

Донецкий физико-  
технический  
институт  
им. А.А. Галкина



# Физика и Техника Высоких Давлений

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

том 27  
**1** 2017

## Содержание

|  |    |
|--|----|
| Виктору Николаевичу Варюхину – 65 лет .....  | 5  |
| <i>МЯСНИКОВА Л.П., ВАРЮХИН В.Н., МАРИХИН В.А., ДРОБОТЬКО В.Ф., ПИСЬМЕНОВА Н.Е., ТЕРЕХОВ С.А.</i> Изменения в насцентной структуре сверхвысокомолекулярного полиэтилена при компактизации и спекании .....              | 7  |
| <i>БЕЛОУСОВ Н.Н., ВЬЮНЕНКО Ю.Н.</i> Особенности инициирования теплового и светового эффектов в условиях ультразвукового воздействия.....   | 16 |
| <i>ЭФРОС Б.М., КОРШУНОВ Л.Г., ЭФРОС Н.Б., ДМИТРЕНКО В.Ю., ТЮТЕНКО В.С.</i> Структура и свойства гибридных материалов типа «сэндвич» на основе высокоазотистого сплава. 2. Прочностные и трибологические свойства ..... | 28 |
| <i>TOKIY N.V., TOKIY V.V.</i> The activation energy of twinning for copper in Voigt approximation .....  | 36 |

|  |     |
|--|-----|
| <i>МЕТЛОВ Л.С.</i> Концепция основного локально-неравновесного состояния .....   | 42  |
| <i>РУМЯНЦЕВ В.В., ФЕДОРОВ С.А.</i> Распространение электромагнитных возбуждений в деформированном массиве микрорезонаторов .....   | 54  |
| <i>ВАСИЛЬЕВ С.В., ТКАЧ В.И., СВИРИДОВА Е.А., ЛИМАНОВСКИЙ А.И., ЦВЕТКОВ Т.В.</i> Анализ нестационарного характера изотермического процесса зарождения кристаллов в металлических стеклах .....  | 63  |
| <i>ПРУДНИКОВ А.М., ШАЛАЕВ Р.В., <span style="border: 1px solid black;">ЛИННИК А.И.</span>, СИРОТКИН В.В., ПАСЬКО М.И.</i> Структурная модификация пленок нитрида углерода под влиянием термообработки .....  | 77  |
| <i>НИКОЛАЕНКО Ю.М., МЕДВЕДЕВ Ю.В., ЭФРОС Н.Б., КОРНЕЕВЕЦ А.С., СТАРОСТЮК Н.Ю.</i> Управление неоднородным состоянием в эпитаксиальных пленках $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ .....  | 90  |
| <i>ТЕРЕХОВ С.В., ВАРЮХИН В.Н., МЕЛЬНИК Т.Н., ЮРЧЕНКО В.М.</i> Термодинамическая концепция неравновесности. I. Функция неравновесности. Модели компенсации .....  | 103 |
| <i>ШЕЛЕСТ В.В., ЧЕРВИНСКИЙ Д.А., ХРИСТОВ А.В.</i> О некоторых принципиальных особенностях механизма спиновой поляризации и термических фазовых превращений низкий спин—высокий спин в комплексных соединениях, содержащих двухвалентные ионы переходных металлов группы железа ..... | 117 |
| <i>ВАРЮХИН Д.В., ТАРЯНИК Н.В., ДВОРНИКОВ Е.А., ФЕДЮК Д.О., ЛАПТИЕНКО А.Я.</i> Сверхпроводниковая магнитная система криомагнитного сепаратора .....   | 137 |
| <b>КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ</b>   |     |
| <i>МАЛАШЕНКО В.В., МАЛАШЕНКО Т.И., ГЛАЗУНОВ А.А., НОСОВ М.А.</i> Особенности дислокационной динамики при лазерном воздействии на твердые растворы .....  | 147 |

# Contents

|   |    |
|---|----|
| Victor Varyukhin celebrates his 65-th anniversary .....   | 5  |
| <i>MYASNIKOVA L.P., VARYUKHIN V.N., MARIKHIN V.A., DROBOTKO V.F.,<br/>PIS'MENOVA N.E., TEREKHOV S.A.</i> Changes in the nascent structure of ultra-<br>high-molecular weight polyethylene upon compaction and sintering ..... | 7  |
| <i>BELOUSOV N.N., V'YUNENKO Yu.N.</i> Peculiarities of initiating of thermal and<br>light effects in the conditions of ultrasound action .....  | 16 |
| <i>EFROS B.M., KORSHUNOV L.G., DMITRENKO V.Yu., TYUTENKO V.S.</i> Struc-<br>ture and properties of sandwich-type hybrid materials based on a high-nitrogen<br>alloy. 2. Strength and tribological properties .....            | 28 |
| <i>TOKIY N.V., TOKIY V.V.</i> The activation energy of twinning for copper in voigt ap-<br>proximation .....  | 36 |

|  |     |
|--|-----|
| <i>METLOV L.S.</i> Concept of the ground local non-equilibrium state .....   | 42  |
| <i>RUMYANTSEV V.V., FEDOROV S.A.</i> Propagation of electromagnetic excitations through a strained array of microresonators .....  | 54  |
| <i>VASILIEV S.V., TKATCH V.I., SVYRYDOVA K.A., LIMANOVSKII A.I., TSVETKOV T.V.</i> Analysis of the transient behavior of the nucleation process in metallic glasses under isothermal conditions .....  | 63  |
| <i>PRUDNIKOV A.M., SHALAEV R.V., LINNIK A.I., SYROTKIN V.V., PAS'KO M.I.</i> Structural modification of the carbon nitride films under the influence of thermal treatment .....  | 77  |
| <i>NIKOLAENKO Yu.M., MEDVEDEV Yu.V., EFROS N.B., KORNIEVETS A.S., STAROSTYUK N.Yu.</i> Adjustment of the non-homogeneous state in the epitaxial $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ films .....                            | 90  |
| <i>TEREKHOV S.V., VARYUKHIN V.N., MELNIK T.N., YURCHENKO V.M.</i> Thermodynamic concept of non-equilibrium. I. Function of non-equilibrium. Compensation models .....  | 103 |
| <i>SHELEST V.V., CHERVINSKII D.A., HRISTOV A.V.</i> On some principal peculiarities of spin polarization mechanism and thermal phase transitions low-high spin in complex compounds with bivalent transition metals of iron group ions ..... | 117 |
| <i>VARYUKHIN D.V., TARYANIK N.V., DVORNIKOV E.A., FEDYUK D.O., LAPTIENKO A.Ya.</i> Superconducting magnetic system of a cryomagnetic separator .....   | 137 |
| SHORT MESSAGES   |     |
| <i>MALASHENKO V.V., MALASHENKO T.I., GLAZUNOV A.A., NOSOV M.A.</i> Peculiarities of dislocation dynamics at laser influence on solid solutions .....   | 147 |



**ГЛАВНОМУ РЕДАКТОРУ ЖУРНАЛА  
ЧЛЕНУ-КОРРЕСПОНДЕНТУ НАН УКРАИНЫ  
ВИКТОРУ НИКОЛАЕВИЧУ ВАРЮХИНУ – 65 ЛЕТ**



29 марта 2017 года исполнилось 65 лет известному учёному в области физики металлов, физического материаловедения, нанофизики и нанотехнологий, члену-корреспонденту НАН Украины, доктору физико-математических наук, профессору, заслуженному деятелю науки и техники Украины, директору Государственного учреждения «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», главному редактору журнала «Физика и техника высоких давлений» Виктору Николаевичу Варюхину.

Более 35 лет научная деятельность В.Н. Варюхина связана с изучением поведения материалов при высоких давлениях, разработкой технологий и оборудования, основанных на использовании этого инструментария, и характеризуется органичным сочетанием фундаментальности решаемых задач с практической реализацией полученных результатов. Им исследованы диссипативные явления в напряженно-неоднородных кристаллах, развита теория их пластичности, определены механизмы деформации и разрушения функциональных материалов различной природы.

В.Н. Варюхин внес существенный вклад в разработку физических основ материаловедения высокоазотистых аустенитных сталей. На практике реализованы перспективные способы получения из них изделий и полуфабрикатов с высоким уровнем физико-механических свойств.

Под руководством В.Н. Варюхина в ДонФТИ проводятся фундаментальные исследования условий формирования наноструктурного состояния материалов и их свойств, изучение физики метастабильных состояний и фазовых переходов в на-

нокристаллических материалах. При этом значительное внимание уделяется созданию научной базы для будущих технологий. В.Н. Варюхиным развит новый подход к формированию наноструктурного состояния функциональных материалов с использованием высоких давлений, который привлек внимание мирового научного сообщества, получил поддержку в виде контрактов с такими известными организациями, как Los Alamos National Laboratory, General Electric, Boeing (США) и др. Результаты технологических разработок внедрены на многих предприятиях Украины, стран СНГ и продемонстрировали высокую эффективность и конкурентоспособность. Итогом этой деятельности стало формирование в институте новой научной школы «Нанозифика и нанотехнологии», специализирующейся на исследованиях физических свойств наноматериалов и разработке новых технологий их получения на основе широкого использования высокого давления и интенсивных пластических деформаций.

В.Н. Варюхин – автор 12 монографий и учебных пособий, более 350 научных работ, 28 патентов на изобретения, значительная часть которых имеет прикладную направленность.

Виктор Николаевич уделяет значительное внимание подготовке научных кадров. Он создал и возглавил кафедру «Теоретическая физика и нанотехнологии» на физико-техническом факультете Донецкого национального университета. Виктор Николаевич – председатель диссертационного совета по защите докторских и кандидатских диссертаций. Среди его учеников 4 доктора и 8 кандидатов наук.

Деятельность Виктора Николаевича высоко оценена научной общественностью. Он – лауреат двух именных премий НАН Украины – Г.В. Курдюмова и И.Н. Францевича, заслуженный деятель науки и техники Украины. Научная общественность Российской Федерации наградила его Почетной медалью имени академика Г.В. Курдюмова «За выдающиеся заслуги в области физического металловедения».

Юбилера отличают аналитический ум, широта кругозора, общение с ним дает пищу для новых творческих идей. Нельзя не отметить его интеллигентность и обаяние. Виктору Николаевичу присущи простота общения и доброжелательное отношение к коллегам, со многими российскими учеными его связывают, помимо профессиональных, и чисто дружеские отношения.

*Сердечно поздравляем Виктора Николаевича с 65-летием со дня рождения и желаем ему счастья, благополучия, неиссякаемой энергии, успехов во всех начинаниях, новых творческих свершений.*

PACS: 61.43.Gt, 61.05.cr, 61.50.ks, 81.30.Hd

Л.П. Мясникова<sup>1</sup>, В.Н. Варюхин<sup>2</sup>, В.А. Марихин<sup>1</sup>, В.Ф. Дроботько<sup>2</sup>,  
Н.Е. Письменова<sup>2</sup>, С.А. Терехов<sup>2</sup>

## ИЗМЕНЕНИЯ В НАСЦЕНТНОЙ СТРУКТУРЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ КОМПАКТИЗАЦИИ И СПЕКАНИИ

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

<sup>2</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 6 декабря 2016 года

*Рассмотрены структурные изменения при безрастворном способе получения сверхпрочных и высокомодульных нитей и волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), основанного на подходах порошковой металлургии. С целью выяснения изменений в структуре реакторных порошков СВМПЭ, происходящих при создании монолитной заготовки для последующей ориентационной вытяжки, проведен рентгеноструктурный анализ в больших углах порошков при разных давлениях и температурах. Обнаружено увеличение поперечных размеров областей когерентного рассеяния (кристаллитов  $D_{110}$ ) в зависимости от величины приложенного давления при компактизации, которые достигают насыщения при давлении  $P = 100$  МПа. При спекании компактов при  $130^\circ\text{C}$  рост  $D_{110}$  наблюдается с увеличением времени спекания от 1 до 30 min как при  $P = 50$  МПа, так и при  $P = 240$  МПа. Обсуждаются возможные механизмы увеличения областей когерентного рассеяния в механических и тепловых полях.*

**Ключевые слова:** сверхвысокомолекулярный полиэтилен, реакторные порошки, большеугловое рентгеновское рассеяние, размеры кристаллитов, компактизация, спекание, гидростатическое давление

### Введение

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен обладает уникальными физико-механическими свойствами: высокими прочностью, ударной вязкостью в широком диапазоне температур (от  $-200$  до  $+100^\circ\text{C}$ ), химической стойкостью к агрессивным средам, свето- и износостойкостью; низким коэффициентом трения, сравнимым с коэффициентом трения для фторопластов; очень малым влагопоглощением; радиопрозрачностью в широком диапазоне частот; способностью к волоконообразованию и возможностью получения сверхпрочных нитей, превышающих по своим прочностным показателям нити из всех известных материалов. Все это определяет его широкое применение в самых разнообразных областях мировой практики, в частности для производства средств индивидуальной бронезащиты,

тралочных тросов, сетей для промышленного лова, спортивного инвентаря, искусственных суставов и пр.

Поскольку расплав СВМПЭ имеет слишком высокую вязкость, переработать его в волокна традиционным способом невозможно. Для производства из полимера волокон в конце прошлого века была разработана так называемая гель-технология, которая заключается в прядении малоконцентрированного раствора полимера, приготовленного при повышенной температуре в каком-либо неполярном растворителе, и последующей ориентационной вытяжке гель-волокна, образовавшегося при охлаждении в осадительной ванне. Производство сверхпрочных ( $> 3.5$  GPa) и высокомодульных (140 GPa) волокон СВМПЭ освоено ведущими зарубежными фирмами, в частности DSM в Голландии и Honeywell в США. Однако гель-технологический процесс дорог и экологически вреден ввиду использования большого объема растворителей и необходимости их рекуперации.

В последние десятилетия активно ведется поиск путей безрастворного производства волокон СВМПЭ, не уступающих по характеристикам гель-волокнам. В этом направлении достигнуты значительные успехи, и получен ряд патентов по производству высокопрочных волокон СВМПЭ «сухим» методом [1–3], который заключается в создании монолитной пленки непосредственно из реакторного порошка СВМПЭ путем спекания при температуре ниже температуры плавления полимера и последующей ориентационной вытяжки полученной пленки. На этом пути существуют проблемы, требующие решения. Одна из них состоит в том, что не все реакторные порошки СВМПЭ хорошо спекаются и ориентируются. Причем критерии, по которым различные авторы оценивают пригодность порошка для переработки сухим методом, очень различны: размер порошинок, распределение их по размерам, насыпная плотность, кристалличность, энтальпия плавления, молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение и, наконец, внутренняя надмолекулярная структура частиц [4]. Все эти параметры зависят от условий синтеза полимера.

Известно, что нагревание порошка при спекании выше температуры плавления полимера приводит к потере способности порошка к достижению больших ориентационных удлинений и соответственно высоких механических характеристик [5]. Чтобы создать хорошую монолитную заготовку для последующей ориентационной вытяжки, требуется «залечить» границы между насцентными частицами, не нарушив при этом их внутреннюю структуру. Для уничтожения границ между частицами спекание необходимо проводить при повышенной температуре и под давлением. При этом неизбежно происходят структурные изменения [4].

Целью настоящей работы являлось изучение изменений в кристаллической структуре реакторного порошка СВМПЭ в тепловых и силовых полях с использованием рентгеноструктурного анализа.

### Экспериментальная часть

Объектом исследования служил реакторный порошок СВМПЭ со средневесовой молекулярной массой  $M_w \sim 4.5 \cdot 10^6$  g/mol, полученный в лабораторных усло-

виях путем суспензионной полимеризации в неполярном растворителе и не подвергавшийся переработке. Навеску порошка весом в 20 mg засыпали в формовочный узел пресс-формы, которую затем устанавливали на лабораторный пресс, и порошок подвергали компактизации под давлением при комнатной температуре. Давление в прессе поднимали до выбранной величины (от 15 до 240 МПа), выдерживали в течение 15 min и сбрасывали открытием клапана на прессе, причем скорости набора и сброса давления были одинаковыми для всех таблеток. Средняя толщина таблеток составляла  $\sim 1$  mm и практически не зависела от величины приложенного давления. Спекание компактизованных порошков осуществляли при температуре 130°C в течение 1 и 30 min под давлением 15 и 240 МПа.

Рентгеновскую съемку на отражение проводили в геометрии Брэгга–Брентано на установках ДРОН-УМ1 и ДРОН-3 с фильтрованным никелем  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучением ( $\lambda = 0.15406$  nm), работающим при 30 kV и 20 mA. В дифрактометрах были установлены щели Соллера как на выходе первичного пучка, так и перед приемной щелью. Рентгенодифракционные спектры образцов записывали в диапазоне углов  $2\theta$  от 10 до 35° с шагом 0.02° и временем экспозиции 4.8 s. Для коррекции угла дифракции и получения точной величины  $2\theta$  использовали алюминевый эталон с  $2\theta = 38.64^\circ$ . Проводили сканирование спектра с ручной установкой нулевого угла и автоматическое реверсное сканирование. Наблюдаемая ошибка при ручной установке равна 0.02°, т.е. одному шагу сканирования.

Поскольку не все реакторные порошки СВМПЭ хорошо компактизуются и спекаются, необходимо было после формовки таблетки существенно уменьшить дополнительные механические воздействия, возникающие при ее фокусировке в дифрактометре. С этой целью были разработаны специальный держатель формовочной матрицы, который позволял матрицу с образцом (таблеткой) поднимать и опускать по вертикальной оси и поворачивать вокруг нее на 360°, а также двухкоординатный стол, имеющий посадочный узел для соединения с гониометром.

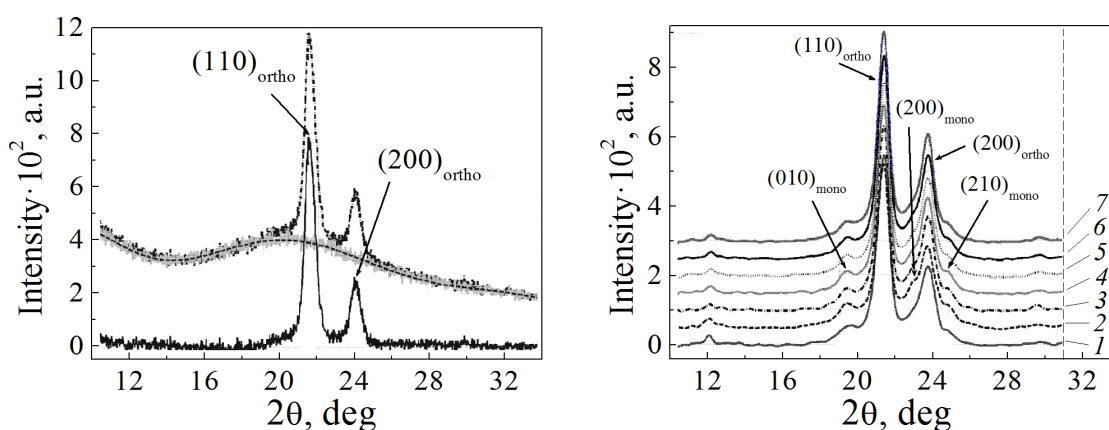
Особые предосторожности предпринимали при записи большеугловой рентгенограммы исходного реакторного порошка СВМПЭ с целью недопущения любого возможного механического воздействия на насцентные частицы. Плоские порошковые образцы готовили по следующей методике: на плоскую подложку кюветы из белого оргстекла (white Perspex) наносили тонкий плоский слой вазелина, а затем эту выровненную клеевую основу покрывали тонким слоем реакторного порошка. Его остатки осторожно снимали беличьей кисточкой.

Толщина слоя реакторного порошка гораздо меньше (не более 0.2–0.4 mm), чем толщина монолитных таблеток ( $\approx 1$  mm). Поэтому вклад фона упругого рассеяния от кюветы с вазелином в дифрактограмму порошка очень велик и проявляется в виде «горба», расположенного как раз в интересующей нас области спектра при  $2\theta = 20.5^\circ$  (рис. 1). Для получения истинной рентгенограммы порошка из экспериментального рентгенодифракционного спектра вычитали спектр, записанный от кюветы с вазелином без порошка. После вычета фона и коррекции рентгенограмм на инструментальное уширение и уширение  $K_{\alpha}$ -дублета проводили их анализ с помощью метода многопикового разрешения при использовании программы

PEAKFIT-4 и рассчитывали размеры областей когерентного рассеяния, о чем подробнее будет рассказано ниже.

### Результаты эксперимента

Запись рентгенодифракционного спектра от реакторного порошка СВМПЭ до и после вычитания фона представлена на рис. 1. Дифрактограмма содержит два типичных характерных дифракционных пика (110) и (200) от орторомбической решетки при  $2\theta = 21.55$  и  $24.05^\circ$  соответственно. Отношение максимумов этих пиков  $I_{200}/I_{110} = 29.3\%$ , что соответствует теоретическим расчетам, подтвержденным экспериментально [6]. На рис. 2 показаны дифрактограммы от таблеток, скомпактизованных под разным давлением, а на рис. 3 – дифрактограммы от компактов, спеченных при  $130^\circ\text{C}$  в течение разного времени и под разным давлением.



**Рис. 1.** Большеугловая рентгенограмма от невозмущенного реакторного порошка СВМПЭ до и после вычитания фонового рассеяния от кюветы с вазелином

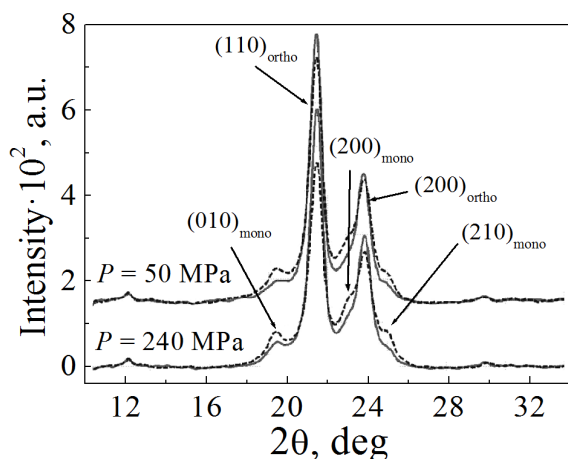
**Рис. 2.** Большеугловые рентгенограммы реакторных порошков СВМПЭ, скомпактизованных в виде дисков диаметром 5 mm при комнатной температуре при разных давлениях  $P$ , МПа: 1 – 15, 2 – 50, 3 – 80, 4 – 100, 5 – 120, 6 – 140, 7 – 220. Видны перекрывающиеся пики от орторомбической и моноклинной фаз полиэтилена

Хорошо видно, что после приложения давления как на порошках, скомпактизованных при комнатной температуре, так и на спеченных компактах на всех дифрактограммах появляются дополнительные рефлексы, положение которых соответствует моноклинной фазе полиэтилена. Появление этой фазы многие авторы считают свидетельством пригодности порошка к переработке сухим методом. Вопрос этот достаточно сложный и требует серьезного анализа, что будет предметом дальнейших исследований. Поэтому здесь мы не будем его касаться, а проследим только за изменением размеров орторомбических кристаллитов в условиях гидростатического давления при компактизации и спекании.

Размеры кристаллитов в направлении, перпендикулярном каким-либо кристаллографическим плоскостям могут быть рассчитаны по интегральной ширине соответствующих рефлексов по формуле Шеррера

$$D_{hkl} = 0.9\lambda/\beta\cos\theta, \quad (1)$$

где определение величины  $\beta$  требует надежного анализа рентгеновских записей.



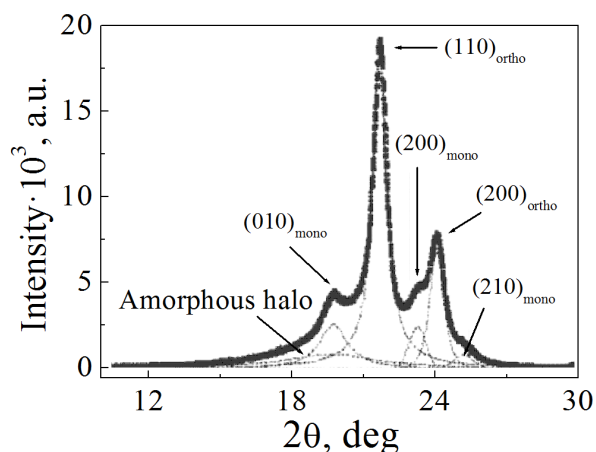
**Рис. 3.** Большеугловые рентгенограммы компактов реакторного порошка СВМПЭ, спеченных при  $T = 130^\circ\text{C}$  при  $P = 50$  и  $240$  МПа в течение 1 min (---) и 30 min (—)

Рентгенограммы от полимеров в отличие от рентгенодифракционных картин от металлов и других низкомолекулярных соединений обычно содержат небольшое количество рефлексов, довольно широких. Уширение рефлексов обусловлено малыми размерами кристаллитов, дефектами и возможным наличием в объеме поликристаллического материала неоднородных внутренних механических напряжений. Авторами [7,8] было показано, что форма рефлексов от размеров описывается функцией Лоренца, а от механических напряжений – функцией Гаусса [7,8].

О соотношении вкладов в уширение рефлексов от малости размеров или наличия напряжений можно было бы судить и по одному рефлексу, разлагая его на составляющие, но при этом приходится делать ряд недостаточно обоснованных предположений. Поэтому для более надежной оценки причин уширения рентгенодифракционных пиков чаще используют методику, основанную на анализе ширины рефлексов нескольких порядков, поскольку вклад этих составляющих в разные порядки отражений различен. Однако в силу слабой интенсивности наблюдаемого дифракционного спектра (из-за малого (20 mg) количества порошка) запись дальних порядков отражения затруднена, ввиду чего размеры кристаллитов  $D_{110}$  рассчитывали только по первому порядку рефлекса 110, полагая, что его уширение обусловлено лишь размерами кристаллитов. Проводимый таким образом расчет дает минимальную оценку величины кристаллита в направлении, перпендикулярном плоскостям (110).

Значительную проблему представляет собой и определение истинной интегральной ширины рентгенодифракционного пика 110, поскольку рефлексы от орторомбической фазы в компактизованных, так и в спеченных образцах перекрываются рефлексами моноклинной фазы и рассеянием от аморфного гало (рис. 4).

Кроме того, для определения истинной интегральной полуширины рефлексов необходимо вводить поправку на инструментальное уширение рефлекса и вычитать фон рассеяния данного дифрактометра.



**Рис. 4.** Разложения экспериментальной большеугловой дифрактограммы от компактизованного реакторного порошка СВМПЭ, выполненные с помощью программы PEAKFIT-4 с целью определения истинного дифракционного профиля для расчета размеров кристаллитов

Обработку полученных дифрактограмм проводили при помощи программы PEAKFIT-4 с аппроксимацией рентгенодифракционных пиков функцией Pearson VII. Инструментальное уширение находили по рентгенодифрактограммам отожженного порошка кремния. В области  $2\theta$  от 25 до  $140^\circ$  наблюдали 10 дублетов  $K_{\alpha_1}$  и  $K_{\alpha_2}$ . Каждый дублет подгоняли функцией псевдо-Фойгта:  $PV = \eta G - (1 - \eta)L$ , где  $\eta$  – параметр формы, который изменяется от 0 до 1 (при  $\eta = 0$   $PV$  – функция Лоренца  $L$ , при  $\eta = 1$  – функция Гаусса  $G$ ). Результат подгонки дает значения положения пиков  $K_{\alpha_1}$  и  $K_{\alpha_2}$  рефлексов кремния по шкале  $2\theta$  и линейную полуширину рефлексов (FWHM). В самом простом случае для диспергирующей угловой геометрии, где ширины профилей линии изменяются гладко с радиальным расстоянием  $d^*$ , вариация  $(FWHM)^2$  обычно выражается как квадратичная функция  $\text{tg}\theta$ , введенная Cagliotti, Paoletti, Ricci [9] для описания гауссового поведения инструментального уширения рентгеновской дифрактограммы:

$$(FWHM_R)^2(2\theta) = u \text{tg}^2\theta + v \text{tg}\theta + w. \quad (2)$$

Подгоночные коэффициенты  $u$ ,  $v$ ,  $w$ , полученные аппроксимирующим полиномом 2-й степени эмпирической квадратичной функции  $(FWHM_R)^2(2\theta)$  оказались равными:  $u = 0.00842$ ,  $v = -0.00230$ ,  $w = 0.01104$ . Эти значения мы использовали для расчета инструментального уширения для каждого анализируемого пика.

В реальном эксперименте из-за конечного разрешения дифрактометра ширина отражения не может быть меньше инструментальной ширины. Это означает, что истинное уширение пика отражений  $FWHM_{\text{true}}$  нужно определять относительно инструментальной ширины (т.е. функции разрешения дифрактометра  $FWHM_R$ ) по выражению

$$FWHM_{\text{true}} = \sqrt{(FWHM_{\text{meas}})^2 - (FWHM_R)^2}. \quad (3)$$

Тогда скорректированная интегральная ширина рефлексов, используемая для расчета размеров кристаллитов по формуле Шеррера, берется в виде  $\beta = \sqrt{\pi/(4 \ln 2)} \cdot FWHM_{\text{true}} = 1.0645 \cdot FWHM_{\text{true}}$  [10].



В табл. 1 даны рассчитанные по формуле Шеррера (1) средние поперечные размеры кристаллитов  $D_{110}$  в невозмущенном реакторном порошке СВМПЭ и в порошках, компактизованных под разным давлением при комнатной температуре.

Таблица 1

**Изменение поперечных размеров кристаллитов  $D_{110}$  и степень текстурирования реакторных порошков СВМПЭ, компактизованных под разными давлениями  $P$  при комнатной температуре**

| $P$ , МПа        | $D_{110}$ , nm ( $\pm 5\%$ ) | $I_{200}/I_{110}$ , % |
|------------------|------------------------------|-----------------------|
| Исходный порошок | 16.1                         | 31.5                  |
| 15               | 10.48                        | 40                    |
| 50               | 11.65                        | 36                    |
| 80               | 12.34                        | 48                    |
| 100              | 12.35                        | 49.7                  |
| 120              | 12.36                        | 49.9                  |
| 140              | 12.34                        | 49.6                  |
| 220              | 12.35                        | 45                    |

Из анализа данных следует, что повышение давления компактизации при комнатной температуре вызывает увеличение среднего поперечного размера кристаллитов  $D_{110}$ , который практически выходит на насыщение при давлении 100 МПа. Возникает вопрос, какова же причина увеличения этих размеров и каков механизм роста. В настоящий момент трудно дать достаточно обоснованный ответ без проведения дополнительных экспериментов и оценки изменения продольных размеров кристаллитов  $D_{002}$ , которые могут быть рассчитаны по малоинтенсивному рефлексу 002 в области  $2\theta \approx 74^\circ$ . Можно только предположить, что сближение частиц порошка под давлением сопровождается генерацией сдвиговой деформации в приповерхностных слоях частиц полимера и сокристаллизацией оказавшихся рядом кристаллитов.

Величины  $D_{110}$  в спеченных образцах при температуре 130°C, но при разных давлениях и в течение различного времени (1 и 30 min) представлены в табл. 2.

Средние поперечные размеры кристаллитов  $D_{110}$  в таблетках, скомпактизованных под давлением 50 МПа при комнатной температуре, при их спекании под тем же давлением при  $T = 130^\circ\text{C}$  увеличиваются на 8.9% с изменением времени спекания от 1 до 30 min. Аналогичный, но более выраженный эффект (рост размеров на 10.6%) наблюдается при спекании при той же температуре, но при давлении 240 МПа. Поскольку спекание происходит при температуре, достаточно близкой к температуре плавления идеального кристалла полиэтилена (140°C), наиболее вероятной причиной наблюдаемого явления можно считать миграцию дефектов и конформационных нарушений на поверхность кристаллитов и их исчезновение [11]. Это и приводит к увеличению среднего размера области когерентного рас-

Таблица 2

Изменение поперечных размеров кристаллитов  $D_{110}$  и степени текстурирования компактов СВМПЭ при спекании при  $T = 130^\circ\text{C}$

| $P$ , МПа | Время спекания, min | $D_{110}$ , nm ( $\pm 5\%$ ) | $I_{200}/I_{110}$ , % |
|-----------|---------------------|------------------------------|-----------------------|
| 50        | 1                   | 11.60                        | 46.9                  |
|           | 30                  | 12.61                        | 44.2                  |
| 240       | 1                   | 11.15                        | 53                    |
|           | 30                  | 12.40                        | 49                    |

сеяния. Увеличение поперечных размеров кристаллитов при высокотемпературном отжиге наблюдали, например, в работе [12]. Для доказательства нашего предположения необходимо проведение дальнейших исследований.

Обращает на себя внимание тот факт, что все изученные образцы обладают плоскостной текстурой, о чем свидетельствует нарушение соотношения интенсивностей рефлексов 110 и 200. Интенсивность последнего должна по теории составлять 0.2636 [6] от интенсивности пика 110, а она во всех образцах заметно больше (см. последние колонки в табл. 1 и 2).

### Заключение

Результаты экспериментов показали, что большеугловая рентгенограмма от невозмущенного реакторного порошка СВМПЭ содержит два типичных характерных дифракционных пика (110) и (200) орторомбических плоскостей кристалла с отношением максимумов  $I_{200}/I_{110} = 29.3\%$ , что довольно близко к теоретически рассчитанному значению [6].

Высказано предположение, что увеличение среднего поперечного размера кристаллитов  $D_{110}$  при компактизации в условиях повышенного давления при комнатной температуре и температуре, близкой к температуре плавления полиэтилена, обусловлено как сдвиговой деформацией в приповерхностных слоях частиц полимера, так и миграцией дефектов и конформационных нарушений на поверхность кристаллитов.

В ближайшее время в ФТИ им. А.Ф. Иоффе планируется провести исследование деформационно-прочностных свойств пленок СВМПЭ, полученных спеканием в разных условиях, и выявить их связь с параметрами структуры.

1. *P. Smith, H.D. Chanzy, B.P. Rotzinger*, Polym. Commun. **26**, 258 (1985).
2. *S. Rastogi, S. Ronca, G. Forte, H.J. Tjaden*, US Patent 9,428,594, B2 (2016).
3. *S.J. Bovenschen, J. Van Der Eem, S. Rastogi, J.A. W. Harings, A.A. Schaap*, US Patent 8993087 (2015).
4. *Reactor powder morphology*, L.P. Miasnikova, P.J. Lemstra (eds), Nova Science Publishers, New York (2011), ch. 5, p. 93.
5. *Y.M.T. Tervoort-Engelen, P.J. Lemstra*, Polym. Commun. **32**, 343 (1991).
6. *C.W. Bunn*, Trans. Faraday Soc. **35**, 482 (1939).

7. Д.М. Васильев, Дифракционные методы исследования структур, Изд-во СПбГТУ, Санкт-Петербург (1998).
8. *Modern powder diffraction*, D.L. Bish, J.E. Post (eds), Mineralogical society of America, Washington (1989).
9. G. Cagliotti, A. Paoletti, F.P. Ricci, Nucl. Instrum. Methods **3**, 223 (1958).
10. J.I. Langford, J. Appl. Cryst. **11**, 10 (1978).
11. Ю.К. Годовский, Теплофизика полимеров, Химия, Москва (1982).
12. А.Н. Озерин, В.И. Селихова, Ю.А. Зубов, Н.Ф. Бакеев, А.А. Баулин, С.С. Иванчев, Высокомолекуляр. соедин. **A22**, 1808 (1980).

*L.P. Myasnikova, V.N. Varyukhin, V.A. Marikhin, V.F. Drobotko, N.E. Pis'menova, S.A. Terekhov*

## CHANGES IN THE NASCENT STRUCTURE OF ULTRA-HIGH-MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE UPON COMPACTION AND SINTERING

A modification of a free-solvent method of production of high-performance and high-modulus UHMWPE fibers is analyzed that is based on the powder metallurgy approach. To clarify the structural changes in UHMWPE reactor powders upon formation of a monolith precursor for the succeeding orientation hardening, the WAXS analysis of the powders compacted/sintered at varied pressure and temperature is carried out. It is found that the transverse size of the coherent scattering area ( $D_{110}$ ) depends on the compacting pressure and reaches saturation at 100 MPa. An increase in  $D_{110}$  size is registered in the course of the sintering of compacted samples at 130°C and both  $P = 50$  MPa and  $P = 240$  MPa, when the sintering time is increased from 1 to 30 min. Possible mechanisms of enhancement of the coherent scattering area in mechanic and thermal fields are discussed.

**Keywords:** ultra-high molecular weight polyethylene, reactor powders, wide-angle X-ray scattering, crystallite sizes, compaction, sintering, hydrostatic pressure

**Fig. 1.** The wide-angle X-ray diffraction pattern of the ultra-high molecular weight (UHMWPE) virgin reactor powder before and after removing the background scattering from cuvette with vaseline

**Fig. 2.** WAXD patterns of compacted UHMWPE reactor powders produced in a disc shape of 5 mm in diameter at room temperature under varied pressure  $P$ , MPa: 1 – 15, 2 – 50, 3 – 80, 4 – 100, 5 – 120, 6 – 140, 7 – 220. The overlapped reflections of orthorhombic and monoclinic phases of polyethylene are seen

**Fig. 3.** WAXD patterns of compacted UHMWPE reactor powders sintered at  $T = 130^\circ\text{C}$  under  $P = 50$  и 240 MPa during 1 min (---) and 30 min (—)

**Fig. 4.** Expansion of experimental WAXD pattern of compacted UHMWPE reactor powder by PEAKFIT-4 software aimed to definition of the true diffraction profile and calculation of the crystallite size

PACS: 62.40.+i, 62.90.+k, 74.25.Ld, 81.30.kf

Н.Н. Белоусов<sup>1</sup>, Ю.Н. Вьюненко<sup>2</sup>

## ОСОБЕННОСТИ ИНИЦИИРОВАНИЯ ТЕПЛОВОГО И СВЕТОВОГО ЭФФЕКТОВ В УСЛОВИЯХ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

<sup>2</sup>ООО «Оптимикст ЛТД», Санкт-Петербург, РФ

Статья поступила в редакцию 29 декабря 2016 года

*Проведено инженерно-техническое усовершенствование ультразвуковой (УЗ) установки для осуществления инициирования теплового и светового эффектов в условиях комплексного влияния статического и динамического воздействий. Исследована амплитудная зависимость внутреннего трения сплава никелида титана TiNi в исходном состоянии и после деформации 3-точечным изгибом. Найдена величина критической амплитуды ( $\varepsilon_{cr} \geq 10^{-4}$ ), выше которой наблюдается интенсивный УЗ-нагрев. Обнаружен нелинейный и гистерезисный характер температурных зависимостей декремента колебаний  $\delta$  и квадрата резонансной частоты  $f^2$ . Установлена корреляция нелинейного поведения  $\delta(T)$  и  $f^2(T)$  с температурой мартенситного превращения. Исследован возврат деформации в продольных и кольцевых конструкциях из TiNi в условиях УЗ-инициирования обратимой памяти формы. Обнаружен кинетический характер возврата величин  $f^2$  и  $\delta$ . Изучены особенности УЗ-инициирования свечения в жидкости под действием мощного ультразвука в условиях интенсивной кавитации.*

**Ключевые слова:** обратимая память формы, внутреннее трение, мощный ультразвук, критическая амплитуда, интенсивная кавитация

### Введение

В последнее время представляет значительный интерес развитие ультразвуки больших интенсивностей колебаний  $J \geq 0.1 \text{ W/cm}^2$ , при которых начинают проявляться различные нелинейные эффекты (в том числе и теплофизические) как в металлах [1–5], так и в жидкостях [6–8]. В работах [9,10] теоретически показано инициирование нестационарного и нелинейного поведения теплофизических параметров при статической деформации в условиях вязкоупругого сжатия. В связи с этим целесообразно комплексное применение статических и динамических воздействий для усиления деформационного нагрева и управления теплофизическими параметрами веществ.

Среди широкого класса материалов, в которых могут быть реализованы нелинейные теплофизические эффекты (в различном их проявлении), наиболее перспективными являются материалы с комплексом функциональных свойств, в

первую очередь с эффектом памяти формы (ЭПФ). Известно, что в этих материалах в условиях теплового действия мощного ультразвука инициирован УЗ-эффект памяти формы [11,12], обусловленный УЗ-активацией термоупругого мартенситного превращения. В работах [13,14] рассмотрена возможность применения ЭПФ в кольцевых элементах TiNi.

Практический интерес представляет не только УЗ-инициирование ЭПФ, но и контролируемое управление его параметрами путем наложения динамической и статической нагрузок. Для этого требуется создание современных многофункциональных УЗ-установок с новыми инженерно-техническими решениями и с широкими научно-исследовательскими возможностями.

Цели работы – определить возможность инициирования теплового и светового эффектов в функциональных материалах и жидкостях в условиях УЗ-воздействия, установить инженерно-технические условия их реализации, исследовать основные характеристики проявления ЭПФ при УЗ-нагреве и возможность управления параметрами эффекта путем контроля динамических и статических напряжений.

### Материал, методы и методика эксперимента

Материал исследования – никелид титана марки ТН-1 (производитель ЗАО «Промышленный центр МАТЭК», Москва, РФ). При комнатной температуре материал находится в мартенситном состоянии. Температуры мартенситного превращения согласно сертификату  $A_{in} \geq 310$  К,  $A_f \geq 340$  К.

Для проведения исследований усовершенствована и компьютеризирована УЗ-установка [15–18] с целью ее многофункционального использования. УЗ-установка позволяет в широких пределах варьировать частоту колебаний ( $f \approx 18\text{--}100$  kHz), мощность ультразвука ( $W \approx 0.5\text{--}300$  W) и колебательную деформацию ( $\varepsilon \approx 10^{-6}\text{--}5 \cdot 10^{-4}$ ). В зависимости от используемых пьезопреобразователей, диапазона частот и амплитуд деформаций установка может работать в режимах автогенератора и внешнего возбуждения. Величиной возбуждающего напряжения  $U_R$  определяются диапазоны амплитудно-независимого (АНЗВТ) и амплитудно-зависимого внутреннего трения (АЗВТ).

В условиях АНЗВТ при постоянном выходном напряжении  $U_R$  логарифмический декремент колебаний  $\delta$  пьезопреобразователя пропорционален величине возбуждающего напряжения  $U$ . Величину  $\delta$  измеряли методом составного вибратора ( $\varepsilon = 10^{-6}$ ) с одновременной регистрацией резонансной частоты  $f$  ( $\Delta f = \pm 10$  Hz). Чувствительность установки к относительным изменениям внутреннего трения равна отношению величины чувствительности усилителя следящей системы  $\Delta U \leq 10$   $\mu$ V к величине напряжения  $U \geq 10$  V, т.е.  $\Delta U/U \sim 10^{-4}$ . Относительные погрешности измерений: резонансной частоты пьезопреобразователей с учетом влияния закрепления  $\Delta f/f_0 \sim 5 \cdot 10^{-4}$ ; собственной частоты образца с учетом отклонения от расчетных геометрических размеров  $\Delta f/f_0 \sim 10^{-3}$ ; модуля упругости ( $E \sim f^2$ )  $\Delta E/E_0 \sim 5 \cdot 10^{-3}$ .

Компьютерное управление процессом осуществляли с помощью разработанного аналого-цифрового преобразователя (АЦП) и программы RTViewer3\_V2. Выделенный акустический сигнал через согласующий усилитель подавали на АЦП. С помощью АЦП сигнал записывали по четырем дифференциальным каналам с частотой опроса 80 kHz и затем подавали на персональный компьютер. Программирование проводили в среде пакета разработки лабораторных виртуальных приборов LabVIEW Workbench. Обработку экспериментальных данных проводили в программных пакетах PowerGraph 3.2 и Origin 7.0.

Ультразвуковой нагрев осуществляли при  $\varepsilon \approx 5 \cdot 10^{-4}$  путем заземления короткого конца образца плоскостью концентратора пьезовибратора. Концентратор размещали вблизи очага изгибной деформации образца и прижимали к его поверхности с различной силой  $F = 20\text{--}10^3$  N. Температуру УЗ-нагрева измеряли хромель-алюмелевой термопарой ( $\Delta T = \pm 1$  K), расположенной непосредственно под образцом в области действия концентратора. Для УЗ-нагрева использовали конические концентраторы с различными коэффициентами мультипликации ( $K \approx 5\text{--}25$ ). Длину концентраторов  $L$  подбирали из условия возбуждения стоячей волны  $\lambda$  в резонансе при  $L = n\lambda/2$ .

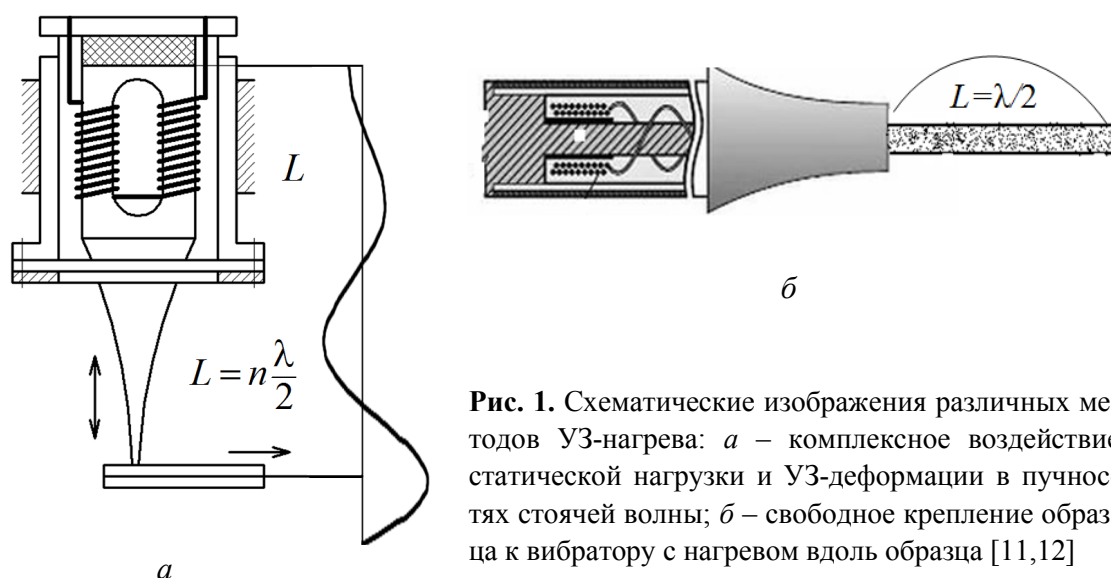
Амплитуду колебаний концентратора в условиях резонанса акустической системы контролировали датчиком проходного типа, состоящим из двухсекционной катушки, помещенной в кольцевой магнит из сплава Co–Sm. Зазор между концом концентратора и катушкой составлял порядка 200  $\mu\text{m}$ , что позволяло измерять максимальную амплитуду колебаний до 30  $\mu\text{m}$ . Тарировку датчика амплитуды проводили при помощи оптического индикатора с точностью  $\pm 0.25$   $\mu\text{m}$ . Погрешность измерения амплитуды колебаний не превышала  $\pm 10\%$ .

Статическую деформацию осуществляли методом трехточечного изгиба в реверсном устройстве деформационной машины 2167P-50 и оценивали стандартным способом по стреле прогиба с учетом геометрических размеров образца и расстояния между опорами. Возврат деформации в температурной области прямого фазового перехода определяли с помощью датчика часового типа с точностью  $\Delta l = \pm 1$   $\mu\text{m}$ . Для термоизоляции образца от окружающей среды и создания адиабатических условий УЗ-нагрева применяли органическую термовату.

### Результаты исследования и их обсуждение

Нами предложена схема инициирования ЭПФ путем УЗ-нагрева образца в области амплитудной зависимости внутреннего трения в условиях комплексного влияния статической и динамической деформаций (рис. 1,а). В работах [11,12] УЗ-нагрев осуществлялся в пучностях стоячей волны вдоль образца длиной  $L = n\lambda/2$ , который свободно крепился к вибратору (рис. 1,б).

В образцах TiNi исследованы структура и характер распределения интерметаллидных включений методом РЭМ на Jeol JEM8490 LV (рис. 2,а) с параллельным изучением элементного состава в выделенных областях (рис. 2,б, таблица). Из таблицы видно, что элементный состав является достаточно однородным с хаотическим распределением интерметаллидных включений.



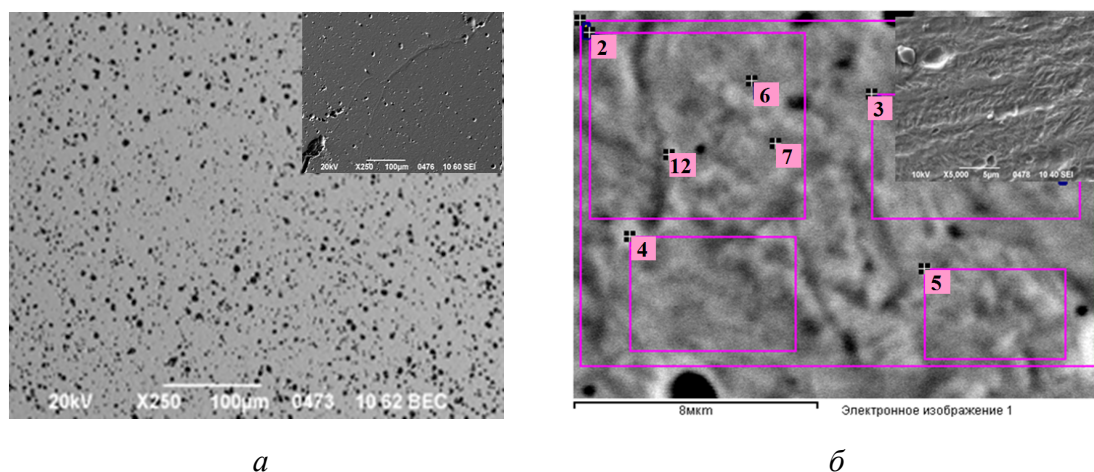
**Рис. 1.** Схематические изображения различных методов УЗ-нагрева: *а* – комплексное воздействие статической нагрузки и УЗ-деформации в пучностях стоячей волны; *б* – свободное крепление образца к вибратору с нагревом вдоль образца [11,12]

На рис. 3, *а* показаны возврат остаточной изгибной пластической деформации ( $\varepsilon = 27\%$ ,  $T = 270$  К) проволоочного образца TiNi в процессе УЗ-нагрева (кривая 1) и проявление эффекта обратимой памяти формы при уменьшении температуры (кривая 2). По данным рис. 3, *а* определены значения следующих величин деформации: накопленной –  $e_{acc} \approx 27\%$ , обратимой –  $e_{rev} \approx 14\%$ , остаточной –  $e_{res} \approx 13\%$ , а также коэффициента степени возврата деформации  $k = 0.5$ . Амплитуда колебательной деформации выбрана исходя из зависимости  $\delta(\varepsilon)$  (рис. 3, *б*, кривая 2), по которой определена критическая амплитуда начала АЗВТ ( $\varepsilon_{cr} \geq 10^{-4}$ ).

Таблица

Элементный состав образцов TiNi в выделенных областях

| Спектр                 | C    | O     | F    | Ti    | Ni    |
|------------------------|------|-------|------|-------|-------|
| 1                      | 6.62 | −0.21 | 1.59 | 41.50 | 50.50 |
| 2                      | 6.75 | −0.54 | 1.44 | 41.71 | 50.64 |
| 3                      | 6.54 | −0.58 | 1.43 | 41.87 | 50.74 |
| 4                      | 6.53 | −0.53 | 1.66 | 41.82 | 50.53 |
| 5                      | 6.35 | 0.01  | 1.34 | 40.98 | 51.31 |
| 6                      | 6.63 | −0.23 | 1.38 | 41.35 | 50.87 |
| 7                      | 6.90 | −0.15 | 1.36 | 41.71 | 50.17 |
| 8                      | 6.78 | 0.16  | 1.21 | 41.22 | 50.62 |
| 9                      | 7.94 | −0.30 | 1.38 | 41.37 | 49.61 |
| 10                     | 7.99 | −0.59 | 1.61 | 40.91 | 50.07 |
| 11                     | 7.02 | −0.56 | 1.82 | 41.21 | 50.50 |
| 12                     | 7.11 | −0.49 | 1.55 | 41.55 | 50.27 |
| Среднее значение       | 6.93 | −0.33 | 1.48 | 41.44 | 50.49 |
| Стандартное отклонение | 0.53 | 0.25  | 0.17 | 0.32  | 0.43  |



**Рис. 2.** РЭМ-структуры, полученные на Jeol JEM8490 LV методами обратных и вторичных (см. вставки) электронов исходных образцов TiNi: *а* – характер распределения интерметаллидных включений; *б* – выделенные области для определения элементного состава. Режимы и увеличения указаны на снимках

Характер изменения температуры в зависимости от времени воздействия активатора с амплитудой  $\varepsilon \approx 5 \cdot 10^{-4}$  показан на рис. 3, *б*, кривая 1. Обнаружена корреляция между началом АЗВТ и интенсивностью УЗ-нагрева. Скорость изменения температуры  $\Delta T/\Delta t$  вдоль образца при УЗ-нагреве составляет  $\sim 0.5$  K/s.

На рис. 3, *в* представлены фотофрагменты, визуализирующие эксперимент по УЗ-инициированию ЭПФ при различных временах воздействия ультразвука.

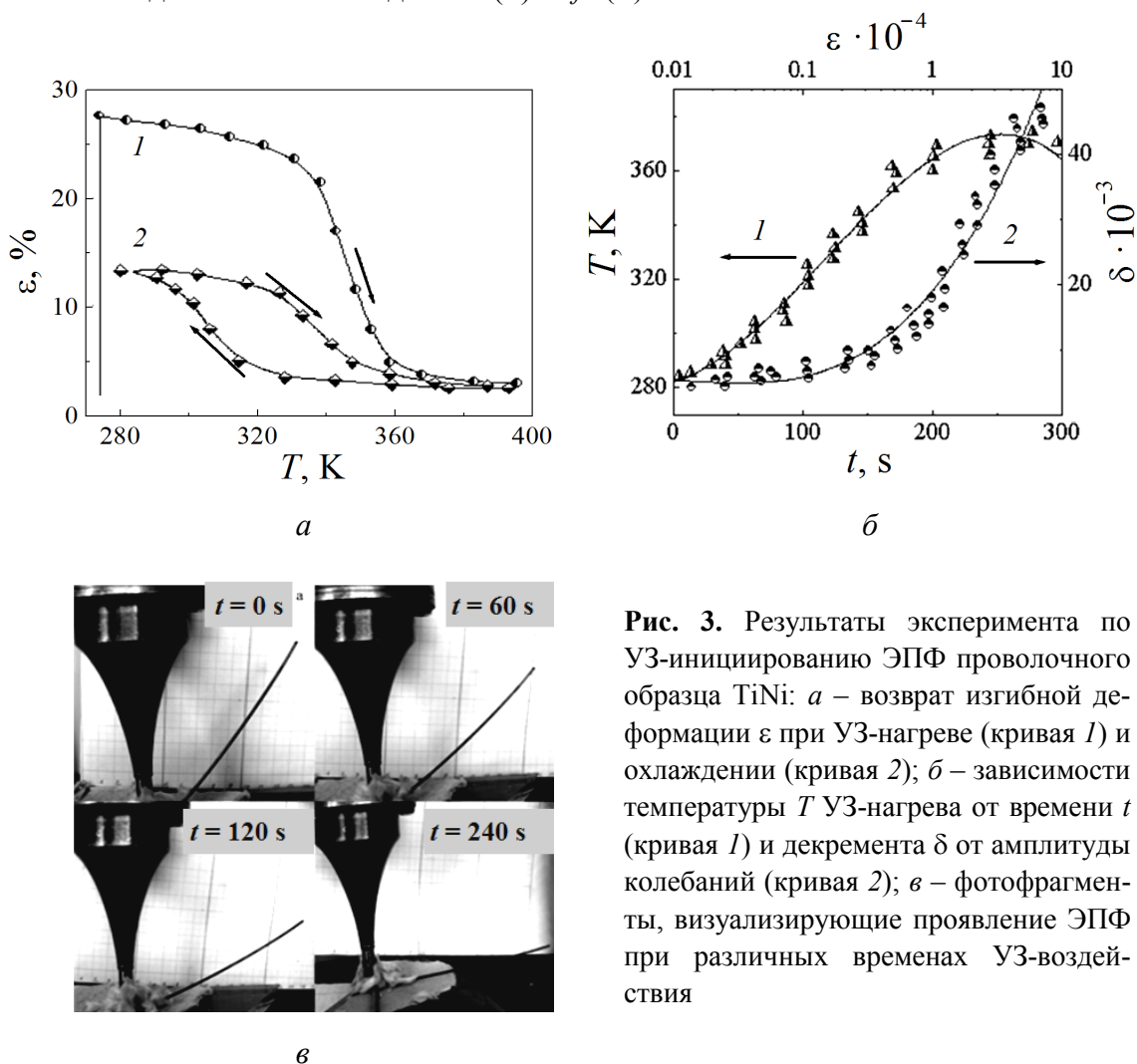
После возврата деформации и частичного восстановления формы в образцах TiNi выявили достаточно высокий исходный уровень внутреннего трения. По нашему мнению, это связано с присутствием дисперсных интерметаллидных включений и микронапряжений вокруг них (см. рис. 1, *а*), а также с наличием межфазных и двойниковых границ в фазе мартенсита. Исследовали температурные зависимости декремента колебаний  $\delta$  (рис. 4, *а*, кривая 1) и квадрата резонансной частоты  $f^2$  (кривая 2).

В условиях увеличения температуры обнаружен немонотонный характер изменения  $\delta$  и  $f^2$  (рис. 4, *а*). Такое поведение этих зависимостей наблюдалось ранее в [19–21] и может быть связано с рассеянием энергии УЗ-волны границами раздела между мартенситом и матричной фазой. Кроме того, на зависимости  $\delta(T)$  и  $f^2(T)$  может оказывать влияние динамическая перестройка тонкой двойниковой структуры мартенсита в поле действия переменных полей напряжений УЗ-волны.

На температурных зависимостях декремента  $\delta$  и квадрата частоты колебаний  $f^2$  выявлено резкое уменьшение этих величин. Установлено, что температурный интервал таких изменений совпадает с областью обратного мартенситного превращения ( $A_f = 348$  K). Это, вероятно, связано с началом необратимого смещения межфазных границ и процессом исчезновения пластин мартенсита и двойниковых границ из мартенситной структуры TiNi. Такие изменения пол-



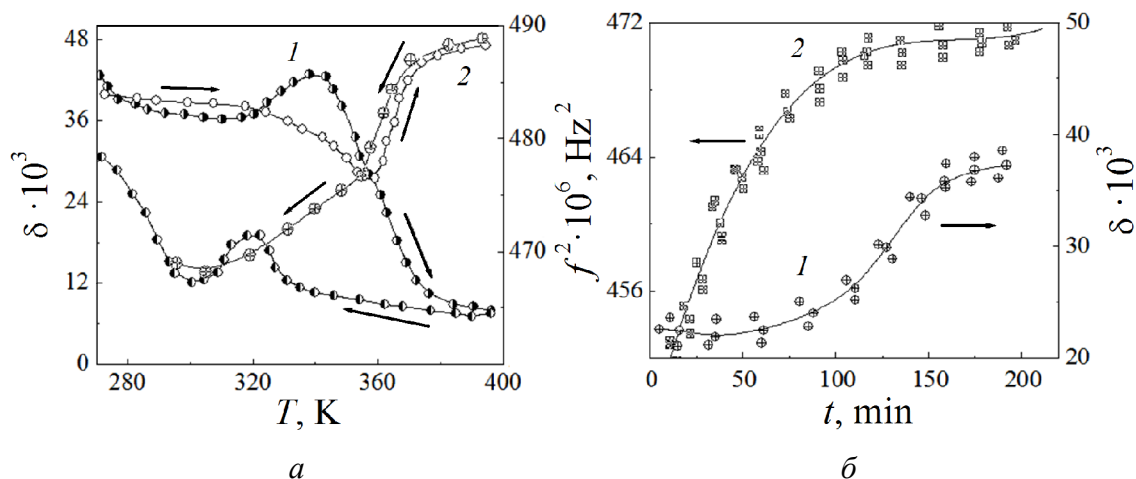
ностью завершаются при переходе в аустенитное состояние ( $T \geq 370$  K), что отражается на дальнейшем поведении  $\delta(T)$  и  $f^2(T)$ .



**Рис. 3.** Результаты эксперимента по УЗ-инициированию ЭПФ проволоочного образца TiNi: *a* – возврат изгибной деформации  $\varepsilon$  при УЗ-нагреве (кривая 1) и охлаждении (кривая 2); *б* – зависимости температуры  $T$  УЗ-нагрева от времени  $t$  (кривая 1) и декремента  $\delta$  от амплитуды колебаний (кривая 2); *в* – фотофрагменты, визуализирующие проявление ЭПФ при различных временах УЗ-воздействия

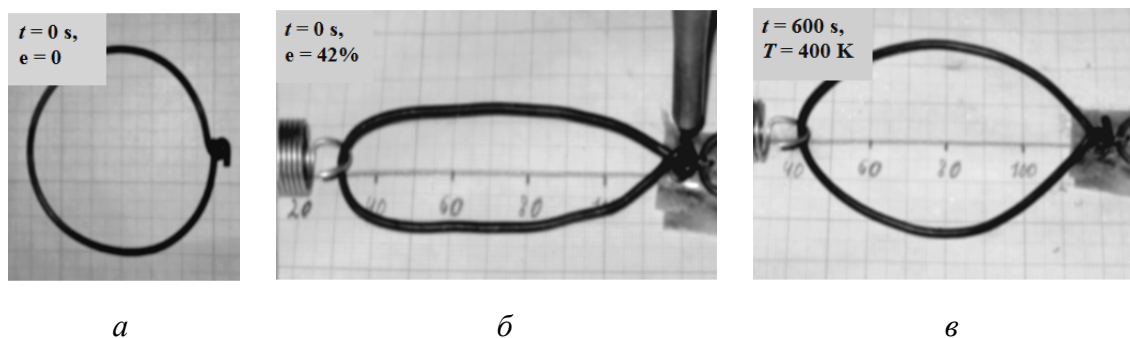
При охлаждении образца TiNi обнаружен гистерезисный характер изменения  $\delta(T)$  и  $f^2(T)$ , что может быть обусловлено необратимым смещением межфазных границ под действием как статических, так и динамических полей напряжений в условиях прямого фазового перехода. Особенно сильно это проявляется в изменении величины  $f^2$  при уменьшении температуры (рис. 4, *a*, кривая 2). Изотермическая выдержка образца при  $T = T_{\text{room}}$  приводит к временному возврату свойств  $\delta(t)$  и  $f^2(t)$  (рис. 4, *б*). Проявление возврата свидетельствует, во-первых, о кинетическом характере изменения упругих и неупругих свойств TiNi и, во-вторых, об их влиянии на обратимость памяти формы, которая также может иметь гистерезисный и кинетический характер.

Практический интерес представляют исследования возврата деформации формы в кольцеобразных элементах и конструкциях из TiNi [13,14] в различных условиях проявления ЭПФ. Нами реализованы условия УЗ-инициирования обрати-



**Рис. 4.** Температурные (а) и временные (б) зависимости декремента колебаний  $\delta$  (кривые 1) и квадрата резонансной частоты  $f^2$  (кривые 2) в деформированных образцах TiNi

мой памяти формы (при  $\epsilon = 5 \cdot 10^{-4}$  и статической нагрузке  $F = 300 \text{ N}$ ) с регистрацией величины приводного усилия, создаваемого с помощью калиброванной пружины (рис. 5). Подобные конструкции из одного или нескольких колец, собранных в систему, могут являться силовыми элементами макроскопических приводных устройств [13,14] или микроэлементами системы MEMS [22].

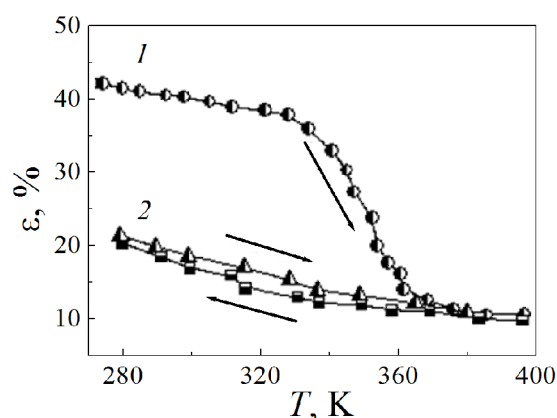


**Рис. 5.** Фотофрагменты, визуализирующие эксперимент по УЗ-инициированию ЭПФ кольцевого элемента из TiNi: а – исходное состояние; б – после деформации; в – после частичного восстановления формы

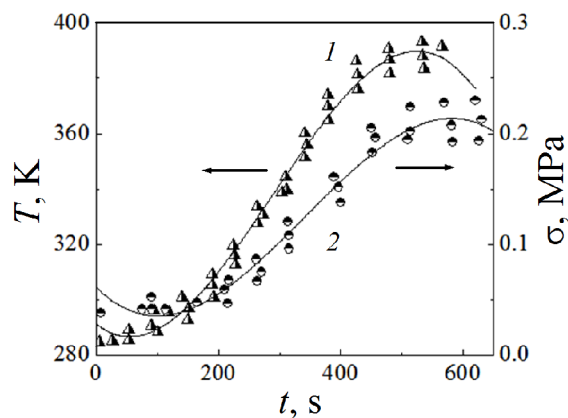
На рис. 6 показаны особенности возврата остаточной пластической деформации кольцевого элемента TiNi ( $\epsilon = 42\%$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ) при УЗ-нагреве (кривая 1) и обратимой памяти формы при охлаждении (кривая 2). Определены значения деформации: накопленной –  $e_{\text{acc}} \approx 42\%$ , обратимой –  $e_{\text{rev}} \approx 9\%$ , остаточной –  $e_{\text{res}} \approx 22\%$ , а также коэффициента  $k = 0.2$ . Зависимости температуры  $T$  (кривая 1) и растягивающего напряжения  $\sigma$  (кривая 2) от времени воздействия активатора представлены на рис. 7.

Незначительные изменения величины приводного усилия ( $\sigma \geq 0.2 \text{ MPa}$ ) в процессе инициирования ЭПФ обусловлены, в основном, слабым контактом вследствие непрочного механического сцепления концов кольцевого элемента и наличи-

ем люфта между ними. Осуществление физического контакта, например, путем применения сварки (ультразвуковой, холодной под давлением или диффузионной) позволит получить прочный контакт между концами кольцевого элемента и, вследствие этого, значительно увеличить приводное усилие. Это позволит применять кольцевые (пучковые) элементы в разномасштабных силовых приводных устройствах, включая актюаторы и миниатюрные устройства MEMS [22] с активацией ЭПФ методом УЗ-нагрева.



**Рис. 6.** Возврат деформации  $\varepsilon$  кольцевого элемента из TiNi при УЗ-нагреве (кривая 1) и охлаждении (кривая 2)

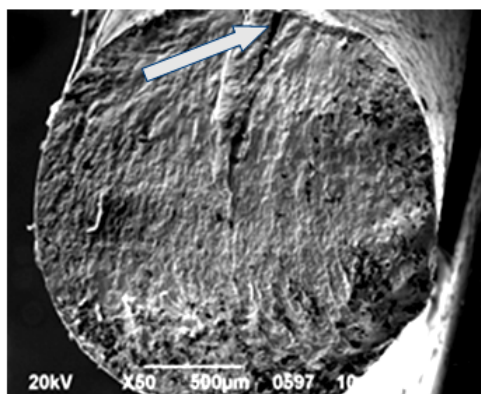


**Рис. 7.** Зависимости температуры  $T$  (кривая 1) и растягивающего напряжения  $\sigma$  (кривая 2) от времени УЗ-воздействия  $t$

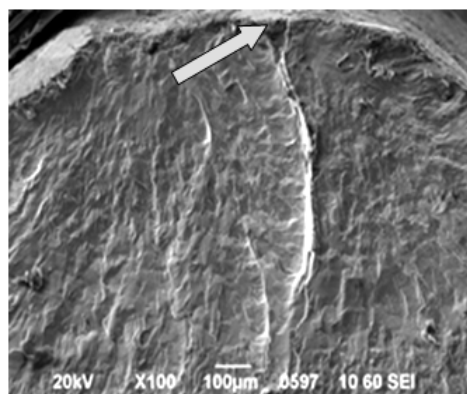
Проведены эксперименты в условиях многофакторного влияния параметров динамических и статических напряжений на характер УЗ-нагрева кольцевого элемента. Осуществляли контролируемое изменение амплитуды колебаний ( $\varepsilon = 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4}$ ), силы прижатия вибратора ( $F = 50 - 500$  N) и времени воздействия ( $t = 10 - 3 \cdot 10^3$  s). При определенных условиях ( $\varepsilon = 5 \cdot 10^{-4}$ ,  $F = 300$  N,  $t = 100$  s) наблюдали разрушение участка механического сцепления кольцевого элемента в области непосредственного контакта с поверхностью активатора. Методом РЭМ на микроскопе Jeol JEM8490 LV проведено микрофрактографическое изучение поверхности излома (рис. 8). Сделано предположение, что в условиях комплексного влияния статического и динамического воздействий разрушение связано с признаками усталостного зарождения микротрещин непосредственно на поверхности металла вблизи интерметаллидных включений.

Исследованы экспериментально-технические возможности и оптимальные условия инициирования свечения жидкости при интенсивной кавитации под действием мощного ультразвука. С целью нахождения оптимальных условий для активации УЗ-кавитации при возбуждении стоячей сферической волны в жидкости использовали один или одновременно два вибратора, помещенных с разных сторон в прозрачную (для визуализации процесса) емкость с жидкостью. Обнаружили, что при мощности  $W \geq 300$  W и частоте ультразвука  $f_r \approx 26.5$  kHz помимо из-

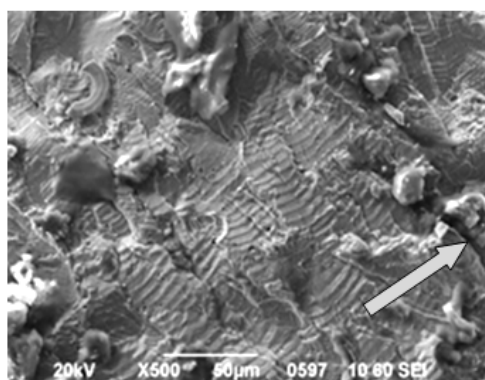
менения кавитации в центре емкости появлялись одиночные вспышки от точечных источников слабого свечения голубоватого цвета.



*a*



*б*



*в*

**Рис. 8.** Микрофрактографические РЭМ-изображения участков разрушения (указаны стрелками) кольцевого элемента после комплексного воздействия статической нагрузки и УЗ-деформации: *a* –  $\times 50$ , *б* –  $\times 100$ , *в* –  $\times 500$

Для усиления УЗ-инициирования свечения изменяли химический состав и температуру жидкости, частоту и мощность излучения, использовали один или два вибратора с независимым изменением резонансной частоты (включая режимы резонанса и антирезонанса). Установили, что понижение температуры дистиллированной воды ниже комнатной ( $T \leq 10^\circ\text{C}$ ) и ее постоянная дегазация в процессе УЗ-облучения приводили к усилению свечения и его проявлению в других участках центральной зоны емкости. Возбуждение явления УЗ-свечения расширяет возможности УЗ-установки при инициировании нелинейных эффектов в жидкостях ( $\epsilon \geq 5 \cdot 10^{-4}$ ) и интроскопии в металлах ( $\epsilon \geq 10^{-6}$ ).

В литературе свечение в условиях УЗ-воздействия известно как сонолюминесценция [6]. В последнее время явление возникновения вспышки света при схлопывании кавитационных пузырьков, образованных в жидкости вследствие влияния мощной УЗ-волны, привлекает внимание многих ученых с целью более глубокого изучения не только самого явления сонолюминесценции, но и природы холодного термоядерного синтеза [7,8].

### Выводы

1. Исследована амплитудная зависимость внутреннего трения TiNi ( $A_{in} \geq 310$  K,  $A_f \geq 340$  K) в исходном состоянии и после деформации 3-точечным изгибом; найдена критическая амплитуда ( $\varepsilon_{cr} \geq 10^{-4}$ ), выше которой начинается область АЗВТ; показано, что деформация изгибом приводит к повышению  $\varepsilon_{cr}$ .

2. Проведено инициирование диссипации УЗ-энергии проволочными образцами TiNi; измерена зависимость изменения температуры образца от времени УЗ-воздействия и усилия прижатия концентратора; показано, что УЗ-нагрев протекает наиболее интенсивно в области АЗВТ при амплитуде колебательной деформации  $\varepsilon = 5 \cdot 10^{-4}$  и при силе прижатия в пределах  $F \leq 300$  N.

3. Исследованы температурные зависимости декремента колебаний  $\delta$  и квадрата резонансной частоты  $f^2$  проволочных образцов TiNi; обнаружен нелинейный и гистерезисный характер в условиях увеличения и уменьшения температуры; установлена температурная корреляция нелинейного поведения с областью мартенситного превращения и обнаружен кинетический характер возврата свойств.

4. Обнаружен возврат деформации формы в кольцеобразных конструкциях из TiNi в условиях УЗ-инициирования обратимой памяти формы (при  $\varepsilon = 5 \cdot 10^{-4}$ ), оценены скорость изменения температуры вдоль кольцевого элемента при УЗ-нагреве и величина приводного усилия.

5. Изучены особенности инициирования свечения в жидкости в условиях интенсивной кавитации под действием мощного ультразвука, установлены требования к жидкости ( $T \leq 10^\circ\text{C}$ , постоянная дегазация в процессе кавитации) и экспериментально-технические параметры УЗ-установки ( $W \geq 300$  W,  $f_r \approx 26.5$  kHz).

1. Л.Д. Розенберг, Физика и техника мощного ультразвука. Том 1. Источники мощного ультразвука, Наука, Москва (2012).
2. A. Puskar, The use of high-intensity ultrasonics, Elsevier Scientific Pub. Co, Amsterdam (1982).
3. Л. Бергман, Ультразвук и его применение в науке и технике, Изд-во иностр. лит., Москва (1957).
4. Физика и техника мощного ультразвука. Кн. 1. Источники мощного ультразвука, Л.Д. Розенберг (ред.), Наука, Москва (1967).
5. Физика и техника мощного ультразвука. Кн. 3. Физические основы ультразвуковой технологии, Л.Д. Розенберг (ред.), Наука, Москва (1970).
6. W.B. McNamara, III, Yu.T. Didenko, K.S. Suslick, Nature **401**, 772 (1999).
7. O. Baghdassarian, H.C. Chu, B. Tabbert, G.A. Williams, Phys. Rev. Lett. **86**, 4934 (2001).
8. K. Yasui, Phys. Rev. Lett. **83**, 4297 (1999).
9. Н.Н. Белоусов, И.Р. Венгеров, Е.Г. Пашинская, ФТВД **17**, № 3, 101 (2007).
10. Н.Н. Белоусов, И.Р. Венгеров, ФТВД **17**, № 4, 64 (2007).
11. В.В. Клубович, В.В. Рубаник, В.А. Лихачев, В.В. Рубаник (мл.), В.Г. Дородейко, Материалы XXXII семинара «Актуальные проблемы прочности», С-Петербург (1997), с. 235.
12. В.В. Рубаник, В.В. Клубович, В.В. Рубаник (мл.), Материалы XXXV семинара «Актуальные проблемы прочности», Псков (1999), ч. 2, с. 561–564.

13. Ю.Н. Вьюненко, Мат. Междун. науч. симпозиума «Перспективные материалы и технологии», УО «ВГТУ», Витебск (2011), с. 182–184.
14. Ю.Н. Вьюненко, Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки **21**, 791 (2016).
15. В.Н. Варюхин, А.В. Резников, Н.Н. Белоусов, ФММ **62**, 1221 (1986).
16. Н.Н. Белоусов, В.Н. Варюхин, О.И. Дацко, УФЖ **34**, 1564 (1989).
17. Н.Н. Белоусов, В.Н. Варюхин, О.И. Дацко, Ф.Ф. Лаврентьев, ФММ **68**, 799 (1989).
18. Н.Н. Белоусов, В.Н. Варюхин, О.И. Дацко, Ф.Ф. Лаврентьев, ФММ **68**, 1016 (1989).
19. В.Н. Варюхин, Н.Н. Белоусов, Е.Г. Пашинская, ФТВД **8**, № 2, 21 (1998).
20. В.Н. Варюхин, Н.Н. Белоусов, Е.Г. Пашинская, ФТВД **9**, № 1, 12 (1999).
21. В.Н. Варюхин, Н.Н. Белоусов, ФТВД **14**, № 3, 119 (2004).
22. Н.М. Лавриненко, Н.Н. Белоусов, ФТВД **14**, № 4, 125 (2004).

*N.N. Belousov, Yu.N. V'yunenko*

## PECULIARITIES OF INITIATING OF THERMAL AND LIGHT EFFECTS IN THE CONDITIONS OF ULTRASOUND ACTION

Engineering and technical improvement of ultrasound (US) equipment for implementing of initiating thermal and light effects in the conditions of complex influence of static and dynamic effects was performed. The amplitude dependence of internal friction of the TiNi alloy in the initial state and after deformation by 3-point bending was studied. The value of the critical amplitude ( $\varepsilon_{cr} \geq 10^{-4}$ ) was found, above which an intense US-heating occurred. Nonlinear and hysteretic behavior of the temperature dependences of the decrement of vibrations  $\delta$  and the square of the resonant frequency  $f^2$  was discovered. A correlation of the nonlinear behavior of  $\delta(T)$  and  $f^2(T)$  with the temperature of the martensitic transformation was established. Returning of the deformation in the longitudinal and circumferential structures of TiNi in the conditions of US-initiation of the reversible shape memory was investigated. The kinetic nature of the returning of  $f^2$  and  $\delta$  was discovered. Peculiarities of US-initiation of the glow in the liquid under the action of powerful ultrasound in the conditions of intense cavitation were studied.

**Keywords:** reversible shape memory, internal friction, powerful ultrasound, critical amplitude, intense cavitation

**Fig. 1.** Schematic images of different methods of US-heating: *a* – complex influence of static load and US-deformation in the antinodes of standing wave; *b* – free fastening of sample to the vibrator with heating along a sample [11,12]

**Fig. 2.** SEM-structure got on Jeol JEM8490 LV by the methods of reverse and secondary (see inserts) electrons of the initial samples of TiNi: *a* – character of distribution of the intermetallic inclusions; *b* – distinguished areas for determination of the element composition. The modes and magnifications are indicated on the images

**Fig. 3.** Results of experiment on US-initiation of shape memory effect (SME) in wire samples of TiNi: *a* – returning of flexural deformation  $\varepsilon$  at US-heating (curve 1) and cooling (curve 2); *b* – time dependences of the temperatures  $T(t)$  of US-heating (curve 1) and vibration amplitude dependences of decrements  $\delta$  (curve 2); *c* – photofragments displaying SME at varied time of US-acting

**Fig. 4.** Temperature ( $a$ ) and temporal ( $b$ ) dependences of decrements of vibrations  $\delta$  (curves 1) and square of the resonant frequency  $f^2$  (curves 2) in the deformed samples of TiNi

**Fig. 5.** Photofragments visualizing an experiment on US-initiation of SME in a circular element of TiNi:  $a$  – the initial state;  $b$  – after deformation;  $c$  – after partial renewal of form

**Fig. 6.** Returning of deformation  $\varepsilon$  of a circular element of TiNi at US-heating (curve 1) and cooling (curve 2)

**Fig. 7.** Dependencies of temperature  $T$  (curve 1) and stretching tension  $\sigma$  (curve 2) on the time of US-action  $t$

**Fig. 8.** Microfractographic SEM-images of the fracture areas of a circular element (indicated by pointers), after complex influence of static load and US-deformation:  $a$  –  $\times 50$ ,  $b$  –  $\times 100$ ,  $c$  –  $\times 500$

PACS: 81.40.Pq, 64.60.Mu

Б.М. Эфрос<sup>1</sup>, Л.Г. Коршунов<sup>2</sup>, Н.Б. Эфрос<sup>1</sup>, В.Ю. Дмитренко<sup>1</sup>,  
В.С. Тютенко<sup>1</sup>

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ТИПА  
«СЭНДВИЧ» НА ОСНОВЕ ВЫСОКОАЗОТИСТОГО СПЛАВА.  
2. ПРОЧНОСТНЫЕ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

<sup>2</sup>Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Статья поступила в редакцию 20 сентября 2016 года

*Исследовано изменение прочности и трибологических свойств азотсодержащего хромомарганцевого аустенитного сплава, в котором объемная доля продуктов распада варьируется с помощью соответствующей термической обработки.*

**Ключевые слова:** азотсодержащий аустенитный сплав, поверхностный слой с нанокристаллической структурой, прочность, трибологические свойства

## 1. Введение

Известно, что фрикционное воздействие может приводить к образованию нанокристаллических структур (НКС) в поверхностном слое различных металлических материалов [1]. Формирование НКС обусловлено интенсивной пластической деформацией материала, которая осуществляется по ротационному механизму. Уровень прочности возникающих при трении НКС в поверхностных слоях определяется не только высокой дефектностью данных структур, но также их способностью к дальнейшему деформированию. Прочность существенно зависит от химического и фазового состава контактирующих материалов и, следовательно, может быть повышена с помощью оптимального легирования и предварительной термопластической обработки.

## 2. Материал и методика исследования

Сплав Г19Х18А0.8 (mass%: 0.05 С, 18.8 Мн, 17.8 Cr, 0.82 N), выплавленный с помощью технологии литья с противодавлением азота, гомогенизировали при 1100°C, после чего подвергали горячей механической обработке – ковке. Из прутков сечением 10×10 mm, закаленных от 1150°C в воде, изготавливали образцы размером 7×7×20 mm для структурных и трибологических исследований.

Различной степени распад аустенита по прерывистому механизму осуществляли посредством старения образцов, закаленных при 800°C в течение 0.5, 1, 2, 10 и



30 h [2]. Объемную долю продуктов распада определяли методом стереометрического микроанализа (точечный метод) [3]. После термообработки рабочие поверхности образцов механически шлифовали по 8-му классу чистоты.

Методики трибологических испытаний и структурных исследований были описаны в работах [1,2].

### 3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Влияние степени прерывистого распада на прочностные и трибологические свойства трения сплава Г19Х18А0.8 иллюстрируют данные, приведенные в таблице. Видно, что увеличение объемной доли продуктов прерывистого распада в структуре сплава более 10%, приводящее к росту твердости, заметно снижает абразивную износостойкость сплава. При максимальной (90 vol.%) степени распада абразивная износостойкость снижается в 1.3 раза.

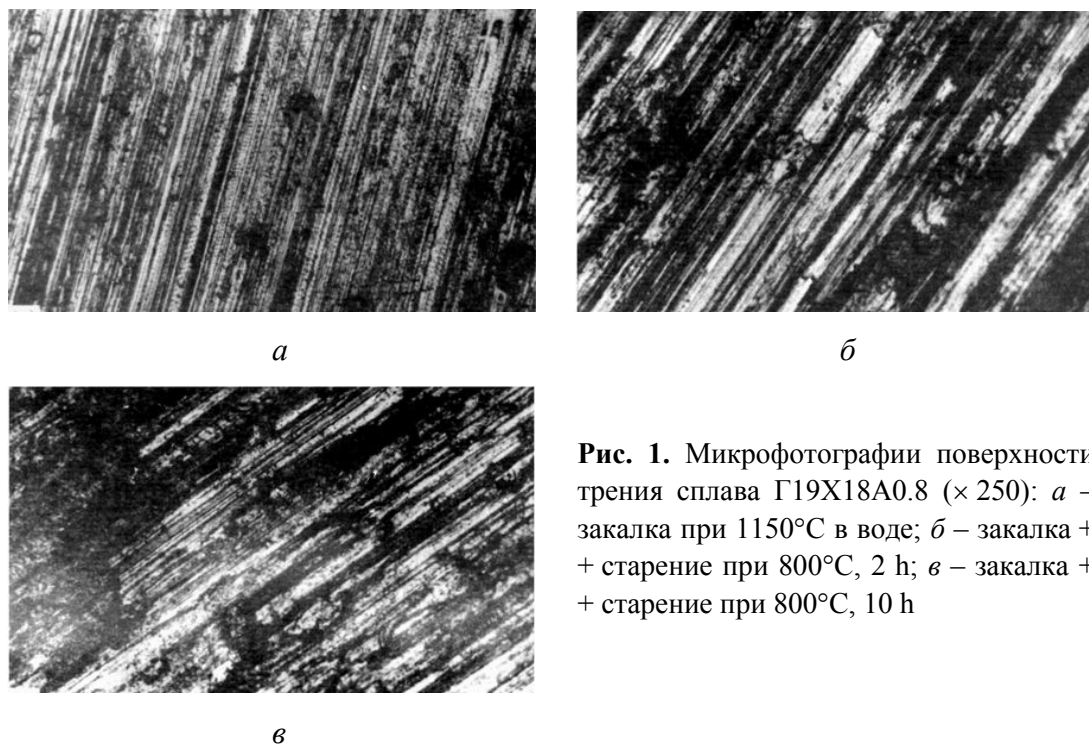
В условиях адгезионного изнашивания сплава Г19Х18А0.8 в паре со сталью 45 (трение по схеме палец–пластина, скорость скольжения 0.07 m/s, нагрузка 294 N) отрицательное влияние прерывистого распада на износостойкость данного сплава проявляется более сильно, чем при абразивном изнашивании. Так, наличие в структуре сплава лишь 10 vol.% колоний распада повышает интенсивность адгезионного изнашивания сплава в 1.5 раза, а при 90 vol.% распада – в 2.5 раза по сравнению с закаленным состоянием (см. таблицу). На величину коэффициента трения исследуемого сплава прерывистый распад аустенита оказывает слабое влияние, характеризующееся некоторым снижением данного параметра. В целом коэффициент трения сплава с различным содержанием продуктов прерывистого распада характеризуется относительно малой (0.27–0.29) величиной. Возможные причины столь низкого коэффициента трения азотсодержащих хромомарганцевых аустенитных сплавов обсуждены ранее в работах [1,4].

Таблица

**Влияние объемной доли прерывистого распада  $Q$  на абразивную износостойкость  $\varepsilon$ , интенсивность адгезионного изнашивания  $Ih$ , коэффициент трения  $K$  и среднюю микротвердость поверхности трения  $H_\mu$  сплава Г19Х18А0.8**

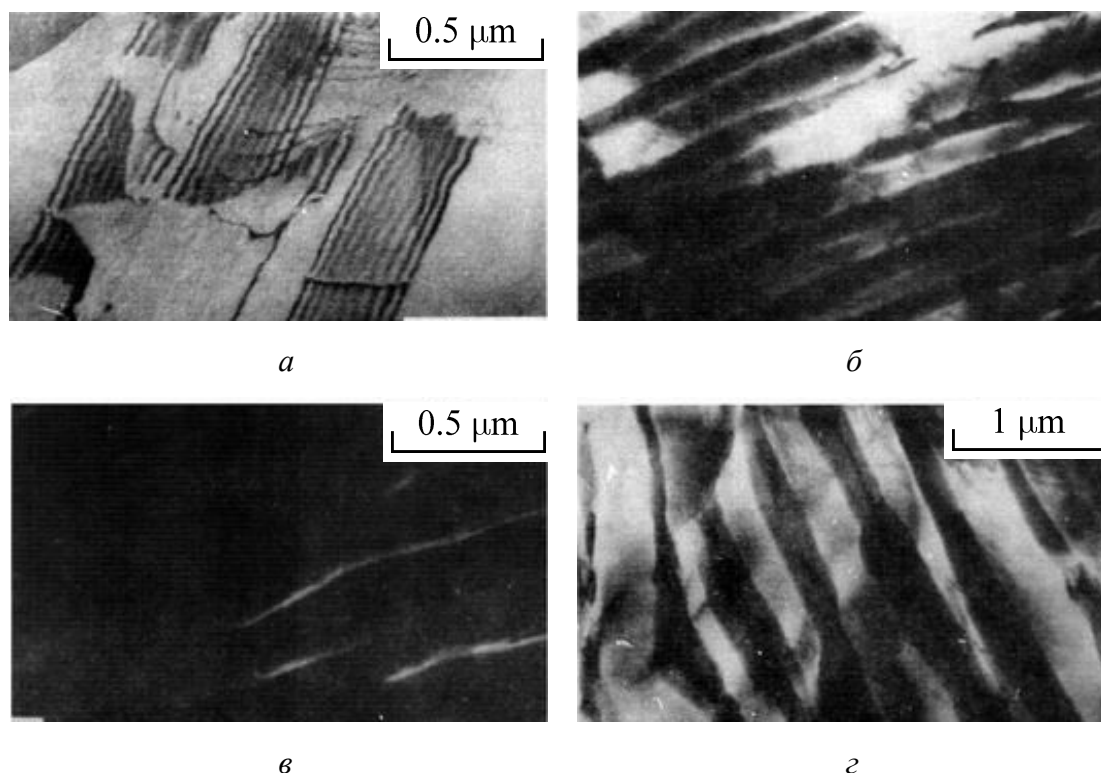
| $Q$ , vol.% | $\varepsilon$ | $Ih$ , $10^{-7}$ | $K$  | $H_\mu$ , МПа |
|-------------|---------------|------------------|------|---------------|
| 0           | 2.2           | 2.0              | 0.29 | 7300          |
| 10          | 2.3           | 3.3              | 0.27 | 6500          |
| 25          | 1.9           | 3.0              | 0.28 | 6100          |
| 40          | 1.9           | 3.8              | 0.27 | 6500          |
| 80          | 1.7           | 3.9              | 0.28 | 6100          |
| 90          | 1.7           | 5.1              | 0.28 | 6300          |

Измерение микротвердости на поверхности трения сплава Г19Х18А0.8 показало, что в общем случае распад аустенита сопровождается снижением уровня и, особенно, степени упрочнения сплава при изнашивании, если принимать во внимание происходящий при старении рост твердости исходного сплава. Металлографическое исследование показало, что наличие колоний прерывистого распада в сплаве, состаренном при 800°C, значительно активизирует процессы схватывания на поверхности трения (рис. 1), что проявляется в присутствии на рабочей поверхности образцов многочисленных очагов схватывания, размеры которых соизмеримы с величиной зерна сплава.



**Рис. 1.** Микрофотографии поверхности трения сплава Г19Х18А0.8 ( $\times 250$ ): *a* – закалка при 1150°C в воде; *б* – закалка + старение при 800°C, 2 h; *в* – закалка + старение при 800°C, 10 h

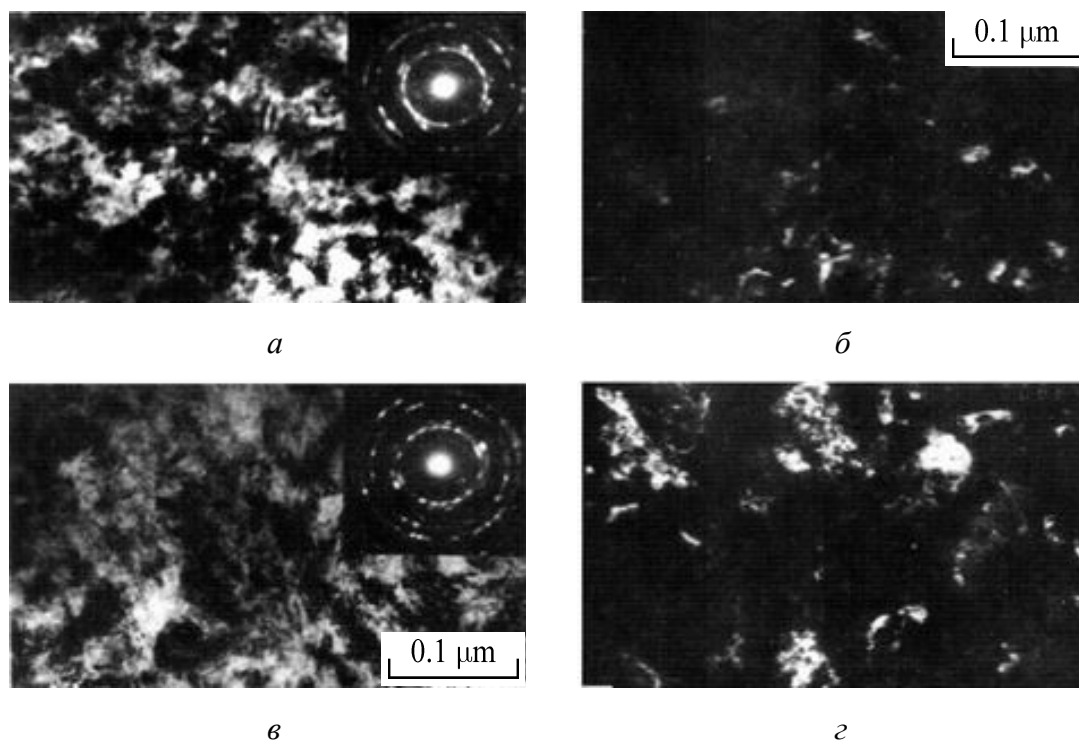
Таким образом, наличие в структуре последнего колоний прерывистого распада облегчает отделение (отрыв) фрагментов материала с контактной поверхности рассматриваемого сплава при его адгезионном взаимодействии с контртелом (сталь 45). Данный факт в сочетании с результатами, приведенными в таблице, свидетельствует о том, что основной причиной отрицательного влияния прерывистого распада на износостойкость сплава Г19Х18А0.8 является высокая хрупкость продуктов распада азотсодержащего аустенита, а именно дисперсных пластинчатых выделений нитрида хрома  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Области указанных хрупких выделений, являясь, по-видимому, местом преимущественного (легкого) распространения микротрещин, снижают способность исследуемого сплава к интенсивной пластической деформации и соответственно к его упрочнению в условиях фрикционного нагружения. Это обуславливает уменьшение эффективной прочности и износостойкости поверхности сплава Г19Х18А0.8 (см. таблицу).



**Рис. 2.** Электронные микрофотографии структуры сплава Г19Х18А0.8 после закалки (а) и последующего старения при 800°C, 30 h (б–д): а, б, д – светлопольные изображения (а –  $\times 40000$ , б –  $\times 44000$ , д –  $\times 22000$ ); в – темнопольное изображение в рефлексе Cr<sub>2</sub>N

Уменьшение концентрации азота в аустените данного сплава при старении [2] в рассматриваемом случае является менее действенным фактором, влияющим на величину адгезионной износостойкости сплава, чем фактор роста хрупкости. Это объясняется тем, что, как показано в работах [5,6], варьирование содержания азота в хромомарганцевом аустените в довольно широких пределах не оказывает направленного значительного влияния на сопротивление изнашиванию сплавов в аналогичных условиях испытания.

При абразивном изнашивании, когда основным механизмом разрушения поверхности является микрорезание, износостойкость хромомарганцевых азотсодержащих аустенитных сплавов существенно зависит от содержания азота в твердом растворе. Так, уменьшение концентрации азота от 0.83 до 0.27 (по массе) снизило абразивную износостойкость сплавов примерно в 1.3 раза. В этой связи основной причиной отрицательного влияния прерывистого распада на абразивную износостойкость сплава Г19Х18А0.8 можно считать снижение концентрации азота в  $\gamma$ -твердом растворе, которое уменьшает эффективную прочность поверхности сплава [7,8]. Значительная хрупкость нитридной фазы, присутствующей в колониях прерывистого распада в виде тонких пластин (рис. 2), является, по-видимому, дополнительным фактором снижения абразивной износостойкости сплава Г19Х18А0.8, состаренного при 800°C и обладающего повышенной твердостью (см. таблицу).



**Рис. 3.** Электронные микрофотографии структуры поверхностного слоя ( $\leq 10 \mu\text{m}$ ) сплава Г19Х18А0.8, подвергнутого воздействию трения в паре со сталью 45 ( $V = 0.07 \text{ m/s}$ ,  $P = 294 \text{ N}$ ): *а* – закаленное состояние, светлопольное изображение ( $\times 120000$ ); *б* – закаленное состояние, темнопольное изображение в участке кольца  $(111)_\gamma$  ( $\times 120000$ ); *в* – закалка+старение при  $800^\circ\text{C}$ , 30 h, светлопольное изображение ( $\times 130000$ ); *з* – закалка+старение при  $800^\circ\text{C}$ , 30 h, темнопольное изображение в участке кольца  $(222)_\gamma$  ( $\times 120000$ )

В [8] показано, что интенсивность абразивного изнашивания высокопрочных материалов существенно зависит не только от твердости, но и от их вязкости:

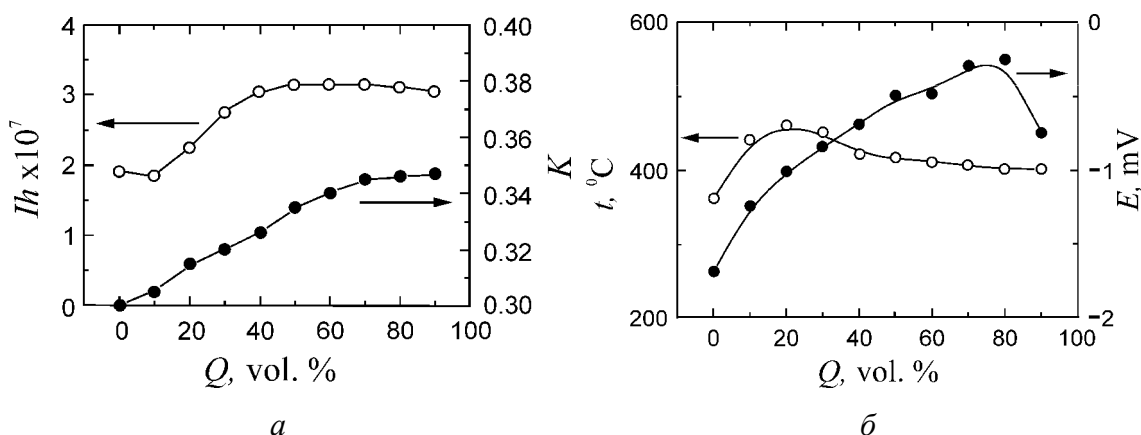
$$V \sim K_{1C}^{-2} H^{-3/2},$$

где  $V$  – скорость изнашивания,  $K_{1C}$  – коэффициент вязкости разрушения,  $H$  – твердость материала. Тогда присутствие в структуре твердой, но весьма хрупкой фазы может отрицательно сказываться на его абразивной износостойкости.

На рис. 2 и 3 приведены электронные микрофотографии сплава Г19Х18А0.8. Видно, что в закаленном сплаве присутствуют дефекты упаковки, свидетельствуя о сравнительно низкой ( $< 30 \text{ erg/cm}^2$ ) ЭДУ аустенита (рис. 2, *а*). Нерасщепленные дислокации формируются в плоские скопления типа мультиполей, наличие которых показывает склонность исследуемого сплава к планарному скольжению [8,9]. Микроструктуру продуктов прерывистого распада аустенита иллюстрирует рис. 2. Пластинчатые выделения  $\text{Cr}_2\text{N}$  окружены участками аустенита (с более темным контрастом), обедненного хромом и азотом и отделенного четкой границей от исходного аустенита.

Интенсивная пластическая деформация в условиях фрикционного нагружения приводит к формированию в тонком ( $\leq 10 \mu\text{m}$ ) поверхностном слое закаленного

сплава Г19Х18А0.8 нанокристаллической структуры аустенита с размером кристаллитов менее 100 нм (рис. 3). Кристаллиты сильно разориентированы между собой, о чем свидетельствуют имеющие кольцевую форму микроэлектроннограммы (рис. 3,а). Качественно похожая нанокристаллическая структура возникает и на поверхности сплава, претерпевшего прерывистый распад (800°C, 30 h) (рис. 3,в,г). На микроэлектроннограммах рассматриваемого сплава присутствуют рефлексы лишь  $\gamma$ -фазы. Отсутствие рефлексов от нитридной фазы  $\text{Cr}_2\text{N}$ , очевидно, обусловлено сильным деформационным диспергированием выделившихся при термообработке нитридов, а также, возможно, их частичным деформационным распадом (диссоциацией) [11,12]. Необходимо отметить, что степень измельчения кристаллитов в нанокристаллической структуре сплава, претерпевшего прерывистый распад, заметно ниже, чем в нанокристаллической структуре закаленного сплава. Это свидетельствует о меньшей величине деформации, достигаемой на поверхности трения предварительно состаренного сплава, которая характеризуется, как уже отмечалось ранее, повышенной хрупкостью.



**Рис. 4.** Влияние объемной доли продуктов прерывистого распада  $Q$  на интенсивность изнашивания  $Ih$ , коэффициент трения  $K$  (а), температуру в зоне трения  $t$  и ЭДС трения  $E$  (б) сплава Г19Х18А0.8 при трении по стали Х12М со скоростью 4.5 м/с и нагрузке 98 Н

На рис. 4 показано влияние степени прерывистого распада на интенсивность изнашивания  $Ih$ , коэффициент трения  $K$ , температуру  $t$  в образце на расстоянии  $\sim 0.5$  мм от поверхности трения и на ЭДС трения (постоянную составляющую) сплава Г19Х18А0.8 при трении по стали Х12М (схема палец–диск) со скоростью скольжения 4.5 м/с и нагрузке 98 Н. В данных условиях трения имеет место интенсивный фрикционный нагрев поверхностного слоя образцов сплава, который обуславливает развитие его ускоренного адгезионного теплового изнашивания [5]. На рис. 4 видно, что прерывистый распад аустенита существенно ухудшает трибологические свойства сплава в рассматриваемых условиях фрикционного нагружения. Резкий рост интенсивности изнашивания наблюдается при увеличении объемной доли колоний прерывистого распада от 10 до 40 vol.%.

Дальнейший распад аустенита уже не сопровождается дополнительным снижением трибологических свойств сплава Г19Х18А0.8. Образование перлитоподоб-

ных колоний по типу прерывистого распада способствует усилению процессов схватывания при трении по стали X12M, о чем свидетельствуют рост температуры в поверхностном слое образцов исследуемого сплава и уменьшение абсолютной величины ЭДС трения [5]. Причиной данного явления служит, по-видимому, общее уменьшение содержания азота в  $\gamma$ -твердом растворе при старении сплава.

Как было показано ранее [5], при аналогичных условиях испытания снижение концентрации азота в аустените исследуемых сплавов от 0.83 до 0.41% (по массе) увеличило их интенсивность изнашивания примерно в 2.5 раза вследствие ухудшения теплостойкости аустенита. В таком случае практически полный распад аустенита по прерывистому механизму, характеризующийся значительным общим обеднением  $\gamma$ -твердого раствора азотом, приводит к повышению интенсивности адгезионного теплового изнашивания сплава Г19Х18А0.8 примерно в 1.6 раза (рис. 4). Очевидно, что отрицательное влияние обеднения аустенита азотом (и хромом) на износостойкость данного сплава частично компенсируется присутствием в структуре сплава, состаренного при 800°C, высокопрочной теплостойкой нитридной фазы  $\text{Cr}_2\text{N}$ , количество которой из расчета не превышает 8 vol.%.

Однако, в конечном счете, отрицательное воздействие обеднения аустенита азотом на сопротивление исследуемого сплава адгезионному тепловому изнашиванию оказывается более существенным, чем влияние дисперсионного упрочнения аустенита нитридными частицами. Данный факт согласуется с результатами работ [6,7], в которых высокая эффективность воздействия твердорастворного упрочнения на износостойкость сплава связывается со спецификой развития процессов пластической деформации в зоне фрикционного контакта (ротационный механизм деформации), а также с особенностями структурного состояния материала вблизи поверхности трения (нанокристаллическая структура, большая плотность дислокаций).

#### 4. Выводы

Распад аустенита по прерывистому механизму приводит к существенному снижению износостойкости сплава Г19Х18А0.8 при абразивном и адгезионном видах изнашивания. Наиболее существенное снижение износостойкости сплава происходит при увеличении объемной доли колоний прерывистого распада до 40%. Это связано с действием двух основных факторов: обеднения  $\gamma$ -твердого раствора азотом и повышенной хрупкости продуктов прерывистого распада – нитридов  $\text{Cr}_2\text{N}$ , имеющих форму дисперсных пластин. Первый фактор, отрицательно влияющий на эффективную прочность и теплостойкость аустенита, обуславливает снижение абразивной износостойкости сплава и его сопротивления тепловому адгезионному изнашиванию, происходящему при повышенных ( $\geq 400^\circ\text{C}$ ) температурах в зоне трения. Второй фактор играет важную роль в уменьшении сопротивления сплава адгезионному изнашиванию, когда фрикционный нагрев незначителен и разрушение поверхностного слоя сплава осуществляется посредством локального отрыва фрагментов данного слоя. На величину коэффициента трения сплава прерывистый распад не оказывает заметного влияния.

1. Л.Г. Кориунов, Б.М. Эфрос, Н.Л. Черненко, Ю.Н. Гойхенберг, ФТВД **11**, №1, 75 (2001).
2. Б.М. Эфрос, Л.Г. Кориунов, Н.Б. Эфрос, В.Ю. Дмитренко, В.С. Тютенко, ФТВД **26**, № 3–4, 89 (2016).
3. С.А. Салтыков, Стереометрическая металлография, Металлургия, Москва (1976).
4. Л.Г. Кориунов, Ю.Н. Гойхенберг, Н.А. Терещенко, ФММ **84**, № 5, 137 (1997).
5. Л.Г. Кориунов, И.Н. Богачев, в сб.: Проблемы трения и изнашивания, Техника, Киев (1974), вып. 6, 97 (1974).
6. Л.Г. Кориунов, ФММ № 8, 3 (1992).
7. L. Korshunov, N. Efros, B. Efros, N. Chernenko, in: Nanostructured materials by high pressure severe plastic deformation, Y. Zhu, V. Varyukhin (eds.), **212**, 271 (2006).
8. Л.Г. Кориунов, А.В. Макаров, Н.Л. Черненко, ФММ **78**, № 4, 128 (1994).
9. E. Hornbogen, Metallurgical aspects of wear, Bad Pyrmont, Obernsel (1979), p. 23–49.
10. P.R. Howell, P.R. Howell, I.O. Nilsson, A. Horsewell, J. Mater. Sci. **16**, 2860 (1981).
11. В.В. Сагарадзе, В.А. Шабашов, А.Г. Мукосеев, Структура и свойства нанокристаллических материалов, УрО РАН, Екатеринбург, 44 (1999).
12. Н.Б. Эфрос, Л.В. Лоладзе, Т.П. Заика, Н.В. Шишкова, В.С. Тютенко, Б.М. Эфрос, В.Н. Варюхин, ФТВД **17**, № 1, 141 (2007).

*B.M. Efros, L.G. Korshunov, V.Yu. Dmitrenko, V.S. Tyutenko*

## STRUCTURE AND PROPERTIES OF SANDWICH-TYPE HYBRID MATERIALS BASED ON A HIGH-NITROGEN ALLOY. 2. STRENGTH AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES

The changes of strength and tribological properties are studied in a nitrogen-containing chromium-manganese austenitic alloy where the volumetric fraction of decomposition products is varied by a corresponding thermal treatment.

**Keywords:** nitrogen-containing austenitic alloy, nanocrystal-structured surface layer, strength, tribological properties

**Fig. 1.** Microphotographs of the friction surface of a  $\Gamma 19X18A0.8$  alloy ( $\times 250$ ): *a* – water quenching at  $1150^\circ\text{C}$ ; *b* – quenching+ageing at  $800^\circ\text{C}$ , 2h; *c* – quenching+ageing at  $800^\circ\text{C}$ , 10 h

**Fig. 2.** Electron microphotographs of the structure of a  $\Gamma 19X18A0.8$  alloy after quenching (*a*) and succeeding ageing at  $800^\circ\text{C}$ , 30 h (*b–c*): *a*, *b*, *c* – bright-field images (*a* –  $\times 40000$ , *b* –  $\times 44000$ , *c* –  $\times 22000$ ); *d* – dark-field image in the  $\text{Cr}_2\text{N}$  reflex

**Fig. 3.** Э Electron microphotographs of the structure of the surface layer ( $\leq 10 \mu\text{m}$ ) of the  $\Gamma 19X18A0.8$  alloy, exposed to friction together with steel 45 ( $V = 0.07 \text{ m/s}$ ,  $P = 294 \text{ N}$ ): *a* – quenched state, bright-field image ( $\times 120000$ ); *b* – quenched state, bright-field image in the area of the ring  $(111)_\gamma$  ( $\times 120000$ ); *c* – quenching + ageing at  $800^\circ\text{C}$ , 30 h, bright-field image ( $\times 130000$ ); *d* – quenching + ageing at  $800^\circ\text{C}$ , 30 h, dark-field image in the area of the ring  $(222)_\gamma$  ( $\times 120000$ )

**Fig. 4.** Effect of volumetric fraction of noncontinuius decomposition products  $Q$  on the wear intensity  $Ih$ , friction coefficient  $K$  (*a*), temperature in the friction zone  $t$  and friction EMF  $E$  (*b*) of the  $\Gamma 19X18A0.8$  alloy in the course of friction with the X12M steel at a rate of 4.5 m/s and loading of 98 N

PACS: 81.05.Bx, 81.70.-q, 81.07.Bc, 62.20.de, 61.72.Dd, 61.72.Mm

N.V. Tokiy, V.V. Tokiy

## THE ACTIVATION ENERGY OF TWINNING FOR COPPER IN VOIGT APPROXIMATION

Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin

Received October 7, 2016

*The formation of twins can significantly affect the plasticity and strength of materials. The possibility of applying the two-component model of single-phase hybrid materials to explain anomalous temperature dependence of elasticity moduli of copper with a submicrocrystalline structure has been discussed. An analysis has been performed that is based on previously existing experimental data. A twinning mechanism of changing the crystallite orientation has been proposed. Master Twinning Curve (MTC) is proposed to obtain the twinning activation energy. The apparent activation energies for the MTC are determined by minimising mean residual squares (MRS) method. The activation energy for twinning in copper characterized by an ultrafine-grained (nano- and submicroscopic) structure is found in Voigt approximation to be 0.123 eV.*

**Keywords:** twinning, kinetics, activation energy, Master Twinning Curve, ultrafine-grained copper, hybrid material, anomalous temperature dependence of elasticity

### 1. Introduction

The temperature-induced change in the elastic properties of copper continuously attracts attention of researchers. First, the interest is of purely fundamental quantum-mechanics character, being focused on high-quality single crystals below room temperature down to the liquid-helium temperature [1]. Then, along with the fundamental interest, certain applied profit appears, and this fact results in the necessity of measurements on single crystals at the temperatures higher of the room temperature [2].

The observed decrease in the elastic modulus with increasing temperature agrees with the physical concepts of weakening of the interatomic interaction. However, the transition to studies of copper of an ultrafine-grained (nano- and submicroscopic) structure revealed the regions of anomalous temperature dependence of the elastic properties provided by unusual mechanical and physical characteristics. Namely, an increase in the elasticity modulus with the temperature rise is registered [3]. Three possible mechanisms (internal stresses, lattice deformations and boundary elastic modulus) are considered in [3] and the analysis of the estimations performed based on these mechanisms allows conclusion that further experimental and theoretical studies of this effect are necessary. As noted in [4], a specific mechanism of this phenomenon has not been completely understood yet, although there is a significant number of reports devoted to these



studies.

In the approach of hybrid materials [5], we proposed in [6]:

1) a single-phase two-component hybrid model for the examination of the temperature dependence of the elastic properties of materials and HCC, particularly copper;

2) a twinning mechanism responsible for the anomalous temperature dependence of the shear modulus of ultra fine copper.

However, the activation energy of the process responsible for the anomalous temperature dependence of the shear modulus in [6] has not been evaluated. Therefore, the aim of this study is estimation of the activation energy of this process, with using the experimental data [4] for the effect of the heating rate to changes in shear modulus.

## 2. Theory

In terms of the proposed model, we distinguish the components with different crystallographic orientations along the axis of the sample. The first component goes out on the cross section of the sample by plane 111, and the second component goes out by plane 100. The values of Yong's modulus  $E$  and shear modulus  $G$  denoted here as  $M$  are within the known Voigt and Reuss limits [6,7].

The composed modulus can be estimated more correctly (e.g., [7]), but, for simplicity, we restrict here by the foregoing consideration in the Voigt approximation.

When obtaining the upper limits of the moduli, it is postulated that both hybrid components have the same stress under load, and the deformation is calculated by averaging local deformations over the volume; then, the composed modulus is determined by relationship

$$M_U(T) = M_{100}(T)f^V(T) + M_{111}(T)(1 - f^V(T)) \quad (1)$$

where  $f^V(T)$  is the volume fraction of the component with orientation 100;  $1 - f^V(T)$  is the volume fraction of the component with orientation 111;  $M_{100}(T)$  and  $M_{111}(T)$  are the temperature dependences of the elastic modules of a single crystal in directions 100 and 111, respectively.

Therefore, the volume fraction  $f$  of the hybrid component with orientation 100 can be found in the Voigt approximation from Eq. (1):

$$f^V(T) = \frac{M(T) - M_{111}(T)}{M_{100}(T) - M_{111}(T)} \quad (2)$$

where  $M(T)$  is the experimental temperature dependence of the related elastic modulus of the hybrid.

The volume fraction of the hybrid component with orientation 111 can be found in the Voigt approximation as  $1 - f^V(T)$ .

The described temperature changes in the volume fractions of the components of a

single-phase hybrid material can be physically explained by the formation of annealing twins [8] with the transformation matrix [9]:

$$Q = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 2 \\ 1 & -1 & 2 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

The matrix transforms the indices of the family of planes ( $hkl$ ) of the «old» crystallite to the indices of the family ( $h'k'l'$ ) of the «new» crystallite, which are represented in matrix form

$$\begin{pmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{pmatrix} = Q \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}.$$

### 3. Experimental procedure [4]

The temperature effect on shear modulus and internal friction in ultrafine-grained copper processed by equal channel angular pressing was investigated in the temperature range from 150 to 520 K. Acoustic measurements were performed on the inverted torsion pendulum at the frequencies of 18 and 45 Hz. An irreversible shear modulus increase and a concurrent decrease in sound attenuation were observed in the temperature region from 350 to 450 K in the course of the first heating of specimens.

The temperature dependencies of the shear modulus of the samples at two heating rates are shown in Fig. 1 [4] (the temperature rate is 0.5 K/min) and Fig. 3. [4] (the temperature rate is 1.05 K/min).

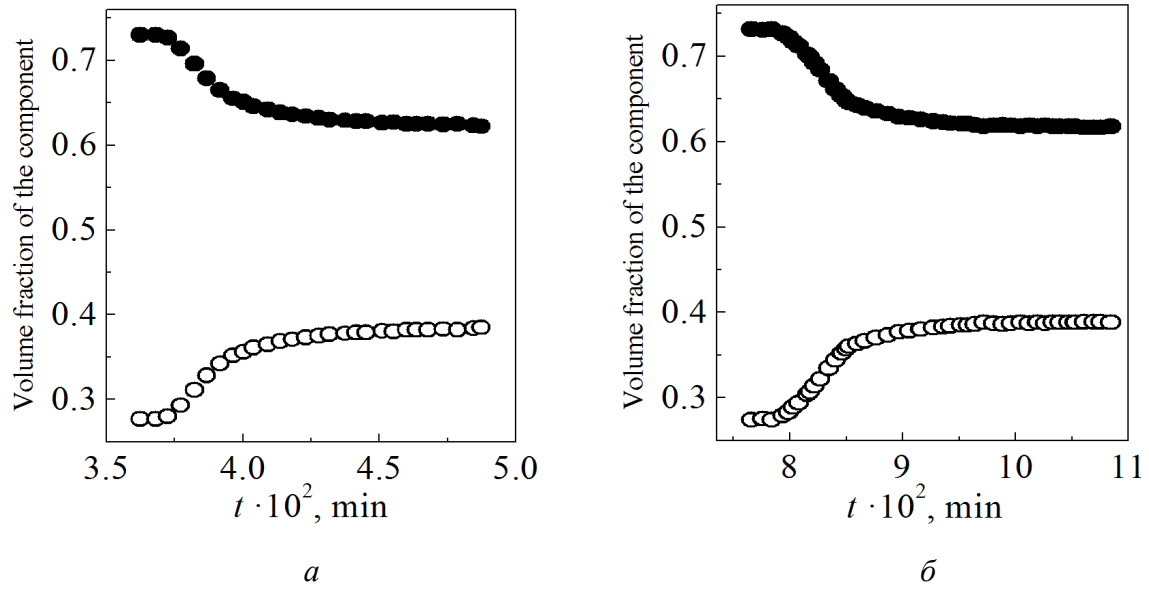
### 4. Results and analysis

The changes in the volume fractions of the components calculated by Eq. (2) are shown in Fig. 1. In these calculations, we use the experimental data for the shear modulus of copper  $G(T)$  [4]. The temperature dependence of the shear modulus of the copper single crystal in direction 100  $G_{100}(T)$  is identical to the temperature dependence of the elasticity constant  $c_{44}(T)$ , as reported in [2]. The temperature dependence of the shear modulus of the copper single crystal in direction 111  $G_{111}(T)$  is calculated by formula

$$G_{111}(T) = \frac{3G_{100}(T)[c_{11}(T) - c_{12}(T)]}{[c_{11}(T) - c_{12}(T) + 4G_{100}(T)]}$$

where  $c_{11}(T)$  and  $c_{12}(T)$  are the elasticity constants [2].

The curves are of a familiar sigmoidal shape and generally shifted to higher temperatures with increasing heating rate.



**Fig. 1.** Changes in the volume fractions of the low modulus  $f_{111}^V$  (●) and high modulus  $f_{100}^V$  (○) components of pure copper during the first heating with the varying temperature rate ( $a - 1.05$  K/min,  $b - 0.5$  K/min) [4] calculated in the Voigt approximations by Eq. (2)

We assume that the relationship between  $f^V$  and  $\log[\Theta(t, T(t))]$ , i.e. an S-shape curve, is the Master Twinning Curve (MTC) analogous to that reported in [10–14].

For the Master Twinning Curve approach, the measured volume fraction of the component is plotted as a function of the right-hand side, denoted by  $\Theta$ ,

$$\Theta(t, T(t)) = \int_0^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt \quad (3)$$

where  $Q$  is the apparent activation energy for twinning,  $R$  is the gas constant,  $T$  is the absolute temperature,  $t$  is the time.

For the construction of MTC, the integral of Eq. (3) and the experimental volume fraction of the component should be known.

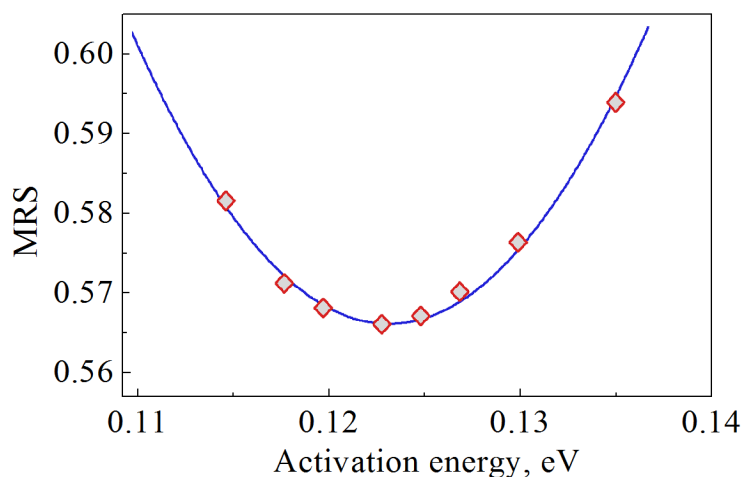
The apparent activation energies for the MTC are determined by minimising mean residual method. The mean residual used is defined as follows [12]:

$$\text{MRS} = \sqrt{\frac{1}{N(f_f - f_i)} \int_{f_i}^{f_f} \sum_{m=1}^N \left[ \frac{\Theta_m}{\Theta_{\text{avg}}} - 1 \right]^2 df}$$

where  $m$  is the dummy variable for summation,  $N$  is the number of experimental data,  $\Theta_{\text{avg}}$  is the average value of work of twinning at volume fraction of the component for  $m_{\text{th}}$  experiment,  $\Theta_m$  is the work of twinning for  $m_{\text{th}}$  experiment,  $f_i$  and  $f_f$  are the initial and final volume fractions of the component, respectively.

The standard statistical approach to evaluation of the dispersion of experimental data is the minimization of MRS.

It can be seen that the curves for different heating rates are not converging. Now a new value of activation energy is chosen and the calculation is repeated. The best convergence is found in the vicinity of 0.123 eV. Fig. 2 gives the mean residual squares for the various values of activation energy and the minimum appears to be equal to 0.123 eV.



**Fig. 2.** Mean of residual squares (MRS) versus activation energy calculated by MTC method. Minimum occurs at  $\sim 0.123$  eV

## 5. Conclusions

We proposed a possible mechanism of changing the elastic properties that explains anomalous temperature dependence of the elastic shear moduli of copper by the formation of annealing twins.

The densification behaviour and kinetics of twinning is evaluated with using internal friction in ultrafine-grained copper processed by equal channel angular pressing with constant heating rate experiments. To evaluate the activation energy of twinning, a master twinning curve approach has been used. The activation energy for twinning for the above material is found to be 0.123 eV.

1. *W.C. Overton, Jr., J. Gaffney*, Phys. Rev. **98**, 969 (1955).
2. *Y.A. Chang, L. Himmel*, J. Appl. Phys. **37**, 3567 (1966).
3. *N.A. Akhmadeev, N.P. Kobelev, R.R. Mulyukov, Y.M. Soifer, R.Z. Valiev*, Acta Metall. Mater. **41**, 1041 (1993).
4. *N. Kobelev, E. Kolyvanov, Y. Estrin*, Acta Mater. **56**, 1473 (2008).
5. *M.F. Ashby*, Materials Selection in Mechanical Design, Elsevier, Amsterdam (2011).
6. *N.V. Tokiy, V.V. Tokiy, A.N. Pilipenko, N.E. Pismenova*, Phys. Solid State **56**, 1002 (2014).
7. *R.W. Hill*, Proc. Phys. Soc. London **A65**, 349 (1952).
8. *B.D. Cullity*, Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley, New York (1959).
9. *A. Kelly, G. Grows*, Crystallography and Defects in Crystals, Longman, London (1970).

10. M.Y. Chu, M.N. Rahaman, L.C. De Jonghe, R.J. Brook, J. Am. Ceram. Soc. **74**, 1217 (1991).
11. H. Su, D.L. Johnson, J. Am. Ceram. Soc. **79**, 3211 (1996).
12. S.J. Park, R.M. German, Int. J. Materials and Structural Integrity **1**, 128 (2007).
13. W.Q. Shao, S.O. Chen, D. Li, H.S. Cao, Y.C. Zhang, S.S. Zhang, Science of Sintering **40**, 251 (2008).
14. V. Pouchly, K. Maca, Science of Sintering **42**, 25 (2010).

Н.В. Токий, В.В. Токий

## ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ДВОЙНИКОВАНИЯ ДЛЯ МЕДИ В ПРИБЛИЖЕНИИ ФОГТА

Обсуждается возможность применения двухкомпонентной модели однофазных гибридных материалов для объяснения аномальной температурной зависимости модулей упругости меди с субмикроструктурной структурой. Анализ был проведен на основе известных экспериментальных данных. Для изменения ориентации кристаллитов предлагается использовать механизм двойникования. Для получения энергии активации процесса двойникования был предложен метод Master Twinning Curve (MTC). Эффективная энергия активации по методу МТС определяется путем минимизации методом наименьших квадратов (MRS). Установлено, что энергия активации двойникования для меди с ультрамелкозернистой (нано- и субмикроскопической) структурой составляет 0.123 eV в приближении Фогта.

**Ключевые слова:** двойникование, энергия активации, Master Twinning Curve, ультрамелкозернистая медь, гибридные материалы, аномальная температурная зависимость упругости

**Рис. 1.** Изменения объемных долей низко модульной  $f_{111}^V$  (●) и высоко модульной  $f_{100}^V$  (○) компонентов чистой меди во время первого нагрева при различных скоростях ( $a - 1.05$  K/min,  $b - 0.5$  K/min) [4], рассчитанные в приближении Фогта по формуле (2)

**Рис. 2.** Зависимость среднеквадратичного отклонения (MRS) от энергии активации, рассчитанной методом МТС. Минимум наблюдается при  $\sim 0.123$  eV

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

Л.С. Метлов

## КОНЦЕПЦИЯ ОСНОВНОГО ЛОКАЛЬНО-НЕРАВНОВЕСНОГО СОСТОЯНИЯ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 26 июля 2016 года

*Посредством явного учета основных каналов диссипации энергии на внутренних степенях свободы при генерации структурных дефектов в результате интенсивных внешних воздействий обобщено понятие локально-равновесного состояния на случай неравновесных систем и процессов в форме основного локально-неравновесного состояния. Предложена процедура расчета приращения энтропии для этого случая.*

**Ключевые слова:** соотношение Гиббса, неравновесное состояние, структурные дефекты, термодинамические потоки, термодинамические силы

### 1. Введение

Для описания процессов фрагментации и формирования дефектной структуры металлов в процессе обработки их методами интенсивной пластической деформации в Донецком физико-техническом институте им. А.А. Галкина предложен и развивается метод неравновесной эволюционной термодинамики (НЭТ) [1,2]. Важной работой в контексте формирования парадигмы этого метода была статья в журнале «Металлофизика и новейшие технологии» [2], где впервые качественно доказано термодинамическое тождество, объединяющее первый и второй законы термодинамики (равенство Гиббса), для частного случая моделирования интенсивной пластической деформации. В настоящий момент получено более строгое обоснование этого принципа как в плане концепции основного локально-неравновесного состояния [3,4], так и в аспекте более полного доказательства обобщенного равенства Гиббса для неравновесных процессов [5].

Согласно кинетическим представлениям поведение реальных твердых тел зависит не только от средних характеристик теплового движения, но также от отклонений их от средних значений, т.е. от флуктуаций (особенно от высокоэнергетических) [6]. Учет флуктуаций представляется во многих случаях принципиально важным и определяет уровень исследований в области неравновесных процессов.

В то же время проблема неравновесной перестройки структуры твердого тела кроме флуктуационного имеет еще и силовой аспект. Флуктуации важны для медленных процессов, когда достаточно времени для возникновения большой

флуктуации. В случае быстрых (интенсивных) процессов (которые в основном рассматриваются в данной статье) тепловые флуктуации большого масштаба не успевают возникнуть, и рассмотрение таких процессов в первом приближении можно вести в рамках теории среднего поля.

Внутренние процессы, протекающие в твердом теле, представляют собой сложную картину взаимных переходов и превращений энергии, хотя их природа не всегда конкретизируется [7]. Диссипация энергии с участием дефектов носит динамический характер и сопровождается переходными явлениями типа акустической эмиссии. Кинетическая энергия, возникшая в момент образования дефекта, сначала излучается в форме низкочастотных волн, которые можно рассматривать как часть общего релаксационного процесса [8]. Рассеяние этих волн на равновесных тепловых колебаниях завершает процесс релаксации с участием дефектов. Таким образом, в хаотическую тепловую форму энергия переходит не сразу, а лишь после прохождения ряда промежуточных стадий.

В теории неравновесных явлений существует два альтернативных подхода: подход Гиббса, или статистической механики, и подход Эйнштейна, или статистической термодинамики [9]. В первом случае макроскопические законы термодинамики выводятся посредством осреднения микропараметров статистического ансамбля систем, взятых в один и тот же момент времени [10]. В подходе Эйнштейна с той же самой целью осреднение флуктуирующих экстенсивных и интенсивных макропараметров осуществляется во времени для одной и той же системы [9]. Идентичность этих результатов должна гарантировать эргодическая гипотеза, которая пока еще не доказана в общем виде.

В то же время имеется еще одна возможность обоснования законов термодинамики – это осуществлять осреднение во времени для одной и той же системы, но не по флуктуирующим макропараметрам (как у Эйнштейна), а по микропараметрам системы, но не по статистическому ансамблю (как у Гиббса). Такая возможность была применена автором в работе [11] для обоснования введения им неравновесной температуры и энтропии путем осреднения во времени движения отдельных атомов кристаллической решетки. Действительно, макропараметры системы, по сути, уже сами по себе есть результат осреднения по всей системе, и в их остаточных флуктуациях уже утеряны многие тонкие особенности микросостояний системы.

## 2. Концепция локально-равновесного состояния

Особое место в ряду теорий занимают теории самоорганизации Пригожина [12]. Вся теория самоорганизации базируется на принципах локального равновесия. В его основу положен тезис о том, что глобальное термодинамическое равновесие во всей системе наступает значительно позже, чем локальное термодинамическое равновесие в различных ее частях. Известно, что в общем случае объединенные первый и второй законы термодинамики имеют форму неравенства [7, с. 77]:

$$dU \leq TdS - \sum_i F_i dA_i, \quad (1)$$

где  $A_i$  – внешний параметр,  $F_i$  – сопряженная внешнему параметру обобщенная сила. В случае простых тел  $A = V$ ,  $F = p$ . Знак равенства относится к равновесным элементарным процессам, а знак неравенства – к неравновесным. Только в случае равновесных процессов температуру и обобщенные силы можно вычислять как частные производные от внутренней энергии. Для неравновесных же процессов связь между этими величинами и переменными состояниями носит более сложный характер, зависящий от вида внутренних процессов.

Внутренние процессы можно подразделить на два больших класса: процессы, протекающие с изменением структурного состояния, и диссипативные процессы типа вязкого трения, движения структурных дефектов и т.д. Структурные превращения, связанные с изменением компонентного состава в результате протекания химических реакций, возникновения структурных дефектов и т.д., являются неравновесными по самой природе. Для их описания нельзя ограничиться приближением локального равновесия, а необходимо модернизировать само базовое соотношение (1).

Наиболее известный классический пример такой модернизации – это обобщение соотношения (1) на случай многокомпонентных сред с изменяющимся количеством частиц каждого типа [7, с. 114]:

$$dU \leq TdS - \sum_i F_i dA_i + \sum_k \mu_k dN_k, \quad (2)$$

где  $N_k$  – количество частиц данного вида,  $\mu_k$  – химический потенциал данного компонента. Количество частиц данного сорта может меняться как в результате внешнего воздействия за счет добавления или изымания компонентов из системы, так и вследствие внутренних превращений одних компонентов в другие.

Второй класс внутренних процессов при относительно невысоких интенсивностях внешнего воздействия в определенном его диапазоне может быть описан в рамках локального равновесия. Для «простого» тела соотношение (2) можно записать в виде равенства

$$dU = TdS - pdV + \sum_k \mu_k dN_k. \quad (3)$$

Данное соотношение можно разрешить относительно дифференциала любой из переменных  $dS$ ,  $dV$  или  $dN$  и рассматривать последние как некоторые новые термодинамические потенциалы. Это позволит выражать изменения указанных переменных через изменения всех оставшихся переменных, включая и внутреннюю энергию.

Однако наибольшее распространение такое преобразование получило только относительно энтропии. И в этом заложен глубокий смысл. Действительно, из всех представленных в соотношении (3) переменных только для энтропии нет прямых методов измерения. Поэтому, разрешив соотношение (3) относительно



энтропии, мы получим возможность выражать ее изменение через изменения измеряемых величин и вычислять ее с помощью формулы

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_k \frac{\mu_k}{T} dN_k \quad (4)$$

или в терминах плотностей экстенсивных переменных

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{p}{T} dv - \sum_k \frac{\mu_k}{T} dn_k. \quad (5)$$

Скорость возникновения энтропии в адиабатной системе в единице объема равна

$$\sigma = \frac{ds}{dt} = \frac{\partial s}{\partial u} \frac{du}{dt} + \frac{\partial s}{\partial v} \frac{dv}{dt} + \sum_k \frac{\partial s}{\partial n_k} \frac{dn_k}{dt} = \sum_i I_i X_i, \quad (6)$$

где

$$X_1 = \frac{1}{T}, \quad X_2 = \frac{p}{T}, \quad X_{2+k} = \frac{\mu_k}{T} \quad (7)$$

– термодинамические силы [7, с. 257], а

$$I_1 = \frac{du}{dt}, \quad I_2 = \frac{dv}{dt}, \quad I_{2+k} = \frac{dn_k}{dt} \quad (8)$$

– термодинамические потоки.

Всякая плотность экстенсивной величины  $a$  макроскопической системы подчиняется уравнению баланса

$$\frac{\partial a}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{I}_{a,n} + \sigma_a, \quad (9)$$

где  $a$  – плотность экстенсивной переменной  $A$ ;  $\mathbf{I}_{a,n} = a\mathbf{v}_a + \mathbf{I}_a$  – плотность полного потока полевой переменной  $A$ , состоящего из конвективной  $a\mathbf{v}_a$  и кондуктивной  $\mathbf{I}_a$  частей;  $\mathbf{v}_a$  – скорость переноса величины  $A$  (барицентрическая скорость);  $\sigma_a$  – плотность мощности внутреннего источника переменной  $A$ . Для сохраняющихся величин внутренние источники отсутствуют ( $\sigma_a = 0$ ), для остальных, например для энтропии, вычисляются из полной системы конститутивных уравнений.

Для нахождения явного вида потоков и термодинамических сил необходимо привлекать уравнение баланса для экстенсивных величин (9) и соотношение Гиббса (5). В качестве примера можно привести явные выражения для твердого тела с градиентом температур, если пренебречь изменением его объема и исключить поток частиц [7, с. 259]:

$$\mathbf{I}_s = \frac{1}{T} \mathbf{I}_Q, \quad \mathbf{X}_s = \nabla \left( \frac{1}{T} \right) = -\frac{1}{T^2} \nabla T. \quad (10)$$

Здесь  $\mathbf{I}_s$ ,  $\mathbf{I}_Q$  – потоки соответственно энтропии и теплоты. Формально термодинамическая сила в виде (10) оказывается равной градиенту термодинамической силы  $X_1$  в виде (7), которую в этом контексте можно рассматривать как своего рода потенциал.

При малых отклонениях от равновесного состояния связь между потоками и термодинамическими силами носит линейный характер [7, с. 263]:

$$I_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k, \quad (11)$$

где  $L_{ik}$  – матрица кинетических коэффициентов, диагональные элементы которой определяют прямые явления переноса, а недиагональные – перекрестные или сопряженные явления. Онзагер в работах [13,14] из инвариантности микроскопических уравнений относительно изменения знака времени показал, что матрица кинетических коэффициентов симметрична:

$$L_{ik} = L_{ki}. \quad (12)$$

Соотношение (12) справедливо только в случае процессов одинаковой тензорной размерности. Перекрестные эффекты между потоками различной тензорной размерности запрещены принципом Кюри [15], ввиду чего производство энтропии (6) для изотропных систем можно представить как сумму независимых вкладов по каждой группе процессов различной тензорной размерности. Например, к группе скалярных процессов относятся химические реакции, к группе векторных процессов – теплопроводность и диффузия, к группе тензорных – вязкое затухание и движение структурных дефектов. Для кинетических коэффициентов, относящихся к процессам с различной тензорной размерностью, справедливо соотношение

$$L_{ik} = L_k \delta_{ki}. \quad (13)$$

Представлений о локальном равновесии вполне достаточно, чтобы решить широкий круг задач по самоорганизации сложных систем [12]. В то же время представления о локальном равновесии неприменимы для анализа, например, процессов обработки металлов давлением, когда плотность структурных дефектов возрастает на порядки, и процесс носит неравновесный характер. В этом случае для решения задачи самоорганизации структурных дефектов необходимо вначале модернизировать само основное термодинамическое неравенство (приблизив его к равенству), чтобы максимально учесть основные каналы диссипации и только потом применять представления «слабонеравновесной» термодинамики, но по отношению к уже модернизированному, фактически достаточно сильно неравновесному состоянию.

### 3. Объединенный закон, сочетающий первый и второй законы термодинамики

Основной закон термодинамики для простых твердых тел можно записать в виде

$$du = \delta a + \delta q = \sigma_{ij} \delta \varepsilon_{ij} + T \delta s', \quad (14)$$

где  $u$  – плотность внутренней энергии;  $\delta a$ ,  $\delta q$  – соответственно работа внешних сил и приращение теплоты, приходящиеся на единицу объема;  $\sigma_{ij}$ ,  $\varepsilon_{ij}$  – тензоры соответственно напряжений и деформаций;  $T$ ,  $s'$  – соответственно температура и плотность энтропии. Здесь приращение энтропии осуществляется только за счет внешних источников.

Основной закон в форме (14) справедлив как для равновесных (обратимых), так и для неравновесных (необратимых) процессов. В первом случае тензор деформаций будет иметь упругий характер:  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^e$ , а приращение энтропии от внешних источников будет полностью совпадать со всем приращением энтропии:  $\delta s \equiv \delta s'$  (собственные источники энтропии отсутствуют). Приращения этих переменных могут быть отождествлены с полными дифференциалами:

$$du = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} + T ds, \quad (15)$$

а внутренняя энергия будет однозначной функцией своих аргументов  $u = u(\varepsilon_{ij}, s)$ . Переменные  $\varepsilon_{ij}$ ,  $s$  полностью и однозначно определяют термодинамическое состояние системы в обратимых процессах.

В случае необратимых процессов часть работы внешних сил идет на внутренний разогрев, и работу внешних сил можно разбить на обратимую и необратимую части:

$$du = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}^e + \sigma_{ij}^n d\varepsilon_{ij}^n + T \delta s'. \quad (16)$$

Здесь мы учли, что упругие деформации по своей природе являются обратимыми, поэтому их приращения записали через полный дифференциал. Напряжения на упругом и неупругом элементах среды считаем одинаковыми (тело Максвелла). Для дислокаций это условие выполняется [16], а будет ли оно выполняться для других типов дефектов, вопрос остается пока открытым. По-видимому, в некоторых случаях необходимо предусматривать возможность соединения элементов среды в соответствии с моделью Фогта или привлекать более сложные аналоги из механики.

Необратимая часть работы внешних напряжений (второе слагаемое в (16)) идет на образование объектов с избыточной потенциальной энергией – фононов, микротрещин, границ зерен и т.д., которые и определяют каналы диссипации энергии. При наличии только теплового канала диссипации вся необратимая часть работы превращается в тепло, поэтому следует положить

$$\sigma_{ij}^n d\varepsilon_{ij}^n \equiv T \delta s'', \quad (17)$$

где  $\delta s''$  – дополнительное производство энтропии за счет внутренних процессов.

Суммируя производство энтропии от внешних и внутренних источников, получим термодинамическое тождество, которое объединяет первый и второй законы термодинамики для простых тел:

$$du = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}^e + T\delta s' + T\delta s'' = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}^e + Tds. \quad (18)$$

Здесь полагаем, что дополнительная теплота, возникшая за счет внутренних источников, успела прийти в равновесное состояние, поэтому для обоих тепловых вкладов используем одну и ту же равновесную температуру. Кроме того, каждая по отдельности энтропия от внешних и внутренних источников не определяет состояние среды, поэтому их приращения записываем через  $\delta$ -символы. Поскольку же память о происхождении энтропии в тепловом равновесии утеряна и полная энтропия в равновесном состоянии по своей сути однозначно определяет состояние системы, для записи ее приращения используем знак полного дифференциала.

Следует отметить, что в соотношениях (14)–(18) для описания, по сути, сильнонеравновесных процессов используется равновесное определение температуры. Это объясняется тем, что сильная неравновесность здесь связывается со структурными переходами, в то время как чисто тепловые процессы полагаются либо равновесными, либо слабонеравновесными в смысле стандартной концепции локально-равновесного состояния.

Обычное термодинамическое неравенство, объединяющее первый и второй законы термодинамики, получим, если к тождеству (18) еще раз прибавим необратимую часть работы внешних сил, которая фактически уже учтена в тепловом слагаемом:

$$du \leq \sigma_{ij} \delta \varepsilon_{ij} + Tds. \quad (19)$$

Если же не вся теплота, возникшая за счет внутренних источников, успела прийти в равновесное состояние, то часть ее будет присутствовать в системе в неравновесной форме, например в форме неравновесных фононов. Мы не имеем права для этой части использовать равновесную температуру в качестве множителя, гарантирующего выполнение закона сохранения энергии по всей системе. Поэтому для неравновесной части теплового движения введем дополнительное слагаемое, так что соотношение (21) примет вид

$$du = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}^e + Tds + \tilde{T} \delta \tilde{s}. \quad (20)$$

Последнее слагаемое здесь записано для того, чтобы соблюсти общий энергетический баланс, так как во внутреннюю энергию вносят вклад все виды внутреннего движения не зависимо от того, в какой форме (равновесной или неравновесной) они пребывают. Неравновесная температура  $\tilde{T}$  определяется из тех соображений, чтобы выполнялся общий энергетический баланс в системе. Неравновесная энтропия  $\tilde{s}$  вводится феноменологически.

Неравновесная теплота может присутствовать в системе либо в форме тепловых флуктуаций, либо в виде неравновесных фононов, возникающих в результате

рождения и движения дефектов. В первом случае эта величина мала, и для больших систем ею можно пренебречь. Во втором случае она присутствует как промежуточный продукт релаксации. В результате производства и движения дефектов при интенсивном внешнем воздействии она постоянно генерируется равномерно во всем объеме, но вследствие нелинейного рассеяния на равновесных тепловых фонах и на неоднородностях решетки их энергия постоянно перекачивается в равновесную тепловую подсистему [11].

По этой причине неравновесная теплота, в отличие от равновесной, не может накапливаться в системе, и по величине она всегда значительно меньше равновесной. Однако полностью ею пренебречь нельзя, ибо эта «промежуточная субстанция» и определяет сущность релаксационного процесса. Кроме того, в отличие от тепловых флуктуаций ее плотность не зависит от размеров системы, а определяется только интенсивностью генерации дефектов, которая, в свою очередь, зависит от интенсивности внешнего воздействия.

Таким образом, термодинамическое неравенство в форме (19), объединяющее первый и второй законы термодинамики, является всего лишь ущербным выражением общего термодинамического тождества (18). Неравенство получается потому, что в (19) учитываются полная работа, произведенная над системой, и полная теплота, полученная от внешних тел и произведенная внутри системы, и не учитывается преобразование энергии (17) на внутренних степенях свободы (каналы диссипации энергии).

В то же время следует понимать, что термодинамическое тождество (18) является идеализированным, или модельным. Поскольку в реальном случае нет систем только с одним (тепловым) каналом диссипации, остальные каналы диссипации нарушат равенство (18), и его все равно придется записать в форме неравенства

$$du \leq \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}^e + Tds, \quad (21)$$

но в отличие от общего неравенства (19) оно будет значительно более ослабленным.

Если же необратимая работа идет не только на разогрев, но и на создание других высокоэнергетических объектов в объеме твердого тела типа различного рода структурных дефектов (например, дополнительных границ при интенсивной пластической деформации), то для частного случая учета только одного типа дефекта тождество (17) следует переписать в виде [2]:

$$\sigma_{ij} \delta \varepsilon_{ij}^n \equiv T \delta s'' + \varphi \delta h, \quad (22)$$

где  $\varphi$  и  $h$  – сопряженная пара термодинамических переменных, которая характеризует дефектность материала, – соответственно средняя энергия дефекта и его плотность. Сравнивая слагаемые в правой части (22), переменную  $\varphi$  можно ассоциировать с некоторой статической температурой, отличной от обычной тепловой температуры  $T$ , имеющей динамическую природу, а переменную  $h$  – со статической энтропией. В итоге термодинамическое тождество для тела с одним видом

дефектов будет иметь вид

$$du = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}^e + Tds + \tilde{T}d\tilde{s} + \varphi dh \quad (23)$$

или в пренебрежении неравновесной теплотой

$$du = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}^e + Tds + \varphi dh. \quad (24)$$

Эти записи выражают объединенный закон, сочетающий первый и второй законы термодинамики, в форме равенства. По сути же это приближенное соотношение, поскольку учитывает не все возможные каналы диссипации, а только некоторые основные. В отличие от него классическое выражение (19) устанавливает абсолютно точную границу между обратимыми и необратимыми процессами, но оно ничего не говорит об их соотношении и в этом контексте по самой сути неравенства является еще более приближенным. Наоборот, тождества (23) и (24) такое соотношение устанавливают и при правильном выборе основных каналов диссипации могут быть достаточно точными. С учетом остальных, слабых по определению каналов диссипации соотношение (24) по аналогии с (21) следует переписать в форме слабого неравенства

$$du \leq \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}^e + Tds + \varphi dh. \quad (25)$$

Итак, приращения равновесных термодинамических переменных  $\varepsilon_{ij}^e$  и  $s$  в (23) и (24) выражаются через полные дифференциалы, а сопряженные с ними дуальные переменные  $\sigma_{ij}$  и  $T$  вычисляются путем простого дифференцирования внутренней энергии:

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial u}{\partial \varepsilon_{ij}^e}, \quad T = \frac{\partial u}{\partial s}, \quad (26)$$

т.е. фактически по формулам равновесной термодинамики и, следовательно, в соответствии с принципом локального равновесия.

Приращения же неравновесных переменных  $\tilde{s}$  и  $h$  не выражаются через полные дифференциалы, а сопряженные с ними дуальные переменные  $\tilde{T}$  и  $\varphi$  не могут быть напрямую вычислены путем дифференцирования внутренней энергии, и для них необходимо искать свои собственные соотношения и уравнения.

В качестве таких уравнений мы можем использовать эволюционные уравнения типа Ландау–Халатникова, но записанные в терминах внутренней энергии:

$$\frac{\partial \tilde{s}}{\partial t} = \gamma_{\tilde{s}} \left( \frac{\partial u}{\partial \tilde{s}} - \tilde{T}_s \right) = \gamma_{\tilde{s}} (\tilde{T} - \tilde{T}_s), \quad (27)$$

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \gamma_h \left( \frac{\partial u}{\partial h} - \varphi_s \right) = \gamma_h (\varphi - \varphi_s). \quad (28)$$

Здесь производные от внутренней энергии по неравновесным переменным суть

обобщенные термодинамические силы, а  $\tilde{T}_s$  и  $\varphi_s$  – их значения в стационарном состоянии. Термодинамические силы совпадают с текущими значениями дуальных термодинамических переменных, которые входят в термодинамическое «тождество» (28):

$$\tilde{T} = \frac{\partial u}{\partial \tilde{s}}, \quad \varphi = \frac{\partial u}{\partial h}. \quad (29)$$

Переменную  $\tilde{T}$  можно понимать как неравновесную температуру, способную в отличие от равновесной принимать и положительные, и отрицательные значения. Переменную  $\varphi$  можно понимать как неравновесную энергию дефекта, которая также способна принимать и положительные, и отрицательные значения, но в стационарных состояниях должна быть только положительной (наблюдаемой) величиной.

#### 4. Концепция основного локально-неравновесного состояния

Концепция локально-равновесного состояния применима для слабонеравновесных термодинамических процессов. В этом случае основное термодинамическое соотношение (1) представляет собой равенство. В случае неравновесных процессов оно приобретает форму неравенства. Существует большое количество попыток придать ему вид равенства путем формального прибавления к нему некоторых дополнительных слагаемых [17–19]. Ранее такие попытки предпринимались в работах [17,20] в рамках термокинетики и энергодинамики, в [19] – в теориях разрушения горных пород, а также в [21] – в рамках неравновесной термодинамики и стохастичности. Нами эта процедура была реализована посредством явного учета каналов диссипации, связанных с генерацией структурных дефектов.

На примере твердых тел с вакансиями можно показать, что соотношения типа (29) выбираются не произвольно, как здесь, а естественно следуют из процедуры поиска наиболее вероятного состояния [22]. Это дает право заменить в соотношении (23) приращения неравновесных переменных их полными дифференциалами:

$$du = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}^e + T ds + \tilde{T} d\tilde{s} + \varphi dh. \quad (30)$$

Но тогда внутренняя энергия будет однозначной функцией всех своих аргументов

$$u = u(\varepsilon_{ij}^e, s, \tilde{s}, h), \quad (31)$$

т.е. в формальном смысле все переменные, определяющие термодинамическое состояние системы, будут равноправными.

Таким образом, в случае необратимых процессов состояние системы, выраженное только в равновесных переменных  $\varepsilon_{ij}^e$  и  $s$ , является неоднозначной функцией этих переменных. Однако расширенное за счет введения неравновесных переменных состояния  $\tilde{s}$  и  $h$  оно становится однозначной функцией всех своих аргументов.

Соотношение (30) есть обобщение уравнения Гиббса на случай неравновесных процессов генерации дефектов в твердых телах. Причем в классике такое соотношение носит форму неравенства (см. [7, с. 77]), но явный учет основных каналов дисси-

пации энергии позволил снизить степень неопределенности и записать это соотношение в форме равенства или уравнения. При этом параллельно с достаточно сильно неравновесными процессами в твердом теле (например, генерацией структурных дефектов) могут протекать и слаборавновесные процессы, такие, например, как вязкое движение структурных дефектов. Эффект возрастания энтропии за счет этих слаборавновесных процессов можно доучесть, уже исходя из принципов локального неравновесного состояния, описываемого уравнением (30). В этом случае аналогично тому, как это делается для локально-равновесных состояний, данное уравнение необходимо разрешить относительно энтропии

$$ds = \frac{1}{T} du - \frac{\sigma_{ij}}{T} d\varepsilon_{ij}^e - \frac{\tilde{T}}{T} d\tilde{s} - \frac{\varphi}{T} dh, \quad (32)$$

и выражение для производства энтропии обобщить в виде

$$\sigma = \frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \frac{du}{dt} - \frac{\sigma_{ij}}{T} \frac{d\varepsilon_{ij}^e}{dt} - \frac{\tilde{T}}{T} \frac{d\tilde{s}}{dt} - \frac{\varphi}{T} \frac{dh}{dt}. \quad (33)$$

Отсюда, зная эволюцию каждого из параметров  $u$ ,  $\varepsilon_{ij}^e$ ,  $\tilde{s}$  и  $h$ , можно найти дополнительное производство энтропии. Последнее соотношение можно легко обобщить на случай большого количества типов структурных дефектов.

Полагая, что при интенсивной пластической деформации производство дефектов является основным, слагаемое с производством неравновесной теплоты можно опустить:

$$\sigma = \frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \frac{du}{dt} - \frac{\sigma_{ij}}{T} \frac{d\varepsilon_{ij}^e}{dt} - \frac{\varphi}{T} \frac{dh}{dt}. \quad (34)$$

### Выводы

Предложена концепция основного локально-неравновесного состояния, которая позволяет развивать технику теории самоорганизации на случаи сильнонеравновесных процессов. В рамках этой концепции предложено дифференциальное соотношение, описывающее производство энтропии и позволяющее выражать его интенсивность через вклады от интенсивностей работы упругих сил и генерацию дефектов.

В заключение отметим, что предложенный подход является перспективным для разработки большого количества частных моделей, например для описания процессов проскальзывания в смазках [23] или для моделирования процессов фрагментации, протекающих в металлах при интенсивной пластической деформации [24,25].

1. Л.С. Метлов, А.Ф. Морозов, ФТВД 7, № 3, 58 (1997).
2. Л.С. Метлов, МФиНТ 29, 335 (2007).
3. L.S. Metlov, e-print <http://arxiv.org/abs/1312.3602>
4. Л.С. Метлов, Неравновесная эволюционная термодинамика и ее приложения, Ноу-



- лидж, Донецк (2014).
5. *L.S. Metlov*, Phys. Rev. **E90**, 022124 (2014).
6. *В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский*, Кинетическая природа прочности твердых тел, Наука, Москва (1974).
7. *И.П. Базаров*, Термодинамика, Высшая школа, Москва (1991).
8. *F.J. Perez-Reche, L. Truskinovsky, G. Zanzotto*, Phys. Rev. Lett. **99**, 075501 (2007).
9. *Ю.Г. Рудой, А.Д. Суханов*, УФН **170**, 1265 (2000).
10. *Дж.В. Гиббс*, Основные принципы статистической механики, ОГИЗ, Москва–Ленинград (1946).
11. *L.S. Metlov*, Phys. Rev. **E81**, 051121 (2010).
12. *П. Гленсдорф, И. Пригожин*, Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций, Мир, Москва (1973).
13. *L. Onsager*, Phys. Rev. **37**, 405 (1931).
14. *L. Onsager*, Phys. Rev. **38**, 2265 (1931).
15. *I. Prigogine*, Etude thermodynamique des phenomenes irreversibles, Desoer, Liege (1947).
16. *Л.И. Седов*, Механика сплошной среды, Том 2, Наука, Москва (1970).
17. *В.А. Эткин*, Термокинетика (термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии), Тольятти (1999).
18. *В.А. Эткин*, К решению проблем термодинамических неравенств, viXra:1205.0053 от 13.05.2011.
19. *P. Van*, Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics **26**, № 2, 167 (2001).
20. *В.А. Эткин*, Энергодинамика (синтез теорий переноса и преобразования энергии), Наука, СПб (2008).
21. *W. Muschik*, e-print <https://arxiv.org/abs/1603.02135v1>.
22. *L.S. Metlov*, Phys. Rev. Lett. **106**, 165506 (2011).
23. *I.A. Lyashenko, A.V. Khomenko, L.S. Metlov*, Tribology International **44**, 476 (2011).
24. *A.V. Khomenko, D.S. Troshchenko, D.V. Boyko, M.V. Zaharov*, Journal of Nano- and Electronic Physics **7**, 01039 (2015).
25. *A.V. Khomenko, D.S. Troshchenko, L.S. Metlov*, Condensed Matter Physics **18**, 33004 (2015).

*L.S. Metlov*

## CONCEPT OF THE GROUND LOCAL NON-EQUILIBRIUM STATE

By taking into account the main channels of energy dissipation by the intrinsic degrees of freedom during the generation of structural defects under severe external actions, a concept of the local equilibrium state is generalized in the case of non-equilibrium systems and the processes in the form of a ground local non-equilibrium state. A technique for the calculation of entropy increment is proposed for this case.

**Keywords:** Gibbs relation, non-equilibrium state, structural defects, thermodynamic fluxes, thermodynamic forces

PACS: 42.70.Qs, 73.21.Cd, 78.67.Pt, 71.36.+c

В.В. Румянцев, С.А. Федоров

## РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В ДЕФОРМИРОВАННОМ МАССИВЕ МИКРОРЕЗОНАТОРОВ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 17 сентября 2016 года

*Исследован поляритонный спектр бинарной двумерной сверхрешетки связанных микро-резонаторов, содержащих одноуровневые квантовые точки. Показано, что с помощью упругих деформаций можно управлять поляритонным спектром исследуемой системы и таким образом изменять ее энергетические и оптические свойства.*

**Ключевые слова:** поляритонный спектр, тензор деформации, микрорезонатор, квантовая точка

### 1. Введение

Огромную область экспериментальных и теоретических исследований на стыке различных научных направлений физики конденсированного состояния занимает разработка новых материалов, которые используются в качестве источников когерентного излучения [1,2]. При этом значительный интерес представляют исследования, связанные с возможностью контролировать распространение электромагнитных возбуждений в полученных композитных структурах, с модификацией их физических свойств в результате внешних воздействий (например, упругой деформации [1]). При создании таких материалов приходится решать проблемы, возникающие при формировании новых структур – поляритонных кристаллов [2,3] (особого класса фотонных кристаллов [4]), в которых реализуется сильная связь квантовых возмущений среды (экситонов) и оптического поля. В частности, такой поляритонной структурой может быть пространственно-периодическая система микропор (связанных микрорезонаторов) [5]. Интерес к изучению оптических мод в системе микрорезонаторов значительно вырос в связи с созданием оптоэлектронных устройств [6,7].

В настоящее время интенсивно развивается фотоника несовершенных структур. Здесь стоит отметить резонаторы на основе дефектов в фотонных кристаллах [8]. В частности, работы авторов посвящены изучению оптической активности несовершенных фотонных кристаллов [9], дисперсии экситоноподобных электромагнитных возбуждений в неидеальной решетке связанных микрорезонаторов [10,11]. Проводимые в рамках неидеальной фотоники исследования весьма актуальны, поскольку они позволяют путем введения в изучаемую систему опре-

деленных дефектов или в результате управляемого внешнего воздействия добиваться необходимого изменения ее энергетической структуры и оптических свойств, обусловленных перестройкой поляритонного спектра.

В данной работе на основе представлений о фотонных структурах [10,11] рассмотрен поляритонный двумерный кристалл как топологически упорядоченная система туннельно-связанных микрорезонаторов, содержащих атомарные кластеры–квантовые точки. Изучены особенности поляритонного спектра в такой двумерной решетке микропор, вызванные однородной упругой деформацией структуры.

## 2. Теоретическая модель

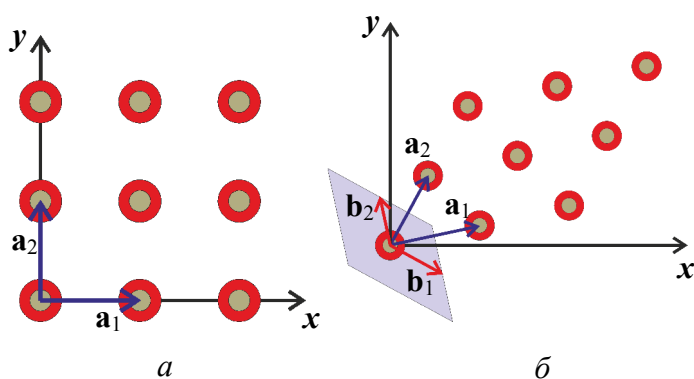
**Упругая деформация двумерной структуры.** Для конкретизации задачи рассмотрим двумерную (в плоскости  $XOY$ ) решетку микропор (на рис. 1, *а, б* представлены модельные структуры: недеформированная и деформированная решетки). В условиях одноосных (вдоль единичного вектора  $\mathbf{q}$ ) напряжений сжатия или растяжения, при однородном деформировании исследуемого массива, которое описывается с помощью тензора деформации  $\hat{\varepsilon}$ , положение каждой микропоры меняется. В этом случае тензор  $\hat{\varepsilon}$  имеет вид

$$\varepsilon_{ij} = \sigma S_{ijkl} q_i q_j = \sigma (S_{ijxx} q_x^2 + 2S_{ijxy} q_x q_y + S_{ijyy} q_y^2), \quad (1)$$

где  $\sigma$  – напряжение,  $S_{ijkl}$  – тензор коэффициентов упругой податливости [12]. В условиях однородной деформации постоянные решетки  $\mathbf{a}_1(\hat{\varepsilon})$ ,  $\mathbf{a}_2(\hat{\varepsilon})$  приобретают зависимость от тензора деформации:

$$\mathbf{a}_1(\hat{\varepsilon}) = (\hat{I} + \hat{\varepsilon}) \mathbf{a}_1^{(0)}, \quad \mathbf{a}_2(\hat{\varepsilon}) = (\hat{I} + \hat{\varepsilon}) \mathbf{a}_2^{(0)}, \quad (2)$$

где  $\hat{I}$  – единичный тензор;  $\mathbf{a}_1^{(0)}$ ,  $\mathbf{a}_2^{(0)}$  – векторы решетки недеформированной структуры,  $\mathbf{a}_1^{(0)} \parallel OX$ ,  $\mathbf{a}_2^{(0)} \parallel OY$ .



**Рис. 1.** Двумерные недеформированная (*а*) и деформированная (*б*) решетки микрорезонаторов со встроенными квантовыми точками:  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  и  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$  – векторы соответственно прямой и обратной решеток; затемненный параллелограмм соответствует первой зоне Бриллюэна

В дальнейшем полагаем недеформированную решетку Бравэ квадратной. Для такой структуры векторы решетки деформированной структуры равны:  $\mathbf{a}_1(\hat{\varepsilon}) = [(1 + \varepsilon_{xx})a, \varepsilon_{xy}a]$ ,  $\mathbf{a}_2(\hat{\varepsilon}) = [\varepsilon_{xy}a, (1 + \varepsilon_{yy})a]$ . Здесь  $a$  – постоянная квадратной двумерной решетки. Из вышесказанного следует, что векторы решетки в результате упругой деформации меняются не только по направлению, но и по модулю.

В дальнейшем для получения поляритонного спектра нам потребуются векторы  $\mathbf{b}_1(\hat{\varepsilon})$ ,  $\mathbf{b}_2(\hat{\varepsilon})$ , определяющие зону Бриллюэна обратной двумерной деформированной решетки, которые находятся из соотношения:  $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ , где

$$\mathbf{b}_1(\hat{\varepsilon}) = \frac{2\pi}{\Delta(\hat{\varepsilon})} [a_2^y(\hat{\varepsilon}), -a_2^x(\hat{\varepsilon})], \quad \mathbf{b}_2(\hat{\varepsilon}) = \frac{2\pi}{\Delta(\hat{\varepsilon})} [-a_1^y(\hat{\varepsilon}), a_1^x(\hat{\varepsilon})]. \quad (3)$$

Здесь  $\Delta(\hat{\varepsilon}) = a_1^x(\hat{\varepsilon})a_2^y(\hat{\varepsilon}) - a_1^y(\hat{\varepsilon})a_2^x(\hat{\varepsilon})$ .

**Поляритонный кристалл как топологически упорядоченная система пор, содержащих квантовые точки.** Одним из способов создания поляритонного кристалла является захват двухуровневых атомов идеальной (CROW) [2] или неидеальной [11] фотонной структурой, представляющей собой массив микрорезонаторов. Рассмотрим двумерную решетку микропор с произвольным числом  $s$  подрешеток. В каждом резонаторе находится квантовая точка (одноуровневая совокупность атомов), взаимодействующая с локализованным в резонаторе электромагнитным полем. Причем каждый из туннельно-связанных микрорезонаторов содержит по одной оптической моде.

В исследуемом случае упругих деформаций гамильтониан  $\hat{H}$  рассматриваемой системы зависит от тензора  $\hat{\varepsilon}$ . В координатном представлении  $\hat{H}(\hat{\varepsilon})$  имеет вид

$$\hat{H}(\hat{\varepsilon}) = \hat{H}_{\text{at}}(\hat{\varepsilon}) + \hat{H}_{\text{ph}}(\hat{\varepsilon}) + \hat{H}_{\text{int}}. \quad (4)$$

В (4) гамильтонианы атомарной  $\hat{H}_{\text{at}}$  и фотонной  $\hat{H}_{\text{ph}}$  подсистем, а также их взаимодействия  $\hat{H}_{\text{int}}$  соответственно равны:

$$\hat{H}_{\text{at}}(\hat{\varepsilon}) = \sum_n \hat{H}_{\text{at},n} + \frac{1}{2} \sum_{n,m} \hat{V}_{nm}(\hat{\varepsilon}),$$

$$\hat{H}_{\text{ph}}(\hat{\varepsilon}) = \sum_n \hat{H}_{\text{ph},n} - \frac{1}{2} \sum_{n,m} \hat{A}_{nm}(\hat{\varepsilon}), \quad \hat{H}_{\text{int}} = \sum_n \hat{G}_n.$$

Здесь  $\hat{V}_{nm}(\hat{\varepsilon})$  – оператор кулоновского взаимодействия квантовой точки в резонаторе  $n$  с квантовой точкой в  $m$ -м резонаторе деформированного массива;  $\hat{A}_{nm}(\hat{\varepsilon})$  – оператор, описывающий перекрытие оптических полей  $n$ -го и  $m$ -го резонаторов деформированного массива микропор (и, следовательно, определяющий вероятность перескока соответствующего электромагнитного возбуждения);  $\hat{H}_{\text{at},n}$  – гамильтониан неподвижной (ультрахолодной) квантовой точки в  $n$ -м резонаторе;  $\hat{H}_{\text{ph},n}$  – оператор, опреде-

ляющий состояние локализованного в  $n$ -м резонаторе электромагнитного возбуждения. Предполагаем, что деформации массива малы. Это позволяет пренебречь изменением параметров микрорезонаторов и размещенных в них атомарных кластеров. Форма записи оператора взаимодействия  $\hat{H}_{\text{int}}$  в виде суммы унарных операторов  $\hat{G}_n$  справедлива в предположении, что локализованное в  $n$ -м резонаторе электромагнитное возбуждение взаимодействует лишь с квантовой точкой, находящейся в этом же резонаторе. Индексы  $n$  и  $m$  являются сложными и определяются следующими выражениями:  $n \equiv (\mathbf{n}, \alpha)$ ,  $m \equiv (\mathbf{m}, \beta)$ , где двумерные векторы  $\mathbf{n}$ ,  $\mathbf{m}$  характеризуют положение элементарной ячейки решетки, а числа  $\alpha$ ,  $\beta$ , которые определяют номер подрешетки, принимают значения  $1, 2, 3, \dots, s$ .

Следуя [13,14], проведем расчет поляритонного энергетического спектра исследуемой системы, записав гамильтониан  $\hat{H}(\hat{\varepsilon})$  в представлении вторичного квантования. Микроскопический расчет оптических характеристик, отвечающих поляритонной области спектра, предполагает известным явный вид соответствующего гамильтониана  $\hat{H}^{\text{pol}}(\hat{\varepsilon})$ . Выделение поляритонной части гамильтониана  $\hat{H}^{\text{pol}}(\hat{\varepsilon})$  из (4) для рассматриваемой системы осуществим, используя поэтапный метод приближенного вторичного квантования [15].

Согласно этому методу необходимые для выполнения указанной процедуры волновые функции квантовых точек  $\varphi_{\mathbf{n}f}^{\text{at}}(\hat{\varepsilon})$  и локализованных в микрорезонаторе электромагнитных возбуждений  $\varphi_{\mathbf{n}\lambda}^{\text{ph}}(\hat{\varepsilon})$ , а также соответствующие им энергии  $E_{f\alpha}^{\text{at}}(\hat{\varepsilon})$ ,  $E_{\lambda\alpha}^{\text{ph}}(\hat{\varepsilon})$  удовлетворяют системе самосогласованных интегродифференциальных уравнений, вытекающей из решения вариационной задачи [15]:

$$\begin{aligned} \left[ \hat{H}_{\text{at},\mathbf{n}\alpha} + \hat{W}_{\mathbf{n}\alpha}^{\text{at}}(\hat{\varepsilon}) \right] \varphi_{\mathbf{n}\alpha,f}^{\text{at}}(\hat{\varepsilon}) &= E_{f\alpha}^{\text{at}}(\hat{\varepsilon}) \varphi_{\mathbf{n}\alpha,f}^{\text{at}}(\hat{\varepsilon}), \\ \left[ \hat{H}_{\text{ph},\mathbf{n}\alpha} - \hat{W}_{\mathbf{n}\alpha}^{\text{ph}}(\hat{\varepsilon}) \right] \varphi_{\mathbf{n}\alpha,\lambda}^{\text{ph}}(\hat{\varepsilon}) &= E_{\lambda\alpha}^{\text{ph}}(\hat{\varepsilon}) \varphi_{\mathbf{n}\alpha,\lambda}^{\text{ph}}(\hat{\varepsilon}), \end{aligned} \quad (5)$$

где

$$\begin{aligned} W_{\mathbf{n}\alpha}^{\text{at}}(\hat{\varepsilon}) &= \sum_{\mathbf{m}\beta \neq \mathbf{n}\alpha} \left\langle \varphi_{\mathbf{m}\beta}^{0,\text{at}}(\hat{\varepsilon}) \left| \hat{V}_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{m}\beta}(\hat{\varepsilon}) \right| \varphi_{\mathbf{m}\beta}^{0,\text{at}}(\hat{\varepsilon}) \right\rangle, \\ W_{\mathbf{n}\alpha}^{\text{ph}}(\hat{\varepsilon}) &= \sum_{\mathbf{m}\beta \neq \mathbf{n}\alpha} \left\langle \varphi_{\mathbf{m}\beta}^{0,\text{ph}}(\hat{\varepsilon}) \left| \hat{A}_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{m}\beta}(\hat{\varepsilon}) \right| \varphi_{\mathbf{m}\beta}^{0,\text{ph}}(\hat{\varepsilon}) \right\rangle. \end{aligned}$$

В одноуровневой модели в соотношении (5) индекс  $f$  принимает значения 0 и  $a$ , а индекс  $\lambda$  – значения 0 и 1. В предположении, что плотность возбужденных состояний элементов в атомарной и резонаторной подсистемах мала, поляритонный

гамильтониан  $\hat{H}^{\text{pol}}(\hat{\varepsilon})$ , полученный в приближении Гайтлера–Лондона, имеет вид [13,14]:

$$\begin{aligned} \hat{H}^{\text{pol}}(\hat{\varepsilon}) = & \sum_{\mathbf{n}\alpha} \hbar\omega_{\alpha}^{\text{at}}(\hat{\varepsilon}) \hat{B}_{\mathbf{n}\alpha\alpha}^+ \hat{B}_{\mathbf{n}\alpha\alpha} + \sum_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta} V_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{m}\beta}^{(a)}(\hat{\varepsilon}) \hat{B}_{\mathbf{n}\alpha\alpha}^+ \hat{B}_{\mathbf{m}\beta\alpha} + \sum_{\mathbf{n}\alpha} \hbar\omega_{\alpha 1}^{\text{ph}}(\hat{\varepsilon}) \hat{\Psi}_{\mathbf{n}\alpha 1}^+ \hat{\Psi}_{\mathbf{n}\alpha 1} - \\ & - \sum_{\mathbf{n}\alpha, \mathbf{m}\beta} A_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{m}\beta}(\hat{\varepsilon}) \hat{\Psi}_{\mathbf{n}\alpha 1}^+ \hat{\Psi}_{\mathbf{m}\beta 1} + \sum_{\mathbf{n}\alpha} g_{\mathbf{n}\alpha}(\hat{\varepsilon}) (\hat{\Psi}_{\mathbf{n}\alpha 1}^+ \hat{B}_{\mathbf{n}\alpha\alpha} + \hat{\Psi}_{\mathbf{n}\alpha 1} \hat{B}_{\mathbf{n}\alpha\alpha}^+) = \sum_{\mathbf{k}} H^{\text{pol}}(\hat{\varepsilon}, \mathbf{k}). \quad (6) \end{aligned}$$

Здесь  $\Psi_{\mathbf{n}\alpha 1}^+$ ,  $\Psi_{\mathbf{n}\alpha 1}$ ,  $\hat{B}_{\mathbf{n}\alpha\alpha}^+$ ,  $\hat{B}_{\mathbf{n}\alpha\alpha}$  – бозе-операторы рождения и уничтожения соответственно фотонной моды и возбужденного состояния квантовой точки в узельном представлении;  $\hbar\omega_{\alpha 1}^{\text{ph}} = E_{\alpha 1}^{\text{ph}}(\hat{\varepsilon}) - E_{\alpha 0}^{\text{ph}}(\hat{\varepsilon})$ ,  $\hbar\omega_{\alpha\alpha}^{\text{at}} = E_{\alpha\alpha}^{\text{at}}(\hat{\varepsilon}) - E_{\alpha 0}^{\text{at}}(\hat{\varepsilon})$  – энергии возбуждений соответственно электромагнитного поля и квантовой точки, локализованных в произвольном узле  $\alpha$ -й подрешетки. Причем

$$\begin{aligned} V_{nm}^{(a)}(\hat{\varepsilon}) & \equiv \langle \varphi_{n0}^{\text{at}}(\hat{\varepsilon}) \varphi_{ma}^{\text{at}}(\hat{\varepsilon}) | \hat{V}_{nm}(\hat{\varepsilon}) | \varphi_{m0}^{\text{at}}(\hat{\varepsilon}) \varphi_{na}^{\text{at}}(\hat{\varepsilon}) \rangle, \\ g_n(\hat{\varepsilon}) & \equiv \langle \varphi_{n0}^{\text{at}}(\hat{\varepsilon}) \varphi_{n1}^{\text{ph}}(\hat{\varepsilon}) | \hat{G}_n | \varphi_{na}^{\text{at}}(\hat{\varepsilon}) \varphi_{n0}^{\text{ph}}(\hat{\varepsilon}) \rangle = \langle \varphi_{na}^{\text{at}}(\hat{\varepsilon}) \varphi_{n0}^{\text{ph}}(\hat{\varepsilon}) | \hat{G}_n | \varphi_{n0}^{\text{at}}(\hat{\varepsilon}) \varphi_{n1}^{\text{ph}}(\hat{\varepsilon}) \rangle, \\ A_{nm}(\hat{\varepsilon}) & \equiv \langle \varphi_{n0}^{\text{ph}}(\hat{\varepsilon}) \varphi_{m1}^{\text{ph}}(\hat{\varepsilon}) | \hat{A}_{nm}(\hat{\varepsilon}) | \varphi_{m0}^{\text{ph}}(\hat{\varepsilon}) \varphi_{n1}^{\text{ph}}(\hat{\varepsilon}) \rangle \end{aligned}$$

– матрицы резонансного взаимодействия, соответствующие в данном приближении [14] операторам  $\hat{V}_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{m}\beta}(\hat{\varepsilon})$ ,  $\hat{G}_{\mathbf{n}\alpha}$ ,  $\hat{A}_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{m}\beta}(\hat{\varepsilon})$ . Последнее равенство в (6) (сумма по  $\mathbf{k}$ ) оказалось возможным в силу сохранения трансляционной инвариантности системы при однородных деформациях. Заметим, что волновой вектор  $\mathbf{k}$ , характеризующий собственные состояния поляритонов (экситоноподобных электромагнитных возбуждений [10]), в исследуемой системе изменяется в пределах первой зоны Бриллюэна (затемненный участок на рис. 1,б), которая вследствие однородной деформации является функцией тензора деформации  $\hat{\varepsilon}$ .

Нахождение поляритонного спектра осуществляется путем диагонализации гамильтониана  $H^{\text{pol}}(\hat{\varepsilon}, \mathbf{k})$  (6). Так как  $\hat{H}^{\text{pol}}(\hat{\varepsilon} \neq 0)$  и  $\hat{H}^{\text{pol}}(\hat{\varepsilon} = 0)$  по форме совпадают в силу сохранения трансляционной инвариантности рассматриваемой структуры при однородной деформации, то поляритонный энергетический спектр можно найти с помощью дисперсионного уравнения (12) в [11] путем замены  $\varphi_{\mathbf{n}\alpha f}^{\text{at}} \rightarrow \varphi_{\mathbf{n}\alpha f}^{\text{at}}(\hat{\varepsilon})$ ,  $\varphi_{\mathbf{n}\alpha\lambda}^{\text{ph}} \rightarrow \varphi_{\mathbf{n}\alpha\lambda}^{\text{ph}}(\hat{\varepsilon})$ ,  $\hat{V}_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{m}\beta}^{(a)} \rightarrow \hat{V}_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{m}\beta}^{(a)}(\hat{\varepsilon})$ ,  $\hat{A}_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{m}\beta} \rightarrow \hat{A}_{\mathbf{n}\alpha\mathbf{m}\beta}(\hat{\varepsilon})$ ,  $g_{\mathbf{n}\alpha} \rightarrow g_{\mathbf{n}\alpha}(\hat{\varepsilon})$ ,  $\omega_{\alpha\alpha}^{\text{at}} \rightarrow \omega_{\alpha\alpha}^{\text{at}}(\hat{\varepsilon})$ ,  $\omega_{\alpha 1}^{\text{ph}} \rightarrow \omega_{\alpha 1}^{\text{ph}}(\hat{\varepsilon})$ .

В дальнейшем ограничимся исследованием одноподрешеточной системы. Из вышесказанного следует, что поляритонный спектр определяется равенством

$$\left\| \begin{array}{cc} \hbar\omega_{\alpha}^{\text{at}}(\hat{\varepsilon}) + V(\hat{\varepsilon}, \mathbf{k}) - \hbar\Omega(\hat{\varepsilon}, \mathbf{k}) & g(\hat{\varepsilon}) \\ g(\hat{\varepsilon}) & \hbar\omega_1^{\text{ph}}(\hat{\varepsilon}) - A(\hat{\varepsilon}, \mathbf{k}) - \hbar\Omega(\hat{\varepsilon}, \mathbf{k}) \end{array} \right\| = 0, \quad (7)$$

где  $V(\hat{\varepsilon}, \mathbf{k})$  и  $A(\hat{\varepsilon}, \mathbf{k})$  – фурье-образы  $V(\hat{\varepsilon}, \mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{m}} V_{\mathbf{nm}}^{(a)}(\hat{\varepsilon}) \exp\{i\mathbf{k}[\mathbf{r}_{\mathbf{n}}(\hat{\varepsilon}) - \mathbf{r}_{\mathbf{m}}(\hat{\varepsilon})]\}$ ,

$A(\hat{\varepsilon}, \mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{m}} A_{\mathbf{nm}}(\hat{\varepsilon}) \exp\{i\mathbf{k}[\mathbf{r}_{\mathbf{n}}(\hat{\varepsilon}) - \mathbf{r}_{\mathbf{m}}(\hat{\varepsilon})]\}$  матриц  $V_{\mathbf{nm}}^{(a)}(\hat{\varepsilon})$ ,  $A_{\mathbf{nm}}(\hat{\varepsilon})$  резонансного

взаимодействия. В рамках используемой модели эти величины в приближении ближайших соседей приобретают следующую форму:

$$V(\hat{\varepsilon}, \mathbf{k}) \cong 2 \left\{ \begin{array}{l} V[\mathbf{a}_1(\hat{\varepsilon})] \cos[\mathbf{k}\mathbf{a}_1(\hat{\varepsilon})] + V[\mathbf{a}_2(\hat{\varepsilon})] \cos[\mathbf{k}\mathbf{a}_2(\hat{\varepsilon})] + \\ + V[\mathbf{a}_1(\hat{\varepsilon}) - \mathbf{a}_2(\hat{\varepsilon})] \cos[\mathbf{k}(\mathbf{a}_1(\hat{\varepsilon}) - \mathbf{a}_2(\hat{\varepsilon}))] \end{array} \right\},$$

$$A(\hat{\varepsilon}, \mathbf{k}) \cong 2 \left\{ \begin{array}{l} A[\mathbf{a}_1(\hat{\varepsilon})] \cos[\mathbf{k}\mathbf{a}_1(\hat{\varepsilon})] + A[\mathbf{a}_2(\hat{\varepsilon})] \cos[\mathbf{k}\mathbf{a}_2(\hat{\varepsilon})] + \\ + A[\mathbf{a}_1(\hat{\varepsilon}) - \mathbf{a}_2(\hat{\varepsilon})] \cos[\mathbf{k}(\mathbf{a}_1(\hat{\varepsilon}) - \mathbf{a}_2(\hat{\varepsilon}))] \end{array} \right\}. \quad (8)$$

В дальнейшем величины  $V[\mathbf{a}_1(\hat{\varepsilon})]$ ,  $V[\mathbf{a}_2(\hat{\varepsilon})]$ ,  $V[\mathbf{a}_1(\hat{\varepsilon}) - \mathbf{a}_2(\hat{\varepsilon})]$ ,  $A[\mathbf{a}_1(\hat{\varepsilon})]$ ,  $A[\mathbf{a}_2(\hat{\varepsilon})]$ ,  $A[\mathbf{a}_1(\hat{\varepsilon}) - \mathbf{a}_2(\hat{\varepsilon})]$ , которые являются компонентами матриц  $V_{\mathbf{nm}}^{(a)}$ ,  $A_{\mathbf{nm}}(\hat{\varepsilon})$  резонансного взаимодействия, соответствующие ближайшим соседям, полагаем равными следующим:

$$\left\{ \begin{array}{l} V[\mathbf{a}_1(\hat{\varepsilon})] \\ A[\mathbf{a}_1(\hat{\varepsilon})] \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} V(\mathbf{a}_1^{(0)}) \\ A[\mathbf{a}_1(\hat{\varepsilon})] \end{array} \right\} \exp\left(-\frac{|\hat{\varepsilon}\mathbf{a}_1^{(0)}|}{|\mathbf{a}_1^{(0)}|}\right), \quad \left\{ \begin{array}{l} V[\mathbf{a}_2(\hat{\varepsilon})] \\ A[\mathbf{a}_2(\hat{\varepsilon})] \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} V(\mathbf{a}_2^{(0)}) \\ A(\mathbf{a}_2^{(0)}) \end{array} \right\} \exp\left(-\frac{|\hat{\varepsilon}\mathbf{a}_2^{(0)}|}{|\mathbf{a}_2^{(0)}|}\right).$$

В данном случае  $\left\{ \begin{array}{l} V(\mathbf{a}_1^{(0)}) \\ A[\mathbf{a}_1(\hat{\varepsilon})] \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} V(\mathbf{a}_2^{(0)}) \\ A[\mathbf{a}_2^{(0)})] \end{array} \right\} \equiv \left\{ \begin{array}{l} V_0 \\ A_0 \end{array} \right\}$ . Для деформированной решетки

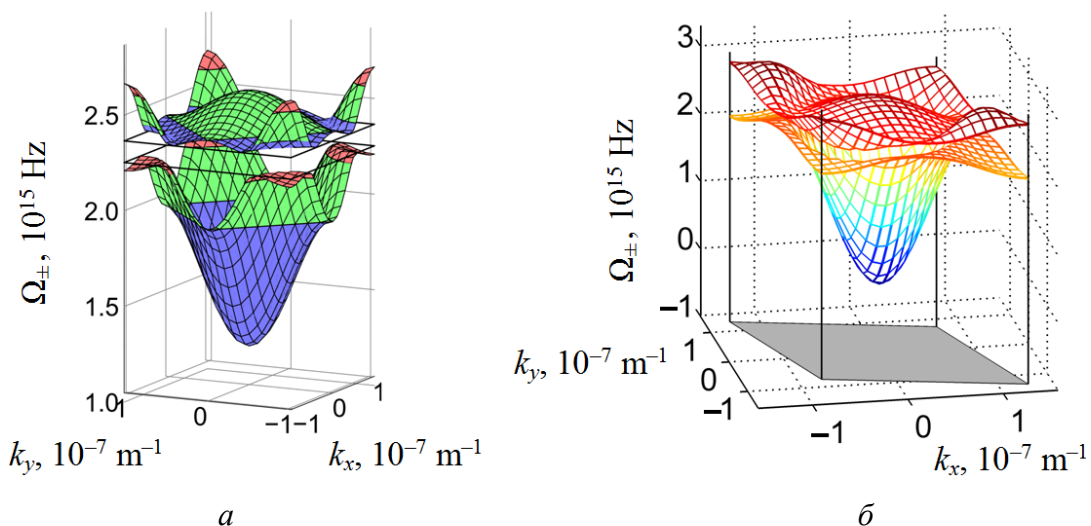
ближайшими соседями считаем также и диагональные структурные элементы квадратной решетки. Поэтому имеет место аналогичное соотношение:

$$\left\{ \begin{array}{l} V[\mathbf{a}_1(\hat{\varepsilon}) - \mathbf{a}_2(\hat{\varepsilon})] \\ A[\mathbf{a}_1(\hat{\varepsilon}) - \mathbf{a}_2(\hat{\varepsilon})] \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} V(\mathbf{a}_1^{(0)} - \mathbf{a}_2^{(0)}) \\ A(\mathbf{a}_1^{(0)} - \mathbf{a}_2^{(0)}) \end{array} \right\} \exp\left(-\frac{|\hat{\varepsilon}(\mathbf{a}_1^{(0)} - \mathbf{a}_2^{(0)})|}{|\mathbf{a}_1^{(0)} - \mathbf{a}_2^{(0)}|}\right).$$

Подстановка выражений (8) в соотношение (7) приводит к закону дисперсии  $\Omega_{\pm}(\hat{\epsilon}, \mathbf{k})$  поляритонных возбуждений в искомой деформированной системе микропор, который определяется как частотными характеристиками резонаторной и атомарной подсистем, так и явным видом величин  $V(\hat{\epsilon}, \mathbf{k})$  и  $A(\hat{\epsilon}, \mathbf{k})$ , а также характером деформации (например, одноосным растяжением или сжатием).

### 3. Результаты работы и их обсуждение

Численный расчет соответствующих величин, определяющих особенности спектра поляритонных возбуждений, вызванные упругой деформацией двумерной структуры микропор при одноосной деформации, проведен для однородной изотропной среды:  $\epsilon_{xx} \equiv \epsilon_1$ ,  $\epsilon_{yy} \equiv \epsilon_2$ ,  $\epsilon_{xy} = \epsilon_{yx} \equiv \epsilon_3$ . Полагаем, что в рамках используемой модели Гайтлера–Лондона (для которой  $\hbar\omega_{\text{at}} \gg V_0$  [13]) значения частоты резонансной фотонной моды (электромагнитного поля, локализованного в резонаторах решетки)  $\omega_{\text{ph}} = 2\pi \times 311 \text{ THz}$  и частоты перехода одноуровневой квантовой точки  $\omega_{\text{at}} = 2\pi \times 382 \text{ THz}$  атомарной подсистемы решетки не зависят от тензора деформации  $\hat{\epsilon}$ . Значения параметров, определяющих взаимодействие атомарной и фотонной подсистем, перекрытия оптических полей и взаимодействия квантовых точек в соседних микропорах взяты следующими:  $g/\hbar = 9 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$  (зависимостью этой величины от тензора деформации в данном случае можно пренебречь, поскольку, как отмечалось выше, в рамках исследуемой модельной системы деформация микропор отсутствует),  $A_1/2\hbar = A_2/2\hbar = 3.5 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$ ,  $A_{12}/2\hbar = 2.6 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$ ,  $V_0/2\hbar = 9 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$ , причем  $a = 3 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ .



**Рис. 2.** Дисперсионные зависимости поляритонов  $\Omega_{\pm}(\mathbf{k})$  в недеформированной (а) и деформированной (б) решетках микрорезонаторов. Затемненный участок в плоскости  $k_x-k_y$  на рис. 2,б соответствует первой зоне Бриллюэна



На рис. 2,а представлены дисперсионные поверхности  $\Omega_{\pm}(\mathbf{k})$  недеформированной двумерной решетки, а рис. 2,б отражает зависимость  $\Omega_{\pm}(\hat{\epsilon}, \mathbf{k})$  деформированной модельной системы для значений компонент тензора деформации  $\epsilon_1 = 0.1$ ,  $\epsilon_2 = 0.1$ ,  $\epsilon_3 = 0.3$ . Из сравнения рис. 2,а и 2,б видно, что в результате произвольной деформации исследуемой двумерной структуры ход дисперсионных поверхностей, а также расположение критических точек (которые проявляются в плотности состояний и экспериментально наблюдаемых оптических характеристиках) изменяются.

#### 4. Выводы

Выполненное в работе исследование зависимости поляритонных параметров несовершенной бинарной двумерной сверхрешетки связанных микрорезонаторов, содержащих одноуровневые квантовые точки, показывает, что путем упругих деформаций изучаемой системы можно перестраивать ее поляритонный спектр и таким образом изменять ее энергетическую структуру и оптические свойства. Предложенный численный расчет расширяет возможности моделирования поляритонных систем, представляющих собой разновидность функциональных материалов с контролируемым распространением электромагнитных возбуждений.

1. С.В. Дмитриев, Ю.А. Баимова, ЖТФ **81**, 71 (2011).
2. A.P. Alodjants, I.O. Barinov, S.M. Arakelian, J. Phys. **B43**, 095502 (2010).
3. E.S. Sedov, A.P. Alodjants, S.M. Arakelian, Y.Y. Lin, R.-K. Lee, Phys. Rev. **A84**, 013813 (2011).
4. J.D. Joannopoulos, S.G. Johnson, J.N. Winn, R.D. Meade, Photonic Crystals: Molding the Flow of Light, Princeton University Press, Princeton (2008).
5. K.J. Vahala, Nature **424**, 839 (2003).
6. М.А. Калитиевский, Письма в ЖТФ **23**, вып. 3, 74 (1997).
7. В.Г. Голубев, А.А. Дукин, А.В. Медведев, А.Б. Певцов, А.В. Селькин, Н.А. Феоктистов, ФТП **37**, 860 (2003).
8. J. Vučković, M. Lončar, A. Scherer, Phys. Rev. **B43**, 016608 (2001).
9. V.V. Romyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennyk, M.V. Proskurenko, Physica **B442**, 57 (2014).
10. V.V. Romyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennyk, M.V. Sychanova, A.V. Kavokin, Nature. Scientific Reports **4**, 6945 (2014).
11. V.V. Romyantsev, S.A. Fedorov, K.V. Gumennyk, M.V. Sychanova, Physica **B461**, 32 (2015).
12. Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская, Основы кристаллооптики, Наука, Москва (1975).
13. В.М. Агранович, Теория экситонов, Наука, Москва (1968).
14. А.С. Давыдов, Теория молекулярных экситонов, Наука, Москва (1968).
15. Н.Н. Боголюбов, Избранные труды, Наукова думка, Киев (1970).

*V.V. Rumyantsev, S.A. Fedorov*

## PROPAGATION OF ELECTROMAGNETIC EXCITATIONS THROUGH A STRAINED ARRAY OF MICRORESONATORS

The polariton spectrum in a binary two-dimensional superlattice of coupled microresonators (microcavities) with embedded one-level quantum dots is studied. It is shown that elastic deformations result in a notable transformation of polariton spectrum of the studied system and thus permit to control its energy and optical properties.

**Keywords:** polariton spectrum, deformation tensor, microresonator, quantum dot

**Fig. 1.** Two-dimensional undeformed (*a*) and deformed (*b*) microcavity lattice with embedded quantum dots:  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  and  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$  denote, correspondingly, the direct and reciprocal lattice vectors. The shaded parallelogram depicts the first Brillouin zone

**Fig. 2.** Polariton dispersion dependencies  $\Omega_{\pm}(\mathbf{k})$  in an undeformed (*a*) and deformed (*b*) microresonator lattices. The shaded area in the  $k_x-k_y$  plane in Fig. 2,*b* corresponds the first Brillouin zone

PACS: 61.43.Dg, 64.70.dg, 81.10.Aj

С.В. Васильев, В.И. Ткач, Е.А. Свиридова, А.И. Лимановский, Т.В. Цветков

## АНАЛИЗ НЕСТАЦИОНАРНОГО ХАРАКТЕРА ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ЗАРОЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКЛАХ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 10 ноября 2017 года

*Разработана теоретическая модель процесса кристаллизации металлических стекол, происходящего по механизму нестационарного зарождения. Для этой цели в рамках модели Колмогорова кинетики кристаллизации получено в аналитической форме кинетическое уравнение кристаллизации с постоянной скоростью роста, учитывающее изменения скорости зарождения по модели Кэзиева. Путем подгонки достигнуто практически полное согласие расчетных данных с экспериментально измеренной кинетической кривой кристаллизации металлического стекла  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  при температуре 619 K и определены значения времен нестационарности и кристаллизации, которые являются свободными параметрами модели. Предложено использовать отношение этих двух времен в качестве характеристики степени нестационарности процесса зарождения и проведено ее сравнение с показателем Аврами, который широко используется в анализе кинетики кристаллизации металлических стекол.*

**Ключевые слова:** металлические стекла, кристаллизация, нестационарное зарождение, кинетическое уравнение, эксперимент, подгонка, степень нестационарности

### 1. Введение

Целью многочисленных исследований кристаллизации металлических стекол является не только определение температурно-временных границ существования аморфного состояния и условий образования аморфно-кристаллических нанофазных композитов, но и анализ фундаментальных аспектов изучения процессов формирования кристаллов в условиях, далеких от термодинамического равновесия. Указанные аспекты включают в себя разработку теоретических моделей кинетики и механизмов зарождения и роста кристаллов и установление факторов, определяющих скорости этих процессов. В свою очередь, решение перечисленных проблем направлено на создание научных основ для разработки стекол с повышенной термической устойчивостью и (частично) кристаллических структур с заданными размерами кристаллов и долей кристалличности.

Теоретический базис, который используется для анализа процесса кристаллизации металлических стекол, включает в себя совокупность уравнений, описывающих температурные зависимости скорости зарождения и роста кристаллов, а также общую кинетику превращения. Несмотря на то, что большинство этих уравнений, объединенных понятием «классическая теория кристаллизации», было

разработано для описания кристаллизации расплавов (т.е. для условий малых отклонений от равновесия) [1–3], последующий анализ показал, что при определенных условиях они могут успешно использоваться для описания процессов формирования кристаллических фаз в стеклах. К сожалению, до настоящего времени отсутствуют экспериментальные методы для оценки и строгие теоретические подходы для расчета значений ряда величин, входящих в уравнения температурных зависимостей скоростей и роста кристаллов, потому эти величины рассматриваются в качестве модельных параметров, а их значения находятся путем сравнения экспериментальных и расчетных данных.

Важнейшей характеристикой процесса кристаллизации стекол, определяющей термическую устойчивость аморфной структуры и размеры зерен в закристаллизованных образцах, является скорость зарождения. В рамках классической теории зарождение трактуется как образование в материнской фазе способных к росту и отделенных от нее границей раздела частиц кристаллической фазы (зародышей). При этом подразумевается, что в материнской фазе существует некоторое распределение гетерофазных флуктуаций (кластеров) с кристаллоподобной структурой, а условием постоянства скорости зарождения является равновесный для данной температуры характер распределения. Однако в стеклах, которые получают быстрым охлаждением расплава, вероятнее всего, фиксируется неравновесное (соответствующее более высокой температуре) распределение кластеров. Поскольку образование флуктуаций происходит диффузионным путем, для установления динамического равновесия требуется определенный промежуток времени, в течение которого скорость зарождения возрастает, стремясь к своему стационарному значению.

Для описания перехода скорости зарождения к стационарному значению разработан ряд теоретических моделей, подробно рассмотренных в [1–3]. Сравнительный анализ этих моделей [3] показал, что наиболее корректной является модель, предложенная Д. Кэшиевым [4]. Аналогичный вывод был сделан на основании сопоставления расчетов по различным моделям с экспериментальными данными по кинетике нестационарного зарождения в неметаллических стеклах [5], и в настоящее время для анализа нестационарного характера скорости зарождения в стеклах используется модель Кэшиева [6–10].

Эта аналитическая модель описывает возрастание скорости зарождения со временем и содержит единственный параметр – характеристическое время нестационарности  $\tau_{ns}$ . Теоретическая модель для расчета этого параметра, как и для упомянутых выше термодинамических и кинетических параметров, входящих в уравнения для скоростей зарождения и роста, содержит ряд не определенных строго величин, вследствие чего значения времени оцениваются из сопоставления с экспериментальными данными. Наиболее корректно время нестационарности может быть оценено по изменениям плотности кристаллитов со временем [4,6]. Однако для металлических стекол такой подход представляется весьма трудоемким и связан с погрешностями электронно-микроскопического анализа [6].

По этой причине для оценки времен нестационарности чаще используется сопоставление экспериментально измеренных кинетических кривых кристаллизации с расчетными данными, учитывающими изменения скорости зарождения [6–8,10]. Однако в большинстве работ для расчетов кинетических кривых кристаллизации с нестационарной скоростью зарождения используется уравнение, полученное практически одновременно Колмогоровым [11], Джонсоном и Мэлом [12], Аврами [13] и называемое в литературе моделью КДМА. Но эта модель является частным решением интегрального уравнения, выведенного Колмогоровым [14]. Интегральная форма уравнения Колмогорова для оценки влияния нестационарности процесса зарождения на кинетику кристаллизации металлических стекол  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  и  $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  была использована в работе [10]. Однако в полученном выражении не учитывалось влияние различий времен формирования зародышей на их последующий рост.

Цель настоящей работы заключалась в выводе на основе модели Колмогорова в аналитической форме уравнения кинетики кристаллизации стекол с нестационарной скоростью зарождения, описываемой моделью Кэшиева. Для проверки корректности результатов анализа и численной оценки параметров модели расчетные данные были сопоставлены с экспериментальной кинетической кривой кристаллизации металлического стекла  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ , нестационарный характер зарождения в котором был установлен ранее [7,10].

## 2. Уравнение кинетики кристаллизации стекол с нестационарной скоростью зарождения

Уравнение, полученное А.Н. Колмогоровым для процесса кристаллизации, протекающей по механизму зарождения и линейного изотропного роста сферических кристаллов, описывает изменения доли закристаллизованного объема в зависимости от времени изотермической выдержки  $X(t)$  [11]:

$$X(t) = 1 - \exp \left\{ -\frac{4\pi}{3} \int_0^t J(t') \left[ \int_{t'}^t U(t'') dt'' \right]^3 dt' \right\}, \quad (1)$$

где  $J$ ,  $U$  – скорости соответственно зарождения и роста. Выражение, стоящее в показателе экспоненты и описывающее изменения доли превращенного объема без учета столкновения растущих кристаллитов друг с другом, получило в литературе название «расширенный объем» ( $X_{\text{ext}}$ ) [1,12]. Уравнение (1) является общим, поскольку позволяет учесть нестационарный характер скорости как зарождения, так и роста [14].

В настоящей работе рассмотрен частный случай – кинетика полиморфной и эвтектической кристаллизации стекол, в которой процесс зарождения носит нестационарный характер, а скорости роста кристаллов и эвтектических колоний не зависят от времени [1]. Для этого случая уравнение (1) запишется в виде

$$X(t) = 1 - \exp \left[ -\frac{4\pi}{3} U^3 \int_0^t J(t')(t-t')^3 dt' \right]. \quad (2)$$

В модели, предложенной Кэшиевым [4], возрастание скорости зарождения к стационарному значению  $J_{st}$ , обусловленное формированием равновесного распределения кластеров, описывается выражением

$$J(t) = J_{st} \left[ 1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp(-m^2 t / \tau_{ns}) \right], \quad (3)$$

где  $\tau_{ns}$  – некоторое характеристическое время нестационарности. Как отмечалось выше, наиболее удобным методом оценки значений  $\tau_{ns}$  является сравнение расчетных и экспериментально измеренных кинетических кривых кристаллизации. Для удобства вывода соответствующего кинетического уравнения кристаллизации, представляющего собой комбинацию уравнений (2) и (3), проанализируем выражение для расширенного объема:

$$X_{ext}(t) = -\ln[1 - X(t)] = (4\pi/3) J_{st} U^3 \int_0^t \left[ 1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp(-m^2 t' / \tau_{ns}) \right] (t-t')^3 dt'. \quad (4)$$

Ввиду того, что знакопередающийся ряд в правой части уравнения (4) является абсолютно сходящимся для  $t > 0$ , знак суммирования может быть вынесен из-под интеграла, а полученное выражение проинтегрировано почленно. Интеграл, содержащий экспоненту, находится трехкратным интегрированием по частям с соответствующей заменой переменной ( $z = t - t'$ ). Полученное таким образом выражение будет иметь следующий вид:

$$X_{ext}(t) = \frac{4\pi}{3} J_{st} U^3 \left[ \frac{t^4}{4} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \left[ \frac{\tau_{ns}^3 t^3}{m^2} - \frac{3\tau_{ns}^2 t^2}{m^4} + \frac{6\tau_{ns}^3 t}{m^6} - \frac{6\tau_{ns}^4}{m^8} + \frac{6\tau_{ns}^4}{m^8} \exp\left(-m^2 \frac{t}{\tau_{ns}}\right) \right] \right]. \quad (5)$$

Данный функциональный ряд равномерно и абсолютно сходится для любого конечного момента времени  $t$ :  $0 \leq t \leq \infty$ . Поэтому можно его просуммировать почленно:

$$X_{ext}(t) = \frac{4\pi}{3} J_{st} U^3 \left[ \frac{t^4}{4} + 2(S_1 + S_2 + S_3 + S_4 + S_5) \right], \quad (6)$$

где  $S_i$  обозначают соответствующие слагаемые уравнения (5). Первые четыре слагаемых ( $S_1$ – $S_4$ ) в сумме представляют собой просто числовой ряд, каждая из сумм

которых может быть представлена в общем виде  $\sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^{2n}}$ , где  $n = 1, 2, 3, 4$  соответственно. Для нахождения суммы этих рядов рассмотрим функциональный ряд  $\sum_{m=1}^{\infty} \frac{x^m}{m^{2n}}$ , который абсолютно сходится в замкнутом единичном круге, для любого  $n > 1/2$ . Сумма данного функционального ряда представляет собой специальную функцию – полилогарифм [15]:  $\text{Li}_{2n}(-x) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-x)^m}{m^{2n}}$ . Сумма  $S_n$  ( $n = 1-4$ ) равна  $S_n = \text{Li}_{2n}(-1)$ , где соответствующий дилогарифм может быть выражен через  $\zeta$ -функцию Римана [15] как  $\zeta(s) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^s}$ , которая, в свою очередь, при четных  $s$  выражается через числа Бернулли  $B_n$  [15]. Таким образом, суммы  $S_n$  для  $n$  от 1 до 4 могут быть представлены в следующем виде:

$$S_n = -\left(1 - 2^{1-2n}\right) \frac{(-1)^{n+1} (2\pi)^{2n}}{2 (2n)!} B_{2n}, \text{ где } B_2 = 1/6, B_4 = 1/30, B_6 = 1/42 \text{ и } B_8 = 1/30.$$

Соответственно выражение (5) примет вид

$$X_{\text{ext}}(t) = \frac{\pi}{3} J_{\text{st}} U^3 \tau_{\text{ns}}^4 \left[ (t/\tau_{\text{ns}})^4 - \frac{2\pi^2 (t/\tau_{\text{ns}})^3}{3} + \frac{7\pi^4 (t/\tau_{\text{ns}})^2}{30} - \frac{31\pi^6 (t/\tau_{\text{ns}})}{630} + \Sigma \right], \quad (7)$$

$$\text{где } \Sigma = 48 \left[ \frac{127\pi^8}{1209600} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^8} \exp\left(-m^2 \frac{t}{\tau_{\text{ns}}}\right) \right].$$

Из формы уравнения (7) следует, что если процесс кристаллизации стекол происходит по механизму нестационарного зарождения, описываемого моделью Кэшиева, и линейного роста, то в приведенных временах зависимости расширенного объема от времени  $X_{\text{ext}}(t/\tau_{\text{ns}})$  являются аффинно-подобными с коэффициентом подобия  $Z = \tau_{\text{ns}}/\tau_c$ , где  $\tau_c = \left[(\pi/3) J_{\text{st}} U^3\right]^{-1/4}$  – характеристическое время кристаллизации, аналогичное приведенному в работе [7]. Другими словами, это означает, что путем масштабирования параметра  $t/\tau_{\text{ns}}$  кинетические кривые кристаллизации при различных температурах отображаются универсальной кривой.

В завершение сделаем оценку величины  $\Sigma$ , представляющей собой функциональный ряд. Несложно видеть, что, во-первых,  $\lim_{t \rightarrow 0} \Sigma = 0$ , во-вторых,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Sigma = \frac{127\pi^8}{25200} (\approx 47.82), \text{ а между этими значениями } \Sigma \text{ является монотонно расту-}$$

щей функцией. Для оценки числа членов ряда, необходимых для обеспечения требуемой точности, заменим бесконечную сумму ряда в соотношении (7) час-

тичной, т.е.  $\Sigma_N + R_N$ , где  $\Sigma_N = \sum_{m=1}^N \frac{48(-1)^m}{m^8} \exp\left(-m^2 \frac{t}{\tau_{ns}}\right)$  – частичная сумма ряда,

а  $R_N = \sum_{m=N+1}^{\infty} \frac{48(-1)^m}{m^8} \exp\left(-m^2 \frac{t}{\tau_{ns}}\right)$  – остаток ряда, определяющий заданную

абсолютную точность. Для ее задания оценим значение  $\Sigma$  в выражении (7). При малых временах  $t \ll \tau_{ns}$  остаток ряда  $R_N$  следует сравнивать со значением всего выражения, стоящего в квадратных скобках в (7). В обратном пределе  $t \gg \tau_{ns}$  как  $\Sigma_N$ , так и  $R_N$  являются экспоненциально малыми на фоне «большого» полинома 4-й степени, поэтому оценка, полученная для предыдущего случая, окажется тем более верна. Для оценки «хвоста» ряда выполним следующие преобразования, используя безразмерный параметр  $\theta = t/\tau_{ns}$ :

$$\begin{aligned} R_N &= \sum_{m=N+1}^{\infty} \frac{48(-1)^m}{m^8} \exp(-m^2 \theta) \leq 48 \sum_{m=N+1}^{\infty} \frac{1}{m^2} \exp(-m^2 \theta) \leq 48 \int_{N+1}^{\infty} \frac{1}{x^8} \exp(-x^2 \theta) dx = \\ &= \frac{48}{105} \left\{ \frac{\exp[-(N+1)^8 \theta]}{(N+1)^7} \left[ 15 - 6(N+1)^2 \theta + 4(N+1)^4 \theta^2 - 8(N+1)^6 \theta^3 \right] + \right. \\ &\quad \left. + 8\sqrt{\pi} \theta^{\frac{1}{2}} \operatorname{erfc}[(N+1)\theta] \right\}, \end{aligned} \quad (8)$$

где  $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$  – дополнительный интеграл вероятности.

Относительная точность расчетной величины  $X_{\text{ext}}$  определяется следующим выражением:

$$\delta X_{\text{ext}}(\theta, N) \approx \frac{R_N}{\left( \theta^4 - \frac{2\pi^2 \theta^3}{3} + \frac{7\pi^4 \theta^2}{30} - \frac{31\pi^6 \theta}{630} + \frac{127\pi^8}{25200} + \Sigma_N \right)}. \quad (9)$$

Используя соотношения (9) и задавая точность  $\varepsilon$  расчетной величины  $X_{\text{ext}}(\theta)$  в пределах  $10^{-2}$ – $10^{-3}$ , сделали оценки чисел членов ряда  $\Sigma_N$ , необходимых для обеспечения заданной точности (таблица).



Таблица

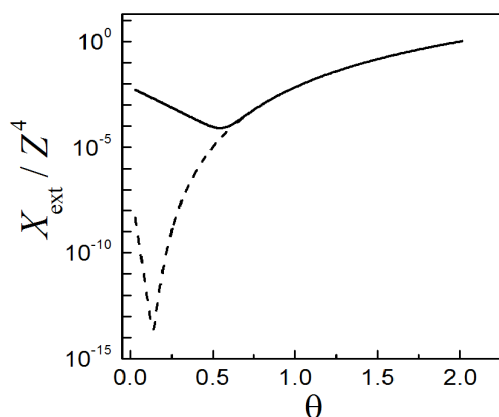
Оценка числа слагаемых ряда  $\Sigma_N$ , необходимых для обеспечения заданной точности  $\varepsilon$  расчетной зависимости  $X_{\text{ext}}(\theta)$  при различных временах  $\theta$

| $\varepsilon$ | $\theta$ | $X_{\text{ext}}(\theta)/Z^4$ | $N$ | $R_N$                | $\delta X_{\text{ext}}(\theta, N)$ |
|---------------|----------|------------------------------|-----|----------------------|------------------------------------|
| $10^{-2}$     | 0.1      | $6.1 \cdot 10^{-16}$         | 13  | $2.9 \cdot 10^{-17}$ | 0.048                              |
| $10^{-3}$     |          |                              | 14  | $8.9 \cdot 10^{-19}$ | $1.4 \cdot 10^{-3}$                |
| $10^{-2}$     | 0.2      | $1.91 \cdot 10^{-11}$        | 8   | $2.2 \cdot 10^{-14}$ | $1.2 \cdot 10^{-3}$                |
| $10^{-3}$     |          |                              | 9   | $2 \cdot 10^{-16}$   | $1.1 \cdot 10^{-5}$                |
| $10^{-2}$     | 0.3      | $1.6 \cdot 10^{-8}$          | 5   | $1.2 \cdot 10^{-20}$ | $7 \cdot 10^{-3}$                  |
| $10^{-3}$     |          |                              | 6   | $6.3 \cdot 10^{-13}$ | $4 \cdot 10^{-5}$                  |
| $10^{-2}$     | 1        | $7 \cdot 10^{-3}$            | 1   | $4.3 \cdot 10^{-4}$  | 0.06                               |
| $10^{-3}$     |          |                              | 2   | $1 \cdot 10^{-7}$    | $1.5 \cdot 10^{-5}$                |
| $10^{-2}$     | 3        | 11.42                        | 0   | 0.17                 | 0.015                              |
| $10^{-3}$     |          |                              | 1   | $7.1 \cdot 10^{-8}$  | $6.0 \cdot 10^{-9}$                |

Как следует из результатов, приведенных в таблице и графически показанных на рис. 1, число членов ряда, необходимое для обеспечения заданной точности расчетной зависимости  $X_{\text{ext}}(\theta)$ , существенно снижается (от 14 до 0) при увеличении относительного времени  $\theta$  от 0.1 до 3. В частности, если рассматривать процесс кристаллизации на временах  $t > 1.5\tau_{\text{ns}}$ , то для приемлемой точности достаточно удерживать лишь одну экспоненту. Поскольку обычно заметная доля превращения в эксперименте наблюдается лишь на временах  $t > \tau_{\text{ns}}$ , то (7) примет вид

$$X_{\text{ext}}(\theta) = Z^4 \left[ \theta^4 - \frac{2\pi^2}{3} \theta^3 + \frac{7\pi^4}{30} \theta^2 - \frac{31\pi^6}{630} \theta + \frac{127\pi^8}{25200} - 48 \exp(-\theta) \right]. \quad (10)$$

Несложно также найти значение  $t/\tau_{\text{ns}}$ , при котором в (10) можно пренебречь экспоненциальным слагаемым. Для этого в соотношении (8) нужно положить  $N = 1$  и найти  $t/\tau_{\text{ns}}$  при заданной точности. Так, при точности  $\varepsilon = 10^{-3}$  экспонентой



**Рис. 1.** Временная зависимость приведенного расширенного объема  $X_{\text{ext}}/Z^4$ , рассчитанная для  $N = 10$  (штриховая линия) и  $N = 2$  (сплошная линия)

можно пренебречь для моментов времени  $\theta > 3$ . Для описания кристаллизации в стационарных условиях, т.е. при  $\tau_{ns} \rightarrow 0$ , уравнение (7) преобразуется к уравнению кинетики кристаллизации в классической модели КДМА [1]:

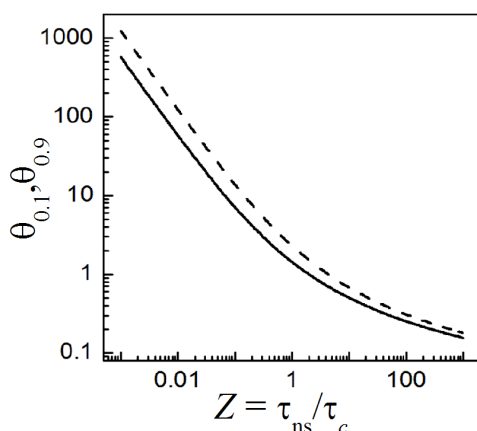
$$X_{ext}(t) = (t/\tau_c)^4, \quad (11)$$

где  $\tau_c = \left[ (\pi/3) J_{st} U^3 \right]^{-1/4}$ .

Полученные в настоящем разделе уравнения (7) или, при определенных условиях, (10) описывают кинетику изотермической кристаллизации с постоянной скоростью роста. Как видно, уравнение (7) содержит два неизвестных параметра –  $\tau_{ns}$  и  $\tau_c$ , значения которых различным образом влияют на зависимость  $X_{ext}(t)$ . Данное обстоятельство позволяет оценить значения этих характеристических времен и, следовательно, значение параметра нестационарности  $Z$  путем подгонки расчетных данных к экспериментальным. Однако для проведения расчетов необходимо предварительно оценить максимальное число членов ряда  $\Sigma_N$ , которое необходимо учесть для сохранения достаточной точности.

Ввиду отсутствия априорного критерия для ограничения числа членов ряда в настоящей работе значение  $N$  было выбрано из следующих соображений. Поскольку для сопоставления расчетных данных с экспериментальными используется ограниченный диапазон значений  $X(t)$  (как правило, не выходящий за пределы (0.1–0.9)), то для различных значений  $Z$  были рассчитаны значения безразмерного времени  $\theta_{0.1}$  и  $\theta_{0.9}$ , необходимые для формирования соответствующих долей кристаллической фазы (рис. 2).

Из приведенных данных видно, что даже для экстремально большого значения параметра нестационарности  $Z = 10^3$  время  $\theta_{0.1} > 0.15$ , и, следовательно, для получения приемлемой точности необходимо в выражении (7) для расширенного объема удержать не более 10 слагаемых в сумме  $\Sigma_N$ .



**Рис. 2.** Изменения безразмерных времен  $\theta_{0.1}$  (сплошная линия) и  $\theta_{0.9}$  (штриховая линия), при которых доля закристаллизованного объема составляет 0.1 и 0.9 соответственно, в зависимости от параметра нестационарности  $Z$

### 3. Экспериментальные результаты, анализ и обсуждение

В качестве объекта для сравнения кинетической кривой кристаллизации, рассчитанной по уравнению (7), с экспериментально измеренной было выбрано из-

вестное металлическое стекло  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ , которое кристаллизуется путем зарождения и роста эвтектических колоний. Как показано теоретически [1] (и подтверждено экспериментально для этого стекла [16]), скорость роста эвтектических колоний в изотермических условиях постоянна, что отвечает условиям вывода уравнения (7). В то же самое время анализ кинетики кристаллизации стекла  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  [7,10] свидетельствует о нестационарном характере процесса зарождения.

Исследованное в данной работе стекло получено стандартным методом спиннингования расплава в форме ленты толщиной  $22 \pm 1.2 \text{ }\mu\text{m}$  и шириной 2 mm. Аморфное состояние ленты, а также двухфазный характер структуры закристаллизованного в одну стадию образца, свидетельствующий об эвтектическом характере кристаллизации, подтверждены рентгенографическими исследованиями, результаты которых полностью идентичны приведенным в работе [10].

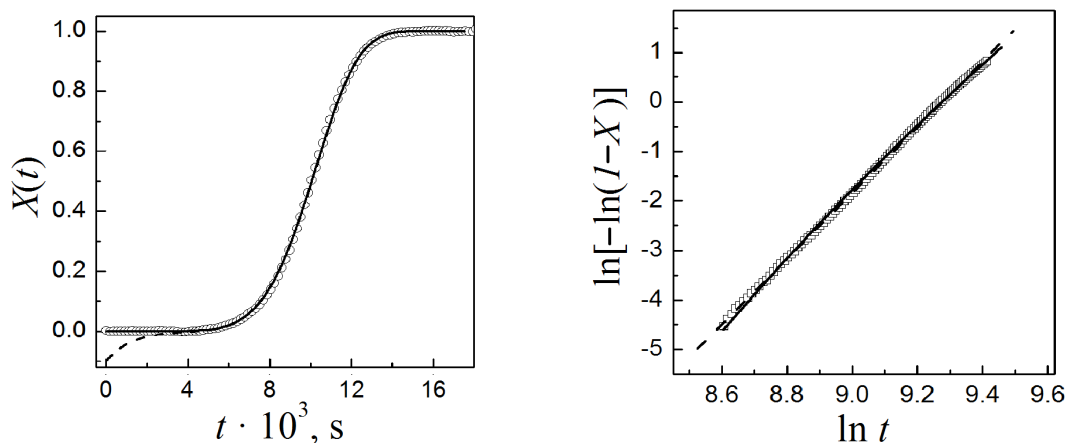
Кинетика кристаллизации изучена по изменениям электросопротивления  $R$  ленточного образца, погруженного в ванну с расплавленным азотнокислым натрием, температура которого составляла  $619 \pm 1 \text{ K}$ . Использование жидкой среды достаточно большого объема обеспечило быстрый (4 s) прогрев образца до температуры изотермической выдержки, что повысило точность регистрации изменений  $R(t)$  на начальных этапах превращения. Измерения электросопротивления проведены стандартным четырехзондовым потенциометрическим методом при двух направлениях постоянного тока, что позволяло компенсировать термо-ЭДС.

Результаты измерения падения напряжения регистрировали в компьютере с помощью автоматизированной системы, построенной на АЦП NI DAQ USB-6211, и усредняли по двум направлениям тока. Долю превращенного (закристаллизованного) объема  $X(t)$  рассчитывали из соотношения  $X(t) = [R_a - R(t)] / (R_a - R_c)$  (где  $R_a$  и  $R_c$  – сопротивление образца в начальном аморфном и конечном кристаллическом состоянии соответственно), корректность которого для описания кинетики кристаллизации металлических стекол была подтверждена в ряде работ (например, [17]).

Построенная по измерениям электросопротивления кинетическая кривая кристаллизации металлического стекла  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  при температуре 619 K показана точками на рис. 3. Как видно, основной прирост доли закристаллизованного объема при этой температуре происходит в диапазоне времен от  $\sim 5500$  до  $\sim 13500 \text{ s}$ . Для предварительной оценки механизма кристаллизации в настоящей работе был использован традиционный метод анализа кривых  $X(t)$  в так называемых координатах Аврами [1], т.е.  $\ln[-\ln(1-X(t))]$  от  $\ln(t)$ . Этот метод базируется на обобщенной записи уравнения кинетики изотермической кристаллизации в модели КДМА в виде [1]:

$$X(t) = 1 - \exp\left[-(t/\tau)^n\right], \quad (12)$$

где величина  $n$  (показатель Аврами) характеризует механизмы зарождения и размерность роста кристаллов. Построенный по экспериментальной кривой  $X(t)$  в диапазоне значений 0.1–0.9 график Аврами (рис. 4) носит несколько нелинейный характер, что указывает на неполное соответствие процесса уравнению (12). Линейная аппроксимация полученной зависимости, показанная штриховой линией на рис. 4, имеет наклон  $6.63 \pm 0.13$ . Эта величина заметно выше показателя 4, характерного для кристаллизации с  $J = \text{const}$  (уравнение (11)), что указывает на нестационарный характер процесса зарождения [1].



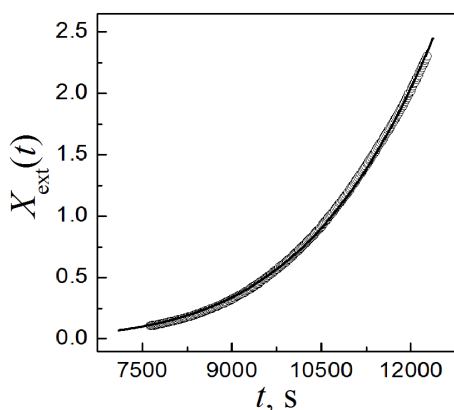
**Рис. 3.** Кинетические кривые кристаллизации металлического стекла  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  при температуре 619 К: точки – эксперимент, сплошная линия – расчет по уравнению (7) с учетом 10 слагаемых ряда  $\Sigma$ , штриховая линия – расчет по уравнению (10) ( $N = 2$ )

**Рис. 4.** Кривые  $X(t)$ , приведенные на рис. 3, построенные в координатах Аврами в интервале 0.1–0.9: точки – эксперимент, сплошная линия – расчет по уравнению (7), штриховая линия – линейная аппроксимация экспериментальной кривой с наклоном  $n = 6.63 \pm 0.13$

Отметим, что значения  $n > 4$  приведены в целом ряде работ по кинетике кристаллизации металлических стекол: например, от 4.68 до 11.0 – в [18] для стекол (Fe, Ni, Co) – (P, B, Al); от 4.2 до 6.3 и от 5.3 до 10.3 – в [10] для  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  и  $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  соответственно. Графики Аврами для этих стекол, построенные в ограниченных диапазонах  $X(t)$ , также носили нелинейный характер, что связывалось авторами с нестационарным характером зарождения. В предположении, что нелинейный характер графиков Аврами, который наблюдался в группе стекол  $(\text{Au}_{100-y}\text{Cu}_y)_{77}\text{Si}_9\text{Ge}_{14}$ , обусловлен изменениями  $J(t)$ , описываемыми моделью Кэшиева, авторы работы [6] определяли характерное время нестационарности  $\tau_{\text{ns}}$  в два этапа. На первом этапе анализа путем подбора оценивали некоторое инкубационное время  $\tau_{\text{inc}}$ , при вычитании которого из времени отжига график Аврами становился линейным с наклоном 4, а на втором – рассчитывали  $\tau_{\text{ns}}$  с использованием ряда термодинамических и кинетических параметров, определяющих скорости зарождения и рост. Однако такая процедура оценки  $\tau_{\text{ns}}$  базируется на несколь-

ких допущениях, корректность которых, по мнению авторов [6], нуждается в дополнительных подтверждениях.

В настоящей работе для проверки корректности предложенной модели значения  $X_{\text{ext}}$ , рассчитанные по уравнению (7), сравнивали с экспериментальной кинетической кривой в диапазоне значений от 0.1 до 0.9, представленной в виде функции  $-\ln[1 - X(t)]$ . Ввиду того, что значение параметра  $Z$ , от которого зависит число членов ряда  $\Sigma_N$ , обеспечивающих точность расчетной кривой не ниже  $10^{-2}$ , априори неизвестно, расчеты проводили для  $N = 10$ . Как видно, уравнение (7) содержит два неизвестных (свободных) параметра –  $\tau_{\text{ns}}$  и  $\tau_c$ , значения которых определили подгонкой методом наименьших квадратов расчетной зависимости  $X_{\text{ext}}(t)$  к кривой расширенного объема, полученного из экспериментальной кинетической кривой. Из результатов подгонки, приведенных на рис. 5, видно, что кривая  $X_{\text{ext}}(t)$ , рассчитанная для значений  $\tau_{\text{ns}}$  и  $\tau_c$ , равных соответственно  $4794 \pm 10$  и  $5652 \pm 15$  s, практически совпадает с кривой, построенной по экспериментальным данным. Следствием хорошего согласия зависимостей  $X_{\text{ext}}(t)$  является практически полное совпадение рассчитанных и экспериментальных изменений реальных объемов в пределах от 0 до 1 (см. рис. 3) и графиков Аврамы (рис. 4), что свидетельствует о корректности использования модели Кэшиева в кинетическом уравнении КДМА для анализа нестационарного характера скорости зарождения в процессе кристаллизации стекол.



**Рис. 5.** Сравнение расширенного объема  $-\ln[1 - X(t)]$  экспериментальной кинетической кривой  $X(t)$  (точки) и зависимости  $X_{\text{ext}}$ , рассчитанной по уравнению (7) с использованием 10 членов ряда для значений  $\tau_{\text{ns}} = 4794$  s и  $\tau_c = 5652$  s со среднеквадратичным отклонением  $2.74 \cdot 10^{-4}$  (сплошная линия)

Полученные в результате подгонки значения характеристических времен  $\tau_{\text{ns}}$  и  $\tau_c$  позволяют определить значения параметра нестационарности  $Z$  и безразмерных времен  $\theta_{0.1}$  и  $\theta_{0.9}$ , которые для процесса кристаллизации металлического стекла  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  при температуре 619 K составляют 0.848, 1.57 и 2.55 соответственно. Из сопоставления значения  $\theta_{0.1} (> 1)$  с результатами проведенного в предыдущем разделе анализа (см. таблицу, рис. 1), следует, что для аппроксимации кинетической кривой исследованного образца в уравнении (7) достаточно учесть не более двух слагаемых ряда  $\Sigma$  (уравнение (10)). Действительно, зависимость  $X(t)$ , расширенный объем которой рассчитывали по уравнению (10) с использованием приведенных выше значений  $\tau_{\text{ns}}$  и  $\tau_c$ , в интервале значений  $X \geq 0.01$  полностью совпадает с экспериментальной кинетической кривой и кривой, рассчитанной по

уравнению (7) для  $N = 10$  (см. рис. 4). Однако, как видно из рис. 4, на временах, не превышающих  $\tau_{ns}$ , уравнение (10) дает физически некорректные значения  $X < 0$ , что указывает на важную роль слагаемых ряда  $\Sigma$ .

Предложенный в настоящей работе в качестве характеристики степени нестационарности процесса зарождения количественный параметр  $Z$ , равный отношению характеристического времени нестационарности в модели Кэшиева к времени кристаллизации по механизму стационарного зарождения и роста, представляется физически корректным. Однако значение  $Z$  определяется в результате подгонки расчетных и экспериментальных данных, что осложняет процедуру его оценки необходимостью учета достаточно большого числа членов ряда  $\Sigma_N$  в уравнении (7). С другой стороны, степень нестационарности процесса зарождения качественно характеризуется показателем Аврами  $n$  в уравнении (12), точнее превышением его значения относительно 4, для процесса с  $J = \text{const}$ . В отличие от параметра  $Z$  значение  $n$  для конкретной кинетической кривой определяется достаточно просто. Как отмечалось ранее, максимальные значения  $n$ , приведенные к настоящему времени в литературе, не превышают 11 [18]. Установленное в данной работе для процесса кристаллизации стекла  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  при 619 К значение показателя Аврами составляет 6.63 (см. рис. 4). С этой точки зрения степень нестационарности скорости зарождения носит «умеренный» характер, а расчеты для этого случая показали, что увеличение числа членов ряда  $\Sigma_N$  в уравнении (7) свыше 2 практически не влияет на зависимость  $X_{\text{ext}}(t)$ .

Очевидно, что между параметрами  $n$  и  $Z$  должна существовать пропорциональная (вероятнее всего, нелинейная) связь, установление которой позволит изначально ограничить число членов ряда  $\Sigma_N$ , что упростит процесс подгонки экспериментальных кинетических кривых в рамках уравнения (7) и оценки характеристических времен нестационарности и кристаллизации. Одним из путей решения этой задачи является использование разработанной нами модели для количественного анализа экспериментальных кинетических кривых кристаллизации стекол с различными значениями показателя Аврами и сопоставление значений параметров  $n$  и  $Z$ .

В заключение отметим, что рассмотренный в данной работе механизм процесса кристаллизации с постоянной скоростью роста широко распространен, поэтому разработанный метод анализа кинетических кривых применим для большого числа металлических стекол. Более того, для стекол с экспериментально измеренными значениями скорости роста  $U$  значения  $\tau_c$ , получаемые в результате подгонки, дают значения  $J_{\text{st}}$  (уравнение (11)), что в сочетании с  $\tau_{ns}$  позволяет рассчитать изменения скорости зарождения в процессе кристаллизации и, следовательно, плотность зерен в закристаллизованных образцах.

#### 4. Выводы

1. На основе интегральной формы уравнения Колмогорова в аналитической форме получено уравнение кинетики кристаллизации стекол с постоянной скоростью роста, которое описывает нестационарный характер процесса зарождения по

модели Кэшиева и содержит два неизвестных параметра – характеристические времена нестационарности и кристаллизации.

2. Анализ полученного кинетического уравнения показал, что число входящего в него членов знакопеременующегося ряда, которые необходимо учитывать для обеспечения заданной точности, снижается с уменьшением введенного в работе параметра – степени нестационарности, равной отношению времен нестационарности и кристаллизации.

3. Сопоставление расчетных данных с экспериментально измеренной кинетической кривой кристаллизации металлического стекла  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  при 619 К показало, что при значениях времен нестационарности и кристаллизации, равных 4794 и 5652 с соответственно, достигается полное совпадение расчетной и экспериментальной кривых.

4. Обсуждена необходимость установления связи между параметром  $Z$  и используемым для этой цели в литературе показателем Авраами, что позволит существенно упростить процедуру определения характеристических времен, что, в свою очередь, откроет возможности для количественной оценки других параметров процесса кристаллизации стекол.

1. Дж. Кристиан, Теория превращений в металлах и сплавах, ч. 1, Мир, Москва (1978).
2. В.П. Скрипов, В.П. Коверда, Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей, Наука, Москва (1984).
3. K.F. Kelton, Solid State Physics: Advances in Research and Applications **45**, 75 (1991).
4. D. Kashchiev, Surface Sci. **14**, 209 (1969).
5. P.F. James, Phys. Chem. Glasses **15**, 95 (1974).
6. C.V. Thompson, A.L. Greer, F. Spaepen, Acta Metallurg. **31**, 1883 (1983).
7. V.I. Tkatch, A.I. Limanovskii, V.Yu. Kameneva, J. Mater. Sci. **32**, 5669 (1997).
8. Y.X. Zhuang, J.Z. Jiang, Z.G. Lin, M. Mezouar, W. Crichton, A. Inoue, Appl. Phys. Lett. **79**, 743 (2001).
9. J.H. Perepezko, R.J. Hebert, G. Wilde, Mater. Sci. Eng. **A375–377**, 171 (2004).
10. В.И. Ткач, В.В. Попов, С.Г. Рассолов, Металлофиз. новейш. технол. **31**, 1271 (2009).
11. А.Н. Колмогоров, Изв. АН СССР. Сер. матем. № 3, 355 (1937).
12. W.A. Johnson, R.E. Mehl, Trans. Amer. Inst. Min. Met. **135**, 416 (1939).
13. M. Avrami, J. Chem. Phys. **7**, 1103 (1939).
14. В.З. Бельский, Геометрико-вероятностные модели кристаллизации, Наука, Москва (1980).
15. Г. Бейтмен, А. Эрдейи, Высшие трансцендентные функции. Т.1, Наука, Москва (1973).
16. D.G. Morris, Acta Metallurg. **29**, 1213 (1981).
17. A.K. Gangopadhyay, T.K. Croat, K.F. Kelton, Acta Mater. **48**, 4797 (2000).
18. E. Coleman, Mater. Sci. Eng. **23**, 161 (1976).

*S.V. Vasiliev, V.I. Tkatch, K.A. Svyrydova, A.I. Limanovskii, T.V. Tsvetkov*

## ANALYSIS OF THE TRANSIENT BEHAVIOR OF THE NUCLEATION PROCESS IN METALLIC GLASSES UNDER ISOTHERMAL CONDITIONS

The aim of the paper is development of a theoretical model of metallic glasses crystallization occurring by transient nucleation. For this purpose, within the Kolmogorov's model of crystallization kinetics, the analytical kinetic equation of crystallization with constant growth rate accounting the nucleation rate changes according to the Kashchiev's model has been derived. By the fitting procedure, full compliance between the experimental kinetic curve of the  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  metallic glass crystallization at 619 K and the calculated one has been achieved and the values of the transient and crystallization times have been estimated which are adjustable parameters of the model. The ratio of these times is suggested to be a measure of the degree of transient nucleation and a comparison of this parameter with the Avrami value widely used in metallic glasses kinetics analysis has been performed.

**Keywords:** metallic glasses, transient nucleation, kinetic equation, experiment, fitting, transient behavior degree

**Fig. 1.** Time dependence of the reduced extended volume  $X_{\text{ext}}/Z^4$  calculated for  $N = 10$  (dashed line) and  $N = 2$  (solid line)

**Fig. 2.** Evolution of dimensionless time  $\theta_{0.1}$  (solid line) and  $\theta_{0.9}$  (dashed line) vs the parameter of transiency  $Z$ , with the part of crystallized volume equal to 0.1 and 0.9, respectively

**Fig. 3.** Kinetic curves of crystallization of the metal glass  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  at the temperature of 619 K: dots – experiment, solid line – calculation by (7) with account of 10 terms of the series  $\Sigma$ , dashed line – calculation by (10) ( $N = 2$ )

**Fig. 4.** Curves  $X(t)$  presented in Fig. 3 that are calculated in Avrami's coordinates within the range of 0.1–0.9: dots – experiment, solid line – calculation by (7), dashed line – linear approximation of the experimental curve with a slope of  $n = 6.63 \pm 0.13$

**Fig. 5.** Comparison of the extended volume  $-\ln[1 - X(t)]$  of the experimental kinetic curve  $X(t)$  (dots) and  $X_{\text{ext}}$  calculated by (7) with account of 10 terms of the series at  $\tau_{\text{ns}} = 4794$  s and  $\tau_c = 5652$  s with a mean square deviation of  $2.74 \cdot 10^{-4}$  (solid line)



PACS: 81.15.Cd, 61.46.-w

А.М. Прудников, Р.В. Шалаев, А.И. Линник, В.В. Сироткин, М.И. Пасько

## СТРУКТУРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПЛЕНОК НИТРИДА УГЛЕРОДА ПОД ВЛИЯНИЕМ ТЕРМООБРАБОТКИ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 12 сентября 2016 года

*Проведено исследование модификации наноструктуры пленок нитрида углерода  $CN_x$  под влиянием термической обработки на воздухе. Показано, что кратковременная термообработка пленки вызывает травление кислородом аморфной фазы и формирование разделенной наноколонарной наноструктуры. Обнаружено, что предварительное ультрафиолетовое (УФ) облучение поверхности пленки перед термообработкой позволяет значительно увеличить концентрацию связанного азота в материале.*

**Ключевые слова:** наноколонарная структура, термообработка, модификация наноструктуры, магнетронное напыление

### 1. Введение

Уникальная способность углерода образовывать наряду с «классическими» –  $sp^3$  (алмаз),  $sp^2$  (графит) и  $sp^1$  (карбин) – различные смешанные электронные конфигурации определяет существование его аллотропных форм. При этом если относительная устойчивость кристаллических аллотропов углерода хорошо известна, то фазовая стабильность его наноструктурных аллотропов и микроскопические механизмы их взаимных превращений являются в настоящее время предметом интенсивного изучения.

Исследование модификации углеродсодержащих пленок под влиянием термического отжига – один из эффективных методов изучения их термостабильности. Так, в работе [1] ставилась задача повысить термостабильность аморфных углеродных пленок путем внедрения азота в процессе их осаждения. Были исследованы две характерные пленки: чисто углеродная (C) и пленка, содержащая 20.6 at.% азота (CN). Пленки отжигали в печи при давлении  $10^{-4}$  Pa в диапазоне 200–800°C по 30 min через каждые 100°C.

Отжиг углеродных пленок в вакууме начинает существенно сказываться на их свойствах при температурах выше 500°C. Их модификация заключается в основном в трансформации тетраэдрических  $sp^3$ -связей в тригональные  $sp^2$ -связи, т.е. происходит графитизация пленок, причем с укрупнением зерна. При этом процесс графитизации пленок CN является гораздо более медленным, чем C-пленок, что означает более высокую стабильность первых по сравнению со вторыми.

В работе [2] исследовано влияние состава и термического отжига на оптические свойства пленок  $a\text{-CN}_x\text{:H}$ , выращенных при различных отношениях  $\text{N}_2/\text{CH}_4$  в газовой атмосфере. Образцы отжигали при температурах от 100 до 500°C с шагом 100°C. Время отжига при каждой температуре составляло 10 min. Исследование спектров пропускания в инфракрасном диапазоне при различных температурах отжига показало, что для двух пленок, полученных при отношении соответственно  $\text{N}_2/\text{CH}_4 = 0$  и 2, имеются отличия. В пленках с внедренным азотом величина пика поглощения, соответствующая колебательной моде растяжения связей C–H ( $2950\text{ cm}^{-1}$ ), падает с повышением температуры отжига, но не меняет своего положения и исчезает при температурах выше 300°C, а пики поглощения, соответствующие связям CN и NH, уменьшаются и исчезают при температурах выше 400°C. При температуре выше 500°C сохраняется только поглощение в области  $1000\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ , которое обусловлено графитоподобными структурами с двойными связями C=C и C=N. Таким образом, и результаты [2] свидетельствуют о более высокой термостабильности углеродных пленок при внедрении в них азота.

В работе [3] были сняты рамановские спектры (на длине волны 488 nm) исходных образцов и образцов, подвергнутых термическому отжигу при температуре 400°C в условиях вакуума ( $10^{-3}$  Pa) и в потоке азота (испарение жидкого азота, содержащего 1–2% кислорода). Отжиг в вакууме в течение 1 h ведет к увеличению отношения интенсивностей D- и G-пиков, что свидетельствует о росте размеров нанокластеров и согласуется с результатами, приведенными в [1,2]. Отжиг в атмосфере азота в течение 10 min дает тот же результат и также свидетельствует об увеличении размеров нанокластеров. Однако при этом обнаружено уменьшение толщины пленки за счет ее частичного сгорания в кислороде, который присутствовал в потоке азота. Дальнейший отжиг (в течение 35 min) приводит к полному просветлению пленки, исчезновению характерной для графитоподобных нанокластеров полосы и появлению в рамановском спектре двух новых полос в областях  $900\text{--}1000$  и  $2200\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$ , что свидетельствует о существенной перестройке структуры нанокластеров. Интересно, что повторный отжиг образца в вакууме практически полностью восстанавливает рамановский спектр. Авторы [3] делают вывод, что именно с присутствием молекулярного азота связано изменение электронной структуры нанокластеров. Взаимодействие азота с нанокластерами идет по интеркаляционному механизму путем переноса на кластер электрона неподеленной пары:  $\text{N}\equiv\text{N}^- \rightarrow \text{N}\equiv\text{N}^+$ , что приводит к наблюдаемой трансформации рамановского спектра. При повторном отжиге в вакууме происходят удаление молекул азота и восстановление первоначальной структуры нанокластеров.

Таким образом, при анализе возможности практического использования пленок наноструктурного нитрида углерода необходимо в первую очередь изучить их термическую устойчивость и те структурные изменения, которые они испытывают при воздействии высоких температур. В связи с этим целью данной работы являлось исследование модификации наноструктуры пленок нитрида углерода  $\text{CN}_x$  под влиянием термической обработки на воздухе.

## 2. Образцы и методы исследования

Пленки нитрида углерода  $CN_x$  выращивали бескаталитическим методом магнетронного распыления графитной мишени в атмосфере чистого азота и смеси азота с кислородом (до 5 at.%) (в некоторых случаях в состав ростовой атмосферы входил аммиак) на подложках из покровного стекла. Плазму создавали при помощи магнетрона планарной конструкции с плоским катодом и кольцевым анодом. Расстояние от мишени до подложки составляло 20 mm, держатель подложки заземляли. Мощность разряда магнетрона при получении образцов не превышала 20 W. Давление газа внутри ростовой камеры достигало 150 mTorr.

Подложки предварительно проходили двухступенчатую очистку в химически чистых этиловом, изопропиловом спиртах и парах изопропилового спирта. Непосредственно перед процессом выращивания пленки осуществляли финальную очистку поверхности подложки аргоновой плазмой тлеющего разряда. Температуру подложек при этом варьировали в пределах 300–600 K для различных образцов. Держатель подложки электрически заземляли. Время роста пленок также варьировали в широких пределах – от десятков секунд (при исследованиях процесса зародышеобразования на поверхности подложки) до часа включительно. Для исследований выбирали пленки толщиной  $\approx 1 \mu m$ .

Морфологию поверхности пленок анализировали методом полевой эмиссионной сканирующей электронной микроскопии (SEM) на приборе JEOL JSM-6490 LV, а также исследовали методом атомной силовой микроскопии при помощи зондовой нанолаборатории Ntegra Aura (производство NT-MDT, Зеленоград, Россия). Относительное количество азота определяли с помощью энергодисперсионного спектрометра INCA Penta FETx3. Локальный химический анализ структуры проводили также при помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения на спектрометре KRATOS AXIS-165.

Измерения спектров поглощения в диапазоне 200–900 nm выполняли на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-2450 в линейно-поляризованном свете. Площадь поперечного сечения сигнального пучка в области образца составляла величину не более  $5 mm^2$  при угловой дисперсии менее  $3^\circ$ .

Термогравиметрический анализ (TGA) проводили на установке, которая создана в Донецком физико-техническом институте им. А.А. Галкина для исследования образцов малой ( $< 1 mg$ ) массы и представляет собой разновидность герметичных рычажных весов. В режиме автоматического поддержания баланса установка фиксирует изменения массы исследуемого образца при его нагреве – позволяет проводить измерения в контролируемой атмосфере при температурах 290–900 K. Минимальное фиксируемое изменение массы –  $10^{-6} g$ . Образец помещали в термозону на длинной кварцевой нити, благодаря чему минимизировали влияние высоких температур на собственно весы.

## 3. Результаты эксперимента и их обсуждение

В зависимости от условий роста (температура подложки, состав газовой атмосферы, интенсивность травящих процессов и др.) получили три принципиально

различных типа пленок: наноколонарные, графито- и алмазоподобные. Группой шведских ученых во главе с N. Hellgren [4] магнетронным распылением графитовой мишени в атмосфере азота (давление 3 mTorr, мощность разряда магнетрона 170 W) были получены три структуры нитрида углерода: аморфная, графито- и фуллереноподобная. Как видим, в наших экспериментах условия роста заметно отличаются (напомним: давление 150 mTorr, мощность разряда магнетрона 20 W, расстояние от мишени до подложки 20 mm).

Пленки нитрида углерода, полученные без доминирования процессов травления ( $\leq 0.5$  at.%  $O_2$ ), имеют классические графитоподобные свойства [5]: они обладают высокой электропроводностью, низкой твердостью, плотной аморфной структурой, невысокой адгезионной способностью. Цвет пленок изменяется от серого до черного. Ширина запрещенной зоны, оцененная по спектрам поглощения, обычно не превышает 1 eV. Графитоподобные пленки характеризуются наибольшим коэффициентом поглощения в видимом диапазоне спектра и широким плато в коротковолновой области (рис. 1,а). Изображение графитоподобной пленки нитрида углерода, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ), показано на рис. 2,а. На нем видны графитовые нанокластеры (5–12 nm) в аморфной матрице нитрида углерода.

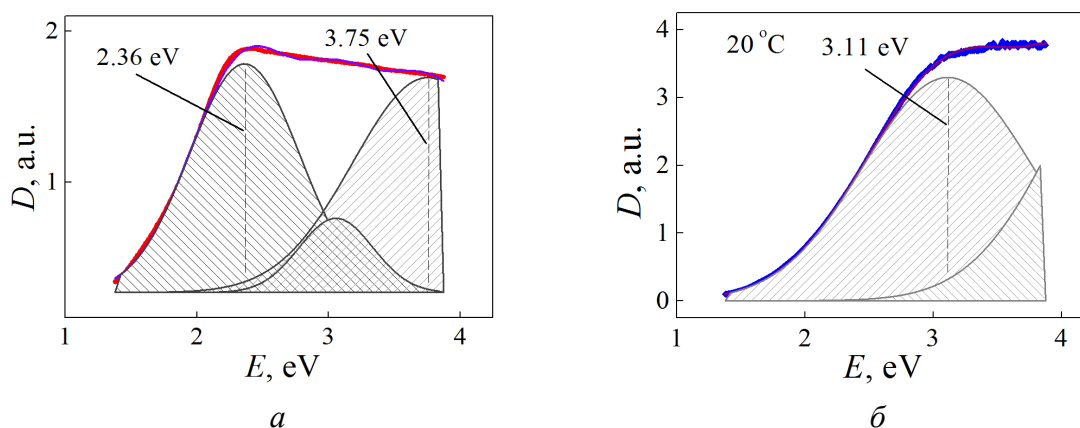
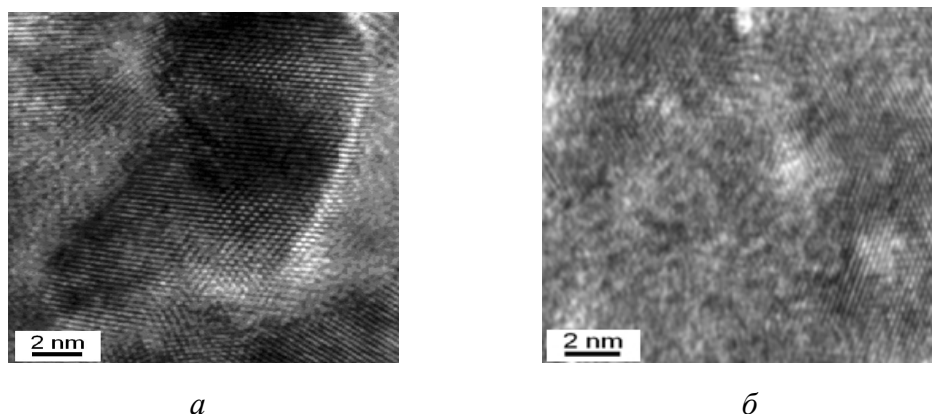


Рис. 1. Спектр поглощения графито- (а) и алмазоподобной (б) пленок нитрида углерода

Алмазоподобные пленки нитрида углерода с плотной наноструктурой [6] представляют собой смесь  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизированных атомов углерода и азота. Такие пленки образуются при более высокой энергии осаждаемых частиц и умеренных ( $\sim 1$ –2 at.%  $O_2$ ) интенсивностях травления. Они характеризуются высокой твердостью, большей, чем у графитоподобных пленок, шириной запрещенной зоны (до 1.5–1.6 eV), хорошей адгезией, высоким показателем преломления. Для алмазоподобных пленок характерен плавный рост поглощения (см. рис.1,б) с уменьшением длины волны. ТЕМ-изображение алмазоподобной пленки нитрида углерода показано на рис. 2,б. На нем видны графитовые нанокластеры (2–4 nm) в аморфной матрице нитрида углерода.

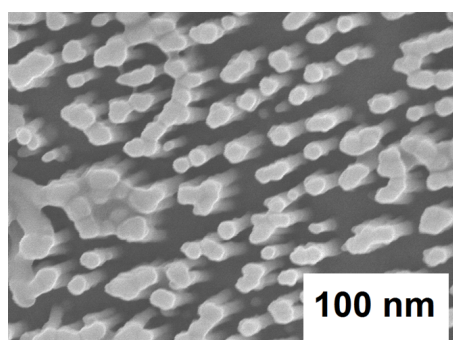
При высокой (до 5 at.%  $O_2$ ) концентрации травящего компонента в ростовой атмосфере и умеренных (до  $\sim 550$  K) температурах осаждения образуются нано-



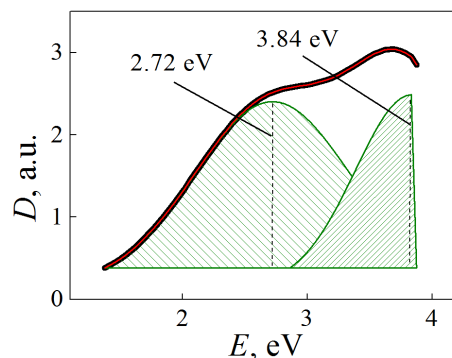
**Рис. 2.** ТЕМ-изображение графито- (а) и алмазоподобной (б) пленок нитрида углерода

колонарные пленки [7,8]. Они отличаются невысокой твердостью и низкой электропроводностью. Ширина запрещенной зоны достигает 3.5 eV. Изображение, полученное методом SEM, показывает ярко выраженную разрыхленную колонарную структуру, состоящую из пучков нановолокон со средним диаметром  $\sim 70\text{--}100\text{ nm}$  (рис. 3). Длина волокон соответствует толщине пленки, их рост происходит в направлении перпендикулярно подложке. Наноколонарные пленки характеризуются наименьшим коэффициентом поглощения в видимом диапазоне спектра и нешироким пиком в коротковолновой области (рис. 4).

В настоящей работе методами SEM, оптической спектроскопии и TGA в условиях нормальной атмосферы изучено влияние кратковременного нагрева–охлаждения на модификацию спектров поглощения пленок нитрида углерода  $\text{CN}_x$  в ультрафиолетовом и видимом диапазонах.



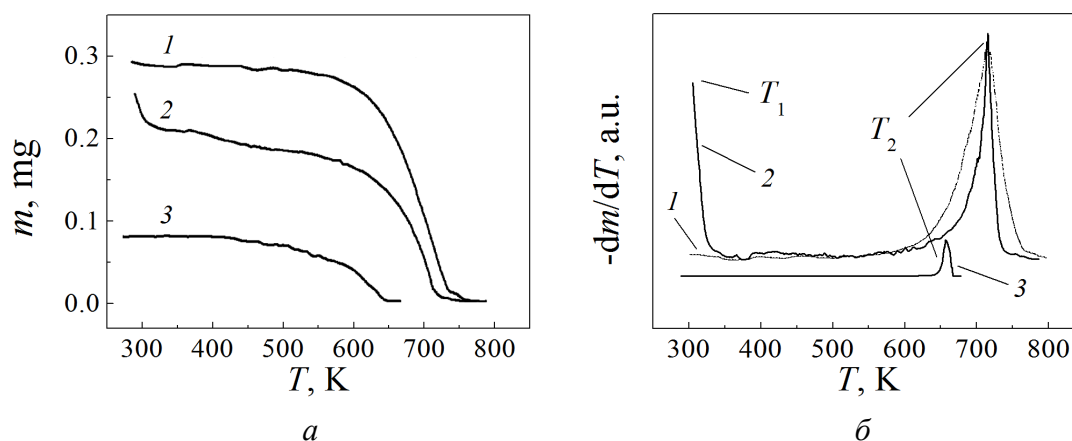
**Рис. 3.** SEM-изображение наноколонарной пленки нитрида углерода



**Рис. 4.** Спектр поглощения двухфазной пленки нитрида углерода: ▨ – аморфная алмазоподобная, ▩ – наноколонарная

На рис. 5 представлены термогравиметрические кривые  $m = f(T)$  (а) и их производные  $dm/dT$  (б) для трех характерных типов пленок  $\text{CN}_x$ : алмазоподобной типа D, наноструктурной N1 (с добавлением кислорода в газовую смесь) и наноструктурной N2 (с добавлением аммиака). Как показали измерения, в пленках N1 (кри-

вая 2) потеря массы часто начинается сразу же от комнатной температуры, либо от температуры  $\sim 350$  К (эту температуру мы назвали  $T_1$ , она соответствует максимуму на рис. 5,б). Затем при повышении температуры масса образца изменяется слабо, а при высоких температурах с максимумом в точке  $T_2$  (рис. 5,б) начинается интенсивная потеря массы вплоть до полного «испарения» пленки. У наноструктурных пленок типа N2 начальный участок кривой  $m = f(T)$  (точка  $T_1$ ) отсутствует (кривая 1). Для аморфной алмазоподобной пленки типа D (рис. 5, кривая 3) также характерна только температура  $T_2$ . Для графитоподобных пленок в исследованном температурном интервале потери массы, как правило, не наблюдаются.



**Рис. 5.** Термогравиметрические кривые (а) и их производные  $dm/dT$  (б) для пленок нитрида углерода  $CN_x$ : 1, 2 – наноструктурные соответственно типов N2, N1; 3 – аморфная алмазоподобная типа D

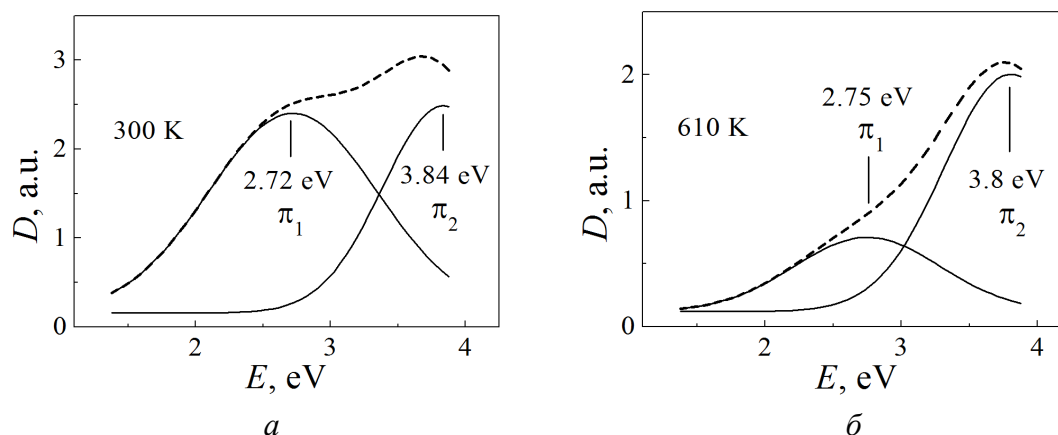
Полученные термогравиметрические кривые вполне адекватно описывают процессы, происходящие при нагреве на воздухе углеродных пленочных структур. Так, точка  $T_2$  характеризует начало интенсивного процесса окисления, который при дальнейшем нагреве должен заканчиваться полным «испарением» материала пленки. Что касается точки  $T_1$ , то для наноструктурного материала с сильно развитой поверхностью, способной легко адсорбировать газ, эта температура характеризует процесс десорбции газа, накопленного в межволоконном пространстве. Кроме того, возможной причиной наличия начального участка термогравиметрической кривой может быть фазовое расслоение пленок нитрида углерода. При этом фаза со слабыми связями C–C и C–N теряет массу при более низкой температуре. Отметим, что для графитоподобных материалов характерна более высокая термическая стойкость [9].

Практически для всех полученных в наших экспериментах пленок  $CN_x$  температура начала интенсивной потери массы  $T_2 \sim 600$  К. Она является довольно низкой по сравнению с величиной этой температуры, например, для компактного графита, а также заметно ниже температуры разложения углеродных нанотрубок и нановолокон. По данным TGA [9–13], температура начала разложения пленочных структур, состоящих из углеродных нанотрубок и нановолокон,

полученных методом газофазного осаждения или дуговым методом, составляет от 700 до 900 K.

В данной работе влияние кислорода на структуру и фазовый состав наноструктурных пленок  $CN_x$  при нагреве на воздухе исследовали методом оптической спектроскопии. Эксперимент выполняли следующим образом. Вначале записывали спектр поглощения исходной пленки. Затем в условиях непрерывного контроля изменений массы образца на установке TGA образец нагревали со скоростью  $\sim 10$  K/min до температуры, при которой начинает фиксироваться изменение массы. После этого образец быстро охлаждали и вновь записывали спектр поглощения. Такую процедуру повторяли несколько раз, вплоть до момента, когда пленка полностью деградировала под воздействием высокой температуры, что также легко фиксировалось с помощью установки TGA.

Первый результат, на который хотелось бы обратить внимание, касается плотноупакованных наноструктурных пленок  $CN_x$ . Исходный спектр поглощения наноструктурной пленки имеет две полосы в районе энергий фотонов 2.8 и 3.9 eV (рис. 6,а). По нашему мнению, данным двум пикам поглощения соответствуют две фазы с двумя разновидностями  $\pi$ -электронных связей ( $\pi_1$  и  $\pi_2$ ), из которых состоит материал наноструктурной пленки. Одна из фаз отличается более сильными межатомными связями с характерным для наноколонарных пленок пиком в районе  $\sim 3.84$  eV (см. рис. 4), а другая – более слабыми с характерным для аморфных алмазоподобных пленок пиком в районе 2.72 eV (см. рис. 1,б). Спектры поглощения, записанные последовательно после того, как по данным TGA произошла частичная потеря массы, подтвердили постепенное уменьшение оптичес-

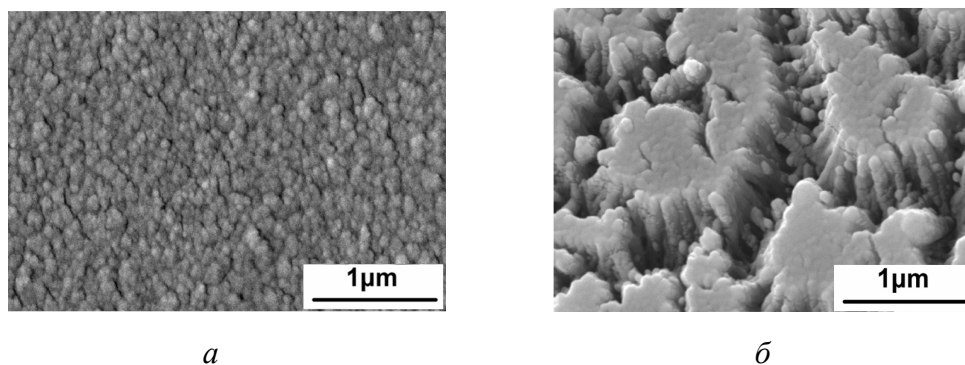


**Рис. 6.** Спектры поглощения плотноупакованной наноструктурной пленки  $CN_x$ : а – исходной; б – после нагрева до 610 K

кой плотности по мере снижения массы пленки. Но главным является то, что после кратковременного нагрева до 610 K и быстрого охлаждения спектр поглощения наноструктурной пленки (рис. 6,б) трансформировался с изменением отношения интенсивностей  $\pi_1$ - и  $\pi_2$ -пиков. Термообработка привела к потере массы образца в основном за счет исчезновения аморфной алмазоподобной фазы, что подтвердилось разложением спектра поглощения на два «гауссиана», очевидно, соот-

ветствующие этим двум фазам. При термообработке амплитуда пика 2.72 eV резко уменьшилась, тогда как пик 3.84 eV практически не изменился.

Факт перехода наноструктурной пленки в наноколонарное состояние подтверждается результатами, полученными методом SEM. На рис. 7 для сравнения показана структура поверхности наноструктурной пленки в исходном состоянии (а) и по завершении последней термообработки (б). Наблюдается нарушение сплошности, а также явно видна разрыхленная наноколонарная структура, на которую разбивается исходная пленка.



**Рис. 7.** SEM-изображения поверхности плотноупакованных наноструктурных пленок  $CN_x$  до (а) и после (б) термообработки на воздухе

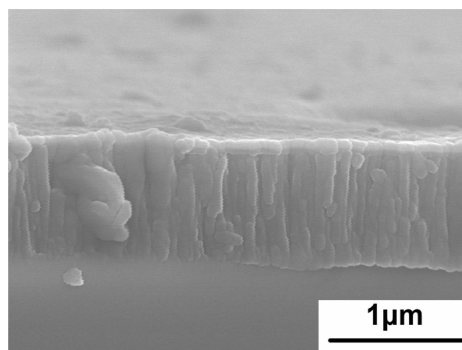
SEM-структура скола исходной пленки (рис. 8) показывает, что на самом деле наноструктурная пленка состоит из расположенных вплотную друг к другу наноколонн, проросших на всю толщину пленки, и аморфной алмазоподобной фазы между ними. Тогда, очевидно, фазе с более сильными связями соответствует сердцевина наноколонн, фазе со слабыми связями – аморфная алмазоподобная структура. При термообработке первой исчезает алмазоподобная фаза, а оставшаяся сердцевина наноколонн формирует наноструктуру с отдельными волокнами. По своим свойствам эта структура также полностью повторяет свойства наноколонарных пленок (невысокая твердость, низкая электропроводность, развитая поверхность). Литературные данные подтверждают роль кислорода как травящего компонента, препятствующего образованию аморфных фаз углерода. К примеру, в [14] показано, что если в ростовой атмосфере присутствует кислород, диаметр углеродных нановолокон становится меньше, а сами волокна разделяются.

Таким образом, нами установлено, что для получения наноколонарных структур нитрида углерода важно подобрать ряд параметров роста – диапазон температур и интенсивность процессов травления на ростовой поверхности. Как известно, кислород является достаточно агрессивным травителем – он травит аморфные углеродные фазы и приводит к деградации самих углеродных нановолокон. При определенных (выше 5–6 at.%) концентрациях кислорода рост пленок нитрида углерода фактически отсутствует, поскольку скорость травливания материала сравнивается со скоростью осаждения. Для получения наноколонарных структур



нитрида углерода определена оптимальная концентрация кислорода 3–5 at.%, при которой происходит избирательное удаление аморфной фазы.

На рис. 9 представлены спектры поглощения аморфной алмазоподобной пленки  $CN_x$  типа D до и после термообработки. Как видим, спектр поглощения исходной пленки (рис. 9,б) демонстрирует максимум при энергии фотонов 3.11 eV (см. также рис. 1,б). Однако двукратная термообработка при температуре 540 K сдвинула спектр в сторону длинных волн. Таким

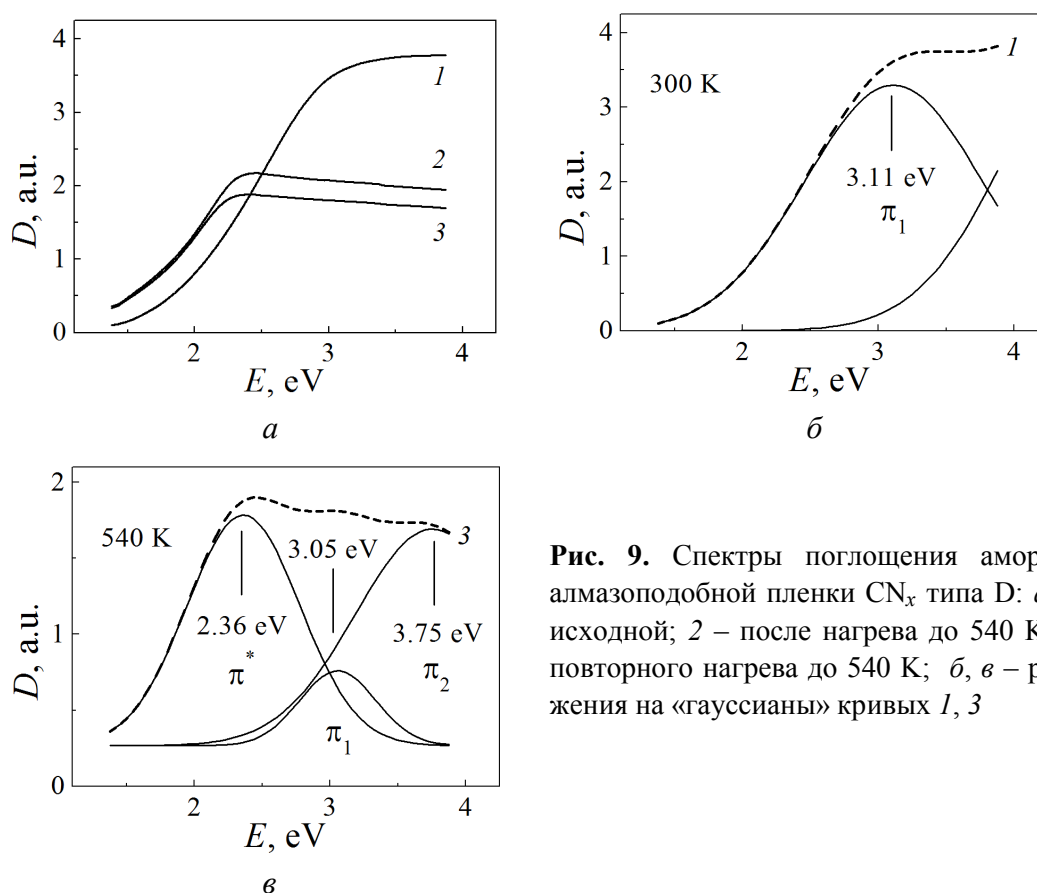


**Рис. 8.** SEM-изображение поперечного скола плотноупакованной наноструктурной пленки  $CN_x$

образом, в результате проведенной термообработки структура пленки  $CN_x$  приобрела свойства, характерные для графитоподобного состояния (см. рис. 1,а). При этом кривые 2 и 3 на рис. 9,а так сильно сдвинулись в длинноволновую область, что пересекли исходную кривую. Разложение на гауссовы максимумы спектра 3 (рис. 9,в) показало, что его можно адекватно описать, если предположить наличие в нем третьего максимума при энергии фотонов  $\sim 2.36$  eV. Пленка 3 обладает высокой электропроводностью, низкой твердостью, плотной аморфной структурой, невысокой адгезионной способностью. Цвет пленки изменился от серого до черного. Наблюдаются высокий коэффициент поглощения в видимом диапазоне спектра и характерное для графитоподобных пленок широкое плато в коротковолновой области.

Однако наиболее интересные результаты получены для наноколонарных пленок  $CN_x$  типа N2, осажденных в атмосфере, где в качестве травящего компонента был использован аммиак. Термогравиметрический анализ показал, что нагрев исходной пленки (рис. 10, кривая 1) приводит к тому, что, начиная примерно с 450 K, такая пленка постепенно теряет массу, пока при температуре около 670 K полностью не «испарится». Такое поведение неудивительно и связано с окислением углерода и азота пленки кислородом воздуха до образования летучих C–O- и N–O-соединений. В то же время если такую пленку предварительно подвергнуть УФ-облучению в спектральной области 200–300 nm сравнительно небольшой (20 W) интенсивности, то ее нагрев на воздухе уже до умеренных ( $\sim 500$  K) температур приводит к постепенному нарастанию массы пленки, а охлаждение – к дополнительному увеличению массы (рис. 10, кривая 2). Общий прирост составляет около 60% исходной массы. Следует заметить, что повторная полная термогравиметрия данной пленки дает кривую, сходную с кривой 1, но уже для нового уровня массы пленки.

Исследование спектров поглощения подтвердило общую тенденцию к снижению оптической плотности наноколонарной пленки N2 по мере уменьшения массы образца в процессе нагрева–охлаждения. В то же время обнаруженный эффект

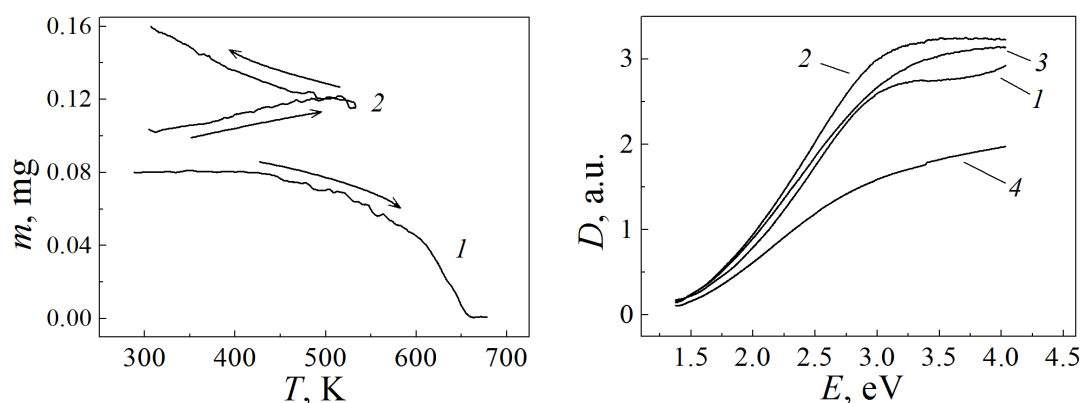


**Рис. 9.** Спектры поглощения аморфной алмазоподобной пленки  $CN_x$  типа D: а: 1 – исходной; 2 – после нагрева до 540 К; 3 – повторного нагрева до 540 К; б, в – разложения на «гауссианы» кривых 1, 3

увеличения массы при нагреве образца, подвергнутого УФ-облучению, подтвердился повышением оптической плотности модифицированного материала. На рис. 11 приведены спектры поглощения исходной пленки типа N2 (кривая 1) этого же образца после предварительного УФ-облучения и нагрева до 480 К (кривая 2), а также в процессе последовательного дополнительного нагрева до 625 и 640 К (соответственно кривые 3 и 4). Как видно, образец не только стал оптически более плотным в результате УФ-облучения, но и после первой термообработки его плотность оставалась все еще более высокой, чем в исходном состоянии. И лишь дополнительный нагрев до 640 К привел к снижению массы образца и соответственно оптической плотности.

Эти результаты свидетельствуют об образовании дополнительной структуры в объеме пленки, что, очевидно, является следствием разрыва некоторых связей C–N и N–N под влиянием УФ-фотонов и последующего присоединения к ним дополнительных атомов азота воздуха при нагреве. Разрыв водородных связей под воздействием УФ-облучения подтверждают ИК-спектры пленок  $CN_x$  [15]. При дальнейшей термообработке происходит обычное окисление материала пленки с уменьшением ее массы и оптической плотности (рис. 11, кривая 4).

Для подтверждения факта присоединения азота воздуха и образования дополнительной твердотельной структуры в наноструктурных пленках типа N2 мы провели эксперимент по термообработке аналогичных необлученных пленок в атмо-



**Рис. 10.** TGA-кривые нанокOLONАРНОЙ пленки  $CN_x$  типа N2: 1 – исходной; 2 – после УФ-облучения, нагрева до 540 К и охлаждения

**Рис. 11.** Спектры поглощения нанокOLONАРНОЙ пленки  $CN_x$  типа N2: 1 – исходной; 2 – после УФ-облучения и нагрева до 480 К; 3, 4 – после нагрева до 625 К и 640 К

сфере чистого (99.99%) азота. После нагрева до 700 К и последующего охлаждения до комнатной температуры масса пленок увеличилась примерно в два раза. Отсутствие кислорода предотвратило преждевременное окисление пленок, и прирост массы, очевидно, произошел в результате присоединения атмосферного азота к радикалам  $-NH_2$  вместо одного из атомов водорода. Следует отметить, что в данном случае эффект был достигнут за счет не УФ-облучения, а термоактивных процессов.

Химический анализ также подтвердил образование новой фазы с присоединением атмосферного азота при описанной выше обработке нанокOLONАРНОЙ пленки  $CN_x$  типа N2. В таблице представлен химический состав пленки N2 в исходном

Таблица

**Химический состав нанокOLONАРНЫХ пленок нитрида углерода  $CN_x$**

| Тип | Количество, at.% |      |     | Структура                     | Постростовая обработка                 |
|-----|------------------|------|-----|-------------------------------|--|
|     | C                | N    | O   |                               |  |
| N2  | 84.5             | 5.8  | 9.7 | Плотная нанокOLONАРНАЯ        | —                                      |
| N2* | 44.6             | 49.5 | 5.9 | ПлотнОУПАКОВАННЫЕ нанОВОЛОКНА | УФ-облучение, термообработка при 640 К |

состоянии и после УФ-облучения и термообработки при 640 К ( $N2^*$ ). Как видим, в необработанных пленках содержание азота не превышает 6%. В то же время в обработанной нанокOLONАРНОЙ пленке  $N2^*$  его количество резко увеличилось до 49.5 at.%. Необходимо отметить, что процент кислорода практически не изменил-

ся, а следовательно, прирост массы и образование новой фазы произошли именно за счет присоединения атмосферного азота.

#### 4. Выводы

Как показали исследования, проведенные методами SEM и оптической микроскопии, плотноупакованные наноструктурные пленки нитрида углерода  $CN_x$  обычно состоят из двух фаз: плотноупакованной нанокOLONАРНОЙ и аморфной алмазоподобной. Кратковременная термообработка пленки на воздухе при температурах  $\sim 600$  К приводит к травлению кислородом аморфной фазы и формированию разделенной нанокOLONАРНОЙ наноструктуры.

В нанокOLONАРНЫХ пленках нитрида углерода  $CN_x$ , полученных в атмосфере азота с примесью аммиака, обнаружено увеличение массы и оптической плотности при нагреве. Эффект достигается за счет поглощения атмосферного азота радикалами  $-NH_2$  с образованием дополнительной твердотельной структуры после предварительного УФ-облучения исходной пленки, приводящего к разрыву C–H- и N–H-связей, и последующего ее нагрева на воздухе до 540 К. При этом содержание азота в материале увеличивается почти на порядок – с 6 до 49.5 at. %.

Установлено, что для получения нанокOLONАРНЫХ структур нитрида углерода необходимы оптимальная концентрация кислорода в 3–5 at. %, при которой происходит избирательное удаление аморфной фазы, а также использование УФ-облучения поверхности пленки, способствующего увеличению концентрации связанного азота.

1. H.L. Bai, E.Y. Jiang, *Thin Solid Films* **353**, 157 (1999).
2. M. Zhang, Y. Nakayama, S. Harada, *J. Appl. Phys.* **86**, 4971 (1999).
3. И.А. Файзрахманов, Н.В. Курбатова, В.В. Базаров, М.Ф. Галяутдинов, И.Б. Хайбуллин, Сборник докладов 12-го Международного симпозиума «Тонкие пленки в электронике», ИПЦ «Контраст», Харьков (2001), с. 202–206.
4. N. Hellgren, M.P. Johansson, E. Broitman, L. Hultman, J.-E. Sundgren, *Phys. Rev.* **B59**, 5162 (1999).
5. F. Alibert, O. Durand Drouhin, M. Lejeune, M. Benlahsen, S.E. Rodil, E. Camps, *Diamond and Related Materials* **17**, 925 (2008).
6. R.V. Shalaev, V.N. Varyukhin, A.M. Prudnikov, A.I. Linnik, I.V. Zhikharev, N.N. Belousov, D.V. Raspornya, A.N. Ulyanov, *Functional Materials* **15**, 580 (2008).
7. R.V. Shalaev, A.N. Ulyanov, A.M. Prudnikov, G.M. Shin, S.I. Yoo, V.N. Varyukhin, *Phys. Status Solidi A* **207**, 2300 (2010).
8. R.V. Shalaev, A.M. Prudnikov, A.N. Ulyanov, G.M. Shin, S.I. Yoo, A.I. Linnik, T.A. Linnik, V.V. Burkhovetskii, V.N. Varyukhin, *Phys. Status Solidi A* **209**, 1287 (2012).
9. S. Musso, M. Giorcelli, M. Pavese, S. Bianco, M. Rovere, A. Tagliaferro, *Diamond and Related Materials* **17**, 542 (2008).
10. S. Choi, Y. Chun, S. Lee, *Diamond and Related Materials* **18**, 637 (2009).
11. R. Joshi, J. Engstler, P.K. Nair, P. Haridoss, J.J. Schneider, *Diamond and Related Materials* **17**, 913 (2008).

12. M.G. Donato, G. Faggio, S. Galvagno, M. Lanza, G. Messina, C. Milone, E. Piperopoulos, A. Pistone, S. Santangelo, *Diamond and Related Materials* **18**, 360 (2009).
13. K. Zhang, J.Y. Lim, H.J. Choi, *Diamond and Related Materials* **18**, 316 (2009).
14. M. Shinsuke, S. Masaaki, *Diamond and Related Materials* **17**, 999 (2008).
15. Р.В. Шалаев, Автореф. дис.... канд. физ.-мат. наук, ДонФТИ НАН Украины, Донецк (2007).

A.M. Prudnikov, R.V. Shalaev, A.I. Linnik, V.V. Syrotkin, M.I. Pas'ko

## STRUCTURAL MODIFICATION OF THE CARBON NITRIDE FILMS UNDER THE INFLUENCE OF THERMAL TREATMENT



The modification of the nanostructure of carbon nitride films  $CN_x$  under the influence of heat treatment on the air is investigated in the paper. It is shown that short heat treatment of film results in oxygen etching of amorphous phase and formation of separated nanocolumnar nanostructure. It is found that preliminary UV-irradiation of the film surface before the heat treatment can significantly increase the concentration of bounded nitrogen in the material.

**Keywords:** nanocolumnar structure, thermal treatment, nanostructure modification, magnetron sputtering

**Fig. 1.** Absorption spectrum of graphite-like (*a*) and diamond-like (*b*) carbon nitride films

**Fig. 2.** TEM-image of graphite-like (*a*) and diamond-like (*b*) carbon nitride films

**Fig. 3.** SEM-image of a nanocolumnar carbon nitride film

**Fig. 4.** Absorption spectrum of two-phase carbon nitride film:  – amorphous diamond-like,  – nanocolumnar

**Fig. 5.** Thermogravimetric curves (*a*) and its derivatives  $dm/dT$  (*b*) of carbon nitride  $CN_x$  films: 1, 2 – nanostructural films of N2-, N1-type, respectively; 3 – amorphous diamond-like film of D-type

**Fig. 6.** The absorption spectra of the close-packed nanostructured  $CN_x$  film: *a* – initial; *b* – after heating to 610 K

**Fig. 7.** SEM-images of the surface of the close-packed nanostructured  $CN_x$  films before (*a*) and after (*b*) thermal treatment in air

**Fig. 8.** SEM-image of the cross-section of the close-packed nanostructured  $CN_x$  film

**Fig. 9.** The absorption spectra of amorphous diamond-like  $CN_x$  film of D-type: *a*: 1 – initial; 2 – after heating to 540 K; 3 – after reheat to 540 K; *b*, *c* – expansion to «Gaussian» curves 1, 3

**Fig. 10.** TGA-curves of the nanocolumnar  $CN_x$  film of N2-type: 1 – initial film; 2 – after UV-irradiation, heating to 540 K and cooling

**Fig. 11.** The absorption spectra of the nanocolumnar film of N2-type: 1 – initial; 2 – after UV-irradiation and heating to 480 K; 3, 4 – after heating to 625 K and 640 K

PACS: 66.30.-h, 75.47.Ln, 81.65.Mq, 68.55.Ln, 75.47.Gk

Ю.М. Николаенко, Ю.В. Медведев, Н.Б. Эфрос, А.С. Корнеевец,  
Н.Ю. Старостюк

## УПРАВЛЕНИЕ НЕОДНОРОДНЫМ СОСТОЯНИЕМ В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНКАХ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 14 октября 2016 года

*Изучены особенности формирования неоднородного состояния в пленках  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$  (LSMO) в зависимости от кислородного содержания (КС) данного химического соединения. Для пошагового изменения КС использована серия термообработок пленочной структуры в кислородсодержащей атмосфере. Контроль КС пленки осуществлен косвенным методом, исходя из температуры фазового перехода металл–изолятор. При превышении пороговых значений КС в случаях как недостатка, так и избытка кислорода установлены особенности экспериментально наблюдаемых характеристик в виде гистерезиса температурных зависимостей электрического сопротивления. Эти особенности свидетельствуют о формировании неоднородного состояния, которое принято называть «фазой, подобной фазе Гриффитса». Его природа обусловлена формированием так называемого «замороженного беспорядка». Установлено, что с ростом кислородного дефицита температурная область колоссального магнитосопротивления LSMO-пленки существенно расширяется. Обсуждена специфика калибровки косвенного метода контроля КС в окрестности стехиометрического состава в пленках различного качества.*

**Ключевые слова:** магнитные оксидные пленки, колоссальное магнитосопротивление, кислородный индекс, фаза Гриффитса, замороженный беспорядок

### Введение

Многие характерные особенности эволюции магнитных и магнитнотранспортных характеристик допированных манганитов вдали от температуры магнитных и структурных переходов (в парамагнитной (ПМ) области) в настоящее время часто интерпретируются с точки зрения спонтанно возникающего неоднородного состояния, которое характеризуется наличием ферромагнитных (ФМ) кластеров в ПМ-матрице. Такая двухкомпонентная система называется фазой, подобной фазе Гриффитса (см., напр., обзор [1]). Фазовая сепарация в такой системе происходит за счет локализации электронов на ионах Mn с образованием пространственно разделенных ФМ-кластеров. Условием фазовой сепарации является пространственно распределенный потенциал в виде «замороженного структурного беспорядка», сформированного при синтезе соединений с набором дефектов в виде атомов замещения, катионных и анионных вакансий.

Образование ФМ-кластеров в ПМ-области объемных образцов допированных манганитов (в монокристаллах и поликристаллических образцах) рассматривается в многочисленных работах (см., напр., [2–5]). Обнаружены резкие изменения транспортных характеристик, а также возникновение спонтанной намагниченности вблизи температуры, превышающей температуры Кюри и Нееля монокристаллов  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, x = 0.07\text{--}0.1$ ) [2], поликристаллических образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0\text{--}0.3$ ) [3] и  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $x = 0.1$  и  $0.15$ ,  $\delta = 0.11$  и  $0.08$ ) [4], которые объясняются мелкомасштабным фазовым расслоением. Результаты измерения  $ac$ -магнитной восприимчивости в системе  $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  свидетельствуют о существовании фазы, подобной фазе Гриффитса, в образцах с концентрацией  $y > 0.5$  в интервале температур  $T_G > T > T_C$  [5]. Здесь  $T_G$  – температура фазового перехода из ПМ-состояния в состояние фазы Гриффитса, а более низкая температура  $T_C$  соответствует переходу образца в ФМ-состояние. Температурные зависимости магнитного момента пленочных систем  $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_3$  в области температур, отвечающих ПМ-состоянию, также демонстрируют свойства, допускающие рассмотрение их в модели двухфазных магнитных систем типа ФМ-капель в ПМ-матрице [6].

Следует отметить и феноменологическую модель, основанную на эффектах фазовой сепарации [1,7–9], которая хорошо описывает основные закономерности поведения намагниченности и сопротивления для ряда замещенных манганитов в широком температурном интервале. В рамки феноменологической трактовки перехода металл–изолятор в манганитах как специфической реализации неоднородного состояния хорошо вписывается поведение лантан-кальциевой системы с относительно высоким уровнем допирования ( $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ). Следует полагать, что в этой системе характерный параметр  $\eta$ , введенный в работе [1] и определяющий отношение энергии магнитной анизотропии к энергии критических термических флуктуаций, меньше единицы. Параметр  $\eta$  играет роль, аналогичную роли параметра перколяции  $p$  в модели Гриффитса [10], характеризующего вероятность наличия магнитной связи между спинами ближайших соседей. В таких флуктуационно-доминирующих системах формирование ФМ-кластеров в ПМ-фазе происходит в относительно большом температурном интервале  $T_G < T < T_C$ .

В соответствии с выводами работы [1] лантан-стронциевые манганиты следует отнести к анизотропно-доминирующим системам ( $\eta > 1$ ). Для этих систем температурный интервал существования фазы Гриффитса относительно мал. Эффект колоссального магнитосопротивления (КМС) в данном случае, в принципе, можно объяснить простым смещением температуры фазового перехода  $T_C$  под действием внешнего магнитного поля. Имея в виду тот факт, что механизм формирования «замороженного беспорядка» в лантан-кальциевой системе осуществляется в основном за счет замещения катионов атомами с отличающимся ионным радиусом, следует полагать, что изменение концентрации более грубых дефектов – вакансий кислорода в лантан-стронциевой системе – также будет формировать неоднородное состояние. Причем управлять этим неоднородным состоянием можно

обратимо без изменения катионного состава химического соединения. В этом отношении лантан-стронциевая система является наглядной для моделирования и изучения следствий «замороженного беспорядка».

Кислородное содержание прямо влияет на концентрацию носителей заряда. Наиболее подробно этот вопрос изучен для соединения  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ , для которого удалось сопоставить положение температурного максимума сопротивления, близкого к  $T_C$ , с величиной кислородного индекса [11,12]. При отсутствии кислородного дефицита пленки  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$  характеризуются металлической проводимостью ( $\sim 10^3 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  в точке температурного минимума) и высоким значением  $T_C \approx 360$  К. Дефицит кислорода уменьшает концентрацию носителей заряда, что понижает проводимость и ослабляет механизм двойного обмена. В результате точка Кюри  $T_C$  смещается в область низких температур.

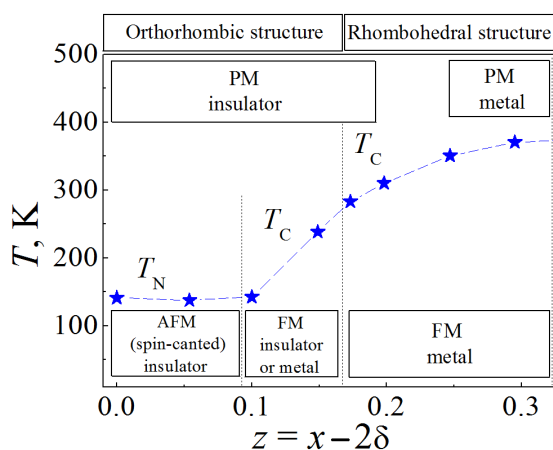
С другой стороны, при фиксированном уровне допирования  $\text{Sr}^{2+}$  рост кислородного дефицита приводит к монотонному увеличению количества дефектных кристаллических ячеек. При этом возникает дополнительная деформационная составляющая потенциала, которая переформатирует пространственные флуктуации и способствует локализации электронов на ионах Mn, т.е. формирует неоднородное состояние.

Данная работа посвящена выяснению особенностей фазового перехода и явления КМС в неоднородном состоянии, вызванном отклонением от стехиометрического состава по кислороду эпитаксиальных LSMO-пленок, полученных магнетронным методом. Актуальность исследований обусловлена как фундаментальным аспектом, связанным с пониманием формирования «замороженного беспорядка» и его влияния на транспортные характеристики, так и с перспективой технического применения пленочных структур. Начальные исследования манганитов были сфокусированы непосредственно на эффекте КМС, при этом наиболее распространенными объектами изучения были порошковые и керамические образцы. В настоящее время научный интерес сконцентрирован на тонких и сверхтонких пленках и на многослойных пленочных структурах. На сегодняшний день этот интерес особенно усиливается в связи с созданием гибридных мультиферроиков (см. введение работы [13]) и тепловых метаматериалов [14,15].

### Вариация КС и модификация характеристик LSMO-пленок

Соединение  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  является наиболее изученным представителем твердых растворов манганита. Результаты исследований структурных, электрических и магнитных характеристик монокристаллов манганита с разным уровнем допирования стронцием ( $x = 0-0.6$ ) наиболее полно были представлены в работе [16]. При низких ( $x < 0.09$ ) уровнях допирования (рис. 1) в области температур  $T < 140$  К LSMO является изолятором с антиферромагнитным (АФМ) упорядочением, а в области более высоких температур – ПМ-изолятором. При уровне допирования  $0.1 < x < 0.15-0.17$  в низкотемпературной области LSMO становится ферромагнетиком, который с ростом температуры выше  $T_C$  испытывает фазовый





**Рис. 1.** Электронная фазовая диаграмма LSMO. Звездочками показана зависимость температур фазового перехода  $T_C$  от состава  $x$  [16]

пироирования изменяются и структурные характеристики. По мере роста концентрации стронция от 0 до  $x = 0.17$ – $0.18$  орторомбическая решетка недопированного соединения трансформируется в ромбоэдрическую. При этом параметр кристаллической решетки  $b$  уменьшается примерно на 4.5%, а параметр  $c$  увеличивается на  $\sim 2\%$  [16]. При дальнейшем росте уровня допирования от  $x = 0.18$  до  $x = 0.4$  кристаллические параметры в ромбоэдрической фазе линейно убывают по  $x$ . Отметим, что скорость убывания параметра кристаллической решетки  $a$  в зависимости от изменения  $x$  во всей области составов практически постоянная, и при повышении от 0 до  $x = 0.4$  изменения этого параметра составляют примерно 1.1%.

Понимание общей картины электрических и магнитных состояний LSMO основывается на механизме двойного обмена в атомных цепочках  $\text{Mn}^{+3}\text{--O--Mn}^{+4}$  [17,18]. Этот механизм хорошо объясняет как электропроводность за счет дырочных носителей заряда, так и изменение магнитных состояний кристалла в зависимости от соотношения концентраций ионов  $\text{Mn}^{+3}$  и  $\text{Mn}^{+4}$ . Эффективность двойного обмена зависит от концентрации ионов  $\text{Mn}^{+4}$ , которая, в свою очередь, определяется составом и КС соединения. В чистом манганите ( $x = 0$ ) ионы  $\text{Mn}^{+4}$  отсутствуют, что соответствует состоянию АФМ-диэлектрика. При различном уровне допирования статистика носителей заряда формально определяется параметром  $z = x - 2\delta$ , где  $\delta$  – кислородный индекс в формуле  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ . Замещение одного атома лантана стронцием порождает один ион  $\text{Mn}^{+4}$  и, соответственно, один дырочный носитель заряда, а недостаток на своей позиции атома кислорода понижает полное количество дырок на две.

Учитывая взаимосвязь электрических, магнитных и структурных характеристик, а также важную роль концентрации  $\text{Mn}^{+4}$  в формировании свойств LSMO, многие исследователи разрабатывают косвенные экспериментальные методы контроля КС. Эти методы являются особенно важными для тонких пленок на оксид-

переход из ФМ- в ПМ-состояние и характеризуется как ФМ- и ПМ-изолятор. Понятие «изолятор» здесь рассматривается в смысле критерия Мотта. Реально образцы характеризуются полупроводниковой проводимостью. Пороговое значение проводимости по Мотту, соответствующее переходу в металлическое состояние, оценивается величиной проводимости  $\sigma = 300\text{--}500 (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$  [8,9].

По мере роста уровня допирования выше  $x \cong 0.175$  в области  $T < T_C$  соединение LSMO становится ФМ-металлом, а при  $x > 0.25$  и в ФМ-, и в ПМ-области реализуется металлическое состояние. В зависимости от степени до-

ных подложках, для которых прямые методы контроля не обеспечивают приемлемой точности. Тем не менее вариация КС привлекательна для управления свойствами уже готовых пленочных структур путем их термообработки в кислородсодержащей газовой среде. Во время отжига КС пленки можно изменять в сторону как увеличения, так и уменьшения, варьируя парциальное давление кислорода в газовой среде [12,19–21].

К прямым методам контроля КС относится интегральный гравиметрический метод, который успешно применяется для исследования достаточно больших объемов порошковых образцов [20]. Используется также химический метод на основе титриметрического анализа. Существуют методы энергетического дисперсионного анализа рентгеновского излучения, которые характеризуются пониженной точностью при контроле содержания легких атомов. Это является одной из причин того, что в пленках на оксидных подложках контроль КС практически невозможен. Состав поверхностных и приповерхностных атомных слоев пленок можно контролировать с помощью ОЖЕ-спектроскопии [22,23], но сообщения о таких исследованиях применительно к манганитам в литературе отсутствуют.

Косвенные методы контроля КС являются вторичными и основаны на надежно установленных характеристиках манганитов. Для создания этих методов используются зависимости от степени допирования и КС экспериментально наблюдаемых величин: температуры фазового перехода [11,12,24], электрической проводимости [25], кристаллических параметров [26]. Изучается также возможность применения для контроля КС некоторых оптических характеристик [27]. В данной работе мы используем косвенный метод, развитый в работе [24].

В эпитаксиальных LSMO-пленках на подложках  $\text{SrTiO}_3$  реализуется высококачественная кристаллическая структура, а электрические и магнитные характеристики пленок близки к характеристикам монокристаллов [12,19,24]. Количественные различия вызваны несколькими причинами. Вследствие небольших растягивающих искажений кристаллической решетки пленок на интерфейсе LSMO– $\text{SrTiO}_3$  фазовый переход реализуется в них при меньших температурах, чем в монокристаллах. Отметим также различия, связанные со структурными характеристиками тонких пленок. В результате закрепления планарных параметров их кристаллической ячейки на интерфейсе наиболее чувствительным к изменению КС и степени допирования является параметр  $c$ , который монотонно изменяется в нормальном к пленке направлении, причем растет по мере убывания КС [21,26].

В соответствии с данными авторов [21] кристаллическая ячейка LSMO-пленок на подложках  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{NdGaO}_3$  с разными по величине планарными параметрами в зависимости от КС изменяется в нормальном к плоскости пленки направлении с практически постоянной скоростью. То есть при наличии соответствия параметров хотя бы в одной точке этот метод может количественно характеризовать КС. Для такого контроля по величине электрической проводимости необходима нормировка и КС, и скорости изменения  $\sigma(\delta)$ . Действительно, проводимость очень

чувствительна к КС, но ее величина в керамике может быть на порядок ниже, чем в монокристаллах и пленках.

В методе контроля КС по экспериментально измеряемым значениям  $T_C$  [24] была рассмотрена возможность калибровки зависимости  $T_C(\delta)$  в точке ее абсолютного максимума. В настоящее время эта процедура пока носит компромиссный характер, поскольку требует уточнения, но и в таком виде решает ряд практических вопросов, связанных с оптимизацией характеристик пленочных структур. Предложенная методика построения нормировочной кривой для конкретной пленки заключается во введении поправки к максимальному значению  $T_C$  в соответствии с экспериментально полученной величиной. Для заданного уровня допирования (например,  $x = 0.3$ ) зависимость  $T_C(z)$  масштабируется и представляется в виде  $T_C(\delta)$ . Удобство такого подхода заключается в том, что он позволяет судить о КС при наличии и других несовершенств материала пленки, например при небольшом недостатке атомов одного из сортов катионов в многокомпонентном соединении.

### Экспериментальные детали

Технология изготовления пленок подробно описана в работе [28]. Мы использовали магнетронный *dc*-метод распыления керамической мишени на монокристаллические подложки  $\text{SrTiO}_3$  в среде газовой смеси аргона и кислорода (4:1). Эпитаксиальный рост пленки обеспечивали при нагреве подложки до 870–920 К и невысокой плотности потока частиц от мишени к подложке. Скорость роста пленки составляла примерно 100 nm/h. Полученные пленки характеризовались небольшим кислородным дефицитом, для устранения которого использовали последующую термообработку в кислородсодержащей среде. Контроль толщины пленок осуществляли с помощью SEM JSM 6490 LV (JEOL, Japan) на боковом сколе пленочной структуры.

Распределение концентрации атомов La и Mn контролировали методом энергетического дисперсионного анализа рентгеновского излучения с помощью встроенных в SEM спектрометров INCA Energy-350 и INCA Wave-500. При этом контроль распределения кислорода и стронция в пленке из-за наличия этих атомов в материале подложки был невозможен.

Для электрических измерений использовали 4-зондовый гальванический метод. Электрические контакты изготавливали с помощью низкотемпературной серебряной краски фирмы «Electrolube» (Germany). С целью предотвращения диффузионного проникновения серебра в материал пленки перед каждой процедурой отжига контактные площадки смывали растворителем.

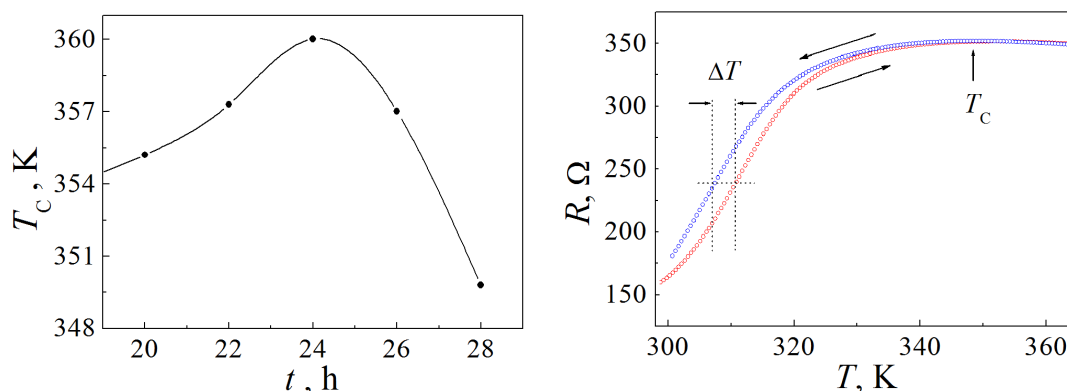
### Результаты исследований и обсуждение

Материал эпитаксиальных LSMO-пленок является многокомпонентным оксидом, в котором в зависимости от технологических режимов могут возникать структурные дефекты, связанные с некомплектностью катионного состава хими-

ческого соединения. Согласно существующим представлениям перовскитная структура LSMO является плотноупакованной. Она не допускает присутствия межузельных атомов, но допускает наличие различных катионных и анионных вакансий. Таким образом, если в кристалле присутствует некоторая концентрация катионных вакансий, то стехиометрическому КС формально соответствует формульный баланс количества катионов и анионов. При этом полное заполнение анионных вакансий в кристаллической решетке соответствует кислородизбыточному состоянию. Учет данного обстоятельства важен для развития косвенных методов контроля КС [24], а именно для калибровки КС в точке абсолютного максимума зависимости  $T_C(\delta)$ . Это важно также для понимания специфики формирования неоднородного состояния в материале пленки.

На рис. 2 представлен результат изменения температуры фазового перехода  $T_C$  LSMO-пленки с уровнем допирования  $x = 0.3$  во время серии термообработок при температуре 1173 К в атмосфере чистого кислорода. Как видно, временная зависимость  $T_C$  на приведенном участке является немонотонной, она демонстрирует достижение максимального значения  $T_C(\delta)$ , после чего температура  $T_C$  уменьшается. При неполной ясности величины КС в точке максимума  $T_C$  последующие значения явно соответствуют избыточному КС. Действительно, можно предположить, что КС в точке максимума  $T_C$  соответствует полному заполнению кислородных вакансий, что означает минимум концентрации точечных дефектов.

На рис. 3 приведены две температурные зависимости электрического сопротивления пленки с кислородизбыточным КС, полученные в режиме охлаждения и нагревания с постоянной скоростью  $\sim 0.5$  K/s. Кривые в окрестности  $T_C$  демонстрируют гистерезис, который в принципе является косвенным признаком фазового перехода первого рода. Экспериментально гистерезис хорошо разрешается на крутом участке зависимости  $R(T)$  с высоким значением производной  $dR/dT$ , ко-



**Рис. 2.** Участок немонотонной временной зависимости температуры фазового перехода LSMO-пленки в процессе серийной термообработки в атмосфере чистого кислорода

**Рис. 3.** Гистерезис температурных зависимостей сопротивления LSMO-пленки с избыточным КС ( $\delta \approx -0.04$ ), измеренных в режиме охлаждения и нагревания со скоростью 0.5 K/s

торый соответствует ФМ-состоянию. В ПМ-области при  $T > T_C$  наблюдается пологий участок  $R(T)$ , по которому трудно судить о наличии гистерезиса, хотя эта область интересна с точки зрения модели Гриффитса. Как показано на рис. 3, гистерезис можно характеризовать его максимальной температурной шириной  $\Delta T$ .

Динамика изменения параметра  $\Delta T$  в зависимости от кислородного индекса представлена на рис. 4. Как видно, величина  $\Delta T$  относительно быстро растет при повышении избыточного КС в области  $\delta < -0.02$  и кислородного дефицита в области  $\delta > 0.012$ . В промежуточной области  $0.012 > \delta > -0.02$  гистерезис ввиду его малости плохо регистрируется, тем не менее минимальное значение  $\Delta T$  наблюдается в точке  $\delta = -0.02$ , которая соответствует достижению максимального значения  $T_C \cong 360$  К (рис. 5).

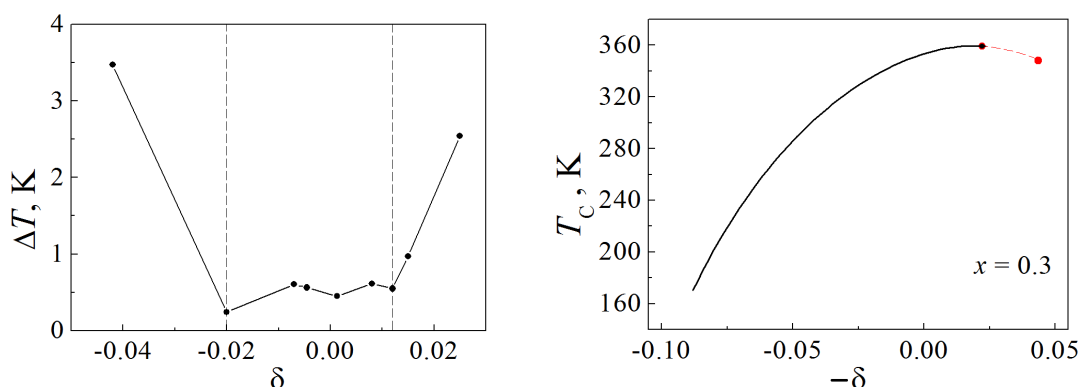


Рис. 4. Изменение ширины гистерезиса в зависимости от КС пленки

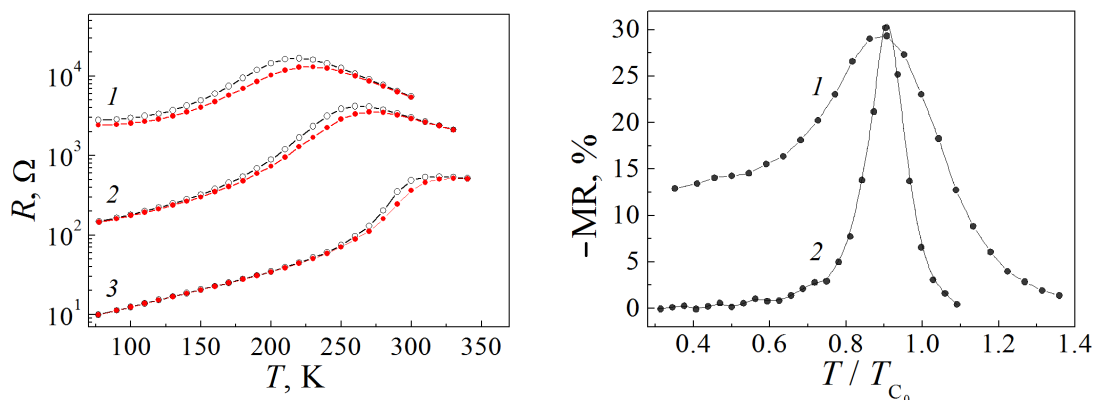
Рис. 5. Взаимозависимость температуры фазового перехода и кислородного индекса (из работы [24])

Необходимо отметить, что в пленке с наличием некоторой концентрации вакансий катионов примерно такая картина и ожидается. Иными словами, точка максимального значения  $T_C$ , как предполагалось выше, достигается при полном заполнении кислородных вакансий в кристаллической решетке пленки. Точка  $\delta = 0$  на рис. 5 окончательно не определена, но, следуя нашему рассмотрению, отметим, что ее точное положение применительно к несовершенным реальным пленкам теряет академический интерес. Исходя из рассмотренных данных можно заключить, что для конкретной пленки существует интервал значений  $\delta$ , в котором потенциальный рельеф в виде «замороженного беспорядка» мал. Вне этого интервала неоднородный потенциальный рельеф существенно влияет на транспортные характеристики.

Теперь перейдем к характеристике неоднородного состояния в кислороддефицитных пленках, исходя из магниторезистивного эффекта. На рис. 6 приведены температурные зависимости сопротивления пленки, измеренные в изотермическом режиме в присутствии внешнего магнитного поля величиной  $H = 15$  кОе и  $H = 0$ . Как видно, включение магнитного поля смещает температуру перехода  $T_{C_0}$  в сторону более высоких температур  $T_{C_H} > T_{C_0}$ . В результате возникает магнито-

резистивный эффект отрицательного магнитосопротивления:  $MR(T) = 100\% \times [R(T, H = 0) - R(T, H_0)] / R(T, H = 0)$ . Кривые 1–3 соответствуют последовательному уменьшению кислородного дефицита в материале пленки. В соответствии с нормировочной кривой на рис. 5 значения КС можно оценить величинами  $\delta_1 = 0.075$ ,  $\delta_2 = 0.062$ ,  $\delta_3 = 0.032$ . Заметим, что область температур, в которой наблюдается магниторезистивный эффект, увеличивается по мере роста кислородного дефицита, что согласуется с представлением о связи между дефектностью пленки и фазовым расслоением.

На рис. 7 показаны кривые температурной зависимости магниторезистивного эффекта для состояний пленки, характеризуемых значениями кислородного индекса  $\delta = 0.75$  (кривая 1),  $\delta = 0.01$  (кривая 2). Как видно, амплитуда магниторезистивного эффекта обеих кривых близка к 30%, а ширина существенно отличается. Максимум обеих кривых  $MR(T)$  регистрируется примерно в точке  $T = 0.9T_C$ . Кривая 2 убывает почти в 10 раз при росте температуры на 5% выше  $T_C$ , а кривая 1 демонстрирует подобное убывание при увеличении температуры на 40%. Можно предположить, что это области существования фазы, подобной фазе Гриффитса.



**Рис. 6.** Температурные зависимости сопротивления LSMO-пленки, измеренные при величине внешнего магнитного поля  $H = 0$  (—○—) и  $H = 15$  kOe (—●—). Пары кривых соответствуют КС пленки при различных значениях кислородного индекса: 1 – 0.075, 2 – 0.062, 3 – 0.032

**Рис. 7.** Температурная зависимость магниторезистивного эффекта LSMO-пленки в поле 15 kOe при различном КС материала пленки  $\delta$ : 1 – 0.75, 2 – 0.01

Максимальная температура, при которой в пленке реализуется ФМ-состояние, равна  $\sim 360$  К. С учетом неоднородного распределения вакансий кислорода в кислороддефицитной пленке одиночные ФМ-капли могут возникать и при относительно высокой температуре, хотя значительного влияния на величину MR они не оказывают, поскольку их объем относительно мал и вероятность магнитной связи между ними также мала. Тем не менее с понижением температуры размер ФМ-областей постепенно увеличивается, и в точке температурного минимума проводимости пленки  $T_C$  происходит перколяционный переход, при котором воз-

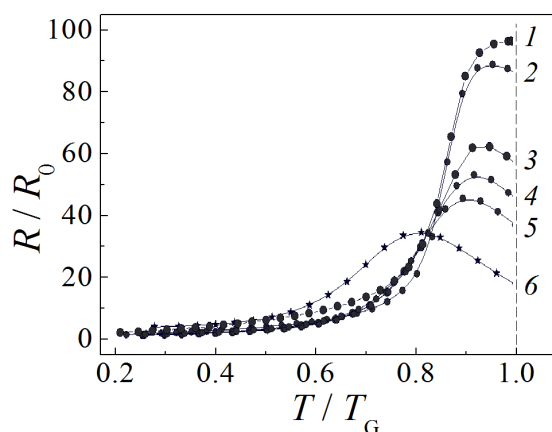
никает металлический ФМ-кластер по всей пленке. Он обеспечивает при  $T < T_C$  металлический ход проводимости ( $dR/dT > 0$ ).

По мере уменьшения КС проводимость в точке перехода  $T_C$  постепенно понижается и становится меньше порога металлической проводимости по критерию Мотта. Это свидетельствует об отсутствии сплошной проводимости пленки, т.е. объем металлической ФМ-фазы постепенно уменьшается и проводимость осуществляется фактически некоторой «металлической сеткой». Пространственный масштаб неоднородности растет по мере уменьшения КС, что приводит к наблюдаемым в эксперименте особенностям. В частности, при наличии «замороженного беспорядка» в кислороддефицитной пленке фаза, подобная фазе Гриффитса, существует и в некоторой области температур ниже  $T_C$ , что расширяет область наблюдения КМС. Тем не менее по мере дальнейшего понижения температуры может формироваться однородное ФМ-состояние.

Если принять в качестве значения  $T_G$  температуру, при которой в рамках точности эксперимента начинает проявляться магниторезистивный эффект, то эволюция температурных зависимостей сопротивления будет иметь вид, представленный на рис. 8. В качестве  $R_0$  приняты значения сопротивления пленки, к которым стремятся кривые при  $T = 0$ . Как видно, общий вид набора кривых  $R/R_0(T/T_G)$  при различном КС отличается от вида теоретических, представленных в работе [1] и соответствующих разным значениям параметра  $\eta = W_a/W_T$  ( $W_T = kT$ ). Этого и следовало ожидать, поскольку влияние КС и «замороженного беспорядка» является более сложным. Понижение концентрации носителей заряда ослабляет двойной обмен и непосредственно уменьшает энергию анизотропии  $W_a$ . Кроме того, на транспортные характеристики сильное влияние оказывает «замороженный беспорядок», который формирует неоднородную систему определенного масштаба. При больших отклонениях от стехиометрии этот масштаб становится макроскопическим, сравнимым с размером пленки.

На рис. 8 кривая 6 соответствует состоянию материала пленки с минимальным КС ( $\delta \approx 0.078$ ). В этом случае значение  $z = x - 2\delta$  становится меньше критического  $z = 0.15-0.17$ , при котором в низкотемпературной области состояние LSMO характеризуется как ФМ-изолятор (см. диаграмму на рис. 1). Поэтому форма кривой 6 существенно отличается от формы кривых 1–5, и именно при данном состоянии материала пленки КМС-эффект наблюдается в наиболее широкой области температур.

В заключение отметим, что рассмот-



**Рис. 8.** Эволюция температурных зависимостей сопротивления пленки при различном КС: 1 —  $\delta < 0.01$ , 2 —  $\delta = 0.032$ , 3 — 0.054, 4 — 0.058, 5 — 0.062, 6 — 0.078

ренная особенность важна для количественной проверки калибровочной кривой  $T_C(\delta)$ , приведенной на рис. 5. Действительно, максимум кривой нормируется по экспериментально полученному максимальному значению  $T_C(\delta)$  для конкретной пленки, а масштабирование кривой по амплитуде должно обеспечить совпадение значения  $\delta \approx 0.075$  с фактом понижения проводимости материала пленки в ФМ-области до уровня ниже критического значения по критерию Мотта.

### Выводы

1. Изготовлены высококачественные эпитаксиальные LSMO-пленки на монокристаллических подложках  $\text{SrTiO}_3$  (001) и исследованы их магниторезистивные характеристики при различном содержании кислорода, включая кислороддефицитное и кислородизбыточное состояния. Кислородное содержание в материале пленки контролировали, исходя из взаимозависимости значений кислородного индекса  $\delta$  и температуры фазового перехода  $T_C$ .

2. Обнаружен гистерезис температурной зависимости сопротивления, который регистрируется в окрестности температуры фазового перехода  $T_C$  при небольшом отклонении КС материала пленки от стехиометрического состава как в большую, так и в меньшую сторону. Природа гистерезиса объясняется различными пространственными реализациями системы, неоднородной по магнитным и электрическим свойствам.

3. Установлено, что эффект КМС в LSMO-пленках с кислородным содержанием, близким к стехиометрическому, наблюдается в относительно узкой области температур, что согласуется с существующими литературными данными. Максимальная величина MR в поле  $H_0 = 15$  кОе характеризуется величиной  $\sim 30\%$ , а ширина температурной области наблюдения магниторезистивного эффекта на уровне 0.5 от максимального значения составляет около  $\Delta T/T_C = 9\%$ .

4. В кислороддефицитном состоянии LSMO-пленки по мере уменьшения КС максимальная величина КМС изменяется мало. При этом ширина области наблюдения эффекта постепенно растет, и при  $\delta \approx 0.075$  на уровне 0.5 кривая  $\text{MR}(T)$  характеризуется температурным интервалом  $\Delta T/T_C \approx 50\%$ . Существование явления КМС в кислороддефицитной пленке в столь широкой области температур объясняется наличием неоднородного состояния материала пленки в виде фазы, подобной фазе Гриффитса. Характерный масштаб неоднородного двухфазного состояния материала пленки, вызванный «замороженным беспорядком», растет по мере уменьшения КС. По этой причине в кислороддефицитной пленке неоднородное состояние существует не только в области  $T > T_C$ , но и в интервале  $T < T_C$ .

Авторы выражают благодарность доктору физ.-мат. наук А.Э. Филиппову за полезное обсуждение результатов работы.



1. В.Н. Криворучко, ФНТ **40**, 756 (2014).
2. Н.И. Солин, В.В. Машкауцан, А.В. Королев, Н.Н. Лошкарёва, Л. Пинсард, Письма в ЖЭТФ **77**, 275 (2003).
3. Н.И. Солин, С.В. Наумов, Т.И. Арбузова, Н.В. Костромитина, М.В. Иванченко, А.А. Саранин, Н.М. Чеботаев, ФТТ **50**, 1831 (2008).
4. Н.И. Солин, С.В. Наумов, Н.М. Чеботаев, А.В. Королев, ФТТ **52**, 269 (2009).
5. Ф.Н. Буханько, А.Ф. Буханько, ФТТ **55**, 1093 (2013).
6. В.А. Хохлов, А.Ю. Прохоров, Ю.В. Медведев, Ю. Николаенко, А. Мухин, В.П. Пащенко, Г.Г. Левченко, В.Г. Прохоров, Н.И. Солин, V.L. Svetchnikov, J.S. Park, J.B. Kim, G.Y.P. Lee, ЖТФ **81**, № 10, 95 (2011).
7. V.N. Krivoruchko, Y.V. Melikhov, D.C. Jiles, Phys. Rev. **B77**, 180406(R) (2008).
8. V.N. Krivoruchko, M.A. Marchenko, Y.V. Melikhov, Phys. Rev. **B82**, 064419 (2010).
9. В.Н. Криворучко, М.А. Марченко, ЖЭТФ **142**, 138 (2012) [JETP **115**, 125 (2012)].
10. R. Griffiths, Phys. Rev. Lett. **23**, 17 (1969).
11. Ю.М. Байков, Е.И. Никулин, Б.Т. Мелех, В.М. Егоров, ФТТ **46**, 2018 (2004).
12. В.Н. Варюхин, Ю.В. Медведев, Ю.М. Николаенко, А.Б. Мухин, Б.В. Беляев, В.А. Грицких, И.В. Жихарев, С.В. Кара-Мурза, Н.В. Корчи́кова, А.А. Тихий, Письма в ЖТФ **35**, № 20, 19 (2009).
13. P.M. Leufke, A.K. Mishra, A. Beck, D. Wang, C. Kübel, R. Kruk, H. Hahn, Thin Solid Films **520**, 5521 (2012).
14. Yu.M. Nikolaenko, A.B. Muhin, N.Yu. Starostyuk, N.B. Efros, N.V. Shishkova, UA Patent for Utility Model No.100,008 (2015).
15. Ю.М. Николаенко, Ю.Е. Кузовлев, Ю.В. Медведев, А.Б. Мухин, А.М. Прудников, ФТВД **22**, № 4, 61 (2012).
16. A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura, Phys. Rev. **B51**, 14103 (1995).
17. C. Zener, Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
18. E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo, Phys. Rep. **344**, № 1–3, 1 (2001).
19. Yu.M. Nikolaenko, V.N. Varyukhin, Yu.V. Medvedev, N.B. Efros, I.V. Zhikharev, S.V. Kara-Murza, A.A. Tikhii, ArXiv: 1111.7180 (2011).
20. J.H. Kuo, H.U. Anderson, D.M. Sparlin, Journal of Solid State Chemistry **83**, 52 (1989).
21. J.R. Sun, H.W. Yeung, H.K. Wong, T. Zhu, B.G. Shen, Eur. Phys. J. **B35**, 481 (2003).
22. P.J. Møller, A.S. Komolov, E.F. Lazneva, S.A. Komolov, Appl. Surf. Sci. **175–176**, 663 (2001).
23. A.S. Komolov, P.J. Møller, J. Mortensen, S.A. Komolov, E.F. Lazneva, Appl. Surf. Sci. **253**, 7376 (2007).
24. Yu.M. Nikolaenko, A.N. Artemov, Yu.V. Medvedev, N.B. Efros, I.V. Zhikharev, I.Yu. Reshidova, A.A. Tikhii, S.V. Kara-Murza, J. Phys. D: Appl. Phys. **49**, 375302 (2016).
25. L. Malavasi, G. Flor, J. Phys. Chem. **B107**, 13880 (2003).
26. P. Orgiani, A.Yu. Petrov, R. Ciancio, A. Galdi, L. Maritato, B.A. Davidson, Appl. Phys. Lett. **100**, 042404 (2012).
27. A.A. Tikhii, S.V. Kara-Murza, Yu.M. Nikolaenko, V.A. Gritskikh, N.V. Korchikova, I.V. Zhikharev, Inorg. Mater. **51**, 928 (2015).
28. Ю.М. Николаенко, А.Б. Мухин, В.А. Чайка, В.В. Бурховецкий, ЖТФ **80**, № 8, 115 (2010).

*Yu.M. Nikolaenko, Yu.V. Medvedev, N.B. Efros, A.S. Kornievets, N.Yu. Starostyuk*

## ADJUSTMENT OF THE NON-HOMOGENEOUS STATE IN THE EPITAXIAL $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ FILMS

The specific formation of an inhomogeneous state dependent on the oxygen concentration (OC) in the films of chemical compound  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LSMO) is investigated. To vary the OC step-by-step, a serial heat treatment procedure of the film structure in oxygen containing atmosphere has been applied. The film OC was controlled by an indirect method based on the interrelation between the oxygen index and the temperature of the metal-insulator phase transition. In the case of OC deficit, as well as at OC excess, the hysteresis of temperature dependency of the electrical resistance is revealed. This feature indicates the existence of an inhomogeneous state in the film, which is normally treated as the phase similar to Griffith's one. The nature of the non-uniform film material state is caused by the so-called «frozen disorder». It has been found that the temperature range of the colossal magnetoresistance of LSMO films significantly expands with an increase of the oxygen deficiency. Indirect method of OC control in the vicinity of the stoichiometric composition for the films of different quality is proposed. The specificity of calibration of the above indirect method is discussed.

**Keywords:** magnetic oxide films, colossal magnetoresistance, oxygen index, Griffiths phase, frozen disorder

**Fig. 1.** Electronic phase diagram of LSMO. By the filled asterisks, the dependence of the phase transition temperature  $T_C$  on the composition  $x$  is shown (the data of [16] are used)

**Fig. 2.** Non-monotonic part of temporal dependence of the phase transition temperature of LSMO films during a serial procedure of heat treatment in an atmosphere of pure oxygen

**Fig. 3.** Hysteresis of the temperature dependences of resistance of the oxygen excessive LSMO film ( $\delta \approx -0.04$ ) are measured in the regime of cooling and heating with a constant speed of  $\sim 0.5$  K/s

**Fig. 4.** OC dependence of the hysteresis width

**Fig. 5.** Interrelation between phase transition temperature and oxygen index (from [24])

**Fig. 6.** The temperature dependencies of LSMO film resistance are measured at absence and presence of the external magnetic field  $H = 0$  ( $-\circ-$ ) and  $H = 15$  kOe ( $-\bullet-$ ). The OC of the film for couple curves is characterized by the values of the oxygen index: 1 – 0.075, 2 – 0.062, 3 – 0.032

**Fig. 7.** The shape of the temperature dependence of the magnetoresistive effect ( $H = 15$  kOe). Curves 1 and 2 correspond to different OC of the film material ( $\delta = 0.75$  and  $\delta = 0.01$ )

**Fig. 8.** The evolution of temperature dependence of the film resistance at OC variation: 1 –  $\delta < 0.01$ , 2 –  $\delta = 0.032$ , 3 – 0.054, 4 – 0.058, 5 – 0.062, 6 – 0.078

PACS: 62.20.F-, 62.20.fq, 62.30.+d, 81.40.Jj

С.В. Терехов, В.Н. Варюхин, Т.Н. Мельник, В.М. Юрченко

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ КОНЦЕПЦИЯ НЕРАВНОВЕСНОСТИ. I. ФУНКЦИЯ НЕРАВНОВЕСНОСТИ. МОДЕЛИ КОМПЕНСАЦИИ

Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина

Статья поступила в редакцию 15 ноября 2016 года

*Предложен термодинамический подход к описанию неравновесного состояния синергетической системы, в которой протекают необратимые процессы. Проведена классификация систем и их состояний по отношению к взаимодействию с внешней средой. При сохранении локальной аддитивности неравновесной энтропии системы с помощью преобразования Лежандра введена функция неравновесности. Переход системы в термодинамическое равновесие сопровождается обращением в нуль функции неравновесности и ее дифференциала. Установлены способы компенсации неравновесности стохастическими процессами, в результате которых производится (утилизируется) энтропия.*

**Ключевые слова:** термодинамическая система, неравновесность, самоорганизация, энтропия, необратимые процессы

### 1. Введение: самоорганизация и неравновесность

Одной из актуальных проблем современной термодинамики является развитие представлений о неравновесных системах, в которых протекают необратимые процессы и которые обмениваются с окружающей средой не только частицами и энергией (*открытая* система), но и энтропией (*синергетическая* система). Такие объекты обладают рядом уникальных свойств: их поведение существенно изменяется при удалении от термодинамического равновесия; индивидуальные изменения состояний компонентов системы сменяются ее кооперативным ответом на внешнее воздействие; ряд параметров системы достигает критических значений, при которых возникают самоорганизующиеся структуры. Поэтому в данной работе объектом исследования является синергетическая система, для которой вклад энергии пограничных явлений в общую энергию системы существенно мал по сравнению с энергетикой объемных эффектов.

Цель работы состоит в выяснении возможности описания такой системы в рамках феноменологической термодинамики путем введения новой функции состояния, описывающей отклонение характеристической термодинамической функции от ее вида при равновесии. Этот подход позволяет рассматривать как слабо-, так и сильнонеравновесные объекты, расположенные вдали от точки термодинамического равновесия. Отметим, что достижение аргументами (и сопряженными им величинами) характеристической функции своих равновесных зна-

чений должно приводить к занулению вводимой функции для получения формул классической термодинамики.

Самоорганизацией [1–3] называют процесс образования новой структуры системы, возникающей в результате кооперативного взаимодействия подсистем при пороговых значениях управляющих параметров в области нелинейного поведения или в неравновесных условиях. Этот процесс является квантом эволюционного преобразования системы в новое состояние [4]. Переструктурирование может быть диссипативным (ячейки Бенара, кольца Тейлора и др.), консервативным (образование структур кристаллов, биополимеров и т.д.) и дисперсионным (солитоны). Отличительной чертой самоорганизации является *универсальный* характер взаимосвязей между параметрами вне зависимости от природы системы [5].

Для объяснения сути процесса самоорганизации зачастую привлекают (см. [6, с. 492]) такие понятия, как открытость системы и необратимость процессов, отождествляя их с термином «неравновесность». Отметим, что степень открытости системы определяется проницаемостью ее пограничного слоя для энергии и вещества, а переструктурирование – емкостными свойствами самой системы. Например, поглощение внешнего тепла может происходить за счет возбуждения внутренних степеней свободы атомов и молекул, увеличения скорости движения частиц, протекания эндотермических реакций, возникновения внутренних течений и т.д. Следовательно, отклонение состояния системы от положения термодинамического равновесия сопровождается протеканием процессов, которые стремятся вернуть систему к устойчивому положению: или к исходному положению термодинамического равновесия при малых отклонениях, или к новому стационарному состоянию при значительном отходе системы от положения равновесия. В последнем случае энтропия неравновесной системы должна определяться не только параметрами состояния, но и характеристиками протекающих процессов.

Необратимые процессы представляют собой перестройку локальных областей (*целл*) системы, параметры которой эволюционируют от точки к точке. Необратимые процессы могут затухать за пределами целлы или компенсировать друг друга так, что на макроуровне общий процесс будет обратимым, т.е. в этом случае энтропия системы не изменяется. Следовательно, неравновесные состояния связаны с изменчивостью системы в целом по отношению к внешним воздействиям.

В этой связи выделяют стабильное, метастабильное и нестабильное состояния. Первые два вида состояний являются устойчивыми, так как им соответствует постоянство или минимум характеристического термодинамического потенциала. При переходе системы в состояние, которое характеризуется максимумом термодинамического потенциала, она попадает в область неустойчивости. В этом случае внешняя подпитка системы веществом и энергией может перевести ее в состояние динамического равновесия с внешней средой (например, маятник Капицы [7]). Следовательно, неравновесные состояния возникают как в открытых системах, так и при протекании необратимых процессов.

Вторым признаком неравновесного состояния является тип сопротивляемости системы изменениям внешней среды. Для большого числа объединений подсистем

тем характерно появление положительной обратной связи [6]. Механизмами такого поведения системы являются спонтанные флуктуации характеристик ее состояния, стремление управляющих параметров к пороговым значениям и другие явления, перемещающие систему в точку бифуркации (ветвления). За точкой ветвления система с положительной обратной связью совершает сложные автоколебательные движения между состояниями со старой и новой структурами, подстраиваясь под состояние внешней среды путем самоорганизации.

Третья особенность неравновесности состоит в нарушении соотношений, установленных для равновесных систем, в частности может разрушаться аддитивность экстенсивных величин (см., напр., [8]). Такое поведение системы связано с появлением более «длиннохвостых» степенных распределений частиц, которые порождают дополнительное слагаемое в энтропии системы в виде произведения энтропий подсистем.

В дальнейшем неравновесную систему, которая обменивается с внешней средой энергией, веществом и энтропией, будем называть синергетической. Структуры, которые возникают в такой системе при рассеивании энергии, называют диссипативными [9]. Для их существования требуется постоянный приток извне энергии и вещества (а в случае синергетической системы – еще и внешней энтропии) при неизменном росте энтропии или его компенсации процессами упорядочения в ограниченном объекте. Следует отметить, что одному и тому же набору граничных условий может соответствовать множество различных диссипативных структур. Выбор той или иной организации системы зависит от доминирующего в данный момент времени реального процесса. Доминантность процесса определяется внешними условиями, возникающими флуктуациями характеристик синергетической системы, значениями управляющих параметров и временем затухания процесса.

Самоорганизация и рождение новых структур являются следствием потери устойчивости синергетической системой при ее смещении из положения равновесия. Отметим, что такая система находится вблизи положения термодинамического равновесия, если производные по времени и пространству от термодинамических величин значительно меньше, чем отношение этих величин к характерным временам процессов или характерным размерам целл соответственно. В противном случае синергетическая система находится вдали от равновесия. Ее характеристические функции будут зависеть не только от пространственно-временных и термодинамических аргументов, но и от скоростей изменения последних координат.

Из возникающего спектра структурных единиц отбирается та, которая наиболее устойчива по отношению к происходящим изменениям во внешней среде. Завершение процесса переструктурирования отвечает переходу синергетической системы в новое устойчивое состояние (термодинамическое равновесие или стационарное состояние).

Так как явление переструктурирования наблюдается в различных системах, возникает необходимость развития термодинамической концепции понятия не-

равновесности; определения влияния скоростей изменения сопряженных к термодинамическим координатам синергетической системы на ее характеристические функции; вывода и решения уравнений для этих величин.

## 2. Производство аддитивной энтропии

Рассмотрим систему в термодинамическом пространстве безразмерных (параметры системы отнесены к некоторым характерным величинам) обобщенных координат:  $q_1 = U$  – внутренняя энергия,  $q_2 = N$  – число частиц,  $q_3 = V$  – объем системы. Равновесное состояние системы поддерживается безразмерными потенциалами термодинамических полей:  $\varphi_1 = 1/T$  ( $T$  – абсолютная температура) – теплового поля;  $\varphi_2 = \mu/T$  ( $\mu$  – химический потенциал частиц) – химического;  $\varphi_3 = P/T$  ( $P$  – давление) – механического. Тогда энтропия системы определяется формулой [10]:

$$S = \sum_{i=1}^3 \varphi_i q_i, \quad (1)$$

а ее дифференциал –

$$dS = \sum_{i=1}^3 \varphi_i dq_i \quad (2)$$

при выполнении равенства, которое обеспечивает экстенсивный (аддитивный) характер энтропии:

$$\sum_{i=1}^3 q_i d\varphi_i = 0. \quad (3)$$

Равенство (3) эквивалентно уравнению Дюгема–Гиббса [11]. Оно показывает, что равновесие достигается: а) при постоянстве потенциалов термодинамических полей ( $\varphi_i = \text{const}$ ); б) при компенсации бесконечно малого изменения одного из потенциалов термодинамических полей изменениями двух других потенциалов. Таким образом, отклонение термодинамической системы от положения равновесия характеризуется изменением ее состояния, которое связано с бесконечно малыми изменениями потенциалов термодинамических полей.

Локальная аддитивность энтропии (2) позволяет классифицировать термодинамические системы по степени их открытости: изолированная, закрытая, открытая и синергетическая (табл. 1).

На микроуровне первые три системы формируются ансамблями частиц, подчиняющимися микроканоническому, каноническому и макроканоническому распределениям [12]. Следовательно, в синергетической системе возникают такие ансамбли частиц, которые формируют стационарные состояния в результате перепутывания фазовых траекторий частиц, возникновения новых инвариантных и резонансных торов движения, замены эргодичности на перемешиваемость и т.д. На макроуровне неравновесность системы проявляется в виде: разрушения адди-

тивности экстенсивных параметров; отклонения соотношений, установленных в рамках равновесной термодинамики, от их классических формулировок; перераспределения вещества; эволюции потенциалов термодинамических полей как в термодинамическом, так и в реальном пространственно-временном континууме.

Для изолированной системы дифференциал энтропии всегда равен нулю ( $dS = 0$  – обратимые процессы), поэтому изменения в такой системе имеют обратимый характер. В системах 2–4 (табл. 1) эта величина может или принимать нулевое значение, или быть положительной ( $dS > 0$  – необратимые процессы). Следовательно, для величины (2) выполняется нестрогое неравенство

$$dS = \sum_{i=1}^3 \varphi_i dq_i \geq 0. \quad (4)$$

Таблица 1

Типы термодинамических систем по степени их открытости

| №<br>п/п | Тип системы     | Внутренняя<br>энергия, $q_1$ | Число<br>частиц, $q_2$                             | Объем<br>системы, $q_3$ | Изменение<br>энтропии, $dS$ |
|----------|-----------------|------------------------------|--|-------------------------|-----------------------------|
| 1        | Изолированная   | const                        | const  | const                   | 0                           |
| 2        | Закрытая        | $change$                     |  |                         | $change$                    |
| 3        | Открытая        |                              | $\varphi_1 dq_1 + \varphi_2 dq_2$                  |                         |                             |
| 4        | Синергетическая |                              | $\varphi_1 dq_1 + \varphi_2 dq_2 + \varphi_3 dq_3$ |                         |                             |

Производство энтропии наблюдается при протекании химической реакции (скалярный процесс – задается произведением химического сродства на скорость реакции), необратимого процесса (векторный процесс – задается произведением потока той или иной величины на термодинамическую силу, порождающую поток) и при течении вещества (тензорный процесс – задается произведением тензора напряжений на тензор изменений в системе). Вне зависимости от характера (скалярный, векторный или тензорный) и типа (обратимый или необратимый) процесса изменения в системе её состояние можно описать приращением и скоростью изменения энтропии.

Например, производство аддитивной энтропии при пространственно-временном ( $t$  – время,  $\mathbf{r}$  – средний радиус-вектор центра масс локальной области) изменении экстенсивных характеристик определяется субстанциональной (среда считается сплошной, целла движется без ускорения) скоростью изменения энтропии:

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{i=1}^3 \varphi_i \frac{dq_i}{dt} = \sum_{i=1}^3 \varphi_i \left( \frac{\partial q_i}{\partial t} + \text{div} \mathbf{J}_i \right) - \sum_{i=1}^3 q_i \text{div}(\varphi_i \mathbf{v}) + \sum_{i=1}^3 \mathbf{J}_i \mathbf{X}_i, \quad (5)$$

где  $\mathbf{J}_i = q_i \mathbf{v}$  – конвективный поток  $i$ -й экстенсивной величины,  $\mathbf{v} = d\mathbf{r}/dt$  – скорость перемещения центра масс целлы,  $\mathbf{X}_i = \nabla \varphi_i$  – термодинамическая сила, порождаемая градиентом  $i$ -го потенциала интенсивных характеристик. Из соотношения (5) видно, что формула Дэфея–Пригожина [13] для производства энтропии синергетической системы с ненарушенной аддитивностью экстенсивных величин

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{i=1}^3 \mathbf{J}_i \mathbf{X}_i \geq 0 \quad (6)$$

имеет место в трех случаях:

1) для несжимаемых сред ( $\text{div} \mathbf{v} = 0$ ) экстенсивные характеристики  $q_i$  локально сохраняются ( $dq_i/dt = 0 \Rightarrow q_i = C_i$ )

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} + \text{div} \mathbf{J}_i = 0, \quad (7)$$

а расходимость потоков потенциалов термодинамических полей равна нулю

$$\text{div}(\varphi_i \mathbf{v}) = 0. \quad (8)$$

Следовательно, протекание необратимых процессов в локальных областях не приводит к росту энтропии. Другими словами, транспортные процессы в целле не вызывают изменений вокруг нее, т.е. на макроуровне наблюдается обратимый термодинамический процесс. Отметим, что уравнение (7) справедливо и для сжимаемых сред ( $\text{div} \mathbf{v} \neq 0$ ), если скорость изменения  $i$ -й экстенсивной характеристики компенсируется расходимостью поля скоростей, т.е. при выполнении равенства  $dq_i/dt = -q_i \text{div} \mathbf{v}$ ;

2) для каждого  $i$ -го экстенсивного аргумента справедливо уравнение

$$\varphi_i \left( \frac{\partial q_i}{\partial t} + \text{div} \mathbf{J}_i \right) - q_i \text{div}(\varphi_i \mathbf{v}) = 0; \quad (9)$$

3) выполняется равенство

$$\sum_{i=1}^3 \left[ \varphi_i \left( \frac{\partial q_i}{\partial t} + \text{div} \mathbf{J}_i \right) - q_i \text{div}(\varphi_i \mathbf{v}) \right] = 0, \quad (10)$$

которое с учетом определения (4) совпадает с формулой (6).

Таким образом, транспортные процессы не являются существенным признаком неравновесного состояния термодинамической системы. Кроме того, изучение необратимых процессов в реальном пространстве-времени ( $R$ -пространстве) не позволяет исследовать кинетическую перестройку потенциалов термодинамичес-



ких полей, динамические эффекты неравновесности, возникновение волн, образование иерархических структур и т.д. Поэтому развитие существующей модели в направлении учета обобщенных термодинамических координат  $q_i$  и скоростей их изменения  $\dot{q}_i$  (термодинамическое фазовое пространство или  $Q$ -пространство) представляет собой одну из актуальных проблем неравновесной термодинамики и теории самоорганизации. В этой связи исследуем отклонение термодинамического определения энтропии от ее классической формулировки.

### 3. Функция неравновесности

Дополним  $R$ -пространство осями обобщенных термодинамических координат  $q_i$  и скоростей их изменения  $\dot{q}_i$ . Такой пространственный континуум будем называть расширенным или  $P$ -пространством. Дифференциал в  $P$ -пространстве обозначим буквой  $D$  для его отличия от дифференциала в  $R$ -пространстве

$$d_r = dt \frac{\partial}{\partial t} + d\mathbf{r} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + d\mathbf{v} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \quad (11)$$

и от дифференциала в  $Q$ -пространстве

$$d_q = \sum_{i=1}^3 \left( dq_i \frac{\partial}{\partial q_i} + d\dot{q}_i \frac{\partial}{\partial \dot{q}_i} \right) \quad (12)$$

(для других аргументов  $d_q = \sum_{i=1}^3 \left( d\varphi_i \frac{\partial}{\partial \varphi_i} + d\dot{q}_i \frac{\partial}{\partial \dot{q}_i} \right)$ ). Дифференциал  $D$  представляет собой сумму приведенных выражений (11) и (12). Его применение позволяет отслеживать изменения состояния неравновесной системы в обеих областях расширенного пространства.

Локальные законы изменения характеристических функций отображаются дифференциальными уравнениями, которые представляют собой действие некоторого оператора на искомую функцию. При перемещении центра масс целлы без ускорения или независимости исследуемой функции явным образом от скорости движения центра масс локальной области транспортные уравнения в  $R$ -пространстве задаются субстанциональным оператором вида

$$\frac{d_r}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}. \quad (13)$$

Если действие оператора (13) на функцию равно нулю, то говорят о локальном сохранении физической величины, которая описывается данной функцией (см. уравнение (7)). Использование субстанционального оператора

$$\frac{d_r}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{a} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \quad (14)$$

( $\mathbf{a}$  – ускорение центра масс локальной области) обусловлено зависимостью искомой функции от скорости движения центра масс целлы. Операторы, аналогичные (14), применялись при построении кинетических моделей Больцманом [14] и Власовым [15]. В дальнейшем для исследования процессов и явлений в  $P$ -пространстве будем использовать эволюционный оператор

$$\frac{D}{dt} = \frac{d_r}{dt} + \frac{d_q}{dt}, \quad (15)$$

когда субстанциональный оператор в  $R$ -пространстве задается формулой (13). Например, для обобщенной координаты  $q_k$  выполнение равенства

$$\frac{Dq_k}{dt} = \frac{d_r q_k}{dt} + \frac{d_q q_k}{dt} = q'_k + \dot{q}_k \quad (16)$$

указывает на то, что скорость изменения обобщенной координаты в  $P$ -пространстве состоит из суммы скоростей ее изменения в  $R$ - и  $Q$ -пространствах. Первое слагаемое в формуле (16) описывает эволюцию обобщенной координаты  $q_k$  за счет локальной скорости изменения координаты и перемещения центра масс целлы, а второе – за счет внутренних процессов.

Обращение выражения (16) в нуль указывает на сохранение обобщенной координаты в расширенном пространстве, при этом уравнение (7) принимает вид неоднородного уравнения

$$\frac{\partial q_k}{\partial t} + \text{div} \mathbf{J}_k = \sigma_k, \quad (17)$$

где величина  $\sigma_k = q_k \text{div} \mathbf{v} - \dot{q}_k$  связана с производством (утилизацией) обобщенной координаты  $q_k$ . Таким образом, расширение реального пространства позволяет описать не только явление локального сохранения экстенсивной величины, но и ее производство (утилизацию).

На примере энтропии для системы, в которой протекают векторные процессы, рассмотрим построение модели, основанной на исследовании отклонения формулы для термодинамической функции от ее классического вида. Соотношения (4)–(10) справедливы в том случае, когда сохраняется локальная экстенсивность (аддитивность) энтропии, зависящей только от обобщенных термодинамических координат  $q_i$ . При общем подходе неравновесная энтропия  $S(t, \mathbf{r}, q_i, \dot{q}_i)$  является функцией пространственно-временных переменных, а в  $Q$ -пространстве – обобщенных термодинамических координат  $q_i$  и их скоростей изменения  $\dot{q}_i$ . Пусть в неравновесном состоянии энтропия сохраняет свойство аддитивности при бесконечно малых изменениях обобщенных координат. Используя преобразование Лежандра [16,17] по отношению к энтропии  $S$  неравновесной системы, введем в рассмотрение функцию неравновесности

$$W(t, \mathbf{r}, \varphi_i, \dot{q}_i) = S(t, \mathbf{r}, q_i, \dot{q}_i) - \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial S}{\partial q_i} \right)_{q_{j \neq i}} q_i = S(t, \mathbf{r}, q_i, \dot{q}_i) - \sum_{i=1}^3 \varphi_i q_i. \quad (18)$$

Для системы в равновесном состоянии выражение (18) обращается в нуль ( $W(t, \mathbf{r}, \varphi_i, \dot{q}_i) = 0$ ), и формула для энтропии системы принимает классический вид (1). Отметим следующие факты: неравновесная энтропия не описывается формулой (1); свойство аддитивности соблюдается в дифференциальной форме (2), т.е. с учетом формулы (16) дифференциал энтропии в  $P$ -пространстве равен

$$DS = \sum_{i=1}^3 \varphi_i Dq_i = \sum_{i=1}^3 \varphi_i (q'_i + \dot{q}_i) dt; \quad (19)$$

пространство потенциалов  $\varphi_i$  термодинамических полей является сопряженным (касательным) пространством к термодинамическому пространству экстенсивных величин  $q_i$ . Дифференциал функции неравновесности (с учетом (19) для дифференциала неравновесной энтропии) равен

$$DW = - \sum_{i=1}^3 q_i D\varphi_i = - \sum_{i=1}^3 q_i (\varphi'_i + \dot{\varphi}_i) dt. \quad (20)$$

Функцию неравновесности  $W(t, \mathbf{r}, \varphi_i, \dot{q}_i)$  можно использовать для термодинамического описания неравновесной системы в терминах потенциалов термодинамических полей. Формула (20) позволяет классифицировать неравновесные состояния системы в зависимости от изменений потенциалов термодинамических полей (табл. 2).

Таблица 2

Типы состояний термодинамической системы по степени ее неравновесности

| №<br>п/п | Тип состояния   | Тепловое<br>поле, $\varphi_1$ | Химическое<br>поле, $\varphi_2$                    | Механическое<br>поле, $\varphi_3$ | Изменение функции<br>неравновесности, $dW$ |
|----------|-----------------|-------------------------------|--|-----------------------------------|--|
| 1        | Равновесное     | const                         | const  | const                             | 0  |
| 2        | Теплообменное   | <i>change</i>                 |  |                                   | <i>change</i>                              |
| 3        | Термохимическое |                               | $q_1 d\varphi_1 + q_2 d\varphi_2$                  |                                   |  |
| 4        | Неравновесное   |                               | $q_1 d\varphi_1 + q_2 d\varphi_2 + q_3 d\varphi_3$ |                                   |  |

Из таблицы видно, что нарушение равновесности системы происходит в результате изменений потенциалов термодинамических полей в  $P$ -пространстве. В общепринятых обозначениях соотношение (20) имеет вид

$$TDW = (S - W)DT + ND\mu - VDP. \quad (21)$$

В силу того, что в равновесии функция  $W = 0$  и справедливо соотношение Дюгема–Гиббса, дифференциал функции неравновесности в расширенном пространстве также обращается в нуль. Таким образом, термодинамическое равновесие достигается при выполнении равенств  $\begin{cases} W = 0 \\ DW = 0 \end{cases}$ . Из соотношения (21) следует, что при приближении к равновесию величина  $TW \rightarrow \text{const}$ , т.е. функция  $W$  в окрестности равновесия ведет себя как линейная функция потенциала теплового поля (теплообменное неравновесие).

#### 4. Модели компенсации неравновесности

Смещение системы из положения равновесия приводит к возникновению необратимых процессов, которые изменяют производство (утилизацию) энтропии (функции неравновесности) в  $P$ -пространстве. С учетом формул (15) и (19) дифференциал энтропии неравновесной системы в расширенном пространстве определяется формулой

$$DS(t, \mathbf{r}, q_i, \dot{q}_i) = d_r S + d_q S = \left( dt \frac{\partial S}{\partial t} + d\mathbf{r} \nabla S \right) + \sum_{i=1}^3 \left[ dq_i \frac{\partial S}{\partial q_i} + d\dot{q}_i \frac{\partial S}{\partial \dot{q}_i} \right], \quad (22)$$

где  $\left( \frac{\partial S}{\partial q_i} \right)_{q_j \neq i} = \varphi_i$  определяет  $i$ -й неравновесный потенциал  $\varphi_i(t, \mathbf{r}, q_i, \dot{q}_i)$ . Используя формулы (5) и (19), получаем соотношение

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla S + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial S}{\partial \dot{q}_i} \ddot{q}_i = \sum_{i=1}^3 \varphi_i q'_i \quad (23)$$

или

$$\frac{d_r S}{dt} = \sum_{i=1}^3 \left( \varphi_i q'_i - \frac{\partial S}{\partial \dot{q}_i} \ddot{q}_i \right). \quad (24)$$

Сравнение (6) и (24) показывает, что выполняется равенство

$$\sum_{i=1}^3 \left( \varphi_i q'_i - \frac{\partial S}{\partial \dot{q}_i} \ddot{q}_i \right) = \sum_{i=1}^3 \mathbf{J}_i \mathbf{X}_i, \quad (25)$$

т.е. в случае локального сохранения экстенсивных характеристик в  $R$ -пространстве ( $q'_i = 0$ ) последнее слагаемое в формуле (22) определяется производством энтропии.

Применение элементарных преобразований к первой сумме в правой части равенства (24) позволяет привести его к виду

$$\frac{d_r S}{dt} = -\frac{d_r W}{dt} - \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial \varphi_i}{\partial t} q_i + \frac{\partial S}{\partial \dot{q}_i} \ddot{q}_i \right). \quad (26)$$

Формула (26) отображает связь между производными энтропии и функции неравновесности в  $R$ -пространстве. Аналогичное рассмотрение в расширенном пространстве дифференциала функции неравновесности (20) приводит к выражению

$$\frac{d_r W}{dt} = -\frac{d_r S}{dt} - \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial \varphi_i}{\partial t} q_i + \frac{\partial W}{\partial \dot{q}_i} \ddot{q}_i \right). \quad (27)$$

Следствием из формул (26) и (27) является выполнение равенства

$$\sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial S}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial W}{\partial \dot{q}_i} \right) \ddot{q}_i = 0 \quad (28)$$

(или в частном случае  $\frac{\partial W}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial S}{\partial \dot{q}_i} = \zeta_i$ ), которое указывает на тождественность реакции  $\zeta_i$  системы на изменения энтропии и функции неравновесности.

Подстановка формулы (26) в первое равенство (22) приводит к соотношению

$$\frac{DS}{dt} = -\frac{DW}{dt} + \frac{d_q S}{dt} - \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial \varphi_i}{\partial t} + \frac{d_q \varphi_i}{dt} \right) q_i, \quad (29)$$

где (по формуле (22)) величина

$$\frac{d_q S}{dt} = \sum_{i=1}^3 \left( \varphi_i \dot{q}_i + \frac{\partial S}{\partial \dot{q}_i} \ddot{q}_i \right). \quad (30)$$

Из формул (22) и (29) следует связь между производством функции неравновесности в  $P$ -пространстве и производством энтропии в  $R$ -пространстве

$$-\frac{DW}{dt} = \frac{d_r S}{dt} + \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial \varphi_i}{\partial t} + \frac{d_q \varphi_i}{dt} \right) q_i. \quad (31)$$

Подстановка формулы (26) в (31) с учетом вида оператора (12) для функции неравновесности (выражение в скобках формулы (12)) приводит к тому, что

$$\frac{d_q W}{dt} = \sum_{i=1}^3 \left( -\dot{\varphi}_i q_i + \frac{\partial S}{\partial \dot{q}_i} \ddot{q}_i \right). \quad (32)$$

Уравнение (32) в иной форме записи сводится к равенству (28). Формулы (29) и (31) определяют модель компенсации изменений в  $P$ -пространстве энтропии и функции неравновесности производством энтропии и неравновесности в двух его подпространствах.

Пусть для всех потенциалов выполняется уравнение

$$\xi_i = \frac{\partial \varphi_i}{\partial t} + \frac{d_q \varphi_i}{dt} = \frac{\partial \varphi_i}{\partial t} + \dot{\varphi}_i = 0, \quad (33)$$

откуда следует очевидный вывод: стационарность потенциалов термодинамических полей ( $\partial \varphi_i / \partial t = 0$ ) является причиной того, что они постоянны ( $\dot{\varphi}_i = 0$ ) в  $Q$ -области расширенного пространства. На макроуровне это условие определяет переход системы в стационарное состояние. Выполнение соотношения (33) позволяет описать необратимые процессы в неравновесной системе моделью перекрестной компенсации асимметричного вида. Она базируется на принципе: производство энтропии в реальном пространстве-времени тормозится процессами упорядочения и переструктурирования в расширенном пространстве, которые проявляются в снижении роста функции неравновесности. В этом случае выполняются равенства

$$-\frac{DW}{dt} = \frac{d_r S}{dt}; \quad \frac{DS}{dt} = -\frac{DW}{dt} + \frac{d_q S}{dt}. \quad (34)$$

Из первой формулы (34) видно, что неравновесность определяется производством энтропии, а не протеканием необратимых процессов или степенью открытости системы. Отсутствие производства энтропии при протекании необратимых процессов возможно, например, когда перпендикулярны векторы потока и термодинамической силы одного типа.

Формулы (34) показывают, что модель перекрестной компенсации симметричного типа реализуется при дополнительном условии, когда производства энтропии и неравновесности совпадают в термодинамической фазовой области расширенного пространства, т.е.

$$\frac{d_q W}{dt} = \frac{d_q S}{dt}. \quad (35)$$

Формула (35) отображает постоянство разности между энтропией и функцией неравновесности в термодинамическом фазовом пространстве ( $Q$ -пространстве). В этом случае перераспределение энергии, вещества и потенциалов термодинамических полей в реальном  $R$ -пространстве тормозит производство энтропии и убыль неравновесности в  $P$ -пространстве.

В заключение отметим, что модель полной компенсации определяется формулами

$$\frac{DS}{dt} = -\frac{DW}{dt}; \quad \frac{d_q S}{dt} = \sum_{i=1}^3 \xi_i q_i,$$

которые указывают на сохранение величины  $W + S$  (инварианта движения) в  $P$ -пространстве (первая формула).

## 5. Заключение

Анализ понятий «открытость системы» и «необратимые процессы» показывает их нетождественность понятию «неравновесность». Развитие неравновесности вынуждает термодинамическую систему переструктурироваться и перейти в новое устойчивое состояние (самоорганизация). В этой связи проведены классификации типов систем и их состояний (см. табл. 1 и 2), возникающих при взаимодействии с внешней средой. Термодинамический подход к описанию неравновесности позволяет ввести новую функцию состояния, полученную из энтропии неравновесной системы с помощью преобразования Лежандра. Эта функция и ее дифференциал обращаются в нуль при переходе в состояние термодинамического равновесия, а энтропия системы описывается классическим выражением.

Рассмотрены варианты компенсации возникающей неравновесности системы хаотическими процессами, т.е. производством энтропии. Отметим, что установленные формулы (26)–(35) определяют кинетические аспекты изменений потенциалов термодинамических полей в расширенном пространстве с возможностью возникновения динамических эффектов. Они также показывают, что в терминах потенциалов можно проводить изучение неравновесных состояний термодинамической системы и находить зависимости термодинамических величин от скоростей изменения термодинамических аргументов. Таким образом, анализ термодинамической концепции неравновесности показывает перспективность рассмотрения этого понятия в плане отклонения термодинамических функций состояния от их классических выражений в неравновесных условиях.

1. Дж. Николис, И. Пригожин, Самоорганизация в неравновесных системах, Мир, Москва (1979).
2. А.И. Олемской, Д.О. Харченко, Самоорганизация самоподобных стохастических систем. Регулярная и хаотическая динамика, Институт компьютерных исследований, Ижевск (2007).
3. Д.О. Харченко, В.О. Харченко, А.В. Дворниченко, Процессы упорядочения сложных систем, Наукова думка, Киев (2011).
4. В. Эбелинг, А. Энгель, Р. Файстель, Физика процессов эволюции, Едиториал УРСС, Москва (2001).
5. С.В. Терехов, ФТВД **22**, № 1, 33 (2012).
6. М.К. Гусейханов, О.Р. Раджабов, Концепции современного естествознания, Издательско-торговая корпорация «Дашков и К°», Москва (2007).
7. П.Л. Капица, ЖЭТФ **21**, 588 (1951).

8. *C. Tsallis*, Entropy **13** (10), 1765 (2011).
9. *И. Пригожин, Д. Конденуди*, Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур, Мир, Москва (2002).
10. *М.В. Коробов*, [http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article\\_4549.html](http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_4549.html).
11. *С.В. Терехов*, Моделирование тепловых и кинетических свойств реальных систем, Вебер, Донецк (2007).
12. *И.А. Квасников*, Термодинамика и статистическая физика. Т. 2: Теория равновесных систем. Статистическая физика, Едиториал УРСС, Москва (2002).
13. *Л.М. Мартюшев, В.Д. Селезнев*, Принцип максимальности производства энтропии в физике и смежных областях, ГУО ВПО УГТУ–УПИ, Екатеринбург (2006).
14. *К. Черчиньяни*, Теория и приложения уравнения Больцмана, Мир, Москва (1978).
15. *А.А. Власов*, Нелокальная статистическая механика, Наука, Москва (1978).
16. [http://dic.academic.ru/dic.nsf/enc\\_mathematics/2690/ЛЕЖАНДРА](http://dic.academic.ru/dic.nsf/enc_mathematics/2690/ЛЕЖАНДРА).
17. *В.И. Арнольд*, Математические методы классической механики, Наука, Москва (1989).

*S.V. Terekhov, V.N. Varyukhin, T.N. Melnik, V.M. Yurchenko*

## THERMODYNAMIC CONCEPT OF NON-EQUILIBRIUM.

### I. FUNCTION OF NON-EQUILIBRIUM. COMPENSATION MODELS

A thermodynamic approach to description of a non-equilibrium state of a synergetic system where irreversible processes take place is proposed. The systems and the states are classified with respect to the interaction with the environment. In the case when local additivity of the non-equilibrium entropy of the system is conserved, a function of non-equilibrium is introduced by Legendre transformation. Transition of the system to thermodynamic equilibrium is accompanied by vanishing function of non-equilibrium and its differential. The methods of non-equilibrium compensation by stochastic processes associated with entropy production (utilization) are found.

**Keywords:** thermodynamic system, non-equilibrium, self-organization, entropy, irreversible processes



PACS: 63.20.Kd, 63.20.Ry, 71.70.-d, 71.70.Ch, 75.30.Wx

В.В. Шелест, Д.А. Червинский, А.В. Христов

## О НЕКОТОРЫХ ПРИНЦИПИАЛЬНЫХ ОСОБЕННОСТЯХ МЕХАНИЗМА СПИНОВОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ И ТЕРМИЧЕСКИХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НИЗКИЙ СПИН–ВЫСОКИЙ СПИН В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ, СОДЕРЖАЩИХ ДВУХВАЛЕНТНЫЕ ИОНЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 3 октября 2016 года

*Проведено системное исследование основополагающих принципов природы механизма локальной спиновой поляризации (упорядочения) в электронных оболочках спин-активных двухвалентных ионов металлов группы железа и связанных с ним термических превращений низкий спин (НС)–высокий спин (ВС) в комплексных металлокоординационных спин-кроссоверных (СК) системах с макроскопической и квантовомеханической точки зрения. Объяснено, почему на механизм таких переходов существенно влияют фононы. Обосновано, что проблема качественного описания электронной и спиновой плотности в незаполненной 3d-оболочке двухвалентного иона металла группы железа, помещенного в матрицу, – это комплексная задача, учитывающая взаимообусловленные внешние (лигандное поле, фононы и т.д.) и внутренние (основные электронные состояния) факторы. Подчеркнуто, что природа спинового кроссовера в сложных комплексных металлокоординационных системах во многом обусловлена связью микро- и макроскопики.*

**Ключевые слова:** локальная спиновая поляризация, фазовые превращения, комплексные соединения, кристаллическое поле, фононы, двухвалентные ионы переходных металлов группы железа, основные валентные 3d-электроны, электронная оболочка

### Введение

Внимание исследователей всегда привлекала природа образования и устойчивости спиновых состояний НС и ВС, наблюдаемых в комплексных координационных СК-соединениях, содержащих ионы группы железа, которые способны под воздействием таких внешних факторов, как лигандное окружение, температура, давление, световое облучение, изменять свое спиновое состояние [1–7].

Интерес специалистов к природе спинового кроссовера обусловлен прежде всего особенностями спиновых превращений [1,2,4]. Повышенное внимание привлекает также гистерезис, петля и ветви которого в некоторых случаях обнаруживают нетипичный для данного явления характер [1].

С фундаментальной точки зрения представляет интерес возможность изучения квантовомеханических принципов образования и существования устойчивых спиновых состояний, а с практической – применение подобных комплексных систем

для создания быстродействующих счетных устройств. Кроме этого, есть перспектива использования данного эффекта в дисплейной технике.

Неослабевающее внимание к СК-системам подобного типа обусловлено фундаментальной природой локального спинового упорядочения электронов в оболочке спин-активного иона металла, помещенного в матрицу. Считается, что спиновая поляризация [3] (понимаемая как спиновое упорядочение или спиновое распределение [1,2,4,5]) определяется прежде всего локальными квантовомеханическими свойствами не полностью заполненной  $3d$ -оболочки [1–5]. В то же время полагают, что искомая поляризация является следствием изменения спинового состояния электронов только внешней  $3d$ -оболочки, подверженной возмущению в основном внешними, отмеченными выше факторами.

Авторы предлагают посмотреть на проблему природы сложных СК-систем несколько шире, основываясь на комплексной точке зрения, включающей в себя квантовомеханические принципы и макроскопические положения упругого континуума.

### **1. Некоторые основополагающие факторы, влияющие на механизм спинового кроссовера в комплексных металлокоординационных системах**

Существует обширный экспериментальный материал, способствовавший появлению большого числа теоретических работ, в которых делались попытки объяснить свойства спин-переходных (СП) систем с квантовых и макроскопических позиций. Несмотря на это отсутствует вполне вразумительное и полновесное объяснение природы возникновения локальных спиновых состояний, а тем более комплексного механизма спиновых превращений в металлокоординационных системах. Описание сопутствующих явлений до сих пор не является исчерпывающим, если не сказать большего [1–5]. По нашему мнению, подобное положение вещей объясняется влиянием некоторых существенных факторов.

На основе материалов [1–5] нам представляется, что к особенностям большей части комплексных металлоорганических СП-соединений с центрами ионов группы железа (сюда необходимо причислить и высокомолекулярные металлоорганические соединения, включая супрамолекулярные биологические соединения – гемоглобин, миоглобин и подобные им [5–7]) следует относиться как к аномальным свойствам вещества, поскольку они обладают характерными чертами твердого, жидкого и даже газообразного состояний. Их изучение требует более тщательного анализа, поскольку они не вписываются в «прокрустово ложе» традиционных объяснений. Специфика особенностей обусловлена, по нашему мнению, глубокой корреляционной связью локальных квантовомеханических взаимодействий с макроскопикой, и эта кооперативная связь носит комплексный характер.

Подобное коллективное поведение в первую очередь демонстрируют термодинамические характеристики вещества, а именно: теплоемкость, энтропия, термодинамические потенциалы [8–15]. Термодинамические и магнитоупругие особенности СП-соединений позволили авторам отнести их к критическим превращениям [8,9,12,13,15], которые отличаются от классических фазовых превращений

особым поведением соответствующих параметров. Это наглядно демонстрируется графиками термической зависимости энтропии, энтальпии, теплоемкости, так называемого детерминанта устойчивости [8,9,12–15].

Термическая зависимость теплоемкости как отражение калорических свойств вещества характеризует особенности присутствующих в нем взаимодействий. При строгом разделении электронной и ядерной подсистем (т.е. в адиабатическом приближении) вклад в общую теплоемкость соответствующих степеней свободы будет аддитивным. При этом если в теплоемкости превалируют электронные переходы, то ее температурная зависимость тяготеет к соответствующей колоколообразной форме (зависящей от числа уровней), напоминая, в определенной мере, лоренцевский тип [25,26]. Так, в рамках двухуровневой модели, когда молекула обладает лишь основным и возбужденным уровнями, которые характеризуются энергиями  $\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_1$  и статистическим весом  $g_0$ ,  $g_1$ , электронную удельную теплоемкость системы согласно статистической механике можно определить по формуле

$$C_V^{\text{el}} / R = x^2 \frac{(g_1 / g_0) e^{-x}}{(1 + (g_1 / g_0) e^{-x})^2} = x^2 \frac{1}{(1 + (g_1 / g_0) e^{-x})(1 + (g_0 / g_1) e^x)},$$

где  $x = \frac{T_c^{\text{el}}}{T} = \frac{\hbar \omega^{\text{el}}}{k_B T} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{k_B T}$ ,  $T_c^{\text{el}}$  – электронная характеристическая температура.

Данная зависимость  $C_V^{\text{el}}(T)$ , отраженная на рис. 1 при  $g_0 = g_1 = 1$ , объясняет основные особенности электронной подсистемы простых и отчасти сложных молекулярных соединений.

Заметим, что электронный газ в металлах дает линейную зависимость [24–28].

Колебания простой кристаллической решетки, рассматриваемые как фононный газ [24], хорошо описываются приближением Дебая [24–27], выходя на насыщение при  $T \rightarrow \infty$  (закон Дюлонга–Пти). Во всей области изменения температуры удельная теплоемкость фононов в приближении Дебая может быть определена по формуле

$$C_{V(D)}^{\text{vib}} / 3R = 4D(x_D) - \frac{3x_D}{e^{x_D} - 1}.$$

Здесь  $R$  – газовая постоянная;  $D(x_D) = \frac{3}{x_D^3} \int_0^{x_D} \frac{y^3 dy}{e^y - 1}$  – функция Дебая, где

$x_D = T_D / T$ ,  $T_D = \frac{\hbar \omega_{\text{max}}}{k_B} = \frac{\hbar u_0}{k_B} \left( \frac{6\pi^2}{\Omega_0} \right)^{1/3}$  – температура Дебая (фононная характеристическая температура),  $u_0 = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{1}{u_{\parallel}^3} + \frac{2}{u_{\perp}^3} \right) \right]^{-1/3}$  – средняя скорость звука, вы-

раженная через продольную и поперечную составляющие,  $\Omega_0 = V/N$  – объем элементарной ячейки кристалла.

Если положить  $\Omega_0 = a^3$  ( $a$  – постоянная решетки) и определить некоторую длину волны  $\lambda = u_0 / \nu$ , то по порядку величины максимальной частоте  $\omega_{\max}$  (частоте обрезания дебаевского спектра) соответствует минимальная длина волны  $\lambda_{\min} \sim a$ . Тогда величина  $T_D \sim \frac{\hbar u_0}{k_B a} \sim (10^2 - 10^3)$  К. Вообще говоря,  $T_D$  зависит от температуры, что связано с конкретными свойствами кристаллической решетки, в частности с ангармонизмом. В простейшем приближении принимается  $T_D = \text{const}$ .

Максимальную частоту  $\omega_{\max}$  определяют из условия, чтобы полное число нормальных колебаний было равно числу степеней свободы твердого тела:

$$\int_0^{\omega_{\max}} g_D(\omega) d\omega = 3N,$$

где  $N$  – число атомов,  $g_D(\omega)$  – дисперсионная кривая ( $g_D(\omega)d\omega$  – число колебаний в интервале частот  $(\omega; \omega + d\omega)$ ). Для акустических волн

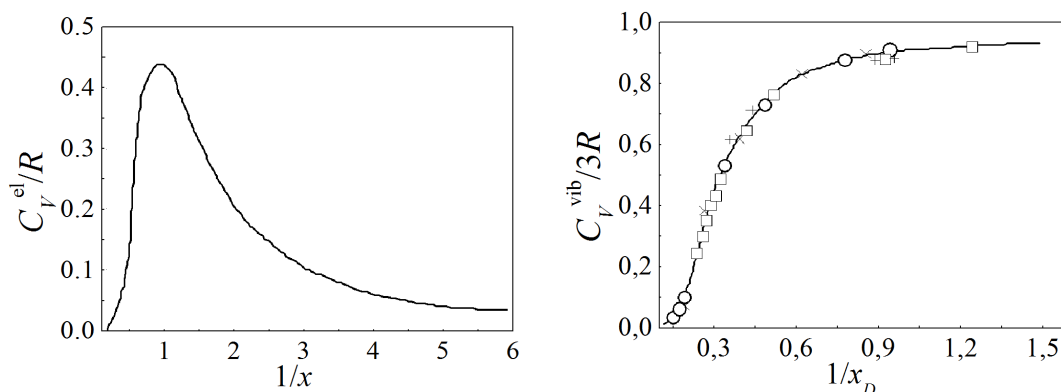
$$g_D(\omega) = g_{\parallel}(\omega) + g_{\perp}(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2 u_0^3} \omega^2.$$

На рис. 2 приведена зависимость  $C_{V(D)}^{\text{vib}}(T)$  кубического кристалла в приближении Дебая.

Отметим, что при  $T \rightarrow 0$  все составляющие теплоемкости ( $C_V^{\text{el}}$ ,  $C_V^{\text{vib}}$ , см. рис. 1, 2) стремятся к нулю. В частности, для фононов имеет место зависимость  $C_V \sim T^3$  [25–27].

Когда аддитивность вкладов в общую теплоемкость нарушается, мы наблюдаем «смешивание» (взаимодействие) электронных и фононных степеней свободы. Такое перемешивание существенно отражается на функциональной зависимости удельной теплоемкости вещества от температуры. Как известно [24–26], описание колебаний кристаллической решетки в гармоническом приближении (т.е. отсутствие какого-либо ангармонизма) не приводит к эффекту расширения за счет температуры. Температурный фактор связан с ангармонизмом. Частоты фононов зависят от объема и температуры. На это указывают уравнение Ми–Грюнайзена, соотношения Грюнайзена и вводимый для изотропной и однородной сред постоянный коэффициент – параметр Грюнайзена, который в действительности зависит от температуры и, более того, может зависеть от ветвей колебаний [24–26]. В частности, в простейшем варианте континуума зависимость теплоемкости фононов при постоянном давлении от температуры выражается простой формулой

$$C_P^{\text{vib}} = C_V^{\text{vib}}(T) (1 + T \gamma_g(T) \alpha_P(T)).$$



**Рис. 1.** Функциональная теоретическая зависимость  $C_V^{\text{el}}/R$  от аргумента  $(1/x) = T/T_c^{\text{el}}$  («электронная» характеристическая температура  $T_c^{\text{el}} = \frac{\Delta\varepsilon}{k_B} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{k_B} = \frac{\hbar\omega_c^{\text{el}}}{k_B}$ ) двухуровневой молекулярной системы, когда статистические веса основного  $\varepsilon_0$  и возбужденного  $\varepsilon_1$  уровней равны:  $g_0 = g_1 = 1$  [25–28]

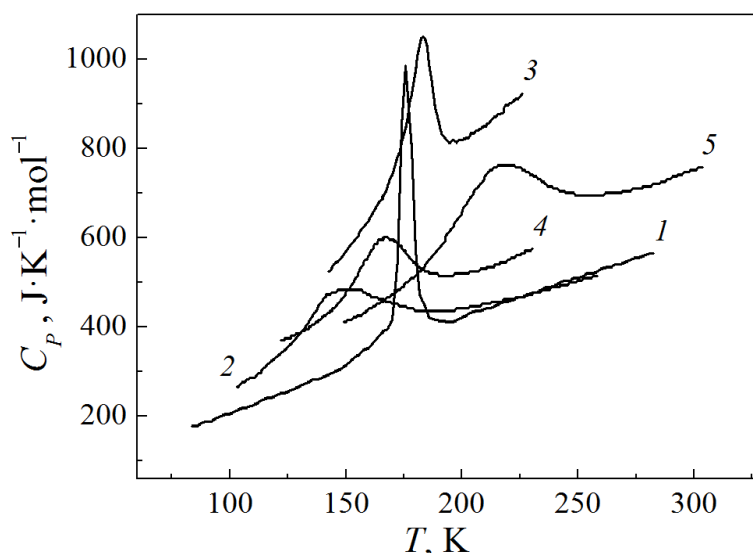
**Рис. 2.** Теоретическая зависимость  $C_V^{\text{vib}}/3R$  от параметра  $(1/x_D) = T/T_D$  в представлении Дебая при некоторых средних температурах Дебая для каждого приведенного вещества (Al, Ca, Ag, Pb) [25,27,28] (непрерывная кривая). Соответствующие им символы ( $\times$ ,  $\circ$ ,  $\square$ ,  $+$ ) – экспериментальные значения. Теоретическая кривая также удовлетворяет экспериментальным значениям для простых веществ (Zn, I, Cd, Na и др.) и для более сложных молекулярных соединений (KBr, KCl, CaF<sub>2</sub>, FeS<sub>2</sub> и др.) [25–28]

При этом традиционный подход [24–26] рассматривает (в нулевом приближении) параметр Грюнрайзена  $\gamma_g$  и коэффициент теплового расширения  $\alpha_P$ , характеризующие ангармонизм кристалла, как постоянные величины, не зависящие от температуры.

Таким образом, электронную теплоемкость простых соединений (например, двухатомного газа) можно описать двухуровневой моделью, в рамках которой теплоемкость будет иметь колоколообразную форму температурной зависимости, имеющей максимум при определенной температуре [25,26]. Эта зависимость характеризуется несимметричными «крыльями», стремящимися к нулю при  $T \rightarrow 0$  и  $T \rightarrow \infty$  (на «границах» области изменения температуры). Газ фононов в бинарных кристаллах можно описать дебаевским приближением – монотонной кривой, обращающейся в нуль при  $T \rightarrow 0$  и выходящей на насыщение при  $T \rightarrow \infty$ . Легко сообразить, что результирующая кривая полной теплоемкости будет зависеть от вклада как электронной, так и фононной подсистем. В сложных системах именно перемешивание степеней свободы приводит к своеобразию фазовых превращений, например, типа  $\text{НС} \leftrightarrow \text{ВС}$ . Это мы и наблюдаем для исследуемых металлокоординационных комплексных СП-соединений (рис. 3). В результате такие фазовые превращения не отвечают стандартным представлениям о фазовых переходах

1-го и 2-го рода, а характеризуются как фазовые превращения заkritического типа [8,9,12,13,15,16].

Эксперимент по калориметрии для сложных комплексных СК-систем (рис. 3) и теория для простых соединений (см. рис. 1, 2) показывают, что применение двухуровневой модели для комплексных СП-соединений [12] с учетом локального комплексного ангармонизма [16] дает, по-видимому, вполне удовлетворительные результаты. Длинноволновые колебания самой решетки (в приближении Дебая или Эйнштейна) [24–28] сложного СП-кристалла, элементарная ячейка которого содержит десятки атомов, влияют, по мнению авторов, как малое возмущение на



**Рис. 3.** Экспериментальная зависимость  $C_p(T)$  ряда железокоординированных комплексных соединений с температурно-индуцированным спиновым переходом  $HS \leftrightarrow BS$ : 1 –  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ , где phen = 1.10 – phenanthroline, предполагается существование малого гистерезиса [45,46]; 2 –  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3(\text{Cl}_2\cdot\text{CH}_3\text{OH})]$ , где 2-pic = 2 – aminomethylpyridine); 3 –  $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3] \cdot \text{A}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , где hyptrz = 4-(3' – hydroxypropyl) – 1,2,4-triazole, A = 4-chlorobenzenesulfonate), 1D-полимер с небольшим гистерезисом [47]; 4, 5 –  $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCX})_2]$ , где X – соответственно S (4) и Se (5), abpt = 4-amino-3,5-bis (pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole [48]

локальную электронную и ядерную подсистемы (на молекулу-комплекс). В то же время результаты эксперимента (рис. 3, зависимости 4, 5) свидетельствуют, что влияние на локальные свойства системы некоторых внешних, казалось бы, «однотипных» факторов не является малым. Например, несмотря на то, что СК-системы (см. подрисуючную подпись к рис. 3, зависимости 4, 5) отличаются лишь элементами S и Se, их калориметрия разнится существенно. Хотя профиль кривой теплоемкости изменяется мало, положения экстремумов отличаются значительно. Электронная конфигурация химических элементов  $^{16}\text{S} = [\text{Ne}]3s^23p^4$  и  $^{34}\text{Se} = [\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$  (где  $^{18}\text{Ar} = [\text{Ne}]2s^22p^6$  и  $^{10}\text{Ne} = [\text{He}]2s^22p^6$ ) дает представление о том, во-первых, насколько изменяется масса лигандного довеска (она влияет на фононы), во-вторых, насколько их электронная поляризация может ока-

зывать полевое воздействие на локальную электронную подсистему спин-активного иона металла. Это в конечном итоге отражается на зависимости теплоемкости  $C_p(T)$  (рис. 3).

Данный пример демонстрирует тесную связь внутренних факторов (см. ниже), определяющих механизм локального электронно-спинового распределения в оболочке спин-активного иона координированного металла, с внешними (даже не первого порядка). Очевидно, и другие силы дальнего действия (например, электронная поляризация среды) могут оказывать определенное влияние на координированный спин-активный ион металла.

Таким образом, для сложных высокомолекулярных соединений, к которым относятся и изучаемые СП-системы, наблюдается отклонение зависимости  $C_p(T)$  от типичной как для электронной подсистемы (зависимости лоренцевского типа), так и для фононного газа. В результате зависимость имеет вид несимметричной кривой гауссовского типа (рис. 3). Ветви этой кривой характеризуются своей кривизной и наличием своих точек перегиба, между которыми находится самая активная флуктуирующая область динамического состояния переходов  $HC \leftrightarrow BC$ . Наиболее устойчивого динамического равновесия система достигает в точке максимума кривой. При  $T \rightarrow 0$  и  $T \rightarrow \infty$  система находится в относительно устойчивых статических соответственно  $HC$ - и  $BC$ -состояниях. Резюмируя, можно сформулировать, что наиболее устойчивое динамическое равновесное состояние СП-системы в закритической области в определенной мере соответствует конгломерату постоянно сменяющих друг друга спиновых фаз, тогда как на границах температурного интервала наблюдаются относительно устойчивые (почти статические) состояния – преимущественно либо  $HC$ , либо  $BC$  [8,9,12–16].

Температура перемешивает степени свободы СП-системы, и поэтому возникают нетипичные для переходов 1-го и 2-го рода состояния, которые авторы относят к закритическим [8,9,12,13,15,16]. Гистерезис в подобных соединениях определяется также особенностями взаимодействия электронной и фононной подсистем [1,2]. Следовательно, авторы, предполагая особую роль фононов в СК-системах при формировании локальных спиновых состояний (в частности, СП), выделяют исключительный статус деформационно-динамических свойств супрамолекул, представляющих собой расширенные кластеры. Так, в [16] продемонстрировано, что особенности электронной оболочки спин-активного иона металла, помещенного в лигандное окружение (первая координационная сфера), посредством комплексного ангармонизма непосредственно связаны с деформационными и динамическими свойствами основного структурного элемента СП-системы – металлокоординационной молекулы-комплекса. В работе [16] подчеркнуто, что доминирующую роль в изменении удельного объема СП-соединения играет линейная составляющая локального комплексного ангармонизма, которая, по мнению авторов, должна быть связана с локальным спиновым состоянием централизованного спин-активного иона металла. Она же (соответствуя определенному спиновому состоянию) в первую очередь обуславливает механизм силового воздействия электронной подсистемы иона металла на деформационное состояние лигандного

каркаса. Понятно, что локальные колебания октаэдра задаются гармонической и собственно ангармонической частями адиабатического потенциала комплекса. При этом последняя, наряду с вышеуказанной линейной составляющей ангармонизма, также изменяет локальный объем.

Отметим, что локальная спиновая поляризация координированного центра сложной комплексной СП-системы обусловлена электронно-спиновыми изменениями всей оболочки иона металла (остов и внешняя подоболочка  $d$ -орбиталей) и связана с обменными и коррелирующими эффектами в ней. Электронные оболочки в НС- и ВС-состояниях имеют отличающиеся друг от друга эффективные размеры. Поэтому магнитоупругие свойства СП-систем связаны, с одной стороны, с природой изменения эффективного объема электронного облака спин-активного иона в матрице, с другой – с изменением объема лигандного каркаса (последнее зависит от длин связей металл–лиганд).

В целом, как отмечено в [16], все внутренние и внешние факторы, влияющие на изменение объемных характеристик СП-соединений, не являются независимыми. В частности, такое соответствие демонстрируют комплексный ангармонизм [16] и термодинамические свойства [12–16]. Примером могут служить магнито-механические свойства СП-соединений, обусловленные сугубо кооперативным характером взаимодействий в СК-системах, что подтверждается термическими зависимостями теплоемкостей (рис. 3).

По мнению авторов [16], включение в механизм образования и изменения локальных спиновых состояний (НС и ВС) в СП-соединениях локальной фононной подсистемы, учитывающей комплексный ангармонизм, является необходимым, поскольку фононы в целом непосредственно связаны с природой электронно-спиновой поляризации всей оболочки комплексного иона металла, понимаемой как электронное (зарядовое) и спиновое распределение по орбиталям [3].

Само моделирование [16] позволяет в определенном смысле провести параллели с основами модели динамики решетки бинарных кристаллов с деформируемыми электронными оболочками [17]. Обе модели оперируют электронными и ядерными переменными. В [17] полагается, что смещения (колебания) координат ядер индуцируют локальные электронные поляризационные свойства структурных элементов бинарных кристаллов. Теория хорошо работает для простых соединений, элементарная кристаллическая ячейка которых содержит 1–3 структурных элемента [18–20]. Отметим, что в [17–20] спиновые свойства фигурируют неявно.

В [16] электронно-спиновые свойства также присутствуют в неявной форме – через квантовомеханические матричные элементы, определяющие соответствующие механические параметры смешанной системы молекулы-комплекса.

Для полного представления о важности предлагаемых в [16] положений имеет смысл отметить как общности, так и различия в подходах. Модель динамики решетки [17–23] опирается на гармоническое приближение и адиабатический принцип. При этом в трансформированном адиабатическом потенциале тем не менее фигурируют перекрестные члены, связывающие смещения атомов/ионов и дипольные (квадрупольные) электронные моменты, возникающие как деформация



электронных оболочек вследствие колебаний ядер. Электронная поляризация (деформация электронных оболочек дипольного или квадрупольного типа) в модели [17–23] возникает как следствие действия короткодействующих обменно-дипольных сил, описываемых посредством смешанных матричных элементов. Основопологающим положением модели, описывающей динамику решетки бинарных кристаллов с учетом деформации электронных оболочек структурных элементов кристалла, является введение в динамику решетки короткодействующих обменно-дипольных (квадрупольных) сил, связывающих два соседних узла решетки. Квазиклассический подход [17–23] позволяет с комплексных позиций взглянуть на динамику решетки простых кубических кристаллов, расширив число динамических переменных теории. При этом качественно учитываются электронно-поляризационные свойства кристалла локально и в целом (дальнодействие), что позволяет адекватно физическим представлениям описать акустические и оптические колебания исследуемых кристаллов и свойства, связанные с ними.

С чисто математических позиций в [17–20] переход от квантовомеханического описания к квазиклассическому (при построении соответствующей квадратичной формы адиабатического потенциала) совершается на основе методологии неопределенных множителей Лагранжа, что соответствует переходу от абсолютного минимума потенциала к условному. При этом с необходимостью вводятся дополнительные динамические переменные, обусловленные локальными поляризационными свойствами (в смысле перераспределения электронной плотности, рассматриваемой как деформация электронных оболочек дипольного или квадрупольного типа, возникающая вследствие колебаний ядерной подсистемы) атомов/ионов кристалла.

Модельные представления [16] несколько иные. Акцент делается на связи спиновой поляризации с упругими свойствами молекулы-комплекса (полносимметричная деформация и колебания октаэдра). Очевидно, что спиновое распределение в оболочке спин-активного иона СП-соединения связано и с перераспределением в ней электронной плотности. В [16] связывание электрон-фоонных степеней свободы происходит посредством усреднения по ансамблю, а не через смешанный матричный элемент (который в [17–20] с квантовомеханических позиций связывает не просто одноэлектронные состояния – основные и возбужденные – соседей, а состояния электронов с однонаправленными спинами, т.е. связывание осуществляется через обмен).

В то же время в модели [16] включение линейного слагаемого в адиабатический потенциал означает возможность описать влияние неких сил (обусловленных присутствием в молекуле-комплексе спин-активного иона) на лигандное окружение посредством давления, возникающего вследствие спиновой и электронной трансформаций всей оболочки иона. Эти силы вследствие изменения эффективных размеров оболочки при спиновом упорядочении механически воздействуют на лигандный «каркас» и влияют на его динамику. Последнее согласно [16] может происходить только в сочетании с собственным ангармонизмом, связанным с отклонением колебаний от гармонического закона в направлении высших степеней.

В [16] на микроуровне подтверждено макроскопическое положение о неразрывной связи всех (отличных от второй) степеней разложения потенциала по степеням смещений. Это подтверждается соотношением Грюнайзена, которое связывает коэффициент Грюнайзена и термический коэффициент расширения в простейшем изотропном варианте описания упругих свойств среды [24]. На самом деле уже в кубическом кристалле в силу анизотропии распространения акустических волн в длинноволновом приближении (сплошная среда) должно присутствовать два коэффициента Грюнайзена [24], а при более детальном подходе их количество обусловлено числом ветвей колебаний в кристалле [27].

По мнению авторов [16], в координированном комплексе СП-системы имеют место внутренние силы, определяющие характерное внутреннее давление. Оно обусловлено структурными особенностями как оболочки координированного иона (ее размерами в НС- и ВС-состояниях), так и лигандным окружением первой координационной сферы. Упомянутые силы задаются перераспределением электронной и спиновой плотности оболочки указанного иона металла. Эти силы взаимозависимы и связаны с состоянием лигандного окружения. Данная самосогласованность может быть и непосредственной (короткодействующие силы), и опосредованной (дальнодействующие силы взаимодействия оболочки с дальним лигандным окружением).

В отличие от [17–23] в [16] обменные силы более локальны, поскольку они обусловлены спиновым обменом в оболочке спин-активного иона. В то же время, выходя за рамки теории кристаллического поля, обменное взаимодействие можно распространить и на ближайшее лигандное окружение. Именно в этом случае, когда учитывается неортогональность одноэлектронных волновых функций спин-активного иона металла и его ближайшего лигандного окружения, мы приходим к формулировке модели Толпыго, но уже для кристаллов с более сложной элементарной ячейкой (например, перовскитоподобной) [29].

В свете вышеизложенного авторы полагают, что задача более корректного описания ВС- и НС-состояний в СП-системах должна решаться на основе понимания того, что локальная электронная и спиновая поляризация (обмен плюс корреляция) полной оболочки спин-активного иона металла будет обусловлена электронными взаимодействиями как в самой оболочке, так и за ее пределами.

Чтобы осознать необходимость более углубленного комплексного подхода к изучению особенностей СП-систем, целесообразно обратиться сначала к уже известным методам их описания. Традиционная методология опирается прежде всего на строение внешней  $3d$ -оболочки спин-активного иона металла и геометрию ближайшего лигандного окружения, которое часто рассматривается в приближении кристаллического поля, что наглядно продемонстрировано в [4,30].

В [30] представлена концепция вибронных взаимодействий в молекулярных системах. Вибронное смешивание (псевдоэффект Яна–Теллера) основного электронного состояния с возбужденным (вибронный ангармонизм) определяется величиной недиагональных линейных вибронных констант и разностью между энергетическими уровнями (адиабатическими потенциалами). Такое смешивание

вносит согласно [30] основной вклад в ангармонизм движения ядер, определяя динамическую неустойчивость молекулярных систем.

Во всех моделях [16,17–23,30] рассматривается, по сути, взаимодействие двух электронных уровней. Теория и эксперимент показывают плодотворность данного представления.

Знаковым при описании электронно-фононной связи в моделях [16,17–23,30] является адиабатическое приближение. При этом в модели динамики решетки бинарных кристаллов с деформированными атомами [17–23] парное короткодействующее описывается через связь основного и возбужденного электронных уровней, локализованных на ближайших атомах. Согласно квазипредставлению [17–23] возникает так называемое обменно-дипольное взаимодействие, связывающее фононную подсистему с электронной через поляризацию последней, возникающей в результате колебаний невозбужденных атомов. В монографиях [30] показано, как основной и возбужденный уровни сложной молекулы взаимодействуют посредством ангармонизма (так называемая вибронная связь). В [16] на основе двухуровневой модели при статистическом подходе рассматривается механизм смешивания электронной и ядерной подсистем посредством комплексного ангармонизма.

Подчеркнем, что весьма существенной в моделях [16,17–23] является также природа связи электронной и ядерной подсистем, вытекающей из обменного взаимодействия электронов. Однако в [17–23] это взаимодействие межузельное (между электронами соседних атомов), тогда как в [16] подразумевается сугубо локальная обменная связь между электронами остова и незаполненной внешней  $3d$ -оболочки спин-активного иона металла.

Учитываемые факторы, возмущающие электроны  $3d$ -оболочки, обычно рассматриваются как внешние. Авторы же предлагают расширить объект изучения до внутренних оболочек (не пренебрегая в перспективе и структурой ядра). К такому выводу нас подводят многие эксперименты и, в частности, факты совпадения изменения удельного объема СП-систем при нагревании и в результате низкотемпературного режима LIESST [1]. Изменения длин связей металл–лиганд в обоих этих случаях весьма значительны и составляют в среднем  $\sim 0.2 \text{ \AA}$  [1,2]. Соответствие порядка изменения удельного объема СП-систем в условиях разных температурных режимов говорит о тесной связи инерционной (решетка) и безынерционной (электроны) подсистем, чем косвенно подтверждается важность магнитоупругих взаимодействий в исследуемых соединениях. Именно это, по мнению авторов, указывает на тесную связь электронной и фононной подсистем, в частности электронов внутренних оболочек и валентных  $d$ -орбитальных состояний. На это же указывают эффекты, обусловленные тонким и сверхтонким взаимодействиями [3,31–35], которые влияют на механические свойства СП-систем.

Широко известна связь механических (изменение постоянной решетки) и упругих свойств металлов с незаполненной  $3d$ -оболочкой с их магнитными особенностями [31–38]. Магнитоупругие свойства этой группы чисто металлических соединений наиболее отчетливо проявляются у ферромагнетиков Fe, Co, Ni. Более всего магнитоупругие особенности характерны для высокомолекулярных ком-

плексных СП-систем (включая металлоорганические, в том числе гемоглобин [3–7]) с координационными центрами, представленными ионами металлов группы железа, среди которых можно выделить  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ .

Считается, что на магнитное поведение координированных атомов/ионов влияет прежде всего внешнее окружение, воздействующее на  $3d$ -оболочку. Оказывается, что наилучшее совпадение теории и эксперимента для большей части центрированных ионов достигается, если основываться на «замораживании» орбитального момента (полностью или частично, как у соединений с  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ), когда весь (или почти весь) магнетизм обусловлен лишь спинами электронов  $3d$ -оболочки [4,33]. Определенную роль в «размораживании» можно приписать спин-орбитальному взаимодействию, которое работает в случае центрального поля. В то же время известно, что уменьшению роли спин-орбитальной связи [30] способствуют: эффект Яна–Теллера; ковалентные  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи; структурное искажение комплексов, когда углы между связями комплексного иона металла и ближайшего окружения, а также длины связей металл–лиганд различны (в реальности октаэдрические комплексы – это псевдооктаэдры [1,2]). Неидеальная геометрия реальных комплексов значительно снижает привлекательность и эффективность простой теории кристаллического поля [1,2,4,30].

По нашему мнению, само понятие «окружения», влияющего на электронно-спиновое состояние электронов в валентной  $3d$ -оболочке, следует уточнить и разделить – выделить внешние(лигандное окружение и т.д.) и внутренние (остов) факторы.

Еще раз заметим, что внутренними источниками, влияющими на состояние электронов  $3d$ -оболочки, являются состояния остова и ядра. Для качественного обоснования достаточно обратиться к эффектам сверхтонкого взаимодействия, которые в полной мере проявляют себя в ионах переходных металлов группы железа [3,31–35]. Мы считаем, что истоки природы механизма локального магнетизма атомов/ионов с незаполненной  $3d$ -оболочкой, помещенных в матрицу, следует искать в сугубо комплексной природе квантовомеханических взаимодействий, наблюдаемых между электронами всей электронной оболочки переходного атома/иона металла. По нашему мнению, искусственное разделение оболочки на остов и внешние  $3d$ -электронные состояния не является состоятельным. Целесообразно также отметить особую роль состояния ядра.

Внешнее окружение спин-активного иона металла всегда считалось основным возмущающим фактором, влияющим на спиновое упорядочение прежде всего в незаполненной  $3d$ -оболочке [1,2,4]. Регулирующими внешними факторами выступают температура, давление и электромагнитное поле. Динамическое поведение молекул-комплексов и решетки в высокомолекулярных СП-системах (фононы) есть своего рода дополнительный возмущающий и корректирующий фактор, влияющий на электронную и спиновую поляризацию оболочки в целом путем перемешивания инерционных и безынерционных степеней свободы системы. Отражением этого являются непрерывность и плавность фазовых термических пре-

вращений, подтверждающие положение о сугубо кооперативном характере микро- и макросистемы (см. рис. 3).

В свете вышеизложенного тезис авторов о сугубо флуктуационном характере термических фазовых переходов  $НС \leftrightarrow ВС$ , наблюдаемых в большинстве высокомолекулярных металлокоординационных комплексных соединений с ионами группы железа, называемых закритическими [8,9,12,13,15], имеет под собой вполне логичное квантовомеханическое обоснование.

## **2. Квантовомеханические основы локальной природы механизма спиновой поляризации и спинового кроссовера $НС \leftrightarrow ВС$ в комплексных металлокоординационных системах**

Магнитные, электрические и другие свойства как моновариантных (металлы) и бивариантных (металлооксиды) систем, сплавов металлов группы железа, так и высокомолекулярных металлокоординационных комплексных соединений, содержащих двухвалентные ионы металлов группы железа, обусловлены, как считается, прежде всего электронным строением и электронно-спиновым состоянием незаполненной внешней оболочки. Традиционно среди таких соединений выделяют проявляющие ферромагнитные свойства железо, кобальт и никель как наиболее перспективные для использования в технике. Не менее интересными являются хром и марганец, которые ведут себя как антиферромагнетики. Антиферромагнитны также и сплавы переходных металлов. Обычно магнитные свойства веществ, содержащих атомы/ионы группы железа, связывают с  $d$ -электронами. В то же время накопленный экспериментальный и теоретический материал позволяет взглянуть на данную проблему с более фундаментальных позиций. С этой целью кратко коснемся таких модельных построений, как зонная теория [3,35], теория функционала электронной плотности [39], методология Хартри–Фока и ее модификации [3,39,40], эксперименты по сверхтонкому взаимодействию [31–33], теория кристаллического поля и ее модификации [4,7,30], многоэлектронная теория атомов и молекул Синаноглу [41].

При рассмотрении свойств металлов существуют две крайние позиции [34–37], которые основаны на идеях сильной и слабой связей. Обе они представляют интерес в определенных ситуациях. В одних случаях при описании  $d$ -электронов применяется зонное приближение [3,35], в других – более реальной является модель  $d$ -электронов, локализованных на атомных узлах [3,37]. Но в любом случае при существовании слабой или сильной связи (металлы, ионные кристаллы) некоторые исследователи сходятся в одном: свойства соединений нельзя полностью объяснить без привлечения основных состояний [37].

Полезно обратить внимание на методологию псевдопотенциала Филиппса–Клеймана [42], содержащую в своей сути эффект ортогонализации состояний валентных электронов к состояниям основных, что приводит к появлению в потенциальной энергии соответствующих членов отталкивания. Этим способом обычно подтверждается положение об изменении волновых функций свободных атомов при образовании из них кристаллической структуры [43,44]. В результате распре-

деление заряда валентных электронов в твердом теле (металл, ионный кристалл) по сравнению со свободными атомами/ионами (газ) сильно изменяется. В принципе следует искать «золотую середину», при которой любая трансформация внешних электронных состояний должна быть автоматически связана с состояниями остовных электронов.

Основываясь на теории кристаллического поля, многие авторы, исследующие  $3d$ -металлы, делали попытки разделить электроны всей оболочки на две группы: валентные, к которым относили  $3d^n$ -электроны, и остовные. В концепции кристаллического поля электрическое поле кубической симметрии (которое всегда присутствует в кристаллах с любым типом химической связи) расщепляет пятикратно вырожденные  $d$ -уровни свободного атома на пятикратно вырожденную систему с функциями, обладающими симметрией  $x^2-y^2$ ,  $yz$ ,  $zx$  (обозначаемую обычно как  $t_{2g}$ ), и двукратно вырожденную систему  $e_g$ , функции которой имеют симметрию  $x^2-y^2$  и  $3z^2-r^2$ . При аппроксимации кристаллической решетки металла положительными точечными зарядами, которые экранируются однородным распределением отрицательного заряда, получим, что в ОЦК- и ГЦК-решетках компоненты кристаллического поля кубической симметрии стремятся понизить энергию состояний типа  $t_{2g}$  и повысить энергию состояний типа  $e_g$ . В приближении почти свободных электронов порядок расположения расщепленных энергетических уровней изменяется [35]. Таким образом, приближения сильной и слабой связей приводят к различным зонным картинам.

Если использовать модифицированную концепцию сильной связи (вместо комбинаций атомных функций применять функции, ортогонализированные по отношению к соседям), то результаты расчетов получаются вполне разумными, приближенными к реальности [34,35,37]. Результаты зонной теории также становятся еще более реалистичными при ортогонализации валентных  $3d^n$ -функций к остовным состояниям и учете обменных взаимодействий как между валентными  $3d$ -электронами и  $ns$ -электронами остова, так и между самими  $d$ -электронами [3,35,37]. Это указывает на важность остовных состояний для описания металлического состояния  $3d$ -элементов.

Если рассматривать двухвалентные ионы металлов группы железа в СП-системах, помещенные в поле кубической симметрии (например, октаэдр), то здесь еще в большей степени проявляются особенности расщепленных состояний ( $t_{2g}$  и  $e_g$ ) [4,30,37]. При этом точечное приближение, диктуемое теорией кристаллического поля, приводит к магнитным моментам координированных ионов, которые незначительно отличаются от моментов, определенных только локальным спиновым упорядочением. Приходится модернизировать теорию путем введения чисто орбитального вклада (обычно орбитальные моменты при идеальной кубической симметрии считаются «замороженными») и спин-орбитальной связи [4,33]. В реальности же мы имеем дело с псевдокубической симметрией. Поэтому из положения выходят путем модификации теории кристаллического поля, изменяя параметры Рака [4] таким образом, чтобы их значения соответствовали экспе-

рименту с газом (без модификации они отличаются на 10–30%). На самом деле модификация, по нашему мнению, должна состоять в ортогонализации  $d$ -состояний остовным, что можно сделать, например, применяя метод псевдопотенциала.

Если сравнивать эффективный магнитный момент атома железа в металлическом состоянии ( $\sim 2.2\mu_B$ ) [37] с аналогичной величиной для  $Fe^{2+}$ , находящегося в октаэдрическом окружении комплексного соединения ( $5.1\text{--}5.7\mu_B$ ) [4,33], то становится очевидным, что «каналы», формирующие магнитное состояние атома/иона в матрице и определяемые внутренними и внешними факторами, различны. Они обусловлены особенностью химической связи.

В частности, измерения эффекта Мессбауэра показали, что на ядрах ферромагнитного железа  $Fe^{57}$  наблюдается большое отрицательное эффективное магнитное поле [31–35]. Отрицательное значение наведенного эффективного магнитного поля на ядре и намагниченность, создаваемая неспаренными  $3d$ -электронами, противоположны. При этом основной отрицательный вклад вносит  $2s$ -оболочка [31–35]. Положительный (в смысле параллельности намагниченности, определяемой  $3d$ -электронами) вклад может быть от «незамороженного» орбитального момента (посредством спин-орбитальной связи) и от примеси  $4s$ -волновых функций. Не касаясь релятивистских вкладов, обусловленных  $p$ -состояниями электронов, можно утверждать, что фактически основной вес эффекта приходится на внутреннюю  $ns$ -оболочку (т.е. на остов) [31–35]. Магнитное поле, создаваемое внешними неспаренными  $3d$ -электронами (если их рассматривать как магнитные дипольные моменты), будет равно нулю при условии, что электронное распределение является сферически симметричным или имеет кубическую симметрию (как, например, для орбиталей  $t_{2g}$  и  $e_g$ ). Это подтверждается непосредственными расчетами для магнитного диполя. Таким образом, у чистого металлического железа наибольший вклад в эффективное поле на ядре обусловлен обменным взаимодействием неспаренных  $d$ -электронов с соответствующими электронами  $ns$ -оболочек ( $n = 1\text{--}4$ ). Этот вклад можно объяснить изменением орбитальных состояний (радиальных компонент) электронов  $ns$ -оболочек со спинами, ориентированными параллельно спинам неспаренных электронов  $3d$ -оболочки [3,31]. Такое поведение локальной электронной подсистемы (обмен и корреляция) является следствием антисимметризации полной волновой функции электронной оболочки. При этом обменное взаимодействие электронов остова, спины которых ориентированы параллельно спинам большинства  $3d$ -электронов (спаренных и неспаренных), сильнее, чем для электронов с противоположно направленными спинами.

Различие в обмене можно объяснить, с одной стороны, тем, что существует некоторое поле кубической симметрии, расщепляющее пятикратно вырожденные  $d$ -состояния электронов на  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -уровни. Это поле создается как внешними факторами (кристаллическое поле [4]), так и внутренними –  $p$ -оболочками остова [37]. С другой стороны, причиной различия в указанном обменном взаимодействии может служить различие волновых функций электронов остова со спинами разных ориентаций. Последнее позволяет вычислить спиновую плотность на ядре,

обусловленную именно электронами замкнутых оболочек. Так, нескомпенсированная спиновая плотность на ядре, создаваемая электронами  $n$ -й оболочки, определяется как

$$\rho_n = |\psi_{n\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{n\downarrow}(0)|^2,$$

где  $\uparrow$  и  $\downarrow$  означают спины, соответственно параллельные и антипараллельные намагниченности.

Измерения сверхтонких взаимодействий (электрические и магнитные) превратились в один из основных источников информации о локальных электронных и магнитных свойствах атомов и ионов переходных металлов группы железа. Как уже упоминалось, такие атомы/ионы являются структурными элементами металлов, сплавов, высокомолекулярных металлокоординационных комплексных соединений.

Общеизвестным считается, что с квантовомеханической точки зрения изменения и заполненных остовных электронных состояний, и внешних незаполненных  $3d$ -орбиталей обусловлены обменом и корреляцией. Эти взаимодействия являются результатом квантовомеханического отталкивания электронов как следствия антисимметризации полной волновой функции оболочки. Таким образом, наблюдается орбитальная и спиновая трансформация электронных состояний остова, что дает основной вклад в электрические и магнитные сверхтонкие взаимодействия [3,31,32]. Изменение остовных орбитальных состояний со спином «вверх» ( $\uparrow$ ) по отношению к орбитам, на которых находятся электроны со спином «вниз» ( $\downarrow$ ), с сохранением сферической орбитальной симметрии иногда называют обменной поляризацией остова. Электронная и спиновая обменная поляризация остова индуцирована электронами ( $\uparrow$ ) незаполненной  $3d$ -оболочки. Последние также претерпевают изменения орбит с сохранением сферической симметрии.

Подобную взаимообусловленную трансформацию орбиталей с соответствующей спиновой поляризацией иногда также называют орбитальным или спиновым расщеплением [3,32]. Это согласуется с теорией функционала электронной плотности, оперирующей перераспределяющейся электронной и спиновой плотностью [39]. На языке обменного потенциала, например, электрон внутренней  $2s$ -оболочки со спином, параллельным спину незаполненной  $3d$ -оболочки ( $\uparrow$ ), втягивается в  $3d$ -область, расположенную вне  $2s$ -оболочки и внутри  $4s$ -оболочки. В результате в области остова будет преобладать плотность антипараллельного спина ( $\downarrow$ ).

Таким образом, созданная обменной поляризацией спиновая плотность вблизи ядра атома/иона становится антипараллельной спиновой плотности незаполненной  $d$ -оболочки. Ввиду такого перераспределения спиновой плотности обменное взаимодействие эквивалентно эффективному притяжению. Одновременно происходит и перераспределение электронной плотности оболочки (заряда). Следовательно, спиновая поляризация атомных/ионных остовов приводит к отличной от нуля полной спиновой плотности на ядре, в которую вносят свой соответствующий вклад все замкнутые  $ls$ -оболочки (знак этого вклада различен для разных



оболочек). Основной вклад в сверхтонкое поле, обусловленное контактным взаимодействием, как показывают теория и эксперимент [3,31–35,37], является суперпозицией вкладов всех  $ns$ -оболочек остова:

$$H_c = \frac{8\pi}{3} g_e \mu_B S \sum_{ns} \left[ |\Psi_{ns,\uparrow}(0)|^2 - |\Psi_{ns,\downarrow}(0)|^2 \right].$$

Опираясь на теорему вириала и следуя теории функционала электронной плотности, можно показать [39], что распределение электронной и спиновой плотностей (электронно-спиновая поляризация [3]) всей оболочки спин-активного атома/иона металла группы железа, внедренного в матрицу, обусловлено конкуренцией между кинетической энергией электронов и обменно-корреляционными взаимодействиями. В результате появляется новый баланс, соответствующий перераспределенным спинам  $\uparrow$  и  $\downarrow$  в оболочке.

Таким образом, как следует из вышесказанного, электронно-спиновое состояние атома/иона металла в твердом теле по отношению к свободному состоянию существенно изменяется с вытекающими отсюда физическими последствиями. При этом значительно изменяются все электронные состояния, характеризующие свободный химический элемент, а не только валентные. Следовательно, в определенных случаях нецелесообразно разделять электроны на валентные и остовные (в рамках одноэлектронного представления).

### Выводы

В работе, с одной стороны, с привлечением квантовомеханических принципов качественно обосновано выдвинутое основное положение о микроскопической природе механизма термических переходов низкий спин–высокий спин в комплексных металлокоординационных спин-кроссоверных системах. Данное положение заключается в том, что в основе магнитных свойств рассматриваемых комплексных систем лежат электронно-спиновые поляризационные свойства координированных спин-активных ионов металла группы железа (перераспределение локальной электронной и спиновой плотности), обусловленные комплексным эффектом обменно-корреляционного кулоновского взаимодействия всех электронов оболочки данного иона. Подобный эффект – это проявление антисимметризации полной волновой функции электронов оболочки, выраженной одноэлектронным представлением Хартри–Фока.

С другой стороны, неявно, с помощью наглядных примеров, проиллюстрировано положение о том, что немаловажным фактором, влияющим на первооснову механизма термического СП-перехода, являются также и фононы, которые делают сам переход не столь резким, как переходы первого и второго рода. Это позволяет авторам относить термические СП-превращения в этих соединениях к более плавным и непрерывным, называемым закритическими. Чтобы сделать переходы резкими, необходимо добиться как можно более кардинального разделения инер-

ционных и безынерционных координат (строгости соблюдения принципа адиабатичности). По-видимому, это же касается и многих барических СП-переходов.

Авторы обращают внимание исследователей на следующее положение: модельные представления, в которых доминирующую роль играют представления теории лигандного поля (в предельном случае – кристаллического поля), должны быть модифицированы более существенно, чем это обычно делается [4].

Внешние факторы, влияющие на спиновое упорядочение и термические и барические СП-превращения в исследуемых системах (лигандное поле и т.д.), по нашему мнению, равноправны с внутренними.

В заключение обращаем внимание исследователей на факты существенной связи микро- и макроскопики в исследуемых СП-системах. Нам представляется, что все особенности в комплексных СП-соединениях обусловлены кооперативными связями в более широком смысле, чем это общепринято.

1. Г.Г. Левченко, А.В. Христов, Молекулярный магнетизм: фазовые переходы высокий спин–низкий спин, Ноулиндж, Донецк (2010).
2. P. Gülich, Eur. J. Inorg. Chem. 581 (2013).
3. Дж. Слэтер, Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел, Мир, Москва (1978).
4. К. Дей, Д. Селбин, Теоретическая неорганическая физика, Химия, Москва (1976).
5. Структура и связь. Сборник обзорных статей, посвященных актуальным проблемам биологической физики и физической химии, Мир, Москва (1969).
6. М.В. Волькенштейн, Биофизика, Наука, Москва (1981).
7. М.Х. Карапетянц, С.И. Дракин, Строение вещества, Высшая школа, Москва (1970).
8. И.П. Базаров, Термодинамика, Высшая школа, Москва (1991).
9. В.К. Семенченко, Избранные главы теоретической физики, Просвещение, Москва (1966).
10. В.В. Шелест, А.В. Христов, Г.Г. Левченко, ФТВД **11**, № 4 (спецвыпуск), 145 (2001).
11. В.В. Шелест, А.В. Христов, Г.Г. Левченко, ФТВД **16**, № 2, 28 (2006).
12. В.В. Шелест, А.В. Христов, Г.Г. Левченко, ФТВД, **18**, № 2, 42 (2008).
13. А.В. Христов, В.В. Шелест, ФТВД **21**, № 3, 39 (2011).
14. G. Levchenko, A. Khristov, V. Kuznetsova, V. Shelest, J. Phys. Chem. Solids **75**, 966 (2014).
15. V.V. Shelest, A.V. Hristov, A.Yu. Prokhorov, D.A. Chervinskii, JMPT **1**, 40 (2015).
16. В.В. Шелест, А.В. Христов, Г.Г. Левченко, ФНТ **42**, 644 (2016).
17. К.Б. Толыго, ЖЭТФ **20**, 497 (1950).
18. К.Б. Толыго, Динамика кристаллической решетки, построенной из деформированных ионов. Труды КГУ. Матем. сборник (1951).
19. К.Б. Толыго, Труды Ин-та физики АН УССР, вып. 5, 28 (1954).
20. К.Б. Толыго, Теория колебаний кристаллических решеток с деформируемыми атомами. Лекции, Изд-во ТГУ, Тарту (1962).
21. К.Б. Толыго, Е.П. Троицкая, ФТТ **13**, 1135 (1971).
22. К.Б. Толыго, УФЖ **18**, 1631 (1973).
23. В.В. Шелест, К.Б. Толыго, Препринт ДонФТИ–87–11(131), Донецк (1987).
24. А. Жифиралько, Статистическая физика твердого тела, Мир, Москва (1975).

25. А.И. Ансельм, Основы статистической физики и термодинамики, Наука, Москва (1973).
26. В.Г. Левич, Введение в статистическую физику, Гостеортехиздат, М.-Л. (1950).
27. Н. Ашкрофт, Н. Мермин, Физика твердого тела. Т. 2, Мир, Москва (1979).
28. А. Анималу, Квантовая теория кристаллических твердых тел, Мир, Москва (1981).
29. К.Б. Толпыго, ФТТ **32**, 2205 (1990).
30. И.Б. Берсукер, Эффект Яна–Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии, Наука, Москва (1987); Электронное строение и свойства координационных соединений, Химия, Ленинград (1976).
31. А. Абрагам, Б. Блини, Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 1, Мир, Москва (1972).
32. Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах. Избранные лекции и обзоры, Туров (ред.), Мир, Москва (1970).
33. С.В. Вонсовский, Магнетизм, Наука, Москва (1971).
34. Р. Вейс, Физика твердого тела, Атомиздат, Москва (1968).
35. Дж. Каллуэй, Теория энергетической зонной структуры, Мир, Москва (1969).
36. Физика твердого тела: энциклопедический словарь, Наукова думка, Киев (1995).
37. В.К. Григорович, Металлическая связь и структура металлов, Наука, Москва (1988).
38. Р. Уайт, Квантовая теория магнетизма, Мир, Москва (1985).
39. Теория неоднородного электронного газа, С. Лундквист, Н. Марч (ред.) Мир, Москва (1987).
40. E. Clementi, C. Roetti, Atomic Data and Nuclear Data Tables **14**, № 3–4, 177 (1974).
41. О. Синаноглу, Многоэлектронная теория атомов, молекул и их взаимодействий, Мир, Москва (1966).
42. У. Харрисон, Электронная структура и свойства твердых тел. Т. 2, Мир, Москва (1983).
43. В.В. Шелест, К.Б. Толпыго, ФТТ **28**, 2145 (1986).
44. В.В. Шелест, ФТВД **11**, № 4 (спецвыпуск), 136 (2001).
45. M. Sorai, Bull. Chem. Soc. Jpn. **74**, 2223 (2001).
46. E.W. Müller, H. Spiering, P. Gülich, Chem. Phys. Lett. **93**, 267 (1982).
47. Y. Garsia, V. Ksenofontov, G.G. Levchenko, P. Gülich, J. Mater. Chem. **10**, 2274 (2000).
48. N. Moliner, M.C. Muñoz, S. Létard, J.-F. Létard, X. Solans, R. Burriel, M. Castro, O. Kahn, J.A. Real, Inorg. Chim. Acta **291**, 279 (1999).

V.V. Shelest, D.A. Chervinskii, A.V. Hristov

# ON SOME PRINCIPAL PECULIARITIES OF SPIN POLARIZATION MECHANISM AND THERMAL PHASE TRANSITIONS LOW–HIGH SPIN IN COMPLEX COMPOUNDS WITH BIVALENT TRANSITION METALS OF IRON GROUP IONS

Basic principles of the nature of the mechanism of local spin polarization (ordering) in electron shells of spin-active bivalent ions of transition metals of iron group and the related thermal low spin (LS)–high spin (HS) transformations in complex metal-coordinated spin-crossover (SC) systems have been studied from macroscopic and quantum-mechanic points of view. Substantial phonon's influence on the mechanism of the transformations is explained. It is displayed that

the qualitative description of electron and spin density in an incompleted 3d-shell of a bivalent ion of iron group inside a matrix is a complex problem accounting of interrelated external (ligand field, phonons etc.) and internal (core electron states) factors. It is stressed that the nature of spin crossover in a complex metal-coordinated system is determined by the relation between the micro- and macroscopic parameters to a large extent.

**Keywords:** local spin polarization, phase transitions, complex compounds, crystal field, phonons, bivalent ions of the transition metals of iron group; core valence 3d-electrons, electron shell

**Fig. 1.** Functional theoretical dependence  $C_V^{\text{el}}/R$  on argument  $(1/x) = T/T_c^{\text{el}}$  («electronic» characteristic temperature  $T_c^{\text{el}} = \frac{\Delta\varepsilon}{k_B} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{k_B} = \frac{\hbar\omega_c^{\text{el}}}{k_B}$ ) of a two-level molecular system, when degeneracies of the ground  $\varepsilon_0$  and excited  $\varepsilon_1$  levels are equal:  $g_0 = g_1 = 1$  [25–28]

**Fig. 2.** Theoretical dependence  $C_V^{\text{vib}}/3R$  on parameter  $(1/x_D) = T/T_D$  in Debye's representation on some average Debye's temperatures for each showed material (Al, Ca, Ag, Pb) [25,27,28] (solid line). The corresponding symbols ( $\times$ ,  $\circ$ ,  $\square$ ,  $+$ ) mark the experimental data. The theoretical curve satisfies also the experimental data of simple materials (Zn, I, Cd, Na etc.) and complex molecular compounds, such as KBr, KCl, CaF<sub>2</sub>, FeS<sub>2</sub> etc. [25–28]

**Fig. 3.** Experimental dependence  $C_P(T)$  for some iron-coordinated complex compounds with temperature-induced spin transition  $LS \leftrightarrow HS$ : 1 – [Fe(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (phen = 1,10 – phenanthroline) (small hysteresis supposed) [45,46]; 2 – [Fe(2-pic)<sub>3</sub>] (Cl<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>OH) (2-pic = 2-aminomethylpyridine); 3 – [Fe(hyptrz)<sub>3</sub>] A<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (hyptrz = 4-(3'-hydroxypropyl) – 1,2,4-triazole, A = 4-chlorobenzenesulfonate), 1D-polymer with a small hysteresis [47]; 4, 5 – [Fe(abpt)<sub>2</sub>(NCX)<sub>2</sub>] where X is S (4) and Se (5), respectively (abpt = 4-amino-3,5-bis (pyridine-2-yl)-1,2,4-triazole) [48]

PACS: 07.20.Mc, 07.55.Db, 84.32.Nh, 84.71.Ba, 84.71.Mn

Д.В. Варюхин, Н.В. Таряник, Е.А. Дворников, Д.О. Федюк, А.Я. Лаптиенко

## СВЕРХПРОВОДНИКОВАЯ МАГНИТНАЯ СИСТЕМА КРИОМАГНИТНОГО СЕПАРАТОРА

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 22 ноября 2016 года

*Описана сверхпроводниковая магнитная система (СМС) криомагнитного сепаратора сухого обогащения, состоящая из трех последовательно соединенных соленоидов с параллельными осями, установленных в одной плоскости друг за другом. Приведены результаты разработки и испытаний трех соленоидов с внутренним диаметром 300 мм, которые создают магнитное поле с индукцией 5 Т и имеют запасенную энергию магнитного поля более 300 кДж. Представлены результаты испытаний магнитной системы в виде блока трех соленоидов, установленной в рабочем криостате. Измерено пространственное распределение магнитного поля в рабочей зоне сепарации. Индукция магнитного поля в зоне сепарации равна 1–2 Т, а неоднородность поля на длине 1200 мм не превышает 11%. Приведены оценки сил магнитного взаимодействия соленоидов в составе магнитной системы, которые достигают 6 т.*

**Ключевые слова:** сверхпроводниковый соленоид, магнитная система, индукция магнитного поля, энергия магнитного поля, механические усилия, критический ток, сила магнитного взаимодействия, индуктивность, распределение магнитного поля

Одной из актуальных проблем промышленности является реализация проектов по разработке технологий обогащения полезных ископаемых и их глубокой очистки.

В таких сложных технологических процессах широко используются магнитные сепараторы. Это, как правило, установки непрерывного действия (производительностью 20–100 т/ч) с вращающимися роторами или барабанами, в которых через зазор между полюсами магнитов протекает пульпа, несущая предварительно раздробленную (менее 0.1 мм) железную руду. Сильномагнитные частицы железосодержащих соединений притягиваются к магнитным полюсам, выносятся вращающимся ротором из магнитного поля и смываются струей воды в накопитель обогащенного магнитного продукта. Немагнитные и слабомагнитные (парамагнитные) примеси, которые не взаимодействуют с полюсами магнитов, выносятся в шламоотстойник или отвалы.

Источниками магнитного поля в таких сепараторах служат в основном электромагниты, включающие в себя магнитопроводы с обмотками из медных шин. Эти многотонные конструкции, потребляемая мощность которых (100–200 кВт) полностью превращается в тепло, создают магнитное поле с индукцией не более

0.6–1.0 Т [1]. При их эксплуатации затраты только по оплате электроэнергии превышают 500 тыс. руб. в год.

Альтернативным решением является использование в сепараторах в качестве источника магнитного поля сверхпроводниковых соленоидов, в которых величина тока достигает нескольких сотен ампер. Если же начало и конец обмотки соленоида замкнуть сверхпроводниковым ключом, ток будет протекать бесконечно. При этом соленоид не потребляет электроэнергию и становится источником постоянного магнитного поля, индукция которого в 5–10 раз выше, чем у обычного электромагнита. Электроэнергия используется только на охлаждение гелия, в результате чего эксплуатационные затраты криомагнитной системы по этому показателю в 20–30 раз ниже, чем у электромагнита. Примерно во столько же раз масса такой системы меньше массы электромагнита.

Эффективность процесса магнитной сепарации определяется величиной магнитной силы, действующей на находящуюся в зоне сепарации магнитную частицу. Эта сила равна произведению магнитной восприимчивости материала частицы, ее объема, величины магнитного поля и его градиента [2]:

$$F = \frac{M}{4\pi} \text{grad} \mathbf{B} V, \quad (1)$$

где  $F$  – магнитная сила, Н;  $M$  – намагниченность частицы, А/м;  $\text{grad} \mathbf{B}$  – градиент магнитной индукции, Т/м;  $V$  – объем частицы, м<sup>3</sup>.

В свою очередь, намагниченность вещества равна

$$M = \chi H, \quad (2)$$

где  $\chi$  – магнитная восприимчивость вещества;  $H$  – напряженность внешнего магнитного поля, А/м.

Из выражений (1) и (2) следует, что для данного вещества с магнитной восприимчивостью  $\chi$  и объемом частицы  $V$  магнитная сила прямо пропорциональна величине внешнего магнитного поля и градиенту магнитной индукции.

В настоящей работе рассматривается СМС экспериментального образца криомагнитного сепаратора для сухого обогащения отходов железорудного производства. К системе предъявляются нетрадиционные требования по пространственному распределению магнитного поля в зоне магнитной сепарации, а именно зона сильного магнитного поля представляет собой параллелепипед с размерами сторон 1200×200×100 мм. Большая сторона длиной 1200 мм расположена в направлении движения исходного продукта обогащения. Ширина зоны магнитного поля равна 200 мм, а высота в направлении вектора поля – не менее 100 мм. Минимальное значение индукции магнитного поля в наиболее отдаленных точках рабочей зоны не менее 1 Т, при этом зона сепарации располагается не в центральном (максимальном) поле внутри криомагнитной системы, а вне ее – под дном криостата, т.е. в поле рассеивания СМС.

Указанная протяженность зоны магнитного поля обуславливает особые требования к конструкции СМС. Простейшим решением было бы выполнение системы в виде одиночного сверхпроводникового соленоида цилиндрической формы. Для обеспечения зоны магнитного поля длиной 1200 mm средний диаметр обмотки соленоида должен быть не менее 1300 mm, а высота – около 600 mm. При этом вес такой обмотки составит более 500 kg, что исключает возможность использования такого соленоида.

Для создания вышеуказанной зоны магнитного поля более приемлемой конструкцией является соленоид с эллиптической формой обмотки [6], большая ось которой расположена в направлении зоны длиной 1200 mm, а меньшая – в направлении зоны длиной 200 mm. К недостаткам такого соленоида относятся сложность намотки и необходимость компенсации чрезвычайно больших растягивающих механических усилий магнитного происхождения на линейных участках обмотки, достигающих нескольких сотен тонн.

С целью избежать указанных недостатков нами разработана новая конструкция СМС, создающая заданную величину магнитного поля в зоне сепарации. Система состоит из трех одинаковых соленоидов цилиндрической формы с параллельными осями, последовательно соединенных и установленных в одной плоскости один за другим в направлении большой стороны зоны магнитного поля. Такая конструкция СМС в первом приближении моделирует соленоид с эллиптической формой обмотки. Проведены расчеты и выбрана оптимальная конструкция одного сверхпроводникового соленоида. Исходные требования к соленоиду следующие:

- а) индукция магнитного поля в центре не менее 5 Т;
- б) рабочий ток не более 250 А;
- в) максимальный внешний диаметр обмотки не более 390 mm, что обусловлено использованием для испытаний соленоида криостата с диаметром гелиевой емкости 400 mm;
- г) учет величины магнитного поля внутри обмотки соленоида, которое всегда превышает поле в его центре;
- д) неоднородность магнитного поля в зоне магнитной сепарации не более 10–12%.

В виду того, что магнитное поле в рабочей зоне сепарации – это не центральное поле соленоида, а поле рассеивания, его величина тем больше, чем больше диаметр внутреннего отверстия обмотки и чем меньше ее длина. С другой стороны, выполнять соленоид малой длины недопустимо, так как сокращается число ампер-витков и соответственно уменьшается величина магнитного поля при заданном токе. При выборе размеров соленоида также необходимо учитывать то обстоятельство, что максимальное магнитное поле достигается не в геометрическом центре, а на внутренних слоях обмотки соленоида, и чем меньше длина обмотки, тем больше отличие полей. Например, у соленоида с приведенной к внутреннему радиусу  $a_1$  длиной  $b$ , равной  $b/a_1 = 0.5$ , и приведенной толщиной обмотки  $a_2/a_1 = 1.2\text{--}2$  (где  $a_2$  – внешний радиус обмотки [3]) отношение максимально го поля в обмотке к центральному равно 1.5. То есть, если магнитное поле в цен-

тре равно 5 Т, то поле в обмотке равно 7.5 Т. Эту ситуацию учитывают при проектировании сверхпроводниковых соленоидов для возбуждения сильных магнитных полей, используя зависимость критического тока от индукции магнитного поля.

Следующим фактором, который важен при создании СМС, являются механические напряжения в обмотке. В соленоиде ток течет под прямым углом к направлению магнитного поля, и лоренцево взаимодействие между током и полем создает механические напряжения, которые стремятся разорвать обмотку в радиальном направлении и сжать вдоль оси. Силу, действующую на виток радиусом  $a$ , когда векторы поля и тока направлены под прямым углом друг к другу, можно выразить в виде

$$F = 2\pi c a I H, \quad (3)$$

где  $F$  – сила, kg;  $c = 10^{-6}/9.8$ ;  $I$  – ток, А;  $H$  – магнитное поле, Ое. Например, на виток радиусом 10 см, по которому протекает ток 250 А в поле 9800 Ое действует растягивающая сила величиной 15.7 kg.

С учетом приведенных требований было рассчитано несколько вариантов сверхпроводящих соленоидов. В качестве рабочего варианта был выбран соленоид, обмотка которого имеет следующие размеры: диаметр внутреннего отверстия 300 mm, внешний диаметр 384 mm, длина 180 mm. Для изготовления соленоида необходимо 50 kg сверхпроводникового провода сплава НТ-50. Расчетное значение индуктивности обмотки равно 11 Н, а запасенная в соленоиде энергия магнитного поля при токе 250 А не менее 350 kJ. По геометрическим размерам, весу и запасенной энергии магнитного поля такой соленоид относится к классу средних, поэтому технология изготовления, применимая к малым лабораторным соленоидам (диаметр внутреннего отверстия до 100 mm и запасенная энергия до 200 kJ) становится непригодной. Это обусловлено рядом причин, и самая важная из них заключается в том, что запасенная в соленоиде энергия возрастает настолько, что резкий переход в нормальное состояние может сопровождаться не только очень бурным вскипанием жидкого гелия, но и повреждением обмотки за счет локального нагрева и перенапряжений.

Вторая причина связана с тем, что по мере увеличения размеров обмотки соленоида (в первую очередь за счет возникновения больших механических усилий) становится все труднее достигнуть в ней величины критического тока без надлежащей тепловой стабилизации. В большинстве современных соленоидов средних размеров используется сверхпроводник, полностью стабилизированный в тепловом отношении. Для этого в обмотке соленоида выполняют каналы для прохождения охлаждающего жидкого гелия или используют полностью стабилизированный провод с малым (5–7%) коэффициентом заполнения по сверхпроводнику. Остальная часть сечения провода (около 95%) заполнена материалом с высокими тепло- и электропроводностью, например медью и реже – алюминием. Однако значения критического тока для такого провода существенно меньше, чем для частично стабилизированного провода, у которого коэффициент заполнения по сверхпроводнику составляет 30–50%. Применение полностью стабилизированно-



го провода ведет к существенному (в 5–10 раз) увеличению размеров и веса обмотки соленоида. В качестве альтернативы было решено использовать как намоточный частично стабилизированный провод сплава НТ-50 с коэффициентом заполнения по сверхпроводнику не более 30%. Использовался многожильный провод диаметром 1.2, 1.0 и 0.85 mm.

Сверхпроводниковые соленоиды были изготовлены по бескаркасной технологии путем замоноличивания обмотки эпоксидной композицией УП-6-101 с наполнителем – мелкодисперсным  $\beta$ -эвкрипитом марки Ситалл-ЭА-1-6 [4] с использованием технологической оснастки для намотки. Оснастка представляет собой разборный цилиндрический каркас, состоящий из двух фланцев и трубы, разрезанной на три сегмента вдоль образующей. Во фланцах с внутренней стороны каркаса выполнены кольцевые проточки, в которых фиксировали сегменты трубы. Стягивание фланцев с сегментами трубы осуществляется шпилькой с гайками, которая проходит через центральное отверстие каркаса. Собранный конструкцию устанавливали на намоточном станке. Трубу каркаса изолировали лакотканью толщиной 0.15 mm в один слой, а с внутренней стороны фланцев устанавливали изоляторы из текстолита толщиной 1 mm и внешним диаметром, равным внешнему диаметру обмотки.

Обмотки соленоидов состоят из пяти секций, выполненных из провода различного диаметра, mm: 1.2 (одна секция), 1.0 (две) и 0.85 (две). Характеристики обмоток для трех соленоидов представлены в таблице.

Таблица

Характеристики обмоток соленоидов

| Диаметр провода, mm | Соленоид 1   |                           | Соленоид 2   |                           | Соленоид 3   |                           |
|---------------------|--------------|---------------------------|--------------|---------------------------|--------------|---------------------------|
|                     | Число витков | Магнитная постоянная, Т/А | Число витков | Магнитная постоянная, Т/А | Число витков | Магнитная постоянная, Т/А |
| 1.2                 | 1140         | 0.0216                    | 1324         | 0.0215                    | 1142         | 0.0216                    |
| 1.0                 | 3550         |                           | 3136         |                           | 3560         |                           |
| 0.85                | 1780         |                           | 1960         |                           | 1770         |                           |

После завершения намотки соленоид вместе с технологической оснасткой помещали в сушильный шкаф и при температуре 80°C в течение 24 h производили полимеризацию эпоксидной смолы. Затем с замоноличенной обмотки удаляли технологическую оснастку и снаружи обмотки устанавливали бандаж. Последний служит для компенсации растягивающих механических усилий в обмотке и выполнен в виде цилиндрической обечайки из стали 12X18H10T толщиной 2 mm. Сверху к обечайке приварен фланец толщиной 10 mm, на котором установлена контактная плата из текстолита, на медные дорожки которой напаяны выводы обмотки соленоида. Радиальный зазор между бандажом и обмоткой величиной 1–1.2 mm заполнен эпоксидной смолой. Секции обмотки зашунтированы защитными резисторами из нихромового провода диаметром 2 mm. Внешний вид бескаркасной обмотки соленоида представлен на рис. 1.

Для регистрации момента перехода соленоида и определения секции, которая первой перешла в нормальное состояние, параллельно каждой секции подключен диод с лампочкой. Так как процесс перехода соленоида в нормальное состояние быстротечный ( $< 0.1$  s), момент перехода и загорания лампочек регистрировали фотокамерой.

Испытания соленоидов проводили в гелиевом криостате КГ-400. Внешний вид экспериментальной установки представлен на рис. 2. Для экономии жидкого гелия внутри соленоида размещали герметичную балластную емкость диаметром 280 mm, длиной 300 mm и объемом 1.85 l. Цель испытаний – определение максимального критического тока соленоидов. У соленоидов, компаундированных различными связующими, как правило, наблюдается эффект «тренировки», который заключается в увеличении критического тока от перехода к переходу из сверхпроводникового в нормальное состояние.

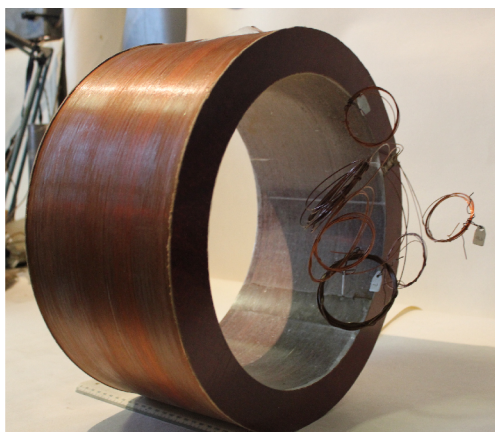


Рис. 1. Бескаркасная обмотка соленоида



Рис. 2. Экспериментальная установка для испытания соленоидов

Испытания первого соленоида показали, что у него отсутствует эффект «тренировки», поэтому в его обмотку был введен ток величиной 242 А без перехода в нормальное состояние. При этом токе индукция магнитного поля в центре соленоида составила 5.23 Т, а максимальное поле в обмотке – 7.5 Т. Ток свыше 242 А в соленоид не вводили, поскольку запасенная в соленоиде энергия магнитного поля составила 322 kJ и была вероятность повреждения обмотки. Повторные испытания по истечении двух месяцев показали, что соленоид «помнит» ранее достигнутое значение тока.

Несмотря на то, что все три соленоида изготовлены по одной технологии, второй и третий соленоиды при испытаниях вели себя иначе – у них имела место «тренировка» критического тока. Например, критический ток второго соленоида достигал значений 190, 217.5 и 224 А. Ввиду отсутствия жидкого гелия дальнейшие испытания второго соленоида были возобновлены через полтора месяца. Испытания показали, что критический ток после первого перехода соленоида в нор-

мальное состояние уменьшился от ранее достигнутого значения 224 до 220 А. Следующее значение критического тока составило 232.5 А. При этом индукция магнитного поля в центре соленоида равнялась 5.05 Т, а запасенная энергия поля – 295 кДж.

Испытания третьего соленоида позволили достичь значения тока 220 А после двух переходов в нормальное состояние. Дальнейшие испытания были приостановлены вследствие короткого замыкания в первой секции и выгорания нескольких витков обмотки. Поврежденную секцию обмотки удалили и на ее место установили новую. После третьего перехода соленоида достигнута величина тока 231 А. На этом испытания соленоида завершили, так как магнитное поле в центре соленоида и запасенная энергия были практически равны таковым для второго соленоида. Изготовленные сверхпроводниковые соленоиды были установлены в гелиевой емкости рабочего криостата [7] и объединены в блок магнитов – СМС (рис. 3). Расстояние между центрами соленоидов 440 мм, при этом обмотки

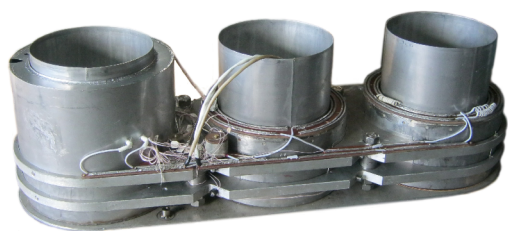


Рис. 3. СМС из трех соленоидов

крайних соленоидов включены встречно обмотке среднего, а к началу и концу СМС подсоединен сверхпроводниковый ключ, обеспечивающий короткозамкнутый режим работы. Такое соединение обмоток соленоидов в блоке магнитов увеличивает модуль магнитной индукции в рабочей зоне примерно на 12% по сравнению с согласным включением соленоидов.

Для компенсации механических усилий магнитного взаимодействия соленоидов и между собой, и с элементами конструкции криостата в гелиевой емкости криостата размещено устройство компенсации. Оно представляет собой установленные с зазором по высоте три параллельные плиты из алюминиевого сплава Д16Т каждая толщиной 20 мм с отверстиями. В этих плитах закреплены соленоиды так, что силовая нагрузка от них действует только на плиты, одновременно защищая соленоиды от возможного разворота осей и не нагружая элементы конструкции гелиевой емкости криостата. Конечно, силовое взаимодействие между соленоидами не исчезло и передается на витки соленоидов.

Силу магнитного взаимодействия двух соленоидов с параллельными осями, установленных в одной плоскости, можно вычислить из энергетических соображений. Известно, что запасенная в соленоиде энергия магнитного поля равна

$$U = \frac{LI^2}{2}, \quad (4)$$

где  $L$  – индуктивность, Н;  $I$  – ток, А.

Изменение энергии магнитного поля системы соленоидов при возможном их перемещении равно произведению силы, действующей между соленоидами, на величину виртуального перемещения:

$$\frac{dU}{dx} = F = \frac{c}{2} \left[ \frac{\Delta L I^2}{\Delta x} \right], \quad (5)$$

где  $F$  – сила, кг;  $\Delta L$  – изменение индуктивности, Н;  $\Delta x$  – величина виртуального перемещения соленоида, см;  $c = 10^2/9.8$ .

Общая индуктивность системы из двух соленоидов складывается из собственных индуктивностей и взаимной индуктивности между ними:  $L = L_1 + L_2 + 2M$ , где  $M$  – взаимная индуктивность. Изменение индуктивности двух соленоидов при их перемещении обусловлено изменением только взаимной индуктивности. Экспериментально измеренная индуктивность соленоидов составила 10.9 Н.

Расчеты взаимной индуктивности согласно [6] показали, что при межцентровом расстоянии между двумя соленоидами  $x_1 = 440$  мм (на таком расстоянии они установлены в блоке магнитов) их взаимная индуктивность  $M_1 = 0.48$  Н, а после виртуального перемещения одного из соленоидов на  $\Delta x = 50$  мм и соответственно увеличения расстояния между ними до  $x_2 = 490$  мм взаимная индуктивность  $M_2 = 0.40$  Н. Соответственно изменение индуктивности  $\Delta L = 2\Delta M = 0.16$  Н. Тогда согласно (5) при токе  $I = 150$  А сила магнитного взаимодействия двух соленоидов  $F = 3.6$  т, а при  $I = 200$  А  $F = 64$  т.

При испытании блока сверхпроводниковых соленоидов как единого целого в рабочем криостате произошел переход в нормальное состояние при  $I = 136$  А с выделением громадного количества энергии в виде тепла и с испарением всего жидкого гелия из криостата. Сила магнитного взаимодействия двух соседних соленоидов составила  $\sim 3$  т, которая, по-видимому, и спровоцировала переход соленоидов в нормальное состояние. Повторно в магнитную систему был введен ток  $I = 150$  А и «заморожен» сверхпроводниковый ключ. Ток большей величины не вводился, так как непредсказуемый переход в нормальное состояние мог привести к повреждению обмоток соленоидов, а возможно, и криостата. Запасенная энергия магнитного поля при  $I = 150$  А составила более 0.5 МДж.

Величину и пространственное распределение магнитного поля в рабочей зоне (под дном криостата) определяли с помощью измерителя магнитной индукции Ш1-8 на базе датчика Холла. Измеряли компоненты индукции магнитного поля  $B_x$ ,  $B_y$  и  $B_z$ , по значениям которых вычисляли модуль индукции магнитного поля. Результаты расчетов модуля индукции поля вдоль большой стороны рабочей зоны длиной 1200 мм при двух значениях координаты (расстояния от

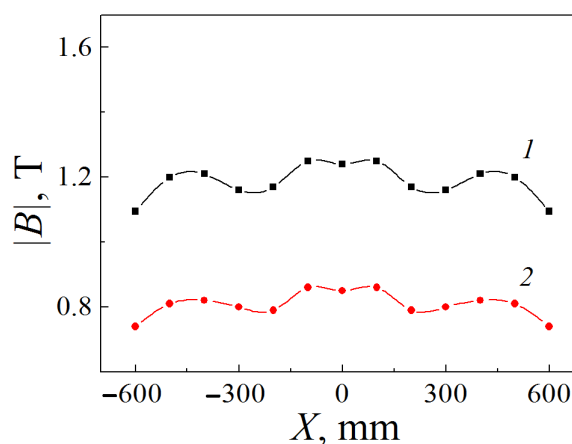


Рис. 4. Распределение модуля магнитной индукции вдоль большой оси СМС при токе 150 А: 1 –  $Z = 25$  мм, 2 –  $Z = 75$  мм

дна криостата)  $Z = 25 \text{ mm}$  и  $Z = 75 \text{ mm}$  при токе  $I = 150 \text{ A}$  приведены на рис. 4. Из хода кривых видно, что относительная неоднородность магнитного поля не превышает 11%.

В заключение отметим, что СМС обеспечивает режим «замороженного» магнитного потока путем использования сверхпроводникового ключа, который существенно повышает экономичность работы криомагнитной системы за счет возможности удаления из криостата сильноточных тоководов после «замораживания» ключа и отключения от сети источников питания.

Таким образом, при выполнении работы по созданию СМС сепаратора получены следующие результаты.

1. Разработаны сверхпроводниковые соленоиды среднего класса с диаметром внутреннего отверстия 300 mm, создающие магнитное поле с индукцией не менее 5 Т в центральной зоне и запасенной энергией более 300 kJ.

2. На базе соленоидов сконструирована магнитная система, состоящая из трех последовательно соединенных соленоидов и создающая в рабочей зоне сепарации (за пределами криостата) длиной 1200 mm, шириной 200 mm и высотой 100 mm магнитную индукцию до 1.5 Т.

3. Неоднородность магнитного поля в рабочей зоне на длине 1200 mm не более 11%.

4. Расчеты силового магнитного взаимодействия соленоидов в составе СМС показывают, что сила магнитного взаимодействия двух соседних соленоидов достигает 6 t и более, что требует особой их конструкции.

1. В.Ф. Сумцов, Электромагнитные железоотделители, Машиностроение, Москва (1978).
2. К.Н. Unkelbach, H.D. Wasmuth, XV International Mineral Processing Congress, 2–9 Jule, 1985, T. 1, p. 371–380.
3. Д. Монтгомери, Получение сильных магнитных полей с помощью соленоидов, Мир, Москва (1971).
4. А.с. СССР № 1210443, Полимерная композиция (публикации не подлежит).
5. П.Л. Калантаров, Л.А. Цейтлин, Расчет индуктивностей, Энергоатомиздат, Ленинград (1986).
6. Патент № 743567, Магнитный барабанный сепаратор, Опубликовано 25.06.80. Бюл. № 23.
7. П.Н. Постол, Е.А. Дворников, Д.В. Варюхин, ФТВД **23**, № 4, 128 (2013).

*D.V. Varyukhin, N.V. Taryanik, E.A. Dvornikov, D.O. Fedyuk, A.Ya. Laptienko*

## SUPERCONDUCTING MAGNETIC SYSTEM OF A CRYOMAGNETIC SEPARATOR

A superconducting magnetic system (SMS) of a cryomagnetic separator of dry separation is described that is composed by three concatenated solenoids with the parallel axes located in the same plane one after another. The results of the design and the tests of three solenoids of 300 mm in internal diameter are presented. The solenoids produce magnetic field characterized by field density of 5 T and the stored magnetic energy more than 300 kJ. The results of the test-

ing of the magnetic system in the form of a block of three solenoids fixed within a working cryostate are reported. Spatial distribution of magnetic field within the working zone of separation is measured. The field density in the separation zone is 1–2 T, and field inhomogeneity at the distance of 1200 mm does not exceed 11%. The estimations of the forces of magnetic interaction of solenoids within the magnetic system are presented that reach 6 t.

**Keywords:** superconducting solenoid, magnetic system, magnetic field induction, magnetic field energy, mechanical forces, critical current, magnetic interaction force, inductance, magnetic field distribution

**Fig. 1.** Self-supporting coil of the solenoid

**Fig. 2.** Experimental installation for solenoid testing

**Fig. 3.** SMS of three solenoids

**Fig. 4.** Distribution of the modulus of magnetic field density along the big SMS axis, current is equal to 150 A: 1 –  $Z = 25$  mm, 2 –  $Z = 75$  mm

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

PACS: 61.72.Ji, 61.72.Lk

В.В. Малащенко<sup>1</sup>, Т.И. Малащенко<sup>3</sup>, А.А. Глазунов<sup>2</sup>, М.А. Носов<sup>2</sup>

ОСОБЕННОСТИ ДИСЛОКАЦИОННОЙ ДИНАМИКИ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

<sup>2</sup>Донецкий национальный университет

<sup>3</sup>Донецкий национальный технический университет

Статья поступила в редакцию 9 декабря 2016 года

*Исследовано движение дислокаций в твердых растворах под влиянием лазерных импульсов высокой мощности. Получено аналитическое выражение вклада растворенных атомов в величину деформирующих напряжений.*

**Ключевые слова:** дислокации, прочность, пластичность, деформация, лазерное излучение

Применение лазеров привело к существенным изменениям многих технологических процессов, что является результатом уникальных свойств лазерного излучения [1]. Использование лазерных импульсов высокой мощности – один из эффективных методов ударно-волнового воздействия на материалы, в результате которого происходят весьма значительные изменения их механических свойств [2,3]. При таком воздействии дислокации совершают надбарьерное скольжение, их кинетическая энергия необратимым образом переходит в энергию дислокационных колебаний [4,5], а плотность подвижных дислокаций значительно возрастает. В результате взаимодействие дислокаций между собой становится доминирующим фактором влияния на формирование щели в спектре дислокационных колебаний, что приводит к существенному изменению динамического взаимодействия движущихся дислокаций с точечными дефектами и повышению прочности кристалла. При этом величина спектральной щели возрастает с повышением плотности дислокаций:

$$\Delta = \pi b \sqrt{\frac{\mu \rho}{6\pi(1-\nu)m}}, \quad (1)$$

где  $b$  – модуль вектора Бюргерса,  $\mu$  – модуль сдвига,  $\rho$  – плотность подвижных дислокаций,  $\nu$  – коэффициент Пуассона,  $m$  – масса единицы длины дислокации.

При воздействии лазерных импульсов высокой мощности на твердые растворы сила динамического торможения дислокаций возрастает с повышением концентрации растворенных атомов  $n_0$ , а вклад данного механизма в величину деформирующих напряжений определяется выражением

$$\sigma = \frac{2(1-\nu)n_0\chi^2\mu\dot{\epsilon}}{\rho^2b^3c}, \quad (2)$$

где  $\chi$  – размерный фактор,  $\dot{\epsilon}$  – скорость пластической деформации.

Полученное выражение справедливо при высокой плотности дислокаций, удовлетворяющей условию

$$\rho > \frac{\chi}{b^2} \sqrt{n_0}. \quad (3)$$

Численные оценки показывают, что вклад данного механизма диссипации в упрочнение твердого раствора может достигать десятков процентов.

1. Ф.Х. Мирзоев, В.Я. Панченко, Л.А. Шелепин, УФН **166**, 3 (1996).
2. Г.И. Канель, В.Е. Фортков, С.В. Разоренов, УФН **177**, 809 (2007).
3. Y. Wang, Z.K. Liu, L.Q. Chen, L. Burakovsky, D.L. Preston, W. Luo, B. Johansson, R. Ahuja, Phys. Rev. **B71**, 054110 (2005).
4. В.В. Малащенко, ФТТ **58**, 1973 (2016).
5. В.В. Малащенко, Письма в ЖТФ **42**, № 20, 1 (2016).

*V.V. Malashenko, T.I. Malashenko, A.A. Glazunov, M.A. Nosov*

## PECULIARITIES OF DISLOCATION DYNAMICS AT LASER INFLUENCE ON SOLID SOLUTIONS

The motion of dislocations in solid solutions under the influence of high-power laser pulses is studied. An analytical expression of the contribution of dissolved atoms to the stresses is obtained.

**Keywords:** dislocations, strength, plasticity, strain, laser radiation