
2. Я.Е. Бейгельзимер, О.В. Михайлов, А.С. Сынков, М.Б. Штерн, Е. Олевский, ФТВД **18**, № 1, 69 (2008).
3. Я.Е. Бейгельзимер, О.В. Михайлов, А.С. Сынков, М.Б. Штерн, ФТВД **18**, № 3, 92 (2008).
4. Я.Е. Бейгельзимер, М.Б. Штерн, Т.А. Епифанцева, А.С. Сынков, ФТВД **19**, № 3, 120 (2009).
5. В.В. Скороход, В.В. Покропивный, Когезия (адгезия, схватывание, сращивание, соединение, сваривание) межчастичных поверхностей и образование границ зерен в процессах спекания, возврата, рекристаллизации, сверхпластичности, трения и разрушения, Препринт 95-2, Институт проблем металловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев (1995).
6. К.А. Гогаев, А.К. Радченко, Формование порошковых систем, Ноулидж, Донецк (2011).
7. А.Ф. Жорняк, В.Е. Оликер, Порошковая металлургия № 7, 86 (1978).
8. В.И. Федосеев, Соппротивление материалов, Наука, Москва (1967).
9. В.К. Голубев, К.Г. Рабинович, Проблемы прочности № 6, 134 (1999).
10. I.H. Moon, K.H. Kim, Powder Met. **27**, № 2, 80 (1984).
11. А.И. Лурье, Теория упругости, Наука, Москва (1970).
12. В.Т. Головчан, Сверхтвердые материалы № 3, 34 (2009).
13. Ю.Н. Семенов, в кн.: Развитие методов формования изделий из порошков, ИПМ АН УССР, Киев (1976).

14. Е.М. Борисовская, В.А. Назаренко, Ю.Н. Подрезов, О.С. Коряк, А.В. Вдовиченко, Я.И. Евич, Порошковая металлургия № 9/10, 45 (2008).
15. Е.М. Борисовская, В.А. Назаренко, Ю.Н. Подрезов, О.С. Коряк, В.Ф. Горбань, Я.И. Евич, Порошковая металлургия № 7/8, 43 (2008).
16. С.А. Фирстова, М. Шлесара, Структура и прочность порошковых материалов, Наукова думка, Киев (1993).
17. М.Ю. Бальшин, Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокна, Металлургия, Москва (1972).
18. В.К. Григорович, Твердость и микротвердость металлов, Наука, Москва (1976).
19. Б.А. Галанов, Ю.В. Мильман, С.И. Чугунова, И.В. Гончарова, Сверхтвердые материалы № 3, 25 (1999).
20. Г.В. Арнулис, Совместная пластичная деформация разных металлов, Металлургия, Москва (1985).
21. К.А. Гогаев, В.С. Воропаев, Г.Я. Калуцкий, Ю.Н. Подрезов, Д.Г. Вербило, О.С. Коряк, Порошковая металлургия № 9/10, 11 (2012).

*Yu.N. Podrezov, D.G. Verbilo, Ya.I. Yevich*

## THE ROLE OF SHEAR DEFORMATION IN CONSOLIDATION OF COMPACTED POWDER MATERIALS

Mechanical properties of compacted metallic powders have been investigated using diametric compression and four-bending test.

Experiments have shown that the strength of compacts, determined by the results of the Brazil test, is higher as compared with the data obtained from four-point bending. The paper proposes to use a four-point bending as the basic test for compacts. Besides information about raw strength of compacts, this test method allows obtaining additional information on the elastic modulus, tensile yield point and the amount of deformation before fracture in the case of testing of metallic compacts.

For compacts based on titanium metal tested by four-point bending, the linear relation between the strength of the compact and the stress of compacting was established in the whole pressure range.

The existence of such relation can be explained in the framework of indentation model, that uses applied force proportional to the square of contact. The accuracy of contact is controlled by high shear deformations in the near-contact zone. It is shown that the use of special packing schemes (rolling with rollers of different diameters) allows to promote shear deformation, and to increase the strength of the compacted materials.

**Keywords:** shear deformation, compacting pressure, mechanical properties, compacts, metallic powders

**Fig. 1.** Deformation strengthening of four-point bend tested titanium compacts of different porosity: 1, 1', 1'' – 10%; 2, 2', 2'' – 20%; 3, 3', 3'' – 30%; 4, 4', 4'' – 40%

**Fig. 2.** Breaking point of the powder titanium billets pressed with different loading that was evaluated by Brazil test (□) and by four-point bend test (◆)

**Fig. 3.** Compacting pressure dependence of green bond according to the data from: a – paper [7]: iron powder: 1 – fraction +025, 2 – fraction –025 + 016, 3 – fraction –025 + 016, 4 –

fraction  $-016 + 0063$ ;  $\delta$  – paper [6]:  $\blacklozenge$  –  $Ni_k$ ,  $\blacksquare$  –  $Ni_k + 40\% Ni_{sint}$ ,  $\blacktriangle$  –  $Ni_k + + 60\% Ni_{sint}$ ,  $\times$  –  $Ni_k + 80\% Ni_{sint}$ ,  $\ast$  –  $Cu_{el}$ ,  $\bullet$  –  $Ni_{el}$ ,  $+$  –  $Mo$ ,  $-$  –  $Cu_3P$ ,  $\text{—}$  –  $Fe_{red}$

**Fig. 4.** Specific compression force dependence of the modulus of elasticity ( $a$ ), yield limit ( $b$ ) and strength limit ( $c$ ) of the powder titanium billets: — – experiment; ---- – calculation with account of stress redistribution between the sample and the press die

**Fig. 5.** Porosity dependence of the specific mechanic properties of titanium compacts:  $\bullet$  – the modulus of elasticity,  $\blacksquare$  – yield limit,  $\blacktriangle$  – strength limit

**Fig. 6.** Strain  $\varepsilon$  of the indenter–material contact surface on the half-angle at the indenter top  $\gamma_1$

PACS: 81.40.-z, 61.46.w

В.С. Воропаев, К.О. Гогаев, Ю.Н. Подрезов, В.А. Назаренко

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА АСИММЕТРИЧНОЙ ПРОКАТКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОРОШКОВОГО ПРОКАТА

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

Статья поступила в редакцию 4 февраля 2013 года

*Проведен сравнительный анализ влияния схемы прокатки и температуры спекания на прочностные и пластические характеристики, что позволило определить оптимальные условия получения качественных полос и установить влияние температуры спекания на закономерности контактообразования в изделиях, изготовленных по разным технологиям прокатки. Схема асимметричной прокатки является, несомненно, перспективной для получения листов и полос из порошков.*

**Ключевые слова:** порошок, прокатка, качество контактов, модуль упругости

*Проведено порівняльний аналіз впливу схеми прокатки та температури спікання на міцність і пластичні характеристики, що дозволило визначити оптимальні умови одержання якісних смуг і встановити вплив температури спікання на закономірності контактоутворення у виробках, отриманих за різними технологіями прокатки. Схема асиметричної прокатки є, безсумнівно, перспективною для отримання листів і смуг з порошків.*

**Ключові слова:** порошок, прокатка, якість контактів, модуль пружності

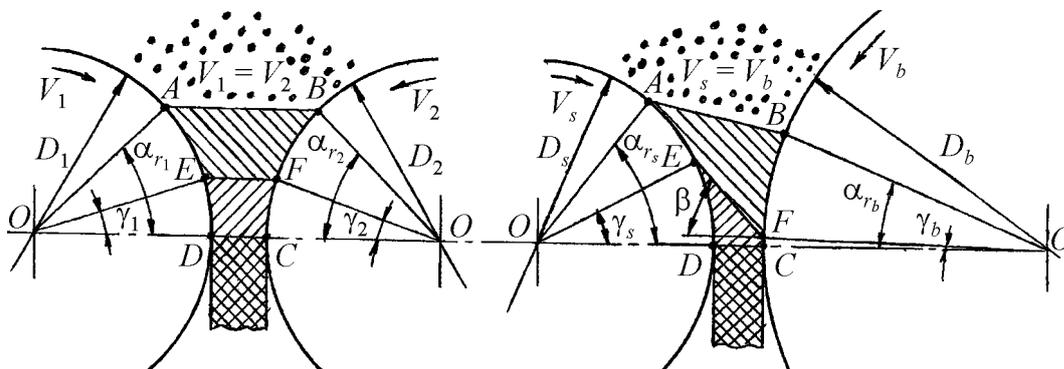
### Введение

В большинстве известных методов интенсивной пластической деформации (ИПД), таких как равноканальное угловое прессование, винтовая экструзия или торсионное кручение, особое внимание уделяется сдвиговым механизмам деформации. При этом процесс повторного нагружения, изменяющий схему деформирования, осуществляется только после полного снятия первичной нагрузки [1,2]. Варьируя направление деформирования и создавая в результате суперпозицию трансляционной и ротационной деформации, удается существенно диспергировать структуру и повысить параметры упрочнения деформированных заготовок. Однако микроструктура, возникшая при первичном нагружении, находится в релаксированном состоянии, а в формировании структуры на втором и последующих проходах участвует

лишь та небольшая часть дислокаций, которая сохранилась в кристалле после снятия нагрузки. Имеющиеся литературные данные [3,4] свидетельствуют о том, что совместное действие нескольких схем деформации позволяет получить оптимальную структуру в ходе одной технологической операции и более высокие свойства деформированного материала.

В работах [5–7] были продемонстрированы преимущества использования схем ИПД для создания полуфабрикатов и изделий порошкового генезиса. В этих работах для компактирования порошка была использована технология винтовой экструзии, разработанная в ДонФТИ НАН Украины Я.Е. Бейгельзимером с сотрудниками. Было показано, что использование этой схемы позволяет получить более плотные прессовки, обладающие повышенной прочностью в неспеченном состоянии.

В Институте проблем материаловедения НАН Украины на протяжении многих лет ведутся исследования в области разработки технологий прокатки порошков [8,9]. Интересным направлением решения этой проблемы в последние годы стали работы по изучению влияния технологических параметров асимметричной прокатки на структуру и свойства листов, полученных из порошков алюминия, железа и титана [10–12]. Преимущества асимметричной прокатки порошковых материалов иллюстрируются схемой, представленной на рис. 1.



**Рис. 1.** Очаг деформации при симметричной (а) и асимметричной (б) прокатке порошковых материалов: а:  $D_1 = D_2$ ,  $\alpha_{r_1} = \alpha_{r_2}$ ,  $\gamma_1 = \gamma_2$ ; б:  $D_b > D_s$ ,  $\alpha_{r_b} < \alpha_{r_s}$ ,  $\gamma_b < \gamma_s$ ;  $ABFE$  – зона отставания;  $EFCD$  – зона опережения

Благодаря существенным изменениям угловых параметров происходит поворот нейтрального сечения  $EF$  между зонами отставания и опережения на угол  $\beta$  к сечению  $ODCO$ . При таком повороте значительно активизируется сдвиговая деформация частиц порошка под давлением валков и уменьшаются растягивающие напряжения. Чем больше угол  $\beta$ , тем более активны сдвиговые деформационные процессы в очаге деформации. Направленные в противоположные стороны силы трения по дугам контакта  $ED$  и  $BF$  создают переднее и заднее натяжения и, кроме того, блокируя друг друга, уменьшают общее давление на валки.

В работе [12] с помощью точечных месдоз были измерены нормальные контактные напряжения в очаге деформации и угловые параметры. Расшифровка осциллограмм показала, что во всех случаях, независимо от прокатываемого порошкового материала, максимальное нормальное контактное усилие со стороны меньшего вала всегда больше, чем со стороны большего вала. Значение контактного напряжения при асимметричной прокатке намного меньше, чем при симметричной. Вследствие этого при сопоставимом зазоре между валами и плотности проката при асимметричной прокатке наблюдается заметное (почти в 2 раза) снижение усилия на валки. Это явление было надежно зафиксировано на порошках железа и титана [12].

Эксперименты показали, что асимметричная прокатка позволяет устранить основные виды брака, характерные для традиционной прокатки порошков: наличие трещин по ширине ленты и отклонения ленты от прямолинейных размеров (серповидность) [10–13]. Более того, благодаря наличию сдвиговой компоненты деформации уже на стадии низкотемпературной прокатки без дополнительного спекания удастся создать плотную заготовку и качественный механический контакт между порошинками [11,12]. Именно на этом моменте будет сосредоточено основное внимание в данной работе.

### Материалы и методика эксперимента

Методология анализа качества контакта в порошковых материалах конструкционного назначения сформулирована нами в работах [14–16]. Для проведения сравнительного анализа были определены коэффициенты, характеризующие качество электрического  $K_\lambda$ , механического  $K_E$ ,  $K_\sigma$  и физического  $K_e$  контактов, которые вычислялись по следующим формулам:

$$K_\lambda = \left[ (\lambda_{ms} - \lambda_{gr}) / (\lambda_{th} - \lambda_{gr}) \right] \times 100\%, \quad (1)$$

$$K_E = \left[ (E_{ms} - E_{gr}) / (E_{th} - E_{gr}) \right] \times 100\%, \quad (2)$$

$$K_{\sigma_{02}} = \left[ (s_{ms} - s_{gr}) / (s_{th} - s_{gr}) \right] \times 100\%, \quad (3)$$

$$K_{e_{fr}} = \left[ (e_{rms} - e_{rgr}) / (e_{rth} - e_{rgr}) \right] \times 100\%, \quad (4)$$

где  $\lambda$ ,  $\sigma$ ,  $e_{fr}$  – соответственно электропроводность, предел текучести и деформация до разрушения; индексы означают следующее: «th» – соответствующая величина рассчитана при наличии идеального контакта, «gr» – величина измерена на образце в неспеченном состоянии, «ms» – свойства образца измерены при заданных термомеханических условиях получения материала.

Для расчета коэффициентов необходимо исследовать комплекс механических свойств порошкового проката в сыром состоянии и после соответствующих режимов спекания. Качество контактов после различных режимов деформации изучали по методикам, описанным в работе [14].

Исследовали порошок титана марки ПТЭС-1, сформованный в стандартных условиях прокатки и в условиях прокатки со сдвигом, осуществляемой между валками разного диаметра. В первом случае порошок прокатывали на двухвалковом стане традиционным способом, когда валки одного диаметра вращаются с одной и той же скоростью, диаметр валков  $\varnothing = 195$  mm (симметричная прокатка). Во втором случае порошок прокатывали между валками разного диаметра:  $\varnothing_1 = 175$  mm и  $\varnothing_2 = 218$  mm (асимметричная прокатка). Оба эксперимента осуществляли в идентичных условиях: величину исходного зазора между валками подбирали одинаковой; скорость, степень и температуру деформации в обоих экспериментах подбирали сопоставимыми. В обоих экспериментах с помощью месдоз фиксировали общее усилие прокатки. Полученные прокатанные порошковые ленты исследовали в неспеченном состоянии, а также спекали в вакуумной печи СШВЛ-01 при температурах 800, 1000 и 1200°C. Пористость лент изучали методом гидростатического взвешивания.

Механические испытания проводили на универсальной компьютеризированной машине CERAMTEST SYSTEM с автоматической записью диаграммы нагружения. Образец для испытаний на четырехточечный изгиб представлял собой прямоугольную балку размерами  $2 \times 10 \times 45$  mm. Расстояние между дальними опорами составляло 40 mm, между центральными – 20 mm. Для прецизионного измерения деформации использовали емкостный датчик с чувствительностью по перемещению 0.2  $\mu\text{m}$ , который помещали на образец между центральными опорами. Программное обеспечение позволяло измерять модуль упругости материала с точностью 1% от абсолютного значения, а остаточную деформацию – с чувствительностью  $10^{-5}$ .

Методика исследования механических свойств неспеченных заготовок путем испытания на четырехточечный изгиб подробно описана в работе [12]. При изгибе определяли такие механические свойства: модуль Юнга  $E$ , предел пропорциональности  $\sigma_{0.01}$ , предел текучести  $\sigma_{0.2}$ , предел прочности  $\sigma_b$  и деформацию в момент разрушения  $e_{fr}$ . Спеченные образцы также испытывали на одноосное растяжение. В этом случае определяли предел текучести, предел прочности и деформацию в момент разрушения, которую рассчитывали по формуле:  $e_{fr} = \ln(S_{in}/S_{fin})$  (где  $S_{in}$  и  $S_{fin}$  – соответственно начальная и конечная площади поперечного сечения образца). Эксперименты выполняли не менее чем на трех образцах для каждого структурного состояния и каждой температуры спекания. Субструктуру материала анализировали с помощью трансмиссионного микроскопа 100СХ. Характер разрушения изучали на растровом микроскопе Superprob-723.

### Результаты экспериментов и их обсуждение

Сравнительный анализ влияния схемы прокатки и температуры спекания на прочностные и пластические характеристики позволяет определить оптимальные условия получения качественных полос и установить влияние температуры спекания на закономерности контактообразования в изделиях,

изготовленных по разным технологиям прокатки. Результаты исследований физико-механических свойств неспеченных лент и спеченных при температурах 800, 1000 и 1200°C в течение 1 h приведены в табл. 1.

Измерения плотности исходных прокатанных заготовок и полос, спеченных при разных температурах, свидетельствуют о том, что асимметричная прокатка при прочих равных условиях позволяет получить более плотный исходный прокат. В процессе спекания практически теоретическая плотность образцов, изготовленных асимметричной прокаткой, достигается при температуре спекания 1000°C. В то же время материал, полученный обычной прокаткой, сохраняет остаточную пористость даже после спекания при 1200°C.

Таблица 1

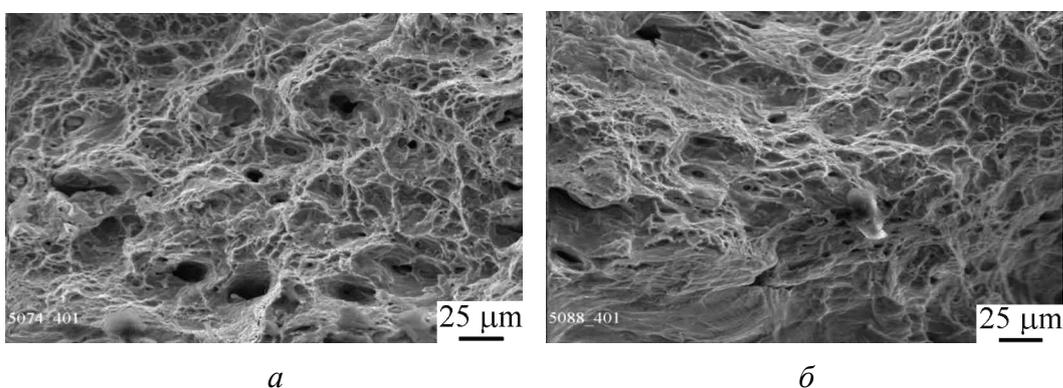
**Физико-механические свойства спеченных порошковых титановых полос**

Температура спекания, °С	Пористость, %	Модуль упругости $E$ , GPa	Предел упругости $\sigma_{001}$	Предел текучести $\sigma_{02}$	Максимальное напряжение $\sigma_v$	Относительное сужение $\Psi$ , %	Деформация	
							равномерная $\varepsilon_{fr}$ , %	до разрушения $e_{eq}$
МПа								
Симметричная прокатка								
Без спекания	8	4.5	8.8	12.8	12.9	–	–	0.0023
800	4	22.6	140	156	185	1.2	1.2	0.0012
1000	2	59	190	227	279	25	3.5	0.25
1200	2	84	285	321	371	37	7.1	0.44
Асимметричная прокатка								
Без спекания	5	44.2	109	–	116	–	–	0.0004
800	2	76.8	185.2	217	285	11,5	4,5	0.118
1000	0.5	100.1	254.2	275.2	361.2	58	21.2	0.85
1200	1	98.2	291	345	465	41.2	15.5	0.51

Обращает на себя внимание резкое увеличение прочностных свойств (модуля упругости  $E$ , предела упругости, измеренного при 0.01% деформации,  $\sigma_{001}$  и предела прочности  $\sigma_b$ ) в образцах, сформованных асимметричной прокаткой при комнатной температуре в сравнении с образцами, полученными симметричной прокаткой. Причина этого связана с сильным разогревом ленты при асимметричной прокатке вследствие сдвиговой деформации частиц под давлением.

После спекания при 800°C полосы, полученные симметричной прокаткой, демонстрируют повышение прочностных свойств (модуль упругости  $E = 22.6$  GPa, предел текучести  $\sigma_{02} = 156$  МПа) по сравнению с неспеченным материалом. После аналогичной обработки полосы, полученные асимметричной прокаткой, демонстрируют значительно более высокие свойства. Модуль упругости  $E$  достигает 76.8 GPa, что составляет примерно 75% от свойств компактного материала, предел текучести  $\sigma_{02} = 217$  МПа. Это свидетельствует о высокой степени совершенства механического контакта.

Спеченные при 1000°C полосы, полученные симметричной прокаткой, демонстрируют значительно более высокие свойства, чем аналогичные образцы, спеченные при 800°C. Модуль упругости возрастает до 59 GPa, предел текучести – до 227 МПа. Это свидетельствует о положительном влиянии температуры спекания на формирование механического контакта. В изломе появляются отдельные участки ямочного разрушения (рис. 2,б). Спекание при 1000°C полос, полученных асимметричной прокаткой, приводит к формированию практически совершенного механического и физического контактов. Модуль упругости достигает 100 GPa, предел текучести – 275 МПа, пластичность в момент разрушения составляет 0.85. Эти характеристики практически совпадают со свойствами образцов титана, полученных по традиционным технологиям.



**Рис. 2.** Поверхность разрушения полос титана, полученных: *а* – асимметричной прокаткой и спеканием при 1000°C, *б* – симметричной прокаткой и спеканием при 1200°C

Спекание полос, изготовленных симметричной прокаткой при температуре 1200°C, позволило получить хороший механический контакт, о чем свидетельствует достаточно высокий модуль упругости (84 GPa) и предел текучести (321 МПа), однако физический контакт в изготовленных полосах сформирован лишь частично. Деформация образцов в момент разрушения достигает значения  $e_{fr} = 0.44$ , тогда как у компактного титана традиционного производства эта величина составляет 0.9–1. Таким образом, повышение температуры спекания полос, полученных симметричной прокаткой, приводит к улучшению качества механического и физического контактов, однако даже при температуре 1200°C совершенный контакт сформировать не удается.

В табл. 2 представлены результаты расчетов значений коэффициентов, характеризующих качество механического и физического контактов, полученные по данным экспериментов с помощью формул (2)–(4). Теоретические значения механических свойств взяты, как у компактного титана технической чистоты традиционной технологии:  $E = 110$  GPa,  $\sigma_{02} = 340$  МПа,  $e_{fr} = 1$ . Значения для неспеченных заготовок охарактеризованы свойствами лент холоднокатаного проката стандартного производства (симметричная прокатка).

Таблица 2

**Влияние термообработки на коэффициенты, характеризующие качество контактов полос титана**

Температура спекания, °С	Пористость, %	Модуль упругости $E$ , GPa	Предел текучести $\sigma_{02}$ , МПа	Деформация до разрушения $e_{ff}$	$K_E$	$K_\sigma$	$K_e$
					%		
20 (неспеченный)	8	4.5	12.8	0.0023	0	0	0
800	4	22.6	156	0.0012	18	43	0
1000	2	59	227	0.25	52	72	25
1200	2	84	321	0.44	81	90	35
20	5	44.2	116	0.0004	38	32	0
800	2	76.8	217	0.118	73	65	10.2
1000	0.5	100.1	275.2	0.85	92	90	85
1200	1	98.2	345	0.51	91	100	50

В полном соответствии с законами контактообразования все коэффициенты, характеризующие качество контактов, увеличиваются с ростом температуры спекания. Сравнительный анализ коэффициентов показывает, что в заготовках, полученных асимметричной прокаткой, контакт формируется значительно быстрее. Представленные данные свидетельствуют о том, что в этом случае совершенный физический контакт формируется уже при 1000°С, тогда как при традиционной прокатке контакт не удастся сформировать даже при 1200°С. Об этом говорят и данные фрактографического анализа, из которых хорошо видно, что в первом случае сформирован излом со 100%-ным ямочным разрушением (рис. 2,а), а во втором – разрушение, смешанное с большим количеством неспеченных участков (рис. 2,б).

Причина резкого улучшения качества проката при асимметричной прокатке, по нашему мнению, связана не только (и не столько!) с большей плотностью заготовок, а и с лучшими условиями конструирования качественных контактов на стадии компактирования. Как видно из табл. 2, в лентах, полученных асимметричной прокаткой, механический контакт между порошинками почти наполовину формируется непосредственно в процессе деформации. По-видимому, сдвиговая деформация способствует своеобразной сварке трением между порошинками, вызывая к тому же дополнительный разогрев, который даже по измерениям на периферии оценивается величиной ~ 150°С. Естественно, непосредственно в районе контакта эта цифра заметно выше.

Таким образом, схема асимметричной прокатки является, несомненно, перспективной для получения листов и полос из порошков.

**Выводы**

1. Асимметричная прокатка при прочих равных условиях позволяет получить более плотный исходный прокат. В процессе спекания практически теоретическая плотность образцов, изготовленных асимметричной прокат-

кой, достигается при температуре спекания 1000°C. В то же время материал, полученный обычной прокаткой, сохраняет незначительную пористость даже после спекания при 1200°C.

2. Сдвиговая деформация при асимметричной прокатке улучшает способность порошинок титана формировать межчастичные контакты. Это позволяет значительно повысить механические свойства исходных титановых заготовок. Модуль упругости и прочность лент, полученных из титанового порошка асимметричной прокаткой, практически в 10 раз больше, чем при симметричной прокатке.

3. Структура контактных поверхностей, сформированных асимметричной прокаткой, значительно более совершенна, чем при традиционных схемах компактирования, и, как следствие, лучше подготовлена к формированию совершенного контакта при последующем спекании. При всех режимах спекания значения прочности и пластичности спеченных полос, полученных асимметричной прокаткой, оказываются существенно выше, чем у аналогичных образцов, полученных симметричной прокаткой.

4. Спекание при 1000°C полос, изготовленных асимметричной прокаткой, приводит к формированию практически совершенного механического и физического контактов. Характер разрушения внутрикристаллитный ямочный, что свидетельствует о полном подавлении межчастичного разрушения. Модуль упругости достигает 100 GPa, предел текучести – 320 МПа, пластичность в момент разрушения составляет 0.85. Эти характеристики практически совпадают со свойствами образцов титана, полученных по традиционным технологиям, включающим литье слитков и последующую их деформацию.

1. *V.M. Segal*, Mater. Sci. Eng. **A197**, 157 (2002).
2. *Y. Beygelzimer, V. Varyukhin, D. Orlov*, in: Proc. of the Second Int. Symp., Los Alamos Nat. Lab. Edition (2002), p. 234–238.
3. *Е.Г. Пашинская*, Физико-механические основы измельчения структуры при комбинированной пластической деформации, Вебер, Донецк (2009).
4. *Ю.Н. Подрезов, Н.Д. Рудык, В.И. Даниленко, Р.Ю. Кулагин, А.В. Решетов, Я.Е. Бейгельзимер*, ФТВД **19**, № 4, 101 (2009).
5. *Я.Е. Бейгельзимер, О.В. Михайлов, А.С. Сынков, М.Б. Штерн, Е. Олевский*, ФТВД **18**, № 1, 69 (2008).
6. *Я.Е. Бейгельзимер, О.В. Михайлов, А.С. Сынков, М.Б. Штерн*, ФТВД **18**, № 3, 92 (2008).
7. *Я.Е. Бейгельзимер, М.Б. Штерн, Т.А. Епифанцева, А.С. Сынков*, ФТВД **19**, № 3, 120 (2009).
8. *Г.А. Виноградов, В.П. Каташинский*, Теория листовой прокатки металлических порошков и гранул, Металлургия, Москва (1979).
9. *Г.А. Виноградов, Ю.Н. Семенов, О.А. Катрус, В.П. Каташинский*, Прокатка металлических порошков, Металлургия, Москва (1969).

10. Патент України на винахід № 77719, Спосіб одержання листів, смуг и стрічок з металевих порошків і гранул, Г.Я. Калуцький, К.О. Гогаєв, В.С. Воропаєв (2007).
11. Г.Я. Калуцький, К.А. Гогаєв, В.С. Воропаєв, В.В. Непомнящий, Порошковая металлургия № 3/4, 115 (2007).
12. Г.Я. Калуцький, К.А. Гогаєв, В.С. Воропаєв, Перспективы развития прокатки металлических порошков и гранул, Тематич. сб. научн. тр., ДГМА, Краматорск (2007), с. 508–512.
13. В.П. Каташинский, Г.А. Виноградов, Г.Я. Калуцький, Порошковая металлургия № 12, 28 (1975).
14. Ю.М. Подрезов, В.А. Назаренко, А.В. Вдовиченко, В.И. Даниленко, О.С. Коряк, Я.И. Евич, Порошковая металлургия № 3/4, 98 (2009).
15. Ю.М. Подрезов, В.А. Назаренко, А.В. Лантев, А.И. Толочин, В.И. Даниленко, Я.И. Евич, О.С. Коряк, Порошковая металлургия № 5/6, 60 (2009).
16. К.А. Гогаєв, В.А. Назаренко, В.С. Воропаєв, Ю.Н. Подрезов, Д.Г. Вербило, О.С. Коряк, И.Ю. Окунь, Порошковая металлургия № 11/12, 51 (2009).

*V.S. Voropaev, K.O. Gogaev, Yu.N. Podrezov, V.A. Nazarenko*

## INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF ASYMMETRICAL ROLLING PARAMETERS ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF POWDER ROLLING PRODUCTS

At the Institute of Materials Science of NASU, intensive research has been carried out in the field of technology development of powder rolling. A new recent trend is the work on the study of the effect of process parameters of asymmetric rolling on the structure and the properties of the sheets obtained from powders of aluminum, iron and titanium.

Asymmetric rolling is a processing between rollers of different diameter that are rotated at the same speed.

Experiments have shown that the asymmetric rolling eliminates the main kinds of rejections typical of traditional rolling of powders: cracks on the belt width and deviations from the linear tape sizes (camber). Moreover, due to the presence of shear strain components even at the stage of low-temperature rolling without additional sintering, a dense high-quality blank and good mechanical contact between the powder particles can be formed.

For the purpose of comparative analysis, we have identified factors that characterize the quality of the electrical, mechanical and physical contact ( $K_\lambda$ ,  $K_E$ ,  $K_e$ , respectively). To calculate the coefficients, a set of mechanical properties of a powder rolled in the raw state and after the corresponding sintering should be tested.

We investigated the titanium powder brand NTES-1 molded by rolling between the rolls of the same and different diameters.

Comparative analysis of the effect of the rolling scheme and the sintering temperature on the strength and plastic properties resulted in the following conclusions:

1. Shear deformation under asymmetric rolling improves the ability of titanium powder particles to form interparticle contacts that *ceteris paribus*, allows obtaining of denser initial rolled products.

2. Sintering at 1000°C forms almost perfect mechanical and physical contacts in strips obtained by asymmetric rolling. The modulus of elasticity is 100 GPa, the tensile strength

is 320 МПа. These characteristics are practically identical to the properties of titanium samples prepared by conventional techniques, including casting of ingots and their subsequent deformation.

**Keywords:** powder, rolling, quality of contact, elastic modulus

**Fig. 1.** The deformation in the symmetric (*a*) and asymmetric (*b*) rolling of powder materials: *a*:  $D_1 = D_2$ ,  $\alpha_{r_1} = \alpha_{r_2}$ ,  $\gamma_1 = \gamma_2$ ; *b*:  $D_b > D_s$ ,  $\alpha_{r_b} < \alpha_{r_s}$ ,  $\gamma_b < \gamma_s$ ; *ABFE* – backward slip zone; *EFCD* – forward slip zone

**Fig. 2.** The fracture surface of titanium bands received by: *a* – asymmetric rolling and sintering at 1000°C, *b* – symmetric rolling and sintering at 1200°C

PACS: 61.66.-f, 62.20.-x

Е.Г. Пашинская<sup>1</sup>, В.Н. Варюхин<sup>1</sup>, А.А. Максакова<sup>1</sup>, А.И. Максаков<sup>2</sup>,  
А.А. Толпа<sup>2</sup>, А.В. Макарова<sup>3</sup>

## ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ВОЛОЧЕНИЯ СО СДВИГОМ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ ПРОВОЛОКИ

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

<sup>2</sup>НПО «Доникс», г. Донецк

<sup>3</sup>Донецкий национальный университет  
ул. Университетская, 24, г. Донецк, 83001, Украина

Статья поступила в редакцию 23 января 2014 года

*Разработана технология волочения со сдвигом для повышения технологической пластичности низкоуглеродистых сталей без применения термической обработки. Такая технология обеспечивает падение прочности и рост относительного сужения, а также позволяет уменьшить пористость в проволоке малых диаметров.*

**Ключевые слова:** волочение, сдвиг, проволока, низкоуглеродистые стали, зерно феррита, коэффициент вытяжки

*Розроблено технологію волочіння зі зсувом для підвищення технологічної пластичності низьковуглецевих сталей без застосування термічної обробки. Така технологія забезпечує падіння міцності та зростання відносного звуження, а також дозволяє зменшити пористість у дроті малих діаметрів.*

**Ключові слова:** волочіння, зсув, дріт, низьковуглецеві сталі, зерно фериту, коефіцієнт витяжки

Для получения материалов с ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой используются различные методы интенсивной пластической деформации (ИПД) со сдвигом как в горячем, так и в холодном состоянии: равноканальное угловое прессование, винтовая экструзия, а также комбинации этих методов с последующей прокаткой, осадкой, волочением и др. Применение этих методов позволяет значительно повысить прочность материала при сохранении определенного запаса пластичности.

Однако указанные комбинации методов нельзя реализовать для волочильных производств, тогда как последние весьма заинтересованы в получении новых технологических и эксплуатационных характеристик в длинномерных проволочных изделиях [1,2]. Одним из ограничений при изготов-

лении проволоки с УМЗ-структурой является то, что объемы материалов, полученные с помощью вышеперечисленных методов ИПД, исчисляются десятками килограммов и тоннами, в то время как требуемая производительность волочильного производства составляет сотни тысяч тонн.

Решение проблемы для проволочных длинномерных изделий может заключаться в использовании волочения со сдвигом. Для катанки и проволоки повышение запаса пластичности предположительно позволит удешевить и упростить технологию производства за счет упразднения процесса промежуточного отжига.

В работах [1–9] описаны различные методы интенсивной пластической деформации для металлических длинномерных изделий различных конфигураций. Наибольший интерес для нас представляют работы [5,6,9].

Так, авторы [5] рассматривают применение знакопеременного изгиба на холоднотянутой арматуре без дополнительного нагрева. Основными преимуществами такого метода являются его непрерывность и возможность использовать для получения длинномерных изделий с повышенными механическими свойствами. В работе [6] описан способ пластического структурообразования материала длинномерных заготовок и представлено устройство для его реализации, основанное на знакопеременной деформации в пересекающихся каналах. Очаг деформации заготовки при этом образуется за счет смещения осей симметрии каналов с одноосным растяжением. Данный способ прерывный, позволяет изготавливать длинномерные изделия с конечной длиной порядка нескольких метров. Его преимуществом является формирование мелкозернистой структуры. Однако деформирующий блок конструктивно еще более сложный, чем в случае [5]. Оба способа [5,6] не позволяют изготавливать проволоку малых диаметров.

Способ получения УМЗ-структуры на длинномерных изделиях, основанный на волочении, описан в работе [9]. Главное его преимущество – непрерывность процесса и возможность применения для массового волочильного производства. Недостатком способа является трудоемкость процесса волочения, так как используется сложный технический узел, требующий при смене волок демонтажа и новой сборки.

Цель данной статьи – представить разработанную технологию волочения со сдвигом для повышения технологической пластичности низкоуглеродистых сталей без применения термической обработки. Такая технология должна обеспечивать определенные физико-механические свойства проволоки, а также быть дешевой, простой и надежной при эксплуатации.

### Методика эксперимента

Эксперимент был проведен на заготовке из стали Св-08Г2С (табл. 1). Волочение осуществляли на стане АЗТМ 7000/1 по разработанной (экспериментальной) технологии (со сдвиговыми волоками) и классической (со стандартными круглыми волоками). Маршруты волочения для обоих видов технологии приведены в табл. 2.

Таблица 1

Химический состав проволоки из стали Св-08Г2С, %

C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Cu	N
0.071	1.98	0.84	0.015	0.018	0.015	0.009	0.016	0.0055
Ti	As	B	Al	V	Mo	W	Co	
< 0.005	< 0.005	< 0.0005	0.005	0.006	< 0.01	0.024	0.01	

Таблица 2

Маршруты волочения проволоки, полученной по экспериментальной и классической технологиям

Технология	Диаметр волок, mm									
	6.15	5.4	5.2*	5.0	4.30	3.90	3.5	3.06	2.70	2.39
Классическая			5.30							

Примечание. \* – волокна со сдвигом

На полученных образцах диаметром от 6.15 до 3.90 mm измеряли механические свойства, в частности предел прочности и относительное сужение (рис. 1).

Микроструктуру отожженного и деформированных образцов изучали при увеличениях 100–1000 на приборе «Neophot-32» после многократной полировки и травления на границы зерен (состав травителя: 4% азотной кислоты, 97% спирта). Фотографирование осуществляли на оптическом микроскопе Axiovert 40 MAT. На образцах в поперечном и продольном направлениях

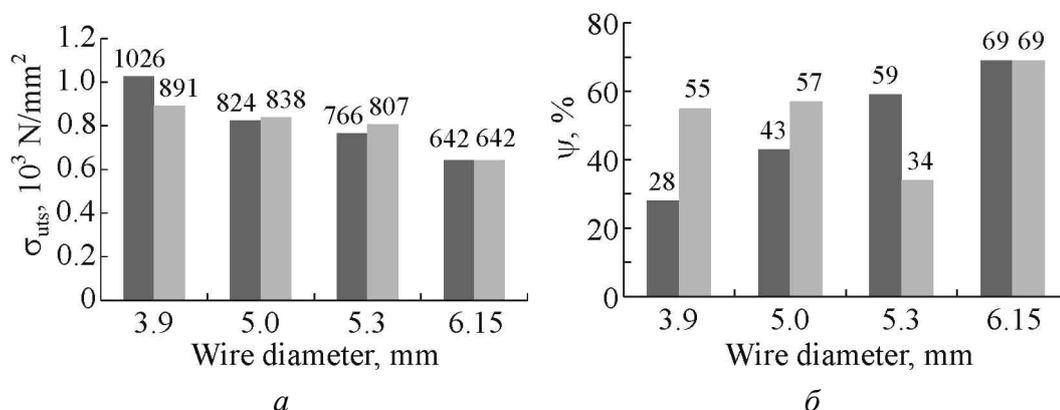


Рис. 1. Механические свойства проволоки из стали Св-08Г2С, полученной по классической (■) и экспериментальной (▨) технологиям: а – предел прочности  $\sigma_{\text{uts}}$ , б – относительное сужение  $\psi$

Таблица 3

Коэффициент вытяжки  $k$  для проволоки Св-08Г2С

Технология	$k$		
	Ø6.5	Ø5.0	Ø3.9
Экспериментальная	1	0.35	0.19
Классическая		0.21	0.10

проводили количественную оценку размеров зерен и их фрагментов. По каждой фотографии выполнено 100 измерений. Коэффициент вытяжки рассчитывали по формуле

$$k = D_1/D_2, \quad (1)$$

где  $D_1$ ,  $D_2$  – длина зерна соответственно по направлению вытяжки зерен и перпендикулярно ей в продольном сечении образца,  $\mu\text{m}$ .

Также осуществляли измерение твердости по Виккерсу HV (нагрузка 200 г) и микротвердости  $H_{\mu}$  (нагрузка 100 г). Погрешность измерений составляла  $\pm 5\%$ . Измерения плотности образцов проводили методом гидростатического взвешивания. Испытания на прочность выполняли на машине УММ-50 при температуре 293 К и скорости нагружения 10 mm/min согласно ГОСТу 25.601–80.

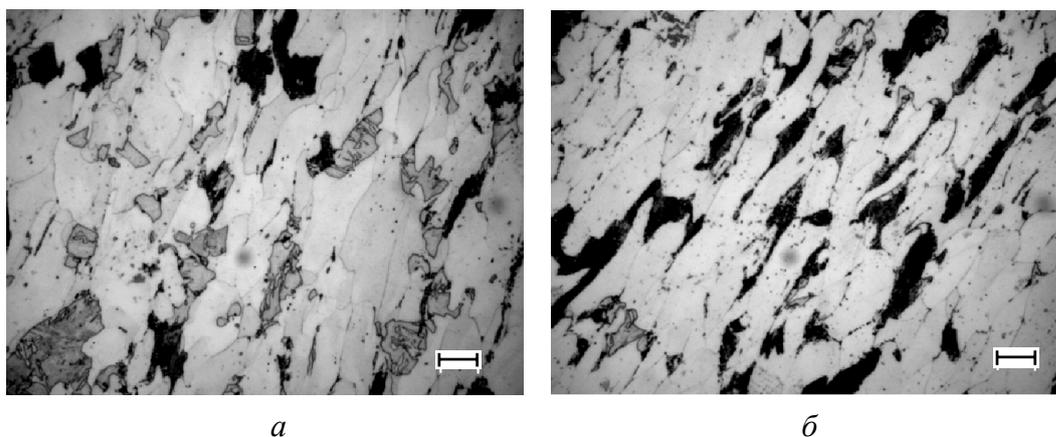
### Результаты эксперимента

Исследования показали, что с уменьшением диаметра образца при экспериментальной и классической технологиях предел прочности находится примерно на одном уровне (рис. 1,а), а относительное сужение при экспериментальной технологии остается на более высоком уровне по сравнению с классическим волочением (рис. 1,б).

Исходя из усредненных значений видно, что с уменьшением диаметра образца при классической технологии предел прочности повышается на  $380 \text{ N/mm}^2$ , при экспериментальной – на  $240 \text{ N/mm}^2$ .

При классической технологии существенно падает значение относительного сужения – с 69 до 28%, в то время как при экспериментальной технологии – с 69 до 55%.

Одним из отличительных признаков экспериментальной технологии является уменьшение структурной анизотропии на продольных образцах. Подтверждением этого служит увеличение коэффициента вытяжки (табл. 3). Фотографии микроструктур подтверждают полученные расчетные данные (рис. 2).



**Рис. 2.** Микроструктура образцов из проволоки Св-08Г2С  $\varnothing 5.0$ , полученной по экспериментальной (а) и классической (б) технологиям,  $\times 100$ . Масштаб  $\text{—}$  соответствует 10  $\mu\text{m}$

Анализ структур позволил увидеть следующие основные структурные особенности.

1. Травимость перлитных колоний при классической технологии выше, чем при экспериментальной, что связано с неравновесностью перлита после волочения. В продольном сечении анизотропия по сечению при классической технологии больше, чем при экспериментальной.

2. Установлено, что экспериментальная технология приводит к уменьшенной анизотропии зерен, а размеры зерна в целом уменьшаются с повышением степени деформации. Однако на некоторых этапах наблюдается поочередное уменьшение–увеличение размера зерна, что предположительно связано с развитием конкурирующих процессов фрагментации и динамической полигонизации. Например, в экспериментальных образцах  $\varnothing 5.2$  и  $\varnothing 5.0$  в поперечном сечении структура укрупняется: увеличивается зерно феррита и размер перлитных колоний по сравнению с образцом  $\varnothing 6.15$ . В экспериментальном образце в поперечном сечении структура более крупная в сравнении с образцом, полученным традиционной технологией. Структура последнего образца содержит большее количество перлитной фазы.

3. В поперечном сечении образцов  $\varnothing 3.9$ , полученных по классической технологии, формируется поверхностная зона порядка 200–300  $\mu\text{m}$ , которая отличается травимостью. При экспериментальной технологии этот эффект не выражен, металл однородный, зерно феррита крупнее, размер и количество перлита существенно меньше, чем при классической технологии.

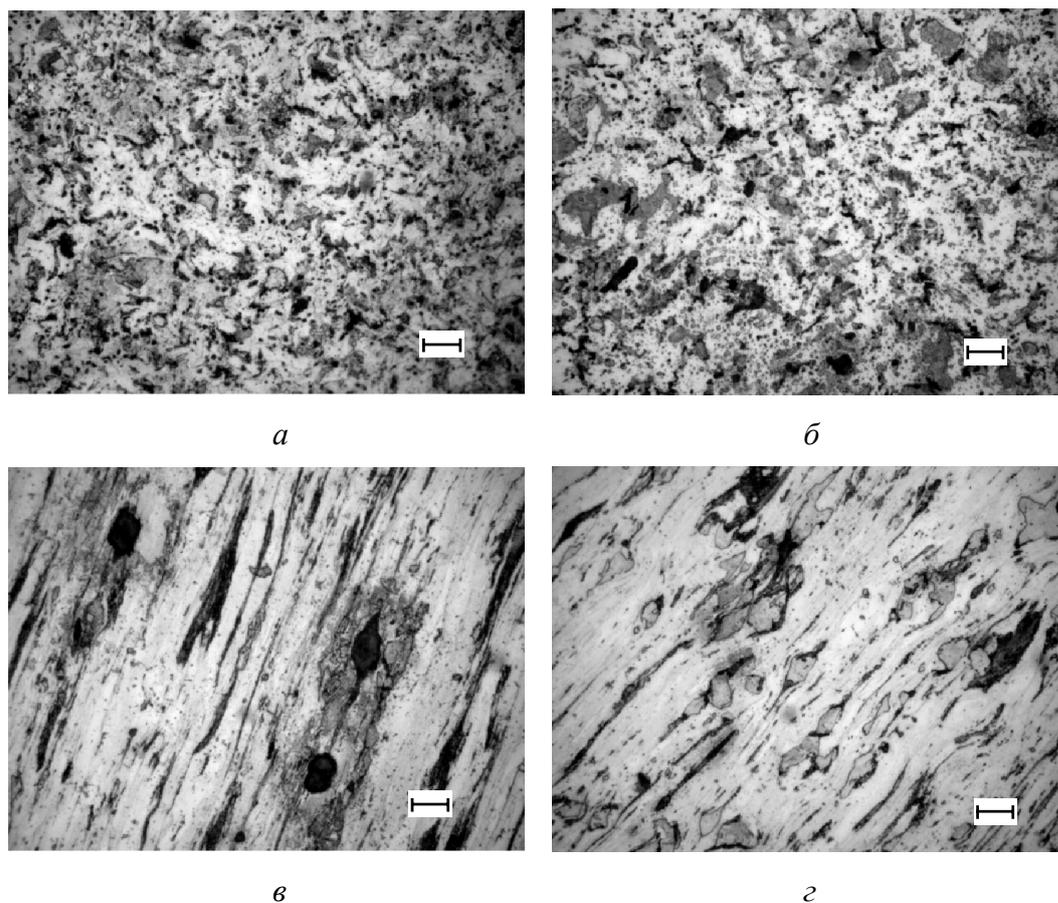
4. Образцы  $\varnothing 2.39$ , полученные по классической технологии, больше травятся, следовательно, степень неравновесности выше. В продольном сечении в «классических» образцах анизотропия выражена больше, зерно феррита мельче, чем в экспериментальных, колонии перлита вытянуты в полоски (рис. 3). В поперечном сечении наблюдается тот же эффект. Кроме того, при экспериментальном волочении наблюдается залечивание пор и микротрещин (сравнить рис. 3, в и г).

### Выводы

1. Применение экспериментальных волок позволяет улучшить механические свойства образцов при уменьшении диаметра при волочении: относительное сужение в проволоке снижается незначительно и остается на довольно высоком уровне по сравнению с классической технологией, где относительное сужение падает более чем в два раза.

2. Использование экспериментальной технологии позволяет варьировать размер ферритного зерна (то увеличивая, то уменьшая его) в сравнении с классической технологией, для которой повышение степени деформации приводит к однозначному уменьшению зерна.

3. Применение экспериментальной технологии позволяет залечивать поры на проволоке малых диаметров.



**Рис. 3.** Микроструктура центральной зоны образцов из проволоки Св-08Г2С Ø2.39, полученной по классической (а, в) и экспериментальной (б, г) технологиям: а, б – поперечное сечение, в, г – продольное,  $\times 100$ . Масштаб – как на рис. 2

4. Для предупреждения разогрева проволоки и волокни необходимо перейти к экспериментальному волочению через две экспериментальные волокни со сдвигом, но разделенные обычной волокой. Это приведет к повышению технологичности процесса и снижению усилий при волочении.

1. *Е.Г. Астафурова, Г.Г. Захарова, Е.В. Найденкин, Г.И. Рааб, П.Д. Одесский, С.В. Добаткин*, Письма о материалах **1**, вып. 4, 198 (2011).
2. *Е.Г. Астафурова, Г.Г. Захарова, Е.В. Найденкин, С.В. Добаткин, Г.И. Рааб*, ФММ **110**, 275 (2010).
3. *Н.Г. Колбасников, О.Г. Зотов, В.В. Дураничев*, Металлообработка № 4, 25 (2009).
4. *С.П. Яковлева, С.Н. Махарова*, Изв. Самарского научного центра Российской академии наук **12**, № 1(2), 589 (2010).
5. *Е.М. Киреев, М.Н. Шуляк, А.В. Столяров*, Сталь № 3, 56 (2009).
6. *Патент РФ № 2440865*, Способ пластического структурообразования материала длинномерных заготовок и устройство для его реализации, А.С. Матвеев, Р.А. Казаков, Ю.С. Шумкина, В.В. Курганский, Заявка № 2010121631/02, 27.05.2010.

7. *Е.Г. Астафурова, Г.Г. Захарова, Е.В. Найденкин, Г.И. Рааб, С.В. Добаткин*, Физическая мезомеханика **13**, № 4, 91 (2010).
8. *А.А. Закирова, Р.Г. Зарипова, В.И. Семенов*, Вестник УГАТУ, Машиностроение, материаловедение и термическая обработка металлов **11**, № 2 (29), 123 (2008).
9. *Патент РФ № 2347633*, Способ получения ультрамелкозернистых полуфабрикатов волочением со сдвигом, Г.И. Рааб, А.Г. Рааб, Заявка № 2007141899/02, 12.11.2007.

*Е.Н. Pashinskaya, V.N. Varyukhin, A.A. Maksakova, A.I. Maksakov, A.A. Tolpa, A.V. Makarova*

## THE EFFECT OF THE TECHNOLOGY OF DRAWING WITH SHEAR ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE LOW-CARBON WIRE

The technology of drawing with shear is developed. It allows increasing technological plasticity of low carbon steel without heat treatment.

It is found that the use of experimental technology can improve mechanical properties of wire samples with the diameter reduced during drawing: the relative reduction of the wire decreases slightly and remains at high level compared with the classical technology, where the relative reduction in the course of drawing drops more than twice.

It is shown that the use of experimental technology allows varying the size of a ferrite grain (increase or decrease) compared with the classical technology, where increasing of deformation degree results in grain reduction. Furthermore, the experimental technology allows reducing the number of pores in a wire of small diameter.

To prevent heating of the wire and the drawing dies, it is proposed to use experimental drawing through two experimental dies with shear separated by an ordinary die. As a result, the workability of the process will be enhanced and the efforts of drawing will be reduced.

**Keywords:** drawing, shift, wire, low carbon steel, ferrite grains, the reduction ratio, reducing porosity

**Fig. 1.** Mechanical properties of the Sv-08G2S steel wire obtained by the traditional technology (■) and the experimental one (▣):  $a$  – yield strength  $\sigma_{\text{uts}}$ ,  $b$  – relative reduction  $\psi$

**Fig. 2.** Microstructure of the samples of the Sv-08G2S wire  $\varnothing 5.0$  obtained by the experimental technology ( $a$ ) and the traditional one ( $b$ ),  $\times 100$ . The scale  $\text{—}$  is 10  $\mu\text{m}$

**Fig. 3.** Microstructure of the central zone of the samples of the Sv-08G2S wire  $\varnothing 2.39$  obtained by the traditional technology ( $a, b$ ) and the experimental one ( $b, c$ ):  $a, b$  – cross-section,  $b, c$  – longitudinal section,  $\times 100$ . The scale is as at Fig. 2

PACS: 36.40.-c, 36.40.Vz, 42.50.Gy

Е.И. Шемченко<sup>1</sup>, В.В. Свиридов<sup>2</sup>, Н.А. Радкевич<sup>2</sup>

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ НОРМАЛЬНОГО ОТРАЖЕНИЯ И БРЮСТЕРОВСКОЕ ОТРАЖЕНИЕ ОТ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПЛЕНОК НИТРИДА УГЛЕРОДА $CN_x$ И $CN_x:Eu_y$

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

<sup>2</sup>Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко  
ул. Оборонная, 2, г. Луганск, 91011, Украина

Статья поступила в редакцию 7 сентября 2012 года

*Методами спектrophотометрии нормального отражения исследованы алмазоподобные углеродные пленки  $CN_x$  и  $CN_x:Eu_y$ . Образцы получены методом ионно-плазменного сораспыления композитной углеродной мишени на установке ВУП-5М магнетроном постоянного тока. Измерения отражательной способности поверхности пленок при нормальном падении зондирующего луча и брестеровского отражения показали, что пленки являются оптически неоднородными по площади и глубине. Наличие ионов европия изменяет характер отражательной способности и приводит к уменьшению значения угла Брюстера.*

**Ключевые слова:** европий, угол Брюстера, углеродная пленка

*Методами спектrophотометрії нормального відображення досліджено алмазоподібні вуглецеві плівки  $CN_x$  і  $CN_x:Eu_y$ . Зразки отримано методом іонно-плазмового сорозпилення композитної вуглецевої мішені на установці ВУП-5М магнетроном постійного струму. Вимірювання відбивної здатності поверхні плівок при нормальному падінні зондуєчого променя й брестеровське відображення показали, що плівки є оптично неоднорідними за площею й глибиною. Наявність іонів европію змінює характер відбивної здатності й призводить до зменшення значення кута Брюстера.*

**Ключові слова:** европій, кут Брюстера, вуглецева плівка

### Введение

Не ослабевает интерес к применению материалов на основе соединений лантанидов в различных областях науки и техники. Задачи, связанные с поиском способов оптимизации сочетания оптических, механических и других свойств соединений лантанидов, относятся к фундаментальной проблеме материаловедения по созданию новых материалов и, несмотря на большое количество предлагаемых решений, до сих пор не получено соединений с удовлетворительным сочетанием технических и оптических характеристик.

Интенсивно развиваются исследования люминофоров, активированных редкоземельными элементами, лазерных материалов, светотрансформирующих веществ и материалов для различных физических датчиков. Свойства алмазоподобных углеродных пленок, естественно образом связанные с разнообразием аллотропных форм углерода, позволяют использовать их как перспективную матрицу для внедрения соединений лантанидов [1–3]. Люминесцирующие пленки на их основе сочетают механические и полупроводниковые свойства, присущие алмазоподобным материалам, и оптические свойства, характерные для соединений лантанидов. При этом оптические свойства алмазоподобных углеродных пленок тесно связаны с их структурой и топологией поверхности. Вследствие этого актуальны исследования структуры поверхности пленок оптическими методами [4–6].

Цель настоящей работы – сравнительные исследования методами спектрофотометрии нормального отражения алмазоподобных углеродных пленок, выращенных в атмосфере азота, и тех же пленок, легированных оксидом европия.

### 1. Методика получения образцов

Алмазоподобные пленки  $CN_x$  и  $CN_x:Eu_y$  получены на вакуумной установке ВУП-5М методом ионно-плазменного сораспыления комбинированной углерод-металлооксидной мишени в азотной атмосфере.

Был применен планарный магнетрон постоянного тока с индукционной стабилизацией плазмы. В качестве мишени использовали графит, на котором располагали примесь в виде порошкообразного оксида европия.

При изготовлении и полировке поверхности углеродной мишени применяли различные абразивные материалы, которые насыщали поверхностные слои мишени полировочным материалом. Чтобы эти загрязнения не попадали в образец, углеродную мишень стравливали тлеющим разрядом для удаления загрязненных поверхностных слоев.

Примесь в виде порошкообразного оксида европия также проходила предварительную обработку. Для удаления абсорбированной воды примесь отжигали при температуре не менее  $900^\circ C$  в вакууме не хуже  $1.7 \cdot 10^{-6}$  mm Hg в течение 4 h. В результате из 10 молекул абсорбированной воды оставалось 4, что контролировалось методами рентгеноструктурного анализа.

В качестве подложки использовали пластины из кварца марки КУ-1, обработанные не хуже 14-го класса чистоты обработки поверхности с волнистостью не более 2 интерференционных колец. Кварцевые пластины были расположены относительно магнетрона постоянного тока строго одинаково для сохранения неизменных условий роста пленок.

Одна из сторон пластин была частично заматирована с неоптимизированной шероховатостью, но так, что диаграмма направленности рассеянного отраженного света на базе в 50 см оптической установки [8,9] не подсвечивала образец.

Перед помещением на электрически изолированный держатель подложки проходили двухступенчатую очистку в химически чистых этиловом, изопропиловом спиртах и парах изопропилового спирта. Финальную очистку

поверхности подложки непосредственно перед процессом выращивания пленки осуществляли азотной плазмой тлеющего разряда.

Пленки выращивали при стабильном токе магнетрона 40 мА и напряжении разряда 350 В в 100%-ной атмосфере азота при температуре подложки не более 40°C.

Общий вид образцов подложка–пленка (кварцевая пластина–углеродная пленка) представлен на рис. 1. Часть поверхностей подложек, которые в процессе напыления были экранированы, оставались без напыленного слоя. Температуру подложек дополнительно не повышали.

## 2. Отражательная способность образцов

Установка для оптических исследований [8] позволяет проводить сканирование по поверхности изучаемого объекта. Поэтому поверхность образцов с помощью препаратоводителя блока сканирования была условно топографирована.

### 2.1. Спектрофотометрические измерения нормального падения зондирующего луча при сканировании по поверхности образцов $\text{SiO}_2\text{-CN}_x$ и $\text{SiO}_2\text{-CN}_x\text{:Eu}_y$

При детектировании отраженного сигнала применена CMOS-матрица [9]. Серии цифровых фотографий поддаются пикселизации, что увеличивает разрешающую способность прибора. Разрешающая способность оказалась такой, что каждый пиксель цифровой фотографии нес информацию о поверхности образца размером  $10 \times 10 \mu\text{m}$ , что было определено с помощью стандартного объектного микрометра.

Для исследования систем выбран шаг сканирования по поверхности образца 2 мм и шаг сканирования по длинам волн 5 нм.

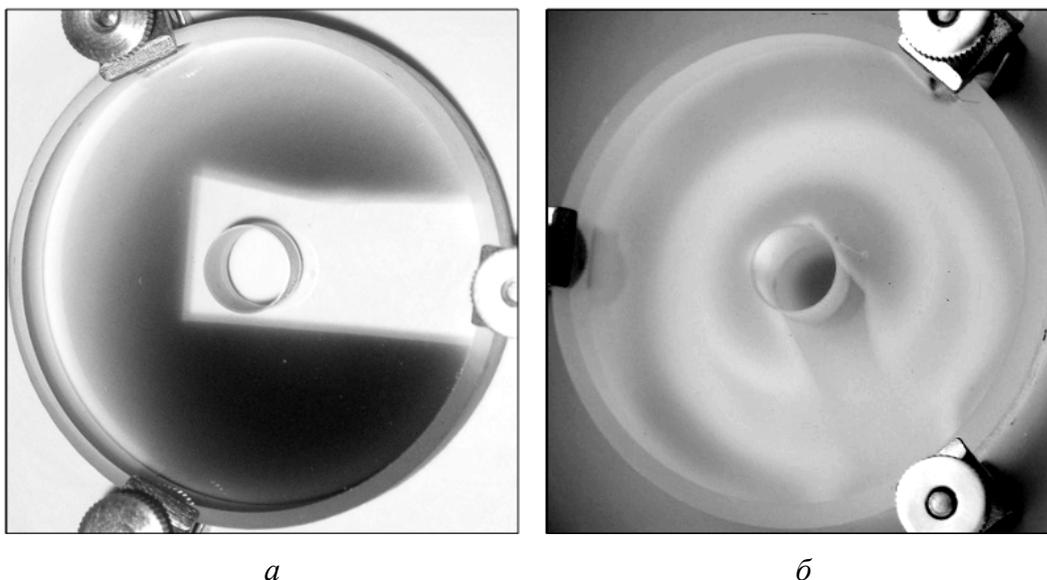
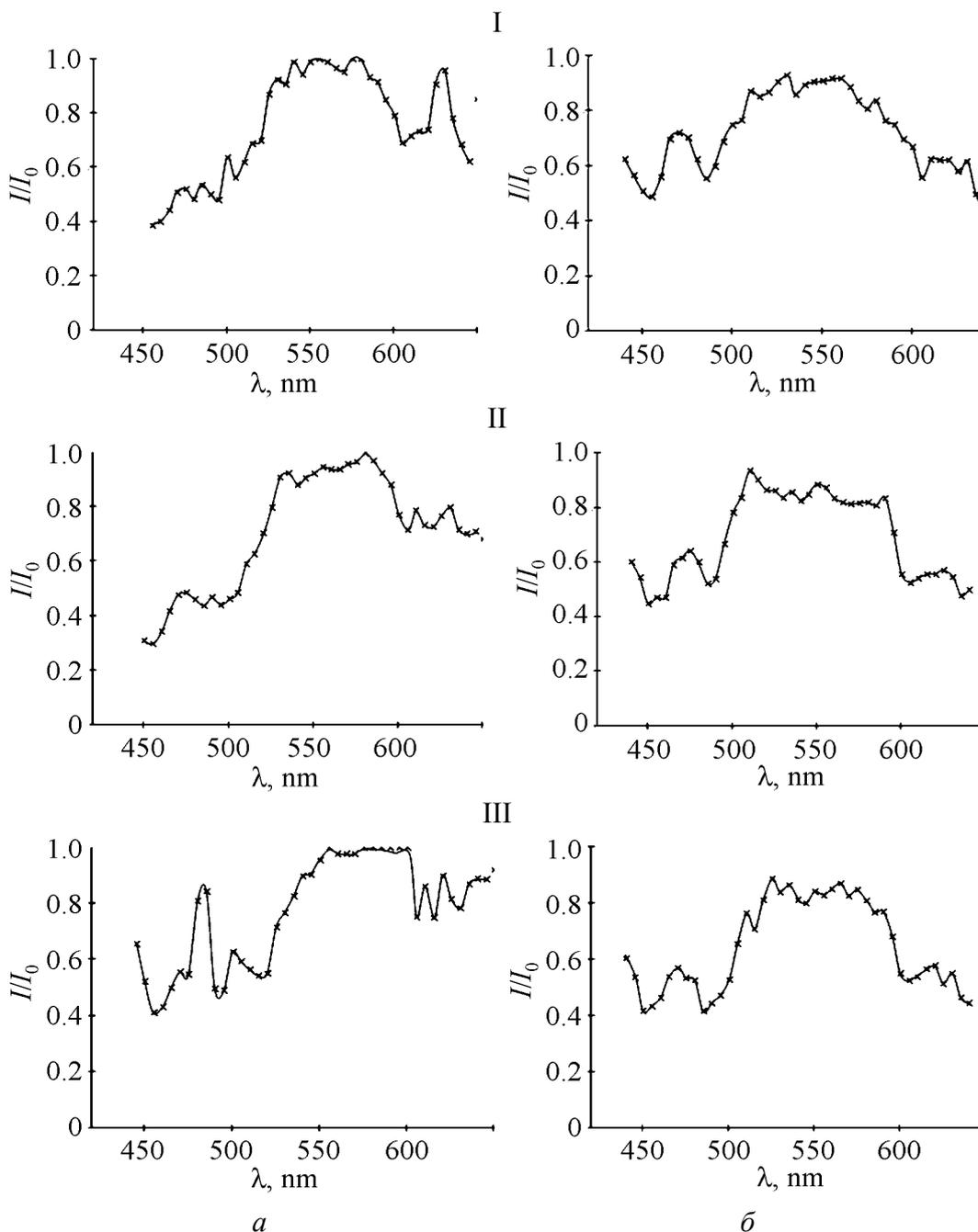


Рис. 1. Внешний вид образцов подложка–пленка (кварцевая пластина–углеродная пленка): *a* –  $\text{SiO}_2\text{-CN}_x$ , *б* –  $\text{SiO}_2\text{-CN}_x\text{:Eu}_y$

После математической обработки соответствующих цифровых фотографий получена серия зависимостей отношения  $I/I_0$  (где  $I_0$  и  $I$  – интенсивность зондирующего луча исходная и отраженная соответственно) от длины волны. Все зависимости были получены в диапазоне длин волн 450–650 nm. Из множества проанализированных данных на рис. 2 приведены 3 пары зависимостей.



**Рис. 2.** Экспериментальные зависимости отражательной способности поверхности образцов  $\text{SiO}_2\text{-CN}_x$  (а) и  $\text{SiO}_2\text{-CN}_x\text{:Eu}_y$  (б) от длины волны для выбранного участка с условными координатами 76–02 (I), 78–02 (II), 80–02 (III). Размер отражающей поверхности  $10 \times 10 \mu\text{m}$

Для всей серии экспериментальных зависимостей общими являются единая подложка и условия напыления, а различными – расположение участка с условными координатами относительно элементов напылительной установки и обнаруженная неоднородность слоев образцов  $\text{SiO}_2\text{-CN}_x$  и  $\text{SiO}_2\text{-CN}_x\text{:Eu}_y$  по площади и глубине.

Спектрофотометрический метод позволяет определить толщину и оптические постоянные пленки по экспериментально измеренным спектральным коэффициентам отражения  $\rho(\lambda)$  или пропускания  $\tau(\lambda)$  системы пленка–подложка. В случае прозрачной пленки на прозрачной подложке последнюю изготавливают или клиновидной с углом  $\theta = 3\text{--}5^\circ$ , или заматированной, что позволяет исключить влияние нерабочей поверхности. Формула для коэффициента отражения системы пленка–поверхность подложки при нормальном зондировании, полученная с учетом многолучевой интерференции в пленке, имеет следующий вид:

$$\rho(\lambda) = \frac{r_{12}^2 + r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos\left(\frac{4\pi}{\lambda} n_2 d_2\right)}{1 + r_{12}^2 r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos\left(\frac{4\pi}{\lambda} n_2 d_2\right)}, \quad (1)$$

где  $r_{12}$ ,  $r_{23}$  – амплитудные коэффициенты отражения границ раздела воздух–пленка и пленка–подложка. Графики, соответствующие формуле (1) при  $n_2 > n_3$  и  $n_2 < n_3$ , приведены на рис. 3.

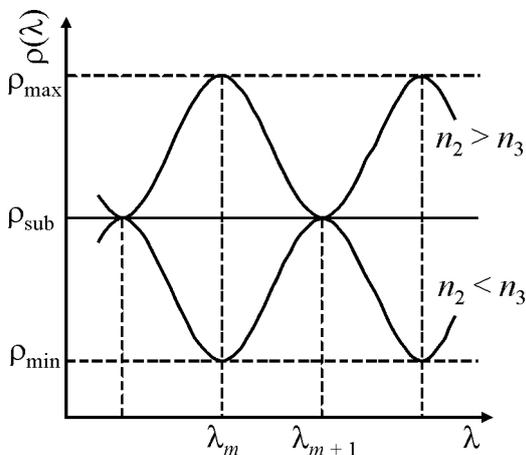


Рис. 3. Теоретическая зависимость спектрального коэффициента отражения при нормальном падении зондирующего луча

Измеряя длины волн  $\lambda_m$  и  $\lambda_{m+1}$ , соответствующие двум экстремумам  $\rho(\lambda)$ , и значение экстремума  $\rho_m$ , можно определить параметры прозрачного слоя по следующим формулам:

$$n_2 = \sqrt{n_1 n_3 \frac{1 + \sqrt{\rho_m}}{1 - \sqrt{\rho_m}}}, \quad d_2 = \frac{\lambda_m \lambda_{m+1}}{4n_2 (\lambda_{m+1} - \lambda_m)}, \quad (2)$$

где  $\rho_m = \rho_{\min}$  при  $n_2 < n_3$ ;  $\rho_m = \rho_{\max}$  при  $n_2 > n_3$ .

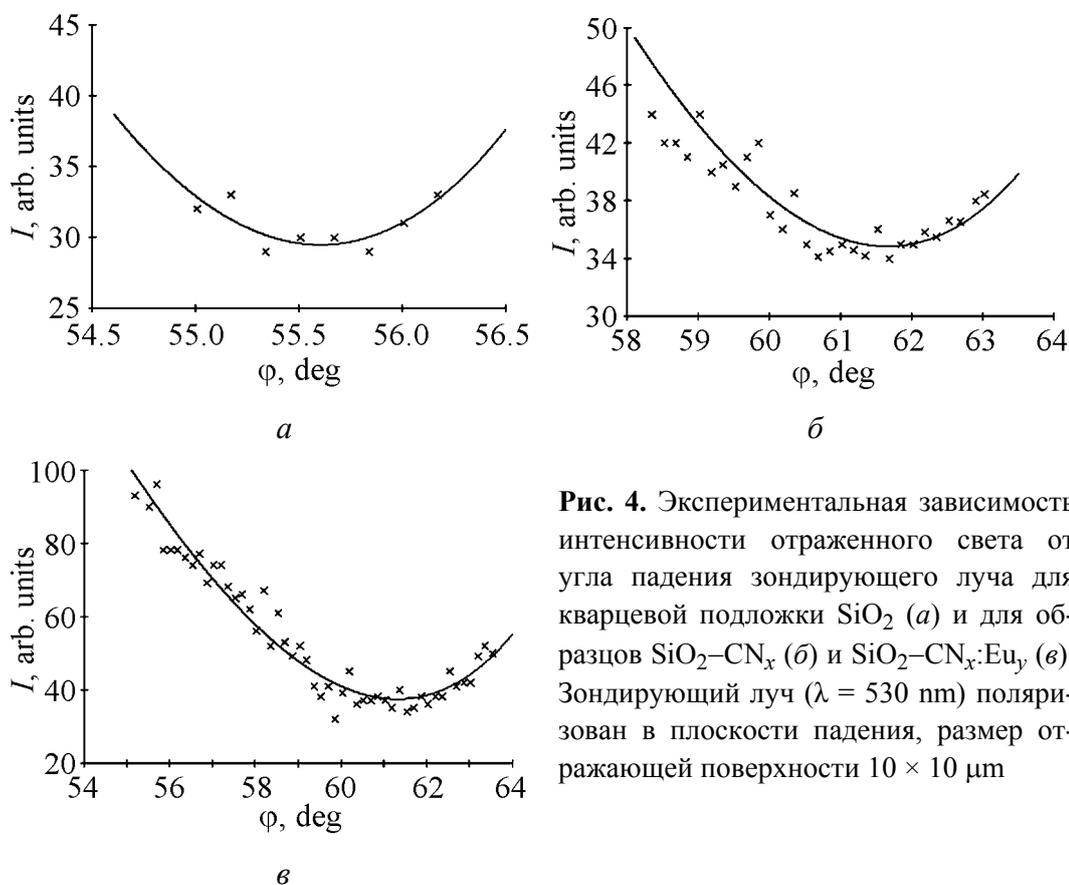
В спектрофотометрических измерениях оптическая толщина слоев должна быть не менее  $\lambda_1/4$ , где  $\lambda_1$  – длина волны первого экстремума.

Такая модельная зависимость спектрального коэффициента отражения должна выполняться для каждого элемента цифровой фотографии, который несет информацию об оптических параметрах физически малой поверхности образца.

В действительности этого может и не быть вследствие неоднородности пленки. Последнее обстоятельство дает возможность судить о величине и характере неоднородности по спектрофотометрическим кривым коэффициентов отражения. Экспериментальные зависимости, приведенные на рис. 2, показывают значительные отклонения от модельных, представленных на рис. 3. Расхождения такого характера являются следствием неоднородностей оптических параметров  $n$ ,  $k$ ,  $d$ .

### 2.2. Брюстеровское отражение

Для выяснения влияния напылительной установки на поверхность подложки из кварца марки КУ-1 получена зависимость интенсивности отраженного света от угла падения зондирующего луча (кривая Брюстера). Длина волны зондирующего луча  $\lambda$  выбрана по результатам спектрофотометрии нормального отражения и составила 530 nm (рис. 4).



**Рис. 4.** Экспериментальная зависимость интенсивности отраженного света от угла падения зондирующего луча для кварцевой подложки  $\text{SiO}_2$  (а) и для образцов  $\text{SiO}_2\text{-CN}_x$  (б) и  $\text{SiO}_2\text{-CN}_x\text{:Eu}_y$  (в). Зондирующий луч ( $\lambda = 530 \text{ nm}$ ) поляризован в плоскости падения, размер отражающей поверхности  $10 \times 10 \mu\text{m}$

Угол наименьшей интенсивности (угол Брюстера)  $\varphi = 55.61^\circ$ . Показатель преломления, вычисленный как тангенс этого угла, составил 1.461, что согласуется с дисперсионной кривой кварца.

Для получения зависимостей интенсивности отраженного света от угла падения зондирующего луча  $I = f(\varphi)$  анализируемые точки падения выбраны вблизи указанных ранее.

Угол падения зондирующего луча измеряли гониометром, имеющим предел допускаемой погрешности при измерении угла одним приемом  $\pm 2.4241 \cdot 10^{-5}$  rad при цене деления нониуса  $\pm 4.8481 \cdot 10^{-6}$  rad. Отраженный сигнал детектировался CMOS-матрицей [9].

Для образца  $\text{SiO}_2\text{-CN}_x$   $\varphi = 61.65^\circ$  (рис. 4,б), а для образца  $\text{SiO}_2\text{-CN}_x\text{:Eu}_y$   $\varphi = 61.29^\circ$  (рис. 4,в).

Полученные численные результаты сведены в таблицу.

Таблица

Образец	Угол Брюстера $\varphi$ , deg	$\text{tg}\varphi$	Минимум интенсивности, rel. units
Поверхность подложки до напыления [8]	55.57	1.459	2
Поверхность подложки после напыления	55.61	1.461	29
Образец $\text{SiO}_2\text{-CN}_x$	61.65	–	35
Образец $\text{SiO}_2\text{-CN}_x\text{:Eu}_y$	61.29	–	39

Минимальное отклонение от формул Френеля показывает брюстеровская кривая, полученная для подложки до напыления. Это подтверждает качество обработки ее поверхности.

Как указывалось выше, нами намеренно закрывались экраном участки образцов. Для этих участков (без слоев  $\text{CN}_x$  и  $\text{CN}_x\text{:Eu}_y$ ) закон Брюстера нарушен в большей мере. После напыления наблюдается увеличение минимума отражения от 2 до 29 rel. units. Это показывает, что подложка значительнее, чем ожидалось, деполяризует зондирующий луч. При этом угол Брюстера меняется мало (т.е. в эксперименте экран надежно закрывал подложку от напыляемых материалов  $\text{CN}_x$  и  $\text{CN}_x\text{:Eu}_y$ ).

Образцы  $\text{SiO}_2\text{-CN}_x$  и  $\text{SiO}_2\text{-CN}_x\text{:Eu}_y$  еще в большей степени деполяризуют зондирующий луч. При этом угол Брюстера также меняется значительно. Этот факт и несоответствие модельным представлениям зависимостей отражательной способности от длины волны (см. рис. 2 и 3) указывают на появление поглощения и диффузной составляющей отражения.

### Выводы

1. Алмазоподобные углеродные пленки  $\text{CN}_x$  и  $\text{CN}_x\text{:Eu}_y$  на поверхности кварца марки КУ-1 формируются не как интерференционные слои. Вид

спектрофотометрических зависимостей нормального отражения указывает на механизм отражения от неоднородных поверхностей.

2. Кривая нормального отражения является структурированной и не подчиняется теории интерференции в однородных слоях, т.е. слои неоднородны. Это указывает на необходимость дополнительных исследований по оптимизации условий напыления.

3. Легирование европием приводит к увеличению значений минимумов брюстеровских кривых от 35 rel. units для образца  $\text{SiO}_2\text{-CN}_x$  до 39 rel. units для образца  $\text{SiO}_2\text{-CN}_x\text{:Eu}_y$ , а также к уменьшению значения угла Брюстера соответственно от 61.65 до 61.29°. Это указывает на то, что легирование европием приводит к еще большей неоднородности структуры углеродных пленок по сравнению с нелегированными.

1. В.Н. Варюхин, Т.А. Дьяченко, В.Д. Окунев, Н.Н. Пафомов, А.Л. Плехов, Е.И. Шемченко, Письма в ЖТФ **31**, № 6, 1 (2005).
2. В.И. Иванов-Омский, С.Г. Ястребов, А.О. Голубок, С.А. Масалов, В.В. Розанов, Письма в ЖТФ **24**, № 20, 28 (1998).
3. Э.А. Сморгонская, Т.К. Звонарева, Е.И. Иванова, И.И. Новак, В.И. Иванов-Олемский, ФТТ **45**, 1579 (2003).
4. I. Hu, P. Yang, C.M. Lieber, Phys. Rev. **B57**, 3185 (1998).
5. D. Li, Y. Chung, M.J. Wong, Appl. Phys. **74**, 219 (1993).
6. H. Sjostrom, S. Stafstrom, Phys. Rev. Lett. **49**, 1336 (1994).
7. В.Д. Окунев, З.А. Самойленко, Письма в ЖЭТФ **43**, № 1, 24 (1986).
8. В.В. Свиридов, Н.А. Радкевич И.В. Жихарев, ФТВД **16**, № 2, 43 (2006).
9. В.В. Свиридов, Н.А. Радкевич, С.П. Романченко, Вісник СХУ № 6(100), 151 (2006).

*E.I. Shemchenko, V.V. Sviridov, N.A. Radkevich*

## SPECTROPHOTOMETRY OF NORMAL REFLECTION AND BREWSTER REFLECTION FROM DIAMOND-LIKE FILMS OF THE $\text{CN}_x$ AND $\text{CN}_x\text{:Eu}_y$ CARBON NITRIDE

The problems associated with the search for optimization methods for optical properties of lanthanide compounds in various matrices are related to a fundamental problem of material science that is creation of new materials. Despite a large number of proposed solutions, the problems have not yet been solved.

Being naturally associated with a variety of allotropic forms of carbon, properties of diamond-like carbon films allow the use as a promising template for penetration of lanthanide compounds. Thus, optical properties of diamond-like carbon films are closely related to their structure and topology of the surface.

The present work is aimed at comparative studies by normal reflection spectrophotometry DLC of the diamond-like carbon films grown in nitrogen atmosphere and the films doped by europium oxide.

Diamond-like films of  $CN_x$  and  $CN_x:Eu_y$ , combined on the area, were obtained with the use of the vacuum system VUP-5M by ion plasma planar DC magnetron co-sputtering of carbon-metal oxide target in nitrogen atmosphere.

The substrate was the quartz plate KU-1 treated no worse than 14th grade of surface finish and no more than two interference rings in undulation. In part, one of the sides of the plates was delustered with non-optimized surface roughness, but so that the radiation pattern of the scattered light reflected on the basis of 50 cm of optical installation did not illuminate the sample.

For the detection of the reflected signal, in the course of spectrophotometric measurements of normal incidence of the probe beam, when scanning surfaces of the quartz  $SiO_2-CN_x$  and  $SiO_2-CN_x:Eu_y$  systems, CMOS sensor was applied. The series of digital photos allow pixelation that increases the resolution of the device. The resolving power provided a pixel of the digital photography to carry information about the surface of  $10 \times 10 \mu m$  in size. The scan step on the surface was of 2 mm and the scan step of the wavelength was of 5 nm.

After mathematical treatment of the corresponding digital photographs, a series of wavelength dependences of  $I/I_0$  ratio was obtained, where  $I_0$  and  $I$  are the initial and reflected intensities of the probe beam, respectively. All dependences were calculated within the wavelength range of 450–650 nm.

To ascertain the effect of the sputtering plant on the substrate surface, the dependence of intensity of reflected light on the probe beam angle of incidence (Brewster curve) was established.

According to the results of measurements, it was found that the diamond-like carbon  $CN_x$  and  $CN_x:Eu_y$  films on the surface of quartz KU-1 are not formed as interference layers. Spectrophotometric dependences of normal reflection are indicative of the mechanism of reflection from heterogeneous surfaces. The curve of the normal reflection is structured, being not subjected to the theory of interference in homogeneous layers. Europium doping increases the values of Brewster minimums of the curves from 35 relative units in the  $SiO_2-CN_x$  system up to 39 relative units in the  $SiO_2-CN_x:Eu_y$  system and also reduces the value of the Brewster angle from  $61.65$  to  $61.29^\circ$ , respectively.

**Keywords:** europium, Brewster angle, luminescence, carbon film

**Fig. 1.** Appearance of the substrate–film samples (quartz plate–carbon film): *a* –  $SiO_2-CN_x$ , *b* –  $SiO_2-CN_x:Eu_y$

**Fig. 2.** Experimental wavelength dependences of reflection factor of the  $SiO_2-CN_x$  (*a*) and  $SiO_2-CN_x:Eu_y$  (*b*) samples at the selected region with false coordinates 76–02 (I), 78–02 (II), 80–02 (III). The reflecting surface is  $10 \times 10 \mu m$  in size

**Fig. 3.** Theoretical wavelength dependence of spectral reflectance at normal incidence of the probe beam

**Fig. 4.** Experimental dependence of the intensity of reflected light vs the angle of incidence of the probe beam for the  $SiO_2$  substrate (*a*),  $SiO_2-CN_x$  (*b*) and  $SiO_2-CN_x:Eu_y$  (*c*). The probe beam ( $\lambda = 530$  nm) is polarized in the incidence plane, the reflecting surface is  $10 \times 10 \mu m$  in size

PACS: 82.45.Hk, 52.77.-j, 81.65.-b, 68.35.bd

Л.И. Федоренкова

## ТЕМПЕРАТУРНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОЛИТНОЙ ПЛАЗМЫ НА СТРУКТУРУ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА

Днепропетровский национальный университет  
ул. Гагарина, 72, г. Днепропетровск, 49050, Украина

Статья поступила в редакцию 17 июня 2013 года

*Изучено температурное воздействие электролитной плазмы, образующейся вокруг катода в процессе электролиза, на структуру и свойства поверхностного слоя алюминия и сплавов на основе железа. Показано, что при обработке в электролитной плазме на поверхности исследуемых металлов образовался слой с измененной структурой, в состав которого входят бориды металлов наноразмерных величин, глубина и микротвердость которого зависят от режима обработки и состава обрабатываемого металла. Для оценки зоны термического влияния на поверхность алюминия проведены расчеты по распределению температуры согласно модели распространения тепла от сосредоточенного источника и модели термоэрозии электродов с учетом динамики эрозионной лунки и плазменного канала. Расчетные данные по радиусу действия локальной температуры согласуются с данными металлографического анализа по глубине упрочненного поверхностного слоя с измененной структурой и составляют величину порядка 120 мкм.*

**Ключевые слова:** электролитная плазма, локальная температура, структура поверхности, зона термического влияния, наноразмерная величина, бориды

*Вивчено температурну дію електролітної плазми, що утворюється навколо катода в процесі електролізу, на структуру й властивості шару алюмінію та сплавів на основі заліза. Показано, що при обробці в електролітній плазмі на поверхні досліджуваних металів утворюється шар зі зміненою структурою, до складу якого входять бориди металів нанорозмірних величин, глибина та микротвердість якого залежать від режиму обробки та складу оброблювального металу. Для оцінки зони термічного впливу на поверхню алюмінію проводили розрахунки за розподілом температури згідно з моделями розповсюдження тепла від зосередженого джерела та термоерозії електродів з урахуванням динаміки ерозійної лунки та плазмового каналу. Отримані дані за радіусом дії локальної температури узгоджуються з даними металографічного аналізу по глибині зміцненого поверхневого шару зі зміненою структурою та складають величину порядку 120 мкм.*

**Ключові слова:** електролітна плазма, локальна температура, структура поверхні, зона термічного впливу, нанорозмірна величина, бориди

Повышение эксплуатационных характеристик изделий можно обеспечить созданием защитного слоя на их поверхности. Среди известных методов создания защитного покрытия существует способ насыщения в водном растворе электролита с помощью электролитного нагрева [1], который является одним из эффективных путей повышения механических и эксплуатационных характеристик поверхности, позволяющих упрочнять поверхность металлов без потери пластичности, а также создавать покрытия на металлах, склонных к окислению.

В процессе насыщения металлов в водном растворе электролита с электролитным нагревом [1–3] вокруг катода под действием электрических разрядов образуется прикатодный слой, в котором можно выделить зоны, характеризующиеся различной температурой и степенью ионизации:

1) зона разряда – высокая степень ионизации для данного процесса,  $T \approx 10^4$  К, здесь в основном осуществляется имплантация ионов в металл;

2) зона, прилегающая к разряду, – более низкие температуры ( $T \approx 10^3$  К) и степень ионизации, здесь идут химические процессы с образованием соединений из компонентов электролита;

3) зона, достаточно удаленная от разряда, – в основном остаточные температуры ( $T = 453–673$  К).

В зоне действия разрядов создаются условия для больших скоростей нагрева и охлаждения поверхности катода. Изменение структуры поверхностного слоя катода под влиянием термического воздействия разряда представляет интерес в связи с получением новых свойств поверхности обработанного металла.

В данной работе изучали влияние температурного воздействия электролитной плазмы, образующейся вокруг катода в процессе электролиза, на структуру и свойства поверхности некоторых металлов и сплавов.

Исследования проводили на технически чистом алюминии и сплавах на основе железа, обработанных в водном растворе электролита, содержащем бор, в режиме электролиза: при напряжении 50–100 В, плотности тока 0.3–1.2 А/см<sup>2</sup> в течение 15–40 мин.

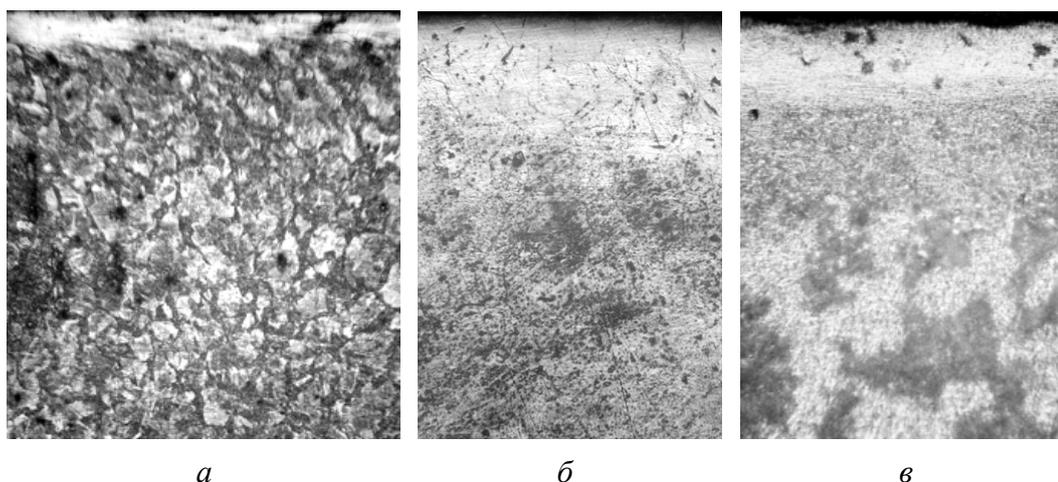
Микроструктуру образцов из алюминия выявляли травлением в 0.5%-ном растворе HF, образцов из сплавов на основе железа – травлением в 0.2%-ном спиртовом растворе HNO<sub>3</sub>, затем исследовали на микроскопе «Neophot-21» и микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 50 г. Идентификацию фазовых составляющих проводили методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-2 в железном и медном излучениях. Структуру и состав поверхностного слоя образцов изучали методом микрорентгеноспектрального и спектрального [4] анализов. Результаты исследований представлены на рис. 1–4 и в таблице.

В результате металлографического анализа на поверхности исследуемого металла наблюдали белый нетравящийся слой (рис. 1), не имеющий выраженных структурных отличий, толщиной от 50 до 120 мкм и микротвердостью, превышающей микротвердость матрицы в 2–4 раза (таблица).

Таблица

**Результаты металлографического и рентгеноструктурного анализов образцов после обработки в электролитной плазме**

Металл	Глубина слоя, $\mu\text{m}$	Микротвердость слоя $H_{\mu}^{50}$ , GPa	Фазовый состав слоя
Сталь 40	50–90	7.9	$\text{Fe}_4\text{B}_2$ , $\text{Fe}_3\text{B}$ , $\text{Fe}_2\text{B}$ , $\alpha\text{-Fe}$ , $\gamma\text{-Fe}$
Армко-железо	50–110	6.8	$\text{Fe}_4\text{B}_2$ , $\text{Fe}_2\text{B}$ , $\alpha\text{-Fe}$ , $\gamma\text{-Fe}$
Алюминий	60–120	9.46	$\alpha\text{-AlB}_{12}$ , $\alpha\text{-AlB}_{10}$ , $\beta\text{-AlB}_{12}$ , $\gamma\text{-AlB}_{12}$ , $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_4$ , $\text{Al}_4\text{H}_2$ , $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$



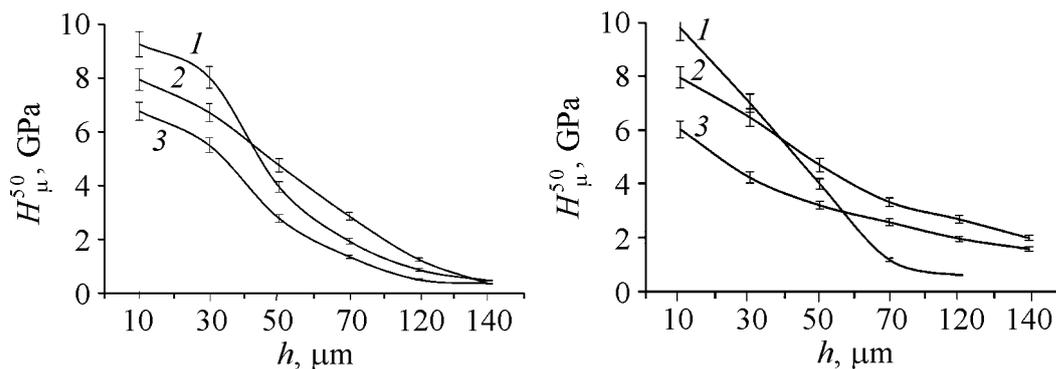
**Рис. 1.** Микроструктура поверхности стали 40,  $\times 500$  (а), армко-железа,  $\times 200$  (б) и алюминия,  $\times 500$  (в) после обработки в водном растворе электролита с электролитным нагревом

Распределение микротвердости по глубине слоя в зависимости от состава металла представлено на рис. 2. Чем выше температура плавления металла, тем меньше твердость слоя, полученного при одинаковых условиях обработки.

Режим обработки также влияет на микротвердость металла. Особенно это заметно при изменении плотности тока. На рис. 3 показано распределение микротвердости для технически чистого алюминия, обработанного в электролитной плазме при различных плотностях тока, но одинаковых напряжениях 50 V. Кривая распределения, отражающая меньшую микротвердость, принадлежит алюминию, обработанному при более низкой плотности тока.

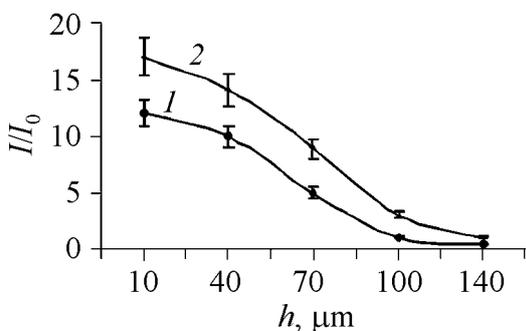
Состав полученного слоя на поверхности металлов после обработки в электролитной плазме характеризуется многофазовостью (таблица), причем на алюминии образуются высокобористые соединения разной модификации.

По данным микрорентгеноспектрального анализа алюминиевых образцов (рис. 4), высокая концентрация бора сохраняется на расстоянии до 50–80  $\mu\text{m}$  от поверхности образца. Результаты послыонного рентгеноструктурного анализа показали, что на расстоянии 100–120  $\mu\text{m}$  фиксируется высокобористое соединение  $\text{AlB}_{10}$ . Согласно данным микрорентгеноструктурного анализа



**Рис. 2.** Распределение микротвердости по глубине слоя после обработки алюминия (1), стали 40 (2) и армко-железа (3) в электролитной плазме

**Рис. 3.** Распределение микротвердости по глубине слоя для алюминия, обработанного в электролитной плазме при напряжении 50–55 V и плотностях тока,  $A/cm^2$ : 1 – 2.4, 2 – 1.6, 3 – 0.8



**Рис. 4.** Распределение бора по глубине образца для алюминия, обработанного в течение 9 min при различных режимах: 1 – напряжение 40 V, плотность тока  $0.9 A/cm^2$ ; 2 – напряжение 60 V, плотность тока  $1.2 A/cm^2$

более высокая концентрация диффундирующих веществ находится на границах зерен. Под действием высоких локальных температур здесь в основном и образуются боридные фазы наноразмерных ( $\sim 6\text{--}16\text{ nm}$  [5]) величин. Следовательно, поверхностный слой с измененной структурой состоит из мелкокристаллических фаз боридов алюминия, образующих нанокристаллическую структуру на глубину до  $120\text{ }\mu\text{m}$  от поверхности. Такая структура является уникальной, поскольку органично вписывается в общую структуру алюминия, не нарушая его целостность, способствует упрочнению поверхности, высокой усвояемости бора и измельчению зерна.

Что касается состава поверхностного слоя с измененной структурой, образованного на поверхности армко-железа и стали 40, то здесь при одинаковых с алюминием условиях насыщения образуются в основном низкбористые соединения, которые по результатам послойного рентгеноструктурного анализа перестают фиксироваться уже на глубине  $50\text{ }\mu\text{m}$ . Кроме того, присутствие легирующих элементов в сплаве, как это видно из рис. 2 и таблицы, способствует увеличению микротвердости слоя, образующегося на стали 40. Результаты спектрального анализа показали присутствие бора для стали 40 на глубине до  $90\text{ }\mu\text{m}$ , а для армко-железа – до  $110\text{ }\mu\text{m}$ . Для алюминия это расстояние увеличивается до  $200\text{ }\mu\text{m}$ .

На примере алюминия (рис. 4) показано, как распределение бора по глубине металла зависит от режима обработки. При больших плотностях тока и напряжения бор диффундирует на большее расстояние, образуя соединения, влияющие на структуру и свойства поверхности обрабатываемых металлов. Поскольку диффузионные процессы зависят от температуры, зона термического влияния определяет глубину распределения бора и залегания боридных фаз.

Для того чтобы оценить зону термического влияния на поверхность металла в условиях электролитного нагрева, проводили расчеты по распределению температуры согласно следующим моделям:

1. *Нестационарный процесс распространения тепла от сосредоточенного источника.* Математически это сводится к нестационарной тепловой задаче с сосредоточенным (локальным) мгновенным источником тепла [6]. Для случая мгновенного точечного источника процесс распространения тепла описывается уравнением

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \nabla^2 T, \quad (1)$$

где  $T$  – температура, К;  $a = \frac{\lambda}{c\rho}$  – коэффициент температуропроводности ( $\lambda$  – коэффициент теплопроводности,  $c$  – теплоемкость,  $\rho$  – плотность).

При решении данной задачи принимаются следующие допущения:

1)  $\lambda$  и  $\rho$  не зависят от температуры, хотя в действительности  $\rho$ ,  $\lambda$ ,  $c$ ,  $a$  зависят от температуры (эта зависимость не является сложной) и при расчетах в диапазоне температур до 1773–2772 К можно пользоваться усредненными данными для этих величин;

2) металл можно считать изотропным в области распространения тепла порядка миллиметра;

3) потери тепла на граничной плоскости малы. При этом потери тепла за счет конвекции и излучения (излучатель – канал разряда) по сравнению с 0.2 cal, выделившимися в одном единичном импульсе, можно не учитывать из-за их малости ( $Q_{\text{rad}} = 3.9 \cdot 10^{-4}$  cal и  $Q_{\text{conv}} = 5.1 \cdot 10^{-4}$  cal) [7].

Таким образом, сделанное упрощение позволяет использовать известное решение уравнения (1) для мгновенных источников, которое имеет вид

$$T(R, t) = \frac{Q}{\rho c (4\pi a t)^{1/2}} \exp\left(-\frac{R^2}{4at}\right), \quad (2)$$

где  $R^2 = x^2 + y^2 + z^2$  – радиус-вектор точки тела;  $Q$  – количество тепла, аккумулированное в источнике;  $t$  – время,  $s$ . Для алюминия  $\lambda = 209$  W/(m·K),  $a = 8.42 \cdot 10^{-5}$  W/(m·s)

Расчетные данные для нестационарного процесса распространения тепла в металле (алюминии) от сосредоточенного источника представлены в виде графика (рис. 5). Как видим, радиус действия локальной температуры при длительности импульса  $2 \cdot 10^{-4}$  s лежит в пределах 1.2  $\mu\text{m}$ , а при большем

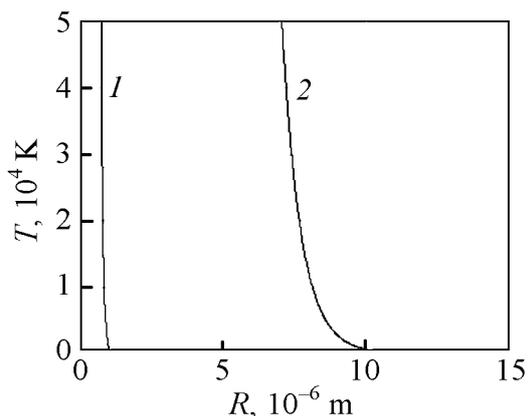


Рис. 5. Распространение тепла от сосредоточенного источника при различной длительности импульса  $t$ ,  $s$ : 1 –  $2 \cdot 10^{-4}$ , 2 –  $2 \cdot 10^{-3}$

временном интервале ( $2 \cdot 10^{-3}$  s) возрастает до  $10 \mu\text{m}$ . В пределах радиуса действия локальной температуры образуются микрообъемы измененной структуры, пронизывающие слой металла подобно трекам высокоэнергетических частиц. Заполнение треков ионами легирующих частиц (бором, водородом) армирует поверхностный слой металла, изменяя его свойства. В неравновесных условиях насыщения расположение треков хаотично, и легирующие элементы распределены неравномерно по объему поверхностного слоя. В зоне действия разрядов высокие ( $\sim 10^4$  K) локальные температуры совместно с атомами и молекулами, бомбардирующими поверхность металла, обеспечивают деформационное воздействие, изменяющее структуру металла за счет перераспределения дислокаций и фазовых превращений. Следствием этого могут быть радикальные структурные и фазовые превращения, такие как аморфизация или формирование метастабильных сплавов.

2. *Термоэрозия электродов [8] для квазистационарных процессов.* Позволяет найти температурное поле в металле с учетом динамики эрозионной лунки и плазменного канала.

Температура контактируемого с плазмой металла составляет

$$T = T/\beta. \tag{3}$$

Здесь  $\beta = 1 + \sqrt{\frac{\lambda_2 \rho_2 c_2}{\lambda_1 \rho_1 c_1}}$ , где  $\lambda_1, \rho_1, c_1$  и  $\lambda_2, \rho_2, c_2$  – теплопроводность, плотность, удельная теплоемкость соответственно металла и плазмы.

Для оценки толщины прогретого слоя перейдем к одномерной задаче распространения теплоты при постоянной температуре поверхности. Известное решение данной задачи имеет вид

$$T(z, \tau) = T_m \left[ 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp^{-\xi^2} d\xi \right], \tag{4}$$

где  $z = \frac{x}{2\sqrt{at}}$  ( $a$  – температуропроводность металла).

Расчетные данные для квазистационарного процесса распространения тепла в металле (алюминии) представлены в виде графика (рис. 6).

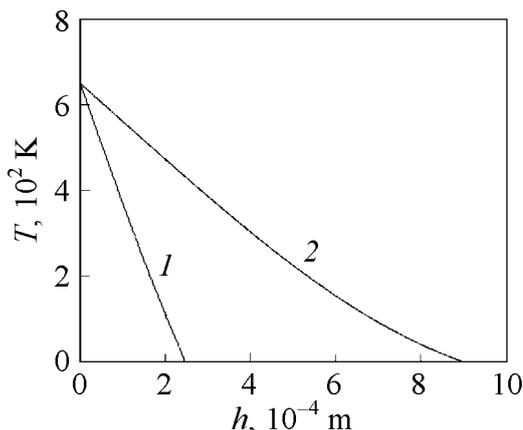


Рис. 6. Глубина термического воздействия плазмы разряда при различной длительности импульса  $t$ , с: 1 –  $2 \cdot 10^{-4}$ , 2 –  $2 \cdot 10^{-3}$

Полагая, что  $T_m$  – температура фазовой модификации алюминия [9], из (4) получаем оценку толщины прогретого слоя  $x \approx \sqrt{at}$ , что при длительности импульса  $t = 2 \cdot 10^{-4}$  с дает для алюминия величину порядка 120  $\mu\text{m}$  и вполне согласуется с экспериментальными данными. На этой глубине по результатам металлографического и микрорентгеноспектрального анализов структура поверхности алюминия изменяется вследствие диффузии бора и образования боридов алюминия разной модификации.

Следует заметить, что использование моделей распространения тепла для нестационарных и квазистационарных источников позволит в дальнейшем прогнозировать формирование поверхностного слоя с измененной структурой в неравновесных условиях электролитной плазмы.

### Выводы

1. При обработке в электролитной плазме на поверхности исследуемых металлов образовался слой с измененной структурой (глубиной от 50 до 120  $\mu\text{m}$ , микротвердостью, превышающей микротвердость матрицы в 2–4 раза), в состав которого входят бориды металлов наноразмерных величин, формирующиеся в условиях действия высоких локальных температур. Глубина и микромеханические характеристики слоя, распределение бора в нем зависят от режима электролиза и состава обрабатываемого металла.

2. Результаты расчетов распространения тепла для нестационарных и квазистационарных процессов согласно рассмотренным моделям распространения тепла показали, что радиус действия локальной температуры вполне согласуется с полученными данными по глубине слоя с измененной структурой для алюминия.

3. Использование моделей распространения тепла для нестационарных и квазистационарных процессов позволит в дальнейшем прогнозировать формирование диффузионной зоны на разных металлах в неравновесных условиях электролитной плазмы.

1. *И.З. Ясногородский*, в сб.: Электрохимическая и электромеханическая обработка металлов, Машиностроение, Москва (1971).
2. *Л.И. Федоренкова, И.М. Спиридонова*, Вісник Дніпропетровського університету. Фізика. Радіоелектроніка № 5, 34 (1999).
3. *Физика* и техника низкотемпературной плазмы, А.М. Древесин (ред.), Атомиздат, Москва (1980).
4. *С.В. Твердохлебова, И.М. Спиридонова, А.М. Бондаренко*, Заводская лаборатория № 11, 46 (1990).
5. *Л.И. Федоренкова*, Вісник Дніпропетровського університету. Фізика. Радіоелектроніка № 2, 86 (2012).
6. *Х.С. Карлероу*, Теория теплопроводности, Гостехиздат, Москва (1947).
7. *Н.Н. Рыкалин*, Тепловые основы сварки, Изд.-во АН СССР, Москва (1947).
8. *Н.М. Бескаравайный, В.В. Тульский*, Энергетическое оборудование высоковольтных импульсных установок, Наукова думка, Киев (1985).
9. *Металловедение* алюминия и его сплавов. Справочник, И.Н. Фридляндер (ред.), Металлургия, Москва (1983).

*L.I. Fedorenkova*

#### THERMAL ACTION OF ELECTROLYTIC PLASMA ON THE STRUCTURE OF METAL SURFACE

During metals saturation in an aqueous electrolytic solution with electrolytic heating, the cathode layer is formed under the action of electric discharges around the cathode. The cathode layer is composed of zones with varying temperature and degree of ionization. The conditions of high-velocity heating of the cathode surface are produced in discharge coverage, affecting the cathode structure.

In this work, the structural changes in the surface layer of the metal were investigated as thermal effects of the electrolyte plasma produced around the cathode during electrolysis.

It is shown that the treatment in the electrolytic plasma results in metal hardening without loss of plasticity with formation of an unique surface layer structure due to the specific temperature effects in the electrolytic plasma.

The surface layer with modified structure with the depths ranging from 50 to 120  $\mu\text{m}$ , microhardness exceeding the matrix by 2–4 times was produced on the metal surface as a result of treatment in the electrolytic plasma, being composed of nanoscale metal borides formed under high local temperature. The layer depth, the boron distribution, micromechanical characteristics of the layer depend on the electrolysis conditions and the composition of the treated metal.

The calculation of heat distribution for non-stationary and quasi-stationary processes in aluminum according to the considered models of heat propagation showed that the range of the local temperature is consistent to the data about the layer depth with the modified structure.

Application of the models of heat conduction for non-stationary and quasi-stationary processes allows forecasting the formation of the diffusion zone in different metals in nonequilibrium conditions of the electrolytic plasma.

**Keywords:** electrolytic plasma, local temperature, surface structure, heat affected zone, nanoscale, borides

**Fig. 1.** Microstructure of surface of steel 40,  $\times 500$  (a), armco iron,  $\times 200$  (б), aluminum,  $\times 100$  (в) after treatment in aqueous solution of electrolyte with electrolytic heating

**Fig. 2.** Depth distribution of the microhardness after treatment in electrolytic plasma: 1 – aluminum, 2 – steel 40, 3 – armco iron

**Fig. 3.** Depth distribution of the microhardness of the aluminum specimens treated by voltage 50–55 V and current density, A/cm<sup>2</sup>: 1 – 2.4, 2 – 1.6, 3 – 0.8

**Fig. 4.** Depth distribution of boron in the aluminum specimens treated for 9 min by: 1 – voltage 40 V, current density 0.9 A/cm<sup>2</sup>; 2 – voltage 60 V, current density 1.2 A/cm<sup>2</sup>

**Fig. 5.** Heat propagation from a point source at varied impulse duration  $t$ , s: 1 –  $2 \cdot 10^{-4}$ , 2 –  $2 \cdot 10^{-3}$

**Fig. 6.** Depth of thermal action in the discharge plasma at varied impulse duration  $t$ , s: 1 –  $2 \cdot 10^{-4}$ , 2 –  $2 \cdot 10^{-3}$

## 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 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 цифровом носителе либо передача электронной почтой по адресу:

E-mail: ftvd@fti.dn.ua.

### Комплектность рукописи

Рукопись должна содержать текст статьи, аннотацию, ключевые слова, реферат, 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;
- название статьи;
- полный почтовый адрес учреждения, в котором выполнена работа.

*Название* статьи должно быть кратким, но информативным. Не допустимо применение в нем сокращений, кроме самых общепринятых (ВТСП, ГЦК, ЯМР и др.). Используемые авторами аббревиатуры необходимо расшифровать при первом их упоминании.

*Размерности* физических величин (в системе СИ) по всей рукописи должны быть на английском языке. В десятичных числах перед десятичными следует ставить точку.

**2. Таблицы** должны быть напечатаны на отдельных страницах и иметь заголовки. Обязательно указание единиц измерения величин. Необходимо предоставить перевод таблиц на английский язык.

**3. Формулы** следует набирать в редакторе уравнений. Все индексы должны быть на английском языке. Экспоненту следует обозначать как «exp», а не как «e» в степени.

**4. Рисунки (иллюстрации)** требуется предоставить в черно-белом варианте отдельными файлами. Рисунок, помещаемый на всю ширину страницы, должен иметь размер по горизонтали 14 см, на ½ страницы – 7 см. Для рисунков в растровых (bitmap) форматах 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 стра-

ницы 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 (для граждан Украины) и английском языках на отдельных страницах.

**6. Ключевые слова** (не более 10 терминов) на русском, украинском (для граждан Украины) и английском языках должны отражать суть статьи. Не допускается использование аббревиатур.

**7. Список литературы** приводится в конце статьи в порядке упоминания в тексте. В библиографическом описании указываются инициалы и фамилии всех авторов, а далее:

а) для книги – названия книги, издательства и города, год издания (в круглых скобках):

*А.Ф. Иоффе*, Физика кристаллов, ГИЗ, Москва (1929).

б) для статьи в журнале – название, том, номер журнала, номер первой страницы статьи, год издания (в круглых скобках):

*С.А. Фирстов, Ю.Н. Подрезов, Н.И. Даниленко, Е.М. Борисовская, Н.В. Миныхов*, ФТВД **13**, № 3, 36 (2003).

**8. Подрисуночные подписи** должны содержать текст, объясняющий рисунок; представляются на русском и английском языках. Описание элементов рисунка (иллюстрации) желательно выносить в подрисуночную подпись.

**9. Сведения об авторах** необходимо представить на отдельной странице, где указываются:

- полные имя, отчество и фамилия авторов;
- их служебные адреса и телефоны.

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 реферировается и индексируется реферативным журналом Chemical Abstracts, Украинским реферативным 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. Кольвайло*  
Компьютерная верстка *В.А. Василенко*

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 20.03.2014 г. Формат 70x108/16. Бумага офс. Офсетная печать.  
Усл. печ. л. 11.81. Уч.-изд. л. 12.78. Тираж 100 экз. Зак. № 41-03. Цена 20 грн.